

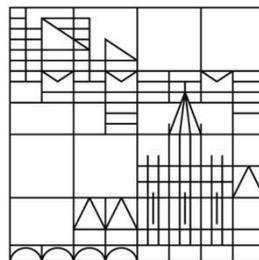
Hocheffiziente III-V-Mehrfachsolarzellen auf Silicium Substrat

**Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften**

**vorgelegt von
Tobias Roesener**

an der

**Universität
Konstanz**



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion

Fachbereich Physik

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 2013

1. Referent: Prof. Gerhard Willeke

2. Referent: Prof. Lukas Schmidt-Mende

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	III-V-Solarzellen auf Si	1
1.2	Metamorphe Pufferstrukturen auf Si	4
1.3	Inhalt und Aufbau der Arbeit	9
2	Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden	13
2.1	III-V-Kristallwachstum mit Metallorganischer Gasphasenepitaxie	13
2.1.1	MOVPE-Wachstumsprozess	15
2.1.2	CRIUS CCS Reaktor für die Epitaxie von III-V-Halbleitern auf Si	16
2.1.3	Kristallzusammensetzung in ternären III-V-Halbleitern	19
2.2	In-situ Reflexionsmessung während dem Kristallwachstum	20
2.3	Hochauflösende Röntgenbeugung an Epitaxieschichten auf Si	24
2.3.1	Röntgenbeugung an Einkristallen	24
2.3.2	Gitterparameter aus reziproken Gitterkarten	36
2.3.3	Gitterparameter bei Wachstumstemperatur	43
2.3.4	Kritische Schichtdicke bei gitterfehlangepasster Heteroepitaxie	51
2.4	Antiphasengrenzen in GaP-Schichten auf Si	54
2.4.1	Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie	56
2.4.2	Rasterkraftmikroskopie	61
2.4.3	Transmissionselektronenmikroskopie	61
2.5	Fadenversetzungen in metamorphen Pufferstrukturen	63
2.5.1	Fadenversetzungsdichte mit Rasterkraftmikroskopie	66
2.5.2	Fadenversetzungsdichte und Leerlaufspannung einer GaAs-Solarzelle	68
2.5.3	Photolumineszenz an Doppelheterostrukturen	72
3	GaP-Nukleation auf Si	75
3.1	Antiphasenfreie GaP-Nukleation auf Si	75
3.1.1	Überblick über den GaP-Nukleationsprozess	75
3.1.2	Wahl der Ga-Quelle für GaP-Saatschicht und GaP-Wachstum	80
3.1.3	Abkühlvorgang vom Si-Tempnern zur GaP-Saatschicht	82
3.1.4	TEGa-Angebot beim Abscheiden der GaP-Saatschicht	86
3.2	Reproduzierbarkeit der GaP-Nukleation	93
3.3	Bestimmung der Fehlorientierung von GaP auf Si	94
3.4	Trennung von GaP-Nukleationsprozess und III-V-Epitaxie	99
3.5	Kritische Schichtdicke von GaP auf Si	101

4	Epitaxie von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$-Pufferstrukturen	105
4.1	Parameter für die $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Epitaxie	105
4.2	Charakterisierung der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen	108
4.3	Variation der Wachstumstemperatur	113
5	Epitaxie von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$-Pufferstrukturen	121
5.1	Prozessbedingungen für die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Epitaxie	121
5.1.1	$\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Epitaxie mit TMGa und TEGa	121
5.1.2	As-Einbau in $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ mit TEGa	133
5.1.3	Dotierung von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ mit Si	138
5.2	Relaxation „abgebrochener“ $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen	140
5.2.1	Relaxation der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferschichten	142
5.2.2	Einfluss der Dicke der einzelnen Pufferschichten	146
5.2.3	Einfluss von Substratmaterial und -fehlorientierung	150
5.3	Parametervariationen an $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen	152
5.3.1	Überblick über die verwendeten Parameter	152
5.3.2	Oberflächenmorphologie und Einfluss des Substrates	155
5.3.3	Wachstumsrate und -temperatur	162
5.3.4	Dicke und Anzahl der Pufferschichten	166
5.3.5	Dicke der GaAs-Zielschicht und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht	171
6	III-V-Solarzellen auf Si	177
6.1	GaAs-Einfachsolarzellen auf Si	177
6.2	GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle auf Si	186
7	Zusammenfassung und Ausblick	191
	Literaturverzeichnis	199
	Abkürzungs- und Variablenverzeichnis	209
	Veröffentlichungen und Vorträge	217
	Danksagung	221

1 Einleitung

III-V-Mehrfachsolarzellen, hergestellt auf Germanium Substrat, erreichen die höchsten Umwandlungseffizienzen von Sonnenlicht in elektrischen Strom. Eine Substitution des Germaniums durch Silicium verspricht Kostenersparnis und nahezu unbegrenzte Verfügbarkeit des Substratmaterials. Motivation dieser Arbeit war die Übertragung dieser erfolgreichen III-V-Solarzellenstrukturen aus Gallium-indiumphosphid und Galliumarsenid auf ein Silicium Substrat. Dieses Kapitel führt in das Konzept der III-V-Solarzelle auf Silicium Substrat und die damit verbundenen Herausforderungen ein. Darüber hinaus werden sogenannte metamorphe Pufferstrukturen vorgestellt, die dem Übergang in der Gitterkonstante zwischen zwei Halbleitern wie Silicium und Galliumarsenid dienen. Abschließend wird ein Überblick über den Aufbau und den Inhalt dieser Arbeit gegeben.

1.1 III-V-Solarzellen auf Si

Die mit Abstand höchsten Wirkungsgrade von über 43 % [1] bei der Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie erreichen Mehrfachsolarzellen aus III-V-Halbleitern. Durch die Kombination mehrerer Halbleiterschichten mit verschiedenen Bandlückenenergien werden Transmissions- und Thermalisierungsverluste bei der Absorption des breitbandigen Sonnenspektrums verringert. Im Gegensatz zu Solarzellen mit nur einer Bandlücke, wie beispielsweise Si-Solarzellen, kann auf diese Weise die Energie des Sonnenspektrums effizienter in elektrische Energie umgesetzt werden [2, 3]. Eine der erfolgreichsten Mehrfachsolarzellen besteht aus der Materialkombination $\text{Ga}_{0.49}\text{In}_{0.51}\text{P}/\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}/\text{Ge}$ mit den Bandlückenenergien 1.9/1.4/0.7 eV [4]. Diese Solarzellenstruktur stellt den derzeitigen Industriestandard dar.

III-V-Mehrfachsolarzellen werden aufgrund ihrer hohen Leistungsstabilität unter dem Beschuss mit geladenen Teilchen und ihres hohen Wirkungsgrades sehr erfolgreich in der Raumfahrt eingesetzt. Auch in der terrestrischen Stromerzeugung gewinnen sie zunehmend an Bedeutung im Bereich der

konzentrierenden Photovoltaik (CPV, engl. concentrator photovoltaics). In sogenannten Konzentratorsolarzellen fokussiert eine vergleichsweise günstige Optik das einfallende Sonnenlicht um einen Faktor von 500 bis 1000 auf eine wenige Quadratmillimeter kleine hocheffiziente III-V-Mehrfachsolarzelle. Trotz dieser kleinen Halbleiterflächen liegt der Kostenanteil der Mehrfachsolarzelle an einem Konzentratormodul mit 500-facher Sonnenkonzentration noch bei etwa 37 % [5]. Für die weitere Entwicklung der konzentrierenden Photovoltaik im Wettbewerb mit anderen Technologien zur regenerativen Energiegewinnung ist somit eine Reduktion der Solarzellenkosten bei gleichzeitig hohen Wirkungsgraden von zentraler Bedeutung.

Das Ge-Substrat, das derzeit als Wachstumsgrundlage der industriellen III-V-Mehrfachsolarzellen dient, ist dabei etwa 10-mal so teuer wie ein Si-Substrat. Eine wichtige Strategie zur Sicherung der Wirtschaftlichkeit und Konkurrenzfähigkeit der III-V-Mehrfachsolarzellen besteht daher in einer Abkehr vom Ge-Substrat. Diese wird durch die geringe Verfügbarkeit von Ge noch verstärkt. Sie könnte einem uneingeschränkten Ausbau der konzentrierenden Photovoltaik im Wege stehen. Abschätzungen zufolge [6] stehen abzüglich großer industrieller Abnehmer jährlich 25 Tonnen Ge zur Verfügung. Selbst bei alleiniger Nutzung durch die Solarbranche, würde diese Menge für nur etwa 1.7 GW installierte Leistung an hochkonzentrierenden Photovoltaik Systemen ausreichen. Im Gegensatz zu einer stetig wachsenden weltweiten Produktion von Si-basierten Solarzellen mit 23 GW im Jahr 2011 [7] entspricht dies nur einem geringen Anteil. Ein drastischer Anstieg der Ge-Fördermenge, der ein uneingeschränktes Marktwachstum der III-V-Mehrfachsolarzellen auf Ge-Substrat zulassen würde, ist aufgrund der geringen Ge-Vorkommen [8] nicht zu erwarten. Außerdem würde eine steigende Nachfrage die Kosten von Ge zusätzlich in die Höhe treiben.

Eine mögliche Strategie, die Verwendung des Ge-Substrates zu vermeiden, ist die Substitution des Substratmaterials Ge durch Si, welches in sehr hoher Kristallqualität verfügbar ist. Neben Kosten- [9] und Verfügbarkeitsargumenten bringt das Si-Substrat vorteilhafte physikalische Eigenschaften gegenüber Ge mit sich. Die etwa doppelt so hohe thermische Leitfähigkeit von Si [10] ist vorteilhaft für die Integration in hochkonzentrierenden Photovoltaiksystemen. Sie trägt zum effizienteren Abtransport der durch die Lichtkonzentration auftretenden Wärme bei. Die höhere Bruchfestigkeit [10] verspricht reduzierte Bruchraten bei

gleichzeitig dünneren Substraten. Außerdem ermöglichen größere Substratdurchmesser bis 450 mm eine weitere Kostensenkung in der Prozessierung der Solarzellen.

Si ist darüber hinaus mit seiner Bandlückenenergie von 1.12 eV bestens für den Einsatz als Unterzelle in einer Dreifachsolarzelle geeignet. Bei der Verwendung von Ge als Unterzelle (Bandlückenenergie 0.67 eV) in einer gitterangepassten $\text{Ga}_{0.49}\text{In}_{0.51}\text{P}/\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}/\text{Ge}$ -Solarzelle ergibt sich für die Bandlückenkombination 1.90/1.42/0.67 eV ein maximal möglicher Wirkungsgrad von 53.2 % bei 500-facher Sonnenkonzentration unter dem AM1.5d-Spektrum. Die Substitution der Ge- durch eine Si-Unterzelle in einer $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Si}$ -Solarzelle bietet bei gleichen Bedingungen einen maximal möglichen Wirkungsgrad von 53.9 % (Abbildung 1.1(a)). Damit liegt das Potential der Dreifachsolarzelle auf Si-Substrat sogar noch ein wenig höher als bei ihrem Pendant auf Ge-Substrat.

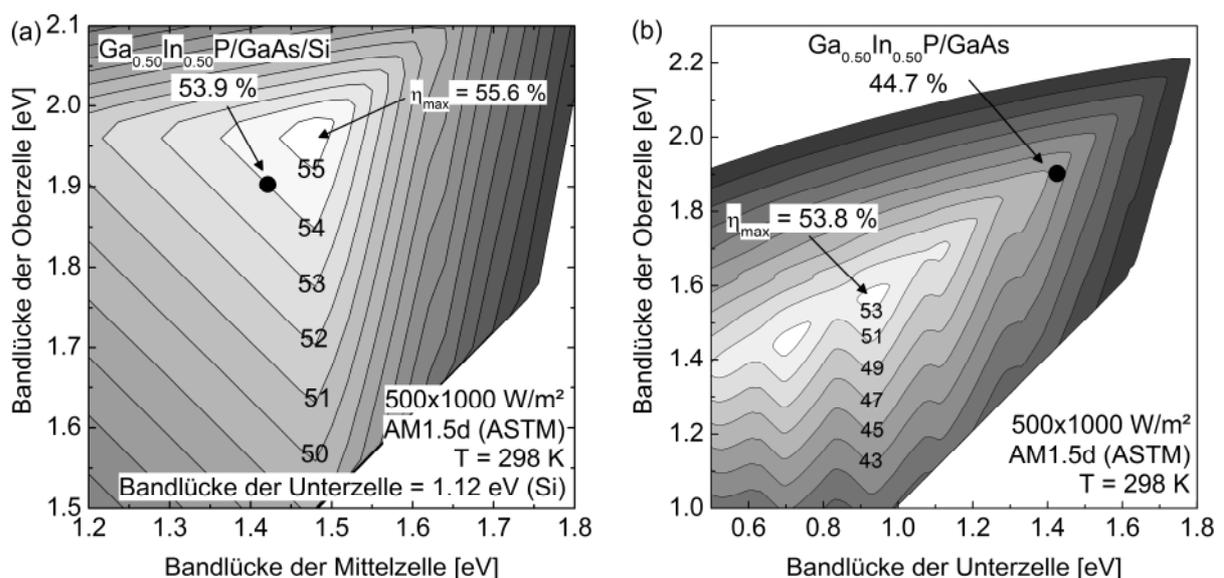


Abbildung 1.1: Simulation des Wirkungsgrades bei 500-facher Sonnenkonzentration unter dem AM1.5d-Spektrum. (a) Wirkungsgrad einer Dreifachsolarzelle in Abhängigkeit von den Bandlückenenergien der Mittel- und Oberzelle mit Si-Unterzelle. Der maximal mögliche Wirkungsgrad für eine $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Si}$ -Dreifachsolarzelle beträgt 53.9 %. (b) Wirkungsgrad einer Zweifachsolarzelle in Abhängigkeit von den Bandlückenenergien von Unter- und Oberzelle. Der Wirkungsgrad einer $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Zweifachsolarzelle beläuft sich auf 44.7 %. Der maximal mögliche Wirkungsgrad einer gitterangepassten $\text{Ga}_{0.49}\text{In}_{0.51}\text{P}/\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}/\text{Ge}$ -Solarzelle berechnet sich zu 53.2 % (nicht gezeigt). Die Simulation nach der Methode des detaillierten Gleichgewichts [12] wurde von Simon Philipps (Fraunhofer ISE) mittels EtaOpt [13, 14] durchgeführt.

Si hat im Gegensatz zu Ge eine deutlich größere Gitterkonstante als GaAs und $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$. Zur Herstellung einer $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Si}$ -Dreifachsolarzelle ist daher ein Übergang in der Gitterkonstante von Si zu GaAs notwendig. Dieser kann in einer so genannten metamorphen Pufferstruktur erfolgen, die vor dem Wachstum der Mittel- und Oberzelle auf dem Si-Substrat abgeschieden wird. Der Fokus der vorliegenden Arbeit lag auf der Entwicklung und dem Verständnis dieses Übergangs von der Si- zur GaAs-Gitterkonstante mit Hilfe solcher metamorphen Pufferstrukturen. Dabei wurde das Kristallwachstum auf passiven Si-Substraten ohne pn-Übergang im Si durchgeführt. Insbesondere wurden die Materialsysteme $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ und $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ für das Pufferwachstum in Kombination mit einer GaP-Nukleation auf dem Si-Substrat untersucht. Ziel war es, die Herstellung erster GaAs-Einfachsolarzellen und $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Zweifachsolarzellen auf Si-Substrat mit diesen Puffern als Wachstumsgrundlage zu ermöglichen. Im Vergleich zur Dreifachsolarzelle mit aktiver Si-Untierzelle sind dabei für eine GaAs- bzw. $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Solarzelle bei 500-facher Sonnenkonzentration unter dem AM1.5d-Spektrum maximale Wirkungsgrade von 37.6 % [11] bzw. 44.7 % möglich (Abbildung 1.1(b)).

1.2 Metamorphe Pufferstrukturen auf Si

Das Wachstum hocheffizienter GaAs- bzw. III-V-Solarzellen auf Si ist nicht neu [15-19]. Den höchsten Wirkungsgrad erreichte bisher eine Zweifachsolarzelle aus AlGaAs und Si mit knapp 21 % [18]. Noch höhere Wirkungsgrade von III-V-Solarzellen auf Si-Substrat wurden insbesondere durch zu geringe Minoritätsladungsträgerdiffusionslängen in den III-V-Halbleiterschichten auf Si begrenzt. Der vorherrschende Ansatz bestand in der direkten Abscheidung der GaAs-Schichten auf dem Si-Substrat und wurde ausführlich untersucht [16, 17, 19]. Die in dieser Arbeit verfolgte Vorgehensweise zur Entwicklung hocheffizienter III-V-Mehrfachsolarzellen beschäftigt sich dagegen mit der Verwendung so genannter metamorpher Pufferstrukturen für den Übergang von Si zu GaAs. Der Begriff metamorph leitet sich dabei von „Metamorphose“ ab, einer Umwandlung des Zustandes bzw. der Form, und beschreibt die Veränderung des Kristalls in Bezug auf seine Gitterkonstante mit Hilfe der Pufferstruktur.

Grundsätzlich ergeben sich beim Wachstum von GaAs-basierten III-V-Halbleitern auf Si-Substrat zwei wesentliche Herausforderungen. Erstens kann das Wachstum eines polaren zweiatomigen Halbleiters (z.B. GaP, GaAs) auf einem unpolaren einatomigen Halbleiter wie Si zur unerwünschten Ausbildung von so genannten Antiphasendomänen und Antiphasengrenzen führen. Diese können ähnlich zu Versetzungen mit dem Kristall mitwachsen und die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in den aktiven Schichten der Solarzelle beeinträchtigen.

Zweitens ist die Gitterkonstante von Ge bzw. GaAs um 4.1 % größer als diejenige von Si. Beim direkten Wachstum dünner GaAs-Schichten auf Si ist das GaAs zunächst vollständig kompressiv verzerrt, d.h. pseudomorph (Abbildung 1.2(a)). Nach Überschreiten einer kritischen Schichtdicke entstehen an der Si-GaAs-Grenzfläche Gitterfehlpassungsversetzungen und der GaAs-Kristall relaxiert,

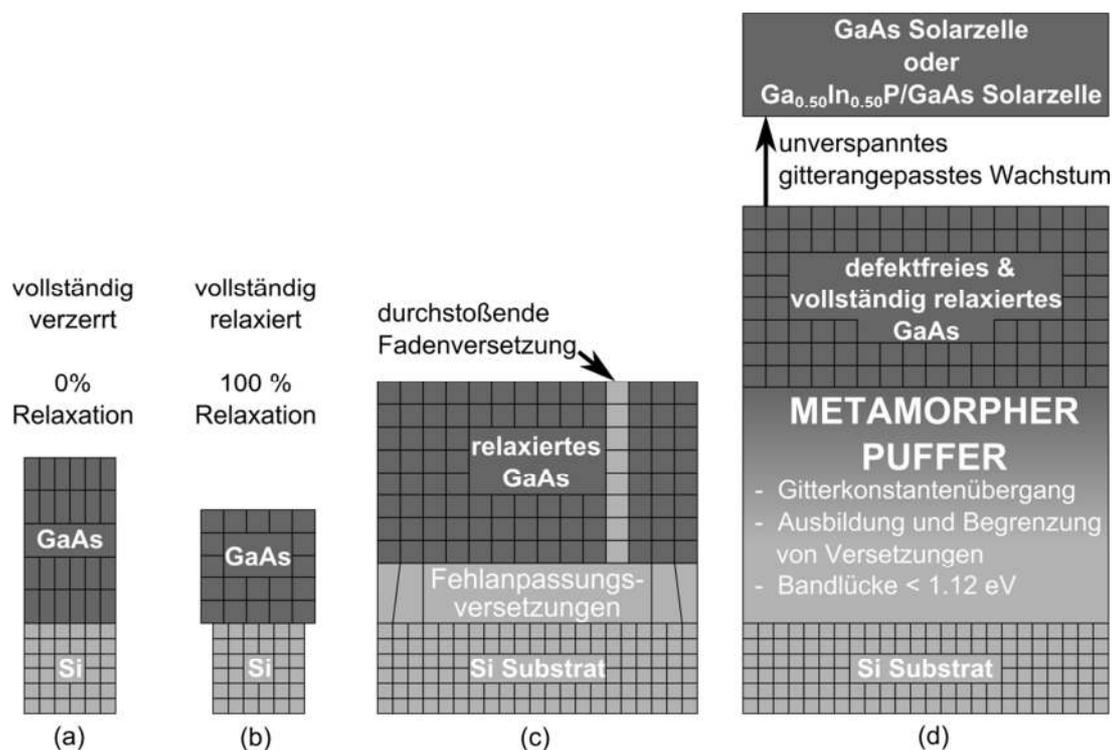


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Übergangs von GaAs zu Si mit einer Gitterkonstantendifferenz von 4.1 %. (a) Beim direkten Wachstum von GaAs auf Si ist GaAs zunächst vollständig (kompressiv) verzerrt. (b) Beim Überschreiten einer kritischen Schichtdicke relaxiert der GaAs-Kristall bis eine Relaxation von 100 % erreicht ist. (c) Der Relaxationsprozess findet unter Bildung von Gitterfehlpassungsversetzungen an der Si-GaAs-Grenzfläche statt, die als Fadenversetzungen zur GaAs-Oberfläche durchstoßen können. (d) Zur Herstellung einer defektfreien und vollständig relaxierten GaAs-Schicht für nachfolgendes gitterangepasstes Wachstum von III-V-Solarzellen wird ein metamorpher Puffer auf dem Si-Substrat hergestellt.

d.h. er nimmt seine natürliche Gitterkonstante an (Abbildung 1.2(b)). Im Idealfall beschränken sich die Versetzungen auf den Bereich an der Si-GaAs-Grenzfläche. In der Realität hingegen stoßen einige der Versetzungen durch die GaAs-Schicht zur Oberfläche als Fadenversetzung durch (Abbildung 1.2(c)). Diese können sich bis in die aktiven Bereiche der III-V-Solarzelle ausbreiten und wirken dort als Rekombinationszentren für Ladungsträger. Bei der Verwendung direkt abgeschiedener GaAs-Schichten auf Si-Substrat wurden Fadenversetzungsdichten im Bereich größer 10^7 cm^{-2} in GaAs erreicht [20, 21]. Für die Herstellung hocheffizienter III-V-Solarzellen sollten die Versetzungsdichten unterhalb von 10^6 cm^{-2} liegen, um Verluste zu vermeiden [16, 22].

Metamorphe Pufferstrukturen sind ein geeignetes Mittel, um diesen Herausforderungen begegnen zu können, indem ein Übergang in der Gitterkonstante geschaffen wird (Abbildung 1.2(d)). Die metamorphe Pufferstruktur hat die Aufgabe, Gitterfehlpassungsversetzungen gezielt zu erzeugen und diese gleichzeitig auf den Bereich des Puffers zu begrenzen. Die GaAs-Zielschicht soll als Folge defektfrei und vollständig relaxiert sein, d.h. ihre natürliche Gitterkonstante annehmen. Dadurch können nachfolgende III-V-Solarzellenschichten mit der Gitterkonstante von GaAs unverspannt abgeschlossen werden. Ist das Si zusätzlich eine aktive Solarzelle, so muss der metamorphe Puffer transparent für das Licht sein, welches von einer Si-Unterzelle absorbiert werden soll. Dies schränkt die Wahl möglicher Puffermaterialien ein. Die Umsetzung metamorpher Pufferstrukturen wurde bereits erfolgreich in metamorphen $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}/\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}/\text{Ge}$ -Dreifachsolarzellen mit $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Puffer auf Ge-Substrat und 1.1 % Gitterkonstantendifferenz gezeigt [23].

Für den Übergang von Si zu GaAs mit metamorphen Puffern gibt es vier wesentliche Konzepte. Sie sind in der „Landkarte“ der III-V-Halbleiter (Konzepte A bis D in Abbildung 1.3) mit den für diese Arbeit wichtigen Halbleitern dargestellt. Beim Übergang von Si zu den III-V-Halbleitern wird einerseits die Gitterkonstante verändert und andererseits ein Übergang von einem einatomigen, unpolaren zu einem zweiatomigen, polaren Halbleiter vollzogen. In allen vier Pufferkonzepten A bis D werden der Übergang in der Gitterkonstante und der Übergang von einem polaren zu einem unpolaren Halbleiter getrennt durchgeführt.

Bei den Konzepten A bzw. B findet zunächst der Übergang in der Gitterkonstante in einem $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Puffer bzw. durch ein direktes Ge-Wachstum auf Si statt. Die Gitterkonstante der relaxierten Ge-Zielschicht entspricht nahezu derjenigen von GaAs. Anschließend kann das polare GaAs auf dem unpolaren Ge hergestellt werden, so wie es beim Wachstum von gitterangepassten III-V-Mehrfachsolarzellen auf Ge-Substrat üblich ist.

Mit metamorphen $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Pufferstrukturen (Konzept A) wurden bereits GaAs-Einfachsolarzellen mit 16 % Wirkungsgrad unter AM0-Bedingungen erreicht [22]. Erste GaInP/GaAs-Zweifachsolarzellen wurden ebenfalls auf diesen Puffern hergestellt und zeigten einen Wirkungsgrad von 15.3 % bzw. 16.8 % unter dem AM0- bzw. AM1.5g-Spektrum [24, 25]. Nachteil dieser $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Puffer für einen industriellen Prozess ist eine hohe Oberflächenrauigkeit, die durch einen zusätzlichen Prozessschritt, dem chemisch-mechanischen Polieren, reduziert werden muss [26]. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Puffer mit typischen Dicken von etwa 10 μm tragen außerdem zur Absorption von Licht bei, das im Konzept einer Dreifachsolarzelle in der Si-Unterschicht absorbiert werden sollte.

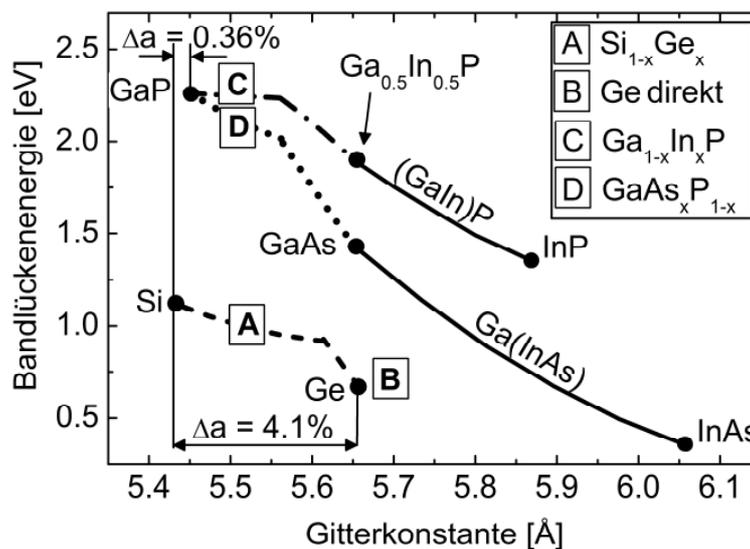


Abbildung 1.3: „Landkarte“ der III-V-Halbleiter mit den für diese Arbeit wichtigen Halbleitermaterialien. Die binären III-V-Halbleiter GaP, GaAs, InP und InAs sind als Punkte eingezeichnet. Die ternären Materialien $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ werden abhängig von ihrer Zusammensetzung x als Linien dargestellt. Ergänzend sind die einatomigen Gruppe-IV-Halbleiter Si und Ge mit $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ eingezeichnet. Für die Überbrückung der Gitterkonstantendifferenz von 4.1 % zwischen Si und GaAs sind vier verschiedene Pufferkonzepte dargestellt: $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Pufferstrukturen und direktes Ge-Wachstum auf Si. Für die ersten beiden Puffersysteme muss zunächst eine GaP-Nukleationsschicht auf Si hergestellt werden.

Dünne Ge-Schichten, welche direkt auf Si-Substrat abgeschieden werden (Konzept B), versprechen Abhilfe bei der Absorption. In der Literatur ist das direkte Ge-Wachstum auf Si in Form eines Zweischnittprozesses als Kombination aus Tief- und Hochtemperaturwachstum zu finden [27]. Es wurde von Ge-Schichten auf Si mit Oberflächenrauigkeiten von 0.33 nm und Durchstoßversetzungsdichten von 10^5 cm^{-2} berichtet [28]. Damit wäre dieses Pufferkonzept grundsätzlich für die Epitaxie von III-V-Solarzellen geeignet. Die Untersuchungen wurden jedoch in aller Regel im Vakuum mittels Molekularstrahlepitaxie und Chemischer Gasphasenabscheidung im Ultrahochvakuum durchgeführt, um ein zweidimensionales Ge-Wachstum auf dem Si-Substrat zu begünstigen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die direkte Abscheidung von Ge auf Si in einer MOVPE-Wachstums Umgebung bei niedrigem Druck zwischen 50 und 100 mbar untersucht. Eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen befindet sich in [29]. Ein initiales dreidimensionales Ge-Wachstum auf Si konnte zwar reduziert, aber bis zuletzt nicht vollständig vermieden werden. Für etwa 3 nm dicke Ge-Nukleationsschichten auf Si ergab sich eine RMS-Rauigkeit von 0.5 nm. Diese nicht-planare Ge-Oberfläche führt in diesem initialen Wachstumsstadium zu hohen Versetzungsdichten bei fortgesetztem Wachstum in den GaAs-Schichten. Das Konzept wurde daher nicht weiter verfolgt.

Grundsätzlich nachteilig beim Wachstum Ge-haltiger Schichten ist eine Ge-Verschleppung in nachfolgende Wachstumsprozesse. In einem MOVPE-Reaktor wurde anhand der Photolumineszenz an Doppelheterostrukturen gezeigt, dass Ge eine Querkontamination in GaAs- und AlGaAs-Schichten hervorgerufen hat, die zu einem signifikanten Verlust der Ladungsträgerdiffusionslänge führte [30]. Dies ist ein weiteres Argument auf Ge-haltige Pufferstrukturen zu verzichten.

Ohne Ge kommen die Konzepte C und D aus, bei denen erst der Übergang vom unpolaren Si auf das polare GaP stattfindet. Die beiden Halbleiter sind zwar nicht exakt gitterangepasst, mit einer Gitterkonstantendifferenz von nur 0.36 % ist dieser Unterschied jedoch bei der Abscheidung von GaP-Nukleationsschichten mit unter 100 nm Dicke vernachlässigbar. GaP auf Si gilt als vielversprechende Wachstumsgrundlage, da zu Beginn dieser Arbeit bereits von antiphasenfreien GaP-Schichten auf exakt orientierten Si-Substraten auf MOVPE-Forschungsreaktoren berichtet wurde [31, 32]. Im Anschluss an die GaP-Nukleation wird die Gitterkonstante zu GaAs durch den sukzessiven Austausch

des Gruppe-III-Elements in einem $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer oder des Gruppe-V-Elements in einem $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer vollzogen.

Beim $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer (Konzept C) findet der Gitterkonstantenübergang von GaP zu GaAs durch den sukzessiven Austausch des Gruppe-III-Elements Ga durch In statt. Mit 50 % In, d.h. $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$, ist die Gitterkonstante von GaAs erreicht. Eine $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur (Konzept D) vergrößert die Gitterkonstante von GaP durch den Austausch des Gruppe-V-Elementes P durch As bis die Materialzusammensetzung von GaAs erreicht ist. Bei der Gitterkonstante von GaAs angekommen, kann das gitterangepasste Wachstum von GaAs für III-V-Solarzellen durchgeführt werden. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Untersuchung dieser beiden metamorphen Pufferstrukturen aus $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ und $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ und der dazugehörigen GaP-Nukleationsschicht auf Si als Wachstumsgrundlage.

1.3 Inhalt und Aufbau der Arbeit

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit fand am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) in der Abteilung *III-V Epitaxie und Solarzellen* statt und wurde begleitet von dem Projekt „III-V-Si“ mit einer Förderung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, Förderkennzeichen 03SF0329A). Dieses Verbundprojekt wurde in Kooperation mit Projektpartner am Helmholtz-Zentrum Berlin¹ (HZB) und an der Philipps-Universität Marburg² (PUM) durchgeführt. Eine besonders enge Zusammenarbeit bestand bei der Entwicklung von antiphasenfreien GaP-Nukleationsschichten auf fehlorientierten Si-Substraten. Auszüge dieser Arbeit sind bereits im Abschlussbericht des „III-V-Si“-Projektes veröffentlicht worden [29].

Der Aufbau der Arbeit ist wie folgt:

In Kapitel 2 wird in die Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden eingeführt, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Der erste Abschnitt 2.1 beschäftigt sich mit der Methode der Metallorganischen Gasphasenepitaxie, mit der im Rahmen dieser Arbeit die III-V-Halbleiterschichtstrukturen in einem

¹ Prof. T. Hannappel, Helmholtz-Zentrum Berlin, 14109 Berlin, BMBF-Förderkennzeichen 03SF0329C.

² Prof. W. Stolz und Prof. K. Volz, Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg, 35032 Marburg, BMBF-Förderkennzeichen 03SF0329B.

industrietauglichen AIXTRON 300 mm CRIUS Close Coupled Showerhead Reaktor gezüchtet wurden. Der zweite Abschnitt 2.2 erklärt das Verfahren der in-situ Reflexionsmessung, mit der bereits während dem Epitaxieprozess Wachstumsraten bestimmt und qualitative Rückschlüsse auf die Entwicklung der Rauigkeit einer Wachstumsoberfläche gezogen werden können. Der nächste Abschnitt 2.3 erläutert die hochauflösende Röntgendiffraktometrie an III-V-Halbleitern anhand von reziproken Gitterkarten, die in dieser Arbeit eine zentrale Rolle bei der Charakterisierung der III-V-Halbleiter auf Si-Substrat spielte. Eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur Temperaturkorrektur von Röntgenbeugungsmessungen bei Raumtemperatur wird vorgestellt, mit der Verzerrungszustände der III-V-Halbleiterschichten auf Si-Substrat bei Wachstumstemperatur bestimmt wurden³. Die Methode berücksichtigt die stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von III-V-Halbleitern und Si. Es folgt Abschnitt 2.4, in dem Charakterisierungsmethoden zur Identifikation von Antiphasengrenzen in GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substrat dargestellt werden. Diese wurden für die Entwicklung antiphasenfreier GaP-Schichten auf Si benötigt. Das Kapitel schließt mit Abschnitt 2.5 über Methoden zum Nachweis von unerwünschten Fadenversetzungen, die in metamorphen Pufferschichten entstehen können und zu einer Degradation der III-V-Solarzellenleistung führen.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Herstellung von antiphasenfreien GaP-Nukleationsschichten auf 2°- und 6°-fehlorientierten Si-Substraten. Es erfolgt in Abschnitt 3.1 eine Beschreibung des GaP-Nukleationsprozesses und des Vorgehens, das zur optimierten Abscheidung antiphasenfreier GaP-Nukleationsschichten führte. Eine hohe Reproduzierbarkeit der eindomänen Oberflächen der GaP-Nukleationen (Abschnitt 3.2) und die Fehlorientierungsrichtung der GaP-(001)-Oberfläche zur Ga-terminierten [111]-Ebene (Abschnitt 3.3) wurden anhand von RAS-Messungen nachgewiesen. In Abschnitt 3.4 wird die Notwendigkeit der Trennung von GaP-Nukleationsprozessen und dem Wachstum weiterer III-V-Halbleiterschichten gezeigt. In Abschnitt 3.5 wird die kritische Schichtdicke von GaP-Schichten auf Si-Substrat mittels Röntgenbeugung experimentell bestimmt.

³ Die Methode zur Temperaturkorrektur wurde vom Autor dieser Arbeit in [33] beschrieben und Auszüge der Veröffentlichung in Kapitel 2.3 übernommen.

Kapitel 4 gibt die Ergebnisse aus dem Wachstum von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen (Konzept C in Abbildung 1.3) auf Si-Substraten mit GaP-Nukleationsschichten wieder. Neben einer Vorstellung der verwendeten Prozessbedingungen und Strukturparameter (Abschnitt 4.1) werden die Ergebnisse aus der Strukturcharakterisierung mit in-situ Reflexion und Röntgendiffraktometrie beschrieben (Abschnitt 4.2). Die wiederkehrende Degradation der Oberflächenmorphologie und Kristallperfektion der gewachsenen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen wird anhand von den Ergebnissen bei einer Variation der Wachstumstemperatur beschrieben und erörtert (Abschnitt 4.3).

Kapitel 5 behandelt die Herstellung metamorpher $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen (Konzept D in Abbildung 1.3) auf antiphasenfreien GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substraten. Die Beschreibung beginnt in Abschnitt 5.1 mit den Ergebnissen zum Einfahren der Prozessbedingungen für das MOVPE-Wachstum des $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Materialsystems, wie Wachstumsraten und Kristallzusammensetzung. Anschließend wird in Abschnitt 5.2 das Relaxationsverhalten von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten im Verlauf des Pufferwachstums anhand von „abgebrochenen“ $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen untersucht. In Abschnitt 5.3 werden die Ergebnisse aus einer Variation von Wachstumssubstrat, Prozessbedingungen und Strukturparameter bei der Epitaxie von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen vorgestellt und diskutiert.

Kapitel 6 fasst die Ergebnisse aus der Herstellung von GaAs-Einfachsolarzellen (Abschnitt 6.1) und GaInP/GaAs-Zweifachsolarzellen (Abschnitt 6.2) auf Si-Substraten zusammen. Diese Solarzellen wurden unter Verwendung der in dieser Arbeit entwickelten antiphasenfreien GaP-Nukleationen und $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen hergestellt.

2 Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden zunächst die Herstellungsmethode der Metallorganischen Gasphasenepitaxie und der CRIUS Close Coupled Showerhead Reaktor vorgestellt, der in dieser Arbeit aufgebaut und in Betrieb genommen wurde. Der Epitaxieprozess wurde mittels in-situ Reflexionsmessung verfolgt, die zur Bestimmung von Wachstumsraten und einer qualitativen Beurteilung der Oberflächenrauigkeit diente. Die Charakterisierung des Kristallgitters der epitaxierten Halbleiterschichtstrukturen erfolgte mit hochauflösender Röntgen-diffraktometrie anhand von reziproken Gitterkarten. Es wurde eine Temperaturkorrektur entwickelt, mit der die stark unterschiedliche thermische Ausdehnung von Si-Substrat und III-V-Halbleitern berücksichtigt werden kann. Mit dieser Methode war ein Rückschluss auf den Verzerrungszustand des Kristallgitters der III-V-Halbleiter auf Si bei Wachstumstemperatur möglich. GaP-Nukleationsschichten auf Si dienen als Wachstumsgrundlage für nachfolgendes III-V-Pufferwachstum und können unerwünschte Defekte wie Antiphasengrenzen enthalten. Zum Nachweis antiphasenfreier GaP-Schichten wurden die Methoden der Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie, der Rasterkraftmikroskopie und der Transmissions-elektronenmikroskopie genutzt. Abschließend werden Methoden vorgestellt, mit deren Hilfe Fadenversetzungen nachgewiesen wurden, die beim Wachstum der metamorphen Pufferstrukturen auftreten und als potentielle Rekombinationszentren in III-V-Solarzellen wirken können.

2.1 III-V-Kristallwachstum mit Metallorganischer Gasphasenepitaxie

Die metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE, engl. metalorganic vapor phase epitaxy) dient der Herstellung von Halbleiterstrukturen auf einkristallinen Substraten. Mit dieser Wachstumsmethode lassen sich komplexe Mehrschichtsysteme mit atomar scharfen Grenzflächen abscheiden. Das Halbleitermaterial erreicht dabei höchste Reinheit, wie sie beispielsweise für die

Halbleiter InP und GaAs nachgewiesen wurde [34]. Gleichzeitig sind die Wachstumsprozesse von hoher Reproduzierbarkeit und Homogenität geprägt. Die hohen Wachstumsraten und die Skalierbarkeit der Prozesse ermöglichen einen hohen Durchsatz für die industrielle Produktion von Lasern, Transistoren, Leuchtdioden und Solarzellen. Eine ausführliche Beschreibung der MOVPE-Wachstumsmethode befindet sich in [34, 35], an der sich die folgenden Ausführungen orientieren.

Die Herstellung der GaP-Nukleationsschichten, metamorphen Pufferschichten und III-V-Solarzellen auf Si-Substrat fand in dieser Arbeit mittels MOVPE statt. Zu Beginn dieser Arbeit wurde hierfür ein 300 mm CRIUS Close Coupled Showerhead (CCS) MOVPE-Reaktor der Firma AIXTRON aufgebaut und die Prozessbedingungen für das Wachstum von Si, Ge und III-V-Halbleitern eingefahren. Dieser Reaktor ist für das Kristallwachstum im industriellen Maßstab ausgelegt. Zusätzlich wurden die dazugehörigen Labore mit Gas- und Sicherheitsinfrastruktur aufgebaut und in Betrieb genommen (Abbildung 2.1).

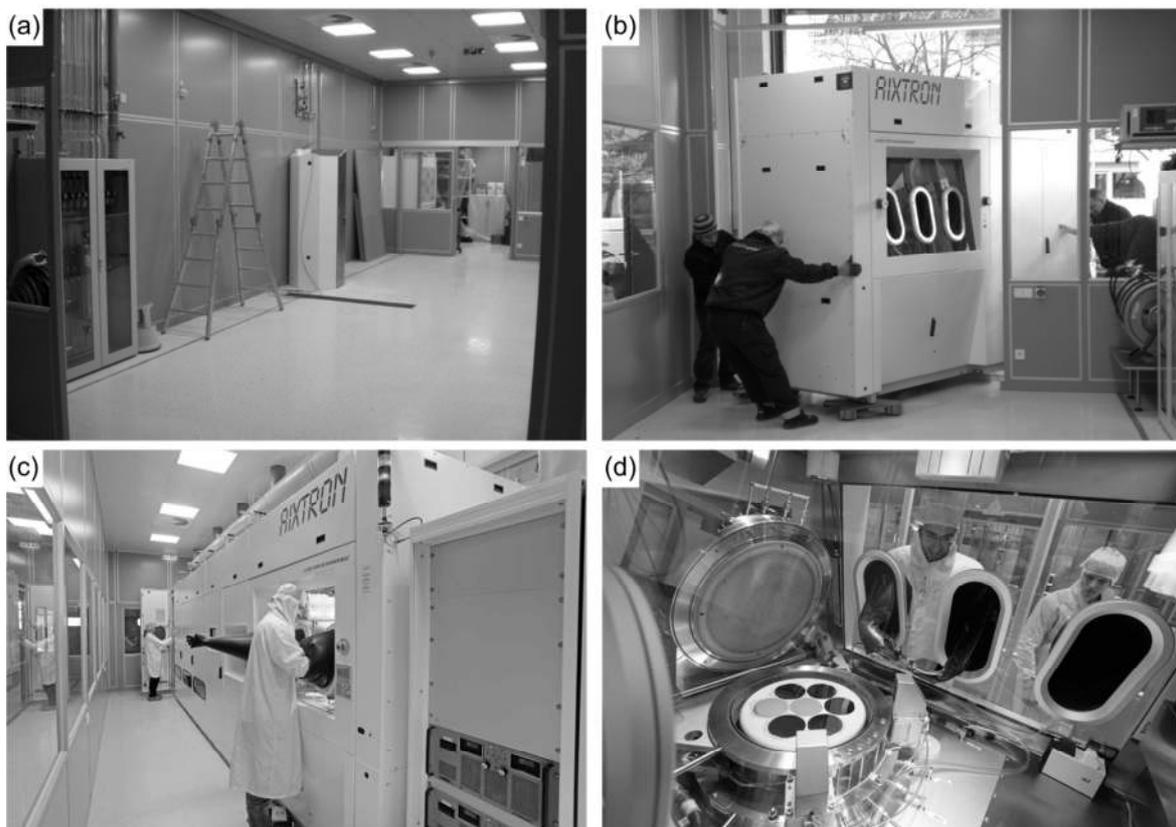


Abbildung 2.1: (a) Laborneubau für den Betrieb des CRIUS MOVPE-Reaktors. (b) Anlieferung und Aufbau des CRIUS Reaktors. (c) CRIUS Reaktor in Betrieb. (d) Blick in die Handschuhbox mit geöffnetem Showerhead Reaktordeckel. ((c) und (d): © Fraunhofer ISE)

2.1.1 MOVPE-Wachstumsprozess

Die Metallorganische Gasphasenepitaxie ist eine spezielle Form der Gasphasenepitaxie, bei der neben Hydriden auch metallorganische Verbindungen zum Einsatz kommen. Die Quellenmoleküle sind einerseits gasförmige Hydride und andererseits metallorganische Verbindungen in flüssiger oder fester Form. Letztere werden in so genannten Bubbler aus Edelstahl bereitgestellt. Das Prozessgas strömt durch den Bubbler und wird mit den Quellenmolekülen gesättigt. Die Sättigung hängt vom Druck und von der Temperatur im Bubbler und dem Dampfdruck der metallorganischen Verbindung ab. Der MOVPE-Wachstumsprozess findet typischerweise bei Drücken zwischen 50 mbar und Atmosphäre statt.

Der MOVPE-Reaktor besteht im Wesentlichen aus drei Abschnitten. In einem Zuleitungssystem wird das Prozessgas (in der Regel hochreiner Wasserstoff) mit den Quellenmolekülen zur Reaktorkammer transportiert. Dort finden die Zerlegung und Reaktion der Quellenmoleküle und das Kristallwachstum statt. Die Reaktionsprodukte und die nicht zerlegten Quellenmoleküle werden über ein Abgassystem abgeleitet und in einem speziellen Absorbermaterial gebunden.

Der MOVPE-Wachstumsprozess gliedert sich in fünf grundlegende Phasen:

1. Transport der Quellenmoleküle in die Reaktorkammer zum beheizten einkristallinen Substratmaterial
2. Diffusion der Quellenmoleküle zur Wachstumsoberfläche bei gleichzeitiger pyrolytischer Spaltung
3. Adsorption, Oberflächendiffusion und Reaktion der Moleküle an der Oberfläche, die zum Einbau der Atome in den Kristall führt
4. Desorption der Reaktionsprodukte von der Oberfläche
5. Abtransport der Reaktionsprodukte

Die Wachstumsrate – und damit der Wachstumsprozess – wird durch diejenige Phase in der Prozesskette limitiert, die am langsamsten abläuft. Bei niedrigen Temperaturen ist der Wachstumsprozess kinetisch limitiert. Hierfür können beispielsweise eine verringerte Zerlegung der Quellenmoleküle (Phase 2) oder die Kinetik an der Wachstumsoberfläche (Phase 3) verantwortlich sein. Bei höheren Temperaturen wird der Wachstumsprozess diffusionslimitiert, d.h. der Transport der Quellenmoleküle und Reaktionsprodukte durch die Diffusionsgrenzschicht oberhalb der Wachstumsoberfläche begrenzt die

Wachstumsrate (Phase 2 und 4). Bei zu hohen Temperaturen kann eine Limitierung durch thermodynamische Faktoren erfolgen, z.B. der Desorption von Atomen oder Molekülen von der Halbleiteroberfläche.

2.1.2 CRIUS CCS Reaktor für die Epitaxie von III-V-Halbleitern auf Si

Das Wachstum von III-V-Halbleiterschichten auf Si-Substrat stellt besondere Anforderungen an den MOVPE-Reaktor. Für die Herstellung antiphasenfreier GaP-Nukleationsschichten auf Si werden eindomänige Si-Oberflächen mit atomaren Doppelstufen erzeugt. Hierfür wird ein Reaktor benötigt, der für Temperaturen über 1000°C ausgelegt ist. Eine spezielle Herausforderung ist die Vermeidung eines so genannten „Memoryeffektes“. Von ihm spricht man, wenn ein Wachstumsprozess Materialrückstände im Reaktor hinterlässt, die sich in nachfolgenden Prozessen in den gewachsenen Kristall einbauen und zu unerwünschten Veränderungen seiner Eigenschaften führen. Gleichzeitiges Wachstum von III-V-Halbleitern mit Si und Ge birgt die Gefahr der Querkontamination von Elementen der Hauptgruppe IV (Si, Ge) mit Elementen der Hauptgruppen III und V (Ga, P, As, etc.), und umgekehrt.

Si baut sich vorzugsweise als Donator in GaAs ein und kann zu einer unerwünschten n-Hintergrunddotierung führen. Bei aufeinanderfolgendem Wachstum von Ge und GaAs – wobei sich Ge wie Si als Donator in GaAs verhält – wurden in einem horizontalen MOVPE-Reaktor mit Planetengeometrie n-Hintergrunddotierungen im GaAs um 10^{18} cm^{-3} festgestellt [30].

Die Präparation der Si-Oberfläche für eine defektfreie Nukleation von III-V-Halbleiterschichten ist hoch empfindlich auf Verunreinigungen. Insbesondere gilt eine Verunreinigung durch As als sehr schädlich. As kann Oberflächendefekte wie Furchen und Stufen verursachen und dabei die Oberflächenenergie herabsetzen [36]. Diese Defekte behindern eine Umordnung der Si-Oberflächenatome, die zur Ausbildung einer eindomänigen Si-Oberfläche und damit einer antiphasenfreie GaP-Nukleation als notwendig erachtet wird [19].

Zur Begegnung dieser Anforderungen wurde ein 300 mm CRIUS Close Coupled Showerhead (CCS) MOVPE-Reaktor der Firma AIXTRON verwendet. Dieses Reaktorkonzept verfügt über die so genannte Showerhead Technologie. Sein Aufbau ist schematisch in Abbildung 2.2 gezeigt und wird im Folgenden vorgestellt.

Bei der Geometrie des Showerhead Reaktors werden die Quellenmoleküle der Hauptgruppen III, IV und die Dotierstoffe getrennt von denen der Hauptgruppe V in den Reaktordeckel – den so genannten Showerhead – geleitet. Über etwa 15 000 Löcher im Showerhead strömen sie wie bei einem Duschkopf in jeweils nebeneinander liegenden Löchern in die Reaktorkammer. Dort finden die Zerlegung und die Reaktion der Quellenmoleküle statt, die im Kristallwachstum auf den Substraten resultiert. Der Abstand zwischen Showerhead und Substrat beträgt standardmäßig nur 11 mm, so dass die Verweildauer der Moleküle zwischen ihrem Eintritt in den Reaktor bis zur Abscheidung sehr kurz ist (insbesondere im Vergleich zu einem horizontalen Reaktor, wie zum Beispiel einem Planetenreaktor).

Die Reaktorkammer ist in der Regel mit parasitären Abscheidungen aus vorhergehenden Wachstumsprozessen und Schichtsystemen des gleichen Prozesses bewachsen. Durch die kurze Vorlaufzeit der Quellenmoleküle im Showerhead Reaktor wird der Kontakt zu den Reaktorinnenwänden und dem Suszeptor stark reduziert. Auf diese Weise werden das Aufsammeln und der Einbau von Verunreinigungen in die Epitaxieschichten, und damit der Memory-Effekt, deutlich vermindert.

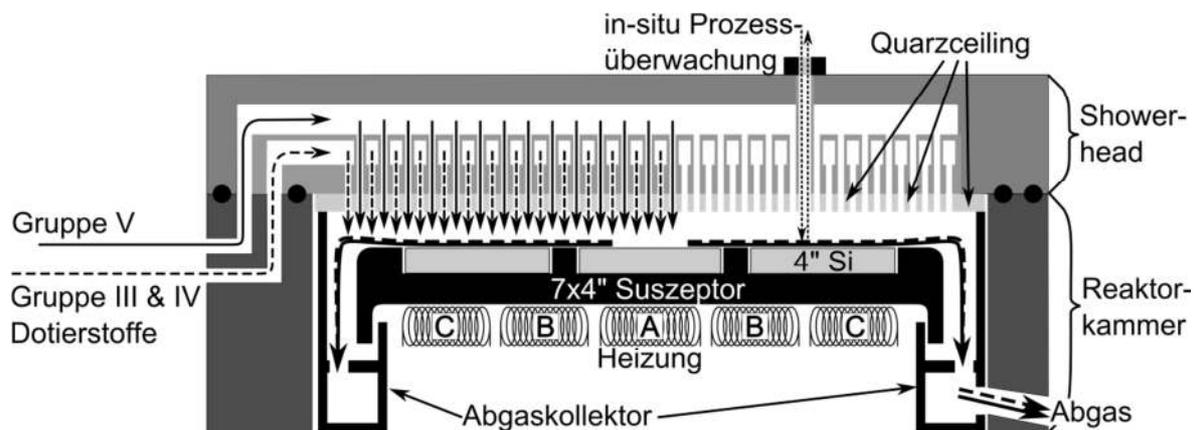


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau des CRIUS MOVPE-Reaktors mit Showerheadgeometrie. Die Quellenmoleküle der Elemente der Gruppe III und V werden getrennt zum Reaktor geleitet. Dort werden sie in jeweils benachbarten der ca. 15 000 Löcher des Showerhead in die Reaktorkammer eingelassen und gemischt. Die Prozessgase strömen über die Substrate, werden am Rand des Suszeptors abgeleitet, vom Abgaskollektor gesammelt und in das Abgassystem geführt. Die Widerstandsheizung erreicht bis zu 1200°C und ist in drei radialsymmetrische Heizzonen A bis C aufgeteilt. Die Quarzceiling bildet die Löcher des Showerheads nach und schützt diesen vor parasitären Abscheidungen. Eine optische in-situ Prozessüberwachung (Temperatur, Reflexion und Substratkrümmung) findet über ein Fenster im Reaktordeckel mit einem EpiCurveTwinTT der Firma LayTec statt.

Die langfristige Bewachung der Reaktorinnenwände und des Showerhead muss unbedingt vermieden werden, um einen dauerhaften Memoryeffekt durch diese parasitären Abscheidungen auszuschließen. Hierzu werden in der Reaktorkammer drei austauschbare Komponenten eingesetzt. Der Suszeptor aus Graphit, auf dem die Substrate platziert werden, bildet den Abschluss der Reaktorkammer zur Heizung des Reaktors. Die Quarzceiling ist eine 3 mm dicke Platte aus Quarz. Sie wird auf den Showerhead montiert, um diesen vor Bewachung zu schützen. Sie bildet dabei den Showerhead mit seinen 15 000 Löchern nach, so dass die Prozessgase ungehindert in den Reaktor strömen können. Ein Abgaskollektor aus Molybdän sammelt die Prozessgase auf und schützt analog zur Quarzceiling die Reaktorinnenwände vor Belegung. Suszeptor, Quarzceiling und Abgaskollektor können nach Bedarf gereinigt bzw. ausgetauscht werden. Der Reaktor ist damit wieder in einem unbewachsenen Zustand und ein dauerhafter Memoryeffekt lässt sich dadurch beseitigen.

Der Reaktor verfügt über eine Widerstandsheizung mit drei radialsymmetrischen Heizzonen, die Temperaturen bis 1200°C zur Präparation der Si-Oberfläche bereitstellt. Der Showerhead wird dabei mit einem eigenen Kühlkreislauf auf 50°C temperiert, um ihn vor Überhitzung zu schützen. Das metamorphe Kristallwachstum auf Si-Substraten im CRIUS-Reaktor wurde mit einem EpiCurveTwinTT Messsystem der Firma LayTec überwacht. Dieses optische in-situ Verfahren erlaubt die zeitaufgelöste Messung der Oberflächentemperatur, der Reflexion und Substratkrümmung während des gesamten Wachstumsprozesses (Abschnitt 2.2).

Für das Wachstum der Schichtsysteme aus Si und III-V-Halbleitern standen im CRIUS-Reaktor verschiedene Quellen zur Verfügung. Im Gegensatz zu anderen Arbeiten wurde auf die hochtoxischen Gruppe-V-Quellen Arsin (AsH_3) und Phosphin (PH_3) verzichtet. Stattdessen kamen die alternativen metallorganischen Quellen Tertiärbutylarsin (TBAs) und Tertiärbutylphosphin (TBP) zum Einsatz. Die Gruppe-III-Elemente wurden mit den Metallorganischen Quellenmolekülen Trimethylaluminium (TMAI), Trimethylgallium (TMGa), Triethylgallium (TEGa) und Trimethylindium (TMIn) bereitgestellt. Das Si-Wachstum und die n-Dotierung der III-V-Halbleiter wurden mit Silan (SiH_4) bewerkstelligt.

Bei der Auswahl des MOVPE-Reaktors wurde auf seine Industrietauglichkeit Wert gelegt, um das Potential der Wachstumsprozesse auf Si für einen künftigen Technologietransfer in die Industrie zu berücksichtigen. Die Wachstumsprozesse konnten wahlweise durch die Verwendung eines 7x4-Zoll- oder 1x12-Zoll-Suszeptors auf 100 mm- oder 300 mm-Substraten stattfinden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Kristallwachstum vor allem auf 100 mm-Si-Substraten durchgeführt. Abbildung 2.3 zeigt Bilder des geöffneten CRIUS MOVPE-Reaktors mit den beiden Suszeptoren einschließlich einer Nahaufnahme der Quarzceiling mit ihren etwa 15 000 Löchern.

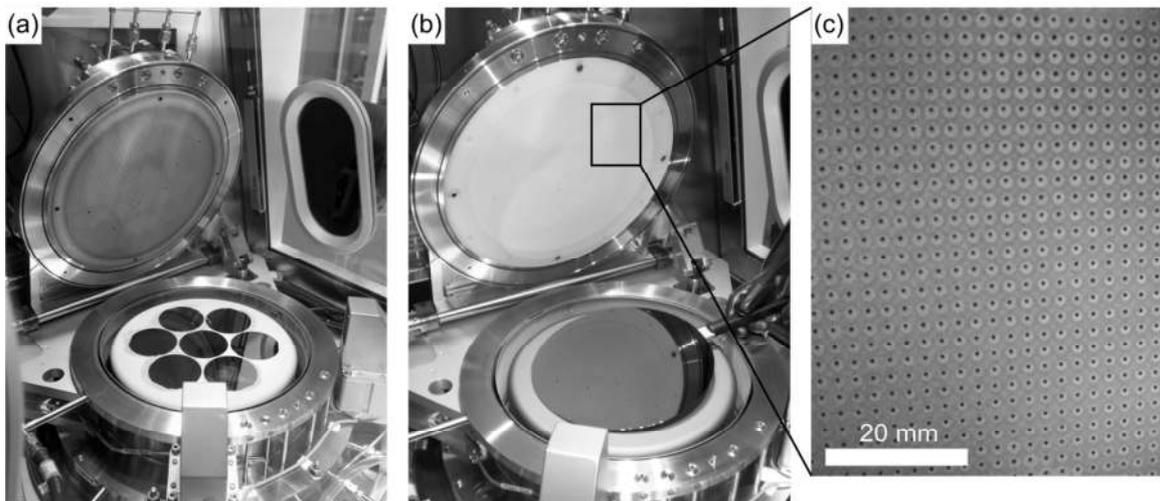


Abbildung 2.3: Blick auf den geöffneten MOVPE-Reaktor, der wahlweise mit einem Suszeptor für Wachstumsprozesse mit sieben 100 mm-Substraten (a) oder mit einem 300 mm Substrat (b) betrieben werden kann. Die Prozessgase werden über die etwa 15 000 Löcher im Reaktordeckel in den Reaktorkammer geleitet (c).

2.1.3 Kristallzusammensetzung in ternären III-V-Halbleitern

In ternären III-V-Halbleitern teilen sich entweder zwei Gruppe-III-Elemente den Kationgitterplatz oder zwei Gruppe-V-Elemente den Aniongitterplatz. Die Kenntnis und Kontrolle der kristallinen Zusammensetzung ist eine entscheidende Grundlage für ein reproduzierbares Wachstum der ternären III-V-Halbleiter. Die Komposition im kristallinen Festkörper hängt neben den Prozessbedingungen insbesondere vom Verhältnis der Gruppe-III- bzw. Gruppe-V-Quellenmoleküle in der Gasphase ab. Dieser Zusammenhang zwischen der Mischung in Gasphase und Festkörper wird experimentell ermittelt und anhand eines Einbaukoeffizienten k beschrieben.

Der Einbaukoeffizient k_A eines Elementes A in einem Halbleiter $A_{1-x}B_xC$ (Kationgitterplatz) ist definiert als Quotient der Elementkonzentrationen A zu B im Festkörper und in der Gasphase [34]. Die Definition gilt analog für einen Halbleiter AC_xD_{1-x} (Aniongitterplatz). Die Summen der Elementkonzentrationen in Kristall und Gasphase sind jeweils gleich eins. Für den in dieser Arbeit relevanten Halbleiter $GaAs_xP_{1-x}$ wird der Einbaukoeffizient für As mit k_{As} bezeichnet und es gilt:

$$k_{As} = \left(\frac{x_{As}^{Kristall}}{x_P^{Kristall}} \right) / \left(\frac{x_{As}^{Gasphase}}{x_P^{Gasphase}} \right) \quad (2.1)$$

$$\text{mit } x_P^{Kristall} = 1 - x_{As}^{Kristall} \quad \text{und} \quad x_P^{Gasphase} = 1 - x_{As}^{Gasphase}$$

Die Konzentration von As bzw. P in der Gasphase ist über $x_{As}^{Gasphase} = TBAs / (TBAs + TBP)$ und $x_P^{Gasphase} = TBP / (TBAs + TBP)$ definiert. TBAs und TBP stehen dabei stellvertretend für die Molflüsse der beiden Quellenmoleküle, die im Reaktor für das Wachstum angeboten werden. Die As-Einbaukurve aus dieser Definition, d.h. die Konzentration $x_{As}^{Kristall}$ von As im Festkörper als Funktion vom TBAs-Gehalt $x_{As}^{Gasphase}$ in der Gasphase, ergibt sich zu:

$$x_{As}^{Kristall} = k_{As} \cdot \left(x_{As}^{Gasphase}^{-1} + k_{As} - 1 \right)^{-1} \quad (2.2)$$

Einbaukurven, die in dieser Arbeit experimentell für $Ga_{1-x}In_xP$ und $GaAs_xP_{1-x}$ bestimmt wurden, werden in den Abschnitten 4.1 und 5.1.2 gezeigt und diskutiert.

2.2 In-situ Reflexionsmessung während dem Kristallwachstum

Das Kristallwachstum im MOVPE-Reaktor wird mit einem EpiCurveTwinTT Messsystem der Firma LayTec überwacht. Dieses optische in-situ Verfahren erlaubt insbesondere die zeitaufgelöste Messung der Reflexion an der Wachstumsoberfläche während des gesamten Wachstumsprozesses. Die Messung findet über eine spezielle Durchführung im Showerhead Reaktordeckel mit einem Fenster statt (Abbildung 2.2). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die in-situ Reflexionsmessung vornehmlich zur Bestimmung der Wachstumsrate und zur

qualitativen Beobachtung der Oberflächenrauigkeit verwendet. Die für diesen Abschnitt relevanten Grundlagen zur optischen in-situ Charakterisierung richten sich nach den Ausführungen in [37].

Trifft Licht der Wellenlänge λ auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien, bei der sich der Brechungsindex ändert, wird es entsprechend den Fresnelschen Gleichungen reflektiert und transmittiert [38]. Die komplexe Reflexionsamplitude r an einer Grenzfläche lautet bei senkrecht einfallendem Licht:

$$r = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad \text{mit } \tilde{n}_j = n_j + i \cdot k_j \in \mathbb{C}, \quad (j = 1,2) \quad (2.3)$$

Die komplexen Brechungsindizes \tilde{n}_1 und \tilde{n}_2 unterliegen der Dispersion, d.h. sie sind abhängig von der Wellenlänge λ . Dies gilt damit auch für die (reellen) Brechungsindizes n_1 und n_2 und die Extinktionskoeffizienten k_1 und k_2 . Die Reflexion R ergibt sich aus der komplexen Reflexionsamplitude:

$$R = r \cdot r^* = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad (2.4)$$

Bei der Epitaxie einer Schicht auf einem Substrat liegt mit der darüber liegenden Wachstumsumgebung (z.B. Prozessgas Wasserstoff) ein System aus drei Medien vor (Abbildung 2.4). Das einfallende Licht mit Intensität $I_{\text{einfallend}}$ wird an der Oberfläche der Epitaxieschicht einerseits reflektiert und andererseits in diese transmittiert. Innerhalb dieser Schicht findet mehrfach die Reflexion und Transmission an ihren beiden Grenzflächen statt. Die Lichtstrahlen, die das Schichtsystem in Richtung Wachstumsumgebung wieder verlassen weisen eine Phasendifferenz zu den an der Wachstumsoberfläche reflektierten Lichtstrahlen

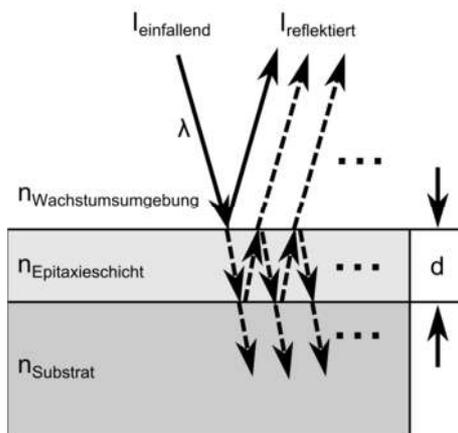


Abbildung 2.4: Schematischer Strahlengang bei der Reflexionsmessung an einem System aus drei Medien bestehend aus Wachstumsumgebung, Epitaxieschicht und Substrat. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Brechungsindizes n wird das einfallende Licht $I_{\text{einfallend}}$ an den Grenzflächen (mehrfach) reflektiert und transmittiert. Die Interferenz aller reflektierten Lichtstrahlen $I_{\text{reflektiert}}$ wird bei der in-situ Reflexionsmessung detektiert und entspricht dem Verhältnis $I_{\text{reflektiert}} / I_{\text{einfallend}}$.

auf. Die Superposition dieser Teilstrahlen führt zur reflektierten Intensität $I_{\text{reflektiert}}$. Die Reflexion R entspricht dem Quotienten der Intensitäten $I_{\text{reflektiert}}/I_{\text{einfallend}}$.

Die Dicke d der Epitaxieschicht nimmt während dem Kristallwachstum zu. Dadurch verlängert sich der optische Weg, den das Licht in der Schicht zurücklegt. Die Phasendifferenz und damit die Interferenz der beiden Lichtstrahlen, die an der Wachstumsoberfläche und der darunterliegenden Grenzfläche reflektiert werden, verändern sich. Es entsteht eine so genannte Fabry-Perot-Oszillation. konstruktive (destruktive) Interferenz der beiden Lichtstrahlen führt zu maximaler (minimaler) Reflexion. Die konstruktive (destruktive) Überlagerung findet statt, wenn der zusätzliche optische Weg durch die Epitaxieschicht einem geradzahligen (ungeradzahligen) Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht:

$$n_{\text{Epitaxieschicht}} \cdot d = m \cdot \lambda/2 \quad \rightarrow \text{konstruktiv, } R \text{ maximal}$$

$$n_{\text{Epitaxieschicht}} \cdot d = (1/2 + m) \cdot \lambda/2 \quad \rightarrow \text{destruktiv, } R \text{ minimal} \quad (2.5)$$

$$m \in \mathbb{N}$$

In Abbildung 2.5(a) ist beispielhaft der zeitliche Reflexionsverlauf der in-situ Messung während dem Wachstum einer AlGaInP/GaInP/AlGaInP-Doppelheterostruktur auf GaAs-Substrat gezeigt. Die Messung erfolgt bei den Wellenlängen 633 nm und 950 nm. Zusätzlich ist der zeitliche Verlauf der Oberflächentemperatur im Bereich von 580°C aufgetragen. Die in Abbildung 2.5(b) gezeigte Doppelheterostruktur wurde im Rahmen dieser Arbeit auf verschiedenen Pufferstrukturen hergestellt, um die Photolumineszenzintensität der GaInP-Absorberschichten zu vergleichen (siehe Abschnitt 2.5.3).

Die Brechungsindizes von GaAs-Puffer und GaAs-Substrat sind gleich. Ohne die Änderung des Brechungsindex bleibt die Reflexion während des GaAs-Wachstums konstant. Durch die Dispersion von Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k nimmt die Reflexion bei 633 nm und 950 nm unterschiedliche Werte an (Gleichung (2.4)).

Das Wachstum der AlGaInP-Schicht führt eine zusätzliche Grenzfläche unter Veränderung des Brechungsindex ein, so dass eine Fabry-Perot-Oszillation einsetzt. Analog passiert dies beim Wachstum der GaInP-Absorberschicht, dessen

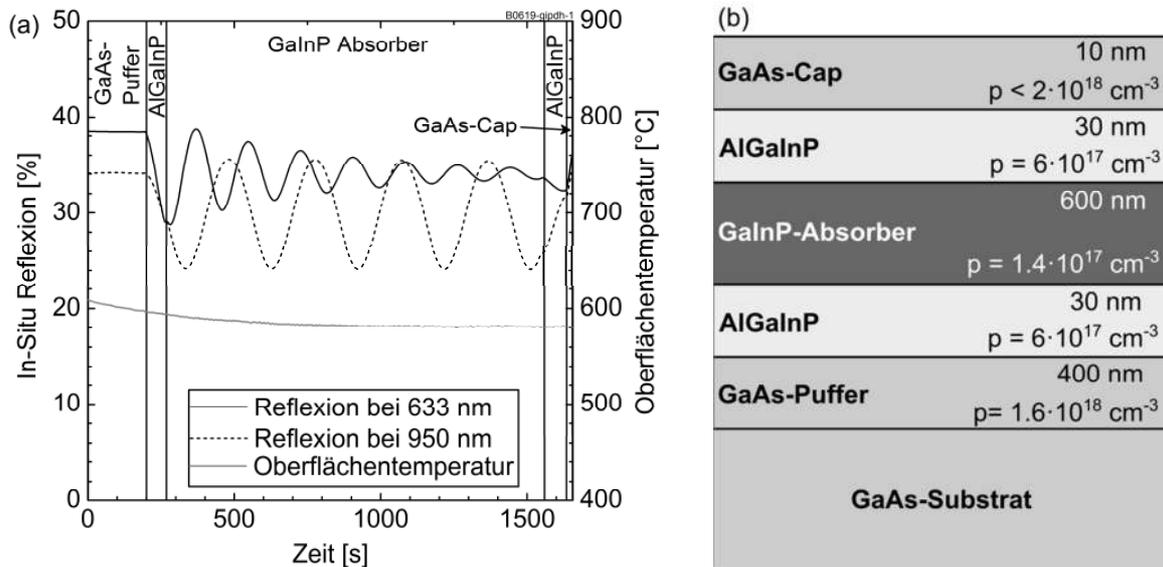


Abbildung 2.5: (a) Zeitlich aufgelöste optische in-situ Messung der Reflexion bei 633 nm und 950 nm und der bei 950 nm pyrometrisch gemessenen Oberflächentemperatur während des Wachstums einer AlGaInP/GaInP/AlGaInP-Doppelheterostruktur auf GaAs-Substrat. (b) Schematischer Schichtaufbau der AlGaInP/GaInP/AlGaInP-Doppelheterostruktur, die in dieser Arbeit zur Untersuchung der Photolumineszenz an $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ diente.

Dicke d mit dem Kristallwachstum zunimmt. Die Periode der Fabry-Perot-Oszillation ist der Abstand benachbarter Minima bzw. Maxima. Bei konstanter Wachstumsrate $R_g = d/t$ entspricht die Periodendauer T_{FP} der Zeit t , in der eine Schicht der Dicke $d = \lambda/(2n)$ gewachsen ist. Die Wachstumsrate lässt sich somit aus dieser Periode abschätzen:

$$R_g = \frac{\lambda}{2 \cdot n_{\text{Epitaxieschicht}} \cdot T_{FP}} \quad (2.6)$$

Für die vorliegende GaInP-Absorberschicht betragen bei 633 nm Wellenlänge die Periodendauer $T_{FP} = 180 \text{ s}$ und der Brechungsindex⁴ $n_{\text{GaInP}}(580^\circ\text{C}, 633 \text{ nm}) = 3.70$. Dies ergibt eine Wachstumsrate $R_g = 0.475 \text{ nm/s}$ und eine GaInP-Schichtdicke von 610 nm.

⁴ Der Brechungsindex wurde der Materialdatenbank der Firma LayTec entnommen.

Bei der Propagation innerhalb eines Mediums wird ein Teil des Lichtes mit der anfänglichen Intensität I_0 absorbiert. Die Lichtintensität $I(z)$ nimmt exponentiell mit der Eindringtiefe z und dem Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ ab [38]:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot z} \quad \text{mit } \alpha(\lambda) = 4\pi k/\lambda \quad (2.7)$$

Das in die Epitaxieschicht eindringende Licht verliert durch die Absorption mit zunehmender Schichtdicke an Intensität. Der Beitrag dieses Lichtes an der reflektierten Intensität $I_{reflektiert}$ nimmt ab, so dass die Amplitude der Fabry-Perot-Oszillation abklingt. Die direkte Bandlücke des Ga_{0.50}In_{0.50}P-Absorbers liegt bei etwa 654 nm. Licht mit 633 nm Wellenlänge wird daher absorbiert und die Amplitude der Fabry-Perot-Oszillation nimmt ab wie am Beispiel des Wachstums in Abbildung 2.5(a) zu sehen ist. Im Gegensatz dazu findet keine Absorption bei 950 nm Wellenlänge statt und die Amplitude der Fabry-Perot-Oszillation bleibt konstant.

Das Reflexionsniveau, um das die Fabry-Perot-Oszillation stattfindet, lässt Rückschlüsse auf die Oberflächenrauigkeit der gewachsenen Probe zu. Eine vollständig spiegelnde Oberfläche sorgt für maximale Reflexion nach Gleichung (2.4). An einer Oberfläche, deren Rauigkeit während des Wachstums zunimmt, wird ein Teil des einfallenden Lichtes gestreut und geht dem Reflexionssignal verloren. Durch diese Streuverluste lässt sich anhand der Abnahme des Reflexionsniveaus, um das die Fabry-Perot-Oszillation schwingt, eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit beobachten [37, 39]. Die Empfindlichkeit der Reflexionssignale auf die Oberflächenrauigkeit ist für 633 nm größer als für 950 nm.

2.3 Hochauflösende Röntgenbeugung an Epitaxieschichten auf Si

2.3.1 Röntgenbeugung an Einkristallen

Kristallgitter und Substrate

Die Kristallstruktur der in dieser Arbeit verwendeten Substratmaterialien und der mittels Kristallwachstum hergestellten III-V-Epitaxieschichten sind allesamt Diamant- oder Zinkblendestrukturen. Beide Kristallstrukturen haben ein kubisch flächenzentriertes Gitter und eine zweiatomige Basis mit jeweils einem Atom am

Ursprung $(0,0,0)$ und bei $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) a$. Die Kantenlänge der Einheitszelle entspricht der Gitterkonstante a .

Si und Ge besitzen eine Diamantstruktur, bei der beide Atome der Basis vom gleichen Gruppe-IV-Element sind. Die binären III-V-Halbleiter besitzen die Zinkblendestruktur, in der die Basis aus zwei unterschiedlichen Atomen besteht.

Im Falle von binären III-V-Halbleitern, wie GaP oder GaAs, ist das eine Atom ein Gruppe-III- und das andere ein Gruppe-V-Element. Abbildung 2.6 zeigt die Einheitszellen von Si und GaP als Vertreter von Diamant- und Zinkblendestruktur. Im Falle von ternären III-V-Halbleitern, wie $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ teilen sich As und P Atome die Gruppe-V-Gitterplätze. As bzw. P nehmen dabei einen Anteil x bzw. $(1 - x)$ aller Gruppe-V-Atome ein. Dies gilt analog für die Aufteilung der Gruppe-III-Gitterplätze in ternären III-V-Halbleitern wie $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$.

Zur Bezeichnung von Richtungen und Netzebenen in einem Kristall werden die drei ganzzahligen Millerschen Indizes verwendet. Die $[uvw]$ -Richtung entspricht einem Vektor $\vec{r} = u \cdot \vec{a}_1 + v \cdot \vec{a}_2 + w \cdot \vec{a}_3$ mit den Basisvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 , welche die Einheitszelle aufspannen. Die Basisvektoren im Falle des kubisch flächenzentrierten Gitters von GaP in Abbildung 2.6(b) sind $\vec{a}_1 = a_{\text{GaP}} \cdot (1,0,0)$, $\vec{a}_2 = a_{\text{GaP}} \cdot (0,1,0)$ und $\vec{a}_3 = a_{\text{GaP}} \cdot (0,0,1)$. Eine Netzebene (hkl) entspricht einer Ebene, welche die Koordinatenachsen an den Punkten $(1/h, 1/k, 1/l)$ schneidet⁵. In der Regel beschreibt diese (hkl) -Ebene eine Schar paralleler Netzebenen. Der Vektor $[hkl]$ steht als Flächennormale senkrecht auf der (hkl) -Ebene. Abbil-

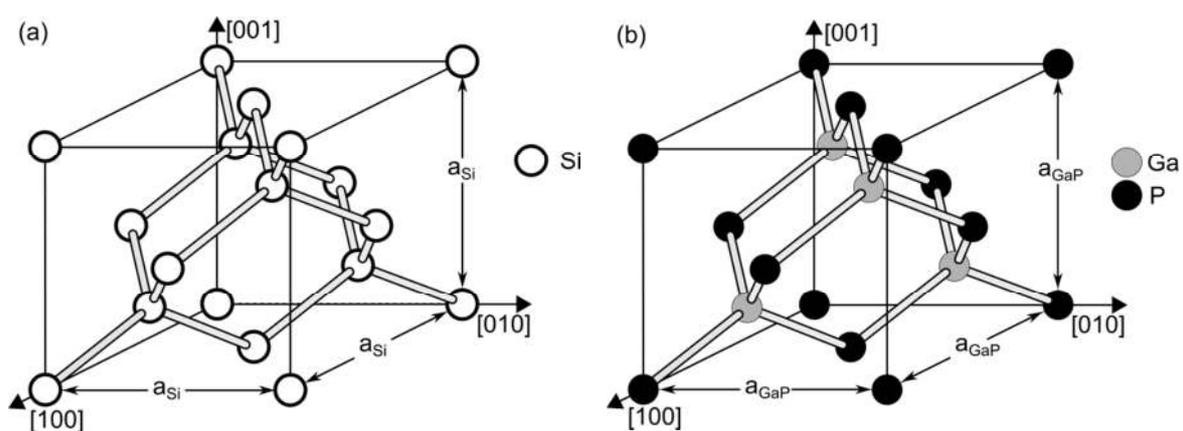


Abbildung 2.6: (a) Diamantstruktur: Einheitszelle von Si mit Gitterkonstante a_{Si} . (b) Zinkblendestruktur: Einheitszelle von GaP mit Gitterkonstante a_{GaP} .

⁵ Ist h , k oder l gleich Null ist der Kehrwert nicht definiert. In diesem Fall gibt es keinen Schnittpunkt und die Ebene verläuft parallel zu der entsprechenden Koordinatenachse.

Abbildung 2.7 zeigt beispielhaft die (110) -, $(1-10)$ - und (111) -Ebenen in einer GaP-Einheitszelle. Aus Symmetriegründen äquivalente Richtungen bzw. Netzebenen werden mit spitzen Klammern $\langle uvw \rangle$ bzw. geschweiften Klammern $\{hkl\}$ zusammengefasst. Beispielsweise bezeichnet $\{001\}$ die Oberflächen des kubischen Kristallgitters (100) , (010) , (001) , (-100) , $(0-10)$ und $(00-1)$, die alle äquivalent zueinander sind.

Zur Anschauung der Kristallebenen eines kubischen Kristalls verwendet man häufig einen Würfel mit abgeflachten Kanten und Ecken. Seine Oberflächen werden einigen wichtigen Kristallebenen zugeordnet (Abbildung 2.8(a)).

In dieser Arbeit wurden Substrate mit einer Fehlorientierung der (001) -Kristallobersfläche nach einer der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen verwendet. Diese Fehlorientierung der Kristallobersfläche ist schematisch in Abbildung 2.8(b) am Beispiel eines kubischen Kristalls in der $(1-10)$ -Ebene gezeigt. Die Flächennormale der Substratoberfläche wird um den Winkel β von der $[001]$ -Flächennormale der (001) -Kristallobersfläche weggekippt. Die Richtung der Fehlorientierung wird durch eine benachbarte Ebene spezifiziert, wie beispielsweise der (111) -Ebene in Abbildung 2.8(b).

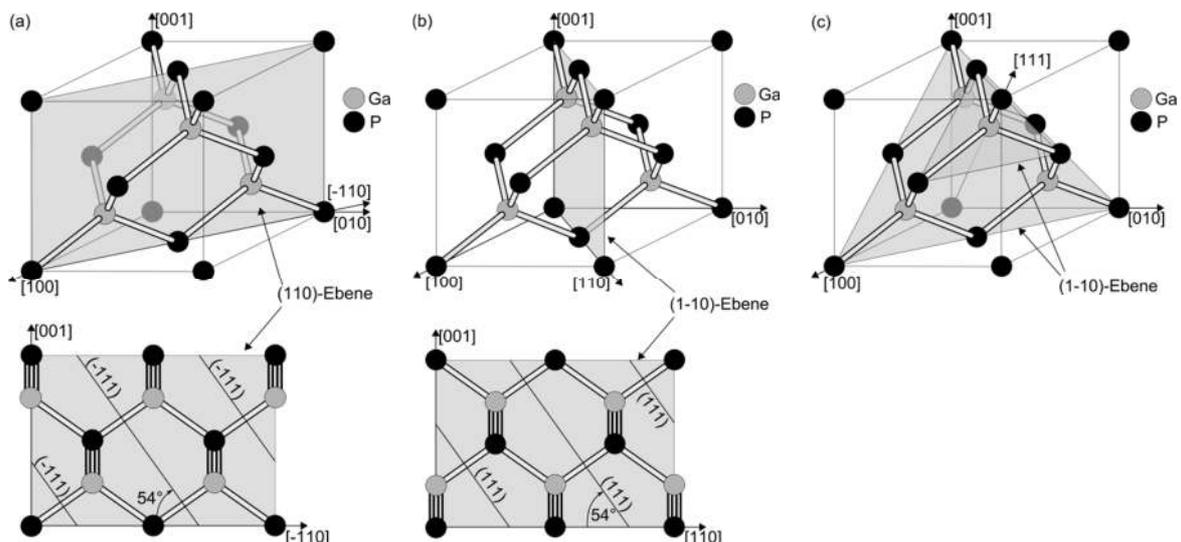


Abbildung 2.7: GaP-Einheitszelle mit der speziellen Betrachtung der (110) -, $(1-10)$ - und (111) -Netzebenen. Die Kantenlänge der Einheitszelle entspricht der Gitterkonstante von GaP. Die dicken, vertikal verlaufenden Verbindungen zwischen den Gitteratomen deuten an, dass zwei Bindungen durch die Projektion hintereinanderliegenden.

Ein Si-Substrat mit (001)-Substratoberfläche und exakter Orientierung, d.h. ohne Fehlorientierung, hat eine vierzählige Symmetrie bzgl. der Rotation um die [001]-Kristallrichtung. Die Fehlorientierung der (001)-Ebene in eine der vier nächstliegenden $\langle 111 \rangle$ -Richtungen ist äquivalent. Mit der Einführung einer Substratfehlorientierung und damit der Spezifikation einer bestimmten $\langle 111 \rangle$ -Richtung für die Fehlorientierung wird diese Symmetrie aufgehoben. Es

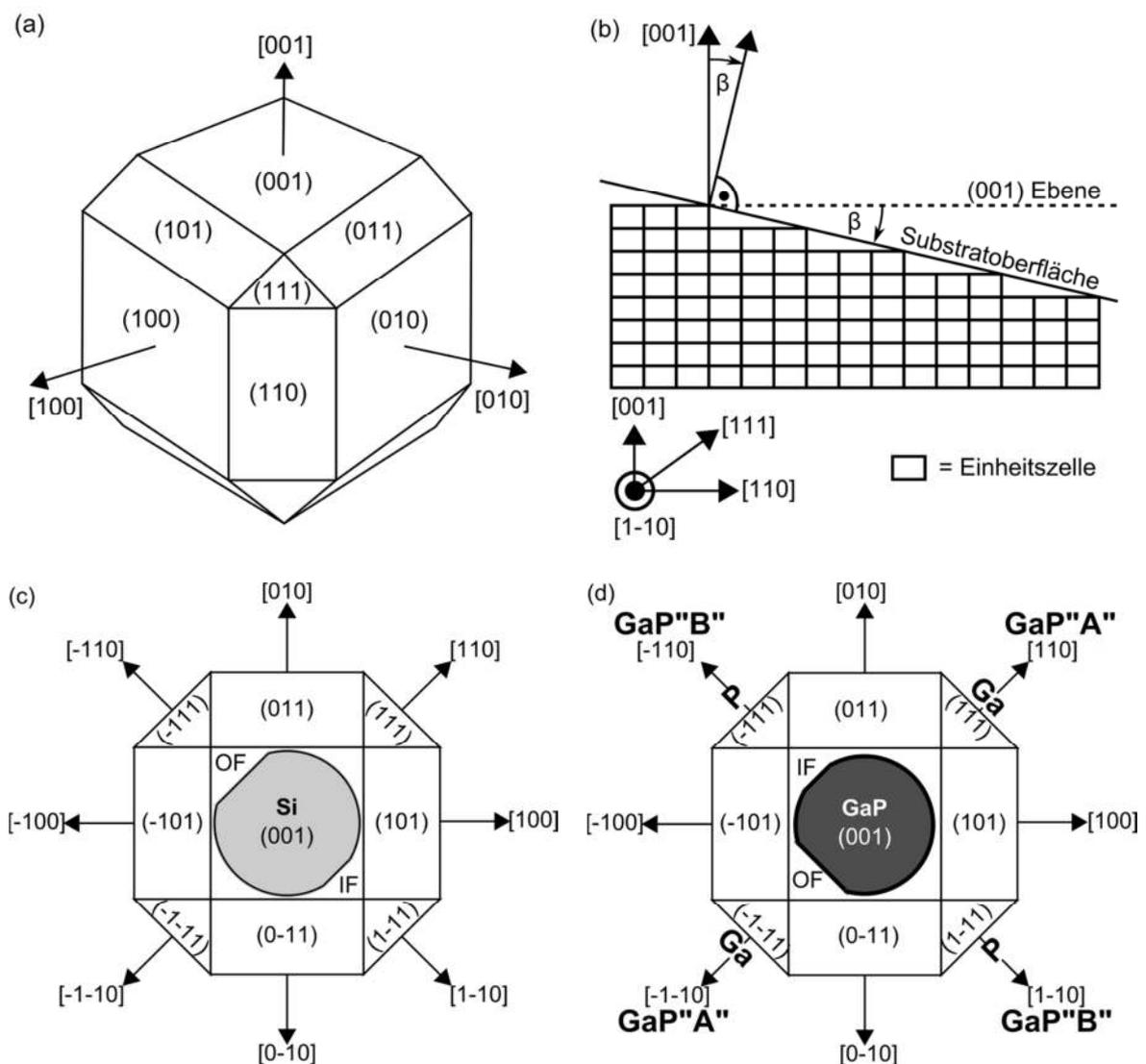


Abbildung 2.8: (a) Kristallebenen und -richtungen eines kubischen Kristalls lassen sich an einem Würfel mit abgeflachten Kanten und Ecken darstellen. (b) Schematische Darstellung der Fehlorientierung einer Substratoberfläche. Die Flächennormale der Substratoberfläche wird um den Winkel β von der [001]-Flächennormale der (001)-Kristallebene in die Richtung der [111]-Richtung fehlorientiert. (c) und (d) Definition der Kristallrichtungen und -ebenen der in dieser Arbeit verwendeten Si- und GaP-Substrate in Bezug auf die Position ihres Orientation Flats (OF) und Identification Flats (IF). Die Kristallrichtungen wurden anhand der Richtung der Substratfehlorientierung festgelegt.

entstehen Stufen an der Substratoberfläche, deren Kanten senkrecht zur Fehlorientierungsrichtung laufen. Gleichzeitig sind Stufenhöhe und -länge – außer bei $\beta = 45^\circ$ – nicht identisch. Als Folge sind bei der Festlegung der Fehlorientierung z.B. nach [111] alle Richtungen im Si-Kristall eindeutig festgelegt.

Für binäre polare III-V-Halbleiter wie GaP hat die (001)-Oberfläche nur eine zweizählige Symmetrie bzgl. der Rotation um die [001]-Kristallrichtung. Diese Symmetrie wird bei einer Fehlorientierung ebenfalls aufgehoben. Findet sie zu einer nächstgelegenen $\langle 111 \rangle$ -Richtung statt, bei der die zugehörige {111}-Ebene mit einem Gruppe-III-Atom terminiert ist, spricht man von einer Fehlorientierung in Richtung "A". Bei einem Abschluss der entsprechenden {111}-Ebene mit einem Gruppe-V-Atom entspricht dies eine Fehlorientierung in Richtung "B". Für den GaP-Kristall in Abbildung 2.7(b) entspricht die Fehlorientierung nach [111] bzw. [-111] einer Fehlorientierung in Richtung "A" bzw. "B".

Die in dieser Arbeit verwendeten Si-Substrate haben eine Fehlorientierung der (001)-Oberfläche um 2° bzw. 6° nach [111]. Die GaP-Substrate weisen eine Fehlorientierung der (001)-Oberfläche um 2° bzw. 6° nach [111]A auf. Die Auswahl der GaP-Substrate wurde mit einer Fehlorientierung nach [111]A so getroffen, dass die GaP-Oberfläche derjenigen der GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substrat entspricht (siehe auch Abschnitt 3.3). Die Fehlorientierungsrichtungen lassen sich anhand der Positionen der Flats der Substrate eindeutig zuordnen. Eine zusammenfassende Übersicht über die verwendeten Substrate mit den Kristallorientierungen bzgl. ihrer Flats zeigen Abbildung 2.8(c) und (d).

Röntgenbeugung und reziproke Gitterkarten

Die Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an kristallinen Strukturen. Röntgenbeugungsmessungen geben Auskunft über wichtige Materialeigenschaften wie den Grad der Kristallperfektion, die Form der Einheitszelle, das Vorliegen von Defekten, Schichtverkipnungen und Verzerrungszuständen in kristallinen Halbleiterstrukturen. Die folgenden Ausführungen orientieren sich an den Darstellungen in [40-42].

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit einem hochauflösenden Panalytical X'Pert Epitaxy Röntgendiffraktometer durchgeführt. Der

Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 2.9 dargestellt. Die primäre Röntgenstrahlung durchläuft einen Vierkristall Bartels Monochromators mit Reflexionen an den (220)-Ebenen eines Ge-Kristalls. Der Monochromator dient gleichzeitig als Kollimator zur Bereitstellung eines parallelen Strahlenbündels mit einer Wellenlänge von $\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1.54056 \text{ \AA}$. Eine hohe Winkelauflösung von 12 Bogensekunden für die Messung der reziproken Gitterkarten wird mit einem zusätzlichen Ge-Analysatorkristall vor dem Detektor erreicht.

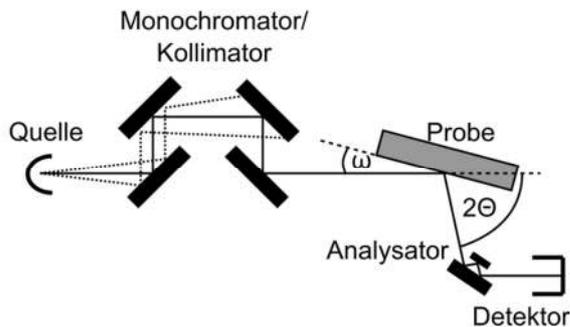


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Röntgendiffraktometers. Der Einfallswinkel ω liegt zwischen einfallendem Röntgenstrahl und der (001)-Netzebene des Substratkristalls. Zur Erfüllung der Bragg-Bedingung wird der Detektor (inkl. Analysator) beim doppelten Bragg-Winkel 2θ positioniert.

Zwischen einfallendem Röntgenstrahl und der (001)-Netzebene des Substrates liegt der Winkel ω . Bei der Ausrichtung des Substrates auf den Beugungsreflex der zu untersuchenden Netzebene gilt $\omega = \theta - \omega_{\text{offset}}$. Der Winkel ω_{offset} ist dabei als Winkel zwischen (001)-Ebene und zu untersuchender Netzebene definiert. Die Winkelposition des Detektors wird in Bezug auf die Verlängerung des einfallenden Röntgenstrahls angegeben. Bei Erfüllung der Bragg-Bedingung (Gleichung (2.13)) entspricht die Winkelposition des Detektors dem doppelten Bragg-Winkel 2θ .

Die Positionen aller Atome eines Einkristalls werden mit dem Gittervektor \vec{R} als Linearkombination der Basisvektoren des Gitters \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 beschrieben:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad \text{mit } n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{N} \quad (2.8)$$

Diesem Gitter im Ortsraum ist ein reziprokes Gitter mit Basisvektoren \vec{g}_1 , \vec{g}_2 und \vec{g}_3 gegenübergestellt. Die Gitterpunkte im reziproken Raum werden anhand des Vektors \vec{G}_{hkl} mit den Millerschen Indizes h , k und l ausgedrückt:

$$\vec{G}_{hkl} = h \vec{g}_1 + k \vec{g}_2 + l \vec{g}_3 \quad \text{mit } h, k, l \in \mathbb{N} \quad (2.9)$$

Für den Zusammenhang zwischen den Basisvektoren der beiden Räume gilt:

$$\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad \text{mit } i, j \in \{1, 2, 3\} \quad (2.10)$$

Der einfallende Röntgenstrahl mit Wellenvektor \vec{k}_{in} wird an den Elektronenhüllen der Gitteratome gestreut. Der resultierende Wellenvektor der gestreuten Röntgenstrahlung wird mit \vec{k}_{out} bezeichnet. Ein Beugungsreflex tritt auf, wenn die Differenz der Wellenvektoren von gestreuter und einfallender Röntgenstrahlung einem reziproken Gittervektor \vec{G}_{hkl} entspricht. Diese Streubedingung ist als Laue-Bedingung bekannt und lautet:

$$\vec{G}_{hkl} = \vec{k}_{out} - \vec{k}_{in} \quad (2.11)$$

Zur Veranschaulichung der Streubedingung eignet sich die Konstruktion der Ewaldkugel im reziproken Raum (Abbildung 2.10(a)). Der Mittelpunkt der Ewaldkugel liegt auf dem Ursprung des Wellenvektors k_{in} , dessen Spitze auf die Position eines Gitterpunktes zeigt. Im Fall elastischer Streuung ist der Radius $|\vec{k}_{in}| = |\vec{k}_{out}| = 2\pi/\lambda$. Die Laue-Bedingung ist erfüllt, wenn ein reziproker Gitterpunkt auf der Ewaldkugel liegt. Der reziproke Gittervektor $\vec{G}_{hkl} = \vec{k}_{out} - \vec{k}_{in}$ erfüllt in dieser Abbildung die Laue-Bedingung. Er steht senkrecht auf der Netzebenen-schar mit den Millerschen Indizes (hkl). Der Netzebenenabstand beträgt $d_{hkl} = 2\pi/|\vec{G}_{hkl}|$. Im Fall einer orthorhombischen Einheitszelle lässt sich d_{hkl} aus den Gitterkonstanten $a_x \neq a_y \neq a_z$ berechnen. Die Verwendung der Gleichungen (2.8)-(2.10) ergibt:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} = \left(\left(\frac{h^2}{a_x^2} \right) + \left(\frac{k^2}{a_y^2} \right) + \left(\frac{l^2}{a_z^2} \right) \right)^{-1/2} \quad (2.12)$$

Alternativ zur Laue-Bedingung im reziproken Raum lässt sich die Bragg-Bedingung im Ortsraum ableiten, die ebenfalls das Zustandekommen eines Beugungsreflexes beschreibt (Abbildung 2.10(b)). Die einfallende Röntgenstrahlung schließt mit der (hkl)-Ebene den Winkel θ ein. Aus dem Betrag des reziproken Gittervektors $|\vec{G}_{hkl}| = 2|\vec{k}_{in}|\sin\theta$ erhält man die Bragg-Bedingung:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \text{mit } \lambda = \lambda_{in} = \lambda_{out} \quad (2.13)$$

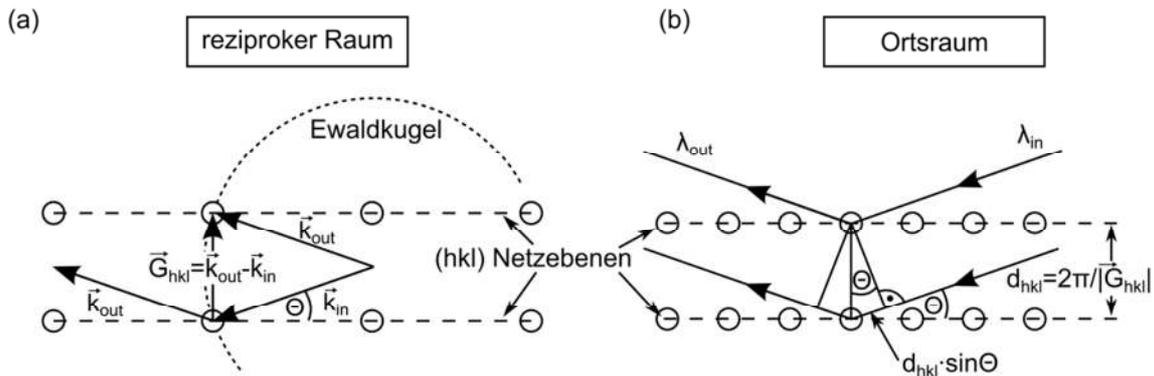


Abbildung 2.10: Gegenüberstellung von Laue-Bedingung im reziproken (a) und Bragg-Bedingung im Ortsraum (b). Beide beschreiben die Erfüllung der Streubedingung, die für das Zustandekommen eines Reflexes bei der Röntgenbeugung notwendig ist.

Die einfallende Röntgenstrahlung λ_{in} wird an den (hkl)-Ebenen reflektiert. Ein Beugungsreflex tritt bei konstruktiver Interferenz der reflektierten Teilstrahlen auf, d.h. wenn der Gangunterschied $2d_{hkl} \sin\theta$ zwischen beiden Strahlen der Wellenlänge entspricht.

Abbildung 2.11 zeigt konkret die Erfüllung der Bragg-Bedingung bei einer Beugung der Röntgenstrahlen an den (004)- und (224)-Netzebenen eines GaP-Kristalls⁶. Man spricht auch von den (004)- und (224)-Beugungsreflexen. Der Kristall ist in Bezug auf die einfallende Röntgenstrahlung entlang der [110]-Richtung orientiert.

Der Abstand der (004)-Netzebenen beim (004)-Beugungsreflex beträgt $d_{004} = a_{[001]}/4$. Der (004)-Beugungsreflex zählt zu den symmetrischen Reflexen, weil die (004)-Netzebene parallel zur (001)-Netzebene verläuft. Man erhält daher aus diesem Beugungsreflex nur Auskunft über die Gitterkonstante $a_{[001]}$ senkrecht zur (001)-Ebene. Im Falle des symmetrischen (004)-Beugungsreflexes ist $\omega_{offset} = 0$ und damit $\omega = \theta$.

Die (224)-Ebene ist nicht parallel zur (001)-Ebene, weshalb man den (224)-Beugungsreflex als asymmetrisch bezeichnet. Damit ist ω_{offset} mit 35.26° von Null verschieden. Der Abstand zwischen den (224)-Ebenen d_{224} setzt sich über $(d_{224})^2 = (a_{[001]}/4)^2 + (a_{[110]}/4)^2$ aus jeweils einem Anteil senkrecht und parallel zur (001)-Ebene zusammen. Der (224)-Beugungsreflex enthält somit

⁶ Für die analoge Betrachtung eines Si-Kristalls sind Ga- und P-Atome durch Si zu ersetzen.

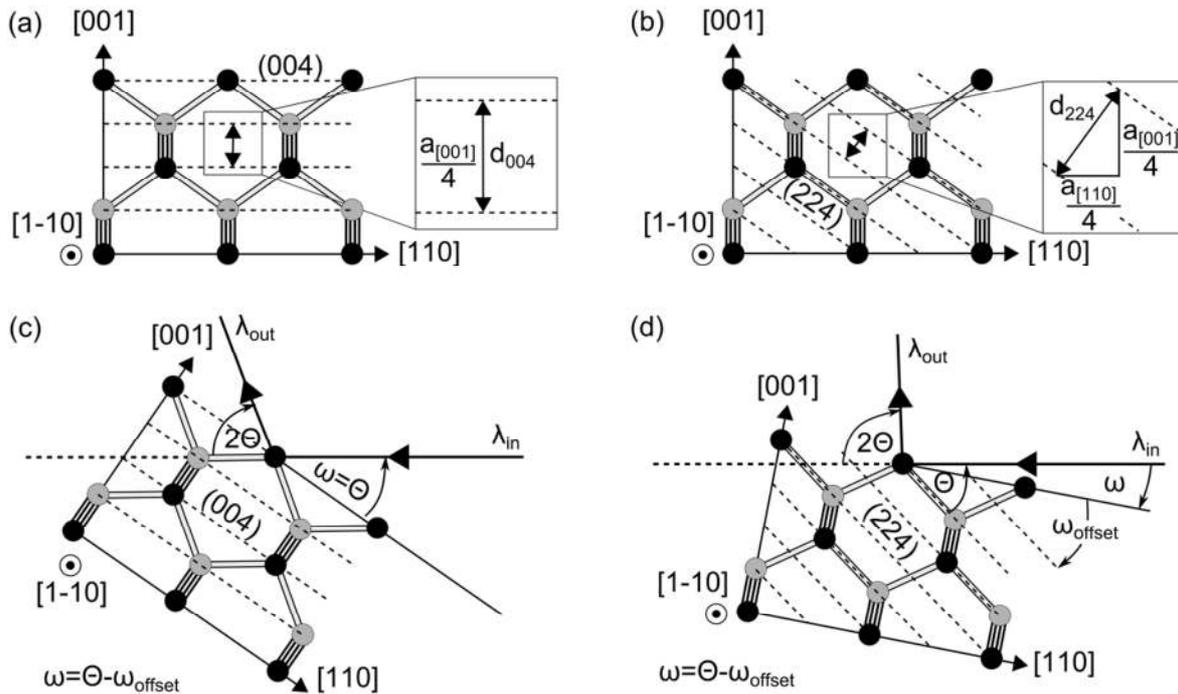


Abbildung 2.11: (a) und (b) zeigen den GaP-Kristall in einer Projektion der (1-10)-Ebene mit den (004)- und (224)-Netzebenen. (c) und (d) illustrieren die Orientierung des GaP-Kristalls in Bezug auf den einfallenden Röntgenstrahl λ_{in} bei erfüllter Bragg-Bedingung mit Bragg-Winkel θ für die Beugung an den (004)- und (224)-Netzebenen. Der Winkel ω_{offset} beträgt 0° bzw. 35.26° für den (004)- bzw. (224)-Beugungsreflex. Der Kristall ist in Bezug auf die einfallende Röntgenstrahlung entlang der [110]-Richtung orientiert.

Informationen über die out-of-plane und in-plane⁷ Gitterkonstanten $a_{[001]}$ und $a_{[110]}$. Analog zum (224)-Beugungsreflex erhält man aus (224)-, (-224)- und (-2-24)-Beugungsreflexen die in-plane Gitterkonstanten $a_{[110]}$, $a_{[-110]}$ und $a_{[1-10]}$. Die Berechnung der in-plane und out-of-plane Gitterkonstanten mittels reziproker Gitterkarten wird im nachfolgenden Abschnitt 2.3.2 durchgeführt.

Eine reziproke Gitterkarte (engl. reciprocal space map, RSM) entspricht der Abbildung der Intensitätsverteilung der gebeugten Röntgenstrahlung in einem bestimmten Bereich des reziproken Raumes. Abbildung 2.12 zeigt die Projektion des reziproken Raumes mit den reziproken Gitterpunkten eines GaP-Kristalls in der Ebene, die von den [001]- und [110]-Richtungen aufgespannt wird. Der äußere Halbkreis mit Radius $4\pi/\lambda$ umschließt den Bereich, der maximal bei

⁷ Die Adjektive in-plane bzw. out-of-plane bezeichnen die Komponenten einer Größe, z.B. Gitterkonstante, parallel bzw. senkrecht zur (001)-Netzebene.

Abbildung 2.13 zeigt beispielhaft RSMs, die um vier verschiedene Beugungsmaxima eines Si-Substrates mit einer $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur aufgenommen wurden. Die insgesamt vier RSMs wurden um die (004)- und (224)-Reflexe entlang der [110]-Richtung und die (004)- und (2-24) Reflexe entlang der [1-10]-Richtung durchgeführt. Jede der insgesamt neun Schichten des Schichtstapels erzeugt einen eigenen Intensitätspeak. Aus ihrer Lage lassen sich unter anderem die Gitterkonstante, die Materialzusammensetzung, der Verzerrungszustand und der Relaxationsgrad der jeweiligen Schicht extrahieren.

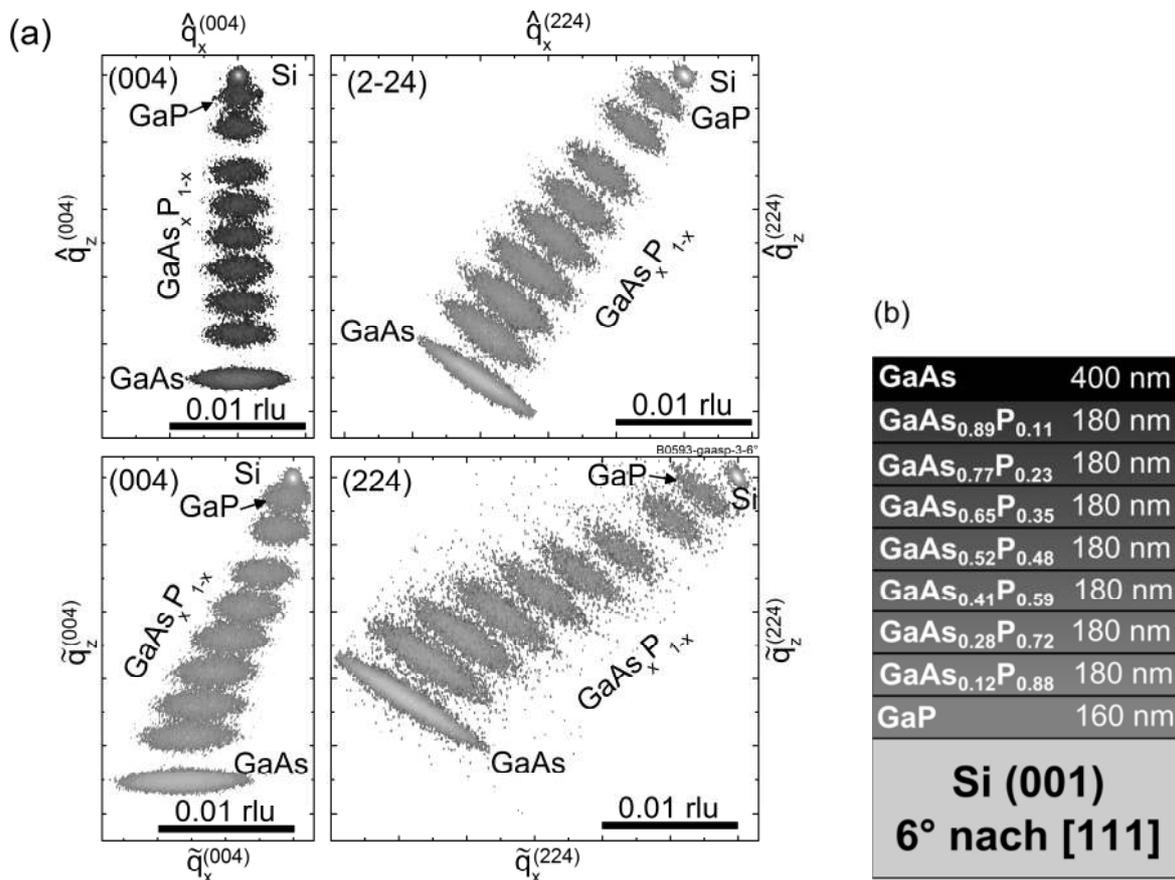


Abbildung 2.13: (a) (004)- und (224)-RSMs der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur auf Si-Substrat mit einer Fehlorientierung um 6° nach [111], die in (b) dargestellt ist (B0593-gaasp-3-6°). Die Messungen wurden einmal durchgeführt, um die (004)- und (224)-Substratbeugungsreflexe entlang der [1-10]-Richtung (obere Zeile: (004)- und (2-24) RSMs, die Koordinaten sind mit einem Dach gekennzeichnet $\hat{}$) und entlang der [110]-Richtung (untere Zeile: (004)- und (224)-RSMs, die Koordinaten sind mit einer Schlange gekennzeichnet $\tilde{}$).

Die Positionen der Beugungsmaxima von Substrat und Epitaxieschichten lassen sich anhand der Komponenten der zugehörigen \vec{k} -Vektoren beschreiben. Die Komponenten (k_x, k_z) erhält man aus den gemessenen Winkeln ω und 2θ :

$$\begin{aligned} k_x &= 2\pi/\lambda \cdot (\cos(\omega) - \cos(2\theta - \omega)) \\ k_z &= 2\pi/\lambda \cdot (\sin(\omega) + \sin(2\theta - \omega)) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Sie sind jedoch abhängig von der verwendeten Wellenlänge λ . Um die Koordinaten unabhängig von der Längeneinheit anzugeben, werden sie mit einem Faktor $(\lambda/4\pi)$ normiert⁸. Die sich ergebenden reziproken Koordinaten (q_x, q_z) haben die Einheit „rlu“, abgeleitet von reciprocal lattice unit:

$$\begin{aligned} q_x &= 1/2 \cdot (\cos(\omega) - \cos(2\theta - \omega)) \\ q_z &= 1/2 \cdot (\sin(\omega) + \sin(2\theta - \omega)) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die reziproken Koordinaten einer tetragonalen Einheitszelle mit in-plane Gitterkonstante $a_{\parallel} = a_x = a_y$ und out-of-plane Gitterkonstante $a_{\perp} = a_z$ ergeben für die (004)- und (224)-Beugungsreflexe mit (Gleichung (2.12)):

$$\begin{aligned} (004): \quad (q_x^{(004)}, q_z^{(004)}) &= \lambda/2 \cdot (d_{000}^{-1}, d_{004}^{-1}) = (0, 2\lambda a_{\perp}^{-1}) \\ (224): \quad (q_x^{(224)}, q_z^{(224)}) &= \lambda/2 \cdot (d_{220}^{-1}, d_{004}^{-1}) = (\sqrt{2}\lambda a_{\parallel}^{-1}, 2\lambda a_{\perp}^{-1}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Die Koordinaten einer Epitaxieschicht im reziproken Raum hängen stark von ihrem Verzerrungszustand und ihrer Verkippung in Bezug auf das Substrat ab. Abbildung 2.14(a) zeigt schematisch eine partiell kompressiv verzerrte Schicht L auf einem Substrat S mit einer Schichtverkippung um den Winkel γ . Die Abbildung enthält auch die in-plane und out-of-plane Gitterkonstanten von Substrat und Schicht. Abbildung 2.14(b) zeigt schematisch (004)- und (224)-RSMs als Projektionen des reziproken Raums in eine Ebene, die von den [001]- und [110]-Kristallrichtungen aufgespannt sind. Die gemessenen Schichtkoordinaten im reziproken Raum ergeben sich aus einer Kombination von Translation und Rotation ausgehend vom unverspannten und nicht verkippten Zustand der Schicht. Die Translation beschreibt die Zustandsänderung durch eine kompressive Verzerrung der Einheitszelle. Die Rotation um den Koordinatenursprung mit dem Winkel γ resultiert aus einer Verkippung der Schicht in Bezug auf das Substrat.

⁸ Dies ist die Normierung in der Anlagenkonfiguration des vorliegenden Röntgendiffraktometers.

Das Substratmaterial wird als idealer Kristall und damit als nicht verzerrt angenommen. Die Substratkoordinaten dienen daher als Referenzposition im reziproken Raum. Die relativen Schichtkoordinaten in den (004)- und (224)-RSMs lauten dann $\Delta q_i^{(hh4)} = q_{i,L}^{(hh4)} - q_{i,S}^{(hh4)}$ mit $i = x, z$ und $h = 0, 2$.

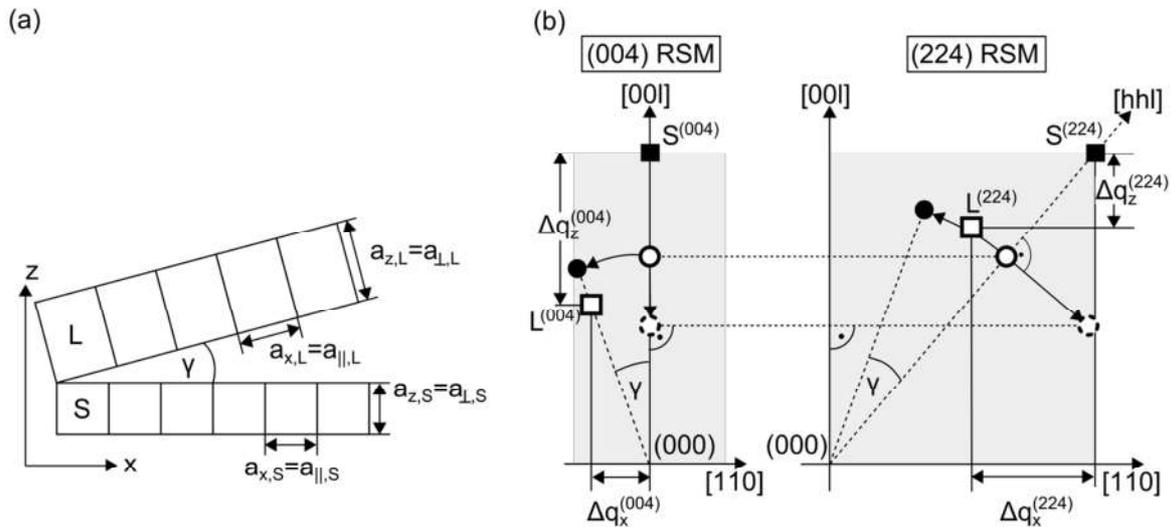


Abbildung 2.14: (a) Schemazeichnung einer partiell kompressiv verzerrten Schicht L, die um den Winkel γ in Bezug auf das Substrat S verkippt ist. Die in-plane (\parallel) und out-of-plane (\perp) Gitterkonstanten beider Schichten sind gekennzeichnet. (b) Schematische Darstellung des reziproken Raums in einer Ebene die von den [001]- und [110]-Kristallrichtungen für (004)- und (224)-RSMs aufgespannt ist. $S^{(004)}$ und $S^{(224)}$ sind die Substratpositionen im reziproken Raum der entsprechenden (004)- und (224)-Beugungsreflexe (■). Die Positionen der unverspannten und nicht verkippten Schicht sind eingezeichnet (○). Kompressive Verspannung der Schicht ($a_L > a_S$) führt zu einer Translation bis hin zum vollständig verzerrten (pseudomorphen) Zustand (⊘). Eine Verkipfung der Schicht verursacht eine Rotation um den Koordinatenursprung mit dem Winkel γ (●). Im allgemeinen Fall einer Kombination aus partieller Verspannung und Schichtverkipfung ergibt sich die tatsächliche Position der Schicht im reziproken Raum $L^{(004)}$ und $L^{(224)}$ (□). Die Schichtkoordinaten werden relativ zu den Substratkoordinaten $\Delta q_x^{(004)}$, $\Delta q_x^{(224)}$, $\Delta q_z^{(004)}$ und $\Delta q_z^{(224)}$ angegeben.

2.3.2 Gitterparameter aus reziproken Gitterkarten

Verkipfung einer Epitaxieschicht

Die Schichtverkipfung (siehe auch Abbildung 2.14(a)) äußert sich in einer relativen Verkipfung der (001)-Ebenen der Epitaxieschicht und des Substrates um den Winkel γ . Die unterschiedliche Orientierung der beiden Kristallgitter wirkt sich auf die Position ihrer (004)-Beugungsreflexe im reziproken Raum aus.

Aus der (004)-RSM lässt sich daher der Verkippungswinkel zwischen den beiden (001)-Ebenen extrahieren (siehe Abbildung 2.14(b)). Für jede einzelne Schicht ergibt sich γ aus folgendem geometrischen Zusammenhang [43]:

$$\tan \gamma = \frac{\Delta q_x^{(004)}}{\frac{2 \cdot \lambda}{a_s} - |\Delta q_z^{(004)}|} \quad (2.17)$$

Eine Koordinatentransformation mit Rotation um den Winkel γ um den Koordinatenursprung eliminiert die Verkippung der Schicht. Übrig bleiben die Schichtkoordinaten, die allein den Verzerrungszustand der Einheitszelle der Schicht beinhalten. Diese Verkippungskorrektur wird auf die gemessenen Koordinaten jeder einzelnen Schicht von sowohl (004)-, als auch (224)-RSMs angewendet:

$$\begin{pmatrix} q_{x,L}^{(hh4)} \\ q_{z,L}^{(hh4)} \end{pmatrix}_{\text{korrigiert}} = \begin{pmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma \\ \sin \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{x,L}^{(hh4)} \\ q_{z,L}^{(hh4)} \end{pmatrix}_{\text{verkippt}} \quad (h = 0, 2) \quad (2.18)$$

Die Schichtverkippungen in RSMs, die entlang orthogonaler $\langle 110 \rangle$ -Richtungen aufgenommen wurden, sind in der Regel verschieden. Ab hier werden daher ausschließlich Schichtkoordinaten mit Verkippungskorrektur verwendet.

Anisotrope elastische Verzerrung, Gitterkonstante und Materialkomposition

Durch die Fehlorientierung zwischen (001)-Kristallobenfläche und Substratobenfläche in eine der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen entsteht eine Asymmetrie auf der Oberbenfläche (Abschnitt 2.3.1). Im Falle einer Fehlorientierung der Si(001)-Oberbenfläche in Richtung der [111]-Richtung verlaufen die [1-10]- und [-110]-Richtungen parallel und die [110]- und [-1-10]-Richtungen senkrecht zu den sich ergebenden Stufenkanten (Abbildung 2.8). Es ist bekannt, dass diese Substratfehlorientierung zu einer anisotropen Relaxation der Epitaxieschicht führen kann [44, 45]. Diese resultiert im besten Fall in einer orthorhombischen Einheitszelle mit unterschiedlichen in-plane Gitterkonstanten parallel und senkrecht zu den Stufenkanten.

Zur Berücksichtigung dieser anisotropen Relaxation der Gitterfehlanspassung werden die (004)- und (224)-RSMs jeweils entlang von zwei zueinander orthogonalen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen gemessen. Bei anisotroper Relaxation ergeben sich für jedes Paar (004)- und (224)-RSMs die gleiche out-of-plane

Gitterkonstante und unterschiedliche in-plane Gitterkonstanten, welche die Geometrie der orthorhombischen Einheitszelle definieren. Zur Verdeutlichung werden Koordinaten und Parameter entlang der [1-10]- und [-110]-Richtung mit einem Dach ($\hat{}$) bzw. entlang der [110]- und [-1-10]-Richtung mit einer Schlange ($\tilde{}$) gekennzeichnet. Koordinaten und Parameter ohne Akzent gelten für beide Kristallrichtungen. Abbildung 2.15 zeigt schematisch eine orthorhombische Einheitszelle einer partiell kompressiv verzerrten Schicht im Vergleich zur Einheitszelle des Substrates.

Die Schichtkoordinaten aus den (004)- und (224)-RSMs werden zur Berechnung der in-plane Gitterkonstanten $a_{L,\parallel}$ entlang [110] und out-of-plane Gitterkonstanten $a_{L,\perp}$ entlang [001] herangezogen (Abschnitt 2.3.1). Die Gitterfehlpassung einer Schicht in Bezug auf das Substrat mit Gitterkonstante a_S wird für die in-plane Gitterkonstante f_{\parallel} und für die out-of-plane Gitterkonstante f_{\perp} folgendermaßen definiert:

$$f_{\parallel} = \frac{a_{L,\parallel} - a_S}{a_S}, \quad f_{\perp} = \frac{a_{L,\perp} - a_S}{a_S} \quad (2.19)$$

In erster Näherung wird eine tetragonale Einheitszelle angenommen. Mit Gleichung (2.16) für den Zusammenhang zwischen den Gitterkonstanten von Substrat und Schicht mit den reziproken Koordinaten erhält man die in-plane und out-of-plane Gitterkonstanten $a_{L,\parallel}$ und $a_{L,\perp}$ der Schicht:

$$a_{L,\parallel} = a_S \cdot \left[1 - \frac{\Delta q_x^{(224)}}{\frac{\sqrt{2}\lambda}{a_S} + \Delta q_x^{(224)}} \right], \quad a_{L,\perp} = a_S \cdot \left[1 - \frac{\Delta q_z^{(004)}}{\frac{2\lambda}{a_S} + \Delta q_z^{(004)}} \right] \quad (2.20)$$

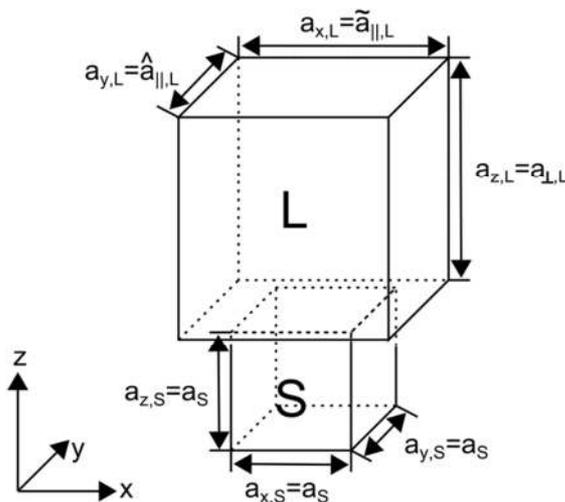


Abbildung 2.15: Orthorhombische Einheitszelle einer partiell kompressiv verzerrten Schicht L auf einem Substrat S. Bei anisotroper Relaxation der Schicht unterscheiden sich die beiden in-plane Gitterkonstanten $\tilde{a}_{\parallel,L}$ und $\hat{a}_{\parallel,L}$. Die Gitterkonstante des Substrates ist a_S .

Schlussendlich kann die relaxierte Gitterkonstante $a_{L,R}$ einer kubischen Einheitszelle, die der orthorhombisch verzerrten Einheitszelle mit den Kantenlängen $\hat{a}_{L,\parallel}$, $\tilde{a}_{L,\parallel}$ und $a_{L,\perp}$ entspricht, hergeleitet werden. Hierfür werden zunächst die Zusammenhänge zwischen den elastischen Verzerrungen, welche die Deformation der Einheitszelle begleiten, untersucht. Die elastischen Verzerrungen in die verschiedenen Richtungen $\hat{\epsilon}_{\parallel}$, $\tilde{\epsilon}_{\parallel}$ und ϵ_{\perp} sind definiert über [35]:

$$\hat{\epsilon}_{\parallel} = \frac{a_{L,R} - \hat{a}_{L,\parallel}}{a_{L,R}}, \quad \tilde{\epsilon}_{\parallel} = \frac{a_{L,R} - \tilde{a}_{L,\parallel}}{a_{L,R}}, \quad \epsilon_{\perp} = \frac{a_{L,R} - a_{L,\perp}}{a_{L,R}} \quad (2.21)$$

Die Elastizitätstheorie für eine homogene Deformation wird durch den Verzerrungstensor in Einsteinscher Summenkonvention folgendermaßen beschrieben [46]

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{Y} \cdot [(1 - \nu)\sigma_{ik} - \nu\sigma_{ll}\delta_{ik}] \quad (i, k = x, y, z) \quad (2.22)$$

mit der Querkontraktionszahl ν , dem Young Modul Y , dem Verspannungstensor σ_{ik} und dem Kronecker Delta δ_{ik} . Für eine anisotrope, homogene und elastische Deformation einer kubischen zu einer orthorhombischen Einheitszelle entlang der x- und y-Achsen (entspricht den in-plane Richtungen) resultiert eine Deformation entlang der z-Achse (entspricht der out-of-plane Richtung). In diesem Fall sind nur die Komponenten σ_{xx} und σ_{yy} von Null verschieden. Die resultierenden von Null verschiedenen Komponenten ϵ_{xx} , ϵ_{yy} und ϵ_{zz} (entsprechend $\hat{\epsilon}_{\parallel}$, $\tilde{\epsilon}_{\parallel}$ und ϵ_{\perp}) des Verzerrungstensors liefern folgende Beziehung:

$$\epsilon_{\perp} = -\frac{\nu}{1 - \nu}(\hat{\epsilon}_{\parallel} + \tilde{\epsilon}_{\parallel}) \quad (2.23)$$

Mit den elastischen Verzerrungen (Gleichungen (2.21)) und Auflösen nach der relaxierten Gitterkonstante $a_{L,R}$ ergibt sich:

$$a_{L,R} = \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \cdot a_{L,\perp} + \frac{\nu}{1 + \nu} \cdot (\hat{a}_{L,\parallel} + \tilde{a}_{L,\parallel}) \quad (2.24)$$

Mit $a_{L,R}$ lässt sich die Materialzusammensetzung von ternären III-V-Halbleitern über die Vegardsche Regel bestimmen [35]. So kann beispielsweise der As-Gehalt x in $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ berechnet werden:

$$x = \frac{a_{\text{GaAsP},R} - a_{\text{GaP}}}{a_{\text{GaAs}} - a_{\text{GaP}}} \quad (2.25)$$

Relaxationsparameter einer Epitaxieschicht

Die Beschreibung des Verzerrungszustandes einer Epitaxieschicht kann neben der elastischen Verzerrung in der (001)-Ebene auch über ihren Relaxationsgrad erfolgen. Die elastischen Verzerrungen $\hat{\epsilon}_{\parallel}$ und $\tilde{\epsilon}_{\parallel}$ aus Gleichung (2.21) sind nur durch die intrinsischen Gitterparameter der jeweiligen Schicht bestimmt. Im Gegensatz dazu definiert sich der Relaxationsparameter R als Quotient der Differenzen von in-plane und relaxierter Gitterkonstante zu einer Referenzgitterkonstante a_{ref} . Er kann auch als das Verhältnis einer „Ist-Gitterkonstantendifferenz“ zu einer „Soll-Gitterkonstantendifferenz“ verstanden werden und ist definiert durch [40]:

$$R = \frac{a_{L,\parallel} - a_{ref}}{a_{L,R} - a_{ref}} \quad (2.26)$$

Die vollständige Relaxation der Schicht resultiert wegen $a_{L,\parallel} = a_{L,R}$ zu $R = 1$. Die kompressive Verzerrung einer Epitaxieschicht mit $a_{L,\parallel} < a_{L,R}$ und $a_{L,R}, a_{L,\parallel} > a_{ref}$ ergibt $0 < R < 1$. Analog gilt $R > 1$ für eine tensile Verzerrung $a_{L,\parallel} > a_{L,R}$ und $a_{L,R}, a_{L,\parallel} < a_{ref}$. Beides entspricht einer partiellen Relaxation ($R \neq 0,1$). Für eine zur Referenz vollständig verzerrte Schicht, die als pseudomorph bezeichnet wird, gilt $a_{L,\parallel} = a_{ref}$ und damit $R = 0$.

In der Regel wird für a_{ref} die Substratgitterkonstante a_S gewählt und so die Relaxation der Schicht bzgl. des Substrates ermittelt. Die Relaxationsparameter \hat{R} und \tilde{R} entlang der orthogonalen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen ergeben:

$$\hat{R} = \frac{\hat{a}_{L,\parallel} - a_S}{a_{L,R} - a_S}, \quad \tilde{R} = \frac{\tilde{a}_{L,\parallel} - a_S}{a_{L,R} - a_S} \quad (2.27)$$

Zusätzliche ist in einem Mehrschichtsystem wie $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen auf Si die Einführung einer Relaxation bzgl. der vorhergehenden Schicht sinnvoll. Parameter der vorhergehenden Schicht werden mit einem Asterisk (*) versehen.

Als Referenzgitterkonstanten werden die in-plane Gitterkonstanten $\tilde{a}_{L,\parallel}^*$ gewählt. Die Relaxationsparameter \hat{R}^* und \tilde{R}^* ergeben analog:

$$\hat{R}^* = \frac{\hat{a}_{L,\parallel} - \tilde{a}_{L,\parallel}^*}{a_{L,R} - \tilde{a}_{L,\parallel}^*}, \quad \tilde{R} = \frac{\tilde{a}_{L,\parallel} - \tilde{a}_{L,\parallel}^*}{a_{L,R} - \tilde{a}_{L,\parallel}^*} \quad (2.28)$$

Elastische in-plane Verzerrung ϵ_{\parallel} und Relaxationen R und R^* bzgl. Substrat und vorhergehender Schicht sind in Abbildung 2.16 für ein Zweischichtsystem auf einem Substrat S dargestellt. Die Abbildung zeigt verschiedene

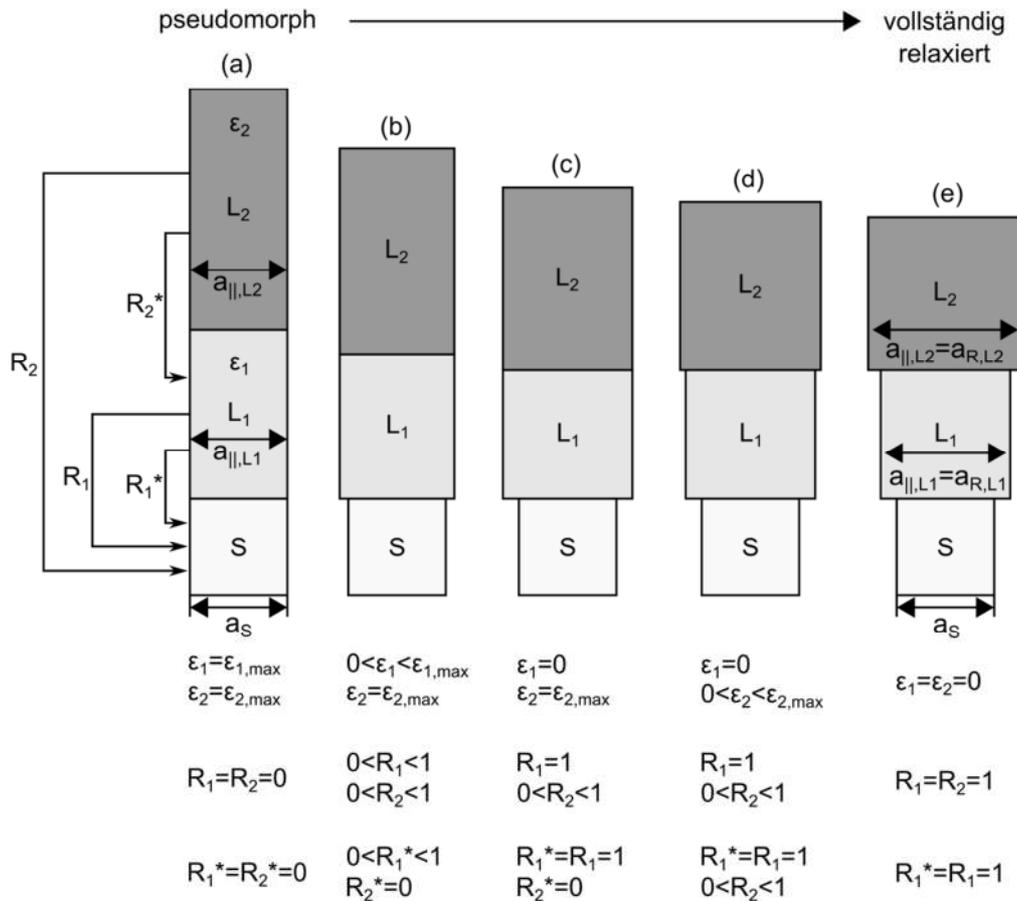


Abbildung 2.16: Übersicht über verschiedene Verzerrungszustände eines Zweischichtsystems mit Epitaxieschichten L_1 und L_2 auf einem Substrat S . Die elastischen in-plane Verzerrungen ϵ_1 und ϵ_2 hängen nur von den intrinsischen Gitterparametern der jeweiligen Schicht ab. Sie werden maximal ($\epsilon_{1,max}$ und $\epsilon_{2,max}$), wenn die in-plane Gitterkonstanten $a_{\parallel,L}$ von betrachteter und vorhergehender Schicht gleich groß sind. Die Relaxationsparameter R_1 und R_2 bzw. R_1^* und R_2^* beziehen sich auf das Substrat bzw. die jeweils vorhergehende Schicht. (a) L_1 und L_2 sind beide pseudomorph zum Substrat. (b) L_1 und L_2 sind partiell relaxiert, L_2 aber pseudomorph zu L_1 . (c) L_2 ist noch pseudomorph zu L_1 , das vollständig relaxiert ist. (d) L_1 ist vollständig relaxiert und L_2 ist gegenüber L_1 partiell relaxiert. (e) Vollständige Relaxation mit relaxierter Gitterkonstante $a_{R,L}$ beider Schichten.

Verzerrungszustände der beiden Schichten L_1 und L_2 von pseudomorph bis vollständig relaxiert und gibt jeweils die Werte für ϵ_{\parallel} , R und R^* der beiden Epitaxieschichten an.

Mittlere elastische Verzerrung und mittlerer Relaxationsparameter

Für die Charakterisierung einer Epitaxieschicht ist es von Vorteil – anstelle von zwei Werten entlang der [110]- bzw. [1-10]-Richtung – nur einen Wert für die elastische in-plane Verzerrung ϵ_{\parallel} und die Relaxationsparameter R und R^* zu haben. Sie sollen den Verzerrungszustand der Schicht als Ganzes beschreiben. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Definition einer „effektiven“ Verzerrung eingeführt.

Eine Einheitszelle mit der Form eines orthorhombischen Quaders hat unterschiedliche in-plane Verzerrungen $\hat{\epsilon}_{\parallel}$ und $\tilde{\epsilon}_{\parallel}$. Dieser Quader lässt sich in eine äquivalente Einheitszelle mit tetragonaler Geometrie und einer „effektiven“ in-plane Verzerrung ϵ_{\parallel} in beide in-plane Richtungen überführen. Dabei bleibt die out-of-plane Verzerrung ϵ_{\perp} für beide Einheitszellen dieselbe, d.h. wird als konstant angenommen. Mit Hilfe von Gleichung (2.23) lässt sich diese „effektive“ Verzerrung herleiten. Sie stellt sich als mittlere in-plane Verzerrung ϵ_{\parallel} heraus:

$$\epsilon_{\perp} = -\frac{\nu}{1-\nu}(\hat{\epsilon}_{\parallel} + \tilde{\epsilon}_{\parallel}) = -\frac{\nu}{1-\nu}(\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\parallel}) \Rightarrow \epsilon_{\parallel} = 1/2(\hat{\epsilon}_{\parallel} + \tilde{\epsilon}_{\parallel}) \quad (2.29)$$

Aus dieser Definition lässt sich in Verbindung mit den Gleichungen (2.21) auch eine mittlere in-plane Gitterkonstante $a_{L,\parallel} = 1/2(\hat{a}_{L,\parallel} + \tilde{a}_{L,\parallel})$ ableiten. Es ist einfach zu zeigen, dass die relaxierte Gitterkonstante $a_{L,R}$ von dieser Transformation unberührt bleibt. Schlussendlich ist eine Definition der mittleren Relaxationsparameter R und R^* möglich:

$$\begin{aligned} R &= \frac{a_{L,\parallel} - a_S}{a_{L,R} - a_S} = \frac{1/2(\hat{a}_{L,\parallel} + \tilde{a}_{L,\parallel}) - a_S}{a_{L,R} - a_S} = 1/2(\hat{R} + \tilde{R}) \\ R^* &= \dots = 1/2(\hat{R}^* + \tilde{R}^*) \end{aligned} \quad (2.30)$$

2.3.3 Gitterparameter bei Wachstumstemperatur

Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter

Im vorhergehenden Abschnitt wurden Gitterparameter, elastische Verzerrung und Relaxation einer Epitaxieschicht aus den Koordinaten ihrer Beugungsreflexe im reziproken Raum ermittelt. Diese Koordinaten beziehen sich jedoch auf RSMs, die bei Raumtemperatur gemessen werden und demnach den Verzerrungszustand der Epitaxieschicht bei Raumtemperatur beschreiben. Zur Bestimmung des Verzerrungszustandes bei Wachstumstemperatur müssen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom Substrat und der Schicht berücksichtigt werden.

Die temperaturabhängige Gitterkonstante $a(T)$ und der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ sind über die Definition $\alpha(T) = a(T)^{-1} \cdot \partial a(T) / \partial T$ miteinander verknüpft [35]. Der Zusammenhang zwischen Gitterkonstante $a(T_G)$ bei Wachstumstemperatur T_G und $a(T_0)$ bei Raumtemperatur T_0 ergibt sich zu:

$$a(T_G) = a(T_0) \cdot e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha(T') dT'} \quad (2.31)$$

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von singulären und binären Halbleitern wie Si, GaAs, GaP und InP sind als Funktion der Temperatur bekannt (siehe Tabelle 2.1 und Abbildung 2.17). Im Gegensatz dazu sind Daten zu ternären Materialien wie $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ oder $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ – wenn überhaupt – nur begrenzt verfügbar. Die Gitterkonstante eines ternären Halbleiters lässt sich mittels der Vegardschen Regel bei beliebiger Temperatur bestimmen. Die Materialzusammensetzung x des ternären Materials ist dabei invariant gegenüber einer Temperaturänderung und wird bei Raumtemperatur ermittelt. Die Gitterkonstante, beispielsweise von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ bei $T > T_0$, kann somit folgendermaßen berechnet werden:

$$a_{\text{GaAsP}}(T) = x \cdot a_{\text{GaAs}}(T) + (1 - x) \cdot a_{\text{GaP}}(T) \quad (2.32)$$

Zur Berechnung der relaxierten Gitterkonstante $a_{L,R}$ einer Schicht (Gleichung (2.24)) benötigt man noch die Querkontraktionszahl ν . Sie ist über die elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} definiert [35]:

$$\nu = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \quad (2.33)$$

Für GaP und GaAs sind die Werte für c_{11} , c_{12} und ν bei Raumtemperatur und die Temperaturabhängigkeit von c_{11} und c_{12} in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Die Querkontraktionszahlen von GaP und GaAs unterscheiden sich mit 0.306 und 0.310 kaum. Aus der Temperaturabhängigkeit von $\partial\nu/\partial T = -2.05 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ für GaAs folgt eine Änderung $\Delta\nu = -0.00126$ bei einem Temperaturanstieg von

Tabelle 2.1: Gitterkonstanten $a(T_0)$ und thermische Ausdehnungskoeffizienten α von Si, GaP, GaAs und InP bei Raumtemperatur ($T_0 = 300$ K) und als Funktion der Temperatur (300 K $< T < T_{max}$). Für Si wurde in [47] ein Polynom 5. Grades für $\alpha(T)$ zur Anpassung an experimentelle Daten verwendet. Für $\alpha(T)$ von GaAs [48] und InP [49] wurde eine analoge Anpassung an experimentelle Daten durchgeführt. Für GaP wurde die Funktion von $\alpha(T)$ direkt aus [49] übernommen. Die Temperaturbereiche der Gültigkeit von $\alpha(T)$ sind ebenfalls angegeben.

	$a(T_0)$	$\alpha(T_0)$	$\alpha(T) = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + A_4T^4 + A_5T^5$						T_{max}
	[Å]	[$10^{-6}K^{-1}$]	[$10^{-6}K^{-1}$]						
			A_0	$A_1 \cdot 10^{-2}$	$A_2 \cdot 10^{-5}$	$A_3 \cdot 10^{-8}$	$A_4 \cdot 10^{-11}$	$A_5 \cdot 10^{-14}$	
Si	5.431 [10]	2.63 [47]	-3.0451	3.5705	-7.981	+9.5783	-5.8919	1.4614	1000 K
GaAs	5.65325 [10]	6.03 [48]	2.8826	2.2850	-6.3008	9.0291	-6.2917	1.7092	1500 K
GaP	5.4505 [10]	4.70 [49]	$5.80 - 2.968684 \cdot 10^7 T^{-3}$						1370 K
InP	5.8687 [10]	4.30 [49]	7.6071	-3.5920	13.825	-23.277	17.424	-4.1667	900 K

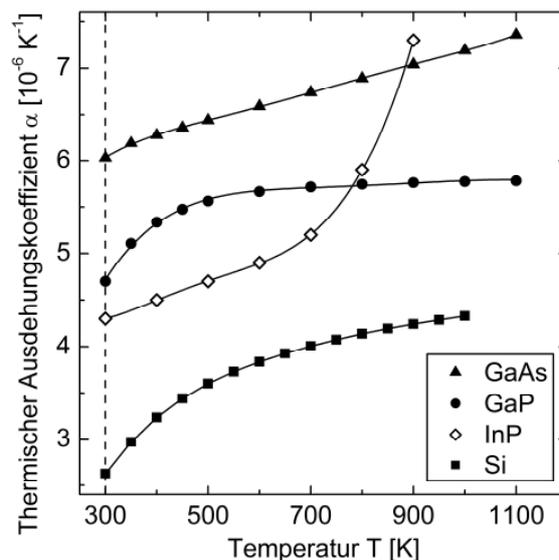


Abbildung 2.17: Überblick über die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si, GaP, GaAs und InP in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Daten sind verschiedenen Veröffentlichungen entnommen und in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Raumtemperatur auf 640°C. Für GaP sind dem Autor keine verlässlichen temperaturabhängigen Daten für c_{11} und c_{12} bekannt. Es wurde davon ausgegangen, dass die Temperaturabhängigkeit von ν für GaP in der gleichen Größenordnung wie für GaAs liegt. Die Temperaturabhängigkeit von ν ist damit vernachlässigbar (siehe auch die Fehlerbetrachtung auf Seite 51).

Tabelle 2.2: Elastische Konstanten c_{11} und c_{12} sowie Querkontraktionszahl ν von GaAs und GaP bei Raumtemperatur. Die Temperaturabhängigkeit von c_{11} und c_{12} wurde nur für GaAs gefunden.

	$c_{11}(300K)$ [GPa]	$c_{12}(300K)$ [GPa]	$\nu(300K)$	$\partial c_{11}/\partial T$ [GPa/K]	$\partial c_{12}/\partial T$ [GPa/K]	$\partial \nu/\partial T$ [1/K]
GaP	141.0 [10]	62.0 [10]	0.306	n/v	n/v	n/v
GaAs	119.0 [10]	53.4 [10]	0.310	-0.010 [50]	-0.005 [50]	-2.05·10 ⁻⁶

Relaxation durch den Abkühlvorgang

Der Abkühlvorgang von Wachstums- zu Raumtemperatur verändert aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ und Si den Verzerrungszustand einer $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schicht. Eine wichtige Fragestellung in diesem Zusammenhang ist es, welchen Wert man für den Relaxationsparameter R einer $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schicht auf Si bei Raumtemperatur T_0 erwartet, wenn die Schicht bei einer Temperatur T_G abgeschieden und dort bereits vollständig relaxiert war.

Im Materialsystem $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ auf Si sind sowohl der thermische Ausdehnungskoeffizient, als auch die Gitterkonstante der Epitaxieschicht größer als die des Substrates. In Anlehnung an die Definition der elastischen in-plane Verzerrung einer Schicht aus Gleichung (2.21) lässt sich die Verzerrung einer Schicht $\epsilon_L(T)$ mit relaxierter Gitterkonstante $a_{L,R}$ bzgl. der Substratgitterkonstante a_S definieren. Diese ist temperaturabhängig und lautet:

$$\epsilon_L(T) = \frac{a_S(T) - a_{L,R}(T)}{a_S(T)} \quad (2.34)$$

$\epsilon_L(T)$ ist analog zu ϵ_{\parallel} aus Gleichung (2.21) für kompressive Verzerrung ($a_S < a_{L,\parallel}$) negativ und für tensile Verzerrung ($a_S > a_{L,\parallel}$) positiv.

Bei Raumtemperatur beträgt die kompressive Verzerrung $\epsilon_L(T_0)$ relaxierter $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten auf Si ($a_{L,\parallel} = a_{L,R}$) zwischen -0.36 % für GaP und -4.09 % für GaAs. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ ist mehr als zweimal so groß wie der von Si (Tabelle 2.1). Die Gitterkonstantendifferenz zwischen $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ und Si ist bei Wachstumstemperatur daher größer und folglich auch die kompressive Verzerrung $\epsilon_L(T)$. Bei 640°C (913 K) beläuft sich die Verzerrung der Schicht zum Substrat auf -0.47 % für GaP und -4.27 % für GaAs.

Die Abkühlung von Wachstums- auf Raumtemperatur für pseudomorph gewachsene $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten auf Si ($a_{L,\parallel} = a_S$, $R(T_G) = 0$, Abbildung 2.16(a)) hat eine Reduzierung der kompressiven Schichtverzerrung zur Folge. Die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten bleiben dabei pseudomorph, da die Verzerrung durch den Abkühlvorgang lediglich verringert wird (Abbildung 2.18(a)).

Bei Wachstumstemperatur vollständig relaxierte $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten ($R(T_G) = 1$, Abbildung 2.16(e)) sind nicht verzerrt, d.h. $\epsilon_{\parallel}(T_G) = 0$. Mit dem Abkühlen wird somit eine tensile Verzerrung der Schichten hervorgerufen (Abbildung 2.18(b)).

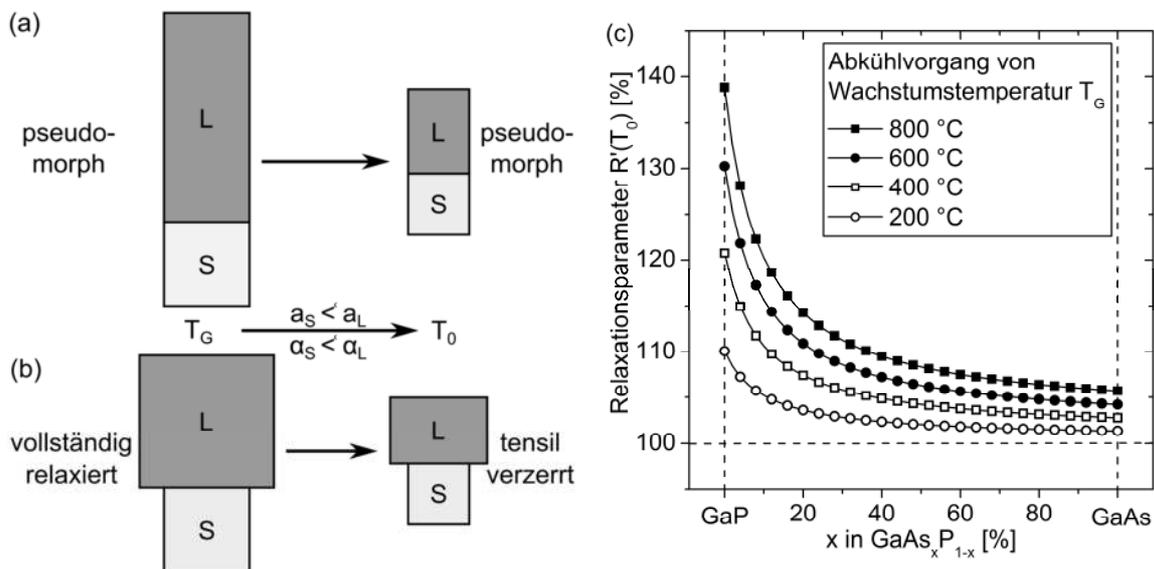


Abbildung 2.18: Für das Materialsystem $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ auf Si sind sowohl die Gitterkonstante, als auch der thermische Ausdehnungskoeffizient der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schicht größer als für das Substrat: $a_L > a_S$ und $\alpha_L > \alpha_S$. (a) Eine bei Temperatur T_G pseudomorph gewachsene Epitaxieschicht bleibt bei einem Abkühlvorgang zu Raumtemperatur T_0 pseudomorph. (b) Eine vollständig relaxierte Schicht wird durch den Abkühlvorgang dagegen tensil verzerrt. (c) Berechnete Relaxationsparameter $R'(T_0)$ von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ auf Si bei Raumtemperatur. Die Schichten waren wie in (b) bei Wachstumstemperaturen zwischen 200°C und 800°C vollständig relaxiert. Die tensile Verzerrung von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ nimmt mit zunehmendem As-Gehalt x ab.

Bei einem Abkühlvorgang von 640°C (913 K) auf Raumtemperatur erfolgt eine tensile Verzerrung zwischen +0.11 % für GaP und +0.18 % für GaAs. Bei Wachstumstemperatur erfahren teilrelaxierte $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten ($0 < R(T_G) < 1$) je nach Höhe ihrer Restverzerrung eine Reduzierung der kompressiven Verzerrung oder sogar eine tensile Verzerrung.

Für die weiteren Überlegungen wurde angenommen, dass beim Abkühlvorgang nur eine elastische Verformung der Schichten auftritt. Im Falle verzerrter Schichten, deren Verzerrung durch den Abkühlvorgang reduziert wird, ist diese Annahme einleuchtend. Bei niedrigeren Temperaturen wird zudem die Versetzungsbildung und das Gleiten von Versetzungen reduziert (siehe auch Abschnitt 2.5).

Als Folge dieser Annahme skalieren die in-plane Gitterkonstanten der Schichten $a_{\parallel,L}$ mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizient $\alpha_S(T)$ und die relaxierte Gitterkonstante der Epitaxieschicht $a_{L,R}$ mit ihrem eigenen thermischen Ausdehnungskoeffizient $\alpha_L(T)$. Die Substratgitterkonstante a_S skaliert naturgemäß mit $\alpha_S(T)$.

$$a_{\parallel,L}(T_2) = a_{\parallel,L}(T_1) \cdot e^{\int_{T_1}^{T_2} \alpha_S(T') dT'} \quad (2.35)$$

$$a_{R,L}(T_2) = a_{R,L}(T_1) \cdot e^{\int_{T_1}^{T_2} \alpha_L(T') dT'} \quad (2.36)$$

$$a_S(T_2) = a_S(T_1) \cdot e^{\int_{T_1}^{T_2} \alpha_S(T') dT'} \quad (2.37)$$

Die dazugehörigen out-of-plane Gitterkonstanten und Verzerrungen der Epitaxieschichten ergeben sich aus der elastischen Verformung der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Einheitszelle (Gleichungen (2.23) und (2.24)).

Geht man nun davon aus, dass die Epitaxieschichten bei Wachstumstemperatur vollständig relaxiert sind ($R(T_G) = 1$), entsprechen die in-plane Gitterkonstanten der relaxierten Gitterkonstante, also $a_{L,\parallel}(T_G) = a_{L,R}(T_G)$. Daraus folgt für den Relaxationsparameter bei Raumtemperatur, der für diesen besonderen Fall mit $R'(T_0)$ bezeichnet wird:

$$\begin{aligned}
 R'(T_0) &= R(T_0)|_{R(T_G=1)} \\
 &= \frac{a_{L,\parallel}(T_G) \cdot e^{\int_{T_G}^{T_0} \alpha_S(T') dT'} - a_S(T_G) \cdot e^{\int_{T_G}^{T_0} \alpha_S(T') dT'}}{a_{L,R}(T_G) \cdot e^{\int_{T_G}^{T_0} \alpha_L(T') dT'} - a_S(T_G) \cdot e^{\int_{T_G}^{T_0} \alpha_S(T') dT'}} \quad (2.38) \\
 &= \frac{a_{L,R}(T_G) \cdot e^{\int_{T_G}^{T_0} \alpha_S(T') dT'} - a_S(T_0)}{a_{L,R}(T_0) - a_S(T_0)}
 \end{aligned}$$

Abbildung 2.18(c) zeigt den Relaxationsparameter $R'(T_0)$ von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ auf Si-Substrat, das bei verschiedenen Wachstumstemperaturen vollständig relaxiert war. Das $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ ist für alle Materialzusammensetzungen x tensil verzerrt. Die Verzerrung nimmt dabei mit steigendem As-Gehalt ab, weil sich der Zähler in Gleichung (2.35) mit steigendem As-Gehalt verkleinert, während der Nenner konstant bleibt. Für typische Wachstumstemperaturen um 600°C liegt der Relaxationsparameter bei Raumtemperatur zwischen 130 % für GaP und 104 % für GaAs.

Ein besonderer Fall verdient hier noch Erwähnung: Wenn das Substrat einer Materialzusammensetzung der Epitaxieschicht entspricht, z.B. $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ auf GaP mit $x = 0$, dann ist $R'(T_0)$ unabhängig von der Materialzusammensetzung x . Hierbei sind Schicht- und Substratgitterkonstante bei Raum- und Wachstumstemperatur über die Vegardsche Regel miteinander verknüpft. Für $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ auf GaP ergibt sich mit 600°C Wachstumstemperatur ein von der Zusammensetzung x unabhängiger Relaxationsparameter $R'(T_0) = 101.6\%$. Für weitere Temperaturen gilt:

$$R'(T_0) = \frac{a_{\text{GaAs}}(T_0) \cdot e^{\int_{T_0}^{T_G} [\alpha_{\text{GaAs}}(T') - \alpha_{\text{GaP}}(T')] dT'} - a_{\text{GaP}}(T_0)}{a_{\text{GaAs}}(T_0) - a_{\text{GaP}}(T_0)} \quad (2.39)$$

Verzerrung und Relaxation bei Wachstumstemperatur

Die Berechnung der elastischen in-plane Verzerrung und der Relaxationsparameter bei Wachstumstemperatur erfolgt unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeiten der Gitterkonstanten $a_{L,\parallel}(T)$, $a_{L,\parallel}^*(T)$, $a_{L,R}(T)$ und $a_S(T)$ (Gleichungen (2.35)-(2.37)). Sie werden in die jeweiligen Definitionen von $\epsilon_{\parallel}(T_G)$, $R(T_G)$ und $R^*(T_G)$ (Gleichungen (2.21), (2.27) und (2.28)) eingesetzt:

$$\begin{aligned}\epsilon_{\parallel}(T_G) &= \frac{a_{L,R}(T_G) - a_{L,\parallel}(T_G)}{a_{L,R}(T_G)} \\ &= \frac{a_{L,R}(T_0) \cdot e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_L(T') dT'} - a_{L,\parallel}(T_0) \cdot e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_S(T') dT'}}{a_{L,R}(T_0) \cdot e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_L(T') dT'}}\end{aligned}\quad (2.40)$$

$$\begin{aligned}R(T_G) &= \frac{a_{L,\parallel}(T_G) - a_S(T_G)}{a_{L,R}(T_G) - a_S(T_G)} \\ &= \frac{a_{L,\parallel}(T_0) \cdot e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_S(T') dT'} - a_S(T_0) \cdot e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_S(T') dT'}}{a_{L,R}(T_0) \cdot e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_L(T') dT'} - a_S(T_0) \cdot e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_S(T') dT'}}\end{aligned}\quad (2.41)$$

$$\begin{aligned}R^*(T_G) &= \frac{a_{L,\parallel}(T_G) - a_{L,\parallel}^*(T_G)}{a_{L,R}(T_G) - a_{L,\parallel}^*(T_G)} \\ &= \frac{a_{L,\parallel}(T_0) \cdot e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_S(T') dT'} - a_{L,\parallel}^*(T_0) \cdot e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_S(T') dT'}}{a_{L,R}(T_0) \cdot e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_L(T') dT'} - a_{L,\parallel}^*(T_0) \cdot e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_S(T') dT'}}\end{aligned}\quad (2.42)$$

Diese Temperaturkorrektur wird zunächst mit den orthogonalen in-plane Gitterkonstanten $\hat{a}_{L,\parallel}(T_0)$ und $\tilde{a}_{L,\parallel}(T_0)$ durchgeführt, die entlang der [1-10]- und [-110]- bzw. [110]- und [-1-10]-Richtung bestimmt werden. Mittlere in-plane Verzerrung und Relaxationsparameter erhält man wie zuvor mittels der Gleichungen (2.29) und (2.30).

Die Ergebnisse der Auswertung gemessener (004)- und (224)-RSMs der GaAs_xP_{1-x}-Pufferstruktur auf Si aus Abbildung 2.13 nach Relaxationsparametern und elastischer in-plane Verzerrung sind in Abbildung 2.19 zusammengefasst. Abbildung 2.19(a) zeigt die experimentellen Werte von $\hat{R}(T_0)$ entlang [1-10], $\tilde{R}(T_0)$ entlang [110], des mittleren Relaxationsparameters $R(T_0)$ bei

Raumtemperatur und des Temperatur korrigierten Relaxationsparameters $R(T_G)$. Zusätzlich enthalten ist der berechnete Relaxationsparameter bei Raumtemperatur von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ auf Si, das bei Wachstumstemperatur $T_G = 645^\circ\text{C}$ vollständig relaxiert war. Die gute Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Relaxationsparametern bestätigt eine vollständige Relaxation der Schichten bei Wachstumstemperatur ($R(T_G) = 100\%$). Ohne Temperaturkorrektur erscheinen die Pufferschichten als teilweise stark tensil verzerrt. Die letzte GaAs-Zielschicht kann fälschlicherweise mit $99.2 \pm 1.0\%$ als beinahe vollständig relaxiert angenommen werden, obwohl sie bei Wachstumstemperatur mit $94.9 \pm 0.9\%$ nur teilrelaxiert ist. Ähnliche Ergebnisse erhält man für $R^*(T_0)$ und $R^*(T_G)$.

Analog zum Relaxationsparameter fasst Abbildung 2.19(b) die Ergebnisse der in-plane Verzerrung zusammen, welche die gleichen Schlussfolgerungen zulässt. Bei Raumtemperatur zeigen die experimentellen Ergebnisse für $\hat{\epsilon}_{\parallel}(T_0)$, $\tilde{\epsilon}_{\parallel}(T_0)$ und

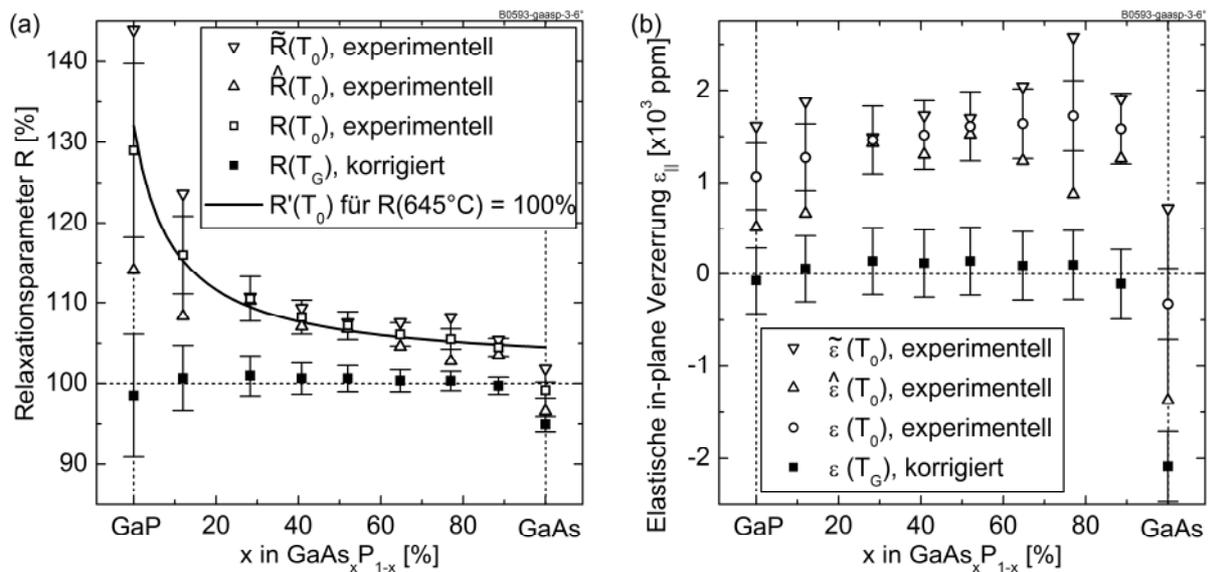


Abbildung 2.19: (a) Relaxationsparameter R von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferschichten in Bezug auf das Si-Substrat. Experimentelle und berechnete Relaxationsparameter bei Raumtemperatur T_0 zeigen in sehr guter Übereinstimmung eine tensile Verzerrung ($R(T_0) > 100\%$). Die temperaturkorrigierten Relaxationsparameter $R(T_G)$ der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten bestätigen eine vollständige Relaxation der Schichten bei Wachstumstemperatur ($R(T_G) = 100\%$). Nur die GaAs-Zielschicht war teilrelaxiert und noch kompressiv verzerrt ($R(T_G) < 100\%$). (b) Die elastische in-plane Verzerrung ϵ_{\parallel} liefert analoge Ergebnisse. Die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten waren bei Raumtemperatur tensil verzerrt ($\epsilon_{\parallel}(T_0) > 0$) und bei Wachstumstemperatur vollständig relaxiert ($\epsilon_{\parallel}(T_G) = 0$). Nur das GaAs war kompressiv verzerrt ($\epsilon_{\parallel}(T_G) < 0$). Die Fehlerbalken der mittleren Relaxationsparameter und Verzerrungen wurden in einer Großfehlerabschätzung ermittelt. (Probe: B0593-gaasp-3-6°)

$\epsilon_{\parallel}(T_0)$ eine tensile Verzerrung der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten ($\epsilon_{\parallel}(T_0) > 0$). Durch die Temperaturkorrektur ergibt sich eine vollständige Relaxation bei Wachstumstemperatur für die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten ($\epsilon_{\parallel}(T_0) = 0$). Nur die GaAs-Zielschicht ist noch deutlich kompressiv verzerrt ($\epsilon_{\parallel}(T_0) < 0$).

Die Fehlerbalken in Abbildung 2.19 für $R(T_0)$, $R(T_G)$, $\epsilon_{\parallel}(T_0)$ und $\epsilon_{\parallel}(T_G)$ wurden in einer Fehleranalyse mittels Großfehlerfortpflanzung abgeschätzt. Die Berechnung dieser Größen ist auf die reziproken Koordinaten $q_{z,L}^{(004)}$, $q_{z,S}^{(004)}$, $\hat{q}_{x,L}^{(224)}$, $\hat{q}_{x,S}^{(224)}$, $\tilde{q}_{x,L}^{(224)}$, $\tilde{q}_{x,S}^{(224)}$ und der Querkontraktionszahl ν zurückzuführen. Ablesefehler für die reziproken Koordinaten wurden mit $\Delta q_L^{(004)} = \pm 0.000100$ rlu für die Epitaxieschichten und mit $\Delta q_S^{(224)} = \pm 0.000005$ rlu für das Substrat angenommen. Zur Vereinfachung der Berechnungen wurde die Querkontraktionszahl $\nu = 0.308$ für alle Materialzusammensetzungen x von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ verwendet. Der dazugehörige Fehler von $\Delta\nu = \pm 0.002$ berücksichtigt den Unterschied zwischen $\nu_{\text{GaP}} = 0.306$ und $\nu_{\text{GaAs}} = 0.310$. Er führt zu einem maximalen Fehler von 0.2 %_{absolut} für den Relaxationsparameter von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ auf Si und ist damit äußerst gering. Die Unsicherheit im As-Gehalt x bei einer Großfehlerabschätzung zur Vegardschen Regel (Gleichung (2.25)) liegt unterhalb von 0.7 %_{absolut} für alle $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten und nimmt mit steigendem As-Gehalt ab.

Der signifikante Unterschied des Relaxationsparameters und der Verzerrung zwischen Raum- und Wachstumstemperatur ist nicht zu vernachlässigen. Dies zeigt, dass die Änderung dieser Parameter durch den Abkühlvorgang mit der hier eingeführten Temperaturkorrektur berücksichtigt werden muss, um auf den Verzerrungszustand bei Wachstumstemperatur Rückschlüsse ziehen zu können. Die Temperaturkorrektur war Grundlage für die Auswertung der Relaxationsparameter und der in-plane Verzerrung der in dieser Arbeit hergestellten Pufferstrukturen auf Si-Substrat.

2.3.4 Kritische Schichtdicke bei gitterfehlangepasster Heteroepitaxie

Das Wachstum gitterfehlangepasster Epitaxieschichten bei hinreichend dünnen Schichten führt zur elastischen Verformung der Einheitszelle. Die Gitterkonstante der Schicht parallel zur Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht passt sich zunächst der Substratgitterkonstante an. Die Schicht wird als pseudomorph bezeichnet. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Verzerrung der Schicht stetig zu. Mit Überschreiten einer kritischen Schichtdicke ist es für das

Materialsystem energetisch günstig Gitterfehlanpassungsversetzungen zu bilden, d.h. sich plastisch zu deformieren. Idealerweise verlaufen diese Versetzungen entlang der Grenzfläche von Substrat und Epitaxieschicht (siehe auch Abbildung 1.2) und bauen dabei einen Teil der Schichtverzerrung ab. Die meist verwendeten Modelle zur Berechnung dieser kritischen Schichtdicke sind die von Matthews und Blakeslee [51-54] und People und Bean [55, 56].

Matthews und Blakeslee gehen von einer bereits im Substrat vorhandenen Fadenversetzung aus, die sich beim Wachstum einer Epitaxieschicht fortsetzt (Abbildung 2.20). Während dem Wachstum wirken zwei entgegengesetzt gerichtete Kräfte auf die Versetzung. Einerseits erzeugt die Schichtverzerrung eine Kraft \vec{F}_G , die ein Gleiten der Versetzung auslöst. Andererseits wirkt eine rücktreibende Zugkraft \vec{F}_L auf die Versetzungslinie des Gitterfehlanpassungssegmentes der Versetzung. Vor Erreichen einer kritischen Schichtdicke $h_{c,mb}$ reicht die Gleitkraft noch nicht aus, um die Kraft auf die Versetzungslinie zu überwinden, so dass die Versetzung stabil bleibt. Mit Überschreiten der kritischen Schichtdicke wird die Versetzung abgebogen, beginnt zu gleiten und bildet ein Gitterfehlanpassungssegment – häufig an der Grenzfläche von Substrat zu Epitaxieschicht. Dieses Segment trägt zum Abbau der Schichtverzerrung und damit zur Relaxation der Schicht bei. Aus dem Kräftegleichgewicht zwischen \vec{F}_G und \vec{F}_L lässt sich die kritische Schichtdicke $h_{c,mb}$ ableiten:

$$h_{c,mb} = \frac{b}{8\pi f} \cdot \frac{(1 - \nu \cdot \cos^2 \psi)}{(1 + \nu) \cdot \cos \varphi} \cdot \left(\ln \left(\frac{h_{c,mb}}{b} \right) + 1 \right) \quad (2.43)$$

Die Berechnung von $h_{c,mb}$ bei Halbleitern mit Zinkblendestruktur und (001)-Wachstums oberfläche wird typischerweise mit so genannten 60°-Versetzen vorgenommen [35]. Die Winkel zwischen Burgersvektor \vec{b} und Versetzungslinie

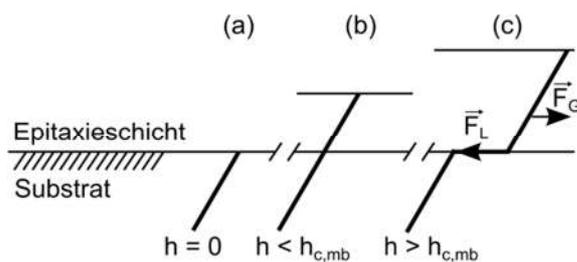


Abbildung 2.20: (a) Substratversetzung stößt an der Oberfläche durch ($h = 0$). (b) Mitwachsen der Fadenversetzung mit dem Kristallwachstum ($h < h_{c,mb}$). (c) Nach Überschreiten der kritischen Schichtdicke ($h > h_{c,mb}$) gleitet die Versetzung und ein Gitterfehlanpassungssegment entsteht an der Grenzfläche. Reproduziert aus [35, 51].

ψ und zwischen Burgersvektor und Grenzflächennormale φ betragen beide 60° . Der Betrag des Burgersvektors $\vec{b} = a/2 \cdot [110]$ ergibt $b = |\vec{b}| = a/\sqrt{2}$. ν ist die Querkontraktionszahl und f die Gitterfehlpassung der relaxierten Schichtgitterkonstante (Gleichung (2.19)).

Die Beschreibung der kritischen Schichtdicke durch People und Bean [55, 56] basiert auf einer energetischen Betrachtung. Die Erzeugung von Gitterfehlpassungsversetzungen erfolgt, wenn die Verzerrungsenergie der Epitaxieschicht die Nukleationsenergie einer Versetzung überschreitet:

$$h_{c,pb} = \frac{(1 - \nu) \cdot b}{(1 + \nu) \cdot 40\pi f^2} \cdot \ln\left(\frac{h_{c,pb}}{b}\right) \quad (2.44)$$

Die numerische Lösung dieser beiden transzendenten Gleichungen für das Materialsystem $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ auf GaP 645°C ist in Abbildung 2.21 in Abhängigkeit von der Gitterfehlpassung f graphisch dargestellt. Für die in dieser Arbeit untersuchten GaP-Schichten auf Si ($f = 0.42\%$) betragen die kritischen Schichtdicken $h_{c,mb} = 27\text{ nm}$ bzw. $h_{c,pb} = 706\text{ nm}$. In einem $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer beträgt die Gitterfehlpassung für $\text{GaAs}_{0.125}\text{P}_{0.875}$ auf GaP $f = 0.47\%$. Die kritischen Schichtdicken ergeben $h_{c,mb} = 24\text{ nm}$ bzw. $h_{c,pb} = 528\text{ nm}$.

Zwischen den beiden kritischen Schichtdicken $h_{c,mb}$ bzw. $h_{c,pb}$ liegen überwiegend mehr als eine Größenordnung. Die mittels Röntgendiffraktometrie experimentell bestimmte kritische Schichtdicke von GaP auf Si (Abschnitt 3.5) liegt zwischen 80 nm und 120 nm und damit zwischen den beiden Theorien. $h_{c,mb}$ unterschätzt die kritische Schichtdicke, da nur die Bewegung bereits

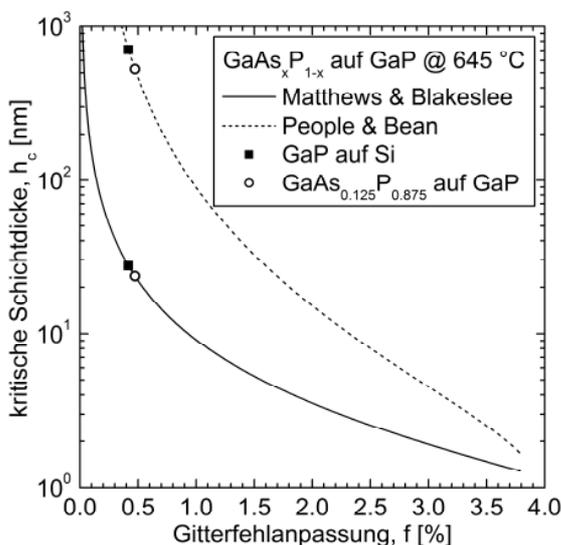


Abbildung 2.21: Kritische Schichtdicken h_c nach den Modellen von Matthews und Blakeslee [51] und People und Bean [55, 56] in Abhängigkeit von der Gitterfehlpassung f für 60° -Versetzungen in $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ auf GaP bei 645°C .

vorhandener Versetzungen und nicht die Nukleation neuer Versetzungen berücksichtigt wird. $h_{c,pb}$ tendiert zur Überschätzung der kritischen Schichtdicke. Es werden ideale Schichten angenommen. In der Realität findet man auch heterogene Versetzungs-bildung an Defekten, die eine Reduzierung der Nukleationsenergie erlauben [53, 54, 57] und zu geringeren kritischen Schichtdicken führen.

Die Bestimmung der kritischen Schichtdicken von GaP auf Si und $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ auf GaP erfolgt in den Abschnitten 3.5 und 5.2.1 experimentell mittels Röntgendiffraktometrie. Wird die kritische Schichtdicke überschritten findet dabei eine Abnahme der elastischen in-plane Verzerrung und eine Zunahme des Relaxationsparameters statt. Dabei ist zu beachten, dass dieser Relaxationsprozess erst mit der Bildung einer gewissen Menge an Versetzungen nachweisbar ist. Eine Abschätzung zeigt, dass für GaP auf Si auf einer Länge von einem Zentimeter etwa 10^4 Gitterfehlanspassungssegmente von 60° -Versetzungen entstehen müssen, damit 1 % Relaxation auftritt. Die experimentellen Ergebnisse werden in Abschnitt 3.5 für GaP auf Si-Substrat sowie Abschnitt 5.2.1 für GaAsP -auf Si- und GaP-Substraten vorgestellt.

2.4 Antiphasengrenzen in GaP-Schichten auf Si

Antiphasengrenzen sind Kristalldefekte, die beim Übergang von einem einatomigen Halbleiter wie Si zu einem zweiatomigen Halbleiter wie GaP auftreten können. Dieser Defekttyp ist auch vom direkten Wachstum von GaAs auf Si bekannt [19]. Der GaP-Kristall mit seiner zweiatomigen Basis hat eine zweizählige Symmetrie bei einer Rotation um die [001]-Kristallachse. Das einatomige Si besitzt dagegen eine vierzählige Symmetrie bei der Drehung um dieselbe Achse. Die GaP-Einheitszelle lässt sich daher in zwei zueinander senkrechten Orientierungen auf einer Si-Einheitszelle ausrichten: erstens entlang [110] bzw. [-1-10] und zweitens entlang [1-10] bzw. [-110]. Entsprechend kann der GaP-Kristall beim Wachstum auf dem Si-Substrat diese beiden Orientierungen annehmen.

Abbildung 2.22 zeigt die Kristallstruktur der Grenzfläche eines Übergangs von GaP zu Si in einer Projektion der (1-10)-Kristallebene. Der GaP-Kristall hat in der Darstellung zwei Bereiche mit unterschiedlicher Orientierung, die als Antiphasendomänen bezeichnet werden und entgegengesetzte Polarität

aufweisen. Eine Domäne heißt Ga-polar (P-polar), wenn die $[111]$ -Ebenen innerhalb der Domäne mit Ga-Atomen (P-Atomen) abgeschlossen sind. Die Grenzflächen zwischen den beiden Domänen werden als Antiphasengrenzen bezeichnet. Letztere stellen einen unerwünschten Kristalldefekt dar, an dem anstelle der Ga-P-Bindungen – wie im defektfreien GaP-Kristall – Ga-Ga- bzw. P-P-Bindungen vorliegen.

Die Bildung der Antiphasendomänen ist bereits vor Beginn des GaP-Wachstums durch die Oberflächenstruktur des Si-Substrates bestimmt. Der Si-Kristall weist durch die Fehlorientierung in $[111]$ -Richtung Stufen auf (Abschnitt 2.3.1), die sich im einfachsten Fall als Einfachstufen (S) und Doppelstufen (D) klassifizieren lassen [19, 58]. An den Einfachstufen bilden sich – im Gegensatz zu den Doppelstufen – bei der Nukleation Antiphasengrenzen aus, wenn die erste Monolage aus demselben Element besteht. Sie können sich prinzipiell mit anderen Antiphasengrenzen – wie in Abbildung 2.22 gezeigt – annihilieren. Eine Annihilation muss jedoch nicht passieren und abhängig von den Wachstumsbedingungen können sich die Antiphasengrenzen auch senkrecht zur

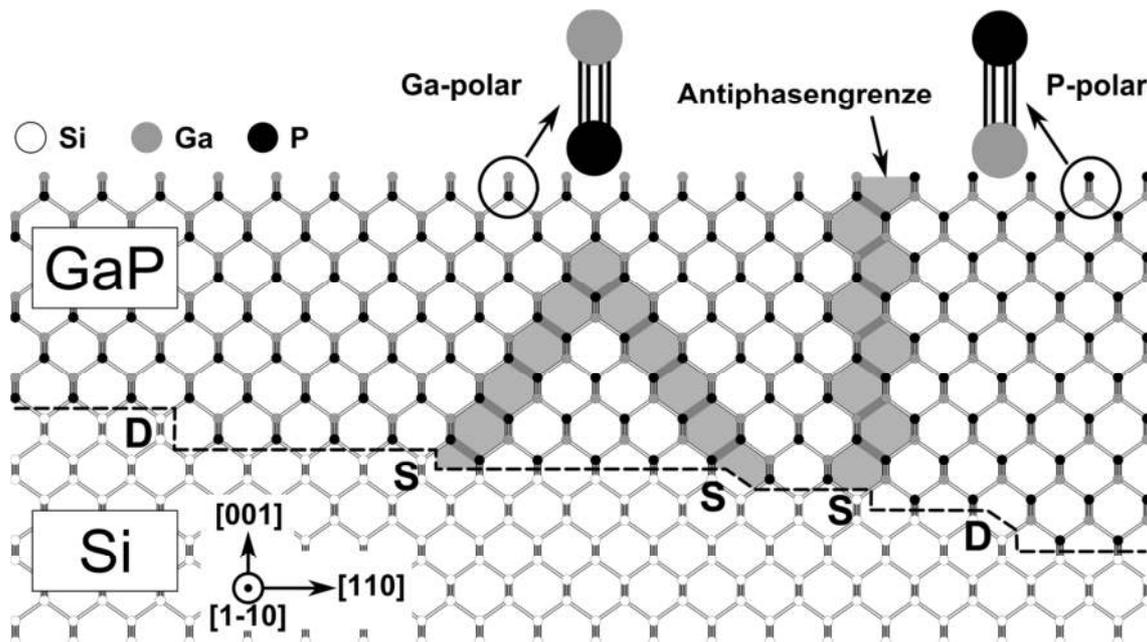


Abbildung 2.22: Grenzfläche des Übergangs von Si zu GaP in einer Projektion der $(1-10)$ -Kristallebene. Die Bildung von Antiphasengrenzen findet an Si-Stufen mit der Höhe einer Atomlage (Einfachstufen, S) statt. Die Antiphasengrenzen können einerseits annihilieren, sich andererseits aber auch in den Kristall fortsetzen und dort als Rekombinationszentrum wirken. An Stufen mit einer Höhe von zwei Atomlagen (Doppelstufen, D) findet keine Bildung von Antiphasengrenzen statt. Eine Domäne, in der die $[111]$ -Ebenen mit einem P-Atom (Ga-Atom) abschließen, wird als P-polar (Ga-polar) bezeichnet.

(001)-Oberfläche fortsetzen [32]. Gelangen sie in die photoaktiven Schichten einer Solarzelle beeinträchtigen sie dort die Materialeigenschaften erheblich, indem sie als Rekombinationszentren für Elektron-Loch-Paare wirken und damit die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger reduzieren. Eine Bildung von Antiphasengrenzen soll deshalb bei der Entwicklung von III-V-Solarzellen auf Si-Substrat unbedingt vermieden werden.

Eine der wesentlichen Aufgaben dieser Arbeit war es daher antiphasenfreie GaP-Nukleationen auf Si-Substrat herzustellen. Die Untersuchung der GaP-Schichten auf Antiphasengrenzen wurde dabei mit drei unterschiedlichen Methoden durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

2.4.1 Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie

Die Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS) ist ein optisches Messverfahren zur Analyse der atomaren Struktur einer Oberfläche [37, 59, 60]. Linear polarisiertes Licht wird bei senkrechtem Einfall auf die Probenoberfläche reflektiert. RAS misst die anisotrope Reflexion in zwei zueinander senkrechten Richtungen in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Das komplexe RAS-Signal ist die Differenz der komplexen Reflexionsamplituden r_x und r_y in den beiden Richtungen mit einer Normierung auf ihren Mittelwert:

$$\frac{\Delta r}{\langle r \rangle} = \frac{r_x - r_y}{\frac{1}{2}(r_x + r_y)} = \text{Re} \left\{ \frac{\Delta r}{\langle r \rangle} \right\} + i \cdot \text{Im} \left\{ \frac{\Delta r}{\langle r \rangle} \right\} \quad (2.45)$$

Der Realteil bzw. Imaginärteil des RAS-Signals entspricht der Amplitudendifferenz bzw. Phasendifferenz der Komponenten r_x und r_y . Bei Halbleitern mit Zinkblendestruktur und (001)-Oberfläche werden die beiden Richtungen entlang der [110]- und [-110]-Kristallrichtungen gewählt. Das komplexe RAS-Signal ist somit definiert als [61]⁹:

$$\frac{\Delta r}{\langle r \rangle} = 2 \cdot \frac{r_{[-110]} - r_{[110]}}{r_{[-110]} + r_{[110]}} \quad (2.46)$$

Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 2.23 dargestellt. Das weiße, linear polarisierte Licht wird von einer Xe-Bogenlampe in Kombination

⁹ Beim RAS-Messaufbau in dieser Arbeit geht die Differenz ($r_{[-110]} - r_{[110]}$) in das RAS Messsignal ein.

mit einem Polarisator bereitgestellt. Das Licht trifft nahezu senkrecht auf die Probenoberfläche. Das reflektierte Licht ist aufgrund der anisotropen Reflexion der Probe im allgemeinen Fall elliptisch polarisiert. Ein photoelastischer Modulator (PEM) dreht den Polarisationszustand des Lichtes mit einer Frequenz von 50 kHz. Der darauf folgende Analysator hat eine feste um 45° gedrehte Orientierung und wandelt die Phasenmodulation des PEM in eine Intensitätsmodulation um. Die Detektion und Demodulation des Intensitätssignals durch eine Kombination aus Gittermonochromator, Si-Photodiode und Lock-In-Verstärker liefert somit den Realteil des RAS-Signals [37, 62].

Die anisotrope Reflexion hat drei wesentliche Ursachen, die sich im RAS-Signal überlagern. Hauptursache ist die Struktur der Oberfläche des Halbleiters mit einer charakteristischen Oberflächenrekonstruktion. Sie bildet sich durch den Zusammenschluss der freien atomaren Bindungen an der Kristalloberfläche aus, da die Oberflächenatome keine nächsten Nachbarn wie im Kristallvolumen haben. Eine Anisotropie im Halbleitervolumen, z.B. durch ein Übergitter in GaInP [63], und Grenzflächen zwischen verschiedenen Halbleitern unterhalb der Oberfläche liefern ebenfalls einen Beitrag zur anisotropen Reflexion, wenn sie im Bereich der Eindringtiefe des Lichtes liegen.

RAS hat sich als hervorragende Methode zur Untersuchung der Verteilung von Antiphasendomänen an GaP-Oberflächen erwiesen [64-66]. Eine Integration des

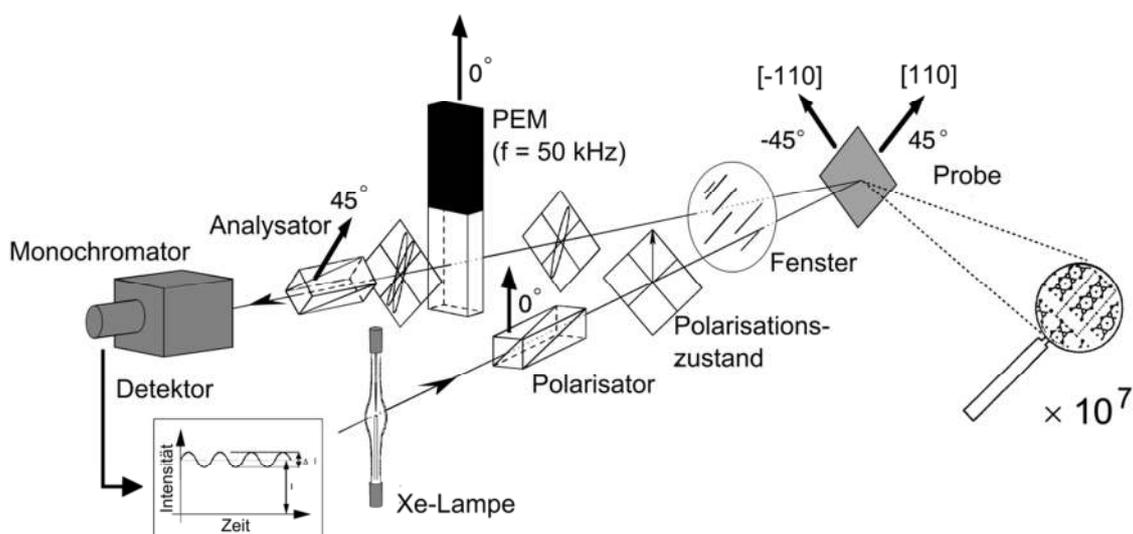


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung der Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie nach [62]. Zeichnung übernommen aus [37].

Messaufbaus zur in-situ Messung während des Wachstumsprozesses lässt das etwa 2 mm schmale Fenster im Reaktordeckel des CRIUS Showerhead Reaktors leider nicht zu. Stattdessen wurde RAS an GaP-Oberflächen in einem ex-situ aufgebauten LayTec EpiRAS 200 in einem speziellen Probenbehälter mit Sichtfenster unter Ausschluss von Luftsauerstoff gemessen.

Zur Untersuchung einer GaP(001)-Oberfläche wird diese in einer MOVPE-Umgebung mit Wasserstoffträgergas P-reich präpariert [64]. Abbildung 2.24 zeigt schematisch die GaP-Kristallstruktur in Seitenansicht und Aufsicht für eine solche P-terminierte GaP(001)-Oberfläche. An der Oberfläche bilden jeweils zwei nebeneinanderliegende P-Atome mit einem Wasserstoffatom ein so genanntes P-

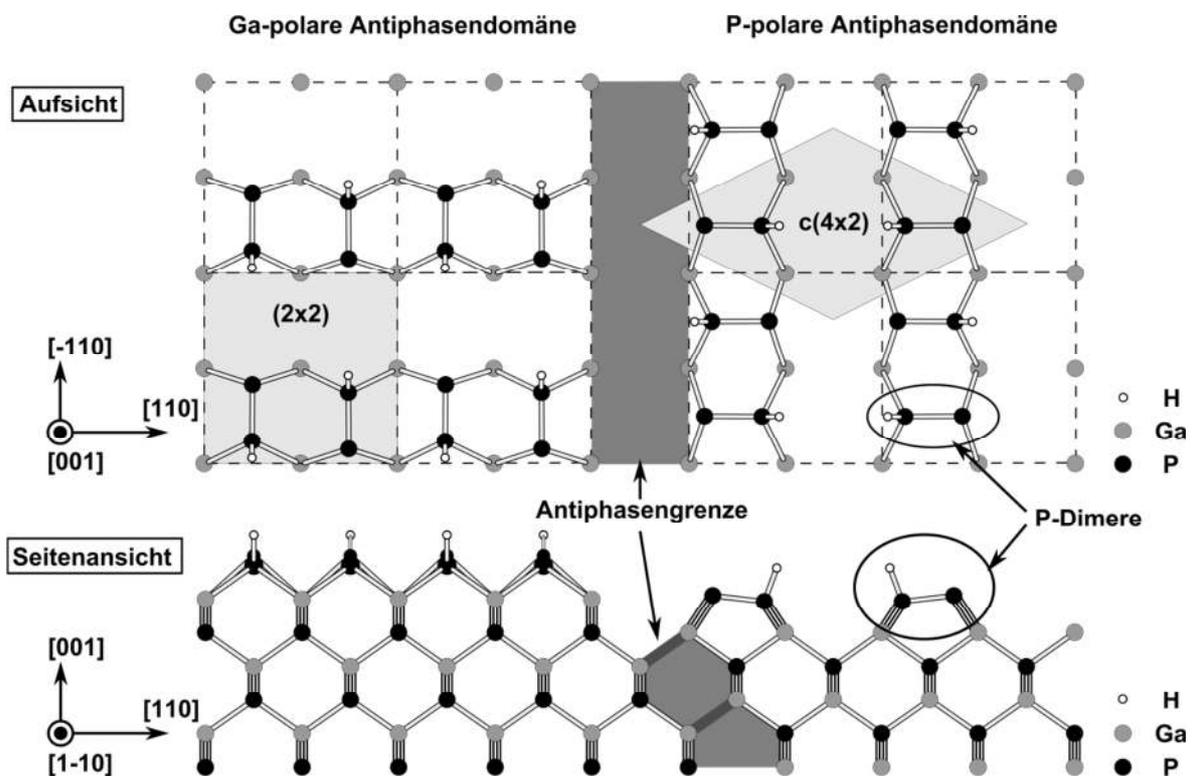


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung eines GaP-Kristalls mit P-reicher Präparation der (001)-Oberfläche. Die Orientierung der P-Dimere an der Oberfläche hängt von der Orientierung des darunterliegenden GaP-Kristalls ab. Dies erkennt man in der Seitenansicht, die hier einer Projektion des Kristalls in die (1-10)-Ebene entspricht. In dieser Darstellung ist die linke Antiphasendomäne Ga-polar und die rechte P-polar. In der Aufsicht sind nur die obersten Atome bis zur ersten Lage der Ga-Atome gezeigt. Die Dimere der beiden Dimerreihen der Ga-polaren Domäne sind hier in Phase und haben eine (2x2)-Oberflächenrekonstruktion. Die Dimerreihen der P-polaren Domäne verlaufen in dieser Ansicht gegenphasig und sind durch eine c(4x2)-Oberflächenrekonstruktion charakterisiert [67]. Die P-Dimere der Ga-polaren und P-polaren Antiphasendomäne sind senkrecht zueinander orientiert. Antiphasendomänen, die durch eine Antiphasengrenze getrennt sind, haben damit senkrecht zueinander ausgerichtete P-Dimere.

Dimer [68, 69]. Diese P-Dimere sind abhängig von der Orientierung der darunterliegenden Antiphasendomäne entlang der [110]- oder [1-10]-Richtung ausgerichtet. Die P-Dimere der beiden Antiphasendomänen sind jeweils senkrecht zueinander orientiert und werden von einer Antiphasengrenze voneinander getrennt.

Die H-Atome zweier benachbarter P-Dimere sind jeweils an das gegenüberliegende P-Atom gebunden. Die nebeneinanderliegenden Dimere bilden so genannte Dimerreihen, die senkrecht zur Dimerorientierung verlaufen. Sind die H-Atome zweier paralleler Dimerreihen in Phase (Ga-polare Domäne in Abbildung 2.24), liegt eine (2x2)-Oberflächenrekonstruktion vor. Ist die H-Position der beiden Dimerreihen gegenphasig (P-polare Domäne in Abbildung 2.24), spricht man von einer c(4x2)-Oberflächenrekonstruktion¹⁰ [67]. Beide Rekonstruktionen verhalten sich bei der Untersuchung mittels RAS äquivalent.

Liegt eine eindomänige GaP-Oberfläche vor, sind alle P-Dimere in nur eine der beiden Richtungen ausgerichtet. Bei einer Orientierung der Polarisationssebene des einfallenden Lichtes parallel oder senkrecht zur Dimerorientierung bleibt diese erhalten. Das RAS-Signal ist für alle Photonenenergien Null, weil keine Anisotropie zwischen den Reflexionsamplituden in [1-10]- und [110]-Richtung vorliegt. Maximale Anisotropie ergibt sich dagegen bei einem Winkel von 45° zwischen Polarisationssebene und Dimerorientierung. Die Reaktion des Dimers auf das einfallende Licht in [110]- und [1-10]-Richtung ist unterschiedlich, das reflektierte Licht ist elliptisch polarisiert und es ergibt sich ein maximal ausgeprägtes Reflexions-Anisotropie-Spektrum.

Für eine GaP-Oberfläche mit gleichverteilten Antiphasendomänen treten die beiden Dimerorientierungen in die [110]- und [1-10]-Richtung in gleicher Menge auf. Die Anisotropie hebt sich im Mittel auf und das RA-Spektrum entspricht in diesem Falle einer Nulllinie.

Je größer der Anteil einer der beiden Domänen ist, desto stärker wird die anisotrope Reflexion, so dass sich das RA-Spektrum dem einer eindomänigen GaP-Oberfläche annähert. Der Grad der Eindomänigkeit einer GaP-Oberfläche auf

¹⁰ Die Zuordnung der beiden Oberflächenrekonstruktionen zur Ga- und P-polaren Domäne ist hier willkürlich gewählt. Allgemein liegt eine Mischung beider Oberflächenrekonstruktionen vor.

Si lässt sich daher aus dem Vergleich des RA-Spektrums dieser Oberfläche mit dem Spektrum einer einkristallinen GaP-Referenzoberfläche erschließen.

Abbildung 2.25 zeigt exemplarisch das RA-Spektrum einer GaP-Nukleationsschicht auf Si-Substrat. Zum Vergleich enthält die Graphik das RA-Spektrum einer einkristallinen homoepitaktischen GaP-Schicht auf einem GaP-Referenzsubstrat. Beide Oberflächen wurden im CRIUS Reaktor präpariert. Ein qualitatives Maß für die Einkristalligkeit der GaP-Oberfläche ist die Ausprägung des Minimums bei 2.5 eV und des Maximums bei 3.6 eV. Je stärker sie ausgeprägt sind bzw. je größer die Übereinstimmung mit dem GaP-Referenzspektrum ist, desto höher ist die Einkristalligkeit der GaP-Oberfläche [64].

Die 94 nm dicke GaP-Schicht auf dem 2°-fehlorientierten Si-Substrat und die GaP-Referenz weisen die gleiche Ausprägung von Minimum und Maximum auf. Demnach liegt bei der GaP-Schicht auf Si eine einkristalline GaP-Oberfläche vor. Dies wurde mittels TEM- und AFM-Messungen bestätigt. Der unterschiedliche Verlauf der beiden Spektren zwischen Minimum und Maximum lässt sich auf die Anwesenheit einer zusätzlichen GaP-Si-Grenzfläche bei der GaP-Schicht auf Si zurückführen, die ebenfalls zum RAS-Messsignal beiträgt [65]. Aufgrund der kubischen Symmetrie der Si- und GaP-Kristalle sind die beiden Materialien im Kristallvolumen isotrop und tragen nicht zum RAS-Signal bei.

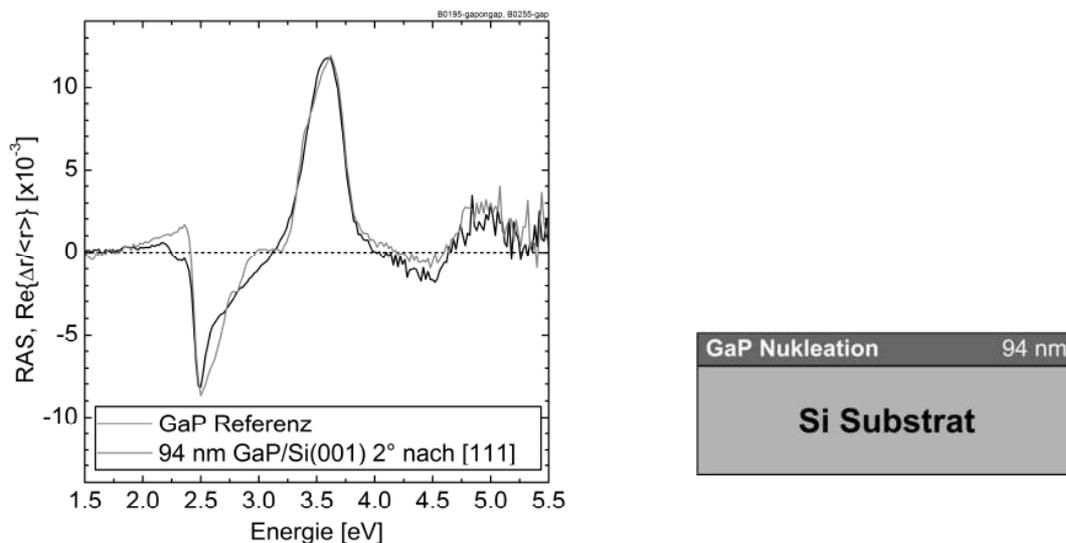


Abbildung 2.25: Reflexions-Anisotropie-Spektrum einer 94 nm dicken GaP-Schicht auf Si(001)-Substrat mit 2°-Fehlorientierung nach [111] im Vergleich zu einer GaP(001)-Referenzoberfläche die ebenfalls um 2° nach [111] fehlorientiert ist. Der Verlauf des RA-Spektrums der GaP-Schicht auf Si zeigt das charakteristische Minimum bei 2.5 eV und Maximum bei 3.6 eV, die auch bei der GaP-Referenz zu sehen sind. Die starke Ausprägung der Extrema weist auf eine hohe Einkristalligkeit der GaP-Nukleationsschicht auf Si hin.

2.4.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) ist ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit der epitaktisch hergestellten Proben. Mit einer Höhenauflösung im Subnanometerbereich wird die Beschaffenheit der Probenoberfläche in der Form eines Höhenprofils sichtbar gemacht, das mittels optischer Mikroskopie nicht mehr erkennbar ist. Die Abtastung der Oberfläche erfolgt dabei mit einer feinen Nadel, die zeilenweise über die Probenoberfläche rastert. Es können Bereiche von einigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern Kantenlänge analysiert werden. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit kam ein AFM der Firma VEECO (Quadrex D3100) zum Einsatz. Die AFM-Messungen wurden von Alexander Wekkeli am Fraunhofer ISE durchgeführt und vom Autor dieser Arbeit ausgewertet.

Die GaP-Oberflächen einer Nukleationsschicht auf Si-Substrat können mittels AFM auf Antiphasengrenzen hin untersucht werden, die an die GaP-Oberfläche durchstoßen. Diese Methode dient ergänzend zur Untersuchung mittels RAS zur Verifizierung der Eindomänigkeit einer GaP-Oberfläche.

Die GaP-Oberfläche wird für diese Untersuchung speziell präpariert. Nach erfolgtem GaP-Wachstum wird die Probe nicht wie üblich unter einer Stabilisierung mit TBP auf Raumtemperatur abgekühlt. Stattdessen wird die GaP-Oberfläche ohne TBP-Stabilisierung bei etwa 660°C und 100 mbar für 6 Minuten getempert und anschließend unstabilisiert abgekühlt. Die schwächeren Ga-Ga- bzw. P-P-Bindungen an den Antiphasengrenzen brechen dabei leichter auf als die Ga-P-Bindungen des GaP-Kristalls. An den Antiphasengrenzen entstehen daher während des Temperns Vertiefungen in der GaP-Oberfläche, die im AFM als Gräben gemessen werden [31, 70]. Beispiele für solche AFM-Messungen sind in Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3 im Abschnitt 3.1 zu finden.

2.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eignet sich hervorragend zur strukturellen Untersuchung von Halbleitermaterialien. Hochenergetische Elektronen werden auf eine unter 100 nm dünne Probe fokussiert und an ihr gebeugt. Die Proben werden als Querschnitt der Schichtstruktur oder in Aufsicht präpariert. Durch die hohen Energien der Elektronen lassen sich Auflösungen im

Subnanometerbereich und eine Abbildung von nanoskopischen Kristalldefekten erreichen.

Elektronen, die ohne Richtungsänderung die Probe durchqueren, bilden den Direktstrahl, der die Hellfeldabbildung der Probe liefert. Im Hellfeldmodus lassen sich Kristalldefekte wie beispielsweise Versetzungen beobachten. Sie erzeugen lokale Spannungsfelder im Kristall und ergeben so einen Kontrast in der TEM-Aufnahme in Form von dunklen Linien. Elektronen, die gebeugt werden, erzeugen ein Beugungsbild. Bei Auswahl einer der Reflexe dieses Beugungsbildes erhält man eine Dunkelfeldabbildung.

Zur Untersuchung von GaP-Nukleationsschichten auf Si nach Antiphasendomänen, Stapelfehlern und Zwillingen eignen sich Querschnittsproben der polaren (110)- oder (1-10)-Präparationsebenen. Im Dunkelfeldmodus mit den (002)- und (00-2)-Beugungsreflexen lassen sich die Antiphasendomänen durch einen Hell-Dunkel Kontrast sichtbar machen [70, 71]. Dunkle Linien entlang der {111}-Ebenen lassen je nach ihrer Dicke Stapelfehler und Zwillinge erkennen. Das Beispiel einer TEM-Aufnahme einer GaP-Schicht auf Si mit Antiphasendomänen, einem Stapelfehler und einem Mikrozwilling zeigt Abbildung 2.26.

Mittels TEM werden im Gegensatz zu RAS und AFM auch Antiphasendomänen sichtbar, die unterhalb der GaP-Oberfläche liegen und noch vor dem Erreichen der Oberfläche annihilieren. Darüber hinaus können weitere unerwünschte

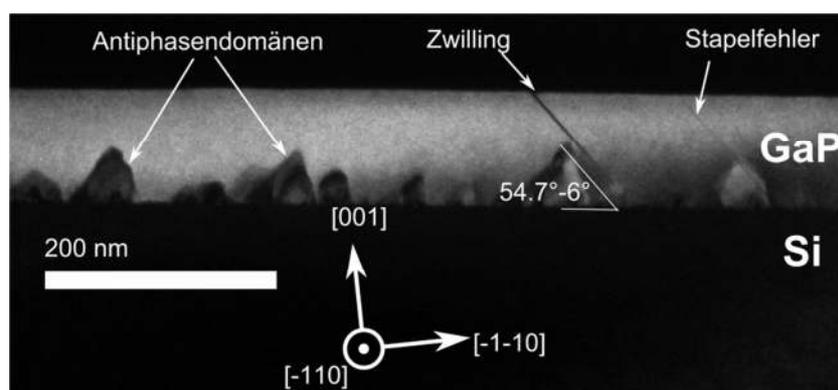


Abbildung 2.26: TEM-Querschnittsaufnahme mit Präparation der (-110)-Ebene an einer nicht optimierten etwa 100 nm dicken GaP-Nukleationsschicht auf Si-Substrat (B0255-gap-6°). Die Probe zeigt sich annihilierende Antiphasendomänen. Außerdem sind ein Zwilling und ein Stapelfehler entlang der [111]-Ebene zu sehen. Die [111]-Ebenen sind in diesem Fall aufgrund der Substratfehlorientierung um 6° in [111]-Richtung um (54,7-6,0)° zur Substratoberfläche verkippt. TEM-Aufnahme: Universität Marburg, Dunkelfeld, (002)-Reflex.

Defekte wie Zwillinge und Stapelfehler in den GaP-Schichten nachgewiesen werden. Aus diesem Grund ist die Untersuchung mittels TEM eine wichtige Ergänzung zu den Untersuchungen mit RAS und AFM. Die TEM-Aufnahmen an den in dieser Arbeit hergestellten GaP-Schichten auf Si-Substraten wurden an der Universität Marburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Volz und Prof. Stolz durchgeführt.

2.5 Fadenversetzungen in metamorphen Pufferstrukturen

Das Wachstum von III-V-Solarzellen bei der Gitterkonstante von GaAs auf Si-Substrat bringt eine Gitterkonstantendifferenz von etwa 4.1 % mit sich. Der Übergang in der Gitterkonstante wird mit Hilfe einer metamorphen Pufferstruktur vorgenommen (Abschnitt 1.2). Dabei entsteht eine Verzerrung der gitterfehlangepassten Pufferschichten, die durch die Bildung von Versetzungen mit Gitterfehlangepassungssegmenten abgebaut wird. Zusätzlich können dabei Fadenversetzungen auftreten, die sich in Richtung des Kristallwachstums fortsetzen und in die photoaktiven Schichten der III-V-Solarzelle gelangen. Die Fadenversetzungen reduzieren dort die Lebensdauer von Minoritätsladungsträger und führen so zu Einbußen in der Spannung und dem Strom einer Solarzelle. Gemäß [16] sind Defektdichten kleiner als 10^6 cm^{-2} in GaAs-Solarzellen notwendig, damit die Minoritätsladungsträgerlebensdauer nicht durch Fadenversetzungen dominiert wird. Für die Entwicklung von III-V-Solarzellen auf Si mit geringer Versetzungsdichte ist daher die Untersuchung der Abhängigkeit der Versetzungsdichte von den Wachstums- und Strukturparametern der Puffer sehr wichtig.

Eine Abhängigkeit der Fadenversetzungsdichte n_{TD} von den verwendeten Prozess- und Strukturparametern wurde von Fitzgerald et al. in den Materialsystemen $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ - und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ - untersucht [72]. Die Versetzungsdichte n_{TD} ließ sich dabei folgendermaßen beschreiben:

$$n_{TD} = C \cdot \frac{R_g \cdot R_{gr}}{\epsilon_{eff}^m} \cdot e^{\frac{U}{k_B T}} \quad (2.47)$$

Laut dieser Gleichung ist n_{TD} proportional zur Wachstumsrate R_g und zum Gitterfehlangepassungsgradient R_{gr} der Pufferstruktur (Gitterfehlangepassung pro μm gewachsenem Puffer, engl. grading rate). Das Gleiten der Fadenversetzungen

führt zur Verlängerung der Gitterfehlpassungssegmente der Versetzungen und somit zum Abbau der Verzerrung. Dieses Versetzungsgleiten wird durch eine Aktivierungsenergie U und die Wachstumstemperatur T berücksichtigt. Die Versetzungsdichte ist darüber hinaus umgekehrt proportional von der effektiven Verzerrung ϵ_{eff} in der Pufferstruktur abhängig. Der Exponent m wird dabei zwischen eins und zwei angenommen. Die Proportionalitätskonstante C enthält Materialparameter wie die Elastizitätskonstante und den Burgersvektor der Versetzungen.

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, siehe auch Abschnitt 2.4.3) ist eine gängige Methode zur Defektcharakterisierung in Halbleitern und eignet sich prinzipiell zur Bestimmung der Fadenversetzungsdichte. Die TEM-Querschnittsaufnahme einer metamorphen Pufferstruktur erlaubt einen Blick auf die Defektverteilung und eine Abschätzung der Fadenversetzungsdichte in der obersten GaAs-Zielschicht des Puffers. Eine solche TEM-Querschnittsaufnahme ist beispielsweise in Abbildung 2.27 für einen $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer gezeigt. In der Aufnahme ist ein Netzwerk aus Versetzungen zu erkennen, das sich hauptsächlich über die Pufferschichten 1 bis 7 erstreckt. Die Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten werden durch eine Ansammlung von Gitterfehlpassungsversetzungen sichtbar. Diese verlaufen in horizontalen Ebenen senkrecht zur Wachstumsrichtung und tragen zur Kompensation der Gitterkonstantendifferenz durch Relaxation bei. Gleichzeitig lassen sich auch Fadenversetzungen erkennen, die durch die $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht und die GaAs-Zielschicht verlaufen. Sie erreichen die GaAs-Oberfläche als Durchstoßversetzungen.

Die Möglichkeit, eine geforderte Versetzungsdichte von 10^6 cm^{-2} mittels TEM nachweisen zu können, ist schwierig. Die typische Dicke einer TEM-Probenlamelle liegt im Bereich von etwa 100 nm. Für eine Breite der Querschnittsaufnahme um $10 \mu\text{m}$ entspricht die betrachtete Probenoberfläche lediglich 10^{-8} cm^2 . Bei der Beobachtung einer einzelnen durchstoßenden Versetzung an der Oberfläche der GaAs-Zielschicht liegt die Auflösungsgrenze der Fadenversetzungsdichte somit bei 10^8 cm^{-2} und damit zwei Größenordnungen über der Zielversetzungsdichte. Im Fall der vorliegenden TEM-Lamelle in Abbildung 2.27 lassen sich vier durchstoßende Fadenversetzungen auf $4\text{-}5 \mu\text{m}$ Breite abzählen. Dies entspräche einer Durchstoßversetzungsdichte von $2 - 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

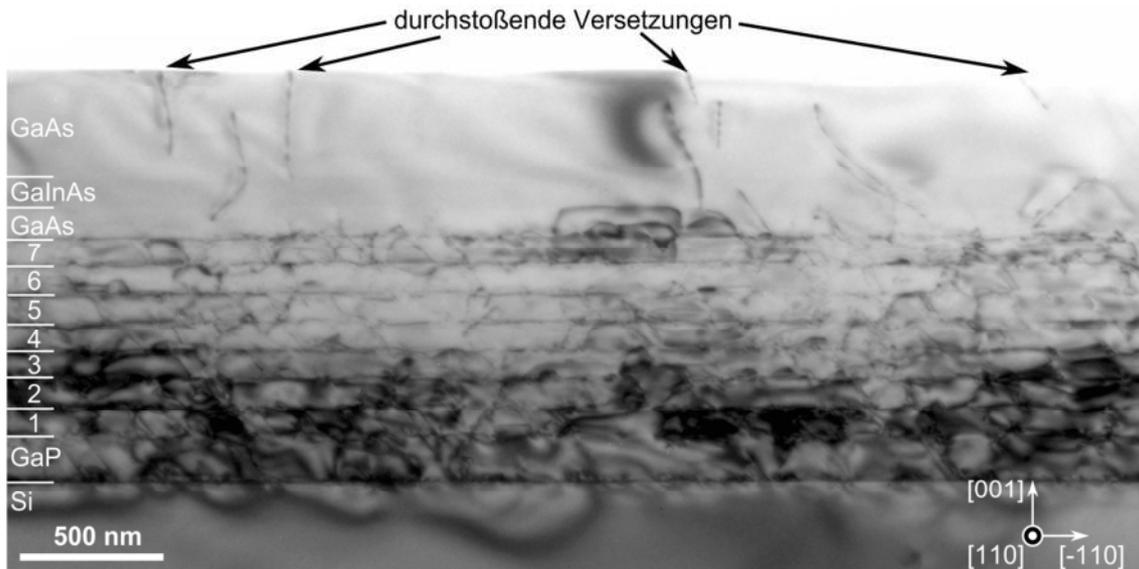


Abbildung 2.27: TEM-Querschnittsaufnahme einer $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur mit 7 Pufferschichten á 100 nm Dicke auf Si-Substrat mit GaP-Nukleation. Die Struktur enthält außerdem eine GaInAs-Überschussschicht. Die Probe entspricht Puffer A, der in Abschnitt 5.3 im Vergleich mit weiteren Puffern diskutiert wird (siehe auch Tabelle 5.3 auf Seite 154). TEM: Universität Kiel, Dr. Häußler, Hellfeld, Präparation der (110)-Ebene.

Der betrachtete Probenausschnitt ist wegen seiner geringen Abmessungen nur bedingt repräsentativ für die untersuchte Probe. Dadurch gestaltet sich ein quantitativer Vergleich der Versetzungsdichten verschiedener Pufferstrukturen anhand der TEM-Querschnittsaufnahmen als schwierig. Für eine genauere Bestimmung der Versetzungsdichten – und damit einer besseren Vergleichbarkeit – wären mehrere TEM-Querschnittsaufnahmen an unterschiedlichen Probenstellen notwendig. Die Präparation und Messung einer Vielzahl von Proben, die mit unterschiedlichen Parametern für einen Vergleich hergestellt wurden, ist jedoch außerordentlich zeitaufwändig und finanziell nicht darstellbar.

Eine TEM-Aufsichtsaufnahme einer Probenlamelle, die parallel zur Oberfläche präpariert ist und nur die GaAs-Zielschicht enthält, würde die Betrachtung einer größeren Probenoberfläche zulassen. Beim Wachstum der Pufferstrukturen auf Si entstehen in den Pufferschichten in der Regel kompressive Verzerrungen als Folge des gitterfehlangepassten Wachstums oder tensile Verzerrungen durch den Abkühlvorgang von Prozess- zu Raumtemperatur (siehe auch Abschnitt 2.3.3 und Abbildung 2.18(b)). Bei der Probenpräparation für eine solche TEM-Aufsicht wird das Substrat entfernt. Durch die fehlende Stabilisierung der Pufferschichten durch das Substrat verformt sich die GaAs-Zielschicht. Die Beugung des

Elektronenstrahls bei der TEM-Messung ist dann nicht mehr homogen über die zu untersuchende Probenoberfläche. Dies führt zu Schwierigkeiten bei der Aufnahme von TEM-Aufsichten bei GaAs-Schichten auf Si-Substrat.

Eine wesentliche Aufgabe dieser Arbeit bestand daher in der Untersuchung alternativer Methoden zur Bestimmung von Fadenversetzungsdichten in metamorphen Pufferstrukturen. Die verwendeten Methoden werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt. Ihre Anwendung beim Vergleich verschiedener GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen wird in Abschnitt 5.3 präsentiert.

2.5.1 Fadenversetzungsdichte mit Rasterkraftmikroskopie

Eine erste Möglichkeit, die Fadenversetzungsdichte in der GaAs-Zielschicht der metamorphen Pufferstrukturen zu bestimmen, ergab sich bei der Auswertung von AFM-Messungen an den GaAs-Oberflächen. Auf diesen wurden Löcher entdeckt, die mit an die Oberfläche durchstoßenden Fadenversetzungen in Verbindung gebracht werden können. In der Literatur wurde im Zusammenhang mit der Herstellung metamorpher Si_{1-x}Ge_x-Puffer von einer Bestimmung der Fadenversetzungsdichte anhand von Löchern in AFM-Aufnahmen der Oberfläche berichtet [73]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Probenoberflächen nach dem Ende des GaAs-Wachstums bei 645°C bei 100 mbar Reaktordruck auf etwa 350°C unter TBAs-Stabilisierung der GaAs-Oberfläche abgekühlt. Der Abkühlvorgang zu Raumtemperatur wurde anschließend ohne TBAs im Reaktor fortgesetzt. Ähnlich zur Präparation von GaP-Oberflächen mit Antiphasengrenzen (Abschnitt 2.4.2) könnten durch die fehlende TBAs-Stabilisierung schwächere atomare Bindungen an Defekten wie Versetzungen und Stapelfehlern leichter aufbrechen und dort Fehlstellen, Löcher oder Gräben entstehen.

Die AFM-Messungen wurden im Tapping-Modus durchgeführt. Dabei wird die AFM-Spitze zeilenweise und kontaktlos über die Probenoberfläche gefahren und bei einer festen Frequenz und Amplitude in Schwingung versetzt. Trifft die AFM-Spitze auf eine an- bzw. absteigende Flanke findet eine zu- bzw. abnehmende Dämpfung der Oszillation der Spitze statt, die zu einer Erhöhung bzw. Verringerung der Amplitude führt. So entsteht neben dem typischen Höhenprofil der Probenoberfläche ein Amplitudensignal, das der Abweichung von der Sollamplitude der AFM-Spitze entspricht und Ähnlichkeit mit der 1. Ableitung des Höhenprofils besitzt.

Abbildung 2.28 zeigt beispielhaft das mit AFM aufgenommene Höhenprofil und Amplitudensignal der GaAs-Oberfläche einer $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur auf Si-Substrat. Neben dem typischen Kreuzmuster sind im Höhenprofil Löcher und Gräben erkennbar, die sich im Amplitudensignal wiederfinden. Das Amplitudensignal gibt im Wesentlichen Höhenänderungen wieder, so dass die Löcher und Gräben deutlicher sichtbar werden. Die Vergrößerung einer dieser Gräben zeigt, dass dieser von zwei Löchern eingegrenzt wird. Dies bekräftigt die These, dass es sich bei den Löchern und Gräben um Versetzungen und Stapelfehler handelt, die durch Versetzungen begrenzt werden. Stapelfehler verlaufen auf den $\{111\}$ -Ebenen des Kristallgitters und enden somit an einer Kristalloberfläche entlang einer der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Der Verlauf dieses Grabens parallel zur $[110]$ -Richtung spricht daher ebenfalls für das Vorliegen eines Stapelfehlers.

Identifiziert man die Löcher an der GaAs-Oberfläche mit durchstoßenden Fadenversetzungen, so lassen sich diese auszählen und eine Versetzungsdichte bestimmen. Die Auszählung der Löcher erfolgte in dieser Arbeit manuell bei möglichst hoher Auflösung und hohem Bildkontrast. Die Form und Größe der Löcher (und Gräben) war bei den GaAs-Oberflächen verschiedener Pufferstrukturen vergleichbar und reproduzierbar.

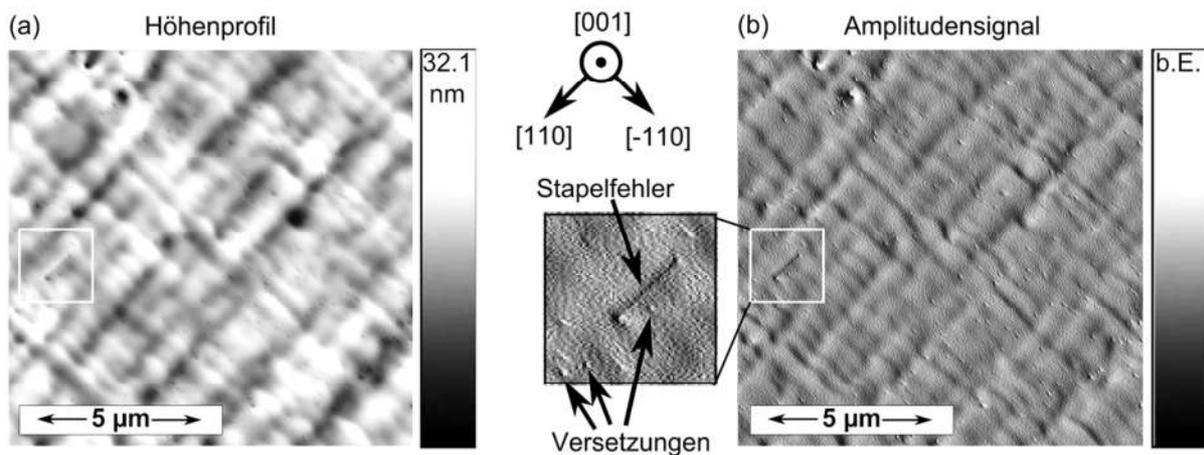


Abbildung 2.28: Mit AFM im Tapping-Modus aufgenommenes Höhenprofil (a) und Amplitudensignal (b) an der GaAs-Oberfläche eines $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers auf Si-Substrat (B0611-gaasp-6°). Das Amplitudensignal entspricht der Abweichung vom Amplitudensollwert der AFM-Spitze. Die Oberfläche zeigt das typische Kreuzmuster parallel und senkrecht zu den Stufenkanten des um 6° nach $[111]$ fehlorientierten Si-Substrates (Stufenkanten verlaufen parallel zur $[-110]$ -Richtung). An der GaAs-Oberfläche sind Löcher und Gräben zu finden (siehe Vergrößerung des Amplitudensignals), die sich Versetzungen und Stapelfehlern zuordnen lassen. AFM-Messung: Alexander Wekkeli (Fraunhofer ISE).

Für die Oberfläche der Pufferstruktur in Abbildung 2.28 ergab sich mit 165 gezählten Löchern auf einer Fläche von $100 \mu\text{m}^2$ eine Fadenversetzungsdichte von $1.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Die im nächsten Unterabschnitt vorgestellte Methode zur Auswertung der Leerlaufspannung einer GaAs-Solarzelle wurde auf dieselbe Pufferstruktur angewendet. Sie lieferte eine vergleichbare Versetzungsdichte von $2.0 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Für weitere $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen, die in Abschnitt 5.3 vorgestellt werden, konnte ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung aus den beiden Methoden festgestellt werden.

Der Vorteil dieser Methode zur Analyse ist eine relativ schnelle Auswertung einer Vielzahl von Pufferstrukturen. Insbesondere lassen sich GaAs-Schichten „wiegewachsen“ untersuchen. Im Gegensatz dazu werden bei der Bestimmung der Fadenversetzungsdichte anhand der Leerlaufspannung einer Solarzelle (Abschnitt 2.5.2) oder bei Photolumineszenzmessung an Doppelheterostrukturen (Abschnitt 2.5.3) die Materialeigenschaften durch das Aufwachsen zusätzlicher Strukturen verändert.

Die vorgestellte Methode wurde bisher erfolgreich auf GaAs-Zielschichten angewendet. Sie lieferte z.B. bei der Betrachtung von „abgebrochenen“ $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffern (Abschnitt 5.2) mit einer $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Oberfläche mit $x < 1$ leider keine brauchbaren Ergebnisse. Trotz der guten Übereinstimmung der Durchstoßversetzungsdichten, die mit dieser und anderer Methoden ermittelt wurden, sollte ein endgültiger Nachweis, dass es sich bei den Löchern tatsächlich um Durchstoßversetzungen handelt, in künftigen Untersuchungen noch erbracht werden.

2.5.2 Fadenversetzungsdichte und Leerlaufspannung einer GaAs-Solarzelle

Eine weitere Möglichkeit, die Fadenversetzungsdichte in GaAs-Schichten auf metamorphen Pufferstrukturen abzuschätzen, ergab sich aus der Leerlaufspannung von GaAs-Solarzellen, die auf der Pufferstruktur hergestellt wurden. Die Anwesenheit von Fadenversetzungen mit einer Dichte n_{TD} ¹¹ bewirkt eine Verringerung der Diffusionslänge und damit die Reduzierung der Leerlaufspannung V_{OC} . Die folgende Darstellung orientiert sich an [16, 22], in denen der Zusammenhang zwischen n_{TD} und V_{OC} untersucht wurde. Die dortigen Berechnungen fanden unter der Annahme einer GaAs-Einfachsolarzelle mit

¹¹ Fadenversetzung, engl. threading dislocation, wird mit TD abgekürzt.

p-dotiertem Emitter und n-dotierter Basis statt. Diese Polarität der Solarzelle wurde auch im Rahmen dieser Arbeit auf den GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen hergestellt.

Die Minoritätsladungsträgerlebensdauer τ_p der Löcher in der n-Basis der Solarzelle ergibt sich aus der inversen Summe der Lebensdauern τ ihrer verschiedenen Rekombinationskanäle [74]. Aus dem Zusammenhang zwischen Diffusionslänge L , Lebensdauer τ und Diffusionskonstante D ($L^2 = D \cdot \tau$) ergibt sich für die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger L_p in der n-GaAs-Basis:

$$\frac{1}{L_p^2} = \frac{1}{L_{p0}^2} + \frac{1}{L_{TD}^2} \quad (2.48)$$

Die Diffusionslänge L_{p0} wird so gewählt, dass alle Rekombinationskanäle von Minoritäts- mit Majoritätsladungsträgern abgesehen von der Rekombination an Fadenversetzungen berücksichtigt werden. Hinzu kommen Fadenversetzungen, welche die Diffusionslänge mit einem weiteren Beitrag von L_{TD} reduzieren. Bei gleichmäßig verteilten Fadenversetzungen parallel zur Wachstumsrichtung mit Dichte n_{TD} beträgt diese [16]:

$$L_{TD} = \left(\frac{\pi^3 \cdot n_{TD}}{4} \right)^{-1/2} \quad (2.49)$$

Ist der Dunkelstrom im Wesentlichen durch die Rekombination in der Raumladungszone bestimmt, so gilt für die Leerlaufspannung V_{OC} [16]:

$$V_{OC} = \left(\frac{2k_B T}{q} \right) \cdot \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_{or}} + 1 \right) \quad \text{mit} \quad J_{or} = \frac{q \cdot n_i \cdot W \cdot D_p}{2 \cdot L_p^2} \quad (2.50)$$

mit der Kurzschlussstromdichte J_{SC} und der Rekombinationsstromdichte J_{or} nach [16]. W ist die Ausdehnung der Raumladungszone, $n_i = 2.10 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ die intrinsische Ladungsträgerkonzentration von GaAs [10], $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ die Boltzmann-Konstante und $q = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ die Elementarladung. Die Raumladungszone ist wegen der typischerweise geringeren Dotierung der Basis zum Großteil in der Basis lokalisiert weshalb die Lebensdauer L_p und Diffusionskonstante D_p der Minoritätsladungsträger in der n-Basis

für die Berechnung gewählt werden kann. Die Diffusionskonstante D_p ergibt sich aus der Dotierstoffkonzentration n in der n-GaAs-Basis [16]:

$$D_p = 7.347 \cdot 10^6 \cdot (6.697 \cdot 10^5 + n^{1/3})^{-1} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \quad (2.51)$$

Aus den Gleichungen (2.48), (2.49) und (2.50) ergibt sich die Leerlaufspannung V_{OC} in Abhängigkeit von der Fadenversetzungsdichte n_{TD} und umgekehrt:

$$V_{OC}(n_{TD}) = \left(\frac{2k_B T}{q} \right) \cdot \ln \left(\frac{2 \cdot J_{SC}}{q \cdot n_i \cdot W \cdot D_p \cdot [L_{p0}^{-2} + (\pi^3 \cdot n_{TD})/4]} + 1 \right) \quad (2.52)$$

$$n_{TD}(V_{OC}) = \frac{4}{\pi^3 \cdot D_p} \cdot \left(\frac{2 \cdot J_{SC}}{q \cdot n_i \cdot W \cdot \left[e^{\frac{qV_{OC}}{2k_B T}} - 1 \right]} - \frac{D_p}{L_{p0}^2} \right) \quad (2.53)$$

Zur Bestimmung der Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge L_{p0} wurde eine gitterangepasste GaAs-Referenzsolarzelle auf GaAs-Substrat herangezogen, bei der die Fadenversetzungsdichte vernachlässigbar war¹². Die Schichtstruktur der Solarzelle ist schematisch in Abbildung 2.29 gezeigt. Die für die Berechnung verwendeten Parameter der Referenzsolarzelle sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. Die Ausdehnung der Raumladungszone W errechnete sich aus den Dotierstoffkonzentrationen von Basis und Emitter zu 106 nm [75]. Die Diffusionslänge L_{p0} ergab 4.3 μm . Dies entspricht mit $L_{p0}^2 = D_p \cdot \tau_{p0}$ einer Minoritätsladungsträgerlebensdauer τ_{p0} von 34 ns.

Der Einfluss der Fadenversetzungsdichte n_{TD} auf die beiden Diffusionslängen L_p und L_{TD} entsprechend den Gleichungen (2.48) und (2.49) zeigt Abbildung 2.30(a). Für den Bereich geringer Fadenversetzungsdichten spielt die Diffusionslänge durch Versetzungen L_{TD} gegenüber den anderen Rekombinationskanälen mit Diffusionslänge L_{p0} eine untergeordnete Rolle ($L_p \approx L_{p0} = 4.3 \mu\text{m}$). Mit dem Überschreiten einer Versetzungsdichte von etwa 10^6 cm^{-2} dominieren die Fadenversetzungen die Diffusionslänge L_p und ab 10^7 cm^{-2} wird die Diffusionslänge L_{p0} vernachlässigbar ($L_p \approx L_{TD}$).

¹² Die Versetzungsdichte eines n-GaAs-Substrates liegt laut Hersteller unterhalb von 10^4 cm^{-2} .

p+ Al _{0.80} Ga _{0.20} As	Vorderseitenfeld	30 nm
p GaAs	Emitter p = 1.85 · 10 ¹⁸ cm ⁻³	170 nm
n GaAs	Basis p = 3.1 · 10 ¹⁸ cm ⁻³	1500 nm
n ⁺ Ga _{0.50} In _{0.50} P	Rückseitenfeld	40 nm

Abbildung 2.29: Schichtstruktur der p-auf-n GaAs-Solarzelle, die sowohl auf GaAs-Substrat, als auch auf metamorphen Pufferstrukturen für die Bestimmung der Fadenversetzungsdichte anhand der Leerlaufspannung hergestellt wurde.

Tabelle 2.3: Parameter und I-V-Kennlinienparameter der GaAs-Referenzsolarzelle auf GaAs-Substrat bei einfacher Sonnenkonzentration (1000 W/m², B0686-sol-3, Fläche 1 cm²). Die dazugehörige Solarzellenstruktur ist in Abbildung 2.29 gezeigt. Die Dotierung von n-Basis und p-Emitter wurden mittels ECV bestimmt. Füllfaktor und Wirkungsgrad wurden mit FF = 81.2 % und $\eta = 23.1$ % gemessen. Solarzellenprozessierung: Dr. Eduard Oliva (Fraunhofer ISE). I-V-Kennlinienmessung: Elisabeth Schäffer (Fraunhofer ISE).

n_{Basis}	$p_{Emitter}$	W	J_{sc}	V_{oc}	L_{p0}	τ_{p0}
$3.10 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$1.85 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	106 nm	27.4 mA/cm ²	1038 mV	4.3 μm	34 ns

Die GaAs-Solarzellenstruktur aus Abbildung 2.29 wurde neben dem Wachstum auf dem GaAs-Referenzsubstrat auch auf metamorphen Pufferstrukturen abgeschieden. Die I-V-Hellkennlinie der Solarzelle wurde mit einem Sonnensimulator gemessen, der mit einer kalibrierten Si-Solarzelle auf 1000 W/m² eingestellt wurde. Bei einfacher Sonnenkonzentration betrug die Kurzschlussstromdichte 19.6 mA/cm² und die Leerlaufspannung 747 mV. Damit ergab sich aus Gleichung (2.53) die Fadenversetzungsdichte $n_{TD} = 2.0 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Die zu dieser Solarzelle auf Si gehörende Funktion $V_{oc}(n_{TD})$ aus Gleichung (2.52) ist in Abbildung 2.30(b) aufgetragen. Die Fadenversetzungsdichte von $1.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, die auf der GaAs-Oberfläche des Puffers mittels AFM bestimmt wurde (Abschnitt 2.5.1) ist ebenfalls eingezeichnet. Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung aus der Bestimmung von n_{TD} aus AFM-Messungen und über die Leerlaufspannung V_{oc} der Solarzelle.

Beim Vergleich der beiden Methoden ist zu berücksichtigen, dass die Fadenversetzungsdichte aus der AFM-Messung an der GaAs-Zielschichtoberfläche der GaAs_xP_{1-x}-Pufferstruktur bestimmt wurde. Dagegen wird die Bestimmung mittels V_{oc} an einer Solarzelle durchgeführt, die auf die GaAs-Zielschicht abgeschieden wurde. Die vorliegende Pufferstruktur war in der GaAs-Zielschicht

mit $R = 98.4\%$ fast vollständig relaxiert. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Versetzungsdichte in der Solarzelle derjenigen am Ende der Pufferschicht entspricht.

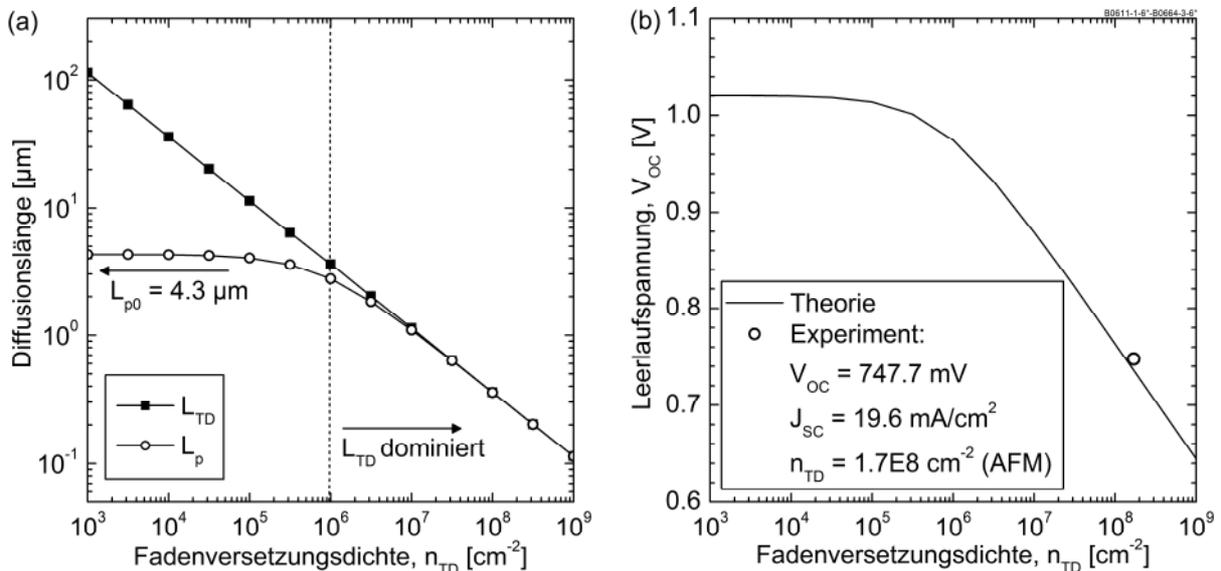


Abbildung 2.30: (a) Effektive Diffusionslänge L_p in Abhängigkeit von der Fadenversetzungsdichte n_{TD} . Ab einer Fadenversetzungsdichte von ca. 10^6 cm^{-2} dominieren die Versetzungen die Diffusionslänge. (b) Nach Gleichung (2.52) berechnete Leerlaufspannung V_{OC} in Abhängigkeit von der Fadenversetzungsdichte n_{TD} für eine GaAs-Einfachsolarzelle auf einer Pufferstruktur (B0611-gaasp-6°). Die Versetzungsdichte, die über die AFM-Messung an der GaAs-Oberfläche bestimmt wurde, stimmt sehr gut mit derjenigen überein, die aus dem V_{OC} der Solarzelle errechnet wurde.

2.5.3 Photolumineszenz an Doppelheterostrukturen

Die Photolumineszenz (PL) eines Halbleiters resultiert aus der strahlenden Rekombination von Ladungsträgern, die zuvor durch die Absorption von Photonen ins Leitungsband des Halbleiters angeregt wurden. Sie kann stationär-spektral oder zeitaufgelöst gemessen werden. Die Rekombination der Ladungsträger über nichtstrahlende Rekombinationskanäle, wie z.B. Fadenversetzungen, reduziert dabei die Photolumineszenzintensität und die Lebensdauer der Ladungsträger im Absorbermaterial. Mit dieser Methode kann daher indirekt auf die Defektdichte in einem Halbleiter geschlossen werden.

Für PL-Untersuchungen eignen sich so genannte Doppelheterostrukturen. In einem Schichtstapel wird das zu untersuchende Material (Absorber) von beiden Seiten mit einem Material mit größerer Bandlücke (Barrieren) eingeschlossen.

Die Barrieren erzeugen ein elektrisches Feld, das die Ladungsträger auf den Absorber begrenzt, wo sie rekombinieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für stationär-spektrale PL-Messungen AlGaInP/GaInP/AlGaInP-Doppelheterostrukturen verwendet. Die Schichtstruktur ist in Abbildung 2.5(b) für das Wachstum auf GaAs-Substrat gezeigt. Der 600 nm dicke Ga_{0.50}In_{0.50}P-Absorber ($p = 2.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) wurde dabei von 30 nm dicken (Al_{0.25}Ga_{0.75})_{0.50}In_{0.50}P-Barrieren ($p = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) eingeschlossen. Die Anregung der Ladungsträger für die PL-Untersuchung erfolgte mit einem Argon-Ionen-Laser bei 514 nm Wellenlänge. Die Messungen wurden von Alexander Wekkeli (Fraunhofer ISE) durchgeführt und vom Autor dieser Arbeit ausgewertet.

Die Doppelheterostrukturen wurden sowohl auf GaAs-Referenzsubstrat, als auch auf metamorphen Pufferstrukturen hergestellt. Die Referenzstruktur auf GaAs besitzt dabei die anvisierte PL-Intensität. Durchstoßende Fadenversetzungen in der GaAs-Zielschicht des Puffers setzen sich beim Wachstum der Doppelheterostruktur fort und reduzieren die PL-Intensität im Absorber durch nichtstrahlende Rekombination. Mit dieser Methode lässt sich ein qualitativer Vergleich der Defektdichte verschiedener Pufferstrukturen untereinander und in Bezug auf die Referenzstruktur anstellen.

Abbildung 2.31(a) zeigt beispielhaft den Vergleich zweier spektral aufgelöster PL-Punktmessungen an Doppelheterostrukturen auf einem GaAs-Referenzsubstrat und auf einer GaAs_xP_{1-x}-Pufferstruktur auf Si-Substrat. Die PL-Intensitäten der Doppelheterostrukturen haben ihre Maxima bei 655 nm auf dem GaAs-Referenzsubstrat und bei 658 nm auf dem Puffer. Dies bedeutete eine vergleichbare Materialkombination der beiden GaInP-Absorber. Die maximale PL-Intensität auf dem Puffer betrug nur etwa 17 % der Referenz. Dies deutete auf eine höhere nicht-strahlende Rekombination im GaInP-Absorber beim Wachstum auf der Pufferstruktur hin.

Diese Doppelheterostruktur auf dem GaAs_xP_{1-x}-Puffer diente in dieser Arbeit als Referenz zum Vergleich mit weiteren Pufferstrukturen auf Si. Die PL-Messungen wurden dabei an viertel 100 mm-Substraten durchgeführt. Abbildung 2.31(b) zeigt die Verteilung der maximalen PL-Intensität über die Probe aus Abbildung 2.31(a). Die Auswertung der PL-Messungen nach der mittleren Intensität und Wellenlänge wurde unter Ausschluss der Randbereiche des Substrates in dem durch eine schwarze Linie markierten Bereich durchgeführt. Die Intensität der Doppelheterostruktur auf dem Puffer ergab 19 ± 2 % der auf GaAs

abgeschiedenen Referenzstruktur und stimmt somit gut mit der nebenstehenden Punktmessung überein.

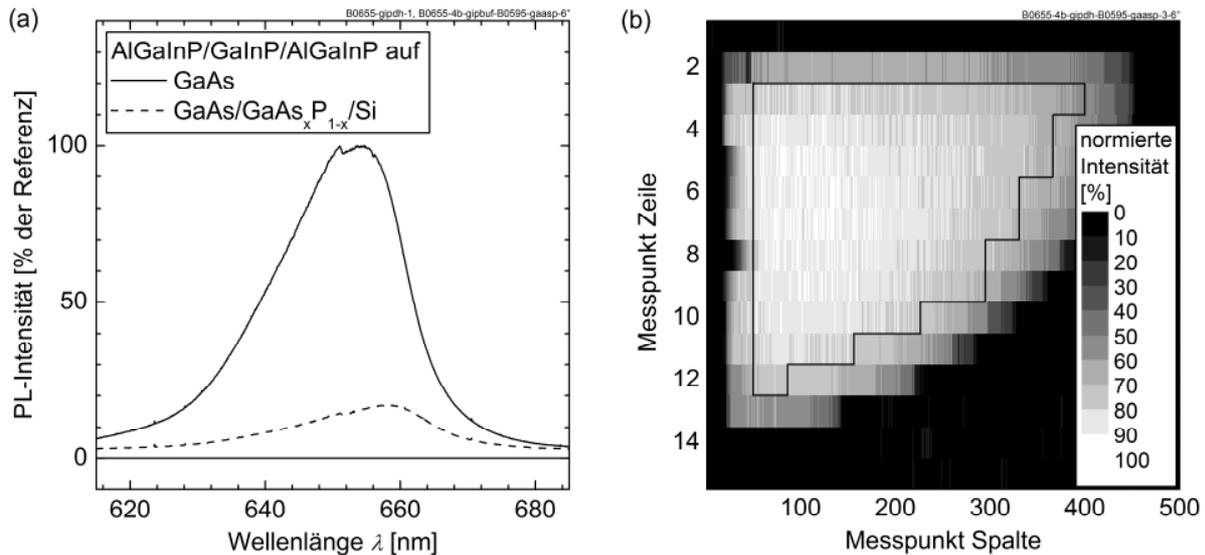


Abbildung 2.31: (a) Spektral aufgelöste PL-Punktmessung an einer AlGaInP/GaInP/AlGaInP-Doppelheterostruktur auf GaAs-Referenzsubstrat (B0655-gip-dh-1) und GaAs_xP_{1-x}-Pufferstruktur auf Si-Substrat (B0655-gip-dh-4b auf B0595-gaasp-6°). Die maximale PL-Intensität der auf dem Puffer abgeschiedenen Doppelheterostruktur betrug nur etwa 17 % der Intensität der Referenzstruktur (Die Intensitätsspitze bei ca. 650 nm ist ein Messartefakt) (b) PL-Intensitätsverteilung bei der Messung über ein viertel 100 mm-Substrat der nebenstehenden Doppelheterostruktur auf der GaAs_xP_{1-x}-Pufferstruktur. Die Bestimmung der mittleren PL-Intensität erfolgte unter Ausschluss des Randbereichs im mit einer Linie markierten Bereich. PL-Messungen: Alexander Wekkeli (Fraunhofer ISE).

3 GaP-Nukleation auf Si

GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substrat waren die Wachstumsgrundlage für metamorphe Pufferstrukturen aus $Ga_{1-x}In_xP$ und $GaAs_xP_{1-x}$. Entscheidend war eine homogene GaP-Schicht ohne Antiphasengrenzen mit geringer Oberflächenrauigkeit zu epitaxieren. Ausgehend von einem GaP-Nukleationsprozess auf 0.1° -fehlorientierten Si-Substraten an der Phillips-Universität Marburg und dem Helmholtz-Zentrum Berlin wurde der Prozess in dieser Arbeit von den Forschungsreaktoren auf den industrietauglichen CRIUS-Reaktor übertragen. Das vorliegende Kapitel beschreibt die in dieser Arbeit durchgeführte Weiterentwicklung und Optimierung eines reproduzierbaren Nukleationsprozesses antiphasenfreier GaP-Schichten auf Si-Substraten mit 2° - und 6° -Fehlorientierung. Es wird eine Methode mittels Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie vorgestellt, mit der die Fehlorientierungsrichtung der GaP-Nukleationsschichten nach $[111]''A''$ bestimmt wurde. Außerdem wird der Einfluss von III-V-Wachstum auf den Nukleationsprozess und die experimentelle Bestimmung der kritische GaP-Schichtdicke auf Si mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie beschrieben.

3.1 Antiphasenfreie GaP-Nukleation auf Si

3.1.1 Überblick über den GaP-Nukleationsprozess

Eine der entscheidendsten Aufgaben für den Erfolg dieser Arbeit war die Etablierung einer antiphasenfreien GaP-Nukleation auf Si-Substrat. Wie in Abschnitt 2.4 vorgestellt, sind Antiphasengrenzen unerwünschte Defekte, die sich in nachfolgenden III-V-Halbleiterschichten fortsetzen können. Diese GaP-Nukleationsschichten dienten als Grundlage für das Wachstum metamorpher $Ga_{1-x}In_xP$ - und $GaAs_xP_{1-x}$ -Pufferstrukturen.

Aus Arbeiten an der Philipps Universität Marburg und dem Helmholtz-Zentrum Berlin war zu Beginn dieser Arbeit die Herstellung antiphasenfreier GaP-Nukleationen auf 0.1° -fehlorientierten Si-Substraten bekannt [31, 76-80]. Der

GaP-Nukleationsprozess findet dabei in einer MOVPE-Wachstumsumgebung in Wasserstoffatmosphäre statt. Zur Vorbereitung des Si-Substrates wird zu Beginn des Prozesses das native Oxid an der Si-Oberfläche in einem in-situ Hochtemperaturprozess oberhalb von 900°C vollständig desorbiert. Anschließend wird eine Si-Pufferschicht abgeschieden, die der Abdeckung möglicher Verunreinigungen dient. Die Verunreinigungen könnten eine Umordnung der Si-Oberflächenatome im nachfolgenden Tempersschritt behindern und Nukleationskeime für Defekte darstellen. Das Tempern der Si-Oberfläche erfolgt dann bei Temperaturen um 1000°C und dient der Ausbildung von Doppelstufen für eine antiphasenfreie GaP-Nukleation (siehe auch Abschnitt 2.4). Das Wachstum der GaP-Nukleationsschicht findet in einem zweistufigen Wachstumsprozess statt. In einem Niedertemperaturschritt um 450°C wird eine dünne GaP-Saatschicht mittels flussmoduliertem Kristallwachstum (engl., flow rate modulated epitaxy, FME¹³) abgeschieden. Dabei werden im Gasfluss abwechselnd die Quellenmoleküle von Ga und P angeboten, die zu einem zweidimensionalen Wachstumsmodus und einer Ladungsneutralität der Wachstumsoberfläche führt. In einem Hochtemperaturschritt bei bis zu 675°C wird der GaP-Kristall in einem kontinuierlichen Wachstumsprozess weiter gezüchtet. Dies führte zur Annihilation von Antiphasendomänen, die trotz Tempern der Si-Oberfläche und Flussmodulation an der GaP-Si-Grenzfläche verblieben sind.

Der GaP-Nukleationsprozess lässt sich somit in fünf wesentliche Schritte unterteilen:

1. In-situ Oxid-desorption von der Si-Oberfläche
2. Wachstum einer Si-Pufferschicht
3. Hochtemperaturtempern der Si-Oberfläche zur Präparation von Doppelstufen
4. Flussmoduliertes Wachstum der ersten GaP-Atomlagen bei tiefer Temperatur
5. Kontinuierliches GaP-Wachstum bei hoher Temperatur

Ziel in dieser Arbeit war die Herstellung der GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substraten mit den Fehlorientierungen von 2° und 6° auf dem industrietauglichen

¹³ Flow rate modulated epitaxy (FME) in der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) ist das Pendant zu migration enhanced epitaxy (MME) in der Molekularstrahlepitaxie (MBE).

CRIUS-Reaktor. Fehlorientierte Substrate haben eine höhere Dichte ein- und zweiatomarer Stufen als exakt orientierte Substratoberflächen, die vergleichsweise wenig Stufenkanten und dafür lange Terrassen aufweisen. Bei der Heteroepitaxie unterschiedlicher III-V-Halbleiter findet die heterogene Nukleation vornehmlich an den Stufenkanten statt. Dies führt zu einer höheren III-V-Kristallperfektion auf fehlorientierten Substraten durch einen zweidimensionalen Wachstumsmodus [35]. Für das Wachstum von III-V-Mehrfachsolarzellen, die aus einer Vielzahl verschiedener III-V-Halbleiterschichten bestehen, ist dabei eine hohe Kristallperfektion der Schichten entscheidend. III-V-Mehrfachsolarzellen mit 41.1 % Wirkungsgrad wurden bereits erfolgreich am Fraunhofer ISE auf 6°-fehlorientierten Ge-Substraten hergestellt [23]. Eine Übertragung der komplizierten Schichtstrukturen mit den bekannten Prozessbedingungen bei gleicher Fehlorientierung war daher erstrebenswert.

Beim Transfer des Nukleationsprozesses von den Forschungsreaktoren auf den Industriereaktor zeigte sich, dass eine einfache Übertragung der Prozessparameter keineswegs trivial war. Der bekannte Prozess auf den 0.1°-fehlorientierten Si-Substraten konnte nicht ohne weiteres für die 2°- und 6°-fehlorientierten Substrate übernommen werden. Eine zentrale Ursache war die Ausbildung unterschiedlicher Stufenkonfigurationen, die sich bei sonst gleicher Präparation der Si-Oberfläche bei hohen Temperaturen ergab [81]. Zur Herstellung antiphasefreier GaP-Nukleationsschichten auf diesen Substraten musste der Nukleationsprozess deshalb in dieser Arbeit zunächst weiterentwickelt werden.

Der Nukleationsprozess wird durch eine Vielzahl Faktoren wie z.B. den Prozessparametern oder dem Reaktorzustand beeinflusst. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über Einflüsse, die eine Rolle für den Erfolg einer antiphasefreien GaP-Nukleation auf Si spielen können. Die zuvor genannten fünf Prozessschritte werden dabei insbesondere von Prozessparametern, wie Druck, Temperatur oder dem Angebot der Quellenmoleküle beeinflusst. Zusätzlich sind die bei der Temperaturabsenkung vom Si-Temporn zur GaP-Saatschicht und der Temperaturanstieg von GaP-Saatschicht zum GaP-Wachstum relevant. Vor der Epitaxie ist neben der Wahl der Si-Substrate auch deren Vorbereitung entscheidend. Außerdem kann der Zustand des MOVPE-Reaktors, wie z.B. die

Tabelle 3.1: Übersicht der Einflussfaktoren auf den GaP-Nukleationsprozess. Diese lassen sich in Randbedingungen vor der Epitaxie und die fünf Prozessschritte der GaP-Nukleation unterteilen. Die Variation und der Einfluss der markierten Parameter (*) werden im Text näher beschrieben.

	Einflussfaktor	Parameter	mögliche Parameterwahl	
Vor der Epitaxie	Si-Substrat	Art des Substrates	Si (001) 0.1°/2°/6° nach [111]	
		RCA-Reinigung zur Entfernung des SiO ₂	ja/nein	
		P-Eindiffusion rückseitig	ja/nein	
	Reaktorzustand	Ausheizen & Belegung	ja/nein	
		Quarzceiling gereinigt	ja/nein	
Suszeptor neu		ja/nein		
Zustand Abgaskollektor		Art der Belegung		
Rückstände voriger Prozesse		ja/nein, Art der Rückstände		
	Prozessschritt	Parameter	mögliche Parameterwahl	
GaP-Nukleationsprozess	1. Si-Deoxidation (in-situ)	Prozessparameter	Prozessgas (H ₂ , AsH ₃ , SiH ₄), Temperatur, Druck, Wachstumsrate	
		Dauer		
	2. Si-Pufferwachstum	Anwendung	ja/nein	
		Prozessparameter	Temperatur, Druck, Wachstumsrate	
		Quellenmolekül	SiH ₄	
		Schichtdicke		
	3. Si-Annealing	Prozessparameter	Druck, Temperatur, Prozessgas	
		Zyklen	ja/nein, Druck, Temperatur	
		Dauer		
	Übergang Si-Annealing zu GaP-Saatschicht*		Abkühlrate*	
	4. GaP-Saatschicht	Quellenmolekül*	TMGa/TEGa*, TBP	
		Prozessparameter	Temperatur, Druck	
		Angebot der Quellenmoleküle*	TEGa-* und TBP-Angebot	
		Pulsparameter	Pulsanzahl, Pulsdauer pro Puls, Pulsbeginn mit III-er oder V-er, Pulse mit/ohne Pause	
	Übergang GaP-Saatschicht zu GaP-Wachstum		Aufheizrate, zusätzliches Annealing	
5. GaP-Wachstum	Quellenmolekül*	TMGa/TEGa*, TBP		
	Prozessparameter	Temperatur, Druck, Wachstumsrate, V/III-Verhältnis		
	Schichtdicke			

Menge und Art parasitärer Abscheidungen auf der Quarzceiling, dem Suszeptor und dem Abgaskollektor, die Präparation der Si-Oberfläche verändern (Abschnitt 3.4).

Im Laufe dieser Arbeit wurde der Einfluss einer Vielzahl der in Tabelle 3.1 aufgeführten Faktoren bei der Prozessentwicklung für GaP-Nukleationsschichten auf dem CRIUS-Reaktor untersucht. In den folgenden drei Abschnitten werden drei Einflussfaktoren näher vorgestellt. Sie sind in der Tabelle mit einem Asterisk (*) gekennzeichnet und nahmen im Laufe dieser Arbeit eine Schlüsselfunktion bei der Entwicklung antiphasenfreier GaP-Nukleationsschichten ein.

- Die Wahl des Ga-Quellenmoleküls, TMGa bzw. TEGa, zur Abscheidung der GaP-Saatschicht und für das GaP-Wachstum.
- Der Temperaturübergang vom Si-Tempern bei $> 1000^{\circ}\text{C}$ zur GaP-Saatschicht bei $< 500^{\circ}\text{C}$ mit dem Parameter der Abkühlrate.
- Das Angebot des Ga-Quellenmoleküls TEGa beim flussmodulierten Wachstum der initialen GaP-Saatschicht.

Die Prozesse für antiphasenfreie GaP-Nukleationsschichten auf 2° - und 6° -fehlorientierten Si- Substraten wurden dabei auf dem CRIUS-Reaktor mit folgenden Bedingungen hergestellt.

Für reproduzierbare Reaktorbedingungen wurde vor jedem GaP-Nukleationsprozess ein Ausheiz- und Belegungsprozess durchgeführt. Nach 30-minütigem Ausheizen des Reaktors bei 50 mbar und 1150°C – oberhalb der maximalen Temperatur eines GaP-Nukleationsprozesses – wurden Quarzceiling und Suszeptor mit etwa 500 nm Si überwachsen.

Die Si-Oberfläche wurde einer nasschemischen RCA-Reinigung unterzogen¹⁴, um organische und anorganische Verunreinigungen zu entfernen. Es bleibt eine definierte native Oxidschicht auf der Si-Oberfläche, die eine reproduzierbare Ausgangsbedingung darstellt.

Das stabile native Oxid wurde vor Beginn der Epitaxie in-situ bei Temperaturen um 950°C in der Wasserstoffatmosphäre vollständig desorbiert [78, 79]. Bei der gleichen Temperatur fand die Abscheidung einer 300 nm dicken Si-Pufferschicht unter Verwendung von SiH_4 statt. Ein Tempern der Si-Oberfläche zur Ausbildung

¹⁴ Die RCA-Reinigung ist eine Standardreinigungsprozedur bei der Prozessierung hocheffizienter Si Solarzellen, dessen Ursprung bei der Radio Corporation of America liegt [82, 83].

von Doppelstufen wurde anschließend bei über 1000°C [80] durchgeführt. Die Abkühlrate vom Tempern der Si-Oberfläche zur Temperatur für die GaP-Saatschicht bei etwa 450°C-560°C erfolgte in einem Bereich zwischen 0.17°C/s und 1.0°C/s. Für das Wachstum der GaP-Schichten wurden die Quellenmoleküle TEGa, TMGa und TBP verwendet. Die GaP-Saatschicht wurde in Anlehnung an [77] mit flussmoduliertem Wachstum hergestellt. Das kontinuierliche GaP-Wachstum wurde bei 580°C bis zu einer Dicke der GaP-Schicht zwischen 30 nm und 200 nm fortgesetzt.

3.1.2 Wahl der Ga-Quelle für GaP-Saatschicht und GaP-Wachstum

Für das Wachstum von GaP standen die beiden Ga-Quellen TMGa und TEGa sowie die P-Quelle TBP zur Verfügung. Die TBP-Moleküle fangen zwischen 400°C und 450°C an sich zu zerlegen [34] und sind bei etwa 550°C vollständig zerlegt. Die Temperatur sollte daher mindestens 450°C betragen, um eine Mindestmenge an P für die Abscheidung der GaP-Saatschicht bereit zu stellen. TMGa fängt erst oberhalb von 450°C an sich zu zerlegen während TEGa bereits bei 350°C vollständig zerlegt ist [34]. Für ein ausreichendes Angebot an zerlegten Quellenmolekülen und eine Wachstumsrate einiger zehntel Nanometer pro Sekunde wurde die GaP-Saatschicht mit TMGa bei 560°C und mit TEGa bei 450°C mit 10 Pulsen TBP/TMGa bzw. TBP/TEGa hergestellt. Die Fortsetzung des GaP-Wachstums fand in beiden Fällen bei 580°C mit der jeweiligen Ga-Quelle statt.

Abbildung 3.1 zeigt den Vergleich der XRD Rocking Kurven von zwei mit TMGa und TEGa gewachsenen GaP-Schichten auf Si-Substrat. Beide Proben wurden auf Si(001)-Substraten mit 6°-Fehlorientierung nach [111] hergestellt. Die Schichtdicke wurde aus den Nebenmaxima der GaP-Intensitätsmaxima für die mit TMGa bzw. TEGa gewachsene GaP-Nukleation zu 37 nm bzw. 46 nm bestimmt. Die Halbwertsbreiten der GaP-Peaks betragen 765 arcs bzw. 366 arcs für TMGa bzw. TEGa. Mit TMGa war die Halbwertsbreite trotz der geringeren GaP-Schichtdicke erheblich größer. Gleichzeitig ließ sich aus dem Abstand des GaP-Reflexes zum Si-Substratreflex durch den Vergleich mit der Simulation ablesen, dass die GaP-Schicht mit TMGa im Gegensatz zu der mit TEGa relaxiert war. Zur Relaxation ist die Ausbildung von Versetzungen notwendig. Diese Versetzungen vergrößern die Halbwertsbreite des GaP-Reflexes. In der mit TMGa gewachsenen GaP-Schicht lag demnach eine höhere Defektdichte vor, die zu einer Reduzierung der Kristallperfektion führte. Eine Simulation der mit TEGa gewachsenen GaP-

Schicht ergab eine berechnete Halbwertsbreite von 353 arcs. Die gute Übereinstimmung mit der gemessenen Halbwertsbreite ließ auf eine gute kristalline Qualität der GaP-Schicht – ohne eine Berücksichtigung von Antiphasengrenzen – schließen.

Ein maßgeblicher Grund für die geringe GaP-Kristallperfektion mit TMGa lag in der hohen Nukleationstemperatur von 560°C. Eine niedrige Temperatur um 450°C ist beim Wachstum der initialen GaP-Saatschicht notwendig, um ein dreidimensionales Inselwachstum zu vermeiden, welches die Entstehung von Kristalldefekten hervorruft [77]. Aufgrund der hohen Zerlegungstemperatur von TMGa lässt sich die Temperatur aber nur bedingt senken. Hinzu kommt ein weiterer Vorteil von TEGa gegenüber TMGa. TEGa zerlegt unter β -Elimination bis zum hoch reaktiven Gallan (GaH_3) [84]. Dieses kommt auf der Wachstumsoberfläche an, hat eine sehr kurze Diffusionslänge und baut sich in der unmittelbaren Umgebung in den Kristall ein [85]. TMGa zerlegt dagegen

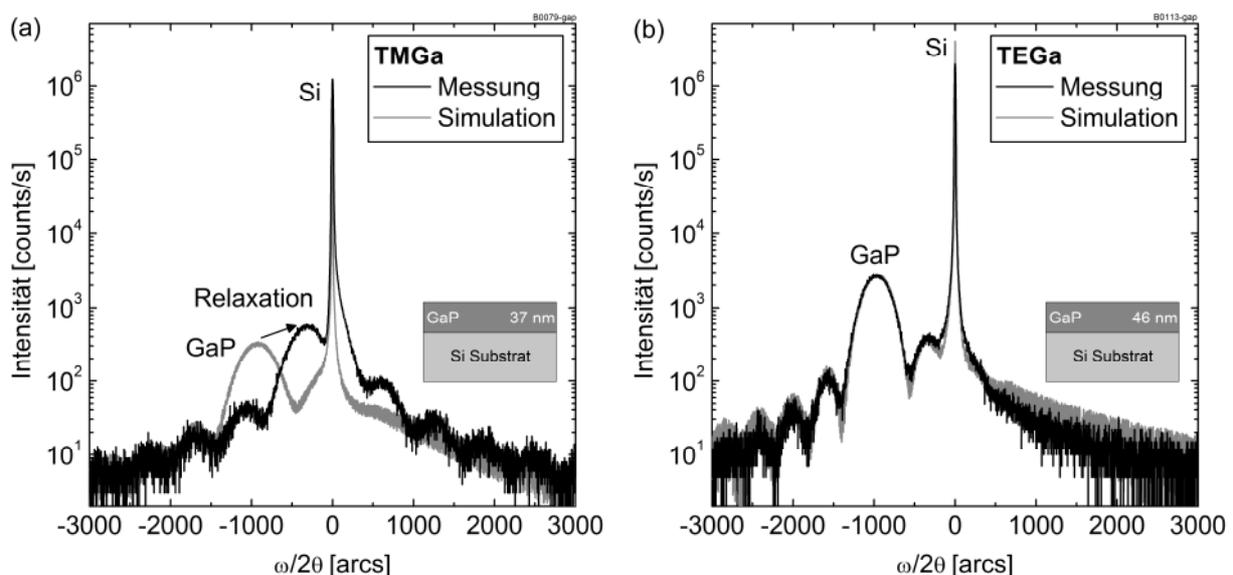


Abbildung 3.1: Gemessene und simulierte XRD Rocking Kurven einer mit TMGa ((a), B0079-gap) bzw. TEGa ((b), B0113-gap) hergestellten GaP-Schicht auf Si-Substrat mit einer Dicke von 37 nm bzw. 46 nm. Die Halbwertsbreite der mit TMGa hergestellten GaP-Schicht war trotz geringerer Schichtdicke mit 765 arcs größer als die der mit TEGa hergestellten GaP-Schicht mit 366 arcs. Damit war die Kristallperfektion der mit TEGa hergestellten Schicht deutlich größer als mit TMGa. Die simulierten Rocking-Kurven zeigen vollständig verzerrte GaP-Schichten auf Si aus. Die mit TEGa gewachsene Schicht war damit aufgrund der exakt gleichen Position der GaP-Intensitätsmaxima vollständig verzerrt. Die mit TMGa gewachsene Schicht war dagegen trotz ihrer geringen Schichtdicke bereits relaxiert und folglich mit Versetzungen durchsetzt, die mit der Relaxation einhergehen.

unter Abgabe von Methylradikalen zu Monomethylgallium (GaCH_3) [86], das auf der Oberfläche eine deutlich größere Diffusionslänge aufweist [85]. Die kurze Diffusionslänge der TEGa-Produkte kann also zusätzlich einen zweidimensionalen Wachstumsmodus fördern. Die Entwicklung antiphasenfreier GaP-Nukleationsschichten wurde daher mit TEGa fortgeführt.

Die mit TEGa gewachsenen dünnen GaP-Schichten zeigten laut XRD keine Relaxation und keine Versetzungen. Jedoch ist die Röntgenbeugung nicht sensitiv auf Antiphasengrenzen im GaP, weshalb ergänzende Messungen mit AFM und TEM notwendig waren. Diese Messungen zeigten in den mit TEGa gewachsenen Schichten eine Vielzahl von Antiphasendomänen (Abbildung 3.2). In der AFM-Aufnahme sind die Antiphasengrenzen als Gräben an der GaP-Oberfläche sichtbar. In Übereinstimmung damit zeigt die TEM-Querschnittsaufnahme Antiphasengrenzen, die bis an die Oberfläche durchstoßen. Diese GaP-Schicht war der Ausgangspunkt für die Weiterentwicklung und Optimierung des Prozesses für die GaP-Nukleationen auf Si-Substrat.

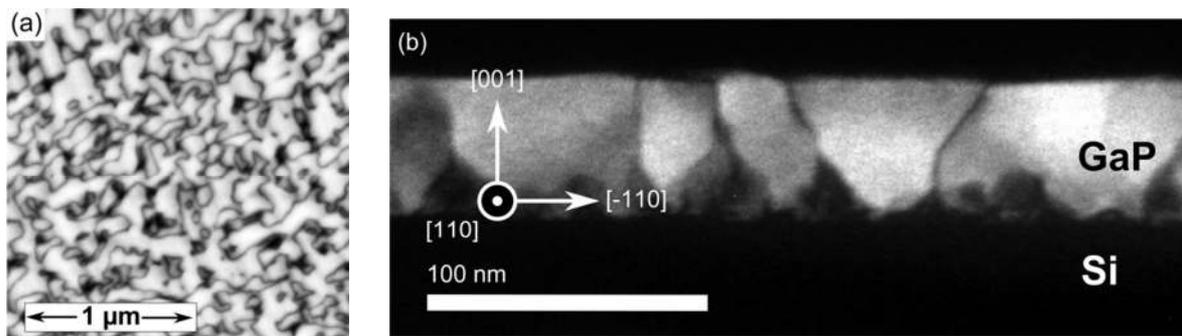


Abbildung 3.2: GaP-Nukleationsschicht auf Si-Substrat (*B0113-gap*) mit vielen Antiphasengrenzen. Diese stoßen bis an die GaP-Oberfläche durch und lassen sich mit AFM nach einem speziellen Tempersschritt im Anschluss an den Wachstumsprozess als Gräben nachweisen (a). In Übereinstimmung zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme (b) das Vorliegen von Antiphasengrenzen an der Si-GaP-Grenzfläche, die sich teilweise nicht annihilieren und bis zur GaP-Oberfläche fortsetzen. AFM: Alexander Wekkeli (Fraunhofer ISE). TEM: Philipps-Universität Marburg, Dunkelfeld, (002)-Reflex.

3.1.3 Abkühlvorgang vom Si-Temporn zur GaP-Saatschicht

Ein sehr entscheidender Einflussfaktor für die antiphasenfreie GaP-Nukleation auf Si war der Abkühlvorgang zwischen dem Si-Temporn bei hohen Temperaturen und dem Wachstum der GaP-Saatschicht bei niedrigen Temperaturen. Das Temporn der Si-Oberfläche zur Präparation einer

doppelgestuften Si-Oberfläche fand bei $> 1000^{\circ}\text{C}$ statt. Anschließend wurde die Temperatur zur Nukleation der initialen GaP-Saatschicht auf $< 500^{\circ}\text{C}$ gesenkt. Die Dauer des Abkühlvorgangs wurde variiert. Dabei stellte sich heraus, dass ein langsamer Abkühlvorgang mit einer Dauer von 3600 s ($\sim 0.17^{\circ}\text{C}/\text{s}$) eine deutlich geringere Ausbildung von Antiphasengrenzen zur Folge hatte als ein schneller Abkühlvorgang in 700 s ($\sim 1^{\circ}\text{C}/\text{s}$).

Es wurde ein direkter Vergleich zweier GaP-Nukleationsprozesse angestellt, die sich alleine in der Dauer des Abkühlvorgangs unterschieden. Die GaP-Schichten wurden sowohl auf 2° -, als auch auf 6° -fehlorientierten Si-Substraten abgeschieden. Die GaP-Oberflächen wurden anschließend mit AFM auf Antiphasengrenzen und mit RAS auf ihre Eindomänigkeit hin untersucht (siehe auch Abschnitte 2.4.1 und 2.4.2).

Bei der GaP-Nukleation mit schnellem Abkühlvorgang ($\sim 1^{\circ}\text{C}/\text{s}$) fand eine erhebliche Ausbildung von Antiphasengrenzen bei beiden Substratfehlorientierungen statt, wie man anhand von AFM-Messungen (Abbildung 3.3) an den GaP-Oberflächen sehen kann. Die Menge der durchstoßenden Antiphasengrenzen an der GaP-Oberfläche konnte durch eine langsame Abkühlrampe ($\sim 0.17^{\circ}\text{C}/\text{s}$) auf beiden Substratfehlorientierungen beträchtlich reduziert werden (Abbildung 3.4). TEM-Querschnittsaufnahmen dieser GaP-Schichten zeigen dabei weiterhin das Auftreten von Antiphasendomänen mit

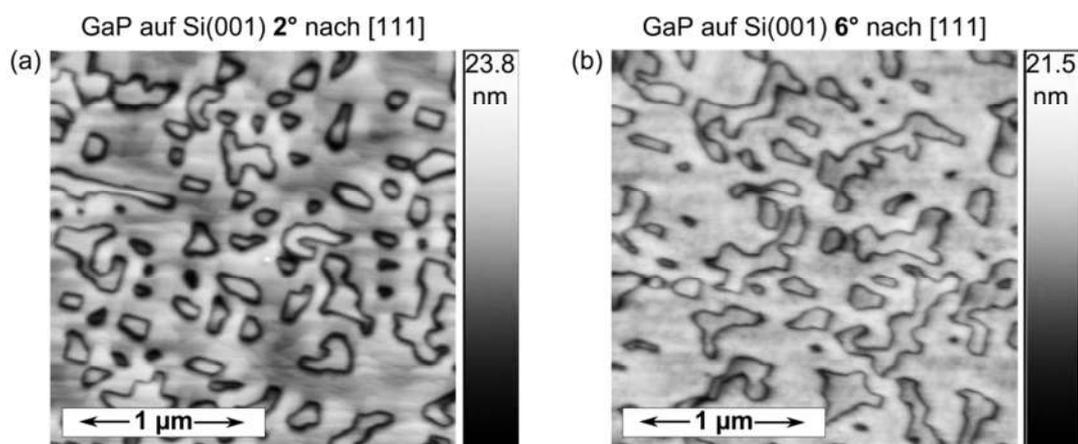


Abbildung 3.3: AFM-Aufnahmen an GaP-Schichten auf Si-Substrat mit 2° - und 6° -Fehlorientierung in [111]-Richtung. Beide GaP-Nukleationen (B0222-gap) wurden mit $\sim 1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ vom Si-Annealing zum GaP-Saatschichtwachstum abgekühlt. Beide Proben zeigten an ihrer GaP-Oberfläche eine hohe Dichte an durchstoßenden Antiphasengrenzen. Die Probenoberfläche wurde in einem speziellen Temperprozess nach dem Wachstum präpariert (Abschnitt 2.4.2). AFM: Alexander Wekkeli (Fraunhofer ISE)

Ursprung an der Si-GaP-Grenzfläche. Die Mehrzahl der Antiphasengrenzen annihilieren vor dem Erreichen der GaP-Oberfläche. Einige wenige stoßen aber immer noch – wie in der TEM-Aufnahme der GaP-Schicht auf 6°-fehlorientierten Si – bis an die Oberfläche durch. Diese durchstoßenden Antiphasengrenzen lassen sich den Beobachtungen aus den AFM-Aufnahmen zuordnen.

Untersuchungen an den gleichen Proben mittels RAS führten zu dem gleichen Ergebnis (Abbildung 3.5). RAS erfasst dabei die Verteilung der Antiphasendomänen im Gegensatz zu AFM und TEM über einen Bereich von ein paar Quadratmillimetern der GaP-Oberfläche. Die Ausprägung der Minima und Maxima in den RA-Spektren wurde bei beiden Substratfehlorientierungen mit dem langen Abkühlvorgang stärker als mit dem kurzen Abkühlvorgang. Dies

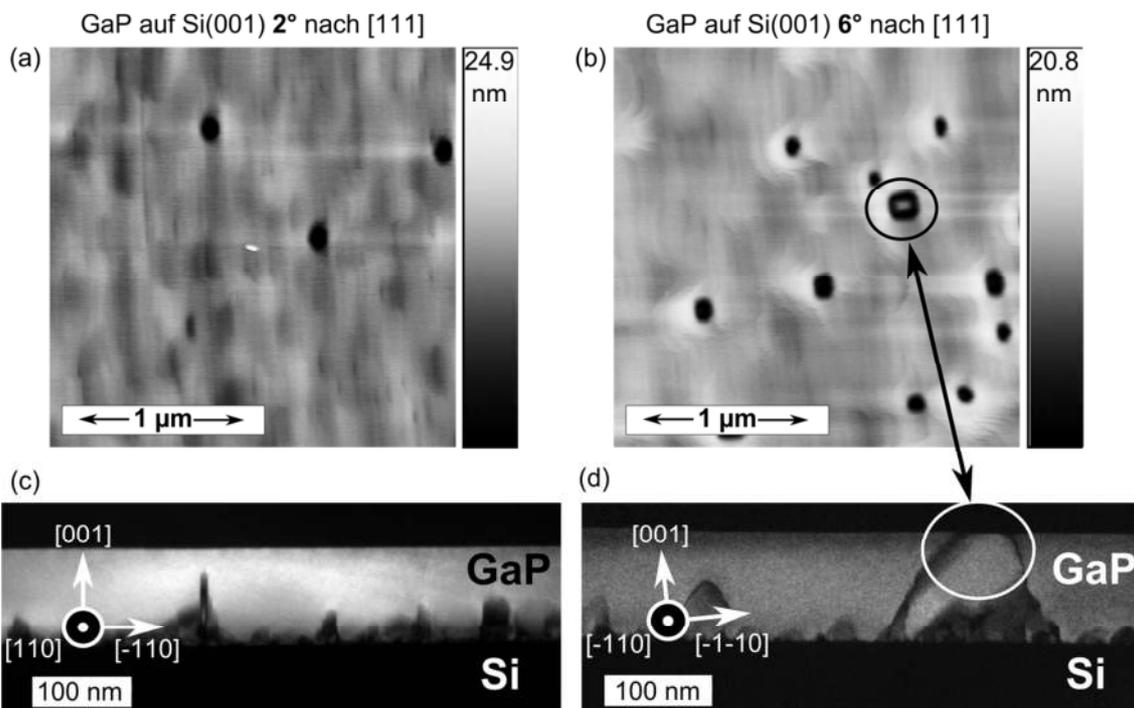


Abbildung 3.4: (a) und (b) AFM-Aufnahmen an GaP-Schichten auf Si-Substrat mit 2°- und 6°-Fehlorientierung in [111]-Richtung. Beide GaP-Nukleationsschichten (B0255-gap) wurden mit einem langsamen Abkühlvorgang ($\sim 0.17^\circ\text{C/s}$) von Si-Temporen zum GaP-Saatschichtwachstum hergestellt. Die Anzahl der an die Oberfläche durchstoßenden Antiphasengrenzen wurde im Vergleich zu einem langsamen Abkühlvorgang deutlich reduziert. Die Probenoberfläche wurde in einem speziellen Temperprozess nach dem Wachstum präpariert (Abschnitt 2.4.2). Die dazugehörigen TEM-Querschnittsaufnahmen (c) und (d) zeigen Antiphasendomänen im GaP, die sich Großteils vor Erreichen der Oberfläche annihilieren. Vereinzelt zur Oberfläche durchstoßende GaP-Antiphasengrenzen lassen sich mit den Ergebnissen der AFM-Aufnahmen korrelieren. AFM: Alexander Wekkeli (Fraunhofer ISE). TEM: Philipps-Universität Marburg, Dunkelfeld (002)-Reflex.

kommt einer Erhöhung des Anteils einer der beiden Antiphasendomänen auf der GaP-Oberfläche gleich.

Die Verringerung der Antiphasengrenzen an der GaP-Oberfläche lässt sich durch eine verbesserte Präparation der Si-Oberfläche mit Doppelstufen erklären. In der MOVPE-Wachstumsumgebung ist die Si-Oberfläche bei Raumtemperatur mit Wasserstoffatomen terminiert [87]. Jeweils zwei benachbarte Si-Atome schließen sich dabei zu einem Si-Dimer zusammen [88]. Oberhalb von 700°C wird die Passivierung der Si-Oberfläche durch die Wasserstoffatmosphäre aufgehoben [80, 88]. Bei Temperaturen von 700°C bis 1000°C nimmt die Beweglichkeit der Si-Oberflächenatome zu und es erfolgt eine Umstrukturierung der Si-Oberfläche. Neben der Bewegung von Si-Fehlstellen findet gleichzeitig ein Abtrag von Si-Atomen statt [66]. Die Geschwindigkeit der beiden Prozesse ist dabei abhängig von den vorherrschenden Bedingungen im MOVPE-Reaktor. Ihre relative Geschwindigkeit ändert sich mit sinkender Temperatur während des Abkühlvorgangs und bestimmt die resultierende Stufenkonfiguration der Si-Oberfläche [66]. Die gleichen Präparationsbedingungen können dabei für unterschiedliche Substratfehlorientierungen (wie in dieser Arbeit mit 2° und 6°) zu verschiedenen Stufenkonfigurationen führen [66, 81] und müssen idealerweise für die entsprechende Fehlorientierung angepasst werden.

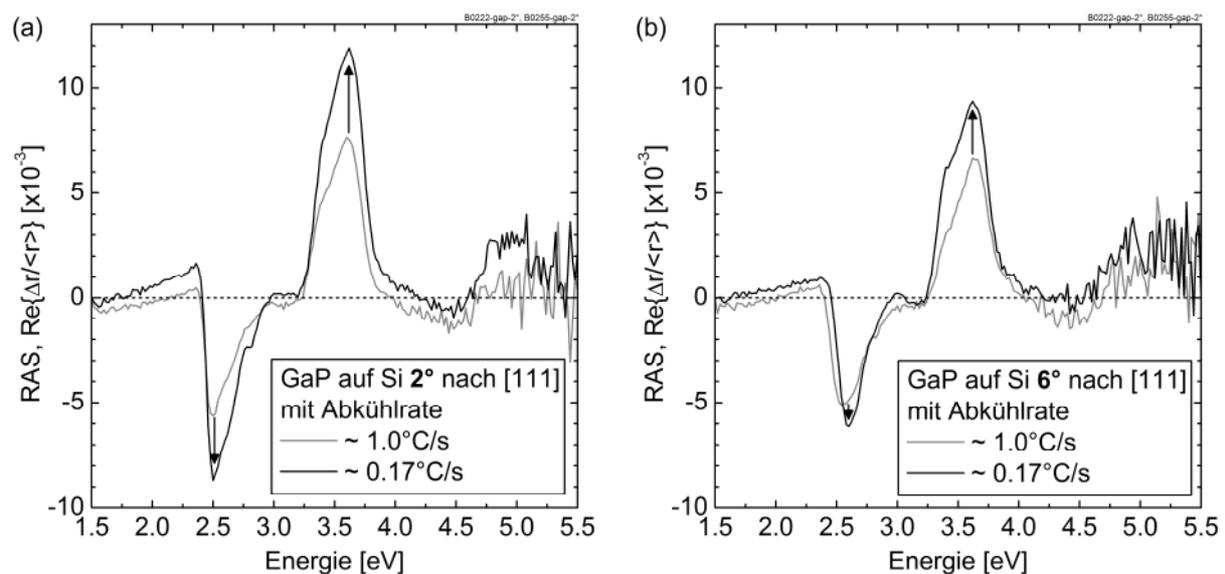


Abbildung 3.5: Vergleich der RA-Spektren von 100 nm dicken GaP-Schichten auf Si-Substraten mit 2°- und 6°-Fehlorientierung nach [111] in (a) und (b) (B0222- und B0255-gap). Der Abkühlvorgang vom Si-Temporn zum GaP-Saatschichtwachstum wurde mit schneller ($\sim 1.0^\circ\text{C/s}$) bzw. langsamer Abkühlrate ($\sim 0.17^\circ\text{C/s}$) durchgeführt. Die langsame Abkühlrate führte zu einem stärker ausgeprägten RA-Spektrum im Falle beider Substratfehlorientierungen und damit einer verbesserten Eindomänigkeit der GaP-Oberfläche.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich durch die Anpassung der Abkühlrate vom Si-Temporn zum GaP-Saatschichtwachstum eine höhere Eindomänigkeit der GaP-Oberfläche erzielen ließ. Die Abkühlrate stellte sich somit als entscheidender Parameter für die Herstellung von antiphasenfreien GaP-Schichten heraus.

3.1.4 TEGa-Angebot beim Abscheiden der GaP-Saatschicht

Die initiale Abscheidung einer GaP-Saatschicht auf dem Si-Substrat fand bei 450°C in einem flussmodulierten Wachstumsverfahren statt [77]. TBP und TEGa wurden abwechselnd in den Reaktor geleitet und so idealerweise im Wechsel jeweils eine monoatomare Lage P und Ga auf dem Si-Substrat abgeschieden (Abbildung 3.6(a)). Die gemeinsame Abscheidung einer Kombination aus P- und Ga-Monolage wird im weiteren Verlauf als ein Puls bezeichnet. Die niedrige Temperatur beim Abscheiden der GaP-Saatschicht ist erforderlich, um die Mobilität der TEGa-Moleküle so weit als möglich zu reduzieren und somit ein zweidimensionales Wachstum zu gewährleisten. Ist die Si-Oberfläche mit Doppelstufen präpariert und wird beim Abscheiden der ersten P-Monolage vollständig mit P-Atomen bedeckt, können im Idealfall keine Antiphasengrenzen am Übergang von Si zu GaP entstehen (siehe auch Abbildung 2.22). Die Abscheidung mehrerer Pulse führt dann zu einer geschlossenen eindomänigen GaP-Saatschicht, auf der das kontinuierliche GaP-Wachstum bei höheren Temperaturen antiphasenfrei fortgesetzt werden kann.

Die bei einem Puls angebotene Menge der Ga- bzw. P-Quellenmolekülen entscheidet über die Menge Ga bzw. P, die bei einem Puls auf der Oberfläche abgeschieden wird. Bei einem TBP- bzw. TEGa-Unterangebot wird verständlicherweise keine vollständige Monolage P bzw. Ga abgeschieden. Dies führt zwangsweise zu einer nicht geschlossenen GaP-Saatschicht und birgt die unerwünschte Bildung von Defekten. Ein Überangebot an TBP stellt sich als unproblematisch dar. Der Dampfdruck von P beträgt bei 450°C über 4 bar [89]. Damit ist er flüchtig und sorgt bei entsprechendem Angebot nur für eine Benetzung der Wachstumsoberfläche. Ga bleibt dagegen bei dem vorliegenden Reaktordruck von 100 mbar bis über 1800°C flüssig (der Dampfdruck von Ga bei 450°C ist deutlich unterhalb von 0.1 mbar [90]). Ein Überangebot an TEGa führt daher zur Ansammlung von Ga auf der Wachstumsoberfläche, welche bei entsprechender Konzentration zur Tröpfchenbildung führen kann. Durch die Abscheidung mehrerer Pulse verstärkt sich die Anhäufung von Ga an der

Oberfläche und führt unweigerlich zu einem dreidimensionalen Wachstum, das bei der Fortsetzung der kontinuierlichen GaP-Epitaxie in der Ausbildung von Antiphasendomänen resultiert. Bei ausreichendem TBP-Angebot ist der kritische Parameter somit das Angebot der TEGa-Quellenmoleküle in einem Puls.

Die TEM-Querschnittsaufnahme der GaP-Nukleationsschicht in Abbildung 3.4(d) zeigt Antiphasendomänen an der Si-GaP-Grenzfläche. Die GaP-Saatschicht wurde in diesem Fall mit 10 Pulsen und einem TEGa-Angebot von $8.27 \mu\text{mol/Puls}$ hergestellt. Zur Untersuchung der GaP-Saatschicht wurde derselbe Nukleationsprozess nach der Herstellung der GaP-Saatschicht abgebrochen. Die Untersuchung der Saatschicht mittels AFM zeigte wie erwartet eine dreidimensionale Oberfläche mit hoher Oberflächenrauigkeit von 2.24 nm (Abbildung 3.6(b)). An der Oberfläche befanden sich Ga-Tröpfchen, die sich mit einer HCl-Behandlung entfernen ließen (Abbildung 3.6(c)), was sich in einer verringerten Oberflächenrauigkeit von 0.72 nm widerspiegelte. Bei dieser GaP-Saatschicht lag somit ein Überangebot an TEGa vor.

Als Maß für die Einstellung des TEGa-Angebots für eine geschlossene, zweidimensionale GaP-Saatschicht eignet sich die Dicke der hergestellten GaP-Saatschicht. Ein P-Ga-Puls ergibt idealerweise die gemeinsame Dicke einer

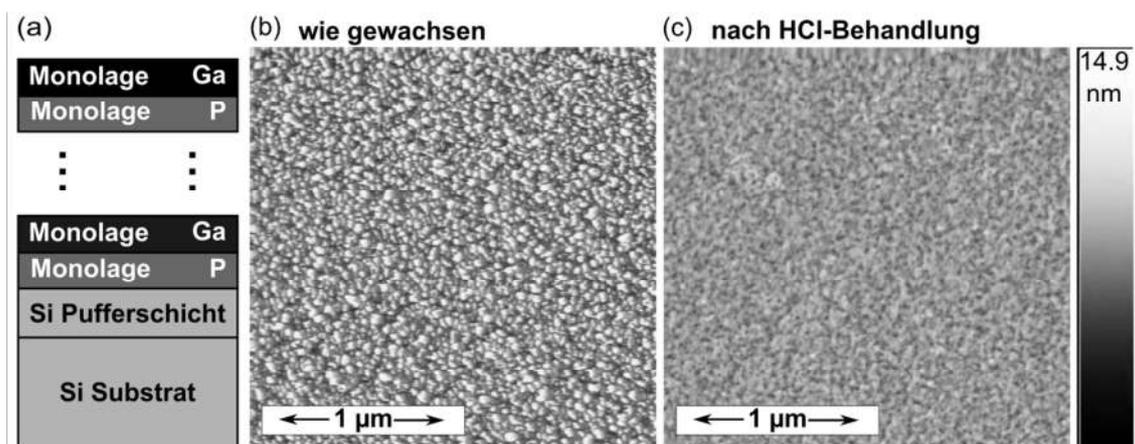


Abbildung 3.6: (a) Beim flussmodulierten Wachstum der GaP-Saatschicht werden idealerweise abwechselnd eine Monolage P und eine Monolage Ga abgeschieden. (b) Bei einem Überangebot von TEGa entstand eine dreidimensionale Oberfläche. Es bildeten sich Ga-Tröpfchen, die in einer hohen Oberflächenrauigkeit von 2.24 nm resultieren. (c) Diese Tröpfchen ließen sich durch eine Behandlung mit HCl entfernen (Oberflächenrauigkeit sank auf 0.72 nm). Die hier gezeigten AFM-Aufnahmen wurden an einer GaP-Saatschicht mit 10 Pulsen und $8.27 \mu\text{mol TEGa pro Puls}$ bei der Nukleation durchgeführt (B0269-gap-6°). Die Dicke der GaP-Saatschicht wurde mittels XRR zu 5.6 nm bestimmt. AFM: Alexander Wekkeli (Fraunhofer ISE).

Monolage Phosphor mit einer Monolage Gallium. Die beiden Monolagen zusammen haben die Dicke einer halben GaP-Gitterkonstante von $a_{\text{GaP}}/2 = 2.78145 \text{ \AA}$. Die Schichtdicke einer GaP-Saatschicht mit mehreren Pulsen ist dementsprechend die Multiplikation der Pulse mit $a_{\text{GaP}}/2$. Ein TEGa-Unterangebot (bzw. Überangebot) resultiert in einer geringeren (bzw. größeren) Schichtdicke. Diese Abweichung verstärkt sich mit der Anzahl der Pulse. Die GaP-Saatschicht in Abbildung 3.6(b) maß eine Dicke von 5.6 nm anstelle von 2.8 nm, die man für 10 Pulse erwartet, und manifestiert damit das Vorliegen eines TEGa-Überangebotes.

Es wurden Versuche mit einer Variation des TBP-Angebotes mit 150, 413 und 676 $\mu\text{mol/Puls}$ und konstantem TEGa-Angebot von 3.4 μmol pro 2 s-Puls durchgeführt. Sie ergaben eine gleichbleibende GaP-Saatschichtdicke von jeweils 4.6, 4.8 und 4.5 nm. Das TBP-Angebot hatte in diesem Bereich – wie zu erwarten war – keinen Einfluss auf die GaP-Saatschichtdicke und war mit 150 $\mu\text{mol/Puls}$ bereits ausreichend für die Bildung einer P-Monolage.

Bei Veränderung der Pulslänge von 2 auf 5 s mit gleichzeitig konstantem TEGa-Angebot von 2.6 μmol pro Puls blieb auch die Dicke der GaP-Saatschicht unverändert. Die Pulsdauer spielte daher bei entsprechender Anpassung des TEGa-Flusses ebenfalls eine untergeordnete Rolle.

Die Dicke der GaP-Saatschichten wurde in Abhängigkeit von der Anzahl der Pulse und vom TEGa-Fluss untersucht. Es wurden jeweils 10, 20 und 30 P-Ga-Pulse mit 2.14, 3.43 und 4.27 μmol TEGa pro Puls abgeschieden. Hieraus resultierten Schichtdicken von 2.0 nm bis 8.2 nm, die mittels Röntgenreflektometrie¹⁵ bestimmt wurden. Die Messergebnisse sind in Abbildung 3.7(a) graphisch dargestellt.

Die GaP-Saatschicht wies bei der Schichtdickenbestimmung eine Oxidschicht auf, die sich im Zeitraum zwischen der Herstellung und der Charakterisierung unweigerlich ausbildete. Auf einem GaP-Substrat ist die Dicke des Oxids zu etwa 2.5 nm bestimmt worden. Die gemessene GaP-Saatschichtdicke auf Si ist somit die Summe der Dicken von GaP- und Oxidschicht. Als Maß für die Schichtdicke von 10 P-Ga-Pulsen ließ sich daher die Schichtdickenzunahme von 10 auf 20 Pulse bzw. 20 auf 30 Pulse heranziehen. Die mittlere Schichtdickenzunahme ist in Ab-

¹⁵ Die Schichtdicken der GaP-Saatschichten wurden am Fraunhofer IAF mittels Röntgenreflektometrie (engl. X-ray reflectivity, XRR) bestimmt.

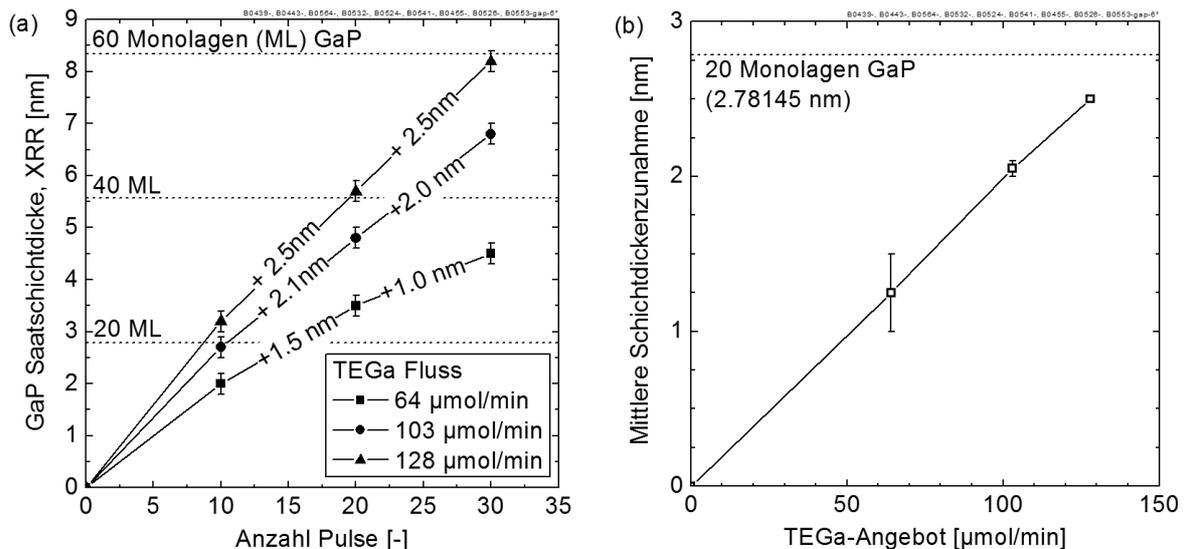


Abbildung 3.7: (a) GaP-Saatschichtdicke (bestimmt mittels XRR) in Abhängigkeit vom TEGa-Angebot und der Anzahl P-Ga-Pulse. (b) Zur Bestimmung der Dicke einer GaP-Saatschicht mit 10 Pulsen wird die mittlere Schichtdickenzunahme von 10 auf 20 und von 20 auf 30 Pulse betrachtet, um den Einfluss eines Oxides an der GaP-Oberfläche zu berücksichtigen. XRR-Messung; Lutz Kirste (Fraunhofer IAF).

Abbildung 3.7(b) zeigt. Sie nahm wie erwartet linear mit dem TEGa-Angebot zu und zeigte, dass für alle drei TEGa-Flüsse ein Unterangebot an TEGa vorlag. Bei Extrapolation des linearen Zusammenhangs ergibt sich ein TEGa-Angebot von $4.83 \mu\text{mol}/\text{Puls}$, mit dem die ideale Schichtdicke von 2.78 nm für 10 P-Ga-Pulse erreicht würde.

Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit auf zweidimensionales Wachstum wurden AFM-Messungen an GaP-Saatschichten durchgeführt, die mit 2.14 , 3.43 und $4.27 \mu\text{mol}$ TEGa pro Puls hergestellt wurden. Die Abbildung 3.8(a)-(c) zeigen die Oberflächen dieser GaP-Saatschichten. Insbesondere die Oberfläche der mit $2.14 \mu\text{mol}$ TEGa pro Puls hergestellten Probe wies durch das Unterangebot an TEGa Löcher auf. Mit zunehmendem TEGa-Angebot wurde die Oberfläche mehr und mehr geschlossen und die RMS-Oberflächenrauigkeit verringerte sich. Die Oberflächenrauigkeit reduzierte sich von 0.143 nm bei $2.14 \mu\text{mol}/\text{Puls}$ auf 0.072 nm bei $4.27 \mu\text{mol}/\text{Puls}$ und lag damit in unmittelbarer Nähe der Oberflächenrauigkeit des Si-Puffers mit 0.054 nm und war nahezu zweidimensional.

Die GaP-Schichten, die auf diesen GaP-Saatschichten abgeschieden wurden, bildeten die Grundlage für das nachfolgende Pufferwachstum. Eine geringe Oberflächenrauigkeit dieser GaP-Schichten war vorteilhaft für das Wachstum der

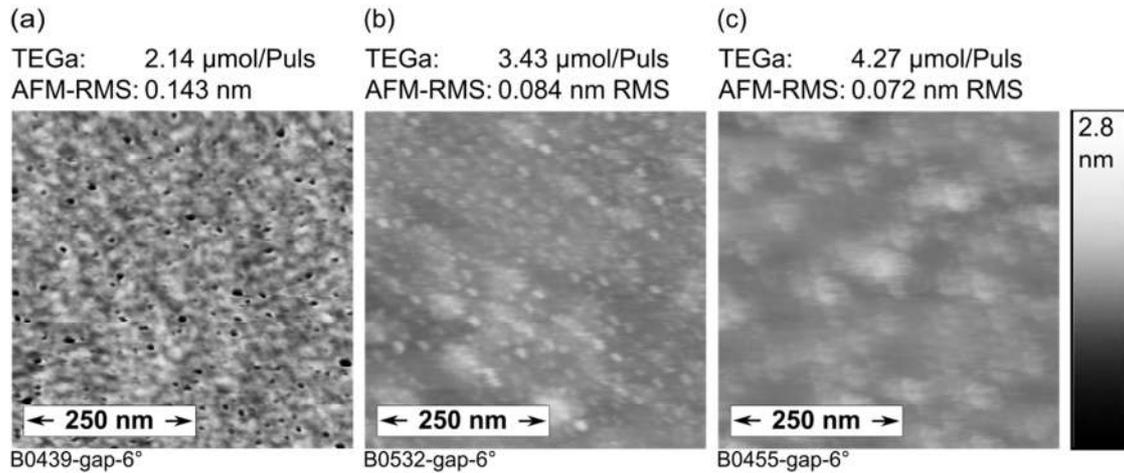


Abbildung 3.8: AFM-Messungen an Oberflächen von GaP-Saatschichten, die mit 10 Pulsen abgeschieden wurden. Das TEGa-Angebot wurde mit 2.14, 3.43 und 4.27 $\mu\text{mol/Puls}$ variiert. Die Oberflächenrauigkeit nimmt mit steigendem TEGa-Angebot ab, was auf ein zunehmend zweidimensionales Wachstum mit geschlossener GaP-Oberfläche zurückzuführen ist. AFM-Messung: Alexander Wekkeli (Fraunhofer ISE).

metamorphen Pufferstrukturen und III-V-Solarzellen. Eine glatte Wachstumsoberfläche resultiert in schärferen Grenzflächen zwischen den Pufferschichten und begünstigt zweidimensionales Wachstum. Zur Untersuchung der Oberflächenrauigkeit wurden auf den Saatschichten 60 nm dicke GaP-Schichten hergestellt. Die Rauigkeit der Saatschichten und der GaP-Schichten in Abhängigkeit vom TEGa-Angebot ist in Abbildung 3.9 zusammengefasst. Sie nahm sowohl auf den 60 nm GaP-Schichten, als auch auf den Saatschichten mit zunehmendem TEGa-Angebot ab und erreichte bei 4.27 $\mu\text{mol/Puls}$ einen Wert von 0.56 nm. Dies entspricht knapp einem Drittel der Oberflächenrauigkeit bei 2.14 $\mu\text{mol/Puls}$.

Abbildung 3.10 zeigt TEM-Querschnittsaufnahmen an 60 nm dicken GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substraten. Die Reduzierung des TEGa-Angebotes im Vergleich zum GaP-Nukleationsprozess in Abbildung 3.4 führte zu antiphasenfreien GaP-Oberflächen. Auf Si mit 2°-Fehlorientierung nach [111] (Abbildung 3.10(a)) waren auch an der Si-GaP-Grenzfläche keine Antiphasengrenzen zu sehen. Auf Si mit 6°-Fehlorientierung nach [111] traten unabhängig vom TEGa-Angebot von 2.14, 3.43 und 4.27 $\mu\text{mol/Puls}$ (Abbildung 3.10(b)-(d)) nur sehr wenige Antiphasengrenzen an der Si-GaP-Grenzfläche auf. Sie annihilierten allerdings schon nach wenigen Nanometern – wie die TEM-Aufnahmen zeigen – und gelangten nicht an die GaP-Oberfläche, so dass eine vollkommen antiphasenfreie GaP-Oberfläche vorlag.

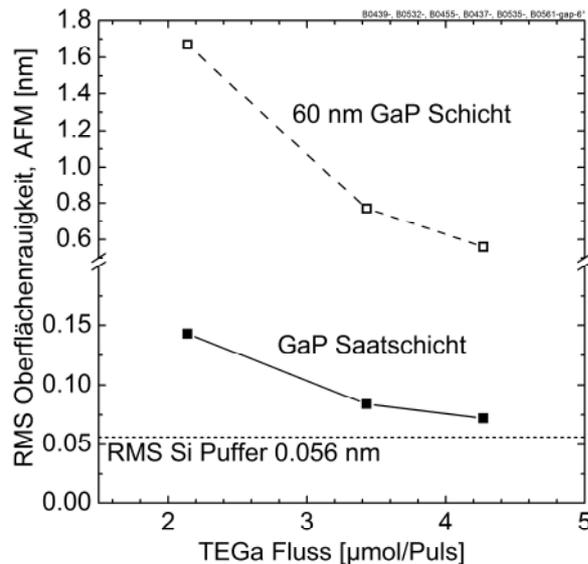


Abbildung 3.9: Oberflächenrauigkeiten von GaP-Saatschichten mit 10 Pulsen bei unterschiedlichem TEGa-Angebot. Im Vergleich dazu sind die Oberflächenrauigkeiten von 60 nm dicken GaP-Schichten gezeigt, die auf den jeweils identischen GaP-Saatschichten hergestellt wurden. Die Abnahme der Oberflächenrauigkeit der Saatschichten resultierte auch in einer geringeren Rauigkeit der GaP-Schichten. AFM-Messung: Alexander Wekkeli (Fraunhofer ISE).

Ein Grund für die verbleibenden Antiphasendomänen an der Si-GaP-Grenzfläche für 6° -Fehlorientierung war möglicherweise eine noch ungenügende Präparation der Si-Oberfläche mit Doppelstufen. Die Präparation der beiden Si-Oberflächen mit 2° - und 6° -Fehlorientierung wurde mit den gleichen Prozessbedingungen durchgeführt. Wie in [81] gezeigt wurde, kann die gleiche Präparation einer Si-Oberfläche zu unterschiedlichen Stufenkonfigurationen bei den beiden Fehlorientierungen führen. Möglicherweise ist der Abkühlvorgang vom Si-Tempeln zur Abscheidung der GaP-Saatschicht (Abschnitt 3.1.3) für eine weitestgehend doppelgestufte Oberfläche auf 2° -fehlorientierten Substraten eingestellt und könnte für 6° -Fehlorientierung für eine antiphasenfreie Grenzfläche noch verbessert werden.

Gleichzeitig ist aus Untersuchungen des Helmholtz-Zentrum Berlin bekannt [66], dass die Präparation der Si-Oberfläche zu Doppelstufen führt, die in Wirklichkeit aus zwei Einzelstufen bestehen. Diese Zwischenstufen haben jedoch eine so kurze Stufenlänge, dass sich die direkt aneinandergrenzenden Antiphasengrenzen im GaP innerhalb weniger Nanometer annihilieren können. Durch die höhere Anzahl an Stufenkanten bei 6° - gegenüber 2° -Fehlorientierung ist damit ein Auftreten dieser Antiphasengrenzen wahrscheinlicher.

Wichtig für die nachfolgende Epitaxie war jedoch, dass die resultierenden GaP-Oberflächen frei von Antiphasengrenzen hergestellt werden konnten. Diese Abwesenheit von Antiphasengrenzen an der Oberfläche bestätigten AFM-Messungen an den speziell präparierten GaP-Oberflächen (Abschnitt 2.4.2) wie Abbildung 3.11 anhand der GaP-Nukleationsschicht aus Abbildung 3.10(d) und (e) zeigt.

Die TEM-Aufnahmen zeigen vereinzelt Stapelfehler in den GaP-Nukleationsschichten, z.B. in Abbildung 3.10(e). Die Ursache der Stapelfehler ist bisher noch ungeklärt. Die derzeitige Vermutung ist, dass trotz des Ausheizens

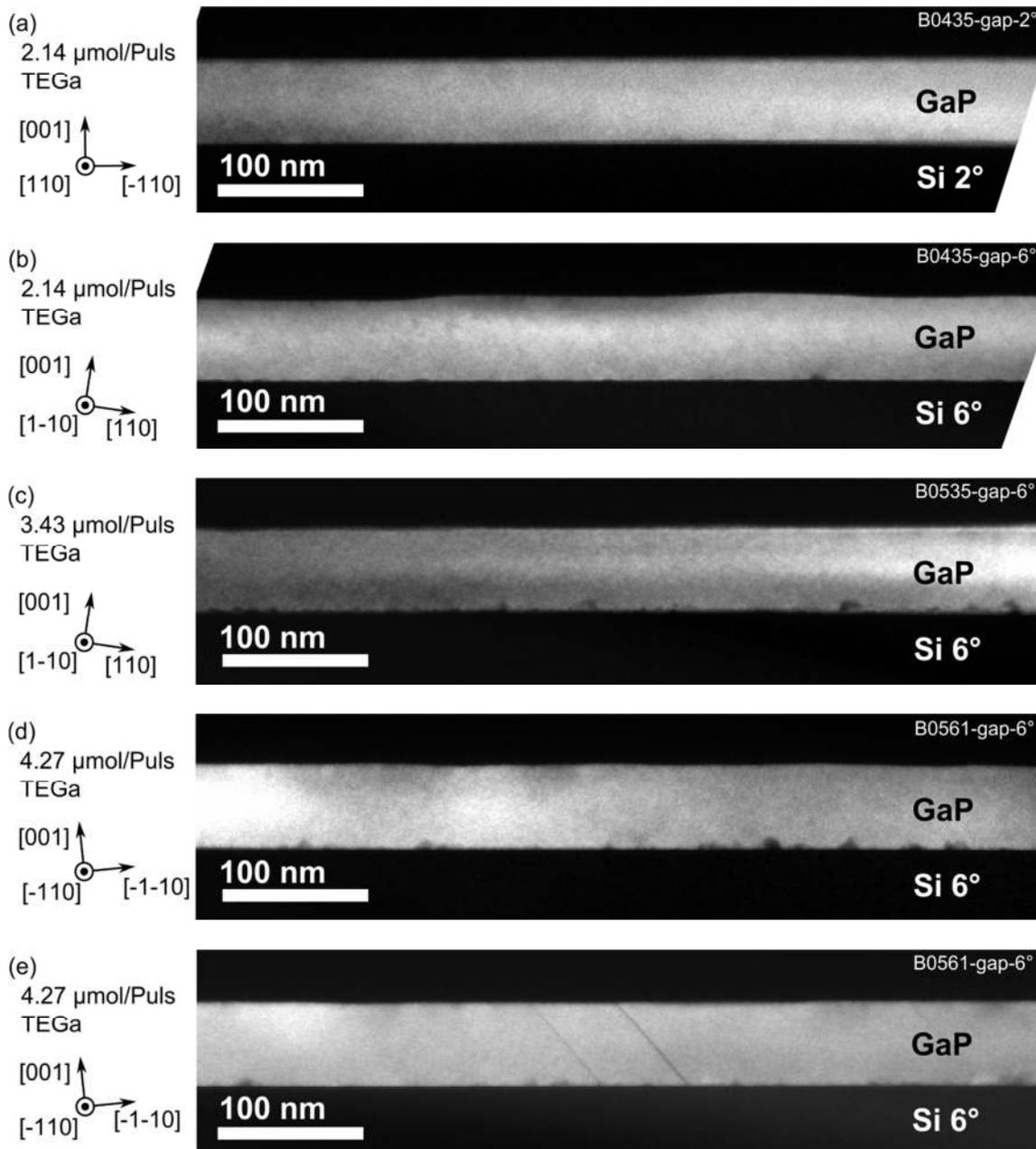


Abbildung 3.10: TEM-Querschnittsaufnahmen von 60 nm GaP auf Si-Substrat (B0435-gap-2°, B0435-gap-6°, B0535-gap-6°, B0561-gap-6°). (a) Die GaP-Nukleation auf 2°-fehlorientierten Si-Substrat ist antiphasenfrei. (b)-(d) Auf 6°-fehlorientierten Si-Substraten sind unabhängig vom TEGa-Angebot nur noch sehr wenige Antiphasengrenzen an der Si-GaP-Grenzfläche zu beobachten, die innerhalb weniger Nanometer annihilieren. Die GaP-Oberflächen sind vollkommen frei von Antiphasengrenzen. (d) Vereinzelt sind Stapelfehler bzw. Mikrozwillinge in den GaP-Schichten auf Si zu finden. TEM: Philipps-Universität Marburg, Dunkelfeld (00-2)-Reflex.

des Reaktors, einer Belegung der Reaktorkammer mit Si vor einem GaP-Nukleationsprozess und dem Wachstum einer Si-Pufferschicht Fremdatome während des Si-Temprens bei hohen Temperaturen auf der Si-Oberfläche zurückblieben und für die Bildung der Stapelfehler verantwortlich waren.

Insgesamt gelang durch eine Anpassung der Prozessbedingungen die Herstellung antiphasenfreier GaP-Oberflächen auf Si-Substraten mit 2° - und 6° -Fehlorientierung in [111]-Richtung. Diese dienten als Grundlage für das nachfolgende Wachstum der metamorphen Pufferstrukturen und III-V-Solarzellen.

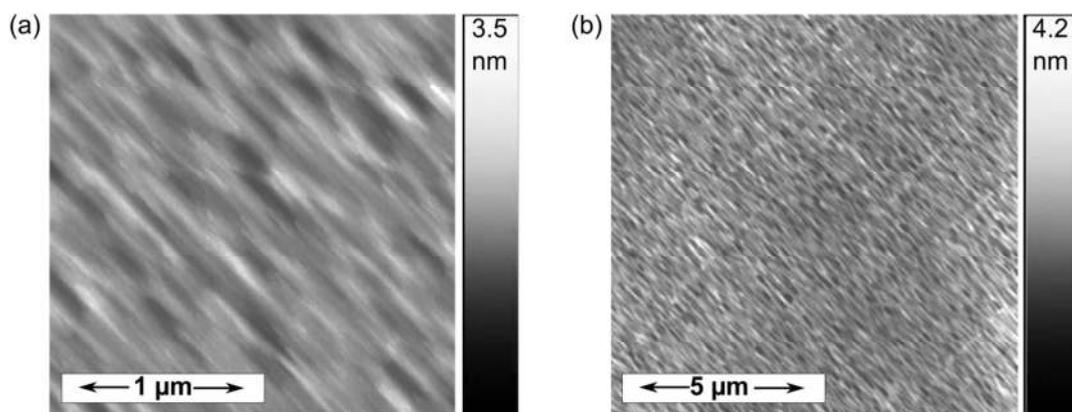


Abbildung 3.11: AFM-Aufnahmen der speziell präparierten Oberfläche einer 60 nm dicken GaP-Nukleationsschicht auf Si-Substrat mit 6° -Fehlorientierung. Die Probe (B0561-gap- 6°) ist die gleiche wie in Abbildung 3.10(d) und (e) und zeigt sowohl für einen (a) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, als auch (b) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitt der Oberfläche keine Antiphasengrenzen.

3.2 Reproduzierbarkeit der GaP-Nukleation

Eine reproduzierbare GaP-Oberfläche ohne Antiphasengrenzen ist für die Vergleichbarkeit der metamorphen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ - und $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen auf Si unbedingt erforderlich. Für das Wachstum der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer wurden in separaten Wachstumsprozessen GaP/Si-Quasisubstrate mit 60 nm dicken GaP-Schichten hergestellt. Mittels RAS wurden sie auf ihre Eindomänigkeit hin untersucht. Abbildung 3.12 zeigt die Zusammenstellung der RA-Spektren an den GaP-Oberflächen aus jeweils zehn identischen GaP-Nukleationsprozessen auf Si mit 2° - und 6° -Fehlorientierung nach [111]. Zwischen den GaP-Nukleationsprozessen wurde jeweils ein MOVPE-Prozess durchgeführt, in dem die Reaktorkammer bei hohen Temperaturen ausgeheizt und mit etwa 500 nm Si

überwachsen wurde, um gleichbleibende Bedingungen für die Si-Oberflächenpräparation zu gewährleisten.

Die unterschiedliche Ausprägung der RA-Spektren zwischen den GaP-Oberflächen auf 2° - und 6° -fehlorientierten Si-Substraten lässt sich auf die unterschiedliche Fehlorientierung zurückzuführen. Ein ähnlicher Unterschied wurde auch bei GaP-Referenzsubstraten mit den beiden Fehlorientierungen beobachtet. Es ist außerdem bekannt, dass die Oberflächenbeschaffenheit, insbesondere bei dreidimensionalen Oberflächen, einen Beitrag zur Anisotropie der Oberfläche liefern kann und das RAS-Signal beeinflusst [91, 92]. Die Eindomänigkeit der GaP-Oberflächen wurde darüber hinaus für beide Fehlorientierungen mittels AFM und TEM bestätigt (Abschnitt 2.1.3).

Der immer gleiche Verlauf der RA-Spektren im Rahmen der Messgenauigkeit ließ auf eine sehr hohe Reproduzierbarkeit des GaP-Nukleationsprozesses schließen. Die GaP-Schichten wiesen damit die gewünschte Vergleichbarkeit für die Untersuchung der metamorphen Pufferstrukturen auf.

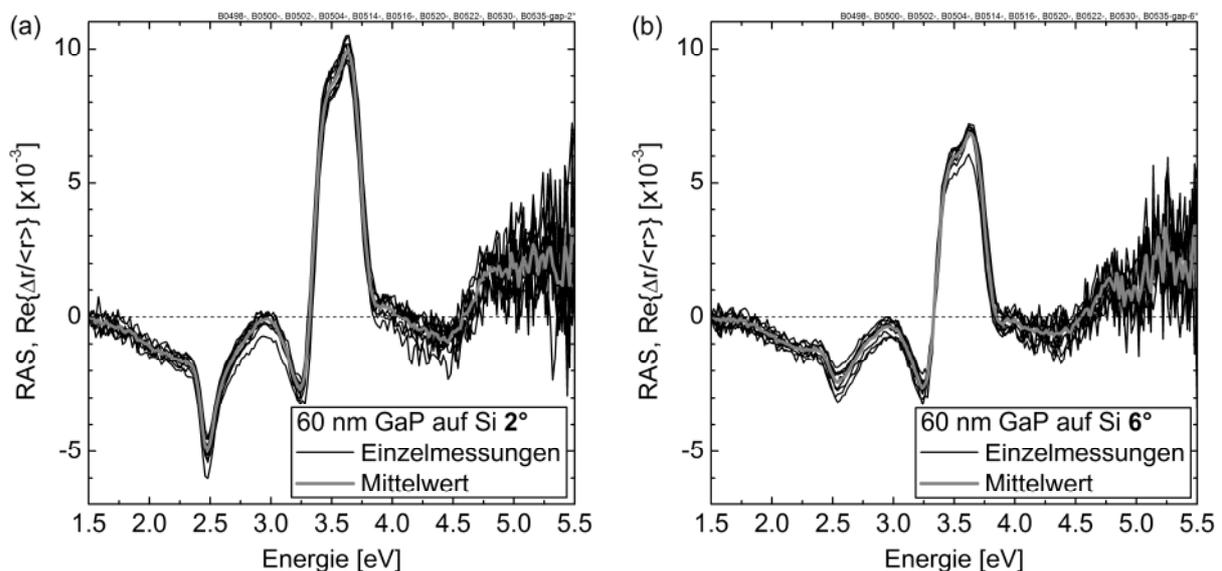


Abbildung 3.12: RA-Spektren von jeweils zehn 60 nm GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substrat mit Fehlorientierungen von 2° (a) und 6° (b) in $[111]$ -Richtung. Die Spektren zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit der GaP-Nukleation in Bezug auf ihre Eindomänigkeit.

3.3 Bestimmung der Fehlorientierung von GaP auf Si

GaP-Substrate wurden als Referenzsubstrate für die Entwicklung der metamorphen Pufferstrukturen verwendet. Sie dienten zum Vergleich des Kristallwachstums auf Si-Substraten mit GaP-Nukleation. Auf diese Weise kann

der Einfluss der GaP-Nukleation auf Si vom Wachstum des metamorphen Puffers separiert werden. Bei der Epitaxie auf dem GaP-Substrat spielen insbesondere mögliche Kristalldefekte in der GaP-Nukleation auf Si, eine zusätzliche Verzerrung durch die Gitterkonstantendifferenz zwischen GaP und Si und die thermische Ausdehnung des Si-Substrats keine Rolle. Sowohl das GaP-, als auch das Si-Substratmaterial lagen mit den beiden Fehlorientierungen um 2° und 6° vor.

Der Si-Kristall ist unpolar und die Fehlorientierungen der (001)-Oberfläche in die vier nächstliegenden $\langle 111 \rangle$ -Richtungen sind äquivalent zueinander. GaP ist dagegen ein polarer Halbleiter. Die Fehlorientierung der (001)-Oberfläche des GaP-Kristalls führt abhängig von der Wahl der $\langle 111 \rangle$ -Richtung zu einem Abschluss der dazugehörigen $\{111\}$ -Ebene mit Ga- bzw. P-Atomen. Für einen Abschluss der (111)-Ebene mit Ga- bzw. P-Atomen spricht man von GaP“A“ bzw. GaP“B“ und der GaP-Kristall wird als Ga- bzw. P-polar bezeichnet (siehe auch Abschnitte 2.3.1 und 2.4). Dieser Unterschied zwischen den beiden Fehlorientierungsrichtungen kann sich auf das nachfolgende Wachstum der metamorphen Pufferstrukturen auswirken. Dies wurde beispielsweise in [93] anhand des Wachstums metamorpher $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer auf GaAs“A“ und “B“ gezeigt. Für die Vergleichbarkeit des Pufferwachstums auf GaP-Substrat mit demjenigen auf Si-Substrat mit GaP-Nukleation ist es daher wichtig, dass für beide GaP-Oberflächen die gleiche Polarität vorliegt. Deshalb war eine wichtige Aufgabe dieser Arbeit die Polarität der hergestellten GaP-Schichten auf Si zu bestimmen. Hierfür wurde eine Methode erarbeitet, bei der die Untersuchung P-reich präparierter GaP-Oberflächen mittels RAS (Abschnitt 2.4.1) zum Einsatz kam.

In Abbildung 3.13 sind die Kristallrichtungen, die Richtung der Fehlorientierung und der Verlauf der Stufenkanten der verwendeten Si- und GaP-Substrate schematisch dargestellt. Das Koordinatensystem wurde anhand der Position des Orientation Flats (OF) und Identification Flats (IF) eindeutig festgelegt. Die exakte Fehlorientierungsrichtung der Substrate in Bezug auf das Koordinatensystem wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt. Für die drei verschiedenen Substrate Si, GaP“A“ und GaP“B“ ergeben sich die folgenden Fehlorientierungen:

- Si-Substrat: (001)-Oberfläche in $[111]$ -Richtung
- GaP“A“-Substrat: (001)-Oberfläche in $[-1-11]$ “A“-Richtung.
- GaP“B“-Substrat: (001)-Oberfläche in $[1-11]$ “B“-Richtung.

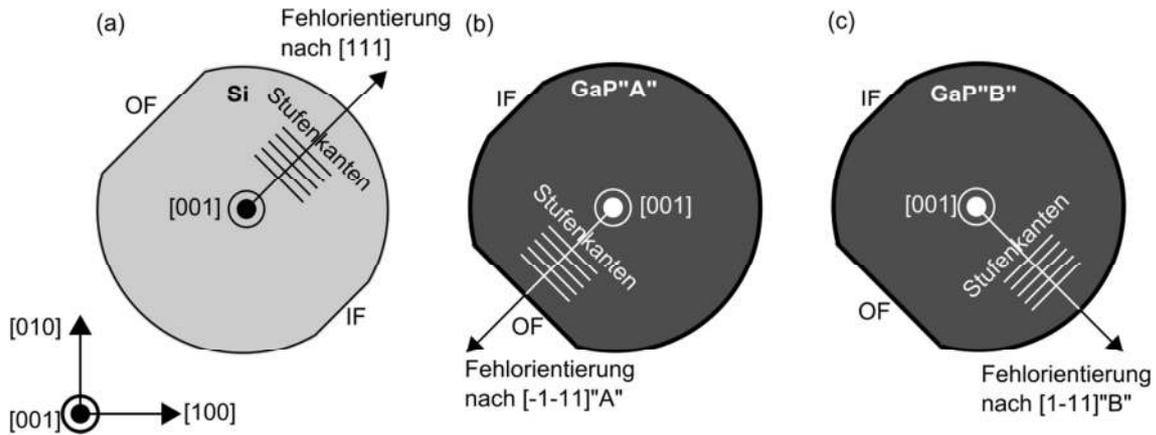


Abbildung 3.13: Definition der Kristall- und Fehlorientierungsrichtungen der in dieser Arbeit verwendeten Si- und GaP-Substrate in Bezug auf die Position ihres Orientation Flats (OF) und Identification Flats (IF). Die Fehlorientierungsrichtung der Substrate wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt und durch einen Pfeil markiert.

Der Zusammenhang zwischen Fehlorientierungsrichtung (bzw. Verlauf der Stufenkanten) und P-Dimerorientierung ist bei den GaP“A“- und GaP“B“-Substraten eindeutig festgelegt und wird in Abbildung 3.14 schematisch veranschaulicht. Die P-Dimerorientierung an der GaP-Oberfläche nach einer P-reichen Präparation ergibt sich entsprechend des darunterliegenden GaP-Kristalls. Die P-Dimere liegen für GaP“A“ bzw. GaP“B“ senkrecht bzw. parallel zu der Fehlorientierungsrichtung (parallel bzw. senkrecht zu den Stufenkanten). Verknüpft man den Verlauf des RA-Spektrums mit den Fehlorientierungsrichtungen “A“ und “B“ unter Zuhilfenahme der Orientierung der GaP-Referenzsubstrate, so lässt sich die P-Dimerorientierung auch auf den Oberflächen der GaP-Schichten auf Si ableiten (Abbildung 3.15). Dies wird im Folgenden näher erklärt.

Zur Unterscheidung der RA-Spektren einer GaP“A“- und einer GaP“B“-Oberfläche wird die Fehlorientierungsrichtung im gleichen 45°-Winkel zur Polarisationssebene des einfallenden, linear polarisierten Lichtes für die RAS-Messung positioniert (Abbildung 3.15(a) und (b)). Dadurch, dass die P-Dimere auf GaP“A“ senkrecht und auf GaP“B“ parallel zur Fehlorientierungsrichtung stehen, ergeben sich unterschiedliche RA-Spektren. Ein GaP“A“-Substrat liefert ein Spektrum mit Minimum bei 2.5 eV und Maximum bei 3.6 eV. Für das Spektrum eines GaP“B“-Substrates mit Maximum bei 2.5 eV und Minimum bei 3.6 eV ist es genau umgekehrt. Dieser Zusammenhang konnte in dieser Arbeit experimentell bestätigt werden (Abbildung 3.16).

Wird die Fehlorientierungsrichtung einer GaP-Schicht auf Si-Substrat – diese entspricht der Fehlorientierungsrichtung des Si-Substrates – nun im gleichen Winkel zur Polarisationssebene des einfallenden Lichts orientiert, kann aus dem Verlauf des RA-Spektrums auf die P-Dimerorientierung an der GaP-Oberfläche geschlossen werden. Hieraus kann unmittelbar bestimmt werden, ob die GaP-Schicht auf dem Si-Substrat einer GaP“A“- oder GaP“B“-Oberfläche entspricht. Alle bisher durchgeführten RAS-Messungen an GaP-Schichten im Rahmen dieser Arbeit ergaben den gleichen Verlauf des RA-Spektrums mit Minimum bei 2.5 eV

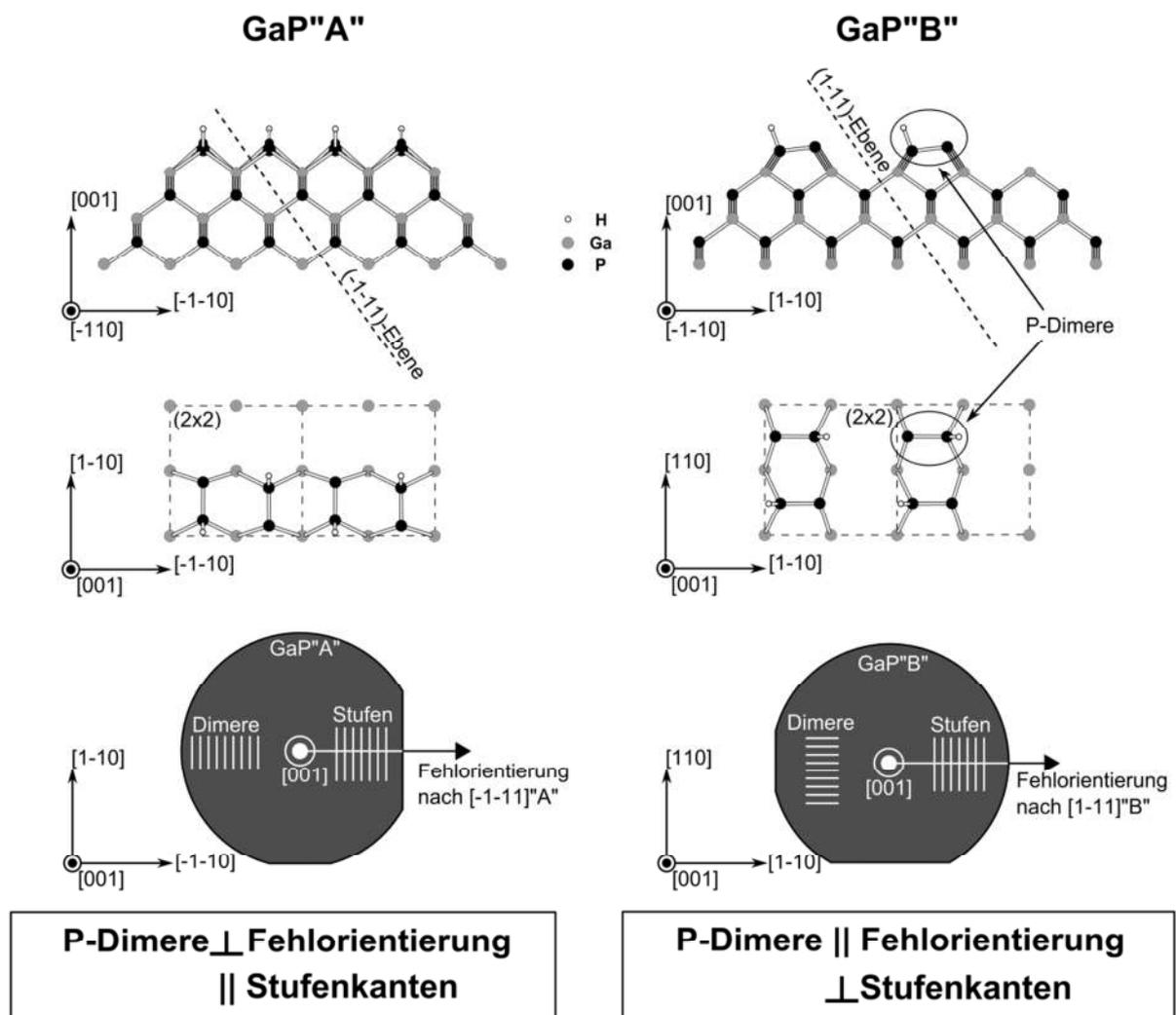


Abbildung 3.14: Herleitung der Orientierung der P-Dimere in Bezug auf die Fehlorientierungsrichtung des GaP-Substrates. In der oberen Zeile ist der GaP-Kristall in die (1-10)- bzw. (-1-10)-Ebenen projiziert. Die Orientierung der P-Dimere ergibt sich aus dem darunterliegenden Kristallgitter. Die mittlere Zeile zeigt die dazugehörigen Projektionen der (2x2)-Oberflächenrekonstruktion in der (001)-Kristallebene. Die Fehlorientierung der (001)-Oberfläche nach [-1-11] bzw. [1-11] für GaP“A“ bzw. GaP“B“ ist in der dritten Zeile illustriert und resultiert in einer P-Dimerorientierung senkrecht bzw. parallel zur Fehlorientierungsrichtung.

und Maximum bei 3.6 eV. Somit war die P-Dimerorientierung senkrecht zur Fehlorientierungsrichtung (und parallel zu den Stufenkanten) und die GaP-Nukleationen auf Si entsprachen einer GaP^{"A"}-Oberfläche (Abbildung 3.15). Dies wurde durch eine unabhängige TEM-Messung mit konvergenter Elektronenbeugung (CBED) [94] an der Philipps-Universität Marburg bestätigt.

Insgesamt ergab sich eine Fehlorientierung der GaP(001)-Oberflächen auf Si-Substrat nach [111]A. Dementsprechend wurden Experimente für die Entwicklung von III-V-Pufferschichten und Solarzellen sowohl auf Si, als auch auf GaP-Substraten mit einer Fehlorientierung nach [111]A durchgeführt.

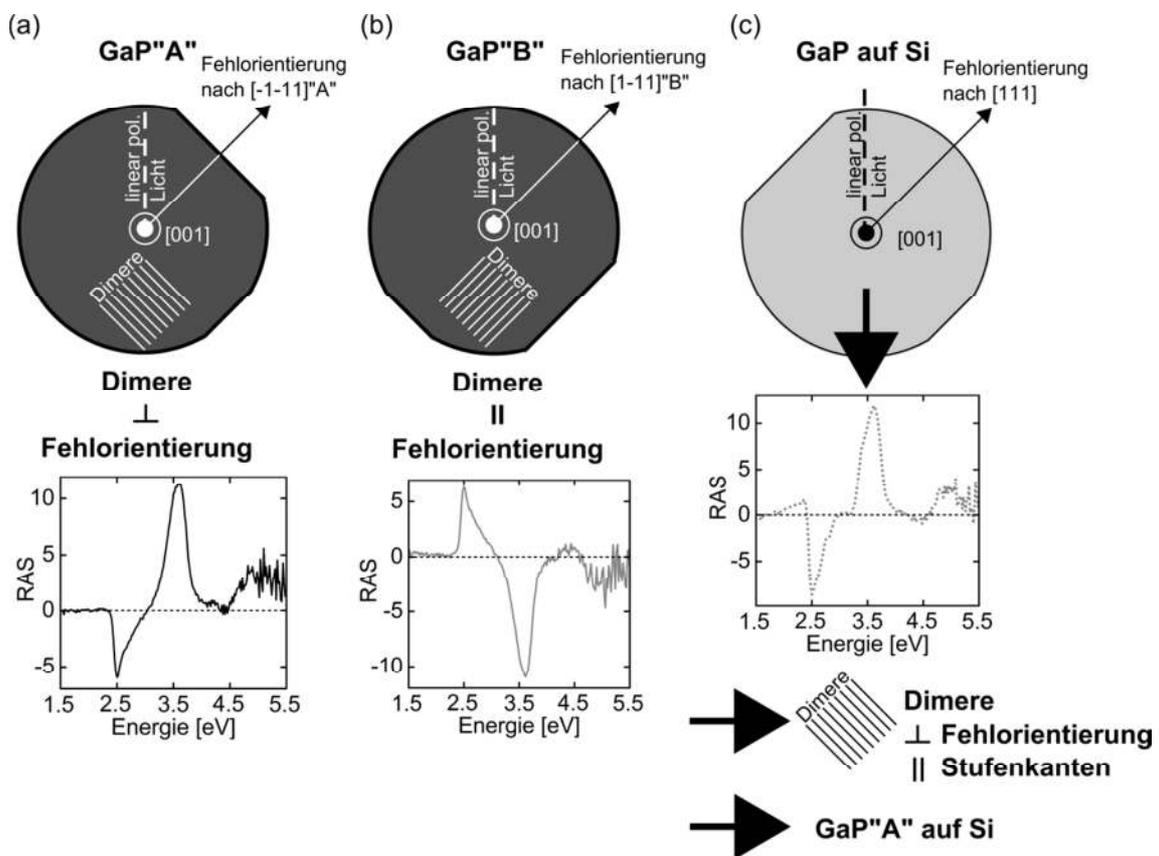


Abbildung 3.15: Die Polarisationssebene des auf die Probenoberfläche einfallenden Lichtes bei der RAS-Messung wird im 45°-Winkel zur Fehlorientierungsrichtung der Substrate orientiert. (a) Für GaP^{"A"} mit einer senkrechten Orientierung der P-Dimere zur Fehlorientierung ergibt sich ein RA-Spektrum mit Minimum bei 2.5 eV und Maximum bei 3.6 eV. (b) Für GaP^{"B"} ist das Spektrum aufgrund der P-Dimerorientierung parallel zur Fehlorientierung gerade invertiert. (c) Bei gleicher Orientierung der Fehlorientierung des Si-Substrates zur Polarisationssebene des Lichtes ergibt sich für die in dieser Arbeit hergestellten GaP-Nukleationen auf Si das RA-Spektrum eines GaP^{"A"}-Substrates. Damit laufen die P-Dimere senkrecht zur Fehlorientierung und parallel zu den Stufenkanten. Die RA-Spektren sind in Abbildung 3.16 für einen direkten Vergleich zusammengefasst.

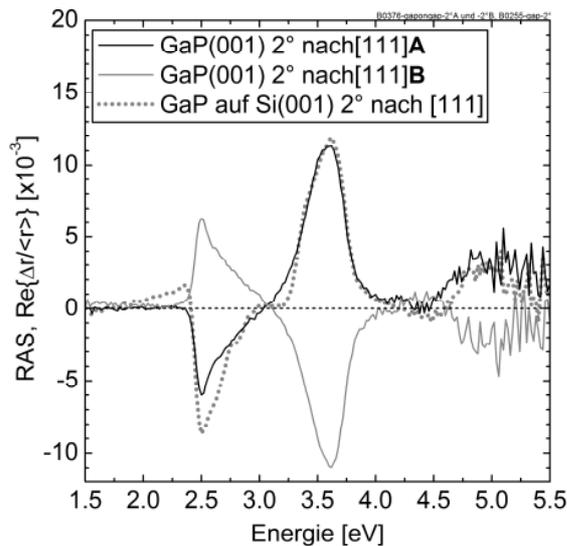


Abbildung 3.16: Vergleich der RA-Spektren eines 2°-fehlorientierten GaP-Substrates in Richtung [111]A mit einem 2°-fehlorientierten GaP-Substrat in Richtung [111]B. Beide Substrate haben bei der RAS-Messung die gleiche Ausrichtung der Fehlorientierungsrichtung in Bezug auf die Ebene des einfallenden, linear polarisierten Lichtes (Abbildung 3.15). Die RA-Spektren sind aufgrund der zueinander senkrecht orientierten P-Dimere gerade invertiert. Das RA-Spektrum einer GaP-Nukleation auf Si-Substrat mit 2°-Fehlorientierung nach [111] zeigt bei gleicher Kristallorientierung bei der RAS-Messung eine GaP-Oberfläche mit Fehlorientierung nach [111]A.

3.4 Trennung von GaP-Nukleationsprozess und III-V-Epitaxie

Der Einfluss des III-V-Wachstums auf die Bildung von Antiphasengrenzen im GaP wurde im Zusammenhang mit dem Wachstum von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen untersucht. Eine GaP-Referenznukleation wurde vor Beginn des III-V-Wachstums hergestellt. Diese war laut AFM-Messung frei von Antiphasengrenzen und zeigte ein typisches RA-Spektrum einer eindomänigen GaP-Oberfläche (Abbildung 3.17). Es folgten mehr als zehn Prozesse, in denen jeweils die GaP-Nukleation auf Si und das Wachstum von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen mit 1-2 μm Gesamtdicke durchgeführt wurden. Die Prozesse wurden jeweils durch einen Reinigungsprozess zum Ausheizen (über 1100°C) und Belegen (500 nm Si) der Reaktorkammer voneinander getrennt. Zum Schluss fand die Abscheidung einer GaP-Kontrollnukleation statt. Die GaP-Oberfläche dieser Kontrollnukleation zeigte in der AFM-Messung im Gegensatz zur Referenznukleation Antiphasengrenzen. Im dazugehörigen RA-Spektrum war darüber hinaus eine verringerte Ausprägung der Extrema erkennbar (Abbildung 3.17). Dieses Ergebnis belegt eine reduzierte Eindomänigkeit der GaP-Nukleation durch das III-V-Wachstum trotz zwischenzeitlichem Ausheizen und Belegung der Reaktorkammer.

Ursächlich für die Bildung der Antiphasengrenzen waren möglicherweise die an der Quarzceiling, den Reaktorwänden und auf dem Suszeptor abgeschiedenen III-V-Halbleiter, die sich während dem zwischengeschalteten Reinigungsprozess nicht vollständig entfernen bzw. überdecken ließen. Sie können sich während dem Nukleationsprozess beim Tempern der Si-Oberfläche mit hohen Temperaturen gelöst und auf der Si-Oberfläche abgesetzt haben. Für As ist beispielsweise bekannt, dass es Oberflächendefekte durch eine Herabsetzung der Oberflächenenergie hervorruft [36], welche die Umordnung der Si-Oberflächenatome behindert. In ähnlicher Weise könnten die anderen III-V-Halbleiterelemente an der Si-Oberfläche die Ausbildung der Doppelstufen verhindern und die Erzeugung von Antiphasengrenzen provozieren.

Es konnte gezeigt werden, dass nach einem Austausch und einer Reinigung aller Reaktorkomponenten wieder GaP-Nukleationsschichten mit antiphasenfreien GaP-Oberflächen hergestellt werden konnten. Außerdem konnte eine hohe Reproduzierbarkeit der GaP-Nukleation ohne Antiphasengrenzen nachgewiesen werden, wenn man diese ohne weiteres III-V-Wachstum herstellte (Abschnitt 3.2). Dies lag vermutlich an der deutlich geringeren Schichtdicke der GaP-Schicht mit unter 100 nm im Gegensatz zu den bis zu 2 μm dicken III-V-Strukturen, bei denen auch mehr III-V-Material in der Reaktorkammer abgeschieden wurde.

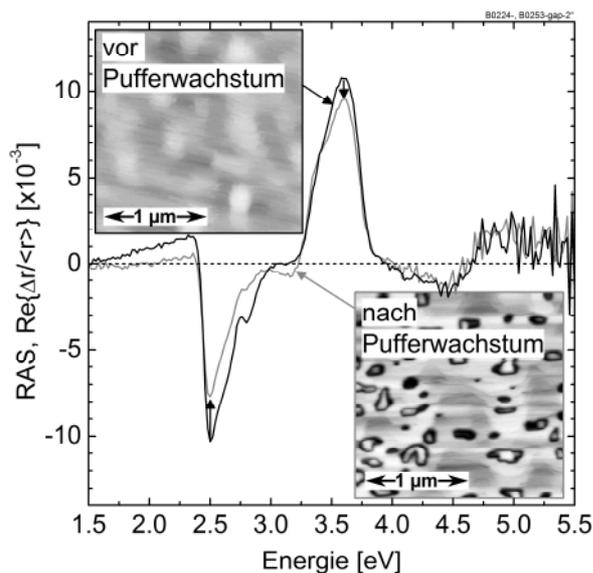


Abbildung 3.17: Vergleich der GaP-Oberflächen mittels AFM und RAS zweier 100 nm dicker GaP-Nukleationsprozesse auf Si. Eine GaP-Referenznukleation vor dem Wachstum von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffern zeigt eine eindomänige Oberfläche (B0224-gap). Wird der gleiche GaP-Nukleationsprozess nach dem Wachstum von mehr als zehn $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen (inkl. zwischengeschalteter Reinigungsprozesse) durchgeführt (B0253-gap), findet man eine erhöhte Anzahl Antiphasengrenzen auf der GaP-Oberfläche. Dies wird anhand der AFM-Aufnahme und einer reduzierten Ausprägung des RAS-Spektrums sichtbar (Höhenskala der AFM-Aufnahmen beträgt 28.0 nm).

Für die weitere Untersuchung des III-V-Wachstums auf Si empfahl sich daher eine Trennung des GaP-Nukleationsprozesses und der III-V-Epitaxie. Aus diesem Grund wurden zahlreiche GaP-Nukleationsschichten auf Si für das Wachstum der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen epitaxiert. Es konnte gezeigt werden, dass diese Nukleationsschichten auch nach mehreren Monaten Lagerung in Inertgasatmosphäre für nachfolgendes III-V-Wachstum geeignet waren.

3.5 Kritische Schichtdicke von GaP auf Si

Die GaP-Nukleationsschicht auf Si ist Wachstumsgrundlage für alle nachfolgenden Pufferstrukturen. Wichtig ist dabei, mit einer möglichst defekt- und versetzungsfreien Schicht zu starten. Aufgrund der Gitterfehlانpassung zwischen GaP und Si von 0.46 % bei 580°C Wachstumstemperatur wächst die Schicht zunächst pseudomorph verzerrt auf und beginnt nach Überschreiten einer kritischen Schichtdicke (Abschnitt 2.3.4) zu relaxieren. Die Gitterfehlانpassung von GaP nimmt mit dem Abkühlvorgang zu Raumtemperatur auf 0.36 % ab, was durch einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizient von GaP gegenüber Si begründet ist (Abschnitt 2.3.3). Eine bei Wachstumstemperatur pseudomorphe GaP-Schicht bleibt daher auch bei Raumtemperatur pseudomorph. Bei Raumtemperatur betrug die elastische in-plane Verzerrung der pseudomorphen GaP-Schicht -3 543 ppm. Sie war aufgrund der Definition für kompressiv verzerrte Schichten negativ (Gleichung (2.21)). Mit Überschreiten der kritischen Schichtdicke beginnt ein Relaxationsprozess im GaP begleitet durch die Bildung von Gitterfehlانpassungsversetzungen, was zu einem Anstieg der elastischen in-plane Verzerrung gegen Null führt.

Zur experimentellen Bestimmung der kritischen Schichtdicke von GaP auf Si wurde der Anstieg der elastischen Verzerrung von GaP-Nukleationen mit Schichtdicken bis 200 nm mittels XRD bei Raumtemperatur untersucht. Abbildung 3.18(a) fasst die Messergebnisse für GaP-Schichten auf 2°- und 6°-fehlorientierten Si-Substraten zusammen. Für GaP-Schichtdicken unterhalb von 100 nm lag die elastische in-plane Verzerrung bei ihrem Minimalwert um -3 543 ppm. Zwischen 100 nm und 200 nm wurde ein Anstieg der elastischen Verzerrung gemessen und ließ somit auf den Beginn des Relaxationsprozesses schließen. Als Konsequenz wurden GaP-Nukleationsschichten mit Dicken bis

100 nm verwendet, damit diese versetzungsfrei waren bevor das metamorphe Pufferwachstum durchgeführt wurde.

Neben der Verzerrung lässt auch die Schichtfehlorientierung der GaP-Schicht in Bezug auf das Si-Substrat Rückschlüsse auf die kritische Schichtdicke zu. Die Schichtverkipfung pseudomorph gewachsener Schichten ist in [95] beschrieben. Durch einen Relaxationsprozess werden Versetzungen gebildet, die in der Regel eine Verkippkomponente besitzen und für eine zusätzliche Verkipfung der Schicht sorgen.

Eine Abweichung von der Schichtverkipfung für pseudomorphe Schichten lässt somit auf den Beginn der Relaxation schließen. Bei pseudomorphen GaP-Schichten auf Si mit Fehlorientierung β gilt für die GaP-Schichtverkipfung $\Delta\phi$ nach [95]:

$$\Delta\phi = \arctan\left(\frac{a_{GaP,\perp} - a_{Si}}{a_{Si}} \cdot \tan\beta\right) \quad (3.1)$$

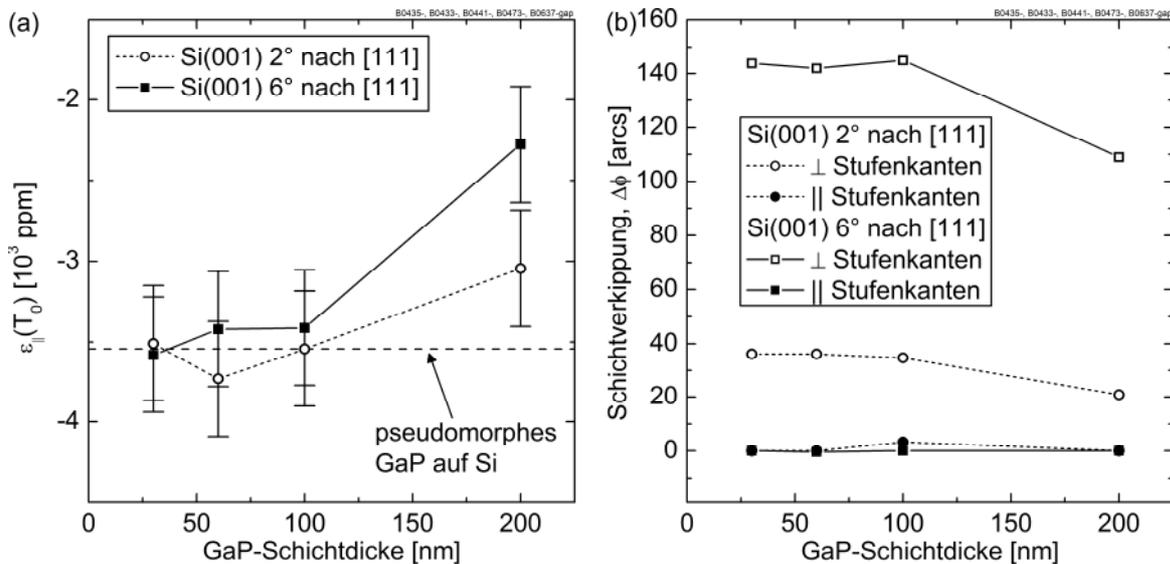


Abbildung 3.18: (a) Elastische in-plane Verzerrung $\epsilon(T_0)$ bei Raumtemperatur und (b) Schichtverkipfung $\Delta\phi$ der GaP-Nukleationsschichten auf Si(001) mit 2°- und 6°-Fehlorientierung nach [111] in Abhängigkeit von der GaP-Schichtdicke. Bis mindestens 100 nm entsprechen elastische in-plane Verzerrung und $\Delta\phi$ einer pseudomorphen GaP-Schicht auf Si-Substrat. Für 200 nm GaP auf Si hatte bereits ein Relaxationsprozess begonnen, der zu einer Erhöhung des elastischen in-plane Verzerrung und einer Verringerung der Schichtverkipfung senkrecht zu den Stufenkanten führte. Die Schichtdicken wurden mit aus der Wachstumsdauer und der mittels in-situ Reflexion bestimmten Wachstumsrate ermittelt.

Die out-of-plane Gitterkonstante $a_{GaP,\perp}$ von pseudomorphem GaP auf Si erhält man aus den Gleichungen (2.21) und (2.29). Für ein 2° (bzw. 6°) fehlorientiertes Si-Substrat ergibt sich eine berechnete Schichtverkipfung $\Delta\phi$ von 48 arcs (bzw. 145 arcs). Bei positiver Verkipfung $\Delta\phi > 0$ und $a_{Si} < a_{GaP,\perp}$ entspricht dies einer Schichtverkipfung weg von der Oberflächennormalen des Substrates.

Die Schichtverkipfung $\Delta\phi$ der GaP-Nukleationen in Bezug auf das darunterliegende Si ließ sich ebenfalls mittels XRD bestimmen und ist in Abbildung 3.18(b) in Abhängigkeit von der GaP-Schichtdicke gezeigt. Senkrecht zu den Stufenkanten blieb die Schichtverkipfung bis 100 nm Schichtdicke konstant. Sie lag für eine Substratfehlorientierung von 2° (bzw. 6°) bei etwa 35-37 arcs (bzw. 140-145 arcs). Dies entspricht mit einer Messungengenauigkeit von etwa 20 arcs den aus Gleichung (3.1) vorhergesagten Werten für pseudomorphes GaP auf Si. Oberhalb von 100 nm GaP nahm die Verkipfung ab, was sich auf die Bildung von Versetzungen mit Verkippungskomponente zurückführen lässt [96, 97]. Parallel zu den Stufenkanten war die Substratfehlorientierung $\phi = 0$ und es lag in Übereinstimmung mit Gleichung (3.1) keine Schichtverkipfung von GaP gegenüber Si vor.

Sowohl elastische in-plane Verzerrung, als auch Schichtverkipfung $\Delta\phi$ deuteten auf pseudomorphes GaP-Wachstum bis mindestens 100 nm Schichtdicke auf 2° - und 6° -fehlorientierten Si-Substraten hin. Die experimentell ermittelte kritische Schichtdicke lag damit zwischen den berechneten Werten von $h_{c,mb} = 27$ nm bzw. $h_{c,pb} = 706$ nm nach Matthews/Blakeslee bzw. People/Bean (Abschnitt 3.5) bei 645°C Wachstumstemperatur. Aus den Ergebnissen ergibt sich, dass die GaP-Schichtdicke unterhalb von 100 nm gewählt werden sollte, um einen Relaxationsprozess dieser Schicht vor Beginn des Wachstums der nachfolgenden Pufferschichten zu vermeiden.

4 Epitaxie von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen

Mit dem $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Materialsystem lässt sich ein Übergang in der Gitterkonstante von Si zu GaAs mit einem metamorphen Puffer aus III-V-Halbleitern durchführen. Der Gitterkonstantenübergang von GaP zur Gitterkonstante von GaAs findet dabei durch den sukzessiven Austausch des Gruppe-III-Elements von Ga zu In statt. Die Gitterkonstante von GaAs ist bei einem In-Gehalt von 50 %, also $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$, erreicht. Dieses Kapitel fasst die Ergebnisse der Untersuchung metamorpher $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen zusammen, die mit verschiedenen Wachstumsbedingungen und Schichtstrukturen hergestellt wurden.

4.1 Parameter für die $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Epitaxie

Die Gitterkonstante von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ schließt den Bereich von GaP bis GaAs ein (Abbildung 1.3). Dieses Materialsystem ermöglicht daher in einer metamorphen Pufferstruktur einen Gitterkonstantenübergang von Si (mit GaP-Nukleationsschicht) zu GaAs. Die $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen wurden im Rahmen dieser Arbeit auf Si-Substraten mit 6° -Fehlorientierung nach [111] hergestellt. Zuvor wurde das Wachstum einer GaP-Schicht auf Si mit den Prozessbedingungen für eine eindomänige GaP-Oberfläche durchgeführt. Die Oberfläche weist dabei eine Fehlorientierung der GaP(001)-Ebene in Richtung [111]A auf (siehe auch Abschnitt 3.3).

Zum Einfahren der Prozessbedingungen für das Wachstum des $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Materialsystems und zur Identifikation geeigneter Parameter für die Herstellung eines metamorphen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffers wurden mehrere Parameterkombinationen verwendet. Die wesentlichen Variationen bestanden in der Veränderung...

...der Wachstumstemperatur: 580°C, 620°C und 650°C

...der Wachstumsrate: 0.53 nm/s und 0.85 nm/s

...dem Dotierstoff zur n-Dotierung des Materials: Si und Te

...der Ga Quelle: TMGa und TEGa

...der Schichtstruktur: kontinuierlicher linearer Gitterkonstantenübergang und linear-gestuftes Gitterkonstantenübergang mit verschiedenen Dicken und Anzahl an Pufferschichten.

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Prozesse inklusive der verwendeten Parameter. In einigen Prozessen fand bereits während dem Wachstum eine starke Abnahme des in-situ Reflexionssignals bei 633 nm statt. Das mittlere Reflexionsniveau gibt Aufschluss über die Rauigkeit der Oberfläche. In [39] wurde beim Wachstum von dielektrischen Spiegeln aus $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}/\text{AlAs}$ ¹⁶ auf GaAs-Substraten eine Abnahme der in-situ Reflexion aufgrund der Oberflächenrauigkeit dokumentiert. Bei 310 nm Wellenlänge wurde für eine Zunahme der RMS-Oberflächenrauigkeit von etwa 0.25 nm auf 1.25 nm eine relative Abnahme des Reflexionsniveaus um etwa 2-3 %_{relativ} beobachtet. Es ist dabei zu beachten, dass eine Reflexionsabnahme durch diffuse Streuung an einer rauen Oberfläche bei 310 nm deutlich sensitiver ist als bei 633 nm Wellenlänge. Die gleiche Abnahme bei 633 nm entspricht daher einer noch stärkeren Zunahme der Rauigkeit als bei 310 nm. Für die Herstellung der einkristallinen III-V-Halbleiter mit hoher Kristallperfektion ist ein zweidimensionaler Wachstumsmodus eine wichtige Voraussetzung. Eine hohe Oberflächenrauigkeit und das damit verbundene dreidimensionale Wachstum sind unerwünscht. Wachstumsprozesse mit starker Reflexionsdegradation wurden daher vorzeitig abgebrochen. Eine Fortsetzung des Wachstums war wegen der schlechten Oberflächenmorphologie nicht mehr sinnvoll. Die Tabelle enthält deshalb auch die Information in welcher der Pufferschichten ein Wachstumsprozess abgebrochen wurde.

¹⁶ Im Englischen: $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}/\text{AlAs}$ distributed Bragg reflector (DBR).

Tabelle 4.1: Übersicht über die wesentlichen Parameter, die zum Wachstum von Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen auf Si-Substrat mit GaP-Nukleation verwendet wurden. Alle Proben wurden mit TMGa bzw. TEGa, TMIIn und TBP und einem V/III-Verhältnis von 7.5 hergestellt. In der vorletzten Spalte ist angegeben, in welcher der Pufferschichten ein Abbruch des Wachstumsprozesses aufgrund einer starken Degradation des in-situ Reflexionssignals bei 633 nm erfolgte. Die Höhe des Abfalls im Reflexionssignal ist relativ zum Reflexionsniveau von Ga_{0.50}In_{0.50}P angegeben (entspricht 100 %).

Prozess- nummer	Tem- pera- tur [°C]	Pufferschicht- struktur	Wachs- tums- rate [nm/s]	Dotier- stoff	Ga- Quelle	Prozess- abbruch in Schicht	Reflexions- degradation [%]
B0220	580	9 á 200 nm	0.53	Si	TMGa	8 von 9	-85.5 %
B0226	580	9 á 200 nm	0.53	Si	TEGa	3 von 9	-70.5 %
B0232	620	9 á 200 nm	0.53	Si	TMGa	nein	-17.0 %
B0234	650	9 á 200 nm	0.85	Si	TMGa	nein	-27.7 %
B0236	650	9 á 200 nm	0.85	Te	TMGa	7 von 9	-18.7 %
B0241	620	1.8 µm linear	0.85	Si	TMGa	nein	-73.8 %
B0243	620	9 á 100 nm	0.53	Si	TMGa	4 von 9	-51.5 %
B0245	650	20 á 100 nm	0.85	Si	TMGa	nein	-28.1 %
B0247	620	9 á 200 nm	0.85	Si	TMGa	nein	-40.9 %
B0249	650	9 á 200 nm	0.53	Si	TMGa	8 von 9	-67.3 %
B0251	620	20 á 100 nm	0.53	Si	TMGa	nein	-25.4 %

Zum relativen Vergleich der verschiedenen Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen wird in Tabelle 4.1 zusätzlich angegeben, wie groß die Degradation des Reflexionssignals bei 633 nm Wellenlänge am Ende des Ga_{1-x}In_xP-Wachstums war. Als Bezugspunkt wurde die Reflexion von Ga_{0.50}In_{0.50}P verwendet, welche dem anvisierten Reflexionsniveau entsprach. Hierzu wurde eine Ga_{0.50}In_{0.50}P Referenzschicht verwendet, die bei 580°C gitterangepasst auf einem GaAs-Substrat abgeschieden wurde (B0619-gipdh). Das Reflexionsniveau von Ga_{0.50}In_{0.50}P wurde bei 633 nm aus der in-situ Reflexionsmessung zu 34.2 % bestimmt. Bereits aus den Daten zur

Reflexionsdegradation in Tabelle 4.1 ist ersichtlich, dass keine $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstruktur mit ausreichender Oberflächengüte hergestellt werden konnte.

4.2 Charakterisierung der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen

Zur Charakterisierung der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen kam neben der in-situ Reflexionsmessung die hochauflösende Röntgenbeugung (Abschnitt 2.3) und die Transmissionselektronenmikroskopie zum Einsatz. Dies soll anhand der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstruktur aus dem Wachstumsprozess B0247 verdeutlicht werden. Sie wurde bei 620°C , mit einer Wachstumsrate von 0.85 nm/s , dem Dotierstoff Si und mit den Quellen TMGa, TMIIn und TBP hergestellt. Die Schichtstruktur des Puffers mit neun Pufferschichten á 200 nm Dicke ist in Abbildung 4.1(a) dargestellt.

Der In-Gehalt der einzelnen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferschichten wurde unter Zuhilfenahme von hochauflösender Röntgenbeugung mit RSMs bestimmt. Abbildung 4.1(b) zeigt die (004)-RSM dieser $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstruktur bei einer Röntgenbeugungsmessung parallel zu den Stufenkanten. Die anderen drei RSMs, die ebenfalls zur Auswertung herangezogen wurden (Abschnitt 2.3), sind der

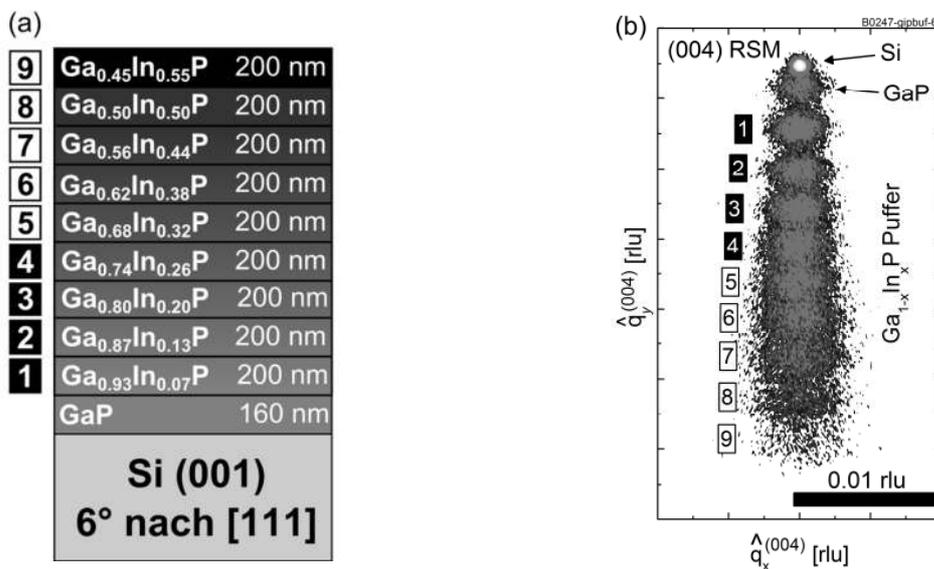


Abbildung 4.1: (a) Schichtaufbau der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstruktur auf 6° nach $[111]$ fehlorientiertem Si-Substrat (B0247). (b) (004)-RSM parallel zu den Stufenkanten der nebenstehenden $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstruktur. Die Ausprägung der Intensitätsmaxima, welche den einzelnen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Schichten zuzuordnen sind, nahm mit der Dicke des $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffers ab. Dies spricht für eine Verringerung der Kristallperfektion.

Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Aus den Positionen der Intensitätsmaxima, die sich den einzelnen Pufferschichten zuordnen lassen, kann der In-Gehalt jeder Pufferschicht ermittelt werden. Für die Bestimmung des In-Gehalts einer gewissen Pufferschicht muss das zugehörige Intensitätsmaximum auf allen vier Aufnahmen erkennbar sein. Nur die Intensitätsmaxima der Pufferschichten 1 bis 4 waren auf allen vier RSMs scharf genug, um ihre Positionen festzulegen.

Aus der XRD-Messung ergab sich die in Abbildung 4.2 gezeigte Einbaukurve von In in den $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Kristall bei den verwendeten Prozessbedingungen. Die Einbaukurve gibt an, welcher In-Gehalt im $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Kristall bei einer bestimmten TMIn-Konzentration in der Gasphase vorliegt (siehe auch Abschnitt 2.1.3). Die TMIn-Konzentration in der Gasphase bezieht sich dabei auf das Gesamtangebot der Gruppe-III-Moleküle TMIn und TMGa, da sich In und Ga den Gruppe-III-Gitterplatz im $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Kristall teilen. Aus der In-Einbaukurve mit den ersten vier Schichten ließ sich der In-Gehalt der übrigen Pufferschichten 5 bis 9 mit der TMIn-Konzentration in der Gasphase extrapolieren. Es ergab sich, dass die oberste Pufferschicht 9 einen In-Gehalt von 55 % besaß und damit knapp über der zu GaAs gitterangepassten Materialzusammensetzung von $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ lag.

Anhand der XRD-Messungen ließ sich auf eine abnehmende Kristallperfektion in den oberen Pufferschichten schließen. Die Intensitätsmaxima der Pufferschichten 1 bis 3 waren in den RSMs deutlich zu erkennen. Die Ausprägung der Pufferschicht 4 war im Vergleich dazu bereits weniger scharf. Die Maxima der Schichten 5 bis 7 nahmen in ihrer Ausprägung noch weiter ab und die Pufferschichten 8 und 9 waren nur noch schwer zu identifizieren. Diese Abnahme

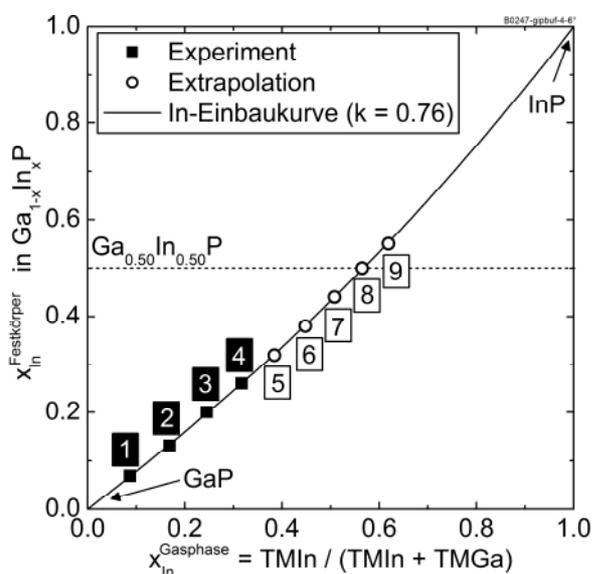


Abbildung 4.2: Einbaukurve von In in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ mit den Quellenmolekülen TMGa, TMIn und TBP bei 620°C und einer Wachstumsrate von 0.85 nm/s (B0247). Der In-Gehalt der Schichten 1 bis 4 konnte experimentell aus Röntgenbeugungsmessungen bestimmt und die dazugehörige Einbaukurve ermittelt werden. Der In-Gehalt der Schichten 5 bis 9 wurde aus der Einbaukurve extrapoliert. Die Einbaukurve kann mit einer Funktion analog zu der in Gleichung (2.2) und einem Einbaukoeffizienten $k_{\text{In}} = 0.76$ beschrieben werden.

in der Ausprägung der Intensitätsmaxima in der Röntgenbeugung (bei gleicher Schichtdicke) deutete somit auf eine Abnahme der Kristallperfektion in den oberen Pufferschichten hin.

Die Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigte ebenfalls einen geringen Grad an Kristallperfektion der oberen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferschichten. In Abbildung 4.3(a) ist eine TEM-Dunkelfeldaufnahme im Querschnitt des Puffers zu sehen. Sie zeigt am unteren Rand das Si-Substrat und darauf aufbauend die GaP-Nukleationsschicht mit den insgesamt neun Pufferschichten. Die gesamte Struktur war von Versetzungen und planaren Defekten durchsetzt, die beispielhaft in der Vergrößerung in Abbildung 4.3(b) gekennzeichnet sind. Die unteren Pufferschichten relaxierten aufgrund einer hohen Gitterfehlانpassung der darüber gewachsenen Schichten, so dass dort Versetzungen gebildet wurden. Die Defekte konzentrierten sich jedoch nicht allein auf die Grenzflächen zwischen den Pufferschichten. Viele Defekte befanden sich auch in den einzelnen Schichten

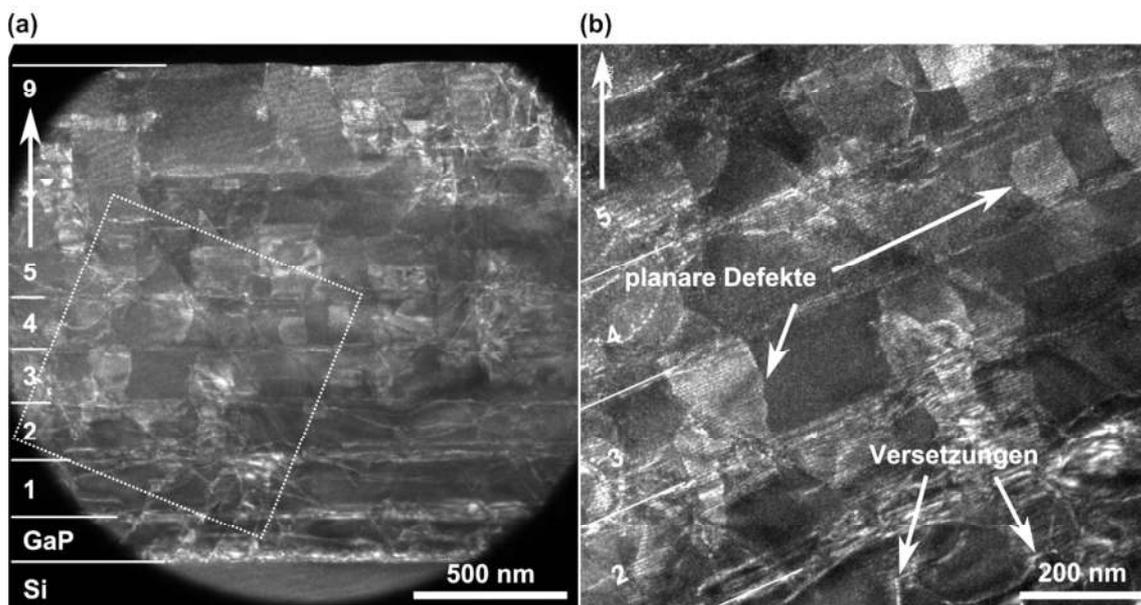


Abbildung 4.3: TEM-Übersichtsaufnahme (a) im Querschnitt des $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffers B0247 mit einer Vergrößerung des markierten Bereiches (b). Die gesamte Pufferstruktur ist mit Versetzungen und planaren Defekten durchzogen, die bis an die Oberfläche reichen. Insbesondere für die oberen Pufferschichten bedeutet dies einen geringen Grad an Kristallperfektion. Nur von Pufferschicht 1 bis 5 bildet sich ein Versetzungsnetzwerk an den Grenzflächen aufeinanderfolgender Pufferschichten aus. Ab Pufferschicht 5 bis 9 setzen sich die Defekte über die Grenzflächen in das darüber liegende Material fort. Der runde Ausschnitt im Übersichtsbild ist durch eine Apertur im TEM-Mikroskop verursacht. TEM: Philipps-Universität Marburg, Dunkelfeld, weak beam (004).

und stießen sogar durch die oberste Pufferschicht an die Probenoberfläche hindurch. Bis einschließlich zur vierten Pufferschicht war eine Ansammlung der Versetzungen an den Puffergrenzflächen erkennbar. Beim Übergang von der vierten zur fünften Pufferschicht war die Grenzfläche gerade noch durch die Lokalisation der Versetzungen sichtbar. Ab Pufferschicht 5 bis 9 setzten sich die Defekte über die Grenzflächen der Pufferschichten hinweg und es waren keine Grenzflächen mehr zu erkennen.

Das in-situ Reflexionssignal bei 633 nm während dem Wachstum dieser Pufferstruktur ist in Abbildung 4.4(a) gezeigt. Es diente – wie im vorhergehenden Abschnitt und Abschnitt 2.2 beschrieben – als Indikator für die Entwicklung der Oberflächenrauigkeit während dem Wachstum. In der ersten Pufferschicht war das mittlere Reflexionsniveau konstant. In den Schichten 2 bis 3 war bereits eine leichte Abnahme sichtbar; während die Reflexionsminima der Fabry-Perot-Oszillationen auf gleicher Höhe blieben, fiel das Reflexionsniveau der Maxima bereits etwas ab. Ab der vierten Pufferschicht fand eine klare Abnahme des mittleren Reflexionsniveaus statt, was sich bis in die letzte Pufferschicht

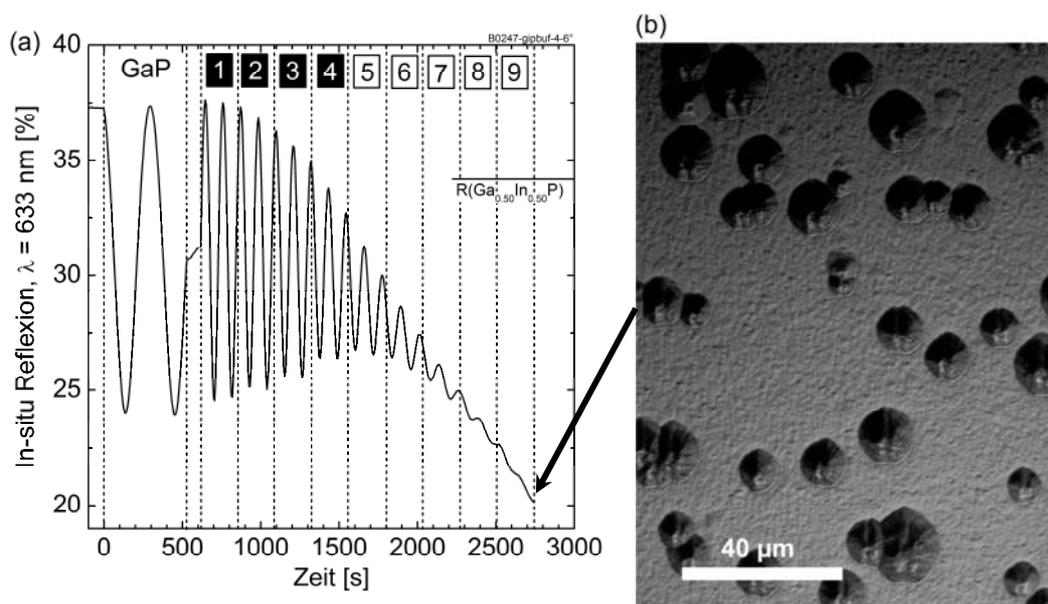


Abbildung 4.4: (a) In-situ Reflexionsmessung während des Wachstums der in Abbildung 4.1(a) gezeigten $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstruktur (B0247). Im Verlauf des Wachstums nimmt das mittlere Reflexionsniveau stark ab, was auf eine Degradation der Oberfläche schließen lässt. Das zu erwartende und experimentell bestimmte Reflexionsniveau von $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ bei 580°C Wachstumstemperatur liegt bei etwa 34.2 % (B0619-gipdh). (b) Eine Mikroskopaufnahme zeigt die Oberflächenbeschaffenheit nach dem $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferwachstum mit zahlreichen Wachstumsdefekten.

fortsetzte. Die Abnahme des mittleren Reflexionsniveaus wurde durch die Erhöhung der Oberflächenrauigkeit verursacht. Eine Mikroskopaufnahme der Oberfläche nach Ende des Pufferwachstums (Abbildung 4.4(b)) zeigte neben einer generellen Aufrauung der Oberfläche pyramidenartige Defekte. Die Zunahme der Oberflächenrauigkeit mit fortschreitendem Pufferwachstum ging somit mit einer Abnahme der Kristallperfektion – gemessen mit XRD und TEM – einher.

Ein Zusammenhang zwischen Versetzungsbildung und Oberflächenrauigkeit ist aus dem gitterfehlangepassten Wachstum in verschiedenen Materialsystemen wie $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ auf Si [98] $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ auf GaAs [99] oder $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ auf GaP [100] dokumentiert. Das Wachstum gitterfehlangepasster Schichtstrukturen ruft die Ausbildung von Versetzungen hervor, deren Fehlanpassungssegmente eine Relaxation des Materials herbeiführen. Die Versetzungslinien müssen sich dazu im Material bewegen können. Diese Bewegung kann jedoch durch Defekte (z.B. andere Versetzungen), starke Spannungsfelder oder unebene Oberflächen (z.B. Kreuzmuster durch Fehlanpassungsversetzungen [101, 102]) blockiert werden. Unbewegliche Versetzungen können dann zu Versetzungsstaus führen, die eine Bewegung weiterer Versetzungen blockieren und damit die Relaxation der gitterfehlangepassten Schichten behindern. Die Versetzungen in diesen Staus tragen nicht mehr zum Abbau der Verzerrung bei, so dass weitere Versetzungen für eine Relaxation gebildet werden müssen. Die Versetzungsdichte steigt an und die Versetzungen ihrerseits erzeugen wiederum ein Spannungsfeld, das zu einer weiteren Verstärkung der Oberflächenrauigkeit führt, und so weiter. Aus dem Wachstum von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Pufferstrukturen auf Si-Substraten ist bekannt [98, 103], dass Versetzungsstaus die Hauptursache für eine Materialdegradation darstellen. Die Oberflächenrauigkeit ist dabei Hauptgrund für die Verankerung von Versetzungen, die zu den Versetzungsstaus führt. Auslöser für die Blockade der Versetzungsbewegung ist in diesem Materialsystem das Kreuzmuster, das durch die Gitterfehlpassungssegmente der Versetzungen entsteht.

Die gemeinsame Betrachtung der Messergebnisse aus XRD, in-situ Reflexion und TEM zeigt bei dieser Probe eine hohe Defektdichte und eine hohe Oberflächenrauigkeit mit dreidimensionalen Oberflächenstrukturen. Die Defektbildung und Oberflächendegradation traten dabei mit fortschreitendem $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferwachstum gemeinsam auf. Dieses Wachstumsverhalten wurde

auch bei den anderen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen beobachtet, die mit verschiedenen Prozess- und Strukturparametern hergestellt wurden, und wird im folgenden Abschnitt anhand einer Variation der Wachstumstemperatur gezeigt.

4.3 Variation der Wachstumstemperatur

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ erwies sich im Verlauf der Untersuchungen als schwieriges Materialsystem für die Herstellung einer Pufferstruktur zum Gitterkonstantenübergang von GaP zu GaAs. Die Pufferstrukturen tendierten unabhängig von den verwendeten Wachstumsbedingungen und ihrem Schichtaufbau zu einer Abnahme der Kristallperfektion und einer starken Zunahme der Oberflächenrauigkeit in den oberen Pufferschichten. Dies soll beispielhaft an der Variation der Wachstumstemperatur gezeigt werden. Die Wachstumstemperatur wurde mit 580°C, 620°C und 650°C in einem Bereich gewählt, der typisch für die Herstellung von III-V-Solarzellen ist. Abgesehen von der Wachstumstemperatur wurden die Wachstumsrate (0.53 nm/s), die Ga-Quelle (TMGa) und der Dotierstoff (Si) konstant gehalten. Die Schichtstruktur war analog zu dem im vorherigen Abschnitt diskutierten linear gestuften $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer (Abbildung 4.1(a)) mit neun Schichten á 200 nm. Die experimentellen Ergebnisse der in-situ Reflexionsmessungen sind in Abbildung 4.5 für 580°C, 620°C und 650°C zusammen mit einer Mikroskopaufnahme der jeweiligen Oberfläche nach Wachstumsende und den (004)-RSMs abgebildet.

Die in-situ Reflexion der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Oberfläche nahm bei 580°C und 650°C bereits ab der vierten Schicht so stark ab, dass der Wachstumsprozess noch vor Erreichen der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Zielschicht Nummer 9 abgebrochen wurde. Bei 620°C blieb dagegen das mittlere Reflexionsniveau verhältnismäßig stabil und zeigte eine offensichtliche Degradation erst in den letzten drei $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Schichten. Die zu den Proben gehörigen XRD-Messungen zeigten wie bei der Probe im vorhergehenden Abschnitt eine abnehmende Ausprägung der Intensitätsmaxima durch eine Verbreiterung in q_x - und q_y -Richtung in den oberen Pufferschichten. Darüber hinaus ließ sich die Abnahme in der Kristallperfektion wieder mit dem Zeitpunkt der Reflexionsdegradation korrelieren. Die Mikroskopaufnahmen zeigten eine bei allen drei Pufferstrukturen deutlich unterschiedliche

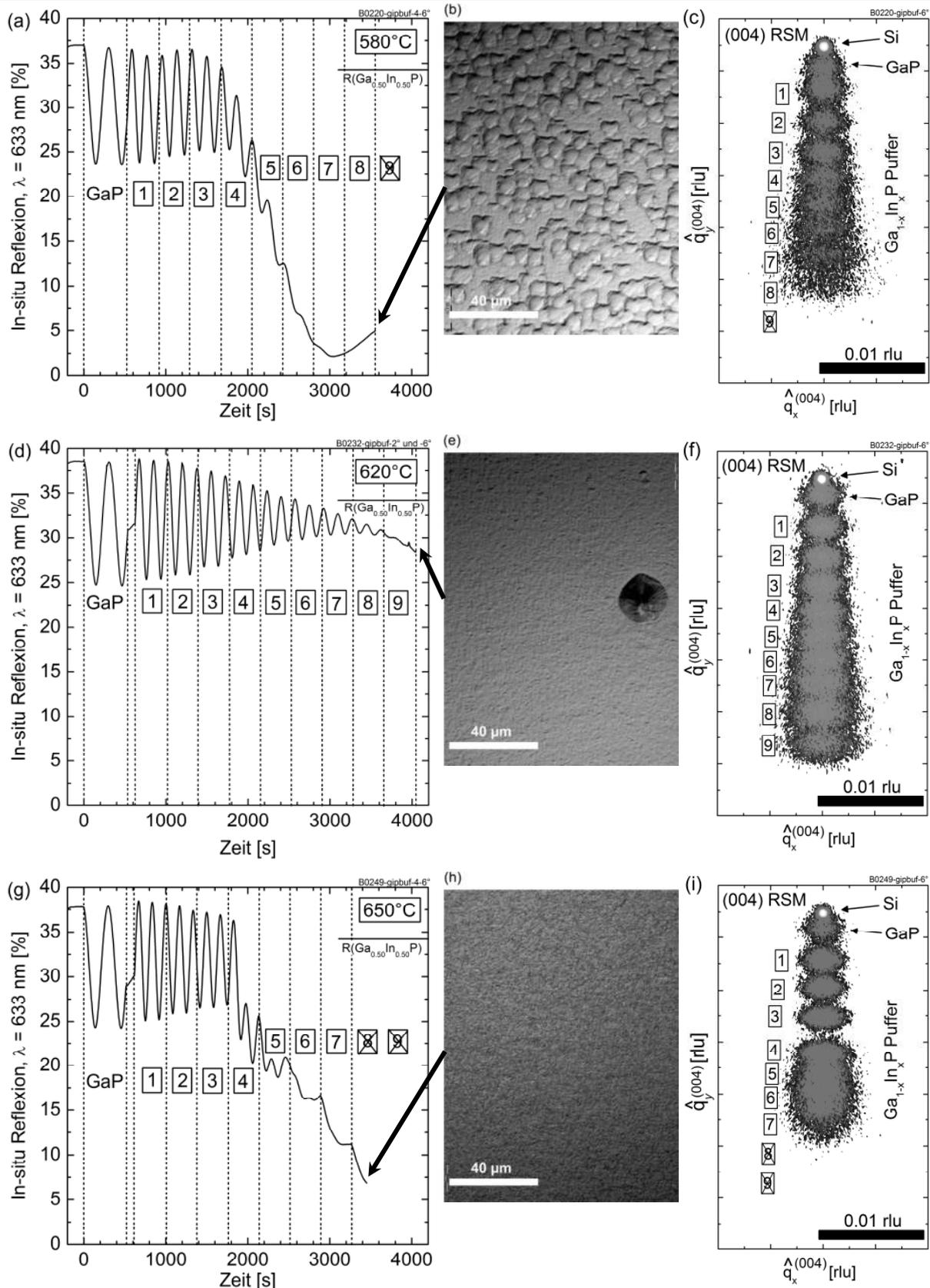


Abbildung 4.5: In-situ Reflexionssignale bei 633 nm, Mikroskopaufnahmen der gewachsenen Oberfläche und (004)-RSMs aus Röntgenbeugung an $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen auf Si-Substrat. Bei einer Wachstumsrate von 0.53 nm/s, mit der Ga-Quelle TMGa und dem Dotierstoff Si wurde die Wachstumstemperatur von 580°C ((a),(b),(c)) über 620°C ((d),(e),(f)) bis 650°C ((g),(h),(i)) variiert. Die neun $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Schichten der Pufferstruktur (analog zu Abbildung 4.1(a)) sind mit 1 bis 9 nummeriert. Eine Schicht, die wegen eines vorzeitigen Prozessabbruches nicht mehr abgeschieden wurde, ist durchgestrichen markiert. Die experimentell bestimmte Reflexion einer $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ Oberfläche (B0619-gipdh), gewachsen auf einem GaAs-Substrat, beträgt 34.2 %. Das entsprechende Reflexionsniveau ist in der Reflexionsmessung markiert.

Oberflächenbeschaffenheit und ließen eine Rauigkeit erkennen, die auf allen drei Pufferoberflächen zu hoch für die Fortsetzung des Wachstums hocheffizienter III-V-Solarzellen war. Die hohe Oberflächenrauigkeit spiegelte sich auch in der Oberflächenreflexion der letzten $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Schichten wider. Sie war mit 85.5 %, 17.0 % und 67.3 % relativer Abnahme der Reflexion für 580°C, 620°C und 650°C Wachstumstemperatur gegenüber der experimentell bestimmten Reflexion einer spiegelnden $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ -Schicht mit 34.2 %_{absolut} bei 633 nm deutlich abgefallen.

Die höchste Reflexion und den höchsten Grad der Kristallperfektion laut XRD wurden beim Wachstum mit 620°C erreicht. Aber auch diese Pufferstruktur war bis in die obersten Schichten mit Defekten durchsetzt, wie die TEM-Aufnahme in Abbildung 4.6(a) zeigt. Schätzt man die bis an die Oberfläche durchstoßenden Versetzungen in diesem Bildausschnitt mit 5-10 Stück auf etwa 1 µm Länge und 100 nm Dicke der TEM-Lamelle ab, so ergibt sich eine Durchstoßversetzungsdichte in der Größenordnung von $5 - 10 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Diese Dichte ist weit von den geforderten 10^6 cm^{-2} entfernt, die für III-V-Mehrfachsolarzellen notwendig sind.

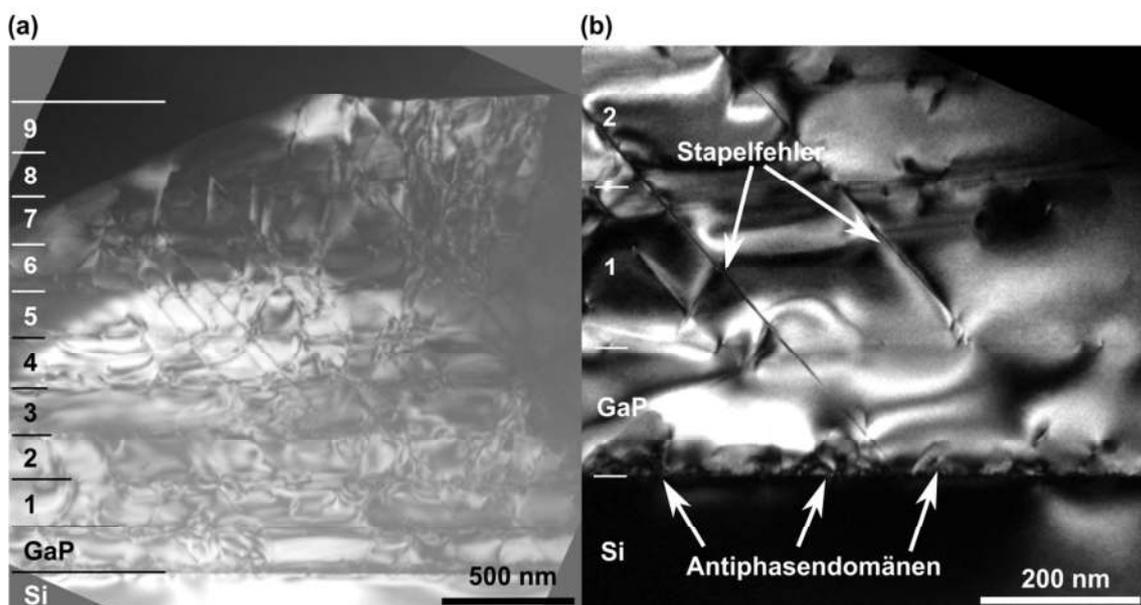


Abbildung 4.6: TEM-Querschnittsaufnahmen am $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer B0232. (a) Der gesamte Puffer ist mit Versetzungen und Stapelfehlern durchzogen, die bis an die Kristalloberfläche durchstoßen. (b) Die Großaufnahme in der Nähe der Si-GaP-Grenzfläche zeigt, dass die Stapelfehler sowohl an der Si-GaP-Grenzfläche, als auch im $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer entstehen. Die Antiphasengrenzen an der Si-GaP-Grenzfläche annihilieren sich noch in der GaP-Schicht und sind daher nicht für die geringe Kristallperfektion des $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffers verantwortlich. TEM: Philipps-Universität Marburg, Dunkelfeld (002).

Die vergrößerte Aufnahme (Abbildung 4.6(b)) zeigt, dass vereinzelt Antiphasendomänen an der Si-GaP-Grenzfläche vorlagen, diese sich aber noch in der GaP-Schicht annihilieren. Die GaP-Oberfläche, auf der das $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Wachstum stattfand, war somit antiphasenfrei. Die vergrößerte Aufnahme zeigt außerdem, dass Stapelfehler nicht nur an der Si-GaP-Grenzfläche entstanden, sondern auch im $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer selbst. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das Si-Substrat mit der GaP-Nukleation nicht für die Materialdegradation im $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer verantwortlich war.

Die Zunahme der Defektdichte lässt sich möglicherweise mit der Relaxation der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Schichten in Verbindung bringen. Abbildung 4.7 zeigt die elastische in-plane-Verzerrung bei Wachstumstemperatur bis zur dritten bzw. vierten Pufferschicht für die drei $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen bei 580°C , 620°C und 650°C . Während die GaP-Nukleationsschicht und die erste Pufferschicht nahezu vollständig relaxiert waren ($\epsilon_{\parallel}(T_G) \approx 0$), nimmt die kompressive Verzerrung für die Schichten 2 bis 4 zu ($\epsilon_{\parallel}(T_G) < 0$). Die kompressive Verzerrung der GaP-Schicht bei 580°C ist möglicherweise auf die niedrige Temperatur zurückzuführen. Obwohl mindestens weitere 800 nm $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ nach der dritten Pufferschicht abgeschieden wurden, sind die Schichten 2 bis 4 nicht vollständig relaxiert. Die unvollständige Relaxation lässt sich durch eine hohe Ansammlung von Versetzungen in diesen Schichten erklären, die sich nicht mehr bewegen können und in Versetzungsstaus verankert sind. Durch eine hohe Anzahl von Versetzungen steigt die Härte eines Kristalls durch so genanntes Versetzungshärten wie es aus dem Bereich der Metalle bekannt ist [104]. Eine weitere Relaxation könnte dann bevorzugt in den darüber liegenden Schichten

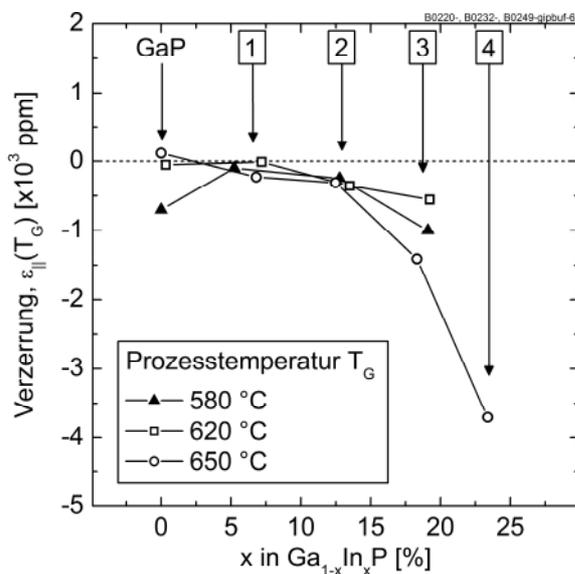


Abbildung 4.7: Elastische in-plane-Verzerrung $\epsilon_{\parallel}(T_G)$ der GaP-Nukleationsschicht und der ersten drei bis vier $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferschichten bei Wachstumstemperatur T_G . Das Wachstum der drei Pufferstrukturen wurde bei 580°C , 620°C und 650°C durchgeführt.

stattfinden und somit zu hohen Versetzungsdichten in den oberen Pufferschichten führen. Die Relaxation dieser oberen Schichten ließ sich jedoch nicht ermitteln, weil die Positionen ihrer Intensitätsmaxima nicht mehr in allen vier RSMs bestimmbar waren.

Insgesamt schien das $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferwachstum sehr sensitiv auf eine Veränderung der Wachstumsbedingungen zu reagieren. Dies wird insbesondere an der unterschiedlichen Entwicklung der in-situ Reflexion deutlich. Ausgehend von 620°C Wachstumstemperatur und 0.53 nm/s Wachstumsrate (Abbildung 4.5(d)) genügte bereits eine Senkung bzw. Erhöhung der Wachstumstemperatur auf 580°C (Abbildung 4.5(a)) bzw. 650°C (Abbildung 4.5(g)), die für eine starke Abnahme der Oberflächenrauigkeit und Kristallperfektion während des Wachstums sorgte. Das gleiche gilt für eine Erhöhung der Wachstumsrate auf 0.85 nm/s (Vergleich mit Abbildung 4.4(a)).

Kim et al. untersuchten das Wachstum von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ auf GaP-Substraten [100]. Sie identifizierten in diesem Materialsystem planare Defekte als Ursache für Versetzungsstaus, die sie als „branch defects“ bezeichneten¹⁷. Sie erzeugen starke Spannungsfelder und führen zur Blockade der Versetzungsbewegung, die die Versetzungsstaus hervorrufen. Schließlich findet bei fortgesetztem Wachstum eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit durch die starken Spannungsfelder statt. Die Bildung dieser „branch defects“ war gleichzeitig von Wachstumstemperatur und In-Gehalt abhängig. Die niedrigsten Versetzungsdichten mit geringer Oberflächenrauigkeit wurden bei $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen erreicht, bei denen die Wachstumstemperatur an die jeweilige In-Konzentration angepasst wurde. Bei konstanter Wachstumstemperatur – wie im Falle der hier beschriebenen Pufferstrukturen – kann solch ein Wachstumsverhalten zur Materialdegradation führen, wenn eine oder mehrere der Pufferschichten nicht bei den zur In-Konzentration passenden Wachstumsbedingungen abgeschieden wird. Möglicherweise spielten dabei auch die planaren Defekte in den TEM-Aufnahmen der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstruktur (Abbildung 4.3) eine ähnliche Rolle wie die „branch defects“, welche in [100] gefunden wurden. Diese gehen laut [100] auch mit der Ausbildung von Stapelfehlern einher, wie sie in der TEM-Aufnahme in Abbildung 4.6 zu sehen sind. In [100]

¹⁷ Die Beschreibung als „branch defekt“, zu deutsch „Zweigdefekt“, kommt von der Erscheinung der planaren Defekte, die in den TEM-Aufsichtsaufnahmen wie Zweige aussehen [72].

wurden jedoch vorwiegend TEM-Aufsichtsaufnahmen der Oberfläche zur Identifikation dieser Defekte verwendet, die in dieser Arbeit leider nicht zur Verfügung stehen und somit einen Vergleich nicht ermöglichen.

Als weitere Ursache für die geringe $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Kristallqualität kann die Richtung der Substratfehlorientierung eine Rolle spielen. Klinger et al. [93] untersuchten metamorphe $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen auf GaAs-Substrat mit Fehlorientierungen in Richtung [111]A und [111]B. Der Unterschied zwischen den Richtungen "A" und "B" besteht im jeweiligen Abschluss der Stufenkanten mit dem Gruppe-III- und Gruppe-V-Element. Dieser kann sich unterschiedlich auf die heterogene Versetzungsnukleation an diesen Stufenkanten und auf das Gleiten der Versetzungen auswirken [44]. Das $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Wachstum auf GaAs "A" führte in [93] zu mehr als zweimal so hohen Oberflächenrauigkeiten als auf GaAs "B". Während die Oberflächen auf GaAs "B" das erwartete Kreuzmuster [101, 102] zeigten, waren die Oberflächen auf GaAs "A" von unregelmäßigem dreidimensionalem Wachstum geprägt. Diese Präferenz für eine Fehlorientierung nach [111]B spiegelt sich beispielsweise auch in [99, 105] wider. Dort wurden nur GaAs "B"-Substrate für die Entwicklung metamorpher $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen verwendet, mit denen hohe $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Oberflächengüten mit geringen Versetzungsdichten erreicht wurden. Die hier verwendeten GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substrat zeigten durchweg eine Fehlorientierung nach [111]A (Abschnitt 3.3). Diese Oberfläche könnte daher ausschlaggebend für die Degradation der Oberflächenmorphologie und der Kristallperfektion bei fortgesetztem $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferwachstum gewesen sein.

Zusammenfassend zeigte die Variation der Wachstumstemperatur eine abnehmende Kristallperfektion und eine hohen Oberflächenrauigkeit der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer auf GaP "A"-Nukleationsschichten. Das Wachstum von III-V-Solarzellen auf Grundlage dieser Pufferstrukturen war nicht erfolgsversprechend, da sich die hohe Dichte an Versetzungen in die aktiven Solarzellenschichten fortsetzen würde. Außerdem war von einer weiteren Degradation der Kristallperfektion aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit auszugehen. Auch mit weiteren Parametervariationen (Tabelle 4.1) konnte kein Parametersatz identifiziert werden, der für das Wachstum von metamorphen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen geeignet gewesen wäre. Der Fokus der Entwicklung metamorpher Pufferstrukturen für die Herstellung der III-V-Solarzellen auf Si-

Substraten wurde daher im weiteren Verlauf dieser Arbeit verstärkt auf das GaAs_xP_{1-x}-Materialsystem gerichtet.

5 Epitaxie von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Entwicklung von metamorphen $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen für den Gitterkonstantenübergang von GaP zu GaAs. Der Übergang von GaP zu GaAs wird mit einem graduellen Wechsel im System der Gruppe-V-Atome von P zu As bewerkstelligt. Zunächst werden die Ergebnisse zum Einfahren der Prozessbedingungen für das $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Wachstum auf dem CRIUS-Reaktor vorgestellt. Dabei wurden insbesondere die Abhängigkeit der Wachstumsraten und $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Materialzusammensetzung von den Quellenmolekülen und Wachstumsbedingungen untersucht. Entscheidende Voraussetzung für das Wachstum von GaAs- und $\text{GaIn}_{0.50}\text{P}_{0.50}$ /GaAs-Solarzellen mit hoher Materialqualität ist eine vollständig relaxierte GaAs-Zielschicht mit geringer Oberflächenrauigkeit und niedriger Fadenversetzungsdichte. Für das Verständnis der Relaxation des Puffers in den verschiedenen Stadien des Gradienten wurden abgebrochene $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen hergestellt. An ihnen wurde das Relaxationsverhalten der einzelnen Pufferschichten im Verlauf des Wachstums der Pufferstruktur analysiert. Es wurden weiter $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen unter der Variation der Wachstumsbedingungen und Schichtstrukturparameter durchgeführt, um deren Einfluss auf die Relaxation, die Oberflächenmorphologie und die Fadenversetzungsdichte der Puffer zu untersuchen. Dabei stellte sich die Photolumineszenz an Doppelheterostrukturen, die auf den Puffern abgeschieden wurden, als hervorragender Indikator für die Fadenversetzungsdichte heraus.

5.1 Prozessbedingungen für die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Epitaxie

5.1.1 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Epitaxie mit TMGa und TEGa

TMGa und TEGa sind die beiden Ga-Quellenmoleküle, die typischerweise für die III-V-Epitaxie von Ga-haltigen Kristallen mittels MOVPE verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Quellenmoleküle eingesetzt, wie bereits in Abschnitt 3.1.2 bei der GaP-Nukleation auf Si-Substrat dargestellt wurde. Es

konnte gezeigt werden, dass mit TEGa eine höhere Kristallperfektion der GaP-Nukleationsschicht zu erzielen war. Dies lag insbesondere am zweidimensionalen Wachstumsmodus in der initialen Phase der GaP-Nukleation, die wegen der geringeren Zerlegungstemperatur von TEGa und der geringeren Diffusionslänge seiner Zerlegungsprodukte auf der Wachstumsoberfläche erreicht werden konnte. Aufgrund der unterschiedlichen Wachstumsergebnisse bei der Verwendung von TEGa gegenüber TMGa wurde ein Vergleich der beiden Ga-Quellenmoleküle auch für das GaAs_xP_{1-x}-Wachstum im CRIUS-Reaktor vorgenommen. Die Quellenmoleküle für As und P waren dabei TBAs und TBP.

Für das Wachstum einer GaAs_xP_{1-x}-Schicht mit bekannter Komposition x und Dicke mussten zunächst das Einbauverhalten der Gruppe-V-Atome und die Wachstumsraten in Abhängigkeit von den verwendeten Prozessparametern (z.B. Temperatur, V/III-Verhältnis, etc.) untersucht werden. Dabei fiel ein unterschiedliches Verhalten der Wachstumsraten der beiden Precursoren auf. Die Wachstumsrate mit TMGa zeigte eine starke Abhängigkeit von der GaAs_xP_{1-x}-Komposition, die mit TEGa nicht zu beobachten war. Die dazugehörigen Ergebnisse werden in diesem Abschnitt vorgestellt und diskutiert.

Anstelle der Wachstumsrate (nm/s) wird im Folgenden die Wachstumseffizienz ($\mu\text{m}/\text{mol}$) verwendet. Sie gibt an, wie viele Mikrometer Schichtwachstum beim Angebot von einem Mol der jeweiligen Ga-Quelle stattgefunden hat. Sie ergibt sich aus dem Produkt von Wachstumsrate (nm/s) mit dem Ga-Molfluss (mol/min) und „normiert“ dadurch Wachstumsprozesse mit unterschiedlichen V/III-Verhältnissen bzw. Wachstumsraten. Die Wachstumseffizienz wurde unter Variation der TBAs-Konzentration in der Gasphase $x_{As}^{Gasphase} = TBAs / (TBAs + TBP)$, der Wachstumstemperatur, dem Molfluss der Ga-Quelle und dem V/III-Verhältnis bestimmt.

Um die Wachstumseffizienz zu bestimmen, wurde die Wachstumsrate experimentell aus den Fabry-Perot-Oszillationen der in-situ Reflexionsmessung bei 633 nm ermittelt (Abschnitt 2.2) und mit dem Mol-Fluss der Ga-Quelle verrechnet. Für das Wachstum der GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen mit TMGa und TEGa wurden GaP-Nukleationsschichten auf Si(001)-Substrat mit 6°-Fehlorientierung nach [111] verwendet. Nur die Bestimmung der GaAs-Wachstumsraten mit TMGa wurde auf GaAs(001)-Substraten mit 6°-Fehlorientierung nach [111]A durchgeführt.

GaAs_xP_{1-x}-Epitaxie mit TMGa

Die Wachstumseffizienz von GaAs im CRIUS-Reaktor mit TMGa in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur ist in Abbildung 5.1(a) gezeigt. Einerseits wurde die Wachstumseffizienz bei einem konstanten V/III-Verhältnis von 5 für die TMGa-Molflüsse mit 2,5, 5,0 und 7,5 mmol/min bestimmt. Andererseits wurde der TMGa-Molfluss mit 2,5 mmol/min konstant gehalten und das V/III-Verhältnis mit 5, 10 und 20 variiert. Für beide Variationen nahm mit steigender Temperatur auch die Wachstumseffizienz von GaAs zu. Sie lief auf einen maximalen und konstanten Wert für alle Parameterkombinationen zu, der bei etwa 645°C erreicht wurde.

Die GaAs-Wachstumseffizienz wird abhängig von der Temperatur in einer der Phasen des MOVPE-Wachstumsprozesses limitiert (siehe auch Abschnitt 2.1.1, [34]). TMGa sollte in H₂-Trägergas ab 460°C bereits vollständig zerlegt sein [106], so dass für alle Temperaturen die gleiche Wachstumseffizienz zu erwarten wäre und der Prozess diffusionslimitiert ist. Die Zunahme der Wachstumseffizienz mit steigender Temperatur deutet jedoch auf einen kinetisch limitierten Wachstumsprozess hin. Dieser lässt sich durch die Showerhead-

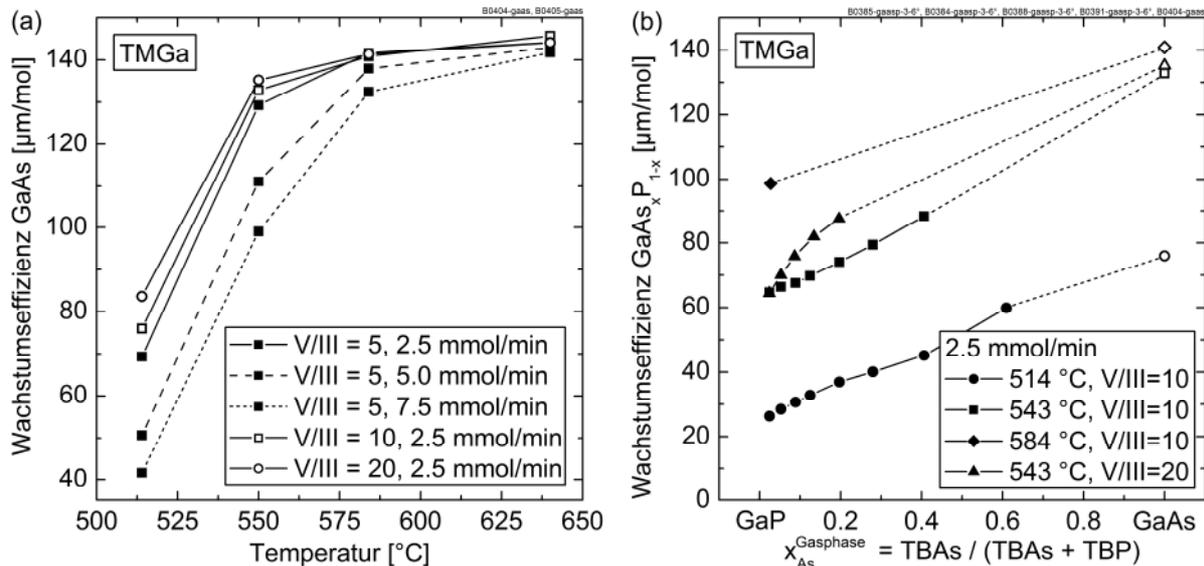


Abbildung 5.1: (a) Wachstumseffizienz von GaAs mit TMGa auf GaAs(001)-Substrat mit 6°-Fehlorientierung nach [111]A in Abhängigkeit von der Temperatur. Einerseits wurde der TMGa-Fluss bei konstantem V/III-Verhältnis von 5 und andererseits das V/III-Verhältnis bei konstantem TMGa-Molfluss von 2,5 mmol/min variiert. (b) Wachstumseffizienz von GaAs_xP_{1-x} mit TMGa auf Si-Substraten mit 6°-Fehlorientierung nach [111] in Abhängigkeit vom TBAs-Angebot in der Gasphase. Die Wachstumseffizienzen wurden mit konstantem TMGa-Molfluss von 2,5 mmol/min bei verschiedenen Temperaturen und den V/III-Verhältnissen 10 und 20 bestimmt.

Geometrie des CRIUS-Reaktors erklären. Der Abstand zwischen dem Einlass der Prozessgase in den Reaktor und der Substratoberfläche beträgt nur 11 mm. Dieser Weg – und damit die Verweildauer der TMGa-Moleküle im Reaktor vor Erreichen der Substratoberfläche – ist somit deutlich kürzer als in Experimenten zur Bestimmung der temperaturabhängigen Zerlegung der Quellenmoleküle. Üblicherweise werden hierfür horizontale Reaktoren mit längerer Aufenthaltsdauer der Quellenmoleküle im Reaktor verwendet [34]. Die verkürzte Aufenthaltsdauer im CRIUS-Reaktor führt anscheinend zu einer unvollständigen Zerlegung des TMGa und damit zu einer reduzierten Wachstumseffizienz für Temperaturen unterhalb von ca. 600°C.

Abbildung 5.1(a) zeigt außerdem, dass die Wachstumseffizienz unterhalb von 600°C zusätzlich zur sinkenden Temperatur auch mit steigendem TMGa-Molfluss abnimmt. Dies deutet auf eine zusätzliche Diffusionslimitierung des Wachstumsprozesses hin, bei dem der Massentransport der Quellenmoleküle und Reaktionsprodukte durch die Diffusionsschicht an der Wachstumsoberfläche die Wachstumseffizienz begrenzt. Diese Limitierung des GaAs-Wachstumsprozesses hob sich bei etwa 645°C auf und die Wachstumseffizienzen waren unabhängig vom verwendeten TMGa-Molfluss.

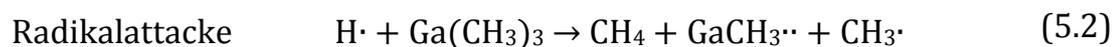
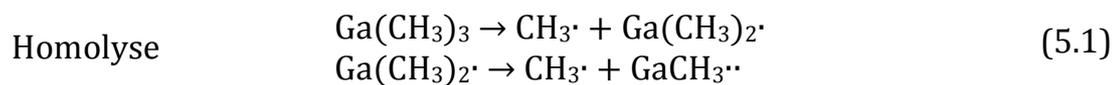
Die letzte Variation in Abbildung 5.1(a), nämlich des V/III-Verhältnisses bei konstantem TMGa-Molfluss, zeigte bei Temperaturen unterhalb von 575°C einen geringfügigen Anstieg der Wachstumseffizienz mit dem V/III-Verhältnis. Dieser Anstieg lässt sich auf eine Zunahme der TBAs-Konzentration in der Gasphase zurückführen, die zu einer erhöhten TMGa-Zerlegung führt. Dies wird im Folgenden bei der Beschreibung der GaAs_xP_{1-x}-Wachstumseffizienz in Abhängigkeit von der TBAs-Konzentration im Reaktor diskutiert.

Abbildung 5.1(b) zeigt die Wachstumseffizienz von GaAs_xP_{1-x} in Abhängigkeit von der TBAs-Konzentration in der Gasphase $x_{As}^{Gasphase} = TBAs / (TBAs + TBP)$ für die Wachstumstemperaturen 514°C, 543°C und 584°C. Ähnlich zu Abbildung 5.1(a) nahm die Wachstumseffizienz mit steigender Temperatur für alle $x_{As}^{Gasphase}$ zu. Zusätzlich zeigt Abbildung 5.1(b) eine deutliche Zunahme der Wachstumseffizienz mit steigendem $x_{As}^{Gasphase}$. Die Wachstumseffizienz für GaAs war dabei im untersuchten Temperaturbereich zwischen 1.4 und 2.9 mal größer als für GaP. Demnach war das TMGa beim GaP-Wachstum noch nicht vollständig zerlegt (kinetische Limitierung) und die Zugabe von TBAs führte zu einer

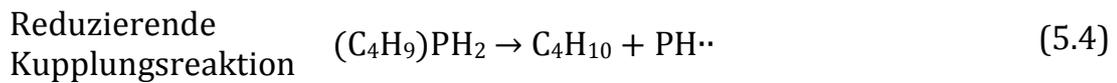
Erhöhung der TMGa-Zerlegung, so dass mehr Ga-Atome für das Kristallwachstum zur Verfügung standen. Diese Beobachtung wird dadurch unterstützt, dass die Wachstumseffizienz von GaP bei 543°C mit der Erhöhung des V/III-Verhältnisses von 10 auf 20 – und damit einer Verdopplung des TBAs-Angebotes bei gleichem TMGa-Angebot – konstant blieb und für GaAs_xP_{1-x} dagegen anstieg.

Zur Erklärung dieser Ergebnisse ist es nützlich, sich die Zerlegungsreaktionen von TMGa, TBP und TBAs anzusehen. Die Zerlegung und gegenseitige Wechselwirkung von Quellenmolekülen in verschiedenen Trägergasen ist komplex und in der Literatur umfangreich beschrieben. Eine ausführliche Zusammenfassung der wissenschaftlichen Literatur bietet z.B. [34], dem nachfolgend wesentliche Zerlegungsreaktionen und Zusammenhänge entnommen wurden.

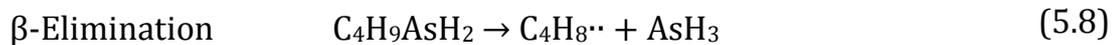
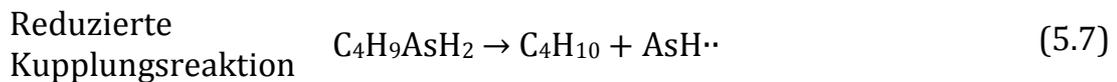
Das Gruppe-III-Quellenmolekül Trimethylgallium (TMGa) zerlegt über homolytische Spaltung (5.1) in ein Methylradikal (CH₃·) und Dimethylgallium (DMGa), das in ein weiteres Methylradikal und Monomethylgallium (MMGa) aufgespalten wird. Letzteres wird in einer Reaktion mit den Zerlegungsprodukten der Gruppe-V-Quellenmoleküle in den Kristall eingebaut. Bei der Zerlegung von TMGa spielt zusätzlich die Attacke eines Wasserstoffradikals (H·) auf das Muttermolekül eine wichtige Rolle, bei der direkt MMGa erzeugt wird (5.2).



Die Zerlegung von Tertiärbutylphosphin (TBP) erfolgt über seine homolytische Spaltung (5.3) und eine reduzierende Kopplungsreaktion (5.4) zu PH_x-Radikalen. Neben diesen unimolekularen Reaktionen spielen für die Spaltung von TBP bimolekulare Reaktionen eine wichtige Rolle. Insbesondere die Radikalattacke von C₄H₉· (z.B. aus seiner Homolyse) auf das Muttermolekül (5.5) ist ein wesentlicher Zerlegungspfad von TBP.



Die Radikalattacke tritt bei der Spaltung von TBAs ebenfalls auf (5.9), spielt aber eine geringere Rolle als für TBP. TBAs zerlegt im Gegensatz zu TBP deutlich stärker über unimolekulare Reaktionen. Zur homolytischen Spaltung (5.6) und der reduzierten Kopplungsreaktion (5.7) kommt die so genannte β-Elimination (5.8). Sie ist der dominierende Zerlegungspfad von TBAs in der MOVPE-Wachstumsumgebung und spielt bei TBP keine Rolle. Die β-Elimination ist eine intramolekulare Reaktion mit geringer Aktivierungsenergie bei der im Falle der TBAs-Zerlegung AsH₃ entsteht.



Die Kombination verschiedener Quellenmoleküle in einem MOVPE-Reaktor führt in der Regel zu einer Veränderung der Zerlegungsreaktionen (eine vereinfachte Übersicht gibt Tabelle 5.1). Beispielsweise wird die Zerlegungsrate von AsH₃ durch die Anwesenheit von TMGa deutlich erhöht. Bei Temperaturen über ca. 750°C findet die Spaltung von TMGa überwiegend homolytisch zu MMGa statt. Die CH₃-Radikale aus der TMGa-Spaltung greifen das AsH₃-Molekül an und bilden

AsH₂· und CH₄. Die beiden Zerlegungsreaktionen laufen getrennt voneinander in der Gasphase ab und ihre Produkte, MMGa und AsH₂·, reagieren an der Wachstumsoberfläche zu GaAs. Bei niedrigeren Temperaturen erfolgt die Reaktionen hauptsächlich durch die Bildung eines TMGa:AsH₃-Adduktes. Die Wechselwirkung der beiden Moleküle in der Gasphase und an der Wachstumsoberfläche verringert die Ga-CH₃- und As-H-Bindungsenergien und reduziert dadurch die Zerlegungstemperaturen von AsH₃ und TMGa.

Im Gegensatz zu AsH₃ wird für TBAs keine Veränderung der Zerlegungstemperatur durch die Anwesenheit von TMGa beobachtet. Umgekehrt wird im Vergleich zur TMGa-Zerlegung ohne TBAs die Zerlegungstemperatur von TMGa in Anwesenheit von TBAs um etwa 75°C reduziert. Gleichzeitig wird eine Abwesenheit der Zerlegungsprodukte aus der TMGa-Homolyse (5.1) beobachtet. Die Ergebnisse lassen daher darauf schließen, dass die Zerlegungstemperatur von TMGa über die zuvor beschriebene Adduktbildung mit AsH₃ abgesenkt wird.

Die Kombination von TMGa und TBP im Reaktor verhält sich wiederum anders als die Kombination von TMGa mit TBAs. TMGa unterdrückt sogar die Kupplungsreaktion von TBP (5.4) und verringert dadurch die TBP-Zerlegung.

Tabelle 5.1: Die Übersicht fasst die gegenseitigen Einflüsse auf die Zerlegung der für diese Arbeit relevanten Quellenmoleküle bei gleichzeitiger Verwendung im MOVPE-Reaktor vereinfacht zusammen.

Zugabe von...	Zerlegung von TMGa wird...	Zerlegung von AsH ₃ wird...	Zerlegung von TBAs wird...	Zerlegung von TBP wird...
...TMGa		...erhöht (CH ₃ ·-Radikalattacke, Adduktbildung, [34])	...nicht verändert [34]	...verringert [34]
...AsH ₃	...erhöht (Adduktbildung, [34])			
...TBAs	...erhöht (Adduktbildung, [34])			...erhöht (C ₄ H ₉ ·-Radikalattacke, Abschnitt 5.1.2)
...TBP	...erhöht (PH _x ·-Radikalattacke, [34])			

TBP dagegen erhöht die Zerlegung von TMGa, das mit den PH_x-Radikalen aus (5.3) und (5.4) reagiert. Eine Adduktbildung aus PH₃ und TMGa im Zusammenhang mit der TMGa-Zerlegung wird in der Literatur nicht beschrieben. Dies könnte auf die fehlende β-Elimination bei TBP zurückzuführen sein, die bei der TBAs-Zerlegung zur AsH₃-Bildung führt.

Dieser zusätzliche Zerlegungspfad von TBAs über die β-Elimination kann demnach in dem vorliegenden Temperaturregime für die erhöhte GaAs_xP_{1-x}-Wachstumseffizienz mit steigender TBAs-Konzentration in der Gasphase sorgen. Dieser Effekt dann dabei durch die geringere Zerlegungstemperatur von TBAs gegenüber TBP noch verstärkt werden. Während TBP erst bei 550°C vollständig zerlegt ist, ist die Zerlegung von TBAs bei 450°C bereits abgeschlossen.

Insgesamt zeigte das GaAs_xP_{1-x}-Wachstum mit TMGa in dem untersuchten Temperaturbereich eine nicht zu vernachlässigende Abhängigkeit der Wachstumseffizienz von Wachstumstemperatur, TMGa-Molfluss, V/III-Verhältnis und gewünschter As-Konzentration im Festkörper. Dieses Verhalten machte das Wachstum von GaAs_xP_{1-x}-Puffern mit sehr unterschiedlichen Kompositionen kompliziert. Insbesondere beim Wachstum von GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten mit konstanter Wachstumsrate musste abhängig von der gewünschten Komposition des GaAs_xP_{1-x}-Kristalls der TMGa-Molfluss angepasst werden.

GaAs zeigt bei 645°C eine Wachstumseffizienz, die unabhängig vom TMGa-Fluss und dem V/III-Verhältnis ist (Abbildung 5.1(a)). Ein Lösungsansatz für das GaAs_xP_{1-x}-Wachstum mit konstanter Wachstumseffizienz bestünde daher in der Wahl ausreichend hoher Temperaturen, ebenfalls im Bereich von 645°C. Leider zeigte sich, dass beim GaAs_xP_{1-x}-Wachstum mit TMGa bei steigender Wachstumstemperatur die Rauigkeit der GaAs_xP_{1-x}-Oberfläche stark zunahm. Dies äußerte sich in einer drastischen Abnahme der in-situ Reflexion während des GaAs_xP_{1-x}-Pufferwachstums. Das Wachstum musste daher mit zunehmender Wachstumstemperatur bei immer geringeren As-Konzentrationen im GaAs_xP_{1-x}-Puffer abgebrochen werden. Dies wird anhand der abnehmenden Anzahl von Datenpunkten (entsprechend der Anzahl gewachsener GaAs_xP_{1-x}-Schichten) in Abbildung 5.1(b) für steigende Temperaturen deutlich. Das Wachstum eines GaAs_xP_{1-x}-Puffers bei Temperaturen oberhalb von 543°C ließ sich mit den bis dato verwendeten Wachstumsbedingungen nicht durchführen.

Abbildung 5.2(a) zeigt beispielhaft die in-situ Reflexion des Wachstums eines GaAs_xP_{1-x}-Puffers auf GaP- und Si-Substrat mit GaP-Nukleation bei 543°C mit acht Pufferschichten á 175 nm Dicke. Die GaP(001)-Oberflächen der beiden Substrate wiesen eine 6°-Fehlorientierung nach [111]A auf. Das Niveau der in-situ

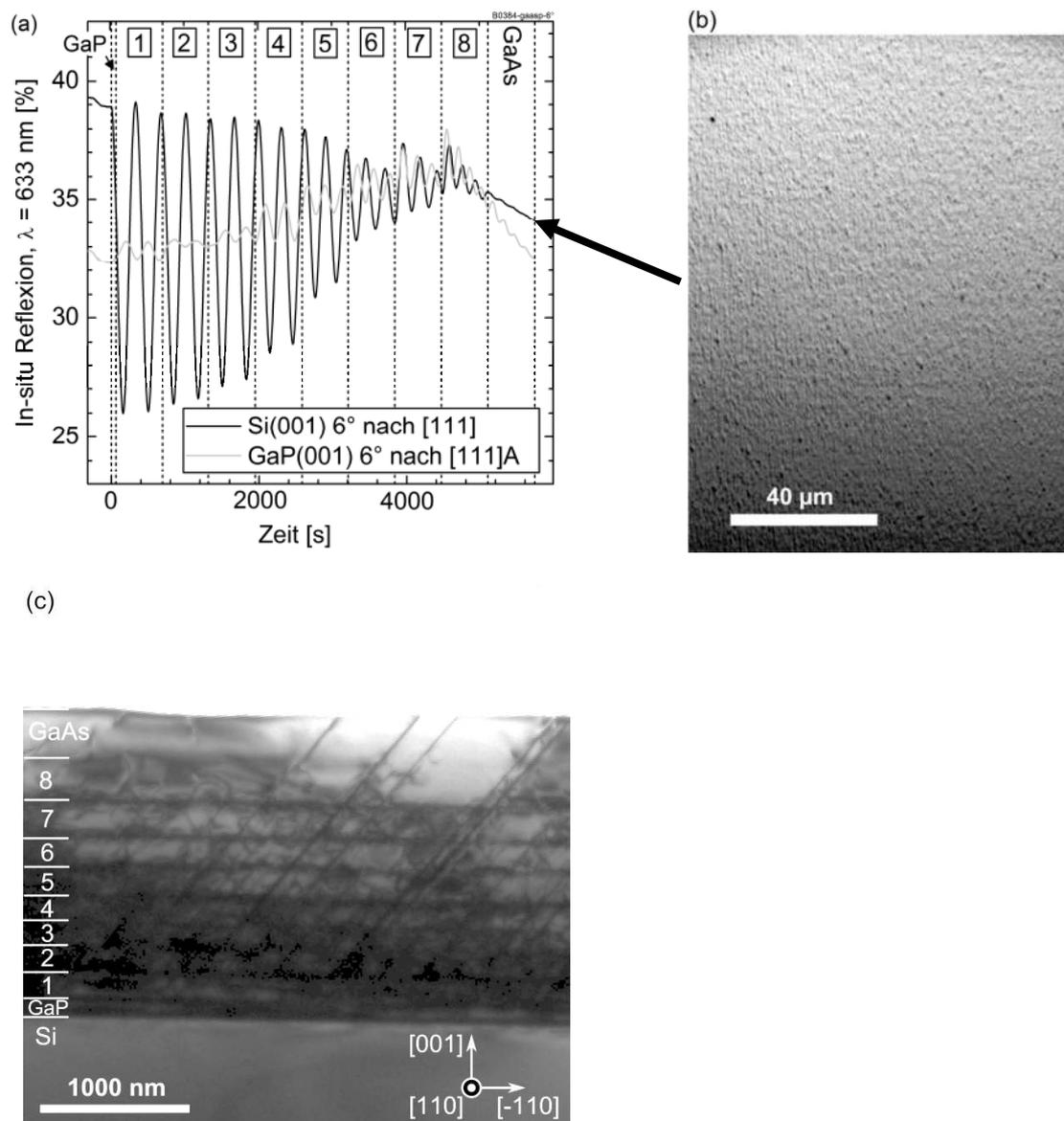


Abbildung 5.2: (a) In-situ Reflexion ($\lambda = 633 \text{ nm}$) beim Wachstum eines GaAs_xP_{1-x}-Puffers mit TMGa (B0384-gaasp, 543°C, 100 mbar, V/III=10, 8 Pufferschichten á 175 nm). Die Wachstumsraten lagen zwischen 0.27 nm/s und 0.38 nm/s bei konstantem TMGa-Molfluss von 2.5 mmol/min. Das Reflexionsniveau nahm beim Wachstum der letzten Pufferschichten sowohl auf GaP-, als auch Si-Substrat deutlich ab und deutet auf eine Degradation der Oberflächenmorphologie hin. (b) Die Mikroskopaufnahme der auf Si gewachsenen Struktur bestätigt die hohe Rauigkeit der GaAs-Oberfläche. (c) Die TEM-Querschnittsaufnahme an dem GaAs_xP_{1-x}-Puffer auf Si zeigte eine hohe Anzahl an Kristalldefekten, wie Stapelfehler und Versetzungen, die teilweise bis an die Oberfläche durchstießen. TEM: Universität Kiel, Hellfeld.

Reflexion nahm in den letzten Pufferschichten auf beiden Substraten deutlich ab, was die Folge einer Degradation der Oberflächenmorphologie war. Die hohe Rauigkeit der GaAs-Oberfläche bestätigte sich anhand der Mikroskopaufnahme an der auf Si gewachsenen Struktur (Abbildung 5.2(b)). Das bedeutet, dass die Zunahme der Oberflächenrauigkeit nicht auf das Si-Substrat oder die GaP-Nukleation zurückzuführen war, sondern auf das Wachstum des GaAs_xP_{1-x}-Puffers selbst.

Die TEM-Aufnahme in Abbildung 5.2(c) zeigt einen Querschnitt durch die Pufferstruktur auf dem Si-Substrat. Der Puffer wies eine hohe Dichte an Versetzungen und Stapelfehlern innerhalb des Puffers auf, die sogar durch die GaAs-Zielschicht an die Oberfläche durchstießen. Diese hohe Defektdichte kombiniert mit der hohen Oberflächenrauigkeit der GaAs-Zielschicht eignete sich nicht für ein nachfolgendes Wachstum GaAs-basierter III-V-Solarzellen. Aus diesem Grund und der starken Abhängigkeit der Wachstumseffizienz von den verwendeten Wachstumsparametern wurde von der Verwendung von TMGa für das weitere Wachstum von GaAs_xP_{1-x}-Puffern abgesehen.

GaAs_xP_{1-x}-Epitaxie mit TEGa

Die Abhängigkeit der GaAs_xP_{1-x}-Wachstumseffizienz mit TMGa von der TBAs-Konzentration im CRIUS-Reaktor lag insbesondere an einer unvollständigen Zerlegung von TMGa bei den verwendeten Prozessbedingungen. Während TMGa überwiegend über die Homolyse (5.1) gespalten wird, ist die dominante Zerlegungsreaktion von TEGa über den Mechanismus der β -Elimination (5.10) [106]. Durch die geringere Aktivierungsenergie bei der β -Elimination für das Aufbrechen der Bindungen sollte TEGa in H₂ laut [106] bei 330°C vollständig zerlegt sein und somit bei 130°C geringerer Temperatur als TMGa.



Die GaAs_xP_{1-x}-Wachstumseffizienzen mit TEGa in Abhängigkeit von Temperatur, Molfluss und V/III-Verhältnis sind in Abbildung 5.3(a) und (b) zusammengefasst. Das GaAs_xP_{1-x}-Wachstum fand auf Si-Substraten mit GaP-Nukleation und 6°-Fehlorientierung der (001)-Oberfläche nach [111]A statt. Zusätzlich wurden die Wachstumseffizienzen auf Si- und GaP-Substraten für feste Temperatur, TEGa-Molfluss und V/III-Verhältnis ermittelt (Abbildung 5.3(c)). Beide Substrattypen

lagen dabei mit einer Fehlorientierung der (001)-Oberfläche um 2° und 6° nach [111]A vor.

Die Variation der Wachstumstemperatur erfolgte mit 595°C, 612°C, 645°C und 674°C bei konstantem V/III-Verhältnis von 5 und Molfluss von 3.85 mmol/min. Die Temperaturen konnten im Gegensatz zur Verwendung von TMGa deutlich höher gewählt werden, weil das in-situ Reflexionsniveau während dem gesamten GaAs_xP_{1-x}-Wachstum nicht degradierte (siehe auch Abschnitt 5.3.2). Folglich ließen sich die Wachstumsraten aller GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten bestimmen. Die GaAs_xP_{1-x}-Wachstumseffizienz hing im Gegensatz zum Wachstum mit TMGa nur geringfügig von der Temperatur ab und ließ somit auf keine kinetische Limitierung des Wachstumsprozesses im betrachteten Temperaturbereich schließen. Die gleichzeitige Unabhängigkeit der Wachstumseffizienz vom TEGa-Molfluss und dem V/III-Verhältnis deutete außerdem auf einen nicht

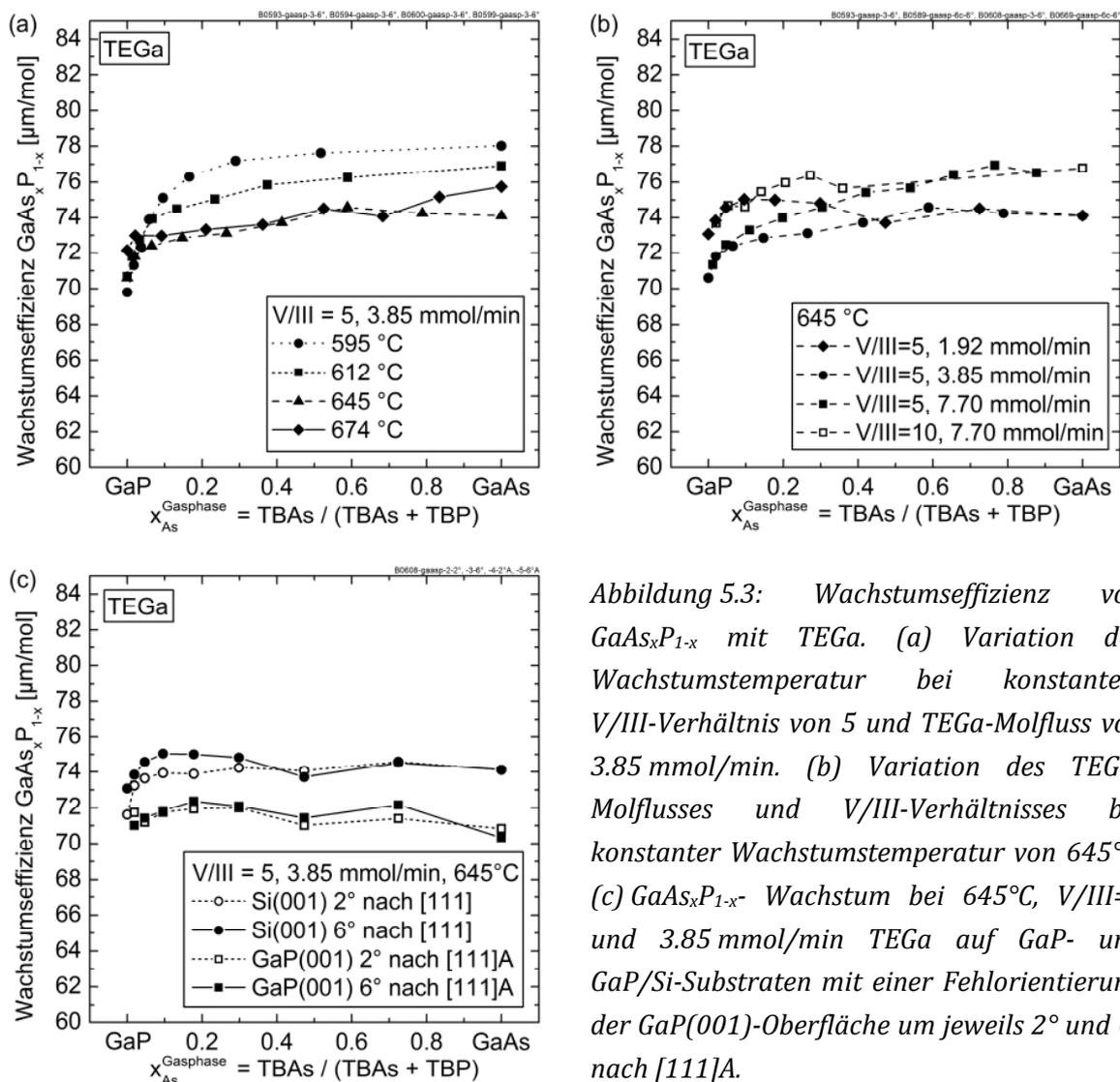


Abbildung 5.3: Wachstumseffizienz von GaAs_xP_{1-x} mit TEGa. (a) Variation der Wachstumstemperatur bei konstantem V/III-Verhältnis von 5 und TEGa-Molfluss von 3.85 mmol/min. (b) Variation des TEGa-Molflusses und V/III-Verhältnisses bei konstanter Wachstumstemperatur von 645°C. (c) GaAs_xP_{1-x}-Wachstum bei 645°C, V/III=5 und 3.85 mmol/min TEGa auf GaP- und GaP/Si-Substraten mit einer Fehlorientierung der GaP(001)-Oberfläche um jeweils 2° und 6° nach [111]A.

diffusionslimitierten Wachstumsprozess hin. Insgesamt war die Wachstumseffizienz für die betrachteten Parameterbereiche näherungsweise konstant.

Auffällig an der Wachstumseffizienz war ein schwacher Anstieg mit zunehmender TBAs-Konzentration in der Gasphase. Im Bereich von 595°C bis 674°C war sie für GaAs etwa 1.05- bis 1.10-mal größer als für GaP. Eine physikalische Ursache könnte der Verzerrungszustand der jeweils obersten GaAs_xP_{1-x}-Schicht sein. Letzterer wird durch das gitterfehlangepasste Wachstum induziert und könnte die Oberflächenkinetik und somit die Wachstumsrate verändern. Für die hier verwendete Dicke von 180 nm pro GaAs_xP_{1-x}-Pufferschicht nahm die Verzerrung der jeweils obersten Schicht mit zunehmendem As-Gehalt ab. Dies wurde an abgebrochenen Pufferstrukturen mittels XRD gemessen (siehe auch Abschnitt 5.2.2 und Abbildung 5.10). Demnach würde im vorliegenden Fall eine erhöhte Verzerrung zu einer Verringerung der Wachstumsrate führen. Dass ein verzerrtes Gitter Einfluss auf das Kristallwachstum nehmen kann, wurde z.B. in [107] an der Änderung der Ga_{1-x}In_xAs-Kristallkomposition in hoch verspannten GaInAs/GaAs-Quanten Wells gegenüber unverspanntem Ga_{1-x}In_xAs-Wachstum gezeigt.

Alternativ könnte es sich bei dem Anstieg der Wachstumseffizienz mit $x_{As}^{Gasphase}$ aber auch um einen systematischen Fehler bei der Bestimmung aus den Fabry-Perot-Oszillationen der in-situ Reflexion handeln (siehe auch Abschnitt 2.2). Diese erfolgte über eine Fitroutine an den Reflexionsverlauf mit dem von der Firma LayTec mitgelieferten Programm zur Auswertung der in-situ Reflexion. In die Berechnung geht unter anderem die anfängliche Reflexion des jeweilig verwendeten Substrates ein, um eine Eichung des Reflexionssignals durchzuführen. Diese Eichung birgt eine Unsicherheit, da es durchaus Abweichungen von der gemessenen und der berechneten Reflexion der Oberfläche geben kann.

Abbildung 5.3 zeigt eine auf den Si-Substraten im Mittel etwa 4 % höhere Wachstumseffizienz als auf den GaP-Substraten. Gleichzeitig waren die Wachstumseffizienzen unabhängig von der vorliegenden Fehlorientierung der (001)-Oberfläche. Dies ist nicht mit dem Verzerrungszustand der obersten GaAs_xP_{1-x}-Schicht zu erklären. Röntgenbeugungsmessungen an abgebrochenen Pufferstrukturen haben einen vergleichbaren Verzerrungszustand der obersten GaAs_xP_{1-x}-Schichten für Si- und GaP-Substrate unabhängig von ihrer

Fehlorientierung gezeigt (siehe auch Abschnitt 5.2.3 und Abbildung 5.12). Realistischer scheint daher die Abweichung aus der Bestimmung der Wachstumsrate mittels dem in-situ Reflexionssignal zu sein. Da zwei unterschiedliche Substrate verwendet wurden, war auch eine jeweils andere Eichung notwendig. Auf diese Weise könnte es zu einem systematischen Fehler gekommen sein, der zur konstanten Abweichung zwischen den Wachstumseffizienzen auf den Si- und GaP-Substraten führte. Die Gründe für den Anstieg der Wachstumseffizienz mit zunehmendem $\chi_{As}^{Gasphase}$ konnten noch nicht eindeutig identifiziert werden. Der maximale Unterschied zwischen den Wachstumseffizienzen bei 645°C lag jedoch unterhalb von 10 %. Dies entspricht im Extremfall einer Ungenauigkeit der gewachsenen Schichtdicke von ebenfalls 10 % und wurde daher im weiteren Verlauf der Arbeit unberücksichtigt gelassen.

Insgesamt war die GaAs_xP_{1-x}-Wachstumseffizienz mit TEGa vergleichsweise unempfindlich auf die TBAs-Konzentration in der Gasphase, das V/III-Verhältnis, die Wachstumstemperatur und den TEGa-Molfluss. Auch die Oberflächenmorphologie der mit TEGa gewachsenen GaAs_xP_{1-x}-Puffer war höher als mit TMGa. In den weiteren Untersuchungen wurde daher TEGa als bevorzugte Ga-Quelle für das Wachstum der GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen verwendet.

5.1.2 As-Einbau in GaAs_xP_{1-x} mit TEGa

Die Grundlage für das kontrollierbare Wachstum vergleichbarer GaAs_xP_{1-x}-Schichtstrukturen ist die Kenntnis der Komposition des GaAs_xP_{1-x}-Kristalls. Sie ist abhängig vom Anteil des As-Quellenflusses am Gesamtmolfluss der Gruppe-V-Quellen in der Gasphase und variiert in der Regel mit den verwendeten Prozessparametern. Dieser Zusammenhang zwischen der As-Konzentration im Kristall und in der Gasphase wird für einen bestimmten Satz an Prozessparametern experimentell ermittelt und in einer As-Einbaukurve festgehalten (siehe auch Abschnitt 2.1.3).

Das GaAs_xP_{1-x}-Pufferwachstum im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde mit TEGa als Ga-Quelle und den Metallorganika TBP und TBAs durchgeführt. Zur Bestimmung der As-Einbaukurven wurde die As-Konzentration im GaAs_xP_{1-x}-Kristall $\chi_{As}^{Kristall}$ mittels XRD bestimmt, wobei der Fehler für $\chi_{As}^{Kristall}$ weniger als 0.7 %_{absolut} betrug (siehe Kapitel 2). Die Einbaukurven wurden bei verschiedenen Wachstumstemperaturen, Wachstumsraten und V/III-Verhältnissen ermittelt, um bei verschiedenen Prozessbedingungen die Schichtstrukturen mit definierter

Materialzusammensetzung wachsen zu können. Wenn nicht anders erwähnt, wurde das Wachstum auf Si(001)-Substraten mit GaP-Nukleation und einer 6°-Fehlorientierung nach [111]A durchgeführt.

Es zeigte sich im Rahmen dieser Arbeit, dass die As-Einbaukurven im verwendeten CRIUS-Reaktor mit den Quellen TBAs und TBP nicht der erwarteten Einbaufunktion aus Gleichung (2.2) entsprachen. Die experimentellen Einbaukurven ließen sich dabei nicht mit einem konstanten Einbaukoeffizienten k_{As} beschreiben (Gleichung (2.1)). Abbildung 5.4 zeigt berechnete As-Einbaukurven mit $k_{As} \geq 1$ im Vergleich zu zwei experimentell bestimmten. Die erste experimentelle Kurve wurde für den As-Einbau in einem AIXTRON AIX2800-G4 Planetenreaktor mit AsH₃ und PH₃ (618°C, 100 mbar, V/III=50, TMGa, 1.56 nm/s) bestimmt. Sie ließ sich mit einem konstanten Koeffizienten $k_{As} = 36.0$ beschreiben. Die zweite experimentelle Kurve zeigt eine repräsentative As-Einbaukurve, die mit TBAs und TBP im CRIUS-Reaktor hergestellt wurde (645°C, 100 mbar, V/III=5, TEGa, 0.94 nm/s). Sie ließ sich aber nicht an die Einbaufunktion aus Gleichung (2.2) mit einem konstanten Wert von k_{As} anpassen. Diese Abweichung von den berechneten Einbaukurven mit konstantem k_{As} wurde auch für weitere Prozessbedingungen beobachtet und soll im Folgenden diskutiert werden.

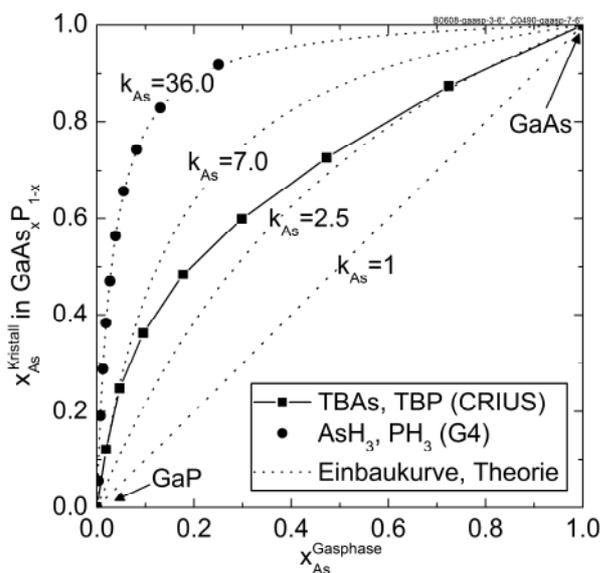


Abbildung 5.4: Vergleich von experimentellen mit berechneten As-Einbaukurven in GaAs_xP_{1-x} aus Gleichung (2.2) mit verschiedenen Einbaukoeffizienten k_{As} . Die Einbaukurve in AsH₃ und PH₃ in einem AIX2800-G4 Planetenreaktor (618°C, 100 mbar, V/III=50, TMGa, 1.56 nm/s) verhält sich entsprechend einer Einbaukurve mit $k_{As} = 36$. Dagegen lässt sich die Einbaukurve mit TBAs und TBP im CRIUS-Reaktor (645°C, 100 mbar, V/III=5, TEGa, 0.94 nm/s) nicht mit einem konstanten Koeffizienten k beschreiben. Abhängig von der TBAs-Konzentration liegt k_{As} zwischen 2.5 und 7.0. In beiden Fällen wurden Si-Substrate mit GaP-Nukleation und 6°-Fehlorientierung nach [111]A verwendet. Das Wachstum auf dem AIX2800-G4 Reaktor wurde gemeinsam mit David Lackner (Fraunhofer ISE) durchgeführt.

Der Einbaukoeffizient k_{As} hängt prinzipiell von einer Reihe von Faktoren ab. Dazu zählen beispielsweise die Kinetik der Zerlegung der Quellenmoleküle, der Massentransport der Quellenmoleküle von und zur Wachstumsoberfläche, die Bindungsenergien der Phosphide bzw. Arsenide oder die Adsorptions- bzw. Desorptionsraten der Quellenmoleküle an der Wachstumsoberfläche. Insbesondere der erste Aspekt, die Zerlegung der Quellenmoleküle, spielt für den Einbaukoeffizienten beim Wachstum von GaAs_xP_{1-x} mit AsH₃ und PH₃ eine wichtige Rolle. AsH₃ bzw. PH₃ zerlegen ohne die Anwesenheit anderer Precursoren in sehr unterschiedlichen Temperaturbereichen zwischen 400-700°C bzw. 500-900°C [34, 108]. Dies führt dazu, dass bei einer Wachstumstemperatur um 600°C bereits deutlich mehr AsH₃ als PH₃ zerlegt ist. Dementsprechend reicht bereits ein geringes AsH₃/(AsH₃+PH₃)-Verhältnis aus, weil der tatsächliche Anteil der zerlegten As-Quellenmoleküle größer ist und somit mehr As in den GaAs_xP_{1-x}-Kristall eingebaut wird (Abbildung 5.4). Eine Erhöhung der Temperatur resultiert in der Zunahme des Anteils zerlegter PH₃-Moleküle in der Gasphase bei gleichem AsH₃/(AsH₃+PH₃)-Verhältnis. Der Einbaukoeffizient nimmt ab und strebt gegen eins, d.h. AsH₃ und PH₃ sind beide vollständig zerlegt und das Verhältnis der As- zu P-Atome in der Gasphase entspricht demjenigen im GaAs_xP_{1-x}-Kristall. Die Temperaturabhängigkeit der Einbaukurve wurde in [109] für das GaAs_xP_{1-x}-Wachstum mit AsH₃ und PH₃ untersucht und dabei eine Temperatur von 850°C für das Erreichen von $k_{As} = 1$ ermittelt.

Für die Zerlegung von TBAs bzw. TBP werden Temperaturbereiche von 350-450°C bzw. 400-550°C angegeben [110, 111]. TBP zerlegt folglich erst bei höheren Temperaturen als TBAs. Geht man von einem durch die Zerlegung dominierten Einbau von As und P in GaAs_xP_{1-x} aus, sollte der Einbaukoeffizient für Temperaturen unterhalb von 550°C $k_{As} \geq 1$ sein – analog zu AsH₃ und PH₃. Oberhalb von 550°C sollte er aufgrund der vollständigen Zerlegung beider Quellenmoleküle $k_{As} = 1$ betragen. Die As-Einbaukurve mit TBAs und TBP bei 645°C in Abbildung 5.4 liegt dagegen im Bereich von Einbaukoeffizienten größer als eins und lässt sich nicht anhand der Einbaufunktion von Gleichung (2.2) beschreiben. Dies war unerwartet, weil in der Literatur von konstanten As-Einbaukoeffizienten beim MOVPE-Wachstum mit TBP und TBAs berichtet wurde [112]. Diese waren größer als eins, nahmen mit steigender Temperatur ab und erreichten bei 575°C Wachstumstemperatur einen Wert von $k_{As} = 8.36$. Die

Zerlegung von TBAs und TBP scheint sich demnach im vorliegenden Fall anders zu verhalten. Sie lässt sich – analog zur reduzierten TMGa-Zerlegung in Abschnitt 5.1.1 – durch die kurze Verweildauer im CRIUS-Reaktor mit seiner Showerhead-Geometrie und der damit verbundenen unvollständigen Zerlegung erklären. Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur sollte folglich eine Veränderung des As-Einbaukoeffizienten in Richtung $k_{As} = 1$ zur Folge haben. In Abbildung 5.5(a) sind die As-Einbaukurven in GaAs_xP_{1-x} bei Temperaturen zwischen 595°C und 673°C mit TBAs und TBP gezeigt. Mit zunehmender Temperatur nähert sich ihr Verlauf einer As-Einbaukurve mit $k_{As} = 1$ an und unterstützt damit die Hypothese einer unvollständigen Zerlegung der TBAs- und TBP-Quellenmoleküle. Trotzdem ließen sich unabhängig von der Temperatur die As-Einbaukurven nicht an die Einbaufunktion (2.2) mit konstantem k_{As} anpassen.

Die zuvor genannten Zerlegungstemperaturen von TBAs und TBP gelten für den Fall, dass die Quellenmoleküle getrennt voneinander im Reaktor verwendet werden. Sind sie aber gleichzeitig im Reaktor, könnten die TBAs-Zerlegungsprodukte die Spaltung von TBP unterstützen (siehe auch Zerlegungsreaktionen in Abschnitt 5.1.1 und Tabelle 5.1). Die Zerlegungsreaktionen von TBAs über die Homolyse (5.6) und reduzierte Kupplungsreaktion (5.7) liefern C₄H₉-Radikale. Diese können die Zerlegung von TBP über die C₄H₉-Radikalattacke steigern, die ein wesentlicher Zerlegungspfad von TBP ist [111, 113]. Je mehr TBAs im Verhältnis zu TBP zur Verfügung steht, desto höher wird der Überschuss an C₄H₉-Radikalen, die das TBP angreifen und dessen Zerlegung fördern können. Daraus ließe sich folgern, dass mit steigender TBAs-Konzentration in der Gasphase der Anteil von zerlegtem TBP zunimmt. Dadurch wiederum steht mehr P zum Einbau in den GaAs_xP_{1-x}-Kristall bereit und der As-Einbaukoeffizient nimmt mit steigender TBAs-Konzentration in der Gasphase ab. Diese Erklärung passt im Falle der hier gezeigten experimentellen As-Einbaukurve in Abbildung 5.4, für die mit steigendem $x_{As}^{Gasphase}$ eine Abnahme von $k_{As} = 7.0$ auf etwa 2.5 stattfand. Dieses Verhalten findet sich auch bei den vier untersuchten Wachstumstemperaturen in Abbildung 5.5(a) wieder. Das beobachtete Verhalten lässt sich somit sehr gut erklären. Eine Veränderung des V/III-Verhältnisses bei sonst gleichen Wachstumsbedingungen sollte bei dieser Betrachtung keine Änderung der Einbaukurve herbeiführen, weil das Verhältnis von TBAs und TBP im zerlegten Zustand gleich bleibt. Dies bestätigte sich dann

auch bei einer Veränderung des V/III-Verhältnisses von 5 auf 10 mit ansonsten gleichen Wachstumsbedingungen (siehe Abbildung 5.5(b)).

Die Variation der Wachstumsrate bei gleichem V/III-Verhältnis von 5 führte ebenfalls zu einer Veränderung der As-Einbaukurve (Abbildung 5.5). TEGa-Molfluss und TEGa-Wachstumsrate waren in dem betrachteten Bereich von 1.9-7.7 mol/min wegen der konstanten Wachstumseffizienz (siehe Abbildung 5.3(b)) proportional zueinander. Eine höhere Wachstumsrate führte zu

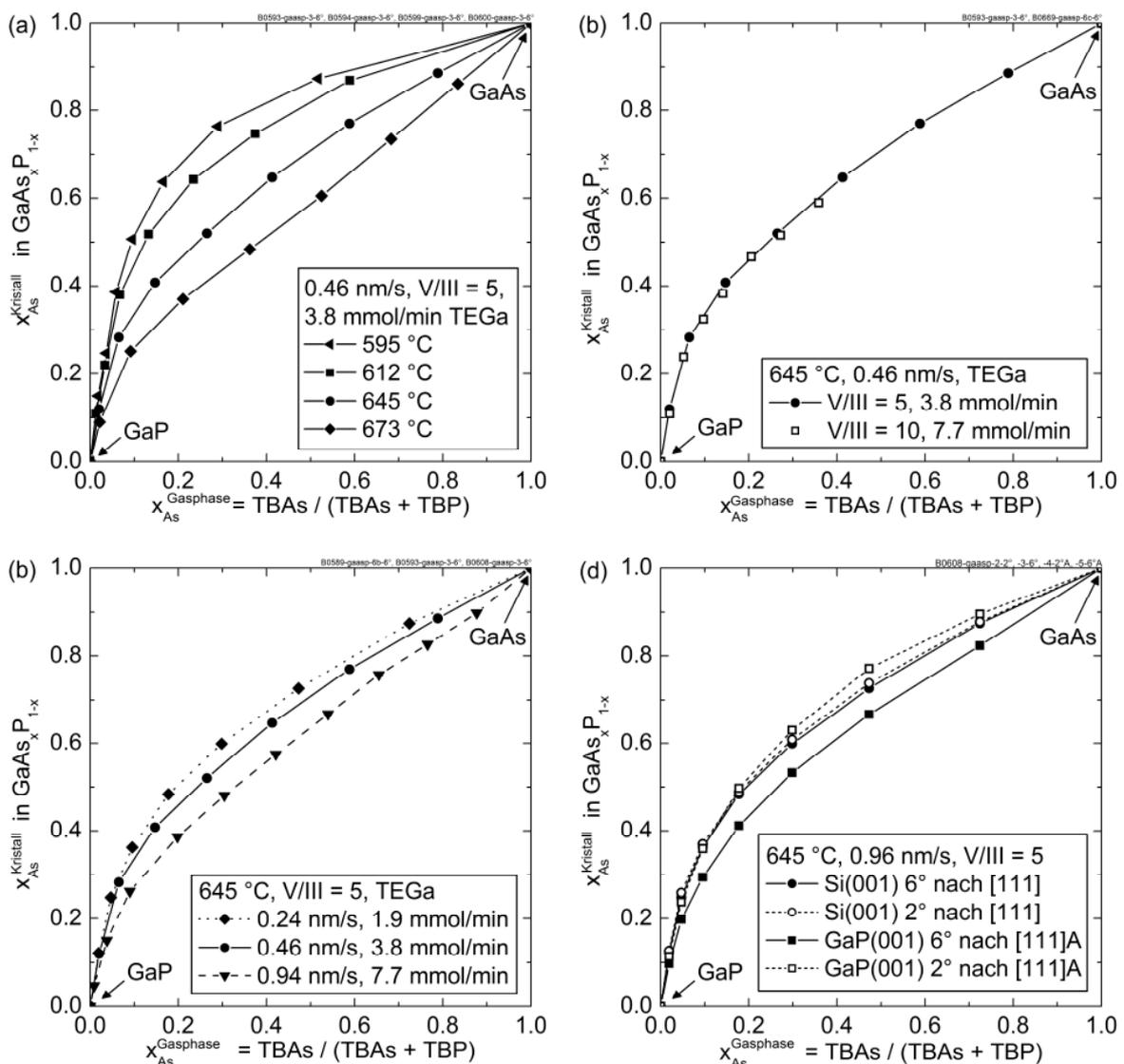


Abbildung 5.5: Einbaukurven von As in GaAs_xP_{1-x} mit TEGa, TBAs und TBP auf 6°-fehlorientiertem Si-Substrat mit GaP-Nukleationsschichten bei verschiedenen Wachstumsbedingungen (a), V/III-Verhältnissen (b) und Wachstumsraten (c). Die Einbaukurven wurden außerdem auf Si-Substraten mit GaP-Nukleationsschichten und GaP-Substraten mit jeweils 2°- und 6°-Fehlorientierung nach $[111]A$ ermittelt. Die Bestimmung der kristallinen Zusammensetzung von GaAs_xP_{1-x} wurde mittels Röntgenbeugung durchgeführt.

einer höheren P-Konzentration im GaAs_xP_{1-x}-Kristall über den gesamten Bereich von GaP bis GaAs. Eine mögliche Erklärung ist hierbei, dass die C₂H₄-Radikale aus der Zerlegung von TEGa über die β -Elimination (5.10) eine ähnliche unterstützende Wirkung auf die Zerlegung von TBP haben wie die C₄H₉-Radikale aus der TBAs-Zerlegung. So würde bei erhöhten TEGa-Molflüssen mehr TBP zerlegt und damit mehr P in den Kristall eingebaut. Über die gegenseitige Wechselwirkung der Zerlegung von TEGa mit TBP bzw. mit TBAs sind dem Autor dieser Arbeit leider keine Untersuchungen bekannt.

Zum Schluss wurde das Einbauverhalten von As beim Wachstum auf GaP-Substraten im Vergleich zu GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substraten untersucht (Abbildung 5.5(d)). Die GaP-Oberflächen waren um 2° bzw. 6° in Richtung [111]A fehlorientiert und die Abscheidung der GaAs_xP_{1-x}-Schichten fand im selben Wachstumsprozess statt. Die As-Einbaukurven beim Wachstum auf den Si-Substraten mit 2°- und 6°-Fehlorientierung war dabei nahezu identisch. Auf dem 2°-fehlorientierten GaP-Substrat war nur eine geringe Abweichung vom Wachstum auf Si erkennbar. Dagegen war beim Wachstum auf dem 6°-fehlorientierten GaP-Substrat der As-Einbau im GaAs_xP_{1-x}-Kristall bis zu 6%_{absolut} geringer als auf Si mit GaP-Nukleation. Dieses Verhalten wurde auch bei anderen Wachstumsversuchen festgestellt und macht somit eine fehlerhafte Bestimmung der Kristallzusammensetzung unwahrscheinlich. Ein Zusammenhang mit der Oberflächentemperatur (GaP: 650°C, Si: 645°C) ließ sich ebenfalls ausschließen, da die gemessene Temperaturdifferenz der Substratoberfläche mit 5°C zu gering war. Die genaue Ursache dieser Abweichung konnte nicht festgestellt werden. Die Differenz im Einbau blieb beim Wachstum der GaAs_xP_{1-x}-Puffer im weiteren Verlauf dieser Arbeit unberücksichtigt, da die Pufferstrukturen immer im gleichen Wachstumsprozess auf GaP- und Si-Substrat hergestellt wurden.

Die hier beschriebenen GaAs_xP_{1-x}-Einbaukurven wurden für einen breiten Parameterbereich für Wachstumstemperatur, Wachstumsrate, V/III-Verhältnis und Substratmaterial eingestellt. Sie erlaubten somit das Wachstum von GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen mit definierter Kristallzusammensetzung bei unterschiedlichen Prozessbedingungen.

5.1.3 Dotierung von GaAs_xP_{1-x} mit Si

Die GaAs_xP_{1-x}-Schichten fungieren als elektrisch leitende Verbindung zwischen dem n-dotierten Si-Substrat und der n-dotierten GaAs-Zielschicht. Sie sollen

daher ebenfalls n-dotiert sein. Eine Zieldotierstoffkonzentration von etwa 10^{18} cm^{-3} – entsprechend dem Si-Substrat und der GaAs-Zielschicht – wurde dabei für eine ausreichende Leitfähigkeit des GaAs_xP_{1-x}-Puffers anvisiert. Der Dotierstoff war Si, welcher in Form von 2 % SiH₄ verdünnt in H₂ dem Kristallwachstum beigemischt wurde. Die Bestimmung der Dotierstoffkonzentration erfolgt mit dem Verfahren des Elektrochemischen CV-Profilings (ECV), das die tiefenaufgelöste Bestimmung der aktiven Dotierstoffkonzentration ermöglicht.

Eine schematische Darstellung der untersuchten GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen zeigt Abbildung 5.6(a). Das Wachstum des Puffers mit insgesamt sieben Schichten á 180 nm Dicke wurde auf GaP- und Si-Substraten mit 6°-Fehlrorientierung nach [111]A durchgeführt. Als Wachstumstemperatur wurde 645°C bei einem V/III-Verhältnis von 5 gewählt. Das Verhältnis von SiH₄ zu TEGa wurde mit 10^{-3}

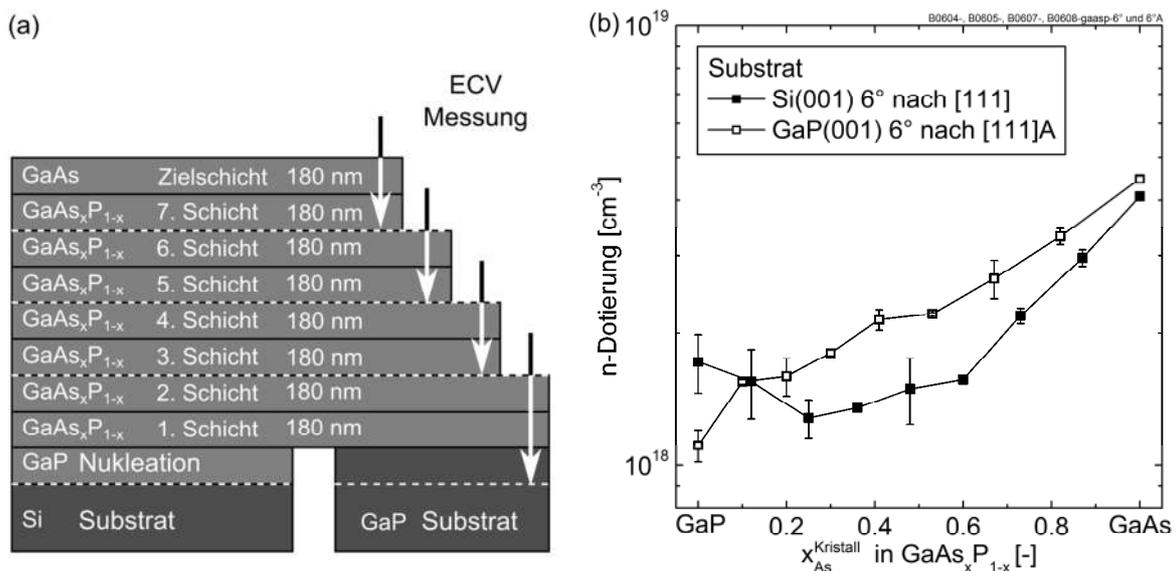


Abbildung 5.6: ECV-Messung an mit Si dotierten GaAs_xP_{1-x}-Abbruchpuffern. (a) Das GaAs_xP_{1-x}-Wachstum fand auf Si- und GaP- Substraten mit 6°-Fehlrorientierung der (001)-Oberfläche nach [111]A statt. Das Wachstum wurde jeweils nach der 2., 4. und 6. Pufferschicht sowie nach der GaAs-Zielschicht gestoppt und die Dotierung tiefenaufgelöst mittels ECV in den letzten beiden Schichten (Pfeile) bestimmt. (b) Die n-Dotierung des GaAs_xP_{1-x}-Puffers bei einem konstanten SiH₄/TEGa-Verhältnis von 10^{-3} lag im Bereich von $1-4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und nahm von der GaAs-Schicht zur GaP-Nukleation ab. In den GaAs_xP_{1-x}-Schichten in der Nähe des Si-Substrates stieg die n-Dotierung etwas an. Diese Schichten wurden durch die Diffusion der Si-Atome aus dem Si-Substrat zusätzlich dotiert. Dieser Effekt war beim Wachstum auf GaP-Substrat nicht zu finden. Die ECV-Messung wurde mit Unterstützung von Simon Heller (Fraunhofer ISE) durchgeführt und vom Autor dieser Arbeit interpretiert.

konstant gehalten. Die Wachstumsrate für GaP lag bei 0.44 nm/s und für GaAs_xP_{1-x} bei 0.94 nm/s. Nach jeweils zwei GaAs_xP_{1-x}-Schichten wurde der Wachstumsprozess abgebrochen und eine ECV-Messung an den beiden jeweils zuletzt gewachsenen GaAs_xP_{1-x}-Schichten durchgeführt. Dieses Vorgehen war notwendig geworden, da bei einer einzigen ECV-Messung durch alle Schichten der vollständigen Pufferstruktur ein unregelmäßiger Ätzprozess an der Oberfläche beobachtet wurde und dieser zu einer Verfälschung der Dotierstoffkonzentrationsbestimmung führt.

Die ECV-Messungen ergaben die in Abbildung 5.6(b) gezeigte n-Dotierstoffkonzentration in Abhängigkeit vom As-Gehalt $x_{As}^{Kristall}$ im GaAs_xP_{1-x}-Kristall. Die n-Dotierstoffkonzentration lag für das Wachstum von GaAs_xP_{1-x} auf Si- und GaP- Substrat für alle As-Konzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{18}$ und $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die gewünschte elektrische Leitfähigkeit war somit gewährleistet. Beim Wachstum auf GaP-Substrat nahm die Dotierstoffkonzentration monoton von GaP bis hin zum GaAs zu. Auf dem Si-Substrat war die n-Dotierung in GaAs_xP_{1-x} in der Nähe des Si-Substrates etwas erhöht. Dies ist auf die Nähe der Schichten zum Si-Substrat zurückzuführen. Si ist ein n-Dotierstoff für III-V-Halbleiter wie GaAs_xP_{1-x} und kann beim Wachstum des Puffers in die ans Si-Substrat angrenzenden GaAs_xP_{1-x}-Schichten eindiffundieren. Dies führte zur Erhöhung der n-Dotierung in den ersten GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten im Vergleich zum Wachstum auf GaP-Substrat. Der Dotierstoffeinbau von Si in GaAs_xP_{1-x} auf Si- und GaP-Substraten mit einer Fehlorientierung von 2° nach [111]A ergab analoge Dotierstoffkonzentrationen.

5.2 Relaxation „abgebrochener“ GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen

Ziel bei der Herstellung metamorpher GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen ist eine GaAs-Zielschicht mit geringer Fadenversetzungsdichte, die gleichzeitig vollständig relaxiert ist. Letzteres ist notwendig, damit das III-V-Solarzellenwachstum bei der GaAs-Gitterkonstante unverspannt fortgeführt werden kann. Ohne vollständige Relaxation der GaAs-Zielschicht könnten sonst bei fortgesetztem Kristallwachstum Versetzungen gebildet werden, die zum Abbau der Restverzerrung führen und sich als unerwünschte Fadenversetzungen in die aktiven Schichten der Solarzelle ausbreiten.

Zum besseren Verständnis der Relaxation in den einzelnen Schichten der GaAs_xP_{1-x}-Puffer während des Wachstums wurden systematische Untersuchungen an „abgebrochenen“ Pufferstrukturen durchgeführt. Das Wachstum wurde dabei gezielt nach Erreichen einer bestimmten Schicht abgebrochen, die Probe abgekühlt und der Relaxationszustand jeder einzelnen Schicht mittels Röntgenbeugung gemessen.

Der Aufbau dieser abgebrochenen GaAs_xP_{1-x}-Puffer ist in Abbildung 5.7 schematisch dargestellt. Die vollständige Pufferstruktur bestand aus einer GaP-Schicht, sieben GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten und einer GaAs-Zielschicht. Die Komposition x von GaAs_xP_{1-x} wurde linear gestuft von GaP bis GaAs verändert. Das Wachstum wurde an bis zu fünf verschiedenen Stellen abgebrochen: nach der ersten, zweiten, vierten, sechsten Pufferschicht und nach der GaAs-Zielschicht (Abbildung 5.7(a) bis (e)). Die Proben wurden alle bei 645°C, 100 mbar, einem V/III-Verhältnis von 5 und einer Wachstumsrate von 0.94 nm/s hergestellt. Die wesentliche Parametervariation bestand in der Veränderung der Pufferschichtdicke d . Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Proben auf Si-Substraten mit GaP-Nukleationsschichten hergestellt, deren (001)-Oberfläche um 2° nach [111]A fehlorientiert waren.

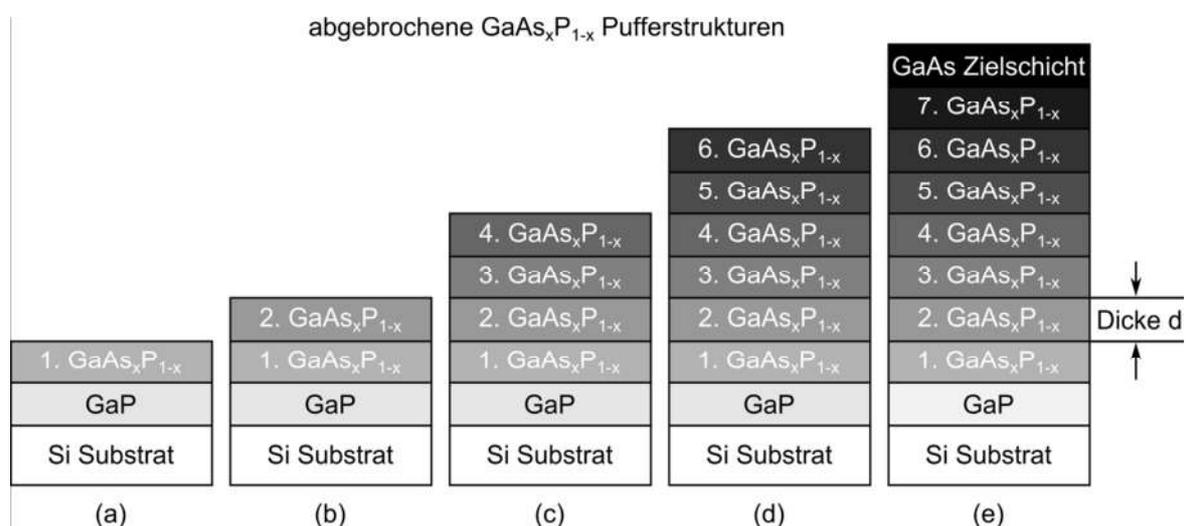


Abbildung 5.7: Schematischer Schichtaufbau der abgebrochenen GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen. Das Wachstum wurde abhängig von der jeweiligen Untersuchung nach der ersten, zweiten, vierten, sechsten Pufferschicht oder der GaAs-Zielschicht abgebrochen ((a) bis (e)). Der Relaxationszustand jeder einzelnen Schicht wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt. Zentraler Parameter war dabei ihre Dicke d . Der Schichtaufbau ist hier auf einem Si-Substrat dargestellt, wurde aber auch auf GaP-Substrat hergestellt.

Der Relaxationszustand jeder einzelnen GaAs_xP_{1-x}-Schicht wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt (siehe Kapitel 2). Zur Charakterisierung des Relaxationszustandes wurden die beiden Materialparameter der mittleren elastischen in-plane Verzerrung $\epsilon_{\parallel}(T_G)$ und des mittleren Relaxationsparameters $R^*(T_G)$ in Bezug auf die vorhergehende Schicht bei Wachstumstemperatur T_G ermittelt (ab hier ϵ_{\parallel} und R^*). ϵ_{\parallel} ist ein Maß für den intrinsischen Verzerrungszustand der jeweiligen Schicht ausschließlich in Bezug auf Gitterparameter eben dieser Schicht. R^* dagegen ist ein Maß für die Relaxation mit Bezug auf die vorhergehende Schicht. Während $\epsilon_{\parallel} = 0$ bzw. $R^* = 100\%$ einer vollständigen Relaxation entsprechen, ist das Kristallgitter für $\epsilon_{\parallel} < 0$ bzw. $0\% < R^* < 100\%$ kompressiv verzerrt. Die genauen Definitionen der beiden Parameter wurden in Abschnitt 2.3.2 eingeführt. Abbildung 2.16 auf Seite 41 gibt einen Überblick zu verschiedenen Verzerrungszuständen in einem Zweischichtsystem auf einem Substrat mit möglichen Werten für ϵ_{\parallel} und R^* .

5.2.1 Relaxation der GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten

Zunächst wurde die Entwicklung des mittleren Relaxationsparameters in Bezug auf die vorhergehende Schicht R^* in der GaP-Nukleationsschicht und den ersten beiden GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten untersucht. Hierzu wurden abgebrochene GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen mit einer bzw. den ersten beiden GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten hergestellt (Abbildung 5.8(a) und (b)). Die Dicke der jeweils obersten GaAs_xP_{1-x}-Schicht wurde verändert während die darunter befindliche Schichtstruktur unverändert blieb. Ziel war es, das Relaxationsverhalten der einzelnen Pufferschichten zu verstehen. Zum Vergleich wurde die Pufferschicht neben dem Si-Substrat auch auf GaP-Referenzsubstraten mit 2°-Fehlorientierung nach [111]A epitaxiert, um den Einfluss der zusätzlichen Gitterkonstantendifferenz zwischen Si und GaP zu untersuchen.

Die Relaxation von GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substrat in Abhängigkeit von der GaP-Schichtdicke wurde in Abschnitt 3.5 anhand der elastischen in-plane Verzerrung betrachtet. Die Gitterfehlانpassung von GaP auf Si beträgt 0.47 % bei 645°C Wachstumstemperatur. Bis etwa 100 nm war das GaP pseudomorph auf dem Si-Substrat und damit noch nicht relaxiert ($R^*(T_0) = R^*(T_G) = 0\%$). Als Grundlage für das nachfolgende Wachstum der GaAs_xP_{1-x}-Schichten wurde daher eine 90 nm GaP-Nukleationsschicht auf Si gewählt, die folglich als pseudomorph angenommen werden kann.

In einem ersten Schritt wurde auf dieser pseudomorphen GaP-Schicht das Wachstum einer ersten GaAs_xP_{1-x}-Pufferschicht (Abbildung 5.7(a)) mit Schichtdicken zwischen 80 nm und 275 nm durchgeführt. Die As-Konzentration x für das Wachstum auf Si- und GaP-Substrat betrug 11 %, was einer Gitterfehlanspassung von 0.42 % bei 645°C Wachstumstemperatur in Bezug auf GaP entspricht. Die mittleren Relaxationsparameter R^* der GaP- und GaAs_xP_{1-x}-Schichten in Abhängigkeit von der GaAs_{0.11}P_{0.89}-Schichtdicke sind für das Wachstum auf Si- bzw. GaP-Substrat in Abbildung 5.8(a) bzw. (b) zusammengefasst.

Ohne GaAs_{0.11}P_{0.89}-Pufferschicht war die GaP-Nukleationsschicht auf dem Si-Substrat mit $R^* = 0\%$ wie erwartet pseudomorph, d.h. vollständig verzerrt (Abbildung 5.8(a)). Bei einer GaAs_{0.11}P_{0.89}-Schichtdicke von 80 nm war die GaP-

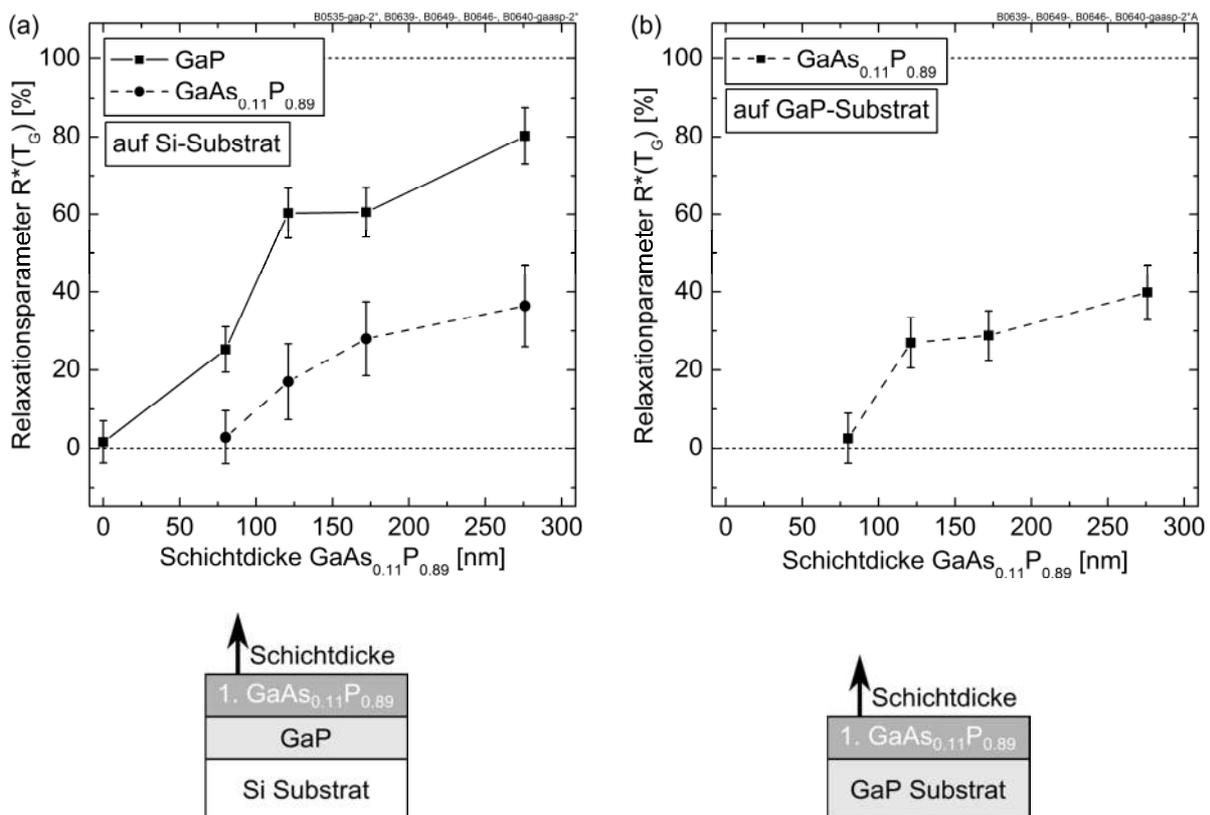


Abbildung 5.8: Mittlere Relaxationsparameter der ersten GaAs_{0.11}P_{0.89}-Pufferschicht in Bezug auf die vorhergehende Schicht $R^*(T_G)$ bei Wachstumstemperatur $T_G = 645^\circ\text{C}$ und in Abhängigkeit von der Schichtdicke d der GaAs_{0.11}P_{0.89}-Schicht. Die Proben wurden einerseits auf Si-Substrat mit 90 nm pseudomorpher GaP-Nukleation (a) und andererseits auf GaP-Substrat (b) hergestellt. Die Fehlorientierung der GaP(001)-Oberflächen betrug 2° nach $[111]_A$. Beim Wachstum auf Si-Substrat ist zusätzlich R^* der GaP-Schicht angegeben. Die Fehlerbalken gehören zur Fehlerabschätzung aus der Relaxationsparameterbestimmung mittels XRD.

Schicht in Bezug auf das Si-Substrat mit $R > 20\%$ teilweise relaxiert. Dagegen war das $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ mit $R^* \approx 0\%$ pseudomorph bezüglich der darunterliegenden GaP-Schicht. Dies entspricht dem Verzerrungszustand in Abbildung 2.16(b). GaP und $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ haben beide die gleiche in-plane Gitterkonstante und es bilden sich in $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ noch keine Gitterfehlanpassungsversetzungen aus. TEM-Aufnahmen an $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen zeigten die Häufung von Versetzungen an den Grenzflächen zwischen den jeweiligen Pufferschichten (siehe z.B. Abbildung 2.27 in Abschnitt 2.5). Dies deutet darauf hin, dass die Relaxation der Pufferschichten vorwiegend durch Fehlanpassungssegmente der Versetzungen an den Grenzflächen und nicht in den Pufferschichten erfolgte. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass wegen $R^* \approx 0$ an der GaP- $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Grenzfläche ebenfalls keine Versetzungen vorlagen und die Relaxation der GaP-Schicht durch Gitterfehlanpassungsversetzungen an der Si-GaP-Grenzfläche passierte.

Für $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Schichtdicken über 80 nm nahm die Relaxation der darunterliegenden GaP-Schicht weiter zu. Gleichzeitig begann die $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Schicht ebenfalls zu relaxieren. Bei 120 nm $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ war R^* bereits größer als 10 %. Dies lässt auf die Ausbildung von Gitterfehlanpassungsversetzungen an den Si-GaP- und GaP- $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Grenzflächen schließen.

Das Relaxationsverhalten der ersten $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Schicht auf GaP-Substrat (Abbildung 5.8(b)) verhielt sich ähnlich zum Wachstum auf der GaP-Nukleationsschicht auf Si. Bis zu einer Schichtdicke von 80 nm $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ hatte noch keine Relaxation der $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Schicht stattgefunden. Bei fortgesetztem Wachstum begann das $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ zu relaxieren. Dieses Vorgehen entspricht einer experimentellen Bestimmung der kritischen Schichtdicke von $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ auf GaP, welche damit zwischen 80 nm und 120 nm lag.

In einem zweiten Schritt wurde das zuvor untersuchte Zweischichtsystem aus GaP und $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ um eine weitere $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferschicht zu einem Dreischichtsystem auf Si-Substrat erweitert (Abbildung 5.7(a)). Als Wachstumsgrundlage dienten ein Si-Substrat mit 90 nm GaP- und 80 nm $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Schicht bzw. ein GaP-Substrat mit 80 nm $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Schicht. Entsprechend Abbildung 5.8(a) bzw. (b) waren die $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Schichten dabei noch vollständig verzerrt. Die As-Konzentration der zweiten $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferschicht betrug auf beiden Substraten 23 %. Dies entspricht einer Gitterfehlanpassung von 0.45 % zur vorhergehenden $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Schicht. Die

mittleren Relaxationsparameter R^* der Schichten in Abhängigkeit von der GaAs_{0.23}P_{0.77}-Schichtdicke sind in Abbildung 5.9(a) und (b) gezeigt.

Auf dem Si-Substrat (Abbildung 5.9(a)) war bei einer GaAs_{0.23}P_{0.77}-Schichtdicke von 80 nm die GaAs_{0.23}P_{0.77}-Schicht in Bezug auf die darunterliegende GaAs_{0.11}P_{0.89}-Schicht mit $R^* = 0\%$ vollständig verzerrt. Die Schicht und die Grenzfläche zwischen der letzten und vorletzten Pufferschicht waren somit frei von Gitterfehlpassungsversetzungen. GaP- bzw. GaAs_{0.11}P_{0.89}-Schicht waren dagegen mit über 90 % bzw. 60 % bereits stark relaxiert. Oberhalb von 80 nm Dicke begann auch die oberste GaAs_{0.23}P_{0.77}-Schicht wieder zu relaxieren und wurde von der Ausbildung von Versetzungen zum Abbau der Gitterfehlpassung begleitet.

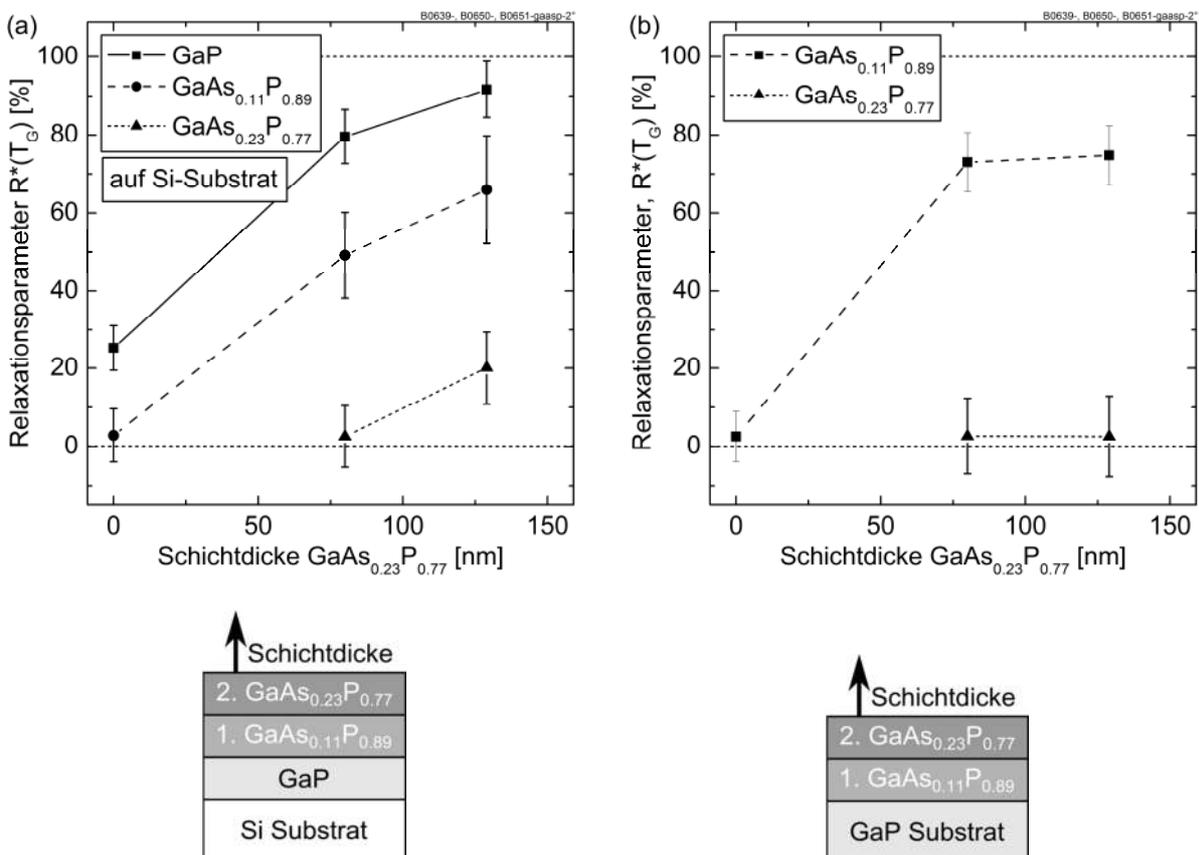


Abbildung 5.9: Mittlere Relaxationsparameter der ersten GaAs_{0.11}P_{0.89}- und der zweiten GaAs_{0.23}P_{0.77}-Pufferschicht in Bezug auf die vorhergehende Schicht $R^*(T_G)$ bei Wachstumstemperatur $T_G = 645^\circ\text{C}$ und in Abhängigkeit von der GaAs_{0.23}P_{0.77}-Schichtdicke. Die beiden GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten wurde einerseits auf Si-Substrat mit 90 nm pseudomorpher GaP-Nukleationsschicht (a) und andererseits auf GaP-Substrat (b) hergestellt. Die Fehlerrichtung der GaP(001)-Oberflächen betrug 2° nach [111]A. Die Fehlerbalken sind aus der Fehlerabschätzung zur Bestimmung des Relaxationsparameters mittels XRD.

Die Relaxation der $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ - und $\text{GaAs}_{0.23}\text{P}_{0.77}$ -Schichten auf GaP-Substrat (Abbildung 5.9(b)) zeigte bei 80 nm $\text{GaAs}_{0.23}\text{P}_{0.77}$ wieder ein ähnliches Verhalten zum Wachstum auf Si mit GaP-Schicht. Während die $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Schicht relaxierte, blieb die $\text{GaAs}_{0.23}\text{P}_{0.77}$ -Schicht mit $R^* = 0\%$ pseudomorph auf der darunterliegenden $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Schicht. Im Gegensatz zum Wachstum auf Si-Substrat blieb die zuletzt gewachsene $\text{GaAs}_{0.23}\text{P}_{0.77}$ -Schicht jedoch auch für größere Schichtdicken bis mindestens 120 nm vollständig verzerrt. Dies lag möglicherweise an der höheren Gitterfehlانpassung der $\text{GaAs}_{0.23}\text{P}_{0.77}$ -Schicht in Bezug auf das Wachstumssubstrat. Während die Gitterfehlانpassung von $\text{GaAs}_{0.23}\text{P}_{0.77}$ zum Si 1.34 % ist, beträgt sie zu GaP nur 0.87 %. Ein weiterer Unterschied zum Wachstum auf Si war die höhere Relaxation der $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Schicht auf dem GaP-Substrat. Diese lässt sich damit erklären, dass beim Wachstum auf Si-Substrat ein Teil der Spannung zusätzlich zur $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Schicht auch in der GaP-Schicht abgebaut werden konnte und so die Relaxation von $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ auf Si geringer war.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, wie die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und Schichtdicke so angepasst werden können, dass jeweils die oberste Schicht frei bleibt von Gitterfehlانpassungsversetzungen. Sowohl auf Si-, als auch GaP-Substrat gab es beim Wachstum der ersten beiden $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferschichten eine Dicke unterhalb der alle bis auf die letzte Pufferschicht relaxierten. Diese lag den Ergebnissen zufolge zwischen 80 nm und 130 nm. Die letzte Pufferschicht war dabei mit $R^* = 0\%$ pseudomorph auf der vorletzten Pufferschicht. Entsprechend blieben die letzte Schicht und die Grenzfläche zwischen letzter und vorletzter Pufferschicht frei von Gitterfehlانpassungsversetzungen.

5.2.2 Einfluss der Dicke der einzelnen Pufferschichten

Ziel im weiteren Verlauf war es, den Einfluss der Dicke der einzelnen Pufferschichten auf ihre Relaxation zu untersuchen. Dies geschah in drei Serien abgebrochener $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen, bei denen die Dicke der einzelnen Pufferschichten von 80 nm auf 100 nm und 180 nm verändert wurde. Es erfolgte ein Abbruch des Wachstums in jeder Serie nach der zweiten, vierten, sechsten Pufferschicht und nach der GaAs-Zielschicht (Abbildung 5.7(b) (e)). Nur bei den 80 nm dicken Pufferschichten wurde das Wachstum zusätzlich nach der ersten Pufferschicht abgebrochen (Abbildung 5.7(a)).

Von allen Puffern wurden $R^*(T_G)$, $\epsilon_{||}(T_G)$ und der As-Gehalt x jeder GaAs_xP_{1-x}-Pufferschicht mittels Röntgenbeugung bestimmt. Für jede der drei Pufferserien zeigt Abbildung 5.10 jeweils $R^*(T_G)$ und $\epsilon_{||}(T_G)$ in Abhängigkeit vom As-Gehalt der einzelnen GaAs_xP_{1-x}-Schichten. Jede Datenkurve gehört dabei zu einer abgebrochenen Pufferstruktur. Die letzte Schicht, in der das Wachstum abgebrochen wurde, ist durch den letzten Datenpunkt der Kurve gekennzeichnet. Zur Orientierung wurde als einzelner Datenpunkt auch $R^* = 0\%$ und $\epsilon_{||} = -4\,673$ ppm einer bei 645°C Wachstumstemperatur pseudomorphen GaP-Schicht auf Si in die Graphen eingezeichnet.

Beim Wachstum der Serie mit 80 nm dicken GaAs_xP_{1-x}-Schichten (Abbildung 5.10(a) und (b)) war die GaP-Nukleationsschicht nach dem Wachstum der ersten GaAs_xP_{1-x}-Schicht bereits etwas relaxiert ($R^* = 25\%$ und $\epsilon_{||} > -4\,673$ ppm). Die erste GaAs_xP_{1-x}-Schicht selber war dagegen noch pseudomorph auf der GaP-Schicht ($R^* = 0$). Nachdem die zweite GaAs_xP_{1-x}-Schicht abgeschieden wurde, hatte auch die erste GaAs_xP_{1-x}-Schicht begonnen zu relaxieren. Diese Entwicklung der Relaxation entspricht dem in Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 gezeigten Relaxationsverhalten beim Wachstum der ersten beiden GaAs_xP_{1-x}-Schichten. Das Wachstum weiterer Schichten führte zu einer Relaxation der darunterliegenden Schichten bis diese mit $\epsilon_{||} = 0$ vollständig relaxiert waren. Nur die letzten zwei bis drei Pufferschichten – je nach Abbruch des Wachstums – wiesen eine Restverzerrung mit $\epsilon_{||} < 0$ auf. Die jeweils letzte Schicht war unabhängig von der abgebrochenen Pufferstruktur so gut wie pseudomorph auf der vorletzten Schicht geblieben ($R^* \approx 0$). Das bedeutet, dass die oberste Pufferschicht und die Grenzfläche zwischen der letzten und vorletzten Pufferschicht frei von Gitterfehlanelastizitätsversetzungen waren.

Beim Wachstum der Serie mit 100 nm dicken GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten (Abbildung 5.10(c) und (d)) nahm ebenfalls die anfangs tensile Verzerrung der Schichten mit $\epsilon_{||} < 0$ bei der Fortführung des Wachstums ab. Die Verzerrung $\epsilon_{||}$ der jeweils letzten beiden Pufferschichten hatte im Gegensatz zur Serie mit 80 nm Schichtdicke etwas abgenommen, was an der größeren Dicke lag. Insbesondere waren die jeweils obersten Pufferschichten in Bezug auf ihre vorhergehende Schicht bereits etwas relaxiert, was sich in einem Relaxationsparameter $R^* > 0\%$ äußerte. Folglich lag für diesen GaAs_xP_{1-x}-Puffer mit insgesamt sieben GaAs_xP_{1-x}-

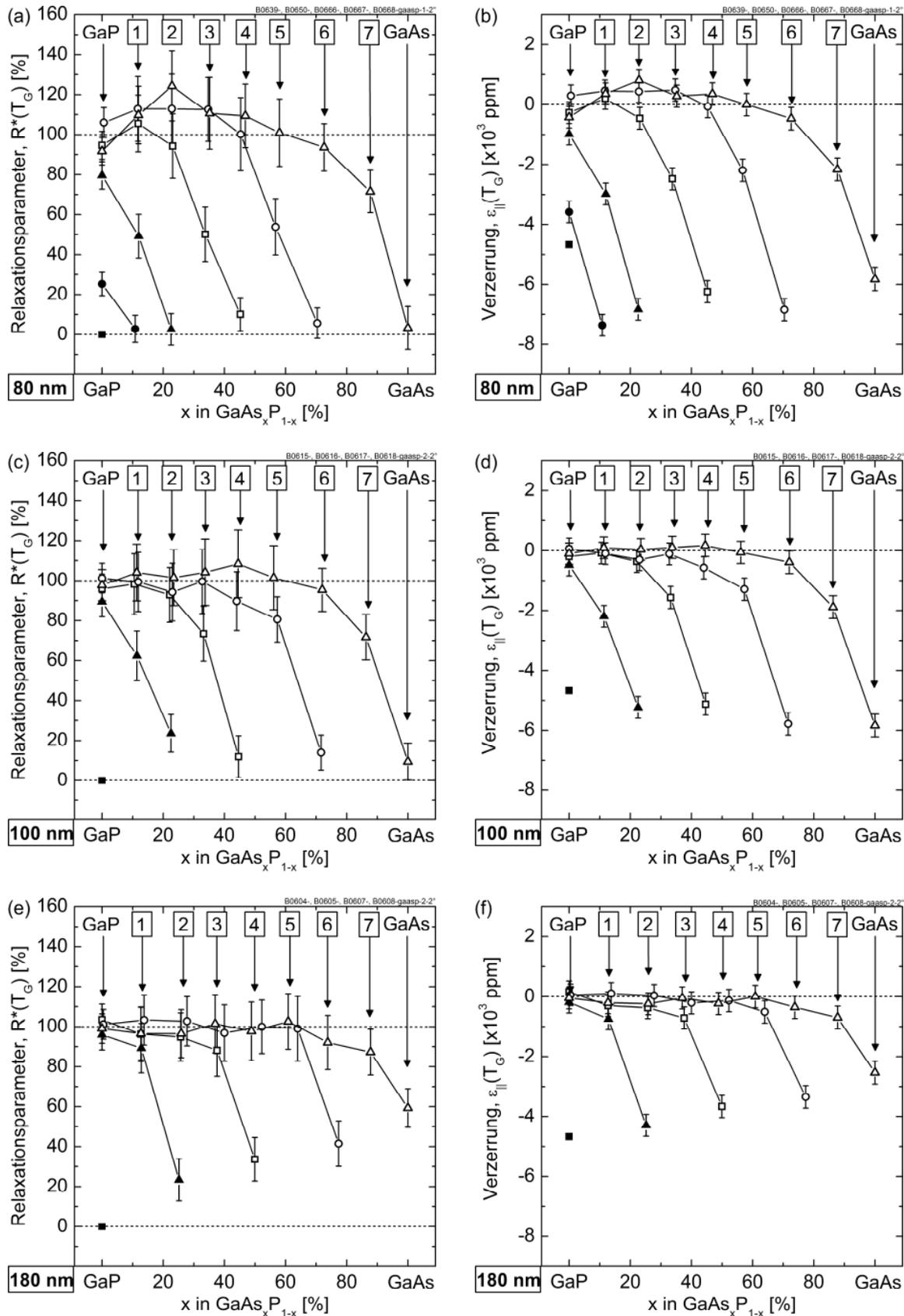


Abbildung 5.10: Mittlere Relaxationsparameter in Bezug auf die vorhergehende Schicht $R^*(T_G)$ links und elastische in-plane Verzerrung $\epsilon_{\parallel}(T_G)$ rechts bei Wachstumstemperatur $T_G = 645^\circ\text{C}$ der einzelnen Pufferschichten in abgebrochenen $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen. Die Dicke der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferschichten betrug 80 nm ((a), (b)), 100 nm((c), (d)) und 180 nm((e), (f)). Die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen wurden auf Si-Substrat mit GaP-Nukleationsschicht mit 2° -Fehlrientierung nach $[111]_A$ hergestellt. Die Fehlerbalken ergaben sich aus der Fehlerabschätzung bei der Bestimmung der Relaxationsparameter und Verzerrung mittels XRD.

Pufferschichten die kritische Dicke der einzelnen Schichten im Bereich zwischen 80 nm und 100 nm und schien sogar unabhängig vom As-Gehalt der obersten GaAs_xP_{1-x}-Schicht im gleichen Bereich zu liegen.

Betrachtet man als Letztes das Wachstum der Serie mit 180 nm dicken GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten (Abbildung 5.10(e) und (f)), so sieht man, dass die kritische Dicke der jeweils letzten GaAs_xP_{1-x}-Pufferschicht bereits deutlich überschritten war. Die jeweils oberste Pufferschicht war teilweise relaxiert, was man am Relaxationsparameter $R^* > 0\%$ deutlich erkennt. Die elastische Verzerrung ϵ_{\parallel} der Puffer war beinahe ausschließlich in der obersten Pufferschicht lokalisiert und die vorhergehende Schicht war so gut wie vollständig relaxiert ($\epsilon_{\parallel} \approx 0$). Bei einer Fortsetzung des Kristallwachstums konnte die Relaxation der zusätzlichen Restverzerrung demnach nicht mehr in den unteren Pufferschichten stattfinden, sondern erfolgte ausschließlich unter Bildung von Gitterfehlpassungsversetzungen in der obersten Pufferschicht.

Es konnte gezeigt werden, dass die elastische Verzerrung der letzten Pufferschicht mit zunehmender Dicke der Einzelschichten abnimmt. Das bedeutet, dass für dickere Schichten ein größerer Anteil der Restverzerrung des Puffers in der letzten Schicht relaxiert wird. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 5.11 anhand der elastischen Verzerrung ϵ_{\parallel} der jeweils letzten drei

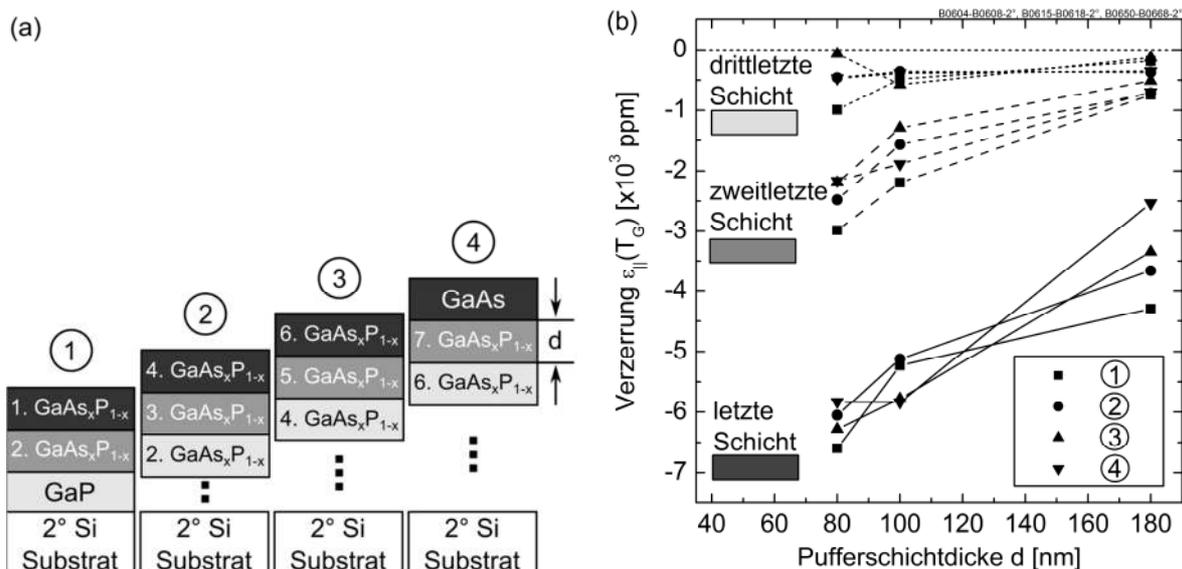


Abbildung 5.11: (a) Schemazeichnung der abgebrochenen GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen auf Si-Substraten mit 2°-Fehlorientierung nach [111]A. (b) Elastische in-plane Verzerrung $\epsilon_{\parallel}(T_G)$ der letzten, zweitletzten und drittletzten Pufferschicht der abgebrochenen Pufferstrukturen bei Wachstumstemperatur $T_G = 645^\circ\text{C}$ und einer Variation der Pufferschichtdicke d .

Pufferschichten der zuvor gezeigten Pufferstrukturen zusammenfassend dargestellt. Für einen GaAs_xP_{1-x}-Puffer mit sieben Schichten ergab sich eine kritische Schichtdicke zwischen 80 und 100 nm für die Dicke einer Einzelschicht. Unterhalb blieb die oberste Pufferschicht pseudomorph zu der vorhergehenden, d.h. es fand keine Bildung von Gitterfehlangeordnungsversetzungen in dieser letzten Pufferschicht mehr statt.

5.2.3 Einfluss von Substratmaterial und -fehlorientierung

Das Wachstum gitterfehlangepasster Schichten kann auf Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung der (001)-Oberfläche zu verschiedenartigem Relaxationsverhalten führen. Goodhew und Giannakopoulos [114] berichteten beim Wachstum von Ga_{0,9}In_{0,1}As-Schichten auf GaAs-Substrat mit 1°- und 2°-Fehlorientierung nach [111]A und [111]B von der bekannten Anisotropie der Relaxation in die beiden senkrecht zueinander stehenden [110]- und [1-10]-Richtungen [44]. Diese Anisotropie war dabei sowohl für die Winkel, als auch Richtungen der insgesamt vier Fehlorientierungen sehr unterschiedlich ausgeprägt. Dieses Verhalten beobachteten auch Klinger et al. [93] beim Wachstum metamorpher Ga_{1-x}In_xP-Puffer auf GaAs-Substrat mit 2°- und 6°-Fehlorientierung nach [111]A oder [111]B. Ihre Ergebnisse zeigten darüber hinaus, dass die Relaxation gemittelt über die beiden [110]- und [1-10]-Richtungen (siehe auch Abschnitt 2.3.2 über den mittleren Relaxationsparameter) für die unterschiedlichen Oberflächenorientierungen vergleichbare Werte annahmen.

Die Relaxation der abgebrochenen GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen wurde in den letzten beiden Abschnitten systematisch anhand von Substraten mit GaP(001)-Oberflächen untersucht, die eine 2°-Fehlorientierung nach [111]A aufwiesen. Zeitgleich erfolgte die Entwicklung von GaAs_xP_{1-x}-Puffern mit unterschiedlichen Struktur- und Wachstumsparametern auf 6°-fehlorientierten Substraten (nächster Abschnitt 5.3). In beiden Fällen fand das Wachstum sowohl auf GaP-Substrat, als auch auf Si-Substrat mit GaP-Nukleation statt. Zum Vergleich des Relaxationsverhaltens auf den verschiedenen Oberflächenorientierungen wurden daher abgebrochene Puffer mit 100 nm dicken GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten auf GaP-

und Si-Substraten mit 2°- und 6°-Fehlorientierung nach [111]A epitaxiiert¹⁸. Der Abbruch des Wachstums erfolgte jeweils nach der zweiten, vierten und sechsten Pufferschicht sowie nach der GaAs-Zielschicht (Abbildung 5.12(a)).

Die mittlere elastische in-plane Verzerrung $\epsilon_{\parallel}(T_G)$ der jeweils letzten drei Schichten der Puffer ist in Abhängigkeit von ihrer As-Konzentration in Abbildung 5.12(b) zusammengefasst. Die letzten Pufferschichten wiesen die größte Restverzerrung auf, während die zweitletzten Schichten noch nicht komplett relaxiert waren. Die drittletzten Schichten waren dagegen mit $\epsilon(T_G) \approx 0$ nahezu vollständig relaxiert. Die elastische Verzerrung einiger vergleichbarer Pufferschichtsysteme wies jedoch eine größere Streuung als den Fehler auf, der sich aus der Bestimmung mittels XRD ergab (siehe auch Abschnitt 2.3.3). Die Streuung der Verzerrung einzelner Schichten kann einerseits darin begründet sein, dass die gesamte Verzerrung der Pufferschicht auf unterschiedlich auf mehrere Schichten verteilt war. Andererseits erfolgt Relaxation über die Bildung und Multiplikation von Versetzungen mit Gitterfehlpassungssegmenten. Die

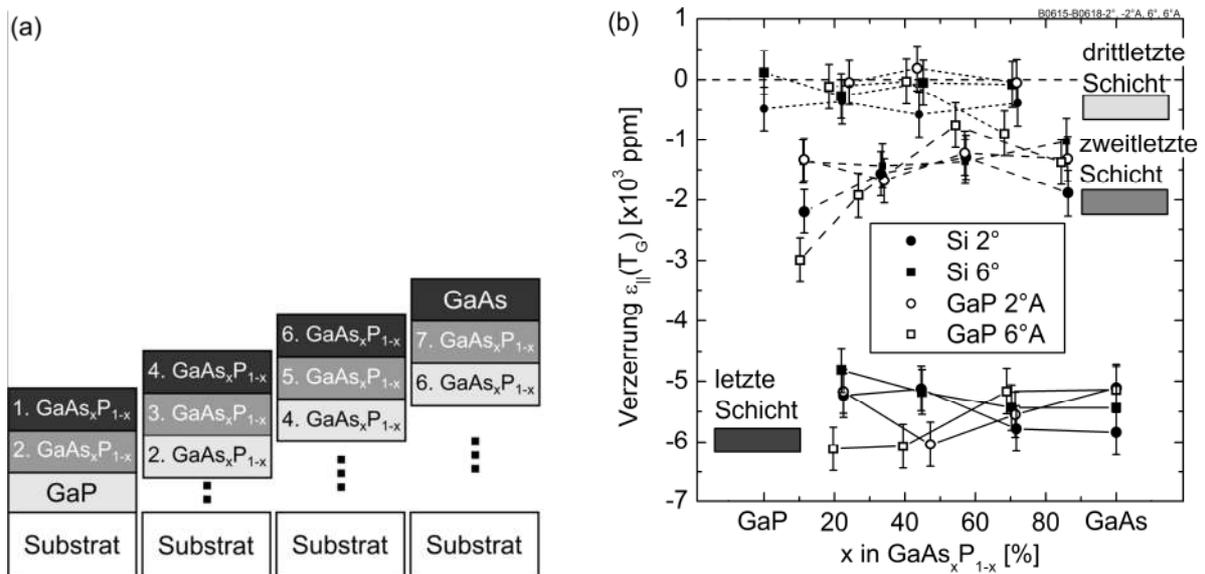


Abbildung 5.12: (a) Schemazeichnung der abgebrochenen GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen auf GaP-Substraten und Si-Substraten mit GaP-Nukleation mit jeweils 2°- und 6°-Fehlorientierung nach [111]A. Die Schichten haben jeweils eine Dicke von 100 nm. (b) Mittlere elastische in-plane Verzerrung $\epsilon_{\parallel}(T_G)$ der letzten, zweitletzten und drittletzten Pufferschicht gemessen bei Wachstumstemperatur $T_G = 645^\circ\text{C}$ und in Abhängigkeit von der As-Konzentration x . Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Fehlerabschätzung bei der Bestimmung der Verzerrung mittels XRD.

¹⁸ Die Untersuchung erfolgte nur auf GaP-Substraten mit einer Fehlorientierung nach [111]A, da die GaP-Nukleationen auf Si ausschließlich nach [111]A fehlorientiert waren (Abschnitt 3.3).

Anzahl und Verteilung dieser Quellen für Bildung und Multiplikation können von Substrat zu Substrat variieren – selbst bei gleicher Fehlorientierung – und bei nominell gleichen Puffern zu geringfügig unterschiedlichen Relaxationszuständen führen [114]. Insgesamt zeigen die Pufferschichten auf den verschiedenen fehlorientierten Substraten dennoch ein ähnliches Relaxationsverhalten. Somit lassen sich die Ergebnisse aus den beiden vorhergehenden Abschnitten zur Untersuchung abgebrochener GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen auf 6°-fehlorientierte GaP- und Si-Substrate übertragen.

5.3 Parametervariationen an GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen

5.3.1 Überblick über die verwendeten Parameter

Wichtige Anforderungen an eine metamorphe GaAs_xP_{1-x}-Pufferstruktur sind die vollständige Relaxation der GaAs-Zielschicht bei gleichzeitig geringer Oberflächenrauigkeit und Fadenversetzungsdichte. Diese Materialeigenschaften hängen unter anderem von den verwendeten Wachstumsbedingungen und vom Schichtaufbau des Puffers ab. Das Ziel war daher den Einfluss der Substrat-, Prozess- und Schichtstrukturparameter der GaAs_xP_{1-x}-Puffer auf ihre Materialeigenschaften hin zu untersuchen. Die Herstellung der Pufferstrukturen wurde dabei mit den metallorganischen Quellen TEGa, TBAs und TBP bei einem V/III-Verhältnis von 5 durchgeführt. Die n-Dotierung erfolgte mit 2 % SiH₄ in H₂ und einem Dotierstoff zu TEGa Verhältnis von 10⁻³. Im Fokus standen Pufferstrukturen mit linear gestuftem Übergang in der Gitterkonstante. Tabelle 5.2 fasst die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Parameter zusammen. Die Tabelle zeigt darüber hinaus den grundsätzlichen Schichtaufbau einer GaAs_xP_{1-x}-Pufferstruktur mit einer Kennzeichnung der Schichtstrukturparameter.

Substratseitig dienten GaP und 60 nm dicke antiphasenfreie GaP-Nukleationsschichten auf Si als Wachstumsgrundlage. Zusätzlich wurde zum Vergleich eine GaP-Nukleation auf Si mit Antiphasengrenzen an der GaP-Oberfläche herangezogen. Die GaP(001)-Oberflächen waren alle um 6° nach [111]A fehlorientiert. Bezüglich der Prozessbedingungen wurde eine Variation der Wachstumsrate und der Temperatur untersucht. Der Schichtaufbau der GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen wurde hinsichtlich Anzahl N_{GaAsP} und Dicke d_{GaAsP} der Pufferschichten sowie Dicke der GaAs-Zielschicht d_{GaAs} und der Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht $d_{ÜSS}$ ($x \approx 4\%$) variiert. Beim Vergleich verschiedener

Pufferstrukturen wurde jeweils einer der Parameter verändert während alle anderen unberührt blieben. Tabelle 5.3 gibt eine Übersicht der bei den verschiedenen Parametern hergestellten Proben. Die fett gedruckten Parameter geben an, bei welchen Variationen die jeweilige Probe für einen Vergleich herangezogen wurde.

Zum Vergleich der Materialeigenschaften erfolgte die Charakterisierung der Pufferstrukturen anhand verschiedener Methoden. Die Oberflächenmorphologie und RMS-Oberflächenrauigkeit der GaAs-Zielschichten wurde mit AFM an 10x10 μm² großen Ausschnitten gemessen. Zusätzlich diente die in-situ Reflexion der Wachstumsoberfläche als Indikator für eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit während dem Wachstum (siehe auch Abschnitt 2.2). Die Restverzerrung der GaAs-Zielschicht bei Wachstumstemperatur wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt und wird in den folgenden Abschnitten anhand der mittleren elastischen in-plane Verzerrung $\epsilon_{\parallel}(T_G)$ angegeben.

Tabelle 5.2: Überblick über die variierten Parameter zur Untersuchung ihres Einflusses auf die Materialeigenschaften metamorpher GaAs_xP_{1-x}-Puffer. Wachstumsgrundlage waren GaP-Substrate und antiphasenfreie GaP-Nukleation auf Si mit einer 6°-Fehlorientierung der GaP(001)-Oberflächen nach [111]A. Alle GaAs_xP_{1-x}-Puffer wurden mit einem linear gestuften As-Gradienten und mit einem V/III-Verhältnis von 5 abgeschlossen.

Substratparameter

Substrat GaP, GaP/Si mit und ohne APDs an der GaP-Oberfläche

Prozessparameter

Temperatur 595, 612, 645, 673°C

Wachstumsrate 0.24, 0.46, 0.94 nm/s

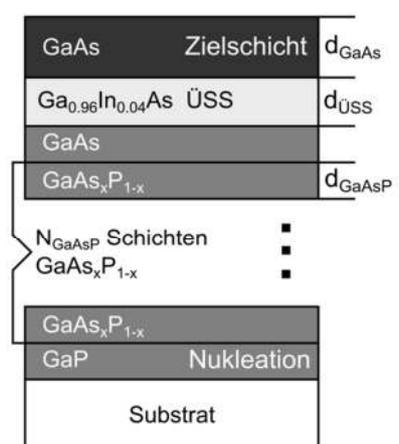
Schichtstrukturparameter

Anzahl der Pufferschichten N_{GaAsP} 4, 7, 10

Dicke der Pufferschichten d_{GaAsP} 60, 100, 180, 275 nm

Dicke der GaAs-Zielschicht d_{GaAs} 100, 200, 400 nm

Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht $d_{ÜSS}$ ohne, 100, 200 nm
mit $x \approx 4\%$



Eine der entscheidenden Materialeigenschaften bei der Entwicklung metamorpher Pufferstrukturen für die Herstellung von Solarzellen ist eine geringe Fadenversetzungsdichte in der GaAs-Zielschicht. Die Bestimmung der Versetzungsdichte wurde daher mit den drei in Abschnitt 2.5 vorgestellten

Tabelle 5.3: Übersicht über die Proben, die zur Untersuchung der Substrat-, Schichtstruktur und Prozessparameter auf das GaAs_xP_{1-x}-Pufferwachstum hergestellt wurden. Die fett gedruckten Parameter geben an, bei welchen Variation eine Pufferstruktur berücksichtigt wurde. Das Wachstum wurde bei allen Strukturen mit einem V/III-Verhältnis von 5 durchgeführt.

Puffer	T	Rate	N_{GaAsP}	d_{GaAsP}	d_{GaAs}	d_{ÜSS}	Substrat	Probe
A	645°C	0.94 nm/s	7	100 nm	400 nm	100 nm	Si/GaP	B0611
A-APD	645°C	0.94 nm/s	7	100 nm	400 nm	100 nm	Si/GaP mit APDs	B0611
A-GaP	645°C	0.94 nm/s	7	100 nm	400 nm	100 nm	GaP	B0611
B	645°C	0.94 nm/s	4	100 nm	400 nm	100 nm	Si/GaP	B0634
C	645°C	0.24 nm/s	7	100 nm	400 nm	ohne	Si/GaP	B0602
D	645°C	0.46 nm/s	7	100 nm	400 nm	ohne	Si/GaP	B0596
E	645°C	0.94 nm/s	7	100 nm	400 nm	ohne	Si/GaP	B0609
F	595°C	0.46 nm/s	7	180 nm	400 nm	ohne	Si/GaP	B0600
G	612°C	0.46 nm/s	7	180 nm	400 nm	ohne	Si/GaP	B0594
H	645°C	0.46 nm/s	7	180 nm	400 nm	ohne	Si/GaP	B0593
I	673°C	0.46 nm/s	7	180 nm	400 nm	ohne	Si/GaP	B0597
J	645°C	0.94 nm/s	7	100 nm	400 nm	200 nm	Si/GaP	B0612
K	645°C	0.94 nm/s	7	100 nm	100 nm	ohne	Si/GaP	B0618
L	645°C	0.46 nm/s	4	180 nm	400 nm	ohne	Si/GaP	B0592
M	645°C	0.46 nm/s	10	180 nm	400 nm	ohne	Si/GaP	B0591
N	645°C	0.46 nm/s	7	60 nm	400 nm	ohne	Si/GaP	B0601
O	645°C	0.46 nm/s	7	275 nm	400 nm	ohne	Si/GaP	B0595

Methoden durchgeführt. Die quantitative Auswertung der Fadenversetzungsdichte n_{TD} erfolgte anhand der Auszählung von Grübchen in AFM-Messungen an der GaAs-Oberfläche (Abschnitt 2.5.1). Sie wurde zusätzlich anhand der Leerlaufspannung V_{OC} von GaAs-Einfachsolarzellen ermittelt, die auf den Pufferstrukturen abgeschieden wurden (Abschnitt 2.5.2). Ergänzend wurden Photolumineszenzmessungen an AlGaInP/GaInP/AlGaInP-Doppelheterostrukturen durchgeführt, die auf den Pufferstrukturen abgeschieden wurden, und einen qualitativen Vergleich der Fadenversetzungsdichte zulassen (Abschnitt 2.5.3). Die PL-Intensitäten wurden dabei auf die Intensität einer Referenzprobe (B0655-gipdh-4b-B0595-gaasp) normiert, die in im gleichen Abschnitt vorgestellt wurde.

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der durchgeführten Parametervariationen auf die Materialeigenschaften vorgestellt. Bei der Prozessierung der Solarzellenstrukturen (Abscheidung der Antireflexschicht, Aufdampfen der Vorder- und Rückseitenkontakte, etc. auf die Halbleiterschichten der Solarzelle) gingen einige Proben zu Bruch. Diese konnten daher nur unvollständig bzw. nicht einheitlich prozessiert werden. An diesen Solarzellen war daher keine bzw. keine vergleichbare Charakterisierung in Bezug auf ihre I-V-Kennlinienparameter und der Versetzungsdichte anhand ihres V_{OC} möglich. Nicht zur Verfügung stehende bzw. nicht vergleichbare Ergebnisse der GaAs-Solarzellen sind in den folgenden Abschnitten mit n/v gekennzeichnet.

5.3.2 Oberflächenmorphologie und Einfluss des Substrates

Eine wichtige Grundvoraussetzung für das Wachstum von III-V-Solarzellen auf einem GaAs_xP_{1-x}-Puffer ist eine GaAs-Zielschicht mit geringer Oberflächenrauigkeit. Eine GaAs-Oberfläche mit hoher Rauigkeit kann bei fortgesetztem GaAs-Wachstum durch dreidimensionales Wachstum zu einer weiteren Erhöhung der Rauigkeit und zur Ausbildung von Defekten führen – ähnlich zum Wachstum von Ga_{1-x}In_xP-Puffern in Kapitel 4. Aus diesem Grund wurde die Entwicklung der Oberflächenrauigkeit während dem GaAs_xP_{1-x}-Wachstum anhand der in-situ Reflexion und die Oberflächenmorphologie der GaAs-Zielschicht mittels AFM untersucht. Die Oberflächenuntersuchungen wurden dabei mit dem GaAs_xP_{1-x}-Pufferwachstum auf verschiedenen Substraten verbunden. Die Puffer wurden auf GaP-Nukleationsschichten mit und ohne Antiphasengrenzen sowie auf Si- und GaP-Substraten hergestellt. Alle (001)GaP-

Oberflächen waren um 6° nach [111]A fehlorientiert. Die schematische Schichtstruktur des verwendeten linear gestuften GaAs_xP_{1-x}-Puffers mit 7 Pufferschichten á 100 nm Dicke und einer Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht mit ca. 4 % Indium ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Der Puffer wurde bei 645°C mit einer Wachstumsrate von 0.94 nm/s und einem V/III-Verhältnis von 5 auf den verschiedenen Substraten im selben Wachstumsprozess abgeschieden.

GaAs	Zielschicht	400 nm
Ga _{0,96} In _{0,04} As	Überschussschicht	100 nm
GaAs		100 nm
GaAs _x P _{1-x}	x = 86 %	100 nm
GaAs _x P _{1-x}	x = 72 %	100 nm
GaAs _x P _{1-x}	x = 59 %	100 nm
GaAs _x P _{1-x}	x = 47 %	100 nm
GaAs _x P _{1-x}	x = 34 %	100 nm
GaAs _x P _{1-x}	x = 24 %	100 nm
GaAs _x P _{1-x}	x = 12 %	100 nm
GaP		100 nm

+

Si-Substrat mit GaP-Nukleationsschicht oder GaP-Substrat	
--	--

Abbildung 5.13: Schichtstruktur eines linear gestuften GaAs_xP_{1-x}-Puffers mit 7 Pufferschichten á 100 nm Dicke und Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht mit 4 % In-Gehalt (B0611-gaasp, 0.94 nm/s Wachstumsrate und V/III = 5). Diese Pufferstruktur wurde auf GaP-Substrat (Puffer A-GaP) und Si-Substrat mit unterschiedlichen GaP-Nukleationsschichten hergestellt (Puffer A und Puffer A-APD), um den Einfluss verschiedener Wachstumsgrundlagen auf das GaAs_xP_{1-x}-Pufferwachstum zu untersuchen.

Vergleich von GaP-Nukleationsschichten mit und ohne Antiphasengrenzen

Es wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem der Einfluss von Antiphasengrenzen, die an die Oberfläche einer GaP-Nukleationsschicht durchstoßen, auf die Oberflächenmorphologie untersucht wurde. Als Wachstumsgrundlage dienten eine nicht-optimierte 100 nm GaP-Nukleationsschicht mit Antiphasengrenzen und eine optimierte eindomänige 60 nm GaP-Nukleationsschicht auf Si-Substrat. Beide GaP-Schichten waren unterhalb der kritischen Schichtdicke und können somit als pseudomorph auf Si angenommen werden (Abschnitt 3.5). Die An- bzw. Abwesenheit der Antiphasengrenzen wurde mittels RAS und AFM überprüft. Die AFM-Aufnahmen der beiden GaP-Oberflächen befinden sich in Abbildung 5.14.

Abbildung 5.15 zeigt die in-situ Reflexion bei 633 nm, die während dem GaAs_xP_{1-x}-Wachstum gemessen wurde. Die Fabry-Perot-Oszillationen beginnen aufgrund der etwas unterschiedlichen GaP-Nukleationsschichtdicken auf einem jeweils anderen Reflexionsniveau. Das Niveau, um das die Oszillationen stattfinden, verändert sich grundsätzlich mit dem Brechungsindex der obersten Schicht und folgt den Fresnelschen Gleichungen für senkrecht einfallendes

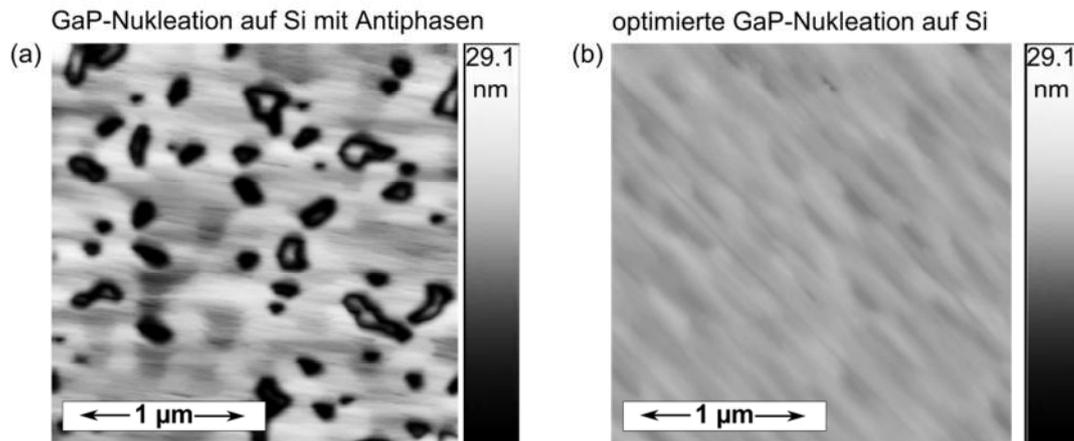


Abbildung 5.14: AFM-Oberflächenaufnahmen zweier GaP-Nukleationsschichten auf Si, die als Wachstumsgrundlage für den in Abbildung 5.13 gezeigten Puffer dienten, um den Einfluss von Antiphasengrenzen an der GaP-Oberfläche auf das Wachstum des $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers zu untersuchen. Die Abscheidung des $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers auf den beiden GaP-Nukleationsschichten fand im gleichen Wachstumsprozess (B0611-gaasp) statt. Die GaP(001)-Oberflächen waren um 6° in Richtung $[111]_A$ fehlorientiert. (a) 100 nm nicht optimierte GaP-Nukleationsschicht mit durchstoßenden Antiphasengrenzen an der Oberfläche. (b) 60 nm GaP-Nukleationsschicht auf Si mit optimierten Abscheidebedingungen ohne Antiphasengrenzen. AFM-Messung: Alexander Wekkeli (Fraunhofer ISE).

Licht (siehe auch Abschnitt 2.2). Für GaP liegt das Reflexionsniveau bei 633 nm niedriger (experimentell bestimmt zu $\sim 31.5\%$ bei 645°C) als für GaAs (experimentell bestimmt zu $\sim 38.5\%$ bei 645°C). Demnach nimmt das Reflexionsniveau bei steigendem Brechungsindex mit dem As-Gehalt x im $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ zu. Das Reflexionsniveau von GaAs ist in den Graphen in Abbildung 5.15 eingezeichnet. Ein grundsätzlicher Anstieg des Reflexionsniveaus beim $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Wachstum ist somit auf eine Materialeigenschaft zurückzuführen, die bei beiden Substrattypen unabhängig von der Morphologie der Wachstumsoberfläche zu beobachten war.

Die Auswirkung von Antiphasengrenzen auf das Wachstum eines $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers zeigt der Reflexionsverlauf des Puffers auf Si-Substrat mit GaP-Nukleation und Antiphasengrenzen (Puffer A-APD). Das Reflexionsniveau blieb in den ersten Pufferschichten in der gleichen Größenordnung wie beim Wachstum auf der antiphasenfreien GaP-Nukleationsschicht (Puffer A). Ab der fünften bzw. sechsten Pufferschicht nahm das Reflexionsniveau jedoch mehr und mehr ab und deutet somit auf eine Zunahme der Rauigkeit an der Wachstumsoberfläche hin. Die Reflexion erreichte in der GaAs-Zielschicht offensichtlich nicht das gleiche Niveau wie bei der Verwendung einer eindomänigen GaP-Nukleationsschicht. Bei

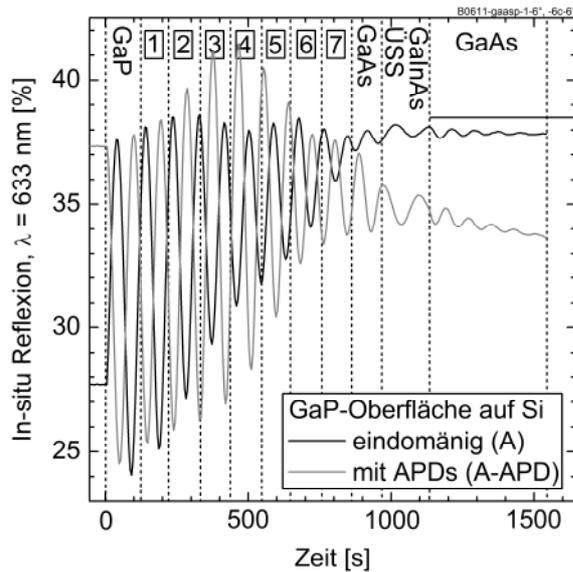


Abbildung 5.15: In-situ Reflexionsmessung bei 633 nm während dem Wachstum der in Abbildung 5.13 gezeigten Pufferstruktur auf zwei GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substrat mit und ohne Antiphasengrenzen an der GaP-Oberfläche (GaP-Nukleationen: Abbildung 5.14, Puffer A-APD und Puffer A). Die Reflexion beginnt auf unterschiedlichen Niveaus, da die Dicken der GaP-Nukleationsschichten mit 60 nm bzw. 100 nm unterschiedlich sind. Das Reflexionsniveau einer spiegelnden GaP- bzw. GaAs-Oberfläche wurde experimentell bei 645°C zu 31.5 % bzw. 38.5 % für die Wellenlänge von 633 nm bestimmt (B0611-gaasp, B0003-gip).

fortgesetztem Wachstum konnte von einer weitere Degradation der Reflexion und schlussendlich der Kristallperfektion ausgegangen werden. Der Puffer auf der GaP-Nukleation mit Antiphasengrenzen eignete sich daher nicht für das Wachstum von III-V-Solarzellen.

Im Gegensatz zur GaP-Nukleationsschicht mit Antiphasengrenzen erreicht das Reflexionsniveau beim Wachstum auf der antiphasenfreien GaP-Schicht nahezu das Reflexionsniveau einer glatten GaAs-Oberfläche. Dies spricht für eine gute Morphologie mit geringer Oberflächenrauigkeit, wie im Folgenden beim Vergleich mit dem Pufferwachstum auf GaP-Substrat gezeigt wird.

Die Reflexionsmessungen belegen somit die Bedeutung einer antiphasenfreien GaP-Nukleation für erfolgreiches $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstum. Nur mit einer antiphasenfreien GaP-Nukleation ist die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferentwicklung überhaupt zielführend.

Vergleich von GaP-Nukleationsschicht auf Si-Substrat mit GaP-Referenzsubstrat

Die Herstellung von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffern auf GaP-Substrat diene als Referenz zum Wachstum auf Si-Substrat mit GaP-Nukleationsschicht. Ein Vergleich des Wachstums auf den beiden Substraten ermöglicht die Untersuchung des Einflusses des Si-Substrats und der GaP-Nukleation auf das Pufferwachstum. Hierzu wurde die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur aus Abbildung 5.13 auf einem GaP-Referenzsubstrat und einer antiphasenfreien GaP-Nukleationsschicht auf Si im gleichen Prozess hergestellt.

Die in-situ Reflexion bei 633 nm ist in Abbildung 5.16(a) gezeigt. Die Reflexion des $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstums auf den beiden Substraten erreichte ein ähnlich hohes Niveau in der obersten GaAs-Zielschicht. Das Reflexionsniveau lag dabei sogar in der Nähe einer glatten GaAs-Oberfläche.

Die Oberflächenmorphologie der GaAs-Oberflächen der beiden Puffer wurden zusätzlich mittels AFM untersucht (Abbildung 5.16(b) und (c)). Beide Aufnahmen zeigen ein Kreuzmuster, das typischerweise bei der Ausbildung von Gitterfehlanelanpassungsversetzungen in metamorphen Pufferstrukturen beobachtet

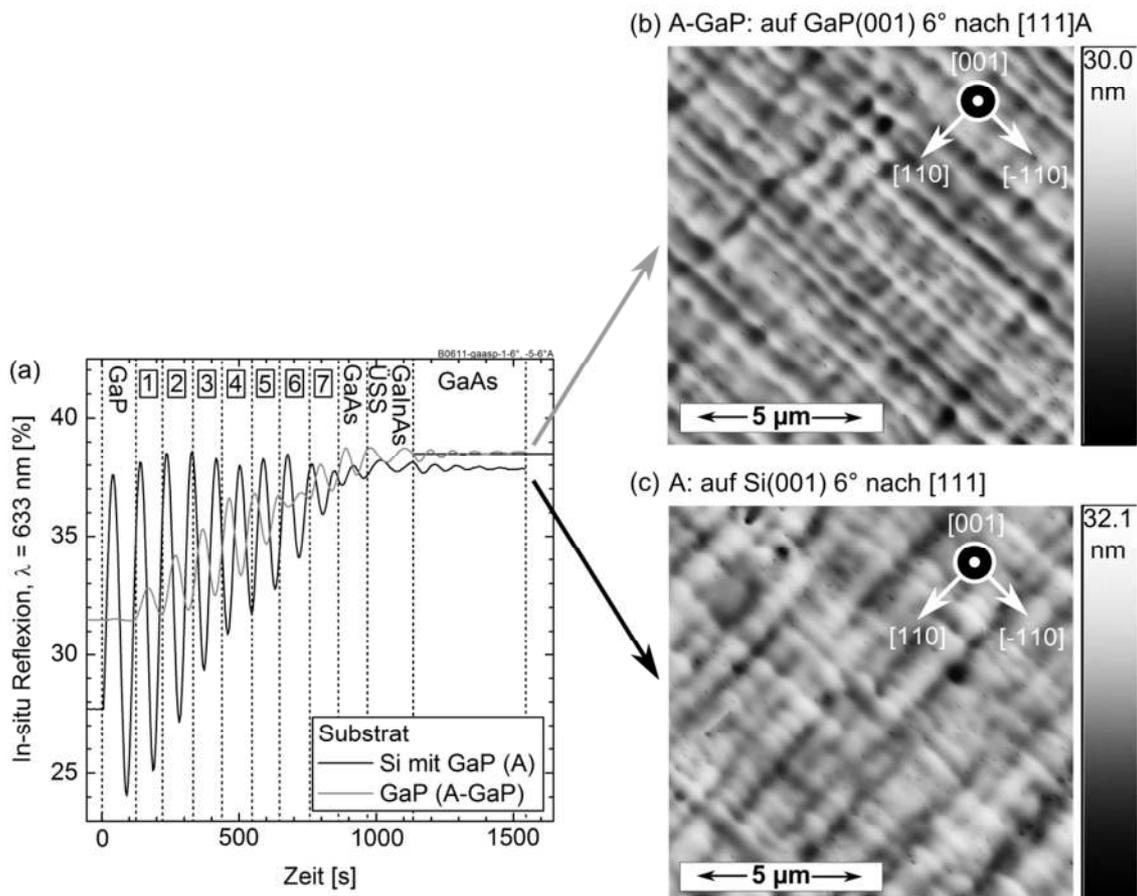


Abbildung 5.16: (a) In-situ Reflexionsmessung bei 633 nm Wellenlänge während des Wachstums der in Abbildung 5.13 gezeigten $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur. Das Wachstum wurde auf einem GaP-Referenzsubstrat (Puffer A-GaP) und einer antiphasenfreien GaP-Nukleationsschicht auf Si-Substrat (GaP-Nukleation: Abbildung 5.14(b), Puffer A) durchgeführt. Beide erreichen ein ähnlich hohes Reflexionsniveau welches vergleichbar ist mit einer glatten GaAs-Oberfläche (experimentell zu 38,5 % mit 633 nm bei 645°C bestimmt, B0003-gip). (b) bzw. (c) zeigen die AFM-Aufnahmen der Oberflächen der obersten GaAs-Zielschichten auf GaP- bzw. Si-Substrat nach Ende des Pufferwachstums. Die RMS-Oberflächenrauigkeit beträgt 3,55 nm bzw. 3,69 nm. Beide Oberflächen zeigen für das metamorphe Pufferwachstum typisches Kreuzmuster. AFM: Alexander Wekkeli (Fraunhofer ISE).

wird. Die RMS-Oberflächenrauigkeiten der auf GaP- bzw. Si-Substrat gewachsenen Puffer ist mit 3.69 nm bzw. 3.55 nm praktisch gleich. Um diese Werte einordnen zu können, ist ein Vergleich mit anderen metamorphen Puffern sinnvoll. Als Grundlage für die Herstellung metamorpher Ga_{0.35}In_{0.65}P/Ga_{0.83}In_{0.17}As/Ge-Solarzellen mit über 41 % Wirkungsgrad wurden Ga_{1-x}In_xAs-Puffer auf Ge verwendet [23]. Die Ga_{1-x}In_xAs-Zielschichten dieser Puffer hatten eine Oberflächenrauigkeit im Bereich von 5-10 nm [115]. Die Oberflächenrauigkeit der GaAs-Zielschichten der hier vorgestellten GaAs_xP_{1-x}-Puffer mit unter 4 nm ist somit vergleichbar mit derjenigen von Ga_{1-x}In_xAs-Puffern auf Ge.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Verlauf des Reflexionssignals bei 633 nm für Pufferstrukturen auf GaP-Referenzsubstrat und Si-Substrat vergleichbar ist. Zudem können planare Oberflächen mit geringer Rauigkeit erzielt werden. Diese Oberflächen bilden daher eine gute Ausgangslage für das weitere Wachstum von GaAs-basierten Strukturen.

Neben der Oberflächenmorphologie wurde die Durchstoßversetzungsdichte der beiden Puffer A und A-GaP an der GaAs-Oberfläche mittels AFM bestimmt (Abschnitt 2.5.1). Beim Wachstum des GaAs_xP_{1-x}-Puffers auf Si- bzw. GaP-Substrat ergab sich mit dieser Methode eine Versetzungsdichte von $1.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ bzw. $1.9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ in der GaAs-Zielschicht. Das Si-Substrat und die antiphasenfreie GaP-Nukleation zeigten somit kaum Einfluss auf die Oberflächenmorphologie und Versetzungsdichte der GaAs-Zielschicht.

Vergleich von GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen mit unterschiedlichem As-Gradient

Es wurde ein Versuch durchgeführt, die Anzahl der Pufferschichten in der GaAs_xP_{1-x}-Pufferstruktur von sieben auf vier zu reduzieren. Die in-situ Reflexion und die Schichtstrukturen der beiden Puffer sind in Abbildung 5.17 gezeigt. Die beiden Puffer wurden bei gleichen Prozessbedingungen hergestellt. Der erste Puffer A hatte wieder den in Abbildung 5.13 gezeigten Schichtaufbau. Der zweite Puffer B hat mit insgesamt 100 nm eine dünnere GaP-Schicht und überbrückt die Gitterkonstantendifferenz von GaP zu GaAs in nur vier statt sieben Pufferschichten, unterscheidet sich aber ansonsten nicht von Puffer A.

Beide Puffer erreichten praktisch das gleiche Reflexionsniveau in der GaAs-Zielschicht und ihre Reflexion blieb während dem Wachstum von 400 nm GaAs auf einem konstanten Niveau. Passend hierzu waren die Oberflächenrauigkeiten

von Puffer A und B laut AFM mit 3.69 nm und 3.54 nm ebenfalls vergleichbar. Auch die Relaxation der 400 nm dicken GaAs-Zielschicht verhielt sich mit 98.4 % für Puffer A und 99.0 % für Puffer B sehr ähnlich. Deutlich unterschiedlich dagegen verhielten sich die Fadenversetzungsdichten, die mit AFM an der GaAs-Oberfläche für Puffer A bzw. B zu $1.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ bzw. $5.2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ bestimmt wurden. Die höhere Versetzungsdichte hängt möglicherweise mit dem höheren As-Gradienten des GaAs_xP_{1-x}-Puffers zusammen. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 5.3.4 bei der Variation der Anzahl und Dicke der Pufferschichten nochmal aufgegriffen.

Der Vergleich dieser beiden Pufferstrukturen zeigt, dass eine vergleichbare Oberflächenmorphologie nicht auf eine vergleichbare Versetzungsdichte schließen lässt. Die Untersuchung der Oberflächenmorphologie sollte daher durch weitere Charakterisierungsmethoden wie der Bestimmung der Versetzungsdichte ergänzt werden, um die Materialeigenschaften eines GaAs_xP_{1-x}-Puffers und seiner GaAs-Zielschicht umfassender zu beschreiben.

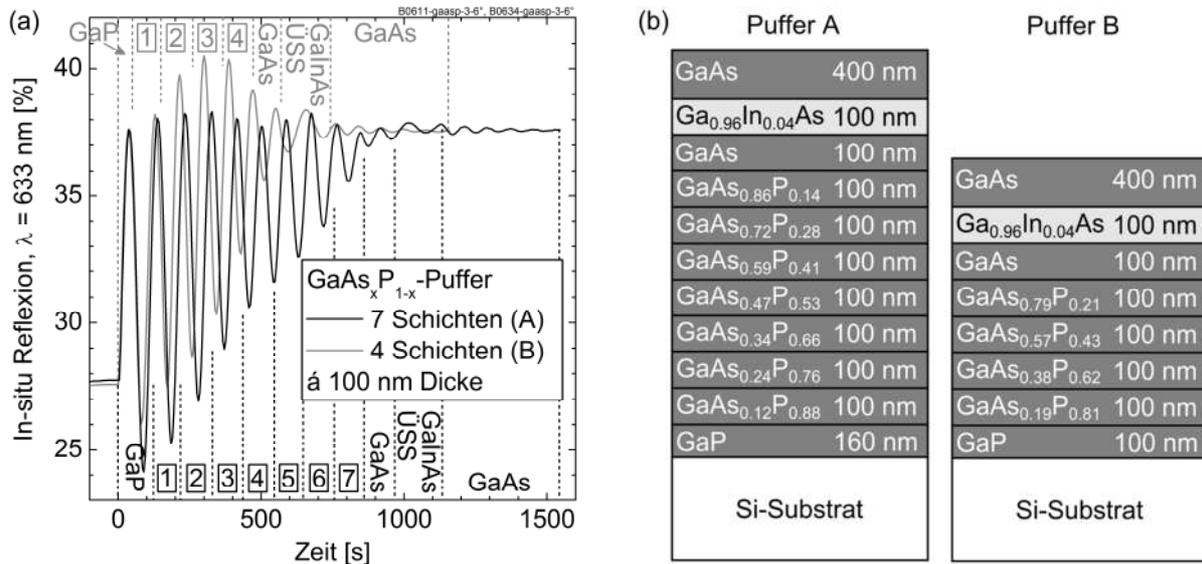


Abbildung 5.17: In-situ Reflexionsmessung bei 633 nm Wellenlänge während dem Wachstum zweier GaAs_xP_{1-x}-Puffern auf 60 nm dicken optimierten GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substrat mit 6°-Fehlorientierung nach [111]A. Puffer A hat wieder den in Abbildung 5.13 gezeigten Schichtaufbau. Puffer B wurde mit den gleichen Prozessbedingungen hergestellt hat aber anstelle von 7 nur 4 GaAs_xP_{1-x}-Schichten á 100 nm Dicke. Anhand der Oberflächenreflexion der GaAs-Zielschichten, die bei beiden Puffern in etwa gleich ist, lässt sich kein Unterschied zwischen den Materialeigenschaften der Pufferstrukturen feststellen.

5.3.3 Wachstumsrate und –temperatur

Seitens der Prozessparameter während dem Wachstum der GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen wurde der Einfluss von Wachstumsrate und –temperatur auf die Materialeigenschaften untersucht. Der Schichtaufbau bestand für beide Parametervariationen aus 7 GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten ohne Überschussschicht und einer 400 nm GaAs-Zielschicht. Die Herstellung der Strukturen erfolgte auf Si-Substraten mit GaP-Nukleationen und 6°-Fehlorientierung der (001)-Oberflächen nach [111]A.

Die Wachstumsrate wurde bei 645°C mit 0.24 nm/s, 0.46 nm/s und 0.94 nm/s variiert (Proben C, D und E in Tabelle 5.3, Messergebnisse in Tabelle 5.4). Die Dicke der Pufferschichten betrug dabei jeweils 100 nm. Die Restverzerrung $\epsilon_{\parallel}(T_G)$ der GaAs-Zielschicht lag zwischen $-1.4 \cdot 10^3$ ppm und $-1.7 \cdot 10^3$ ppm. Damit wiesen alle drei Proben im Rahmen des Messfehlers von $0.4 \cdot 10^3$ ppm eine vergleichbare und signifikante tensile Restverzerrung auf.

Die Fadenversetzungsdichten n_{TD} anhand des V_{OC} der GaAs-Solarzelle und der AFM-Messung lagen in einer vergleichbaren Größenordnung für die jeweilige Wachstumsrate. Die mit AFM bestimmte Versetzungsdichte ist in Abbildung 5.18 abhängig von der Wachstumsrate aufgetragen und durch die PL-Intensität der dazugehörigen Doppelheterostrukturen ergänzt. Die Ergebnisse der PL-Messungen geben dabei den Verlauf der Versetzungsdichte mit der

Tabelle 5.4: Messergebnisse aus der Charakterisierung verschiedener GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen bei der Variation der **Wachstumsrate**. Sonstige Parameter: 645°C, $V/III = 5$, 7 Pufferschichten á 100 nm, keine Überschussschicht, 400 nm GaAs-Zielschicht. Puffer C (0.24 nm/s), D (0.46 nm/s) und E (0.94 nm/s).

Wachs- tums- rate	n_{TD}		RMS		PL Intensität	GaAs-Solarzelle			
	V_{OC}	AFM	AFM	XRD		V_{OC}	Jsc	FF	η
[nm/s]	[cm ⁻²]		[nm]	[10 ³ ppm]	[%]	[mV]	[mA/cm ⁻²]	[%]	[%]
0.24	n/v	$2.1 \cdot 10^8$	9.6	-1.4 ± 0.4	40 ± 5	n/v	n/v	n/v	n/v
0.46	$1.3 \cdot 10^8$	$1.6 \cdot 10^8$	4.8	-1.7 ± 0.4	59 ± 9	767.6	21.5	71.1	11.7
0.94	$1.6 \cdot 10^8$	$3.5 \cdot 10^8$	4.2	-1.7 ± 0.4	37 ± 4	761.2	21.0	69.5	11.1

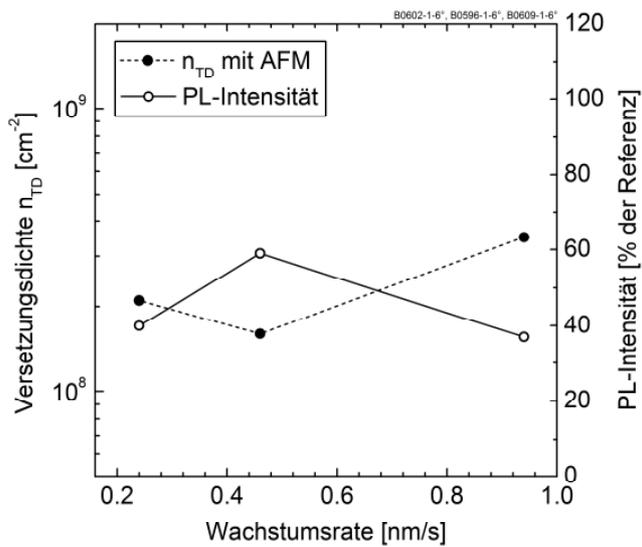


Abbildung 5.18: Fadenversetzungsdichte n_{TD} und PL-Intensität in Abhängigkeit von der Wachstumsrate bei den GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen C, D und E (siehe auch Tabelle 5.4). n_{TD} wurde mittels AFM-Messungen an der Oberfläche der GaAs-Zielschicht bestimmt. Die PL-Intensitäten wurden an AlGaInP/GaInP/AlGaInP-Doppelheterostrukturen gemessen, die auf den Pufferstrukturen abgeschieden wurden. Als Referenz für die PL-Intensität diente die Doppelheterostruktur auf dem Puffer 0.

Wachstumsrate qualitativ sehr gut wieder. Mit steigender (fallender) Versetzungsdichte nimmt die Anzahl der nichtstrahlenden Rekombinationszentren im GaInP-Absorber der Doppelheterostruktur zu (ab), so dass die PL-Intensität entsprechend fällt (steigt).

Ausgehend von der niedrigsten Durchstoßversetzungsdichte bei 0,46 nm/s nahm diese mit der Wachstumsrate bei 0,94 nm/s etwas zu. Dies entspricht dem Modell von Fitzgerald et. Al (siehe auch Gleichung (2.47) in Abschnitt 2.5, [72]), das einen linearen Anstieg der Versetzungsdichte mit der Wachstumsrate vorhersagt. Gleichzeitig nahm die Versetzungsdichte mit fallender Wachstumsrate bei 0,24 nm/s ebenfalls zu. Die Abweichung vom Modell von Fitzgerald et. Al ließe sich mit einer ungünstigen Kombination der Wachstumsbedingungen (Wachstumsrate, Temperatur, V/III-Verhältnis) erklären, die eine etwa zweimal höhere Oberflächenrauigkeit der GaAs-Zielschicht von 9,6 nm zur Folge hat. Wie in Abschnitt 4.2 diskutiert kann eine erhöhte Oberflächenrauigkeit die zusätzliche Ausbildung von Versetzungen zum Abbau der Verzerrung bedeuten, weil das Versetzungsgleiten durch die raue Oberfläche erschwert wird. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Wachstumsrate und Versetzungsdichte konnte daher nicht abgeleitet werden. Im weiteren Verlauf wurden GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen sowohl mit 0,46 nm/s, als auch mit 0,94 nm/s Wachstumsrate hergestellt. Vom Wachstum mit 0,24 nm/s wurde aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit abgesehen, da sich raue Oberflächen bei weiterem Wachstum typischerweise verstärken.

Die Temperatur wurde als weiterer Prozessparameter mit 595°C, 612°C, 645°C und 673°C variiert (Proben F, G, H und I in Tabelle 5.3, Messergebnisse in Tabelle 5.5). Das Wachstum der Pufferstrukturen wurde dabei mit 0.46 nm/s Wachstumsrate und 180 nm dicken Schichten durchgeführt. Die RMS-Oberflächenrauigkeiten der GaAs-Zielschichten waren mit Werten zwischen 3.9 nm und 5.1 nm in etwa vergleichbar.

Die Restverzerrung $\epsilon_{\parallel}(T_G)$ der GaAs-Zielschichten war wie schon bei der Variation der Wachstumsrate tensil. Sie lag bei 645°C mit $\epsilon_{\parallel}(T_G) = -2.1 \cdot 10^3$ ppm am größten und nahm sowohl für größere, als auch kleinere Wachstumstemperaturen ab. Die GaAs-Zielschichtdicke betrug anhand der Wachstumsrate aus den Fabry-Perot-Oszillationen und der Wachstumsdauer jeweils 400 ± 10 nm. Laut XRD waren alle darunterliegenden GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten vollständig relaxiert ($\epsilon_{\parallel}(T_G) \approx 0$). Es war daher zu erwarten, dass die verbleibende Restverzerrung in den GaAs-Zielschichten der vier Pufferstrukturen lokalisiert war und den gleichen Wert haben sollte. Andererseits sollen Versetzungen bei höheren Temperaturen leichter gleiten können und könnten somit zu einer geringeren Restverzerrung dieser Schichten geführt haben. Die Restverzerrung schien aber mit steigender Temperatur im Rahmen eines Messfehlers von 0.4 ppm eher zuzunehmen. Dies sprach somit auch gegen

*Tabelle 5.5: Messergebnisse aus der Charakterisierung verschiedener GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen bei der Variation der **Wachstumstemperatur**. Sonstige Parameter: 0.46 nm/s, V/III = 5, 7 Pufferschichten á 180 nm, keine Überschussschicht, 400 nm GaAs-Zielschicht. Puffer F (595°C), G (612°C), H (645°C) und I (673°C).*

Tem- pera- tur	n _{TD}		RMS	$\epsilon_{\parallel}(T_G)$	PL	GaAs-Solarzelle			
	V _{oc}	AFM	AFM	XRD	Intensität	V _{oc}	J _{sc}	FF	η
[°C]	[cm ⁻²]		[nm]	[10 ³ ppm]	[%]	[mV]	[mA/cm ⁻²]	[%]	[%]
595	n/v	$5.1 \cdot 10^8$	5.1	-1.4 ± 0.4	19 ± 3	n/v	n/v	n/v	n/v
612	$1.0 \cdot 10^8$	$2.7 \cdot 10^8$	3.9	-1.1 ± 0.4	62 ± 10	782.1	20.8	70.8	11.5
645	$0.9 \cdot 10^8$	$0.9 \cdot 10^8$	4.8	-2.1 ± 0.4	95 ± 12	787.0	22.2	71.4	12.5
673	n/v	$1.6 \cdot 10^8$	4.8	-1.7 ± 0.4	75 ± 11	n/v	n/v	n/v	n/v

eine verstärkte Relaxation der bei höherer Temperatur gewachsenen Proben während des Abkühlvorgangs. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der GaAs_xP_{1-x}-Schichten ist nämlich größer als derjenige vom Si-Substrat, so dass die tensile Verzerrung durch das Abkühlen von Prozess- zu Raumtemperatur sogar noch abnimmt und die treibende Kraft für den Relaxationsprozess verringert wird. Eine abschließende Erklärung für dieses Verhalten der Restverzerrung wurde im Rahmen dieser Arbeit noch nicht gefunden.

Die Fadenversetzungsdichte in der GaAs-Zielschicht wird von der Wachstumstemperatur T maßgeblich beeinflusst. Die Versetzungsdichte laut des Modells von Fitzgerald et al. (siehe auch Gleichung (2.47) in Abschnitt 2.5, [72]) ist proportional zu $e^{U/k_B T}$. Die Aktivierungsenergie für das Versetzungsgleiten wurde dabei für Ga_{1-x}In_xP-Schichten auf GaP-Substrat zu $U \approx 2$ eV bestimmt. Die in dieser Arbeit gemessene Fadenversetzungsdichte anhand von AFM in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Bei 595°C lag sie mit $5.1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ am höchsten und ging mit steigender Temperatur auf $0.9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ bei 645°C zurück. Dieser Verlauf wurde – wie auch schon bei der Variation der Wachstumsrate – hervorragend von einer zunehmenden PL-Intensität der Doppelheterostrukturen begleitet. Die Abnahme der Versetzungsdichte verlief dabei proportional zu $e^{U/k_B T}$ mit einer Aktivierungsenergie von $U = 2.2$ eV (siehe Abbildung 5.19). Die Temperaturabhängigkeit der Versetzungsdichte ließ sich somit in diesem Temperaturbereich sehr gut mit dem Modell von Fitzgerald et al. nachvollziehen.

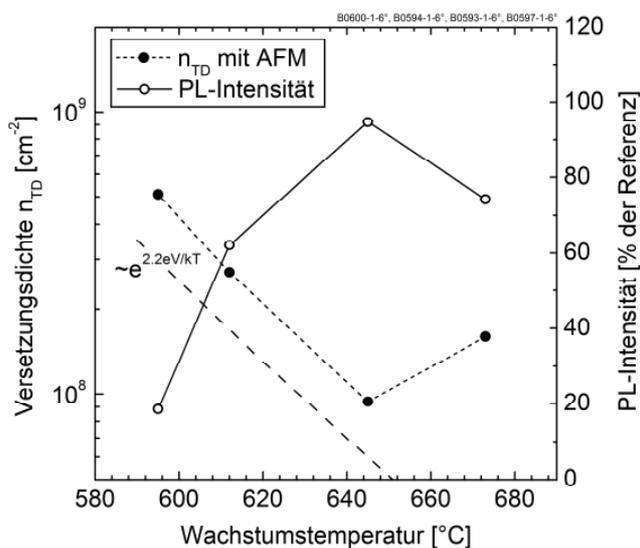


Abbildung 5.19: Fadenversetzungsdichte n_{TD} und PL-Intensität in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur bei den GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen F, G, H und I (siehe auch Tabelle 5.5). n_{TD} wurde mittels AFM-Messungen an der Oberfläche der GaAs-Zielschicht bestimmt. Die PL-Intensitäten wurden an AlGaInP/GaInP/AlGaInPDoppelheterostrukturen gemessen, die auf den Pufferstrukturen abgeschieden wurden. Als Referenz für die PL-Intensität diente die Doppelheterostruktur auf dem Puffer O.

Obwohl man für eine weitere Steigerung der Wachstumstemperatur von 645°C auf 673°C eine weitere Reduzierung der Versetzungsdichte auf unter $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ erwarten würde, wurde ein Anstieg auf $1.6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ gemessen, der sich auch in einer fallenden PL-Intensität der dazugehörigen Doppelheterostruktur widerspiegelte. Der zusätzliche Temperaturanstieg könnte für eine verstärkte Desorption der As-Quellenmoleküle von der Wachstumsoberfläche führen, so dass das verwendete V/III-Verhältnis von 5 in der Gasphase zu gering ist, sich die Umordnung der Atome auf der Wachstumsoberfläche verändert und auf diese Weise das Kristallwachstum beeinträchtigt. Ließe sich der Trend der Fadenversetzungsdichte mit der Temperatur fortsetzen wäre das Pufferwachstum bei noch höheren Temperaturen sehr attraktiv. Aus diesem Grund sollte in künftigen Untersuchungen die Wachstumsbedingungen bei Temperaturen oberhalb von 650°C genauer untersucht und deren Einfluss auf die Fadenversetzungsdichte geklärt werden.

Insgesamt zeigte sich anhand der Variation von Wachstumsrate und -temperatur eine hervorragende Übereinstimmung von der gemessenen Fadenversetzungsdichte in der GaAs-Zielschicht und der PL-Intensität der Doppelheterostrukturen, die auf den jeweiligen Puffern abgeschieden wurden. Dieses Ergebnis zeigt, dass die PL von Doppelheterostrukturen für einen qualitativen Vergleich der Fadenversetzungsdichte in der GaAs-Zielschicht verschiedener Puffer sehr gut geeignet ist. Die Messergebnisse zeigten außerdem, dass sich die Fadenversetzungsdichte in der GaAs-Zielschicht für die Reduzierung der Wachstumsrate von 0.94 nm/s auf 0.46 nm/s etwas verringern ließ. Dagegen führte die Erhöhung der Wachstumstemperatur von 595°C auf 645°C zu einer Reduzierung auf fast ein Sechstel der Versetzungsdichte auf unter 10^8 cm^{-2} . Die weiteren Proben zur Variation der Schichtstruktur wurden daher bei 645°C Wachstumstemperatur epitaxiert.

5.3.4 Dicke und Anzahl der Pufferschichten

Die Relaxation der Schichten einer GaAs_xP_{1-x}-Pufferstruktur hängt sowohl von der Gitterkonstantendifferenz, die in einer Schicht überbrückt wird, als auch ihrer Dicke ab, wie bereits im Abschnitt 5.2 anhand „abgebrochener“ Pufferstrukturen gezeigt wurde. Bis zum Erreichen einer kritischen Schichtdicke, die von der Gitterkonstantendifferenz abhängt, wird die Schicht elastisch verzerrt. Mit

Überschreiten der kritischen Schichtdicke wird die Verzerrung durch eine plastische Verformung mit dem Gleiten bereits vorhandener und der Bildung neuer Versetzungen abgebaut. Damit sind Dicke und Anzahl der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten zwei wichtige Parameter, die sich auf die Relaxation und Fadenversetzungsdichte einer Pufferstruktur auswirken. Ihr Einfluss auf die Materialeigenschaften von GaAs-Zielschicht, AlGaInP/GaInP/AlGaInP-Doppelheterostruktur und GaAs-Solarzelle wird im Folgenden geschildert.

Es wurden $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen mit 7 Schichten mit den Dicken $d_{\text{GaAsP}} = 60, 100, 180$ und 275 nm hergestellt (Proben N, D, H und O in Tabelle 5.3). Der schematische Schichtaufbau für die Variation der Pufferschichtdicke ist in Abbildung 5.20(a) dargestellt und die dazugehörigen Messergebnisse in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Zudem wurde die Anzahl der Pufferschichten mit $N_{\text{GaAsP}} = 4, 7$ und 10 bei konstanter Dicke von 180 nm variiert (Proben L, M und H in Tabelle 5.3). Dies entspricht einem Übergang von GaP zu GaAs in 5, 8 und 11 Schritten. Die Gitterkonstantendifferenz pro Schritt beträgt dann $0.76, 0.48$ und 0.35 % bei 645°C Wachstumstemperatur. Zum Vergleich: GaP hat zu Si bei 645°C eine Gitterkonstantendifferenz von 0.47 %. Die dazugehörige Struktur und die Messergebnisse zeigen Abbildung 5.20(b) und Tabelle 5.7.

Die Dicke der GaAs-Zielschicht betrug bei allen Pufferstrukturen 400 nm. Die kritische Schichtdicke von GaAs auf der letzten Pufferschicht war damit bereits überschritten. Sie liegt bei 7 Pufferschichten anhand der Untersuchungen in

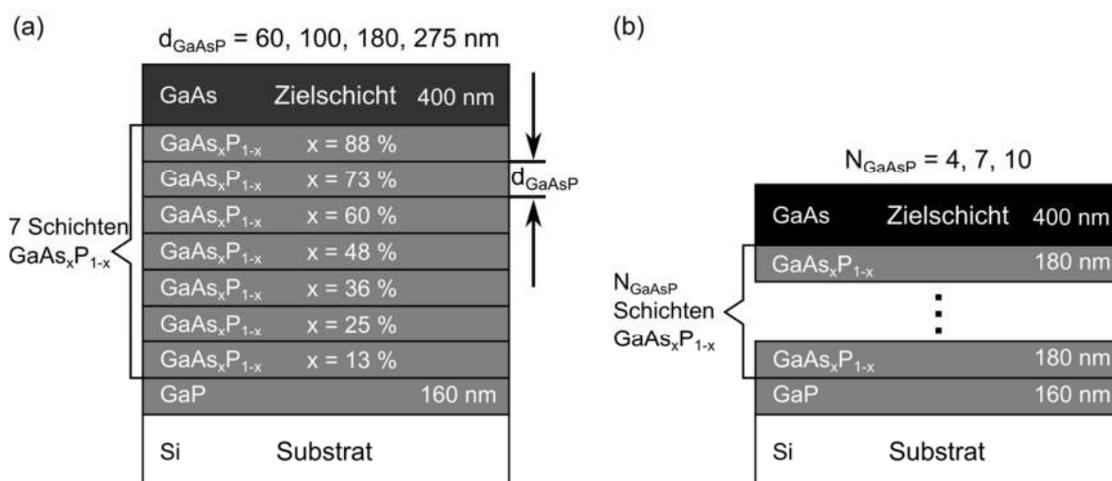


Abbildung 5.20: Schichtaufbau der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen bei der Variation der Schichtdicke d_{GaAsP} (a) und ihrer Anzahl Schichten N_{GaAsP} (b). Der As-Gehalt x in (a) entspricht dem der Probe E.

Tabelle 5.6: Messergebnisse aus der Charakterisierung verschiedener GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen bei der Variation der **Dicke je GaAs_xP_{1-x}-Pufferschicht**. Sonstige Parameter: 645°C, 0.46 nm/s, V/III = 5, 7 Pufferschichten, 400 nm GaAs-Zielschicht, keine Überschussschicht. Puffer N (60 nm), D (100 nm), H (180 nm) und O (275 nm).

Dicke Puffer- schicht	n _{TD}		RMS		ε (T _G)	PL	GaAs-Solarzelle			
	V _{oc}	AFM	AFM	XRD	Intensi- tät	V _{oc}	J _{sc}	FF	η	
[nm]	[cm ⁻²]	[nm]	[10 ³ ppm]	[%]	[mV]	[mA/cm ⁻²]	[%]	[%]	[%]	
60	2.3·10 ⁸	4.3·10 ⁸	5.1	-1.7±0.4	19±2	740.6	21.7	67.7	10.9	
100	1.3·10 ⁸	1.6·10 ⁸	4.8	-1.7±0.4	59±9	767.6	21.5	71.1	11.7	
180	0.9·10 ⁸	0.9·10 ⁸	3.9	-2.1±0.4	95±12	787.0	22.2	71.4	12.5	
275	1.0·10 ⁸	0.8·10 ⁸	5.6	-2.0±0.4	100±12	782.7	21.9	71.1	12.2	

Abschnitt 5.2.2 im Bereich unter 100 nm. Durch die Abwesenheit einer Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht (siehe auch folgenden Abschnitt 5.3.5) war bei allen GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen die Restverzerrung vollständig in der GaAs-Zielschicht lokalisiert und betrug für alle Pufferstrukturen im Rahmen des

Tabelle 5.7: Messergebnisse aus der Charakterisierung verschiedener GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen bei der Variation der **Anzahl der GaAs_xP_{1-x}-Pufferschichten**. Sonstige Parameter: 645°C, 0.46 nm/s, V/III = 5, 180 nm Pufferschichtdicke, 400 nm GaAs-Zielschicht, keine Überschussschicht. Puffer L (4 Schichten), H (7 Schichten) und M (10 Schichten).

Anzahl Puffer- schich- ten	n _{TD}		RMS		ε (T _G)	PL	GaAs-Solarzelle			
	V _{oc}	AFM	AFM	XRD	Intensi- tät	V _{oc}	J _{sc}	FF	η	
[-]	[cm ⁻²]	[nm]	[10 ³ ppm]	[%]	[mV]	[mA/cm ⁻²]	[%]	[%]	[%]	
4	1.4·10 ⁸	2.1·10 ⁸	4.6	-2.1±0.4	42±2	766.2	22.0	70.1	11.8	
7	0.9·10 ⁸	0.9·10 ⁸	3.9	-2.1±0.4	95±12	787.0	22.2	71.4	12.5	
10	0.8·10 ⁸	0.7·10 ⁸	4.4	-2.4±0.4	104±16	795.2	22.3	71.8	12.8	

Messfehlers etwa $-2.0 \cdot 10^3$ ppm. Die ähnliche Relaxation der GaAs-Zielschichten macht den Vergleich der Fadenversetzungsdichten legitim. Letztere wurde sowohl mittels AFM-Messung an den GaAs-Oberflächen, als auch anhand der Leerlaufspannung V_{OC} von GaAs-Solarzellen bestimmt, die auf den Pufferstrukturen abgeschieden wurde. Die mit den beiden Methoden ermittelten Versetzungsdichten stimmten dabei sehr gut überein. Die GaAs-Oberflächen aller Pufferstrukturen wiesen dabei eine vergleichbare Oberflächenrauigkeit zwischen 3.9 nm und 5.6 nm auf.

Die Fadenversetzungsdichte n_{TD} aus AFM-Messungen in Abhängigkeit von der Pufferschichtdicke ist in Abbildung 5.21 gezeigt. Sie reduzierte sich ausgehend von $4.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ bei 60 nm Schichtdicke auf $0.8 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ bei 275 nm. Analog zeigt Abbildung 5.22 die n_{TD} -Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten. Die Versetzungsdichte nahm mit einer Zunahme von 4 auf 10 Pufferschichten á 180 nm Dicke von $2.1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ auf $0.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ab. Beide Abbildungen enthalten neben der Fadenversetzungsdichte auch die PL-Intensitäten der auf den Puffern hergestellten Doppelheterostrukturen. Wie bereits bei der Variation von Wachstumsrate und -temperatur in Abschnitt 5.3.3 zeigte sich wieder eine hervorragende Übereinstimmung der Entwicklung der PL-Intensität, die mit abnehmender Versetzungsdichte anstieg.

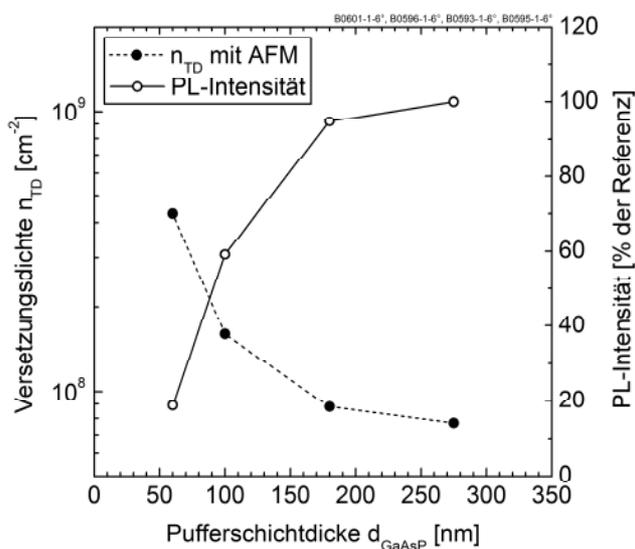


Abbildung 5.21: Fadenversetzungsdichte n_{TD} und PL-Intensität in Abhängigkeit von der Dicke d_{GaAsP} je Pufferschicht bei den GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen N, D, H und O (siehe auch Tabelle 5.6). n_{TD} wurde mittels AFM-Messungen an der Oberfläche der GaAs-Zielschicht bestimmt. Die PL-Intensitäten wurden an AlGaInP/GaInP/AlGaInP-Doppelheterostrukturen gemessen, die auf den Pufferstrukturen abgeschieden wurden. Als Referenz für die PL-Intensität diente die Doppelheterostruktur auf dem Puffer O.

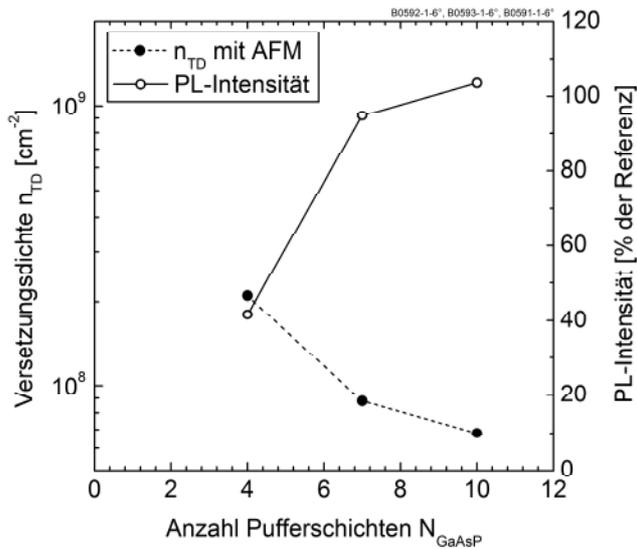


Abbildung 5.22: Fadensversetzungsdichte n_{TD} und PL-Intensität in Abhängigkeit von der Anzahl Pufferschichten N_{GaAsP} bei den GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen L, H und M (siehe auch Tabelle 5.4). n_{TD} wurde mittels AFM-Messungen an der Oberfläche der GaAs-Zielschicht bestimmt. Die PL-Intensitäten wurden an AlGaInP/GaInP/AlGaInP-Doppelheterostrukturen gemessen, die auf den Pufferstrukturen abgeschieden wurden. Als Referenz für die PL-Intensität diente die Doppelheterostruktur auf dem Puffer O.

Die Erhöhung von Dicke d_{GaAsP} und Anzahl N_{GaAsP} der Pufferschichten entspricht beides einer Reduzierung des Gitterfehlpassungsgradienten, d.h. der Überbrückung der Gitterfehlpassung pro μm gewachsenem Puffer. Für beide Variationen ist in Abbildung 5.23 die Versetzungsdichte n_{TD} in Abhängigkeit vom mittleren Gradienten R_{gr} über den gesamten Puffer mit einer Gitterfehlpassung von 3.7 % von GaP zu GaAs gezeigt. Der Gradient beträgt für 7 Pufferschichten mit 60, 100, 180 bzw. 275 nm Dicke 8.9, 5.3, 3.0 bzw. 1.9 %/ μm . Für 4, 7 bzw. 10 Pufferschichten á 180 nm ist er 5.2, 3.0 bzw. 2.1 %/ μm . Die Ergebnisse zeigen, je kleiner R_{gr} - und damit die Gesamtdicke des Puffers - desto geringer war auch die Versetzungsdichte in der GaAs-Zielschicht. Nach dem Modell von Fitzgerald et

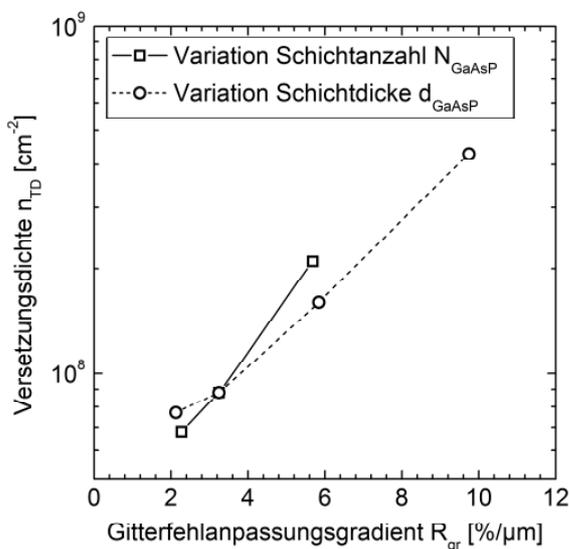


Abbildung 5.23: Mit AFM ermittelte Fadensversetzungsdichte n_{TD} in der GaAs-Zielschicht in Abhängigkeit vom Gitterfehlpassungsgradienten R_{gr} . Gezeigt sind die Ergebnisse aus den Variationen der Anzahl der Pufferschichten N_{GaAsP} (Proben L, H, M) und der Dicke d_{GaAsP} je Pufferschicht (Proben N, D, H, O).

al. (Gleichung (2.47) in Abschnitt 2.5, [72]) verhalten sich R_{gr} und n_{TD} proportional zueinander. Der hier gefundene Zusammenhang ist dagegen eher unterproportional. Dies könnte mit einem linear gestuften Gradienten der Gitterfehlanpassung der hier untersuchten Pufferstrukturen zusammenhängen wohingegen im Modell ein kontinuierlicher Gradient angenommen wurde.

Insgesamt zeigte sich bei der Variation des Schichtaufbaus der GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen ein ausgezeichneter Zusammenhang zwischen den Fadenversetzungsdichten, die mittels AFM und V_{OC} bestimmt wurden, mit den PL-Intensitäten der Doppelheterostrukturen und den I-V-Hellkennlinienparametern. Insbesondere die Herstellung und Charakterisierung der Doppelheterostrukturen war mit deutlich geringerem experimentellen Aufwand zu bewerkstelligen als die vollständige Prozessierung und Charakterisierung von Solarzellen. Die PL-Intensitäten der Doppelheterostrukturen lassen sich daher für einen qualitativen Vergleich der Fadenversetzungsdichten in der GaAs-Zielschicht verschiedener GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen einsetzen. Auch die Fadenversetzungsdichtenbestimmung mittels AFM bietet eine hervorragende quantitative Methode zur Bewertung der Strukturen. Sie hat im Gegensatz zum Wachstum von Doppelheterostrukturen oder Solarzellen den Vorteil, dass sich die GaAs_xP_{1-x}-Pufferstruktur in ihrem Zustand „wie-gewachsen“ untersuchen lässt und sich der Verzerrungszustand durch das Wachstum weiterer Schichten nicht ändert.

5.3.5 Dicke der GaAs-Zielschicht und Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht

Ein Ziel bei der Herstellung metamorpher GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen auf Si-Substrat ist die vollständige Relaxation der GaAs-Zielschicht, um unverspanntes Kristallwachstum bei der Gitterkonstante von GaAs fortzuführen. Wie auch schon beim Wachstum abgebrochener GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen in Abschnitt 5.2 oder den Strukturen in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben, blieb beim Wachstum einer GaAs-Zielschicht als Abschluss der Pufferstruktur eine tensile Restverzerrung $\epsilon_{||}(T_G) < 0$ übrig. Diese Restverzerrung sollte zunächst kompensiert werden bevor mit der Epitaxie weiterer Schichten begonnen wird.

Setzt man im einfachsten Fall das Wachstum der GaAs-Zielschicht fort, so wird eine Reduktion der Restverzerrung beobachtet. Hierzu wurden zwei GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen mit unterschiedlicher Dicke der GaAs-Zielschicht miteinander verglichen. Der Schichtaufbau der auf 6°-fehlorientierten Si-Substraten hergestellten Proben K und E unterschied sich in der Dicke der GaAs-Schicht mit 100 nm und 400 nm (Abbildung 5.24, Tabelle 5.8). Die GaAs-Zielschicht mit 100 nm Dicke war in Bezug auf die vorhergehende Pufferschicht nahezu pseudomorph ($R^*(T_G) = 9 \pm 9 \%$). Die tensile Restverzerrung $\epsilon_{\parallel}(T_G)$ in dieser Pufferstruktur verteilte sich auf die GaAs-Zielschicht und die darunterliegende GaAs_xP_{1-x}-Pufferschicht mit jeweils $-5.4 \cdot 10^3$ ppm und $-1.0 \cdot 10^3$ ppm. Bei fortgesetztem GaAs-Wachstum verringerte sich die Restverzerrung der beiden Schichten. Mit 400 nm GaAs-Dicke war die Restverzerrung vollständig in der Zielschicht lokalisiert und lag bei $-1.7 \cdot 10^3$ ppm. Die GaAs-Schicht überschritt

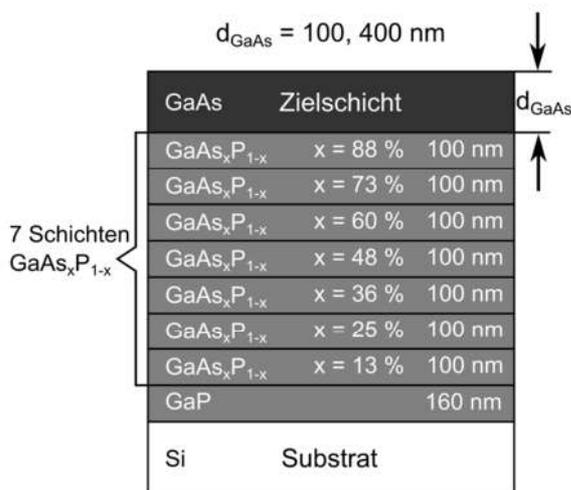


Abbildung 5.24: Schichtaufbau der GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen bei der Variation der GaAs-Zielschicht mit $d_{\text{GaAs}} = 100$ nm und 400 nm. (Proben K und E in Tabelle 5.3). Der As-Gehalt x entspricht dem der Probe E.

Tabelle 5.8: Messergebnisse aus der Charakterisierung verschiedener GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen bei der Variation der **Dicke der GaAs-Zielschicht ohne Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht**. Sonstige Parameter: 645°C, 0.94 nm/s, V/III = 5, 7 Pufferschichten á 100 nm, keine Überschussschicht. Puffer K (100 nm) und E (400 nm).

Dicke	n_{TD}	RMS	$\epsilon_{\parallel}(T_G)$	$R^*(T_G)$
Zielschicht	AFM	AFM	XRD	XRD
[nm]	[cm ⁻²]	[nm]	[10 ³ ppm]	[%]
100	$1.7 \cdot 10^8$	4.2	-5.4 ± 0.4	9 ± 9
400	$3.5 \cdot 10^8$	4.2	-1.7 ± 0.4	66 ± 13

klar ihre kritische Schichtdicke und war mit $R^*(T_G) = 66 \pm 13 \%$ bereits weitgehend relaxiert. Die Erhöhung der GaAs-Zielschichtdicke von 100 nm auf 400 nm führte laut AFM zu einer Zunahme der Fadenversetzungsdichte von $1.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ auf $3.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Dies zeigt, dass die Relaxation der GaAs-Zielschicht neben horizontal verlaufenden Gitterfehlpassungsversetzungen auch Fadenversetzungen zurücklässt. Dies erscheint plausibel, da die Relaxation der obersten GaAs-Schicht durch Versetzungshalbbringe an der Oberfläche ausgelöst werden kann. Dies sollte in künftigen Experimenten noch genauer untersucht und mit weiteren Messmethoden bestätigt werden.

Bei der Fortsetzung des Wachstums der GaAs-Zielschicht blieb die RMS-Oberflächenrauigkeit mit 4.2 nm konstant. Dies passt sehr gut zum konstanten Verlauf des Reflexionsniveaus der in-situ Reflexionsmessungen in Abschnitt 5.3.2.

Die Relaxation der GaAs-Zielschicht kann durch das zusätzliche Wachstum einer sogenannten Überschussschicht weiter erhöht werden. Solche Überschussschichten wurden bereits erfolgreich in metamorphen III-V-Dreifachsolarzellen auf Ge-Substrat eingesetzt [57]. Sie wird unterhalb der Zielschicht eingefügt und ihre Materialzusammensetzung so gewählt, dass ihre Gitterkonstante größer ist als die der Zielschicht. Durch die größere Gitterkonstante wird im Idealfall die gesamte Restverzerrung der darunterliegenden Pufferstruktur aufgenommen und ein unverspanntes Kristallwachstum bei der Zielgitterkonstante ermöglicht.

Im Falle einer GaAs_xP_{1-x}-Pufferstruktur mit GaAs-Zielschicht bietet sich der Einsatz einer Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht an. Die Zugabe von In zu GaAs erhöht die Gitterkonstante wie in Abbildung 1.3 zu sehen ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste Versuche mit einschichtigen Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschichten, einem In-Gehalt von $x \approx 4 \%$ und einer Dickenvariation mit 0, 100 und 200 nm durchgeführt. Eine Schemazeichnung des Schichtaufbaus und die dazugehörigen Ergebnisse der Charakterisierung dieser Pufferstrukturen befinden sich in Abbildung 5.25(a) und Tabelle 5.9.

Die mittlere elastische in-plane Verzerrung $\epsilon_{\parallel}(T_G)$ der 400 nm GaAs-Zielschicht bei Wachstumstemperatur wurde mittels XRD bestimmt. Es ergab sich der in Abbildung 5.25(b) gezeigte Verlauf in Abhängigkeit von der Dicke der Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht. Ohne Überschussschicht war die tensile Restverzerrung der

GaAs-Zielschicht mit $-1.7 \cdot 10^3$ ppm am größten. Durch das Einfügen einer 100 nm bzw. 200 nm dicken Ga_{1-x}In_xAs-Überschusschicht verringerte sich die Verzerrung auf $-0.7 \cdot 10^3$ ppm bzw. $-0.3 \cdot 10^3$ ppm und näherte sich damit der angestrebten vollständigen Relaxation der GaAs-Zielschicht mit $\epsilon_{\parallel}(T_G) = 0$ an.

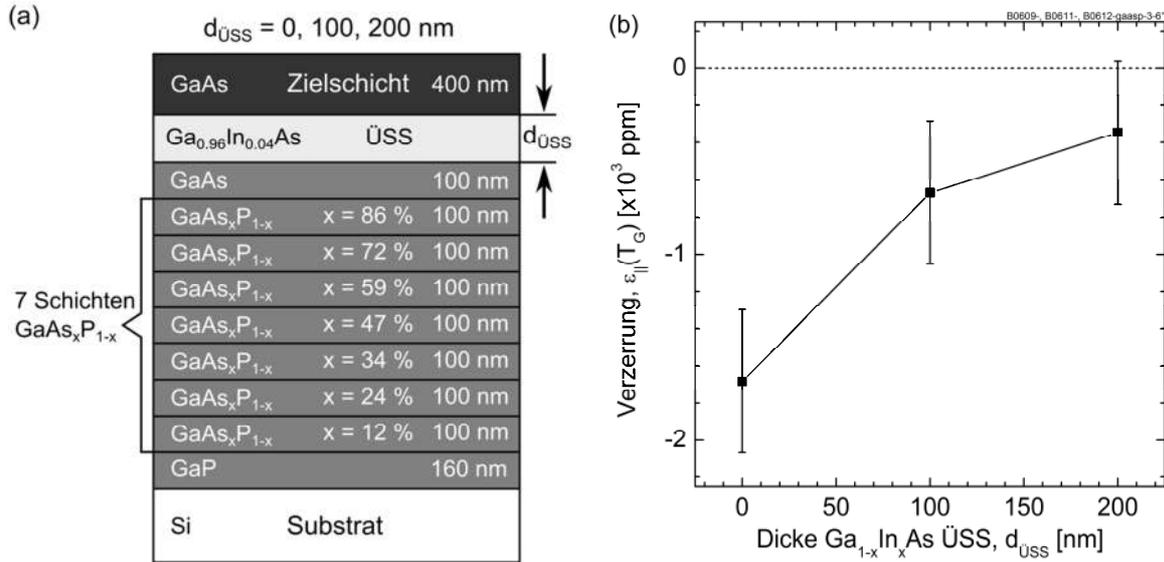


Abbildung 5.25: (a) Schichtstruktur eines GaAs_xP_{1-x}-Puffers auf Si-Substrat mit Ga_{1-x}In_xAs-Überschusschicht, die in ihrer Dicke variiert (0, 100, 200 nm). (b) Mittlere elastische in-plane Verzerrung $\epsilon_{\parallel}(T_G)$ der 400 nm dicken GaAs-Zielschicht eines metamorphen GaAs_xP_{1-x}-Puffers auf Si-Substrat bei 645°C Wachstumstemperatur (Proben E, A und J).

Tabelle 5.9: Messergebnisse aus der Charakterisierung verschiedener GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen bei der Variation der **Dicke der Ga_{1-x}In_xAs-Überschusschicht (~4 % In)**. Sonstige Parameter: 645°C, 0.94 nm/s, V/III = 5, 7 Pufferschichten á 180 nm, 400 nm GaAs-Zielschicht. Puffer E (0 nm), A (100 nm) und J (200 nm).

Dicke ÜSS	n_{TD}	RMS	$\epsilon_{\parallel}(T_G)$, XRD		PL
			GaAs- Zielschicht	Ga _{1-x} In _x As- ÜSS	
[nm]	[cm ⁻²]	[nm]	[10 ³ ppm]	[10 ³ ppm]	[%]
0	$3.5 \cdot 10^8$	4.2	-1.7 ± 0.4	n/v	37 ± 5
100	$1.7 \cdot 10^8$	3.7	-0.7 ± 0.4	-2.4 ± 0.4	44 ± 3
200	$1.4 \cdot 10^8$	3.5	-0.3 ± 0.4	-2.3 ± 0.4	38 ± 4

Bei der Betrachtung der Ergebnisse zur Relaxation sei zu berücksichtigen, dass bei den hier vorgestellten Strukturen ein Großteil der Relaxation auch in der 400 nm dicken GaAs-Zielschicht stattfand (siehe auch Tabelle 5.8). Für das Wachstum künftiger Pufferstrukturen mit Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht sollte die Dicke der GaAs-Zielschicht unterhalb der kritischen Schichtdicke gewählt werden. Auf diese Weise kann die Dicke und Zusammensetzung der Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht so eingestellt werden, dass bereits dünne GaAs-Zielschichten unterhalb der kritischen Schichtdicke verspannungsfrei abgeschieden werden können. Hierzu sollte die in-plane Gitterkonstante der Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht der relaxierten Gitterkonstante der GaAs-Zielschicht entsprechen. In diesem Fall kann GaAs unverspannt auf die Überschussschicht abgeschieden werden. Abhängig von der zu kompensierenden Verzerrung durch eine Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht sollte auch über mehrschichtige Überschussschichten unter Berücksichtigung der kritischen Schichtdicken von Ga_{1-x}In_xAs auf GaAs nachgedacht werden. Auf diese Weise werden die Überschussschichten rein elastisch verzerrt und relaxieren nicht schon vor Beginn des GaAs-Zielschichtwachstums durch Versetzungsbildung, was andernfalls das Risiko höherer Fadenversetzungsdichten birgt.

Wie man anhand der Ergebnisse in Tabelle 5.9 erkennen kann, führte der Einbau einer 100 nm bzw. 200 nm dicken Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht zu einer Reduzierung der Fadenversetzungsdichte von $3.5 \cdot 10^8$ auf $1.7 \cdot 10^8$ bzw. $1.4 \cdot 10^8$ cm⁻². Auch die Oberflächenrauigkeit der GaAs-Zielschicht nahm geringfügig von 4.2 nm über 3.7 nm auf 3.5 nm ab. Die PL-Intensität der AlGaInP/GaInP/GaInP-Doppelheterostruktur, die auf den drei Pufferstrukturen abgeschieden wurde, blieb dagegen im Rahmen ihres Messfehlers relativ konstant bei etwa 40 % der Referenz.

Insgesamt bestätigen die Versuche, dass bei der Entwicklung von GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen eine vollständige Relaxation der GaAs-Zielschicht durch das Einfügen einer Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht möglich ist. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Anwendung einer Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschicht und der Kristalleigenschaften GaAs-Zielschicht ließ sich abgesehen von der Relaxation noch nicht endgültig herstellen. Hierzu wird in Zukunft die Auslegung der Ga_{1-x}In_xAs-Überschussschichten mit GaAs-Zielschichten unterhalb der kritischen Schichtdicke und gegebenenfalls die Verwendung mehrschichtiger Überschussschichten sinnvoll sein.

6 III-V-Solarzellen auf Si

Dieses Kapitel stellt die Ergebnisse der Herstellung von III-V-Solarzellen aus GaAs und $Ga_{0.50}In_{0.50}P/GaAs$ auf Si-Substrat mit metamorphen $GaAs_xP_{1-x}$ -Pufferstrukturen vor. GaAs-Einfachsolarzellen auf Si-Substraten erreichten bis zu 12.8 % Wirkungsgrad bei einfacher Sonnenkonzentration mit 1000 W/m^2 eingestrahelter Leistung und bis zu 14.8 % bei 46-facher Sonnenkonzentration. $Ga_{0.50}In_{0.50}P/GaAs$ -Zweifachsolarzellen wurden mit bis zu 16.4 % Wirkungsgrad gemessen. In beiden Fällen zeigte sich eine reduzierte Leistung gegenüber dem Wachstum auf GaAs-Referenzsubstraten. Dies ließ sich auf eine geringe Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger aufgrund einer zu hohen Versetzungsdichte in den aktiven Schichten der Solarzellen zurückführen.

6.1 GaAs-Einfachsolarzellen auf Si

Die Entwicklung von GaAs-Solarzellen auf Si-Substrat ist schon seit über zwei Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. GaAs-Solarzellen, die mittels MOVPE direkt, d.h. ohne metamorphen Puffer, auf das Si-Substrat abgeschieden wurden, erreichten in den 80er Jahren Wirkungsgrade zwischen 14.5 % und 18 % unter dem AM1.5g-Spektrum [15, 116]. Metamorphe $Si_{1-x}Ge_x$ -Pufferstrukturen, die mit chemischer Gasphasenabscheidung im Ultrahochvakuum hergestellt wurden, stellen einen alternativen Übergang in der Gitterkonstante von Si zu Ge (bzw. GaAs) dar. Mit ihnen wurden in Ge vergleichsweise niedrige Durchstoßversetzungsdichten im Bereich von wenigen 10^6 cm^{-2} erreicht, die über die Ätzgrubendichte an der Oberfläche bestimmt wurden [26]. Diese geringen Versetzungsdichten wurden jedoch nur in Verbindung mit einem zusätzlichen Prozessschritt erzielt. Das $Si_{1-x}Ge_x$ -Pufferwachstum wird bei etwa $x = 0.5$ unterbrochen und die Oberfläche chemisch-mechanisch poliert, um die hohe Oberflächenrauigkeit zu beseitigen. Letztere resultiert aus dem gitterfehlangepassten Wachstum und führt bei einem weiteren Wachstum zu einer Erhöhung der Durchstoßversetzungsdichte [26]. Auf diesen $Si_{1-x}Ge_x$ -Pufferstrukturen wurden Anfang der 2000er Jahre GaAs-Solarzellen mittels

MOVPE abgeschieden und Wirkungsgrade bis 18.1 % unter dem AM1.5g-Spektrum gemessen [22, 117]. Vom Einsatz der in dieser Arbeit vorgestellten metamorphen $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen ist in den letzten Jahren insbesondere zur Integration von $\text{GaAs}_{0.70}\text{P}_{0.30}$ -Solarzellen auf Si-Substrat berichtet worden. Die GaP-Nukleationen, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen und $\text{GaAs}_{0.70}\text{P}_{0.30}$ -Einfachsolarzellen wurden mittels MOVPE [118] und MBE [119, 120] hergestellt. Die Bestimmung der Durchstoßversetzungsdichten erfolgte mittels electron-beam-induced current (EBIC). Sie lag in beiden Fällen im Bereich von 10^8 cm^{-2} . Der Wirkungsgrad dieser Solarzellen ist nur in der ersten Veröffentlichung [118] bestimmt worden und betrug 9.8 % unter dem AM1.5g-Spektrum. Nach dem Wissen des Autors wurde in dieser Arbeit erstmals der Weg zur Herstellung von GaAs-Einfachsolarzellen auf Si-Substrat mit vollständig MOVPE-gewachsener GaP-Nukleation und $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur für den Übergang von Si zu GaAs verfolgt.

GaAs-Einfachsolarzellen wurden im CRIUS MOVPE-Reaktor auf GaAs-Referenzsubstraten und GaAs/Si-Substraten¹⁹ mit $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur hergestellt. Die Schichtstruktur der GaAs-Solarzelle ist in Abbildung 6.1(a) gezeigt. Die (001)-Oberflächen der GaP-Nukleationsschichten auf Si und der GaAs-Substrate waren um 6° nach [111]A fehlorientiert. Die GaAs- und GaAs/Si-Substrate waren n-dotiert, so dass eine n-Basis (1500 nm, $n = 3.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) und ein p-Emitter (170 nm, $p = 1.9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) verwendet wurden. Als Rück- und Vorderseitenfeld kamen $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ (40 nm, $n \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) und $\text{Al}_{0.80}\text{Ga}_{0.20}\text{As}$ (30 nm, $p \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) zum Einsatz. Die Dotierstoffkonzentrationen und Wachstumsraten wurden zuvor in separaten Prozessen eingefahren. Die Wachstumstemperatur zur Abscheidung der Solarzelle betrug 595°C . Die rückseitige Kontaktierung des n-Si-Substrates erfolgte mit einem Ti/Pd/Ag-Metallkontakt. Auf den vorderseitigen p-GaAs-Kontaktschichten und auf der Rückseite von n-GaAs-Referenzsubstraten wurden ohmsche Kontakte auf der Basis von Pd/Zn/Pd/Au und Pd/Au/Ge verwendet. Auf der Vorderseite der Solarzellen wurden $\text{TiO}_2/\text{MgF}_2$ als Antireflexbeschichtung aufgedampft²⁰.

Die „p-auf-n“ GaAs-Solarzellen dienten im Rahmen dieser Arbeit insbesondere zur Bestimmung der Durchstoßversetzungsdichten in den aktiven Schichten der

¹⁹ Die Si-Substrate mit GaP-Nukleation, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur und GaAs-Zielschicht werden der Verständlichkeit halber in diesem Kapitel als GaAs/Si-Substrate bezeichnet.

²⁰ Die Prozessierung der GaAs-Solarzellen erfolgte im Team von Dr. Eduard Oliva (Fraunhofer ISE).

Solarzellen mit Hilfe der Leerlaufspannung V_{OC} (siehe Abschnitt 2.5.2). Für die GaAs-Solarzelle auf GaAs/Si-Substrat mit der höchsten gemessenen Leerlaufspannung von $V_{OC} = 795.2$ mV (bei einer Sonne, ohne Konzentration) wurde eine Durchstoßversetzungsdichte von $n_{TD} = 7 \cdot 10^7$ cm⁻² ermittelt. Die GaAs-Solarzelle auf GaAs/Si-Substrat wird im Folgenden beispielhaft mit der gleichen GaAs-Solarzelle auf GaAs-Referenzsubstrat verglichen. Der Schichtaufbau des verwendeten GaAs_xP_{1-x}-Puffers auf Si ist in Abbildung 6.1(b) dargestellt.

Für die Charakterisierung der GaAs-Einfachsolarzellen auf GaAs und GaAs/Si mit 1 cm² Zellfläche wurde ein Sonnensimulator mit Xenon-Lichtquelle verwendet. Zur Messung der I-V-Hellkennlinie wurde die Intensität mit einer kalibrierten Silicium Referenzsolarzelle auf 1000 W/m² entsprechend AM1.5g [121] eingestellt. Eine Korrektur der sogenannten spektralen Fehlanpassung (engl. spectral mismatch, [122, 123]) wurde nicht berücksichtigt, wodurch sich eine erhöhte Messunsicherheit für den Strom der Solarzellen ergibt, die im Bereich von 5 % liegt²¹. Zusätzlich zu den I-V-Hellkennlinien wurden I-V-Dunkelkennlinien ohne Beleuchtung der Solarzelle aufgenommen. Die I-V-Hellkennlinien und die I-V-Dunkelkennlinien sind in Abbildung 6.2(a) und (b)

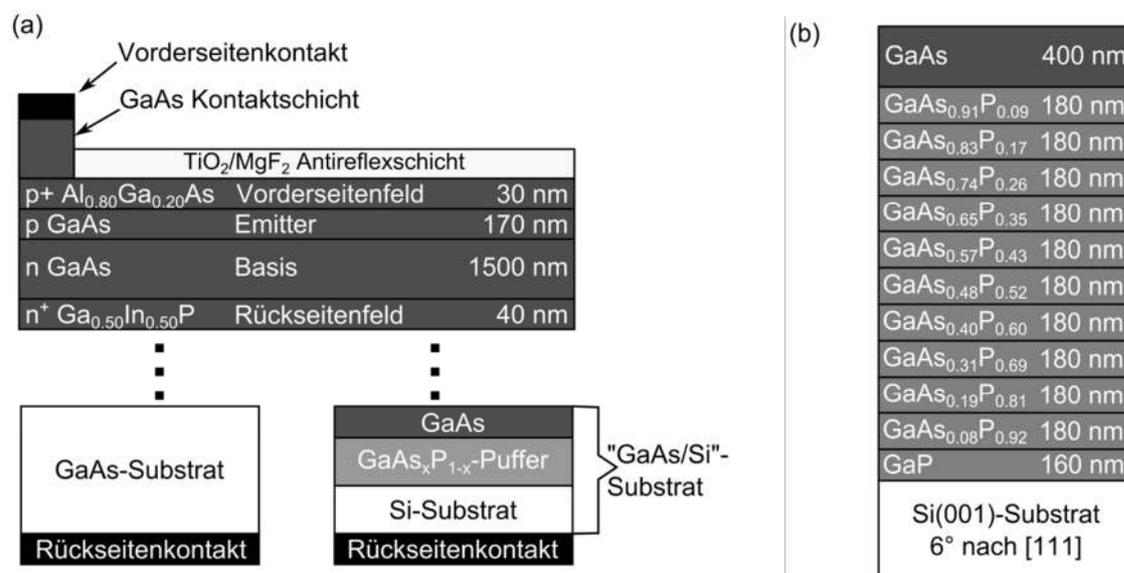


Abbildung 6.1: (a) Schichtstruktur der GaAs-Einfachsolarzelle mit n-Basis und p-Emitter, wie sie auf GaAs-Referenzsubstrat und Si-Substrat mit GaAs_xP_{1-x}-Pufferstruktur („GaAs/Si“-Substrat) hergestellt wurde. (b) Detaillierter Aufbau der GaAs_xP_{1-x}-Pufferstruktur auf Si-Substrat, auf der die nebenstehende GaAs-Einfachsolarzelle abgeschieden wurde (B0591-gaasp-1-6°).

²¹ Persönliche Kommunikation mit Gerald Siefer (Fraunhofer ISE).

dargestellt. Die Leerlaufspannung V_{OC} , die Kurzschlussstromdichte J_{SC} , der Füllfaktor FF und der Wirkungsgrad η der Solarzellen auf den beiden Substraten sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Im Gegensatz zur GaAs-Referenz mit $V_{OC} = 1038$ mV und $\eta = 23.1\%$ erreichte die GaAs-Solarzelle auf GaAs/Si-Substrat nur $V_{OC} = 795.0$ mV und $\eta = 12.8\%$. Die I-V-Dunkelkennlinie der Solarzelle auf GaAs/Si-Substrat zeigt über den gemessenen Spannungsbereich eine um etwa zwei Größenordnungen höhere Dunkelstromdichte als in der Solarzelle auf GaAs-Referenzsubstrat. Die Dunkelstromdichte $J(V)$ setzt sich im 2-Dioden-Modells zur Beschreibung von I-V-Kennlinien [74] aus den beiden Sperrstromdichten J_{01} für Band-zu-Band-Rekombination und J_{02} für Störstellenrekombination in der Raumladungszone zusammen. Sie lautet bei einer Näherung ohne Parallel- und Serienwiderstand:

$$J(V) = J_{01} \cdot \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) + J_{02} \cdot \left(e^{\frac{qV}{2k_B T}} - 1 \right) \quad (6.1)$$

Die Steigung der beiden Dunkelkennlinien verläuft bei Raumtemperatur im Spannungsbereich bis 800 mV nahezu proportional zu $(e^{qV/2k_B T} - 1)$ (Abbildung 6.2(b)). Dies deutete somit auf eine Erhöhung der Rekombination in der

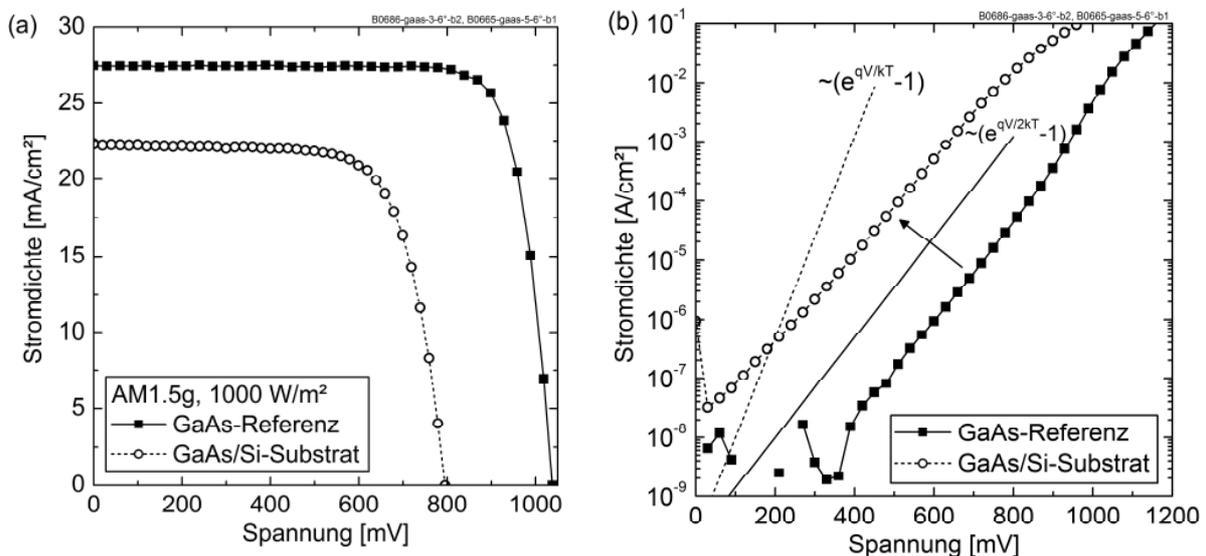


Abbildung 6.2: Vergleich der „p-auf-n“ GaAs-Einfachsolarzellen auf GaAs-Referenzsubstrat und GaAs/Si-Substrat (Abbildung 6.1(a)) anhand (a) ihrer I-V-Hellkennlinien bei einfacher Sonnenkonzentration (1000 W/m^2) und (b) ihrer I-V-Dunkelkennlinien. Die Fläche der Solarzellen betrug 1 cm^2 . Eine Zusammenfassung der I-V-Hellkennlinienparameter befindet sich in Tabelle 6.1. Die Solarzellencharakterisierung wurde von Elisabeth Schäffer (Fraunhofer ISE) durchgeführt.

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der I-V-Hellkennlinienparameter der GaAs-Einfachsolarzellen auf GaAs-Referenzsubstrat und GaAs/Si-Substrat unter einfacher Sonnenkonzentration und 1000 W/cm^2 eingestrahelter Leistung (B0665-sol-5-b1, B0686-sol-3-b2, Fläche jeweils 1 cm^2). Die dazugehörigen Messungen sind in Abbildung 6.2(a) gezeigt.

Substrat	V_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
GaAs	1038.0	27.4	81.2	23.1
GaAs/Si	795.2	22.3	71.2	12.8

Raumladungszone hin. Die erhöhte Rekombination lässt sich dabei auf die hohe Versetzungsdichte in den aktiven Schichten der Solarzelle auf GaAs/Si-Substrat zurückführen, die aus der Leerlaufspannung abgeleitet werden kann (siehe Abschnitt 2.5.2).

Die Externe Quanteneffizienz (EQE) und Reflexion der beiden Solarzellen auf GaAs- und GaAs/Si-Substrat sind in Abbildung 6.3 gezeigt. Beide Solarzellen wiesen im Wellenlängenbereich, in dem die Lichtabsorption von GaAs stattfindet, eine ähnliche Reflexion auf, so dass sich die EQEs der Solarzellen gut vergleichen ließen. Im Bereich kurzer Wellenlängen von 300 nm bis etwa 500 nm waren die EQEs der beiden Solarzellen praktisch identisch. Ab etwa 500 nm Wellenlänge nahm die EQE der Solarzelle auf GaAs/Si-Substrat im Gegensatz zur GaAs-Referenzsolarzelle stark ab.

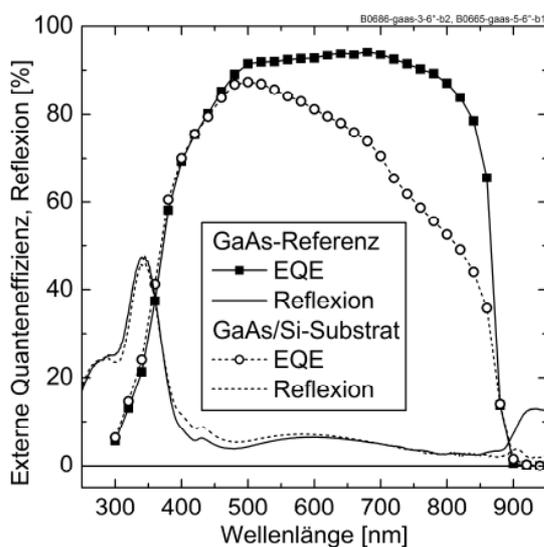


Abbildung 6.3: Externe Quanteneffizienz (EQE) und Reflexion der GaAs-Einfachsolarzelle auf GaAs-Referenzsubstrat und GaAs/Si-Substrat. Die Messung von EQE und Reflexion wurden von Elisabeth Schäffer (Fraunhofer ISE) durchgeführt.

Die Abnahme der EQE bei Wellenlängen oberhalb von 500 nm lässt sich durch eine unzureichende Lebensdauer der Löcher in der n-Basis der Solarzelle erklären. Hierzu wird die spektrale Photonenflussdichte $j_\lambda(z)$ in GaAs in Abhängigkeit von Eindringtiefe x und Wellenlänge λ abgeschätzt. Die Gleichungen, die in der folgenden Abschätzung verwendet werden, orientieren sich an den Darstellungen in [13, 74].

Die spektrale Photonenflussdichte $j_\lambda(0)$ des AM1.5g-Spektrums bei 1000 W/m^2 und der Absorptionskoeffizient von GaAs $\alpha_{\text{GaAs}}(\lambda)$ ²² im relevanten Wellenlängenbereich bis 1000 nm sind in Abbildung 6.4 gezeigt. Die spektrale Photonenflussdichte $j_\lambda(z)$ nimmt in Abhängigkeit von der Eindringtiefe x in GaAs und dem wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizient $\alpha_{\text{GaAs}}(\lambda)$ ab:

$$j_\lambda(z) = j_\lambda(0) \cdot e^{-\alpha_{\text{GaAs}}(\lambda) \cdot z} \quad (6.2)$$

Der Anteil noch nicht absorbierter Photonen $j_\lambda(z)/j_\lambda(0)$ ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Bis zu einer Tiefe von 200 nm werden fast alle Photonen mit einer Wellenlänge unter 500 nm absorbiert. Photonen mit Wellenlängen oberhalb von 500 nm werden mit zunehmender Wellenlänge weniger stark absorbiert. Ihre Absorption erfolgt daher immer tiefer in der n-Basis, so dass sich der Abstand zwischen dem Ort der Anregung der Minoritätsladungsträger und der Raumladungszone vergrößert. Ist die Diffusionslänge der

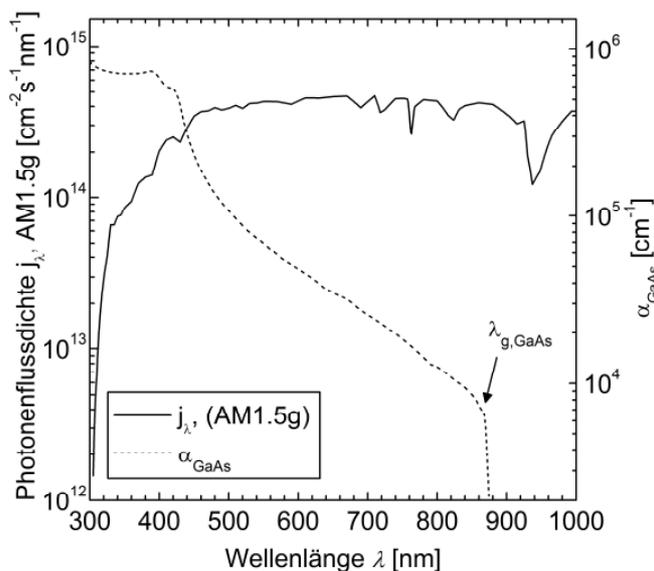


Abbildung 6.4: Spektrale Photonenflussdichte $j_\lambda(0)$ des AM1.5g-Spektrums [121] und wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient $\alpha_{\text{GaAs}}(\lambda)$ von GaAs [10]. Die Wellenlänge $\lambda_{g,\text{GaAs}} \approx 871 \text{ nm}$ ist der direkten Bandlückenenergie $E_{g,\text{GaAs}} = 1.42 \text{ eV}$ von GaAs zuzuordnen.

²² Der Absorptionskoeffizient hängt leicht von der GaAs-Dotierung ab [10]. Die Änderungen sind jedoch nur gering und die Berechnungen wurden mit dem Absorptionskoeffizienten bei der Dotierung der n-Basis durchgeführt.

Minoritätsladungsträger kleiner als die jeweilige Dicke von p-Emitter bzw. n-Basis, treten Rekombinationsverluste auf, die in einer Reduzierung der EQE resultieren.

Die Durchstoßversetzungsdichte der Solarzelle auf GaAs/Si-Substrat wurde mittels V_{OC} zu $n_{TD} = 8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ bestimmt. Die durch Fadenversetzungen resultierende Diffusionslänge L_{TD} beträgt nach Gleichung (2.49) etwa 400 nm. Dies entspricht unter Berücksichtigung der Dotierung für Elektronen bzw. Löcher in p-Emitter bzw. n-Basis einer Lebensdauer von etwa $\tau_n = 500 \text{ ps}$ bzw. $\tau_p = 290 \text{ ps}$ (23). Im 170 nm dicken p-Emitter genügt diese Diffusionslänge für eine Diffusion der Elektronen zur Raumladungszone. Selbst unter der Annahme einer vergleichsweise geringen Shockley-Read-Hall Lebensdauer in der Größenordnung von 1 ns [11] aufgrund der hohen Dotierung ist die Dicke des Emitters ausreichend. Der geringe Unterschied im Verlauf der EQEs der beiden Solarzellen auf GaAs/Si und GaAs bis etwa 500 nm Wellenlänge bestätigt, dass keine Limitierung durch die Diffusionslänge im Emitter vorliegt. Eine Diffusionslänge von $L_n = 200 \text{ nm}$ entspricht in einem Emitter mit $p = 1.9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ einer Elektronenlebensdauer τ_n unter 6 ps. Eine Shockley-Read-Hall Lebensdauer für Elektronen in p-GaAs in der Größenordnung von etwa 1 ns reicht somit für eine Diffusion der angeregten Elektronen im p-Emitter aus, um die Raumladungszone zu erreichen und zum Strom der Solarzelle beizutragen.

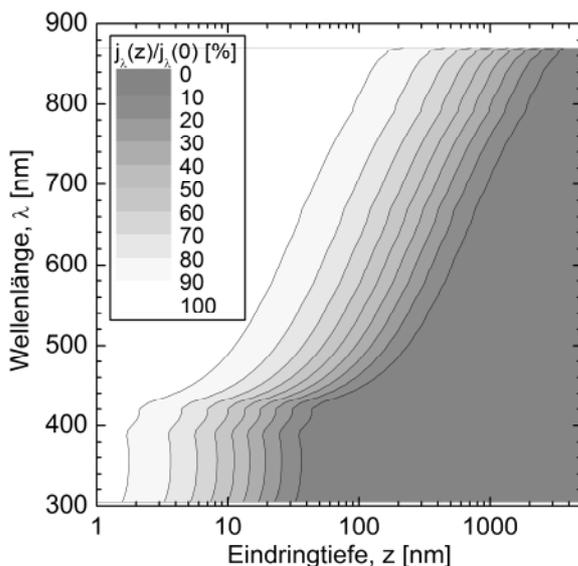


Abbildung 6.5: Anteil der spektralen Photonenflussdichte $j_\lambda(z)/j_\lambda(0)$, der nach einer Eindringtiefe z in GaAs noch nicht absorbiert wurde.

²³ Berechnung mit $L^2 = D \cdot \tau$ und $D_n = 1.232 \cdot 10^8 / (5.793 \cdot 10^5 + p^{\frac{1}{3}}) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
und $D_p = 7.347 \cdot 10^6 / (6.697 \cdot 10^5 + n^{\frac{1}{3}}) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [16]

Für eine Versetzungsdichte von $n_{TD} = 8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ wird die Diffusionslänge der Löcher in der n-Basis durch die Durchstoßversetzungen dominiert (Abbildung 2.30) und beträgt etwa 400 nm. Ein Großteil der Löcher, die durch die Absorption von Photonen größerer Wellenlängen tiefer in der 1500 nm dicken Basis generiert werden, rekombiniert daher, bevor sie die Raumladungszone erreichen. Der Abfall der EQE der Solarzelle auf GaAs/Si-Substrat im Wellenlängenbereich oberhalb von 500 nm im Gegensatz zur GaAs-Referenzzelle lässt sich deshalb auf eine zu geringe Diffusionslänge durch die hohe Versetzungsdichte zurückführen.

Zusätzlich zu den GaAs-Einfachsolarzellen mit 1 cm^2 Zellfläche für die Charakterisierung unter einfacher Sonnenkonzentration wurden auf denselben Substraten Solarzellen mit 5.47 mm^2 Zellfläche für die Charakterisierung unter konzentriertem Sonnenlicht prozessiert. Die Solarzellen unterscheiden sich dabei nur in ihrer Zellfläche durch die Prozessierung mit verschiedenen Geometrien der Vorderseitenmetallisierung. In Abbildung 6.6 sind der Füllfaktor FF und der Wirkungsgrad η der GaAs-Solarzelle auf GaAs- und GaAs/Si-Substrat in Abhängigkeit von der Konzentration C aufgetragen. Die I-V-Helllinienparameter dieser Solarzellen bei der Konzentration, bei welcher der maximale Wirkungsgrad erreicht wurde, sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Beide Solarzellen auf GaAs bzw. GaAs/Si erreichten ihren maximalen Wirkungsgrad von 22.8 % bzw. 14.8 % unterhalb von 50-facher Konzentration. Die Abnahme von Füllfaktor und Wirkungsgrad tritt bereits bei verhältnismäßig geringer Konzentration auf. Beide Solarzellen zeigen ein ähnliches Verhalten, so dass die Ursache in der Struktur der aktiven Schichten liegen muss. Dies kann auf

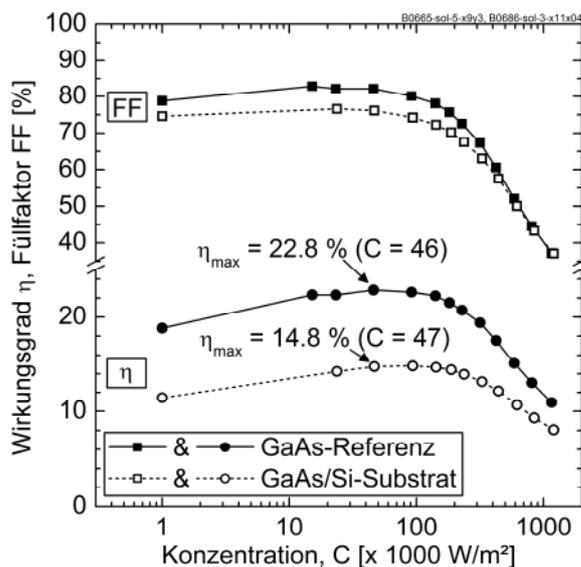


Abbildung 6.6: Vergleich der „p-auf-n“ GaAs-Einfachsolarzellen auf GaAs-Referenzsubstrat und GaAs/Si-Substrat anhand ihrer Füllfaktoren und Wirkungsgrade unter konzentriertem Sonnenlicht ($C \cdot 1000 \text{ W/m}^2$). Die Fläche der Solarzellen beträgt 5.47 mm^2 . Eine Zusammenfassung der I-V-Hellkennlinienparameter befindet sich in Tabelle 6.2. Die Solarzellencharakterisierung wurde von Andreas Bühl (Fraunhofer ISE) durchgeführt.

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der I-V-Hellkennlinienparameter der GaAs-Einfachsolarzellen auf GaAs-Referenzsubstrat und GaAs/Si-Substrat unter konzentriertem Licht ($C \cdot 1000 \text{ W/m}^2$, B0665-sol-5-x9y3, B0686-sol-3-x0y4, Fläche jeweils 5.47 mm^2). Die dazugehörigen Messungen sind in Abbildung 6.6 gezeigt.

Substrat	C	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η_{max} [%]
GaAs	46	1121.4	1141.0	82.1	22.8
GaAs/Si	47	986.2	918.6	76.1	14.8

den Schichtwiderstand im p-Emitter zurückgeführt werden. Er stellt einen Serienwiderstand beim Transport der Ladungsträger zu den Kontaktfingern der Solarzelle dar. Mit steigenden Stromdichten durch konzentriertes Licht führt er zur Zunahme von Widerstandsverlusten, so dass Füllfaktor und Wirkungsgrad der Solarzellen abnehmen. Der Schichtwiderstand betrug bei der vorliegenden Solarzelle bei einer Emitterdicke von 170 nm, einer Dotierung von $p = 1.9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und einer Löchermobilität in GaAs von $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [10] etwa $1900 \text{ } \Omega/\text{Quadrat}$. Er war damit deutlich höher als bei üblicherweise n-dotierten GaAs-Emittern. Letztere haben aufgrund einer höheren Elektronenmobilität einen geringeren Schichtwiderstand, der bei gleicher Emitterdicke unterhalb von $200 \text{ } \Omega/\text{Quadrat}$ liegt [11].

Auf eine Schwierigkeit beim Wachstum GaAs-basierter Solarzellen auf Si soll hier noch hingewiesen werden. Die III-V-Halbleiter haben einen etwa zweimal so großen thermischen Ausdehnungskoeffizient wie Si (siehe auch Abschnitt 2.3.3). In GaAs-Schichten auf Si-Substrat mit Dicken oberhalb einiger Mikrometer können daher thermisch induzierte Spannungen beim Abkühlvorgang von Prozess- zu Raumtemperatur auftreten, die zu Mikrorissen führen können [124, 125]. Solche Risse wurden bei den in dieser Arbeit hergestellten III-V-Solarzellen auf Si nicht beobachtet. Selbst GaAs-Schichten mit $5 \text{ } \mu\text{m}$ Dicke – die für Einfach- und Zweifachsolarzellen ausreichend ist – wurden ohne Anzeichen von Rissbildung hergestellt [29]. Möglicherweise werden die thermisch induzierten Spannungen in den defektreichen $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferschichten aufgenommen und verhindern so eine Rissbildung.

Zusammenfassend ist der in dieser Arbeit erreichte Wirkungsgrad von 14.8 % für eine GaAs-Solarzelle auf Si-Substrat nach Kenntnis des Autors der derzeit höchste Wirkungsgrad einer GaAs-Einfachsolarzelle auf Si-Substrat mit $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur. Die verringerte Leistung im Gegensatz zur GaAs-Referenzsolarzelle ließ sich auf eine hohe Fadenversetzungsdichte im Bereich von 10^7 cm^{-2} in den aktiven Schichten der Solarzelle zurückführen. Dieses Ergebnis bestätigt die essentielle Bedeutung der Reduzierung der Versetzungsdichte in den Solarzellenschichten durch eine effizientere Begrenzung der Versetzungen auf die metamorphen Pufferschichten, die für eine Weiterentwicklung der III-V-Solarzellen auf Si-Substrat notwendig ist.

6.2 GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle auf Si

Den höchsten bisher berichteten Wirkungsgrad von knapp 21 % einer mit Kristallwachstum hergestellten Zweifachsolarzelle auf Si-Substrat erreichte eine Kombination aus AlGaAs/Si mit aktiver Si-Unterzelle [18]. Der Übergang in der Gitterkonstante von Si zu derjenigen von AlGaAs, das praktisch die gleiche Gitterkonstante wie GaAs hat, erfolgte bei dieser Solarzelle direkt ohne die Verwendung eines metamorphen Puffers. Abgesehen von einem direkten Übergang von Si zu GaAs kamen beim Wachstum von III-V-Zweifachsolarzellen auf Si-Substrat insbesondere metamorphe Pufferstrukturen aus $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ und $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ zum Einsatz. Derzeit am erfolgreichsten sind metamorphe $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Pufferstrukturen, die mit Chemischer Gasphasenabscheidung im Ultrahochvakuum hergestellt wurden und Versetzungsdichten im Bereich von 10^6 cm^{-3} erreichten [26]. Auf diesen Pufferstrukturen wurden in [25] mittels Molekularstrahlepitaxie GaInP/GaAs-Zweifachsolarzellen hergestellt, die bis zu 18.6 % Wirkungsgrad unter dem AM1.5g-Spektrum erreichten. Auch metamorphe $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen wurden bereits für die Herstellung einer $\text{GaAs}_{0.70}\text{P}_{0.30}$ /Si-Zweifachsolarzelle mittels MOVPE verwendet [126]. Für diese Solarzelle wurde ein Wirkungsgrad von 9.2 % unter dem AM0-Spektrum gemessen. Wie auch schon bei der Herstellung von GaAs-Einfachsolarzellen auf Si-Substrat (Abschnitt 6.1) sind dem Autor dieser Arbeit keine $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ /GaAs-Zweifachsolarzellen auf Si-Substrat bekannt, die unter Verwendung einer $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur und vollständig mittels MOVPE hergestellt wurden.

Der Schichtaufbau der $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Zweifachsolarzelle auf Si-Substrat, die in dieser Arbeit hergestellt wurde, ist in Abbildung 6.7(a) dargestellt. Sie bestand aus einer GaAs-Untierzelle und $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ -Oberzelle mit „n-auf-p“-Polarität. Die beiden Teilzellen waren mit einer Tunnelodiode (#2) elektrisch verbunden. Die Solarzellenstruktur wurde auf einem GaAs/Si-Substrat und einem GaAs-Referenzsubstrat hergestellt. Das GaAs/Si-Substrat entsprach einer $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur mit 7 Pufferschichten á 180 nm Dicke und einer 100 nm $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht (Abbildung 6.7(b)) und wurde im CRIUS-Reaktor hergestellt. Sowohl das Si-Substrat, als auch die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur waren n-dotiert. Daher wurde eine weitere Tunnelodiode (#1) zwischen der GaAs-Zielschicht der Pufferstruktur und der $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Solarzelle eingefügt. Das GaAs-Referenzsubstrat war ebenfalls n-dotiert, damit dieselbe Solarzellenstruktur im gleichen Prozess abgeschieden werden konnte. Die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur auf Si wurde – wie bisher beschrieben – im CRIUS-Reaktor hergestellt. Anschließend wurde sie für die Epitaxie der

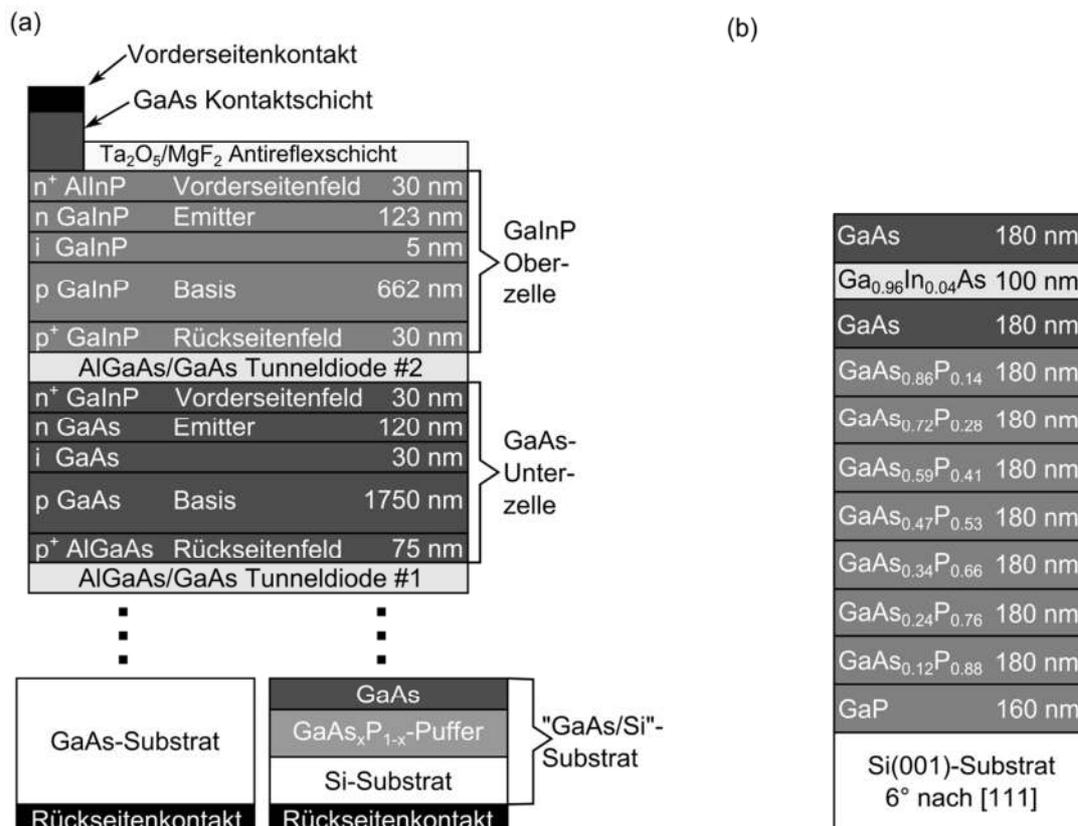


Abbildung 6.7: (a) Schichtaufbau der $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Zweifachsolarzelle, die auf GaAs-Referenzsubstrat und einem GaAs/Si-Substrat abgeschieden wurde. (b) Schichtstruktur des GaAs/Si-Substrates mit $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur, auf dem nebenstehende Zweifachsolarzelle abgeschieden wurde (B0632-gaasp-2-6°).

Ga_{0.50}In_{0.50}P/GaAs-Solarzelle in einen AIXTRON AIX2800-G4 MOVPE-Reaktor transferiert, in dem der Wachstumsprozess dieser Solarzellenstruktur bereits eingefahren war²⁴.

Die I-V-Hellkennlinien beider Solarzellenstrukturen auf GaAs-Referenzsubstrat und GaAs/Si-Substrat wurden mit einem Mehrfach-Sonnensimulator kalibriert gemessen. Dabei wurde eine Spektralkorrektur durchgeführt und die spektralen Bedingungen entsprechend AM1.5g (1000 W/m²) angepasst [127]. Die Kennlinien sind in Abbildung 6.8(a) dargestellt und die dazugehörigen Hellkennlinienparameter sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die Ga_{0.50}In_{0.50}P/GaAs-Solarzelle auf Si-Substrat zeigte eine reduzierte Leistung im Vergleich zum Wachstum auf dem GaAs-Referenzsubstrat. Dies spiegelte sich in allen Kennlinienparametern der Solarzelle wider. Der Wirkungsgrad η der Solarzelle auf GaAs/Si-Substrat betrug dabei 16.4 % im Vergleich zur Referenzsolarzelle mit 27.1 %.

In Abbildung 6.8(b) sind die EQEs von Ga_{0.50}In_{0.50}P-Oberzelle und GaAs-Unterzelle auf den beiden Substraten gegenübergestellt. Die zusätzlich aufgetragene Reflexion der beiden Solarzellen zeigte bis zur Bandlücke von GaAs einen analogen Verlauf, so dass sich die EQEs der beiden Solarzellen gut miteinander vergleichen ließen. Die GaAs-Unterzelle zeigte – wie schon bei der GaAs-Einfachsolarzelle (Abschnitt 6.1) – eine mit zunehmender Wellenlänge stark abnehmende EQE aufgrund einer erhöhten Versetzungsdichte. Die Ga_{0.50}In_{0.50}P-Oberzelle auf GaAs/Si-Substrat weist hingegen einen nahezu identischen Verlauf der EQE auf, die im Vergleich zur Referenz nur geringfügig abfiel. Die Stromdichte der Oberzelle auf GaAs/Si nimmt im Vergleich zur Referenz bei der Berechnung aus der EQE mit dem AM1.5g-Spektrum (Tabelle 6.4) von 13.5 mA/cm² auf 13.0 mA/cm² ab. Die Stromdichten in der GaAs-Unterzelle ergeben sich auf GaAs- bzw. GaAs/Si-Substrat zu 13.1 mA/cm² bzw. 10.4 mA/cm². Während die Teilzellen der Referenz auf GaAs fast stromangepasst sind, wird die Zweifachsolarzelle auf GaAs/Si durch eine 2.6 mA/cm² geringere Stromdichte der GaAs-Unterzelle limitiert. Dies äußert sich in der stark reduzierten EQE der GaAs-Unterzelle und führt zu einer Reduzierung der Kurzschlussstromdichte der

²⁴ Die Konzipierung der Schichtstruktur und das Wachstum der Ga_{0.50}In_{0.50}P/GaAs-Solarzelle wurde in Zusammenarbeit mit Stephanie Essig und Matthias Grave (Fraunhofer ISE) durchgeführt.

Zweifachsolarzelle von 13.2 mA/cm^2 auf 11.2 mA/cm^2 . Aus der EQE der GaAs/Si-Zelle wäre eine Kurzschlussstromdichte von 10.4 mA/cm^2 (J_{SC} der GaAs-Unterzelle) zu erwarten. Bei der Hellkennlinie operiert die strombegrenzende Oberzelle im Kurzschluss der Zweifachsolarzelle jedoch bei einer negativen Spannung. Dies liegt daran, dass die Oberzellen einen Überschussstrom aufweist und daher bei Strombegrenzung durch die Unterzelle bei einer Spannung nahe

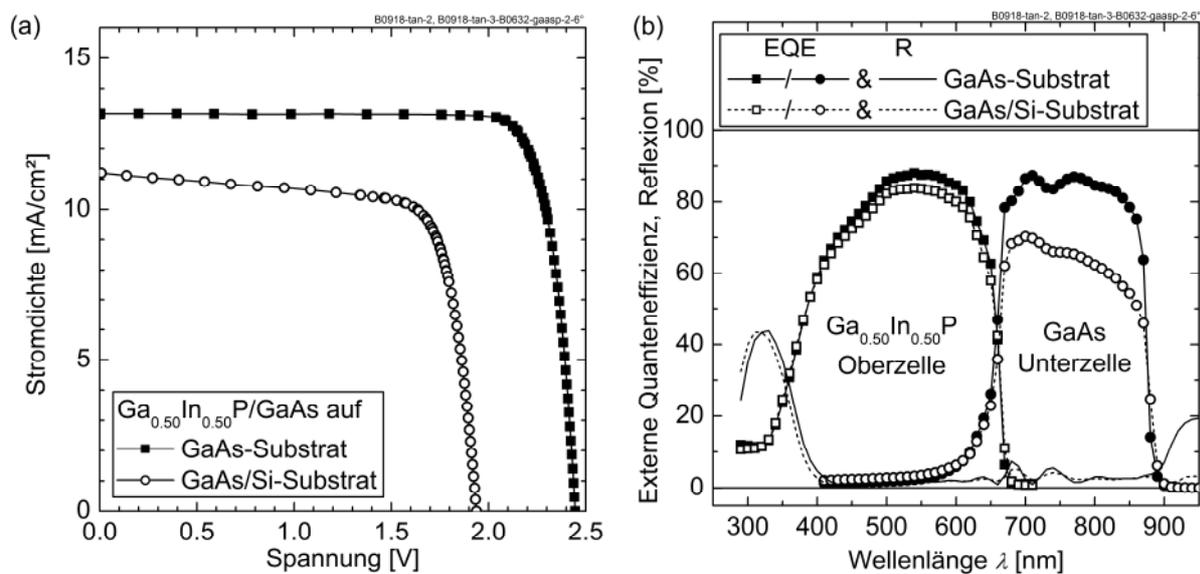


Abbildung 6.8: (a) I - V -Hellkennlinien der $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Zweifachsolarzellen auf GaAs -Referenzsubstrat und GaAs/Si -Substrat bei einfacher Sonnenkonzentration (1000 W/m^2). Die Hellkennlinienparameter befinden sich in Tabelle 6.3. (b) Externe Quanteneffizienz (EQE) von $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ -Oberzelle und GaAs -Unterzelle auf GaAs -Referenzsubstrat und GaAs/Si -Substrat. Der Graph enthält außerdem die Reflexion an der Solarzellenoberfläche. Die Fläche der Solarzellen beträgt 4 cm^2 . Messung der I - V -Kennlinien: Elvira Fehrenbacher (Fraunhofer ISE), Messung der EQE: Tobias Gandy (Fraunhofer ISE), Messung der Reflexion: Vera Klinger (Fraunhofer ISE).

Tabelle 6.3: Hellkennlinienparameter der 4 cm^2 $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Zweifachsolarzellen auf GaAs - und GaAs/Si -Substrat bei der Messung mit 1000 W/m^2 eingestrahelter Lichtleistung in einem Dreiquellen-Sonnensimulator. Die dazugehörigen I - V -Kennlinien sind in Abbildung 6.8(a) gezeigt.

Substrat	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [%]	η [%]
GaAs	13.2	2.45	84.2	27.1
GaAs/Si	11.2	1.94	75.3	16.4

ihrer Leerlaufspannung operiert. Da die Unterzelle jedoch einen verhältnismäßig niedrigen Parallelwiderstand aufweist – erkennbar am linearen Abfall der I-V-Hellkennlinie zwischen 0 V und 1.5 V – nimmt ihr Strom unter negativer Spannung zu. Sowohl der reduzierte Parallelwiderstand, als auch die reduzierte EQE der GaAs-Unterzelle bei großen Wellenlängen deuten wieder auf eine hohe Versetzungsdichte in den aktiven Solarzellenschichten hin.

Die hier vorgestellte Zweifachsolarzelle ist nach dem Wissen des Autors die erste $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Zweifachsolarzelle auf Si-Substrat, die inklusive GaP-Nukleation und $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur vollständig mittels MOVPE hergestellt wurde. Ein erster Optimierungsansatz zur Erhöhung des Wirkungsgrades könnte die Wahl einer dünneren GaAs-Basis sein. Insgesamt wird die wichtigste Maßnahme zur Verbesserung der Solarzellenleistung – wie auch schon bei der GaAs-Einfachsolarzelle im vorherigen Abschnitt – eine weitere Optimierung der Pufferstruktur mit geringer Fadenversetzungsdichte in der GaAs-Zielschicht sein.

Tabelle 6.4: Kurzschlussstromdichten von $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ -Oberzelle und GaAs-Unterzelle berechnet aus der Externen Quanteneffizienz (Abbildung 6.8(b)) mit dem AM1.5g-Spektrum. Berechnung: Stephanie Essig (Fraunhofer ISE).

Substrat	Stromdichte	
	$\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ -Oberzelle	GaAs-Unterzelle
GaAs	13.5 mA/cm ²	13.1 mA/cm ²
GaAs/Si	13.0 mA/cm ²	10.4 mA/cm ²

7 Zusammenfassung und Ausblick

Silicium ist als kostengünstiges und nahezu unbegrenzt verfügbares Substratmaterial mit hoher Kristallqualität eine äußerst interessante Wachstumsgrundlage für III-V-Halbleiter. Die Epitaxie von III-V-Halbleiterschichten auf Si bringt jedoch grundlegende Herausforderungen mit sich. Erstens können beim Übergang vom einatomigen Si zum (mindestens) zweiatomigen III-V-Halbleiter unerwünschte Defekte wie Antiphasengrenzen entstehen. Zweitens hat die Mehrzahl der III-V-Halbleiter eine deutlich größere Gitterkonstante als Si, wie beispielsweise GaAs mit 4.1 % Gitterkonstantendifferenz. Diese führt bei der Epitaxie zu einer Verzerrungen des Kristallgitters, bei deren Relaxation es zur Ausbildung von Fadenversetzungen kommen kann, die sich in den III-V-Schichten ausbreiten. Sowohl Antiphasengrenzen, als auch Versetzungen sind Kristalldefekte, die in den photoaktiven Schichten von III-V-Solarzellen als Rekombinationszentren wirken. Sie führen zu einer Reduzierung der Diffusionslänge von Minoritätsladungsträgern und beeinträchtigen so die Leistung einer Solarzelle. Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung eines epitaktischen Übergangs zwischen Si und GaAs ohne Antiphasengrenzen und mit geringer Fadenversetzungsdichte. Solche GaAs/Si-Proben wurden dann im weiteren Verlauf der Arbeit für die Herstellung von GaAs-basierenden Einfach- und Zweifachsolarzellen genutzt. Dabei wurde erstmals eine $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Solarzelle mit zwei aktiven pn-Übergängen auf Si in Kombination mit einem Gitterkonstantenübergang im $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Materialsystem erfolgreich realisiert. Sie erreichte dabei einen Wirkungsgrad von 16.4 % bei einer Beleuchtung mit dem AM1.5g-Spektrum.

Die Halbleiterstrukturen wurden auf einer für die III-V-Epitaxie auf Silicium ausgelegten Anlage zur Metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) hergestellt, welche im Rahmen dieser Dissertation am Fraunhofer ISE aufgebaut wurde. Diese Maschine erlaubt es Substrate mit einem Durchmesser von bis zu 300 mm zu epitaxieren und bietet Eigenschaften, die für eine erfolgreiche Prozessentwicklung von III-V-Halbleitern auf Si erforderlich sind. Zunächst können mit dieser Maschine Prozesstemperaturen über 1100°C erreicht werden. Solch hohe Temperaturen werden für die Präparation der Si-Oberfläche benötigt,

um eine Deoxidation und kontrollierte Ausbildung von Doppelstufen an der Si-Oberfläche durchzuführen. In dieser Prozessphase sind die Si-Oberflächenatome nicht abgesättigt. Beim Abkühlvorgang zur GaP-Nukleationstemperatur sind sie daher sehr bindungsfreudig für den unerwünschten Einbau von Fremdatomen auf der Si-Oberfläche, so dass es zu Kristalldefekten in den Nukleationsschichten kommen kann. Zu diesen Fremdatomen zählen III-V-Elemente aus vorhergehenden Prozessen, die als parasitäre Abscheidungen in der Reaktorkammer bleiben. Ein weiteres Merkmal des MOVPE-Reaktors – neben den hohen Temperaturen – ist sein sogenannter „Close Coupled Showerhead“, bei dem die Prozessgase nur wenige Millimeter über den Substraten durch 15 000 Löcher gleichmäßig eingeleitet werden. Dieses Konzept minimiert eine gegenseitige Beeinflussung von Si und III-V-Halbleitern beim Wachstum im selben Reaktor. Durch die Geometrie des Showerhead Reaktors wird der Kontakt mit den Reaktorwänden und dadurch die Querkontamination drastisch reduziert, so dass eine defektfreie Nukleation auf Si begünstigt wird.

Die Abscheidung der III-V-Schichten auf Silicium in diesem Reaktor erfolgte in einem mehrstufigen Prozess. Hierzu wurde zunächst die Oxidschicht von der Si-Oberfläche desorbiert und mit einer dünnen Si-Schicht epitaktisch überwachsen, um mögliche Verunreinigungen zu überdecken. Die Si-Oberfläche wurde dann bei hohen Temperaturen bis 1100°C für die Ausbildung von Doppelstufen getempert. Anschließend fand eine Abkühlung auf niedrigere Temperatur unter 500°C statt, bei der die Nukleation der III-V-Halbleiter durchgeführt wurde. Für den Übergang vom einatomigen Halbleiter Si zu zweiatomigen III-V-Schichten wurde GaP gewählt, das nahezu gitterangepasst zu Si ist und sich daher besonders gut als Nukleationsschicht eignet.

Ausgehend von Arbeiten am Helmholtz-Zentrum Berlin und an der Philipps-Universität Marburg auf nahezu exakt orientierten Si-Substraten, wurden die Prozesse auf dem neuen MOVPE-Reaktor am Fraunhofer ISE eingefahren. Dabei wurde direkt auf Si(001)-Substraten mit einer Fehlorientierung von 2° bzw. 6° nach [111] gearbeitet, um kompatibel mit der Herstellung von III-V-Mehrfachsolarzellen zu sein. Es hat sich herausgestellt, dass die Präparation der Si-Stufenkonfiguration auf den fehlorientierten Substraten eine grundlegende Überarbeitung der Prozessparameter für die Nukleation bedurfte. Eine entsprechende Anpassung – insbesondere des Abkühlvorgangs vom Tempern bei

hoher zur Nukleation bei niedriger Temperatur – wurde im Rahmen dieser Dissertation gemeinsam mit den oben genannten Arbeitsgruppen erarbeitet.

Die GaP-Nukleation auf den doppelgestuften Si-Oberflächen erfolgte bei niedrigen Temperaturen von 450°C durch das abwechselnde Einleiten von Triethylgallium (TEGa) und Tertiärbutylphosphin (TBP) in kurzen Pulsen. Bei der niedrigen Temperatur haben die Zerlegungsprodukte der Quellenmoleküle eine geringe Beweglichkeit an der Wachstumsoberfläche. So werden sie bei Erreichen der Oberfläche direkt in den Kristall eingebaut und ein zweidimensionaler Wachstumsmodus ermöglicht die Abscheidung dünner, planar geschlossener Schichten. Es hat sich herausgestellt, dass die Menge an TEGa in jedem Puls sehr genau eingestellt werden muss, um morphologische Störungen und Antiphasengrenzen in den GaP Schichten zu vermeiden. Mit Hilfe der Röntgenreflektometrie konnte die Dicke von Nukleationsschichten mit wenigen Atomlagen bestimmt und so die Menge an TEGa exakt eingestellt werden. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde nachgewiesen, dass die GaP-Schichten nach diesen Anpassungen frei von Antiphasengrenzen waren und somit eindomänige GaP-Oberflächen erzielt wurden. In Abbildung 7.1(a) und (b) sind GaP-Nukleationsschichten vor und nach der Optimierung des Nukleationsprozesses gezeigt. Im (002)-Beugungsreflex erscheinen die Ga- bzw. P-polaren Antiphasendomänen dunkel bzw. hell und können so eindeutig zugeordnet werden. Die ersten Nukleationsschichten waren noch von einer hohen Dichte an Antiphasengrenzen geprägt, die sich bis an die GaP-Oberfläche fortsetzten. Nach der Optimierung waren hingegen keine Antiphasen mehr zu erkennen. Dies wurde mit AFM-Aufnahmen an $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Ausschnitten an den GaP-Oberflächen bestätigt. Die Abwesenheit von Antiphasengrenzen wurde zusätzlich mit Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS) an den GaP Nukleationsschichten nachgewiesen. Hierbei erhält man charakteristische Spektren in Abhängigkeit von der Orientierung und Verteilung von P-Dimeren auf der GaP-Oberfläche. Mit einer während dieser Arbeit entwickelten Methode wurde durch den Vergleich mit dem Referenzspektrum eines GaP-Substrates gezeigt, dass die hergestellten GaP-Schichten Ga-polar und somit die Wachstumsoberfläche in Richtung [111] „A“ fehlorientiert war.

Auf den GaP-Nukleationsschichten wurden metamorphe Pufferstrukturen entwickelt. Diese Puffer bestehen aus mehreren Schichten, deren Kristallzusammensetzung sich sukzessive von der GaP- zur GaAs-Gitterkonstante

ändert. Sie zeichnen sich durch eine vollständige Relaxation der zuletzt gewachsenen GaAs-Zielschicht aus, bei der das Kristallgitter seine natürliche Gitterkonstante annimmt. Dies ist für die Fortsetzung eines unverspannten Kristallwachstums wichtig, weil eine Restverzerrung des Kristallgitters zur Relaxation und damit Ausbildung von Fadenversetzungen führen kann. Dabei ist der Verzerrungszustand der letzten Schicht bei Wachstumstemperatur relevant. Die Messungen können aber nur bei Raumtemperatur mittels hochauflösender Röntgenbeugung durchgeführt werden, so dass die Verzerrungswerte nicht denjenigen bei Wachstumstemperatur entsprechen. Insbesondere im Fall der Herstellung von III-V-Halbleitern auf Si haben die III-V-Materialien einen etwa doppelt so großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie Si. Dies führt zu einer unterschiedlich starken Kontraktion des Kristallgitters bei der Abkühlung auf Raumtemperatur, so dass sich der Verzerrungszustand beim Abkühlvorgang stark verändert. In dieser Arbeit wurde daher eine Methode hergeleitet, mit der sich die Gitterparameter – und damit der Verzerrungszustand – von III-V-Materialien auf Si bei Wachstumstemperatur bestimmen lassen. Abbildung 7.1(c) zeigt beispielhaft die Verzerrung ϵ_{\parallel} des Kristallgitters senkrecht zur Wachstumsrichtung eines $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers auf Si. Bei der Raumtemperaturmessung T_0 wurde eine große tensile Verzerrung der Pufferschichten mit $x < 80\%$ beobachtet. Dieses Ergebnis ist unphysikalisch, weil das Kristallwachstum auf einem Substrat mit kleinerer Gitterkonstante nur zu pseudomorphen oder kompressiv verzerrten Schichten führen kann. Die Anwendung der Methode auf die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit der Annahme, dass tieferliegende Pufferschichten durch die darüber epitaxierten Schichten vollständig relaxieren und bei Wachstumstemperatur T_G keine Verzerrung ($\epsilon_{\parallel} = 0$) mehr aufweisen (Abbildung 7.1(c)). Der Graph zeigt auch, dass sich ohne die Temperaturkorrektur fälschlicherweise eine vollständige Relaxation der GaAs-Zielschicht ableiten lässt, obwohl diese mit über 2000 ppm eine deutlich erkennbare kompressive Restverzerrung aufweist. Die Bestimmung des Verzerrungszustandes bei Wachstumstemperatur war eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis des Relaxationsverhaltens der metamorphen Puffer. Diese Methode wurde unter anderem verwendet, um die Relaxation einzelner Pufferschichten im Verlauf des $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Wachstums zu untersuchen.

Zur Herstellung metamorpher Puffer auf der Grundlage von GaP-Nukleationen auf Si für den Übergang zu GaAs eignen sich die $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ - und $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Materialsysteme. Als besonders vielversprechend haben sich dabei Puffer aus $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ herausgestellt. Dabei spielen neben der vollständigen Relaxation auch eine geringe Oberflächenrauigkeit und Fadenversetzungsdichte in der GaAs-Zielschicht der Puffer eine entscheidende Rolle. Oberhalb von 10^6 Versetzungen pro cm^{-2} führen diese nämlich zu einer Limitierung der Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge in einer III-V-Solarzelle. Wachstums- und Schichtstrukturparameter der Puffer haben dabei einen wesentlichen Einfluss auf die Versetzungsdichte und wurden daher ausführlich untersucht. Zur quantitativen Analyse von Fadenversetzungsdichten eignet sich TEM wegen der kleinen Probenausschnitte erst deutlich oberhalb von 10^7 cm^{-2} . Auch weil diese Messmethode nur eingeschränkt zur Verfügung stand und sehr zeit- und kostenintensiv ist, wurde nach alternativen Methoden zur Bestimmung der Versetzungsdichte gesucht. Hierzu wurde eine neuartige Methode angewendet, bei der Grübchen in Rasterkraftmikroskopieaufnahmen an der GaAs-Oberfläche durchstoßenden Versetzungen zugeordnet werden konnten. Die Ergebnisse wurden mit einer ergänzenden Methode verglichen, welche sich die Leerlaufspannung einer GaAs-Einfachsolarzelle zunutze macht und analoge Versetzungsdichten lieferte. Als weiteres Instrument wurde die Photolumineszenzintensität in AlGaInP/GaInP/AlGaInP-Doppelheterostrukturen untersucht, die auf den metamorphen Pufferstrukturen abgeschieden wurden. Es ergab sich eine hervorragende Übereinstimmung in der Ab- bzw. Zunahme der Fadenversetzungsdichten mit der Zu- bzw. Abnahme der dazugehörigen Photolumineszenzintensitäten. Die Ergebnisse zeigen, dass mit Hilfe der Doppelheterostrukturen eine qualitative Vorevaluierung der Versetzungsdichten im Vergleich mit einer Referenzstruktur möglich ist. Unter Anwendung dieser Methoden zeigte sich, dass mit Temperaturen um 645°C und möglichst kleinem Gitterfehlanpassungsgradient, d.h. überbrückte Gitterkonstantendifferenz pro μm gewachsenem Puffer, die geringsten Durchstoßversetzungsdichten erreicht wurden. Auf Si-Substrat mit GaP-Nukleation wurden im besten Fall $7 \cdot 10^7$ Versetzungen pro cm^{-2} gemessen. Die Puffer wiesen dabei sehr geringe Oberflächenrauigkeiten bis unter 4 nm auf (Abbildung 7.1(d)). Diese Oberflächen eignen sich sehr gut für ein nachfolgendes Wachstum von III-V-Solarzellen. Insbesondere wurde gezeigt, dass identische $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer auf Si- und GaP-Substrat gleiche Werte für Rauigkeit und Versetzungsdichten lieferten. Dies war

eine zusätzliche Bestätigung für die hohe Güte der GaP-Nukleationsschichten auf den Si-Substraten.

Erst auf Grundlage der in dieser Arbeit entwickelten antiphasenfreien GaP-Nukleationen auf Si und $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen mit geringer Oberflächenrauigkeit konnten erste GaAs-Einfachsolarzellen und $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Zweifachsolarzellen auf Si hergestellt werden. Die GaAs-Solarzellen wurden ebenfalls im Showerhead Reaktor abgeschieden. Für die Epitaxie der $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Solarzellen wurden die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer auf Si in einen zweiten horizontalen MOVPE-Reaktor transferiert, in dem das Wachstum der komplizierten Solarzellenstruktur optimiert war. Die GaAs-Solarzellen erreichten mit der Beleuchtung bei einfacher Sonnenkonzentration bis zu 12.8 % Wirkungsgrad im Vergleich zu 23.1 % für die GaAs-Referenzsolarzelle. Die $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Zweifachsolarzellen auf Si wurden bei gleichen Bedingungen mit 16.4 % Wirkungsgrad anstelle von 27% bei der Referenzstruktur auf GaAs gemessen. Die Externe Quanteneffizienz der GaAs-(Teil-)Solarzelle zeigte für beide Strukturen eine Limitierung durch die Fadenversetzungen in der Basis, die zu einer Reduzierung der Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge führten. Dagegen zeigte die $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ -Teilzelle eine sehr gute Quanteneffizienz (Abbildung 7.1(e)), die sich nur wenig von der Referenzsolarzelle unterschied. Sie lieferte unter dem AM1.5g-Spektrum 13.0 mA/cm^2 anstelle von 13.5 mA/cm^2 Stromdichte und deutet somit auf eine Stromlimitierung durch die GaAs-Teilzelle hin. Diese GaAs- und $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Solarzellen sind nach dem Wissen des Autors die ersten auf Si-Substrat mit einer GaP-Nukleation und $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur.

Der Schlüssel zu höheren Wirkungsgraden dieser Solarzellen auf Si wird eine weitere Senkung der Versetzungsdichte durch die Optimierung der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen sein. Eine Reduzierung der Versetzungen ist seitens der Wachstumsbedingungen durch thermische Zyklen und das Tempern der Pufferstrukturen [20, 128, 129] denkbar, bei der die Bewegung und Annihilation von Fadenversetzungen begünstigt wird. Strukturell kann die Integration von stickstoffhaltigen Blockerschichten [115, 130] in den Puffer eine Rolle spielen, die durch ihre große Härte das durchstoßen von Versetzungen in die aktiven Solarzellenschichten verhindern. Vielversprechend ist auch eine Vorstrukturierung des Si-Substrates bei der Herstellung kleiner III-V-

Konzentratorsolarzellen mit wenigen Millimetern Durchmesser. Durch selektives Wachstum auf kleinen Flächen, die durch Gräben voneinander getrennt sind, haben die Fadenversetzungen einen deutlich kürzeren Weg bis zum „Rand“ der Schicht [131]. Auf diese Weise ist die Wahrscheinlichkeit einer gegenseitigen Blockade beim Gleiten der Versetzung deutlich gesenkt und es lassen sich geringere Fadenversetzungsdichten erreichen. Zum tieferen Verständnis der

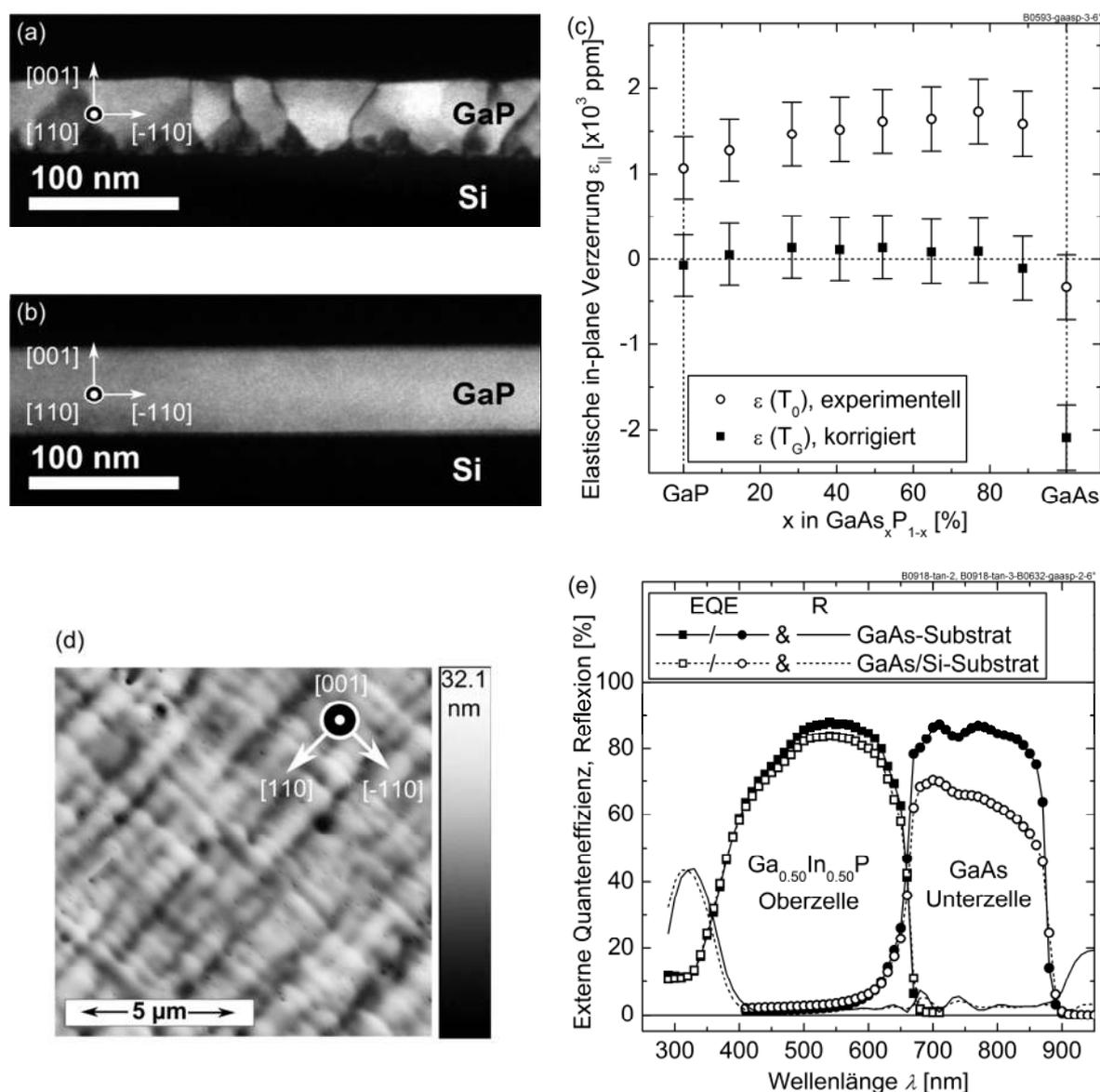


Abbildung 7.1: (a) bzw. (b) TEM-Aufnahmen (Philipps-Universität Marburg) von GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substraten vor bzw. nach der Optimierung der Nukleationsbedingungen. (c) Elastische in-plane Verzerrung $\epsilon_{||}$ der Schichten eines $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers bei Raumtemperatur T_0 und temperaturkorrigiert bei Wachstumstemperatur T_G . (d) Oberfläche der GaAs-Zielschicht eines $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers auf Si mit unter 4 nm Oberflächenrauigkeit. (e) Vergleich der externen Quanteneffizienz von zwei $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{GaAs}$ -Zweifachsolarzellen auf Si-Substrat mit $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer und GaAs-Referenzsubstrat.

Versetzungsbildung im Verlauf des $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstums bietet sich die Auswertung von durchstoßenden Fadenversetzungen an den Oberflächen abgebrochener Pufferstrukturen an. Hierfür eignen sich die Methoden der cathodolumineszenz (CL) oder electron-beam-induced current (EBIC) in einem Rasterelektronenmikroskop. Bei beiden Methoden wirken die an die Oberfläche durchstoßenden Versetzungen als Rekombinationszentren für Ladungsträger und heben sich als Punkte von der defektfreien Umgebung in den Aufnahmen ab, so dass eine großflächige und quantitative Auswertung der Fadenversetzungsdichte und -verteilung möglich wird. Zu guter Letzt ist für die Ausschöpfung des Potentials der hocheffizienten III-V-Solarzellen auf Si-Substrat noch die Aktivierung des Si-Substrates in einer GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle sinnvoll. Auf diese Weise stehen dann Wirkungsgrade wie beim gitterangepassten Pendant auf Ge-Substrat in Aussicht (Abbildung 1.1).

Literaturverzeichnis

- [1] Green, M.A., K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E.D. Dunlop, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 39)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **20**(1): pp. 12-20 (2012).
- [2] Dimroth, F. and S. Kurtz, *High-Efficiency Multijunction Solar Cells*, MRS Bulletin **32**: pp. 230-4 (2007).
- [3] Bett, A.W., F. Dimroth and G. Siefer, *Multijunction Concentrator Solar Cells*, in: *Concentrator Photovoltaics*, Heidelberg, Germany: Springer Verlag: pp. 67-87 (2007).
- [4] Dimroth, F., *High-Efficiency Solar Cells from III-V Compound Semiconductors*, Physica Status Solidi C **3**(3): pp. 373-9 (2006).
- [5] Lerchenmüller, H., A.W. Bett, J. Jaus and G. Willeke. *Cost and Market Perspectives for FLATCON®-Systems*, Proceedings of the 3rd International Conference on Solar Concentrators for the Generation of Electricity or Hydrogen, Scottsdale, Arizona, USA, pp. NREL-CD 520-38172 (2005).
- [6] Gellings, R., K. Schmidtfrerick, A. Schlumberger and J. Siemer, *Vom Regen in die Traufe - Auch abseits vom Silizium warten Nachschubprobleme*, Photon (6): pp. 52-62 (2006).
- [7] *Photovoltaics Report*, Freiburg, Deutschland: Fraunhofer ISE und PSE AG (2012).
- [8] Hazel, G.B., J.B. Hedrick and G.J. Orris, *Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology*, U.S.D.o.t. Interior, Editor. 2002, U.S. Geological Survey.
- [9] Bett, A.W., *Tandem Cells for Very High Concentration*, in: *Next Generation Photovoltaics: High Efficiency Trough Full Spectrum Utilization*, A. Marti and A. Luque (eds.), Bristol, Great Britain: Institute of Physics Publishing: p. 332 (2003).
- [10] Levinshtein, M., S. Rumyantsev and M. Shur (eds.), *Si, Ge, C (Diamond), GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb*, in series: Handbook Series On Semiconductor Parameters, Vol. 1: World Scientific Publishing (1996).
- [11] Philipps, S.P., *Analyse und Optimierung von III-V Solarzellen mittels numerischer Modellierung*, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Konstanz (2010).
- [12] Shockley, W. and H.J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*, Journal of Applied Physics **32**(3): pp. 510-19 (1961).
- [13] Létay, G., *Modellierung von III-V Solarzellen*, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Konstanz (2003).
- [14] Létay, G. and A.W. Bett. *EtaOpt - a Program for Calculating Limiting Efficiency and Optimum Bandgap Structure for Multi-Bandgap Solar Cells and TPV Cells*, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Vol. 1, Munich, Germany, pp. 178-81 (2001).

- [15] Itoh, Y., T. Nishioka, A. Yamamoto and M. Yamaguchi, *14.5% Conversion Efficiency GaAs Solar Cell Fabricated on Si Substrates*, Applied Physics Letters **49**(23): pp. 1614-16 (1986).
- [16] Yamaguchi, M. and C. Amano, *Efficiency Calculations of Thin-Film GaAs Solar Cells on Si Substrates*, Journal of Applied Physics **58**(9): pp. 3601-6 (1985).
- [17] Bett, A.W., K. Borgwarth, C. Schetter, O.V. Sulima and W. Wettling. *GaAs-on-Si Solar Cell Structures Grown by MBE and LPE*, 6th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, New Delhi, India: Oxford & IBH Publishing Co. Pvt. Ltd, New Delhi, Bombay, Calcutta, pp. 843-47 (1992).
- [18] Umeno, M., T. Kato, M. Yang, Y. Azuma, T. Soga and T. Jimbo. *High Efficiency AlGaAs/Si Tandem Solar Cell Over 20%*, Proceedings of the 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, USA, pp. 1679-84 (1994).
- [19] Fang, S.F., K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoç, H. Zabel, C. Choi and N. Otsuka, *Gallium Arsenide and Other Compound Semiconductors on Silicon*, Journal of Applied Physics **68**(7): pp. R31-58 (1990).
- [20] Ahrenkiel, R.K., M.M. Al Jassim, B. Keyes, D. Dunlavy, K.M. Jones, S.M. Venon and T.M. Dixon, *Minority Carrier Lifetime of GaAs on Silicon*, Journal of the Electrochemical Society **137**(3): pp. 996-1000 (1990).
- [21] Freundlich, A., M. Lermoux, J.C. Grenet, A. Leycuras, G. Neu and C. Verie. *GaAs on Si: New Bicrystal for Solar Cell Application*, Proceedings of the 8th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Florence, Italy (1988).
- [22] Ringel, S.A., J.A. Carlin, C.L. Andre, M.K. Hudait, M. Gonzalez, D.M. Wilt, E.B. Clark, P. Jenkins, D. Scheiman, A. Allerman, E.A. Fitzgerald and C.W. Leitz, *Single-Junction InGaP/GaAs Solar Cells Grown on Si Substrates with SiGe Buffer Layers*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **10**(6): pp. 417-426 (2002).
- [23] Guter, W., J. Schöne, S.P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welsler, E. Oliva, A.W. Bett and F. Dimroth, *Current-Matched Triple-Junction Solar Cell Reaching 41.1% Conversion Efficiency Under Concentrated Sunlight*, Applied Physics Letters **94**(22): p. 223504 (2009).
- [24] Ringel, S.A., C.L. Andre, E.A. Fitzgerald, A.J. Pitera and D.M. Wilt. *Multi-Junction III-V Photovoltaics on Lattice-Engineered Si Substrates*, Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando, Florida, USA, pp. 567-70 (2005).
- [25] Lueck, M.R., C.L. Andre, A.J. Pitera, M.L. Lee, E.A. Fitzgerald and S.A. Ringel, *Dual Junction GaInP/GaAs Solar Cells Grown on Metamorphic SiGe/Si Substrates with High Open Circuit Voltage*, IEEE Electron Device Letters **27**(3): pp. 142-144 (2006).
- [26] Currie, M.T., S.B. Samavedam, T.A. Langdo, C.W. Leitz and E.A. Fitzgerald, *Controlling Threading Dislocation Densities in Ge on Si Using Graded SiGe Layers and Chemical-Mechanical Polishing*, Applied Physics Letters **72**(14): pp. 1718-20 (1998).

-
- [27] Sakai, A., K. Sugimoto, T. Yamamoto, M. Okada, H. Ikeda, Y. Yasuda and S. Zaima, *Reduction of Threading Dislocation Density in SiGe Layers on Si (001) Using a Two-Step Strain-Relaxation Procedure*, Applied Physics Letters **79**(21): pp. 3398-3400 (2001).
- [28] Cheng, B.W., H.Y. Xue, D. Hu, G.Q. Han, Y.G. Zeng, A.Q. Bai, C.L. Xue, L.P. Luo, Y.H. Zuo, Q.M. Wang and Ieee. *Low threading-dislocation-density Ge film on Si grown on a pitting Ge buffer layer*, Proceedings of 5th IEEE International Conference on Group IV Photonics, New York: IEEE, pp. 140-142 (2008).
- [29] Dimroth, F., T. Roesener, S. Essig, K. Dreyer, C. Weuffen, A. Wekkeli, E. Oliva, R. Koch, M. Scheer, G. Siefert, T. Gandy and M. Schachtner, *Hocheffiziente III-V-Solarzellen auf Silicium ("III-V-Si"): Abschlussbericht des Forschungsvorhabens*, Bundesministerium für Bildung und Forschung (Förderkennzeichen 03SF0329A), Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (2012).
- [30] Welser, E., W. Guter, A. Wekkeli and F. Dimroth, *Memory Effect of Ge in III-V Semiconductors*, Journal of Crystal Growth **310**: pp. 4799–802 (2008).
- [31] Döscher, H., T. Hannappel, B. Kunert, A. Beyer, K. Volz and W. Stolz, *In-Situ Verification of Single-Domain III-V on Si(100) Growth via Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*, Applied Physics Letters **93**(17): pp. 172110-3 (2008).
- [32] Németh, I., B. Kunert, W. Stolz and K. Volz, *Heteroepitaxy of GaP on Si: Correlation of Morphology, Anti-Phase-Domain Structure and MOVPE Growth Conditions*, Journal of Crystal Growth **310**(7-9): pp. 1595-1601 (2008).
- [33] Roesener, T., V. Klinger, D. Lackner, C. Weuffen and F. Dimroth, *Determination of Heteroepitaxial Layer Relaxation at Growth Temperature from Room Temperature X-Ray Reciprocal Space Maps*, Journal of Crystal Growth, accepted for publication (2013).
- [34] Stringfellow, G.B., *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, 2nd ed., San Diego, California, USA: Academic Press: p. 572 (1999).
- [35] Ayers, J.E., *Heteroepitaxy of Semiconductors*, Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group: p. 455 (2007).
- [36] McMahan, W.E., I.G. Batyrev, T. Hannappel, J.M. Olson and S.B. Zhang, *5-7-5 Line Defects on As/Si(100): A General Stress-Relief Mechanism for V/IV Surfaces*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **74**(3): pp. 33304-1-4 (2006).
- [37] Haberland, K., *Optical In-Situ Studies During Metalorganic Vapor Phase Epitaxy with Respect to III-V Device Production*, Dissertation, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, Technische Universität Berlin (2002).
- [38] Hecht, E., *Optics*, 4th ed., Amsterdam, Netherlands: Addison-Wesley Longman: p. 698 (2002).
- [39] Haberland, K., M. Zorn, A. Klein, A. Bhattacharya, M. Weyers, J.T. Zettler and W. Richter, *In-Situ Determination of Interface Roughness in MOVPE-Grown Visible VCSELs by Reflectance Spectroscopy*, Journal of Crystal Growth **248**: pp. 194-200 (2003).

- [40] Fewster, P.F., *X-Ray Scattering from Semiconductors*, Vol. 2 London: Imperial College Press: p. 299 (2003).
- [41] Bauer, G. and W. Richter, *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, Berlin, Germany: Springer Verlag: p. 429 (1996).
- [42] Ibach, H. and H. Lüth, *Festkörperphysik*, 6th ed., Vol. 6 Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin (2002).
- [43] Chauveau, J.M., Y. Androussi, A. Lefebvre, J. Di Persio and Y. Cordier, *Indium Content Measurements in Metamorphic High Electron Mobility Transistor Structures by Combination of X-Ray Reciprocal Space Mapping and Transmission Electron Microscopy*, Journal of Applied Physics **93**(7): p. 4219 (2003).
- [44] Goldman, R.S., K.L. Kavanagh, H.H. Wieder, S.N. Ehrlich and R.M. Feenstra, *Effects of GaAs Substrate Misorientation on Strain Relaxation in $In_xGa_{1-x}As$ Films and Multilayers*, Journal of Applied Physics **83**(10): pp. 5137-5149 (1998).
- [45] Gelczuk, Ł., J. Serafińczuk, M. Dąbrowska-Szata and P. Dłużewski, *Anisotropic Misfit Strain Relaxation in Lattice Mismatched InGaAs/GaAs Heterostructures Grown by MOVPE*, Journal of Crystal Growth **310**(12): pp. 3014-3018 (2008).
- [46] Landau, L.D. and E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, in series: Theory of Elasticity: Pergamon (1970).
- [47] Watanabe, H., N. Yamada and M. Okaji, *Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicon from 293 to 1000 K*, International Journal of Thermophysics **25**(1): p. 221 (2004).
- [48] Adachi, S., *Thermal Expansion Coefficient of GaAs*, in: *Properties of Gallium Arsenide*, M.R. Brozel and G.E. Stillman (eds.), London: INSPEC, The Institute of Electrical Engineers (1996).
- [49] Glazov, V.M., A.S. Pashinkin and L.M. Pavlova, *Thermal Expansion and Some Characteristics of the Interatomic Bond Strength in Gallium and Indium Phosphides*, High Temperature **40**(3): pp. 369-378 (2002).
- [50] Dunstan, D.J., *Stiffness of GaAs*, in: *Properties of Gallium Arsenide*, Vol. 16, M.R. Brozel and G.E. Stillman (eds.), London: INSPEC: pp. 16-22 (1995).
- [51] Matthews, J.W. and A.E. Blakeslee, *Defects in Epitaxial Multilayers: I. Misfit Dislocations*, Journal of Crystal Growth **27**: pp. 118-125 (1974).
- [52] Matthews, J.W. and A.E. Blakeslee, *Defects in Epitaxial Multilayers: II. Dislocation Pile-Ups, Threading Dislocations, Slip Lines, and Cracks*, Journal of Crystal Growth **29**(3): pp. 273- 80 (1975).
- [53] Hull, D. and D.J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, 4th ed., Oxford: Butterworth-Heinemann: p. 242 (2001).
- [54] Fitzgerald, E.A., *Dislocations in Strained-Layer Epitaxy: Theory, Experiment, and Applications*, Material Science Reports **7**(3): pp. 87- 142 (1991).
- [55] People, R. and J.C. Bean, *Calculation of Critical Layer Thickness Versus Lattice Mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si Strained-Layer Heterostructures*, Applied Physics Letters **47**(3): pp. 322-324 (1985).
- [56] People, R., *Correction*, Applied Physics Letters **49**(4): pp. 229-229 (1986).

-
- [57] Schöne, J., *GaInP/GaInAs/Ge-Heterostrukturen für Tripelsolarzellen*, Diplomarbeit, Technische Fakultät, Christian Albrechts Universität Kiel (2005).
- [58] Chadi, D.J., *Stabilities of Single-Layer and Bilayer Steps on Si(001)*, Physical Review Letters **59**(15): pp. 1691-1694 (1987).
- [59] Weightman, P., D.S. Martin, R.J. Cole and T. Farrell, *Reflection Anisotropy Spectroscopy*, Reports on Progress in Physics **68**(6): pp. 1251-1341 (2005).
- [60] Martin, D.S. and P. Weightman, *Reflection Anisotropy Spectroscopy: An Optical Probe of Surfaces and Interfaces*, Surface Review and Letters **7**(4): pp. 389-397 (2000).
- [61] Kamiya, I., D.E. Aspnes, L.T. Florez and J.P. Harbison, *Reflectance-Difference Spectroscopy of (001) GaAs Surfaces in Ultrahigh Vacuum*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **46**(24): pp. 15894-15904 (1992).
- [62] Aspnes, D.E., J.P. Harbison, A.A. Studna and L.T. Florez, *Application of Reflectance Difference Spectroscopy to Molecular-Beam Epitaxy Growth of GaAs and AlAs*, Journal of Vacuum Science & Technology A - Vacuum Surfaces and Films **6**(3): pp. 1327-1332 (1988).
- [63] Zorn, M., P. Kurpas, A.I. Shkrebtii, B. Junno, A. Bhattacharya, K. Knorr, M. Weyers, L. Samuelson, J.T. Zettler and W. Richter, *Correlation of InGaP(001) Surface Structure During Growth and Bulk Ordering*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **60**(11): pp. 8185-90 (1999).
- [64] Döscher, H., B. Kunert, A. Beyer, O. Supplie, K. Volz, W. Stolz and T. Hannappel, *In-Situ Antiphase Domain Quantification Applied on Heteroepitaxial GaP Growth on Si(100)*, Journal of Vacuum Science & Technology B **28**(4): pp. C5H1-C5H6 (2010).
- [65] Döscher, H. and T. Hannappel, *In-Situ Reflection Anisotropy Spectroscopy Analysis of Heteroepitaxial GaP Films Grown on Si(100)*, Journal of Applied Physics **107**(12)(2010).
- [66] Döscher, H., *Benchmarking Surface Signals when Growing GaP on Si in CVD Ambients*, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, Humboldt-Universität zu Berlin (2010).
- [67] Kleinschmidt, P., H. Döscher, P. Vogt and T. Hannappel, *Direct Observation of Dimer Flipping at the Hydrogen-Stabilized GaP(100) and InP(100) Surfaces*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **83**(15)(2011).
- [68] Hahn, P.H., W.G. Schmidt, F. Bechstedt, O. Pulci and R. Del Sole, *P-rich GaP(001)(2×1)/(2×2) Surface: A Hydrogen-Adsorbate Structure Determined from First-Principles Calculations*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **68**(3): p. 033311 (2003).
- [69] Kadotani, N., M. Shimomura and Y. Fukuda, *Surface Structure of Phosphorus-Terminated GaP(001)-(2×1)*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **70**(16): p. 165323 (2004).
- [70] Németh, I., B. Kunert, W. Stolz and K. Volz, *Ways to Quantitatively Detect Antiphase Disorder in GaP Films grown on Si(001) by Transmission Electron Microscopy*, Journal of Crystal Growth **310**(23): pp. 4763-4767 (2008).

- [71] Beyer, A., *Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Galliumphosphid auf Silizium*, Dissertation, Fachbereich Physik, Philipps-Universität Marburg (2012).
- [72] Fitzgerald, E.A., A.Y. Kim, M.T. Currie, T.A. Langdo, G. Taraschi and M.T. Bulsara, *Dislocation Dynamics in Relaxed Graded Composition Semiconductors*, *Materials Science and Engineering B* **67**(1-2): pp. 53-61 (1999).
- [73] Liu, J.L., Z. Yang and K.L. Wang, *Sb Surfactant-Mediated SiGe Graded Layers for Ge Photodiodes Integrated on Si*, *Journal of Applied Physics* **99**(2): pp. 024504-8 (2006).
- [74] Würfel, P., *Physik der Solarzellen*, 2nd ed., Heidelberg, Germany: Spektrum Akademischer Verlag (2000).
- [75] Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed., New York, USA: John Wiley and Sons (1981).
- [76] Kunert, B., I. Németh, S. Reinhard, K. Volz and W. Stolz, *Si (001) Surface Preparation for the Antiphase Domain Free Heteroepitaxial Growth of GaP on Si Substrate*, *Thin Solid Films* **517**(1): pp. 140-143 (2008).
- [77] Volz, K., A. Beyer, W. Witte, J. Ohlmann, I. Németh, B. Kunert and W. Stolz, *GaP-Nucleation on Exact Si (001) Substrates for III/V Device Integration*, *Journal of Crystal Growth* **315**(1): pp. 37-47 (2011).
- [78] Döscher, H., S. Brückner, A. Dobrich, C. Hohn, P. Kleinschmidt and T. Hannappel, *Surface Preparation of Si(100) by Thermal Oxide Removal in a Chemical Vapor Environment*, *Journal of Crystal Growth* **315**(1): pp. 10-15 (2011).
- [79] Döscher, H., S. Brückner and T. Hannappel, *Investigation of Oxide Removal from Si(1 0 0) Substrates in Dependence of the MOVPE Process Gas Ambient*, *Journal of Crystal Growth* **318**(1): pp. 563-569 (2011).
- [80] Brückner, S., H. Döscher, P. Kleinschmidt and T. Hannappel, *In-Situ Investigation of Hydrogen Interacting with Si(100)*, *Applied Physics Letters* **98**(21): p. 211909 (2011).
- [81] Döscher, H., P. Kleinschmidt and T. Hannappel, *Atomic Surface Structure of Si(100) Substrates Prepared in a Chemical Vapor Environment*, *Applied Surface Science* **257**(2): pp. 574-580 (2010).
- [82] Kern, W. and D.A. Puotinen, *Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology*, *RCA Review* **31**(2): p. 187 (1970).
- [83] Hofmann, M., *Rear Surface Conditioning and Passivation for Locally Contacted Crystalline Silicon Solar Cells*, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Konstanz (2008).
- [84] Lee, P.W., T.R. Omstead, D.R. McKenna and K.F. Jensen, *In-Situ Mass Spectroscopy and Thermogravimetric Studies of GaAs MOCVD Gas Phase and Surface Reactions*, *Journal of Crystal Growth* **85**(1-2): pp. 165-174 (1987).

-
- [85] Kaluza, A., A. Schwarz, D. Gauer, H. Hardtdegen, N. Nastase, H. Luth, T. Schapers, D. Meertens, A. Maciel, J. Ryan and E. O'Sullivan, *On the Choice of Precursors for the MOVPE-Growth of High-Quality $Al_{0.30}Ga_{0.70}As/GaAs$ V-Groove Quantum Wires with Large Subband Spacing*, *Journal of Crystal Growth* **221**: pp. 91-97 (2000).
- [86] Jacko, M.G. and S.J.W. Price, *The Pyrolysis of Triethylgallium*, *Canadian Journal of Chemistry* **41**(6): pp. 1560-1567 (1963).
- [87] Dobrich, A., P. Kleinschmidt, H. Döscher and T. Hannappel, *Quantitative Investigation of Hydrogen Bonds on Si(100) Surfaces Prepared by Vapor Phase Epitaxy*, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **29**(4)(2011).
- [88] Döscher, H., A. Dobrich, S. Brückner, P. Kleinschmidt and T. Hannappel, *Si(100) Surfaces in a Hydrogen-based Process Ambient*, *Applied Physics Letters* **97**(15): p. 151905 (2010).
- [89] Bachmann, K.J. and E. Buehler, *Phase Equilibria and Vapor Pressures of Pure Phosphorus and of the Indium/Phosphorus System and Their Implications Regarding Crystal Growth of InP*, *Journal of The Electrochemical Society* **121**(6): pp. 835-846 (1974).
- [90] Geiger, F., C.A. Busse and R.I. Loehrke, *The Vapor Pressure of Indium, Silver, Gallium, Copper, Tin, and Gold between 0.1 and 3.0 bar*, *International Journal of Thermophysics* **8**(4): pp. 425-436 (1987).
- [91] Möller, K., Z. Kollonitsch, C. Giesen, M. Heuken, F. Willig and T. Hannappel, *Optical In-Situ Monitoring of MOVPE GaSb(1 0 0) Film Growth*, *Journal of Crystal Growth* **248**: pp. 244-48 (2003).
- [92] Acher, O., S.M. Koch, F. Omnes, M. Defour, M. Razeghi and B. Drevillon, *In-Situ Investigation of the Low-Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Lattice-Mismatched Semiconductors Using Reflectance Anisotropy Measurements*, *Journal of Applied Physics* **68**(7): pp. 3564-3577 (1990).
- [93] Klinger, V., A. Wekkeli, T. Roesener, M. Scheer and F. Dimroth. *Development of Metamorphic Buffer Structures for Inverted Metamorphic Solar Cells*, *Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Seattle, Washington, USA, pp. 5 (2011).
- [94] Reimer, L., *Transmission Electron Microscopy*, in series: Springer Series in Optical Sciences Heidelberg, Germany: Springer (1993).
- [95] Nagai, H., *Structure of Vapor-Deposited $Ga_xIn_{1-x}As$ Crystals*, *Journal of Applied Physics* **45**(9): pp. 3789-3794 (1974).
- [96] Olsen, G.H. and R.T. Smith, *Misorientation and Tetragonal Distortion in Heteroepitaxial Vapor-Grown III-V Structures*, *Physica Status Solidi A - Applied Research* **31**(2): pp. 739-747 (1975).
- [97] Ayers, J.E., S.K. Ghandhi and L.J. Schowalter, *Crystallographic Tilting of Heteroepitaxial Layers*, *Journal of Crystal Growth* **113**(3-4): pp. 430-440 (1991).
- [98] Samavedam, S., *Novel Dislocation Structure and Surface Morphology Effects in Relaxed Ge/Si-Ge(Graded)/Si Structures*, *Journal of Applied Physics* **81**(7): p. 3108 (1997).

- [99] France, R.M., J.F. Geisz, M.A. Steiner, B. To, M.J. Romero, W.J. Olavarria and R.R. King, *Reduction of Crosshatch Roughness and Threading Dislocation Density in Metamorphic GaInP Buffers and GaInAs Solar Cells*, Journal of Applied Physics **111**(10): pp. 103528-7 (2012).
- [100] Kim, A.Y., W.S. McCullough and E.A. Fitzgerald, *Evolution of Microstructure and Dislocation Dynamics in $In_xGa_{1-x}P$ Graded Buffers Grown on GaP by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy: Engineering Device-Quality Substrate Materials*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **17**(4): pp. 1485-1501 (1999).
- [101] Beanland, R., M. Aindow, T.B. Joyce, P. Kidd, M. Lourenço and P.J. Goodhew, *A Study of Surface Cross-Hatch and Misfit Dislocation Structure in $In_{0.15}Ga_{0.85}AsGaAs$ Grown by Chemical Beam Epitaxy*, Journal of Crystal Growth **149**(1-2): pp. 1-11 (1995).
- [102] Olsen, G.H., *Interfacial Lattice Mismatch Effects in III-V Compounds*, Journal of Crystal Growth **31**(0): pp. 223-239 (1975).
- [103] Fitzgerald, E.A., M.T. Currie, S.B. Samavedam, T.A. Langdo, G. Taraschi, V. Yang, C.W. Leitz and M.T. Bulsara, *Dislocations in Relaxed SiGe/Si Heterostructures*, Physica Status Solidi A **171**(1): pp. 227-238 (1999).
- [104] El-Azab, A., *Materials Science - The Statistical Mechanics of Strain-Hardened Metals*, Science **320**(5884): pp. 1729-1730 (2008).
- [105] Zakaria, A., R.R. King, M. Jackson and M.S. Goorsky, *Comparison of Arsenide and Phosphide Based Graded Buffer Layers Used in Inverted Metamorphic Solar Cells*, Journal of Applied Physics **112**(2): pp. 024907-8 (2012).
- [106] Yoshida, M., H. Watanabe and F. Uesugi, *Mass-Spectroscopic Study of $Ga(CH_3)_3$ and $Ga(C_2H_5)_3$ Decomposition Reaction in H_2 and N_2* , Journal of the Electrochemical Society **132**(3): pp. 677-679 (1985).
- [107] Bugge, F., U. Zeimer, M. Sato, M. Weyers and G. Tränkle, *MOVPE Growth of Highly Strained InGaAs/GaAs Quantum Wells*, Journal of Crystal Growth **183**(4): pp. 511-518 (1998).
- [108] Larsen, C.A., N.I. Buchan and G.B. Stringfellow, *Mass Spectrometric Studies of Phosphine Pyrolysis and OMVPE Growth of InP*, Journal of Crystal Growth **85**(1-2): pp. 148-153 (1987).
- [109] Samuelson, L., P. Omling, H. Titze and H.G. Grimmeiss, *Organometallic Epitaxial-Growth of $GaAs_{1-x}P_x$* , Journal De Physique **43**(NC-5): pp. 323-338 (1982).
- [110] Larsen, C.A., N.I. Buchan, S.H. Li and G.B. Stringfellow, *Decomposition Mechanisms of Tertiarybutylarsine*, Journal of Crystal Growth **94**(3): pp. 663-672 (1989).
- [111] Li, S.H., C.A. Larsen, N.I. Buchan and G.B. Stringfellow, *Pyrolysis of Tertiarybutylphosphine*, Journal of Electronic Materials **18**(3): pp. 457-464 (1989).
- [112] Chen, G., D. Cheng, R.F. Hicks, A.M. Noori, S.L. Hayashi, M.S. Goorsky, R. Kanjolia and R. Odedra, *Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy of III/V Phosphides with Tertiarybutylphosphine and Tertiarybutylarsine*, Journal of Crystal Growth **270**(3-4): pp. 322-328 (2004).

-
- [113] Li, S.H., N.I. Buchan, C.A. Larsen and G.B. Stringfellow, *The Effect of Supplemental t-butyl Radicals on the Pyrolysis of Tertiarybutylarsine, Tertiarybutylphosphine, and Ditertiarybutylarsine*, Journal of Crystal Growth **98**(3): pp. 309-316 (1989).
- [114] Goodhew, P.J. and K. Giannakopoulos, *Strain Relaxation in III-V Semiconductor Heterostructures*, Micron **30**(1): pp. 59-64 (1999).
- [115] Schöne, J., *Kontrolle von Spannungsrelaxation und Defektbildung in metamorphen III-V Halbleiterheterostrukturen für hocheffiziente Solarzellen*, Dissertation, Technische Fakultät, Christian-Albrecht-Universität zu Kiel (2009).
- [116] Itoh, Y., T. Nishioka, A. Yamamoto and M. Yamaguchi, *GaAs Heteroepitaxial Growth on Si for Solar Cells*, Applied Physics Letters **52**(19): pp. 1617-1618 (1988).
- [117] Andre, C.L., J.A. Carlin, J.J. Boeckl, D.M. Wilt, M.A. Smith, A.J. Pitera, M.L. Lee, E.A. Fitzgerald and S.A. Ringel, *Investigations of High-Performance GaAs Solar cells Grown on Ge-Si_{1-x}Ge_x-Si Substrates*, IEEE Transactions on Electron Devices **52**(6): p. 1055 (2005).
- [118] Geisz, J.F., J.M. Olson, M.J. Romero, C.S. Jiang and A.G. Norman. *Lattice-Mismatched GaAsP Solar Cells Grown on Silicon by OMVPE*, Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, USA, pp. 772-5 (2006).
- [119] Grassman, T.J., M.R. Brenner, M. Gonzalez, A.M. Carlin, R.R. Unocic, R.R. Dehoff, M.J. Mills and S.A. Ringel, *Characterization of Metamorphic GaAsP/Si Materials and Devices for Photovoltaic Applications*, IEEE Transactions on Electron Devices **57**(12): pp. 3361-3369 (2010).
- [120] Grassman, T.J., M.R. Brenner, A.M. Carlin, S. Rajagopalan, R. Unocic, R. Dehoff, M. Mills, H. Fraser and S.A. Ringel. *Toward Metamorphic Multijunction GaAsP/Si Photovoltaics Grown on Optimized GaP/Si Virtual Substrates Using Anion-Graded GaAs_yP_{1-y} Buffers*, 34th Photovoltaic Specialists Conference, Philadelphia, USA, pp. 002016-002021 (2009).
- [121] IEC, *Photovoltaic Devices - Part 3: Measurement Principles for Terrestrial Photovoltaic (PV) Solar Devices with Reference Spectral Irradiance Data - Edition 2*, 60904-3 (IEC 60904-3)(2008).
- [122] Seaman, C.H., *Calibration of Solar Cells by the Reference Cell Method - The Spectral Mismatch Problem*, Solar Energy **29**(4): pp. 291-98 (1982).
- [123] IEC, *Photovoltaic Devices - Part 7: Computation of Spectral Mismatch Error Introduced in the Testing of a Photovoltaic Device*, 60904-7 (IEC 60904-7b)(1998).
- [124] Schöne, J., F. Dimroth, A.W. Bett, A. Tauzin, C. Jausaud and J.C. Roussin. *III-V Solar Cell Growth on Wafer-Bonded GaAs/Si-Substrates*, Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, USA, pp. 776-9 (2006).
- [125] Yang, V.K., M. Groenert, C.W. Leitz, A.J. Pitera, M.T. Currie and E.A. Fitzgerald, *Crack Formation in GaAs Heteroepitaxial Films on Si and SiGe Virtual Substrates*, Journal of Applied Physics **93**(7): pp. 3859- 65 (2003).

- [126] Hayashi, K., T. Soga, H. Nishikawa, T. Jimbo and M. Umeno, *MOCVD Growth of GaAsP on Si for Tandem Solar Cell Application*, in: *Proceedings of the 1st IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion / 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, New York, USA: pp. 1890-1893 (1994).
- [127] Meusel, M., R. Adelhelm, F. Dimroth, A.W. Bett and W. Warta, *Spectral Mismatch Correction and Spectrometric Characterization of Monolithic III-V Multi-Junction Solar Cells*, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **10**(4): pp. 243-55 (2002).
- [128] Yamaguchi, M., M. Tachikawa, Y. Itoh, M. Sugo and S. Kondo, *Thermal Annealing Effects of Defect Reduction in GaAs on Si Substrates*, *Journal of Applied Physics* **68**(9): pp. 4518-22 (1990).
- [129] Nishioka, T., Y. Itoh, A. Yamamoto and M. Yamaguchi, *Crosshatch Patterns in GaAs Films on Si Substrates due to Thermal Strain in Annealing Processes*, *Applied Physics Letters* **51**(23): pp. 1928-30 (1987).
- [130] Schöne, J., E. Spiecker, F. Dimroth, A.W. Bett and W. Jäger, *Misfit Dislocation Blocking by Dilute Nitride Intermediate Layers*, *Applied Physics Letters* **92**(8): p. 081905 (2008).
- [131] Yamaguchi, M., M. Tachikawa, M. Sugo, S. Kondo and Y. Itoh, *Analysis for Dislocation Density Reduction in Selective Area Grown GaAs Films on Si Substrates*, *Applied Physics Letters* **56**(1): pp. 27-9 (1990).

Abkürzungs- und Variablenverzeichnis

Abk.	Abkürzung
AFM	Rasterkraftmikroskopie, engl. atomic force microscopy
Al	Aluminium
AlGaInP	Aluminiumgalliumindiumphosphid
AM	Luftmasse, engl. air mass
AM0	Extraterrestrisches Sonnenspektrum
AM1.5d	Terrestrisches Sonnenspektrum mit AM1.5 ohne Diffusionsanteil
AM1.5g	Terrestrisches Sonnenspektrum mit AM1.5 mit Diffusionsanteil
As	Arsen
AsH ₃	Arsin
Au	Gold
C	Kohlenstoff
CPV	Konzentrierende Photovoltaik, engl. concentrated photovoltaics
CCS	Close Coupled Showerhead
DMGa	Dimethylgallium
DMZn	Dimethylzink
EBIC	engl. electron-beam-induced current
ECV	Elektrochemische Kapazitäts-Spannungs-Messung, engl. electrochemical capacitance voltage profiling
EQE	Externe Quanteneffizienz
InAs	Indiumarsenid
InP	Indiumphosphid
I-V-Kennlinie	Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle
FME	engl. flow rate modulated epitaxy
Fraunhofer IAF	Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik
Fraunhofer ISE	Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme

eAbk.	Abkürzung
Ga	Gallium
GaAs	Galliumarsenid
GaAs/Si	Si-Substrat mit GaP-Nukleation und GaAs _x P _{1-x} -Pufferstruktur
GaAsP, GaAs _x P _{1-x}	Galliumarsenidphosphid
GaInAs, Ga _{1-x} In _x As	Galliumindiumarsenid
GaInP, Ga _{1-x} In _x P	Galliumindiumphosphid
GaP	Galliumphosphid
Ge	Germanium
H, H ₂	Wasserstoff, atomar und molekular
HCl	Salzsäure
HZB	Helmholtz-Zentrum Berlin
IF	Identification Flat (eines Substrates)
In	Indium
MBE	Molekularstrahl Epitaxie, engl. molecular beam epitaxy
MEE	engl. migration enhanced epitaxy
MgF ₂	Magnesiumfluorid
MMGa	Monomethylgallium
MOVPE	Metallorganische Gasphasenepitaxie, engl. metalorganic vapor phase epitaxy
N, N ₂	Stickstoff, atomar und molekular
OF	Orientation Flat (eines Substrates)
Ω/Quadrat	Einheit des Schichtwiderstandes
P	Phosphor
Pd	Palladium
PH ₃	Phosphin
p-n-Übergang	Übergang von einem p- zu einem n-dotierten Halbleiter
PUM	Philipps-Universität Marburg

Abk.	Abkürzung
PV	Photovoltaik
RAS	Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie, engl. reflection anisotropy spectroscopy
RCA	Radio Corporation of America
rlu	Reziproke Gittereinheit, engl. reciprocal lattice unit
RMS-Rauigkeit	Mittlere quadratische Rauigkeit, engl. rough-mean-squared
RSM	Reziproke Gitterkarte, engl. reciprocal space map
Si	Silicium
SiH ₄	Silan
SiGe, Si _{1-x} Ge _x	Silicium-Germanium
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TBAs	Tertiärbutylarsin
TBP	Tertiärbutylphosphin
TEGa	Triethylgallium
Ti	Titan
TiO ₂	Titandioxid
TMAl	Trimethylaluminium
TMIn	Trimethylindium
TMGa	Trimethylgallium
XRD	Röntgendiffraktometrie, engl. X-ray diffraction
XRR	Röntgenreflektometrie, engl. X-ray reflectivity
Zn	Zink

Variable	Beschreibung	Einheit
a	Gitterkonstante	[m]
a^*	Gitterkonstante einer vorhergehenden Schicht	[m]
$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$	Basisvektoren einer Einheitszelle im Ortsraum	[m]
$a_{L,R}$	Relaxierte Schichtgitterkonstante	[m]
a_{ref}	Referenzgitterkonstante	[m]
a_S	Substratgitterkonstante	[m]
a_x, a_y, a_z	Gitterkonstanten einer orthorhombischen Einheitszelle	[m]
$a_{\parallel}, \tilde{a}_{L,\parallel}, \hat{a}_{L,\parallel}$	In-plane Schichtgitterkonstante: mittlere, entlang [110], entlang [1-10]	[m]
a_{\perp}	Out-of-plane Gitterkonstante	[m]
$\alpha(\lambda)$	Optischer Absorptionskoeffizient	[m ⁻¹]
$\alpha(T), \alpha_S(T),$ $\alpha_L(T)$	Thermischer Ausdehnungskoeffizient: allgemein, Substrat, Schicht	[mK ⁻¹]
b, \vec{b}	Burgersvektor: Betrag, Vektor	[m]
β	Winkel zwischen Substratoberfläche und (001)-Netzebene	[°]
C	Lichtkonzentration (mal 1000 W/m ²)	-
c_{11}, c_{12}	Elastische Konstanten	-
d	Dicke	[m]
d_{hkl}	Netzebenenabstand der Netzebenenschar $\{hkl\}$	[m]
D, D_n, D_p	Diffusionskonstante: allgemein, Elektronen, Löchern	[m ² s ⁻¹]
δ_{ij}	Kronecker Delta	-
$\Delta\phi$	Winkel der Fehlorientierung	[°]
E_g	Bandlückenenergie eines Halbleiters	[eV]
ϵ_{ij}	Verzerrungstensor	-
ϵ_{eff}	Effektive Verzerrung in einer Pufferstruktur	-
ϵ_L	Verzerrung einer Schicht bzgl. der Substratgitterkonstante	-

Variable	Beschreibung	Einheit
$\epsilon_{\parallel}, \tilde{\epsilon}_{\parallel}, \hat{\epsilon}_{\parallel}$	Elastische in-plane Verzerrung: mittlere, entlang [110], entlang [1-10]	-
ϵ_{\perp}	Elastische out-of-plane Verzerrung entlang [001]	-
$f, f_{\parallel}, f_{\perp}$	Gitterfehlpassung bzgl. Substrat für relaxierte, in-plane, out-of-plane Gitterkonstante der Schicht	-
FF	Füllfaktor einer Solarzelle	-
φ	Winkel zwischen Burgersvektor und Grenzflächennormale	[°]
\vec{g}_1, \vec{g}_2 und \vec{g}_3	Basisvektoren einer Einheitszelle im reziproken Raum	[m ⁻¹]
\vec{G}_{hkl}	Reziproker Gittervektor	[m ⁻¹]
γ	Winkel der Verkippung zwischen Substrat und Epitaxieschicht	[°]
h, k, l	Millersche Indizes für eine Netzebene (hkl)	-
h, h_c	Schichtdicke und kritische Schichtdicke	[m]
$h_{c,mb}$	Kritische Schichtdicke nach Matthews und Blakeslee	[m]
$h_{c,pb}$	Kritische Schichtdicke nach People und Bean	[m]
η	Wirkungsgrad einer Solarzelle	-
I	Lichtintensität	[Wm ⁻²]
I_0	Anfängliche Lichtintensität	[Wm ⁻²]
$I_{\text{einfallend}}$	Einfallende Lichtintensität	[Wm ⁻²]
$I_{\text{reflektiert}}$	Reflektierte Lichtintensität	[Wm ⁻²]
J	Stromdichte	[Am ⁻²]
J_{01}	Sperrstromdichte durch Band-zu-Band Rekombination	[Am ⁻²]
J_{02}	Sperrstromdichte durch Störstellenrekombination in der Raumladungszone	[Am ⁻²]
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte	[Am ⁻²]
$j_{\lambda}(z)$	Spektrale Photonenflussdichte	[m ⁻² s ⁻¹ m ⁻¹]
k, k_1, k_2	Extinktionskoeffizienten	-

Variable	Beschreibung	Einheit
\vec{k}	Wellenvektor	[m ⁻¹]
k_A, k_{As}	Einbaukoeffizient eines Elementes A, von Arsen	-
k_B	Boltzmann Konstante	[eV/K]
k_x, k_y, k_z	Komponenten des Wellenvektors	[m ⁻¹]
\vec{k}_{in}	Einfallender Wellenvektor	[m ⁻¹]
\vec{k}_{out}	Gestreuter Wellenvektor	[m ⁻¹]
$L, L_n, L_{n0}, L_p, L_{p0}, L_{TD}$	Diffusionslänge: allgemein, von Elektronen, von Löchern, von Elektronen ohne TDs, von Löchern ohne TDs, verursacht durch Fadenversetzungen	[m]
λ	Wellenlänge	[m]
λ_g	Wellenlänge der Bandlückenenergie eines Halbleiters	[m]
λ_{out}	Wellenlänge der gestreuten Röntgenstrahlung	[m]
n	Dotierstoffkonzentration im n-Halbleiter	[cm ⁻³]
$n, n_1, n_2, n_{Epitaxieschicht}$	Reelle Brechungsindizes	-
\tilde{n}_1, \tilde{n}_2	Komplexe Brechungsindizes	-
n_i	Intrinsische Ladungsträgerkonzentration	[cm ⁻³]
n_{TD}	Faden- bzw. Durchstoßversetzungsdichte, engl. threading dislocation	[cm ⁻²]
ν	Querkontraktionszahl	-
ω	Einfallswinkel	[°]
ω_{offset}	Winkel zw. (001)- und zu untersuchender Netzebene	[°]
p	Dotierstoffkonzentration im p-Halbleiter	[cm ⁻³]
ψ	Winkel zwischen Burgersvektor und Versetzungslinie	[°]
q	Elementarladung	[C]
q_x, q_y, q_z	Reziproke Koordinaten	[rlu]
\vec{q}	Vektor im reziproken Raum	[rlu]

Variable	Beschreibung	Einheit
$q_{x,L}^{(hkl)}, q_{z,L}^{(hkl)}$ $q_{x,S}^{(hkl)}, q_{z,S}^{(hkl)}$	Reziproke Koordinaten q_x und q_z von Schicht (L) und Substrat (S) für einen Beugungsreflex an einer (hkl) -Ebene	[rlu]
r, r_x, r_y	Komplexe Reflexionsamplitude	-
\vec{r}	Ortsvektor	[m]
R	Reflexion	-
\vec{R}	Gittervektor	[m]
R, \tilde{R}, \hat{R}	Relaxationsparameter bzgl. der Substratgitterkonstante: mittlere, entlang [110], entlang [1-10]	-
$R^*, \tilde{R}^*, \hat{R}^*$	Relaxationsparameter bzgl. der in-plane Gitterkonstante der vorhergehenden Schicht: mittlere, entlang [110], entlang [1-10]	-
$R'(T_0)$	Relaxation bei Raumtemperatur für Schichten, die bei Wachstumstemperatur vollständig relaxiert waren	-
R_g	Wachstumsrate	[ms ⁻¹]
R_{gr}	Gitterfehlanelanpassungsgradient, engl. grading rate	[m ⁻¹]
σ_{ij}	Verspannungstensor	[Nm ⁻²]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K], [°C]
T_0	Raumtemperatur	[K], [°C]
T_G	Wachstumstemperatur	[K], [°C]
T_{FP}	Periodendauer einer Fabry-Perot-Oszillation	[s]
$\tau, \tau_n, \tau_p, \tau_{n0}, \tau_{p0}$	Minoritätsladungsträgerdauer, von Elektronen, von Löchern, von Elektronen ohne TDs, von Löchern ohne TDs	[s]
$\theta, 2\theta$	Einfacher, doppelter Bragg-Winkel	[°]
u, v, w	Millersche Indizes für eine Richtung [uvw]	-
U	Aktivierungsenergie für Versetzungsgleiten	[eV]
V	Spannung	[V]
V_{OC}	Leerlaufspannung	[V]

Variable	Beschreibung	Einheit
W	Raumladungszone	[m]
x	Materialzusammensetzung	-
$x_{As}^{Gasphase},$ $x_P^{Gasphase},$ $x_{In}^{Gasphase}$	Konzentration von As, P und In in der Gasphase	-
$x_{As}^{Krsitall},$ $x_P^{Krsitall},$ $x_{In}^{Kristall}$	Konzentration von As, P und In im Kristall	-
Y	Young Modul	[Nm ⁻²]
z	Eindringtiefe	[m]

Veröffentlichungen und Vorträge

Veröffentlichungen

T. Roesener, H. Döscher, A. Beyer, S. Brückner, V. Klinger, A. Wekkeli, P. Kleinschmidt, C. Jurecka, J. Ohlmann, K. Volz, W. Stolz, T. Hannappel, A.W. Bett, F. Dimroth, *MOVPE Growth of III-V Solar Cells on Silicon in 300 mm Close Coupled Showerhead Reactor*, in Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain, p. 964 (2010).

F. Dimroth, S.P. Philipps, G. Peharz, E. Welser, R. Kellenbenz, T. Roesener, V. Klinger, E. Oliva, M. Steiner, W. Guter, A.W. Bett, *Promises of advanced multi-junction solar cells for the use in CPV systems*, in Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu, HI, USA, p. 1231 (2010).

A.W. Bett, J. Benick, F. Dimroth, S.W. Glunz, F. Granek, M. Hermle, M. Hörteis, P. Kailuweit, R. Kellenbenz, V. Klinger, E. Oliva, S.P. Philipps, T. Roesener, G. Siefer, *Development of High Efficiency Solar Cells at Fraunhofer ISE*, in Proceedings of the 3rd Super High Efficiency Solar Cell Workshop, Miyazaki, Japan, p. 20 (2010).

V. Klinger, A. Wekkeli, T. Roesener, M. Scheer, F. Dimroth, *Development of metamorphic buffer structures for inverted metamorphic solar cells*, in Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Seattle, WA, USA, p. 501 (2011).

F. Dimroth, T. Roesener, S. Essig, K. Dreyer, C. Weuffen, A. Wekkeli, E. Oliva, R. Koch, M. Scheer, G. Siefer, T. Gandy and M. Schachtner, *Hocheffiziente III-V-Solarzellen auf Silicium ("III-V-Si"): Abschlussbericht des Forschungsvorhabens*, Bundesministerium für Bildung und Forschung (Förderkennzeichen 03SF0329A), Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (2012).

T. Roesener, V. Klinger, Ch. Weuffen, D. Lackner, F. Dimroth. *Determination of Heteroepitaxial Layer Relaxation at Growth Temperature from Room Temperature X-Ray Reciprocal Space Maps*, Journal of Crystal Growth **368**, pp. 21-28 (2013).

K. Derendorf, S. Essig, E. Oliva, V. Klinger, T. Roesener, J. Benick, M. Hermle, M. Schachtner, G. Siefer, W. Jäger, F. Dimroth, *Fabrication of GaInP/GaAs//Si Solar Cells by Surface Activated Direct Wafer Bonding*, IEEE Journal of Photovoltaics **3(4)**, pp. 1423-1428 (2013).

V. Klinger, T. Roesener, G. Lorenz, M. Petzold, F. Dimroth, *Determination of Hardness and Young's Modulus for Important III-V Compound Semiconductors*, Thin Solid Films **548**, pp. 358-365 (2013).

F. Dimroth, T. Roesener, S. Essig, K. Derendorf, Ch. Weuffen, A. Wekkeli, E. Oliva, G. Siefer, K. Volz, T. Hannappel, W. Jaeger, A.W. Bett, *GaInP/GaAs Tandem Solar Cells on Silicon with an AM1.5g efficiency of 23.5 %*, in Proceedings of the 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Tampa Bay, FL, USA, to be published 2013.

Poster

T. Roesener, H. Döscher, A. Beyer, S. Brückner, V. Klinger, A. Wekkeli, P. Kleinschmidt, C. Jurecka, J. Ohlmann, K. Volz, W. Stolz, T. Hannappel, A.W. Bett, F. Dimroth, *MOVPE Growth of III-V Solar Cells on Silicon in 300 mm Close Coupled Showerhead Reactor*, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain (2010).

T. Roesener, H. Döscher, A. Beyer, S. Brückner, V. Klinger, A. Wekkeli, P. Kleinschmidt, C. Jurecka, J. Ohlmann, K. Volz, W. Stolz, T. Hannappel, A.W. Bett, F. Dimroth, *Hocheffiziente III-V-Mehrfachsolarzellen auf Silicium*, 3. Stipendiatentag der Reiner-Lemoine-Stiftung, Berlin (2010).

T. Roesener, S. Brückner, A. Beyer, H. Döscher, Ch. Weuffen, V. Klinger, P. Kleinschmidt, C. Jurecka, J. Ohlmann, K. Volz, W. Stolz, T. Hannappel, A.W. Bett, F. Dimroth, *Hocheffiziente III-V-Mehrfachsolarzellen auf Silicium*, 4. Stipendiatentag der Reiner-Lemoine-Stiftung, Berlin (2011).

Vorträge

T. Roesener, M. Scheer, E. Oliva, G. Siefer, A. Wekkeli, V. Klinger, T. Gandy, F. Buttitta, M. Charles, F. Dimroth, *Arsenid-/Phosphidwachstum mit AIXTRON 300 mm CRIUS Close Coupled Showerhead*, 24. DGKK-Workshop, Berlin (2009).

T. Roesener, *Hocheffiziente III-V-Mehrfachsolarzellen auf Silicium*, 2. Stipendiatentag der Reiner Lemoine-Stiftung, Berlin (2009).

T. Roesener, V. Klinger, A. Wekkeli, P. Kleinschmidt, Ch. Jurecka, J. Ohlmann, K. Volz, W. Stolz, T. Hannappel, A.W. Bett, F. Dimroth, *Hocheffiziente III-V-Mehrfachsolarzellen auf Silicium*, 3. Stipendiatentag der Reiner Lemoine-Stiftung (2010).

T. Roesener, Ch. Weuffen, A. Wekkeli, S. Brückner, H. Döscher, T. Hannappel, F. Dimroth, *Ge-Pufferwachstum auf Si mittels MOVPE zur Integration von III-V-Solarzellen auf Si-Substrat*, 25. DGKK-Workshop, Aachen (2010).

T. Roesener, J. Schöne, V. Klinger, W. Guter, S. Philipps, R. Kellenbenz, E. Oliva, A. Wekkeli, Ch. Weuffen, M. Scheer, A.W. Bett, F. Dimroth, *Metamorphic Buffers for III-V Multi-Junction Solar Cells*, MRS Spring Meeting, San Francisco, invited talk (2011).

T. Roesener, Ch. Weuffen, S. Essig, M. Grave, V. Klinger, A. Wekkeli, E. Oliva, G. Siefert, F. Dimroth, *Metamorphe GaAs_xP_{1-x}-Pufferstrukturen auf Si mittels MOVPE zur Integration von III-V Solarzellen auf Si*, 26. DGKK-Workshop, Stuttgart (2011).

Danksagung

Ich bedanke mich herzlichst bei all meinen Kollegen am Fraunhofer ISE und der Universität Konstanz, den Projektpartnern und Mitarbeitern externer Forschungsinstitute und Firmen, sowie meinem persönlichen Umfeld für Ihre Unterstützung, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Besonders herzlichen Dank...

Prof. Dr. Gerhard Willeke für meine Annahme als Doktorand und Ihre Betreuung dieser Arbeit.

Prof. Dr. Lukas Schmidt-Mende für Ihre Bereitschaft das Zweitgutachten dieser Arbeit zu übernehmen.

Dr. Frank Dimroth für Deine inhaltliche Betreuung dieser Arbeit, unsere kontroversen Diskussionen, Deine zahlreichen Ideen und kritischen Anregungen, die mich immer wieder neu gefordert und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Vielen Dank auch für die finanziellen und infrastrukturellen Mittel und Möglichkeiten, die ich in Deiner Abteilung nutzen durfte.

Dr. Andreas Bett für Deine immerzu offene Türe. Ich konnte immer zu Dir kommen und mich auf Deine Diskussionsbereitschaft und wissenschaftlichen Rat verlassen.

unseren Projektpartnern aus dem BMBF-Projekt „III-V-Si“ **Prof. Dr. Thomas Hannappel, Prof. Dr. Kerstin Volz, Prof. Dr. Wolfgang Stolz, Dr. Henning Döscher, Sebastian Brückner, Dr. Peter Kleinschmidt, Dr. Andreas Beyer, Christoph Jurecka, Dr. Jens Ohlmann** und ihren Mitarbeitern für die intensive Zusammenarbeit bei der Entwicklung der GaP-Nukleation auf fehlorientierten Si-Substraten. Vielen Dank für die vielen Hilfestellungen zu RAS-Messungen, zahlreichen TEM-Messungen und die schönen Projekttreffen. Mir hat die Zusammenarbeit mit Ihnen/Euch sehr viel Spaß gemacht!

Christoph Weuffen. Deine Unterstützung und Rückendeckung in der experimentellen Durchführung, sei es beispielsweise dem Betrieb der CRIUS-Anlage oder die Hilfe bei zahlreichen RAS- und XRD-Messungen, hat ganz wesentlich zum Erfolg bei dem Projekt III-V auf Si und meiner Dissertation beigetragen.

an meine zahlreichen Kollegen im Bereich MST. Ihr seid ein phantastisches Team und ich bedanke mich sehr bei Euch für die Durchführung von Experimenten, die aufschlussreichen und spannenden Diskussionen, die freundschaftlichen Gespräche, das Probelesen meiner Arbeit und vieles mehr. Danke **Alexander Wekkeli, Dr. David Lackner, Dr. Eduard Oliva, Elisabeth Schäffer, Elke Welser, Elvira Fehrenbacher, Fabian Eltermann, Dr. Gerald Siefer, Henning Helmers, Dr. Jan Schöne, Katrin Wagner, Karen Dreyer, Manuela Scheer, Matthias Grave, Marc Steiner, Markus Niemeyer, Michael Schachtner, Oliver Wolf, Dr. Peter Fuß-Kailuweit, Ranka Koch, Rene Kellenbenz, Simon Heller, Stephan Heckelmann, Stephanie Essig, Tobias Gandy, Ulrike Bickelhaupt, Dr. Ulrich Fiedeler, Vanessa Lesch, Vera Klinger, Dr. Wolfgang Guter, Dr. Wolfram Kwapil** und vielen mehr!

Dr. Simon Philipps, Dr. Raymond Hoheisel und Felix Stelzl für Eure Unterstützung als Kollegen und Freunde und unsere gemeinsame Skatrunde, bei der sogar die Ente lacht.

Francesco Buttitta, Matt Charles, John Forster, Dietmar Schmitz und allen anderen Mitarbeitern der Firma AIXTRON, die bei der Inbetriebnahme und mehrfachen Modifikation des CRIUS Close Coupled Showerheads beteiligt waren.

Dr. Lutz Kirste vom Fraunhofer IAF für die Hilfe bei vielen XRD-bezogenen Fragestellungen und XRR-Messungen an GaP-Saatschichten auf Si-Substrat.

Prof. Dr. Wolfgang Jäger, Dr. Dietrich Häußler und Christel Dieker für die TEM-Messungen an metamorphen Pufferstrukturen und Ihre Hilfestellungen bei der Interpretation.

der **Reiner-Lemoine-Stiftung** für die finanzielle und ideelle Förderung durch ein Promotionsstipendium.

Sarah, dass Du mich trotz der vielen arbeitsamen Wochenenden und Jahre der Fernbeziehung mit Deinen Aufmunterungen, Deiner Geduld und Deiner Zuneigung immer unterstützt hast.

meinen Eltern **Renate** und **Jürgen** und meinem Bruder **Axel Roesener**, Ihr steht in allem was ich mache mit all Eurer Kraft und all Euren Möglichkeiten bedingungslos hinter mir. Das gibt mir Halt und viel Vertrauen – auch in mich selbst. Euch widme ich diese Arbeit.

Die Arbeit von Tobias Roesener wurde...

...von der *Reiner-Lemoine-Stiftung* mit einem Promotionsstipendium gefördert,

...im Rahmen des Projektes „III-V-Si“ des *Bundesministerium für Bildung und Forschung* (BMBF, Förderkennzeichen 03SF0329A) durchgeführt,

...am *Fraunhofer ISE* (Freiburg) in der Abteilung *III-V Epitaxie und Solarzellen* erarbeitet und

...an der *Universität Konstanz* von Prof. Dr. Gerhard Willeke im Fachbereich Physik in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Sektion betreut.