

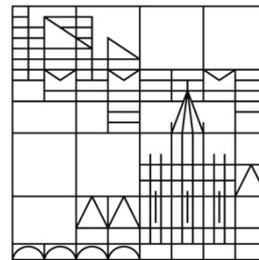
**Entwicklung von ultradünnen metamorphen
Mehrfachsolarzellen zum Erreichen höchster
Umwandlungseffizienzen**

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

**vorgelegt von
Vera Klinger**

an der

**Universität
Konstanz**



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion

Fachbereich Physik

Konstanz, 2013



Ultradünne Solarzelle auf Kupfer-Folie.

Inhalt

1	EINLEITUNG	1
1.1	MEHRFACHSOLARZELLEN UND METAMORPHE ZELLKONZEPTE.....	1
1.2	INHALT UND AUFBAU DER ARBEIT.....	7
2	VERSETZUNGSBILDUNG IN METAMORPHEN SCHICHTSYSTEMEN	9
2.1	VERSETZUNGEN IN III-V-HALBLEITERN	9
2.2	THEORIE DER KRITISCHEN SCHICHTDICKE	12
2.3	FADENVERSETZUNGSDICHTE UND OBERFLÄCHENRAUHIGKEIT.....	14
2.4	EINFLUSS VON SUBSTRATFEHLORIENTIERUNG	16
3	HERSTELLUNGS- UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	21
3.1	HERSTELLUNG MITTELS METALLORGANISCHER GASPHASENEPITAXIE	21
3.1.1	MOVPE-PROZESS	21
3.1.2	WACHSTUMSPROZESS AUF ATOMAREM LEVEL	24
3.2	IN-SITU REFLEXIONS- UND KRÜMMUNGSMESSUNG	27
3.3	RASTERKRAFTMIKROSKOPIE.....	30
3.4	DEFEKTRANALYSE.....	31
3.4.1	TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE.....	31
3.4.2	PHOTOLUMINESZENZ UND KATHODOLUMINESZENZ AN DOPPELHETEROSTRUKTUREN	32
3.4.3	FADENVERSETZUNGEN UND DIE OFFENE KLEMMSPANNUNG EINER SOLARZELLE.....	34
3.5	HOCHAUFLÖSENDE RÖNTGENBEUGUNG.....	38
3.6	HÄRTE- UND ELASTIZITÄTSMODULMESSUNG MITTELS NANOINDENTATION.....	42
4	BESTIMMUNG VON HÄRTE UND ELASTIZITÄTSMODUL AN III-V- VERBINDUNGSHALBLEITERN	47
4.1	AUSWERTUNG DER MESSDATEN.....	50
4.2	HÄRTE UND ELASTIZITÄTSMODUL VERSCHIEDENER MATERIALSYSTEME	53
4.2.1	SYSTEM $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$	53
4.2.2	SYSTEM $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$	54
4.2.3	SYSTEM $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$	55
4.2.4	SYSTEM $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$	57
4.3	VERGLEICH DER VERSCHIEDENEN MATERIALSYSTEME.....	58
5	ENTWICKLUNG METAMORPHER PUFFERSTRUKTUREN	61
5.1	AUFBAU DER PUFFERSTRUKTUREN.....	61

5.2	GA_{1-x}IN_xP-PUFFERSTRUKTUREN	64
5.2.1	EINZELSCHICHTSYSTEME MIT KLEINER FEHLANPASSUNG.....	64
5.2.2	ABBRUCH-PUFFERSTRUKTUREN	69
5.2.3	OPTIMIERUNG DER RELAXATION DURCH DIE ÜBERSCHUSSSCHICHT.....	74
5.2.4	VOLLSTÄNDIGE PUFFERSTRUKTUREN	76
5.3	AL_y(GA_{1-x}IN_x)_{1-y}AS-PUFFERSTRUKTUREN	85
5.3.1	EINZELSCHICHTSYSTEME MIT KLEINER FEHLANPASSUNG.....	85
5.3.2	ABBRUCH-PUFFERSTRUKTUREN	90
5.3.3	OPTIMIERUNG DER RELAXATION DURCH DIE ÜBERSCHUSSSCHICHT.....	98
5.3.4	WACHSTUMSPARAMETERVARIATIONEN AN VOLLSTÄNDIGEN PUFFERSTRUKTUREN.....	101
5.4	VERGLEICH UND KOMBINATION DER MATERIALSYSTEME GA_{1-x}IN_xP UND AL_{0.5}(GA_{1-x}IN_x)_{0.5}AS IN PUFFERSTRUKTUREN.....	106
5.4.1	VARIATION DER FEHLANPASSUNG PRO PUFFERSCHICHT	106
5.4.2	KOMBINATION DER MATERIALSYSTEME	115
6	SOLARZELLENERGEBNISSE.....	119
6.1	PROZESSIERUNG.....	119
6.1.1	ZELLEN MIT DECKGLAS FÜR WELTRAUMANWENDUNG	120
6.1.2	ZELLEN MIT METALLBOND FÜR TERRESTRISCHE ANWENDUNG.....	121
6.2	INVERTIERTES WACHSTUM	123
6.3	GA_{0.71}IN_{0.29}AS-EINFACHSOLARZELLEN AUF METAMORPHEN PUFFERN	127
6.3.1	IV-KENNLINIEN	128
6.3.2	OFFENE KLEMMSPANNUNG V _{oc} ALS MAß FÜR DIE VERSETZUNGSDICHTE	129
6.3.3	QUANTENEFFIZIENZ.....	132
6.4	INVERTIERTE METAMORPHE TRIPELZELLEN	135
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	139
8	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	143
9	VARIABLENVERZEICHNIS.....	147
10	LITERATURVERZEICHNIS	151
11	VORTRÄGE UND VERÖFFENTLICHUNGEN.....	159
12	DANKSAGUNG	163

1 Einleitung

Die höchsten Umwandlungseffizienzen werden heute mit Mehrfachsolarzellen erreicht, die aus III-V-Halbleitern bestehen. Das in dieser Arbeit untersuchte Konzept der invertiert metamorphen Dreifachzelle erlaubt es, deutlich höhere Wirkungsgrade zu erreichen als der derzeitige Industriestandard einer gitterangepassten Dreifachzelle auf Germanium. Die größte Herausforderung der invertiert metamorphen (IMM) Zelle ist dabei die Herstellung des metamorphen Puffers, der den Einsatz einer gitterfehlangepassten Unterzelle mit einer Bandlücke von 1 eV erlaubt. In diesem Kapitel wird das Konzept der IMM-Zelle beschrieben und ein Überblick über den Inhalt und Aufbau dieser Arbeit gegeben.

1.1 Mehrfachsolarzellen und metamorphe Zellkonzepte

Höchste Umwandlungseffizienzen von Sonnenlicht in elektrischen Strom werden mit Mehrfachsolarzellen auf Basis der III-V-Halbleiter erreicht. Die Wirkungsgrade solcher Mehrfachsolarzellen liegen heute bei 44.4 % [1] unter konzentriertem Sonnenlicht. Konventionelle Einfachsolarzellen aus Silicium erreichen nur Wirkungsgrade von bis zu 25.0 % unter dem AM1.5g-Spektrum beziehungsweise 27.6 % unter konzentriertem Sonnenlicht [2]. Mehrfachsolarzellen bestehen im Gegensatz zu Einfachsolarzellen aus mehreren kombinierten pn-Übergängen aus Halbleitermaterialien, die unterschiedliche Bandlücken aufweisen. Dadurch können Transmissionsverluste vermieden werden, bei denen Licht mit einer niedrigeren Energie als die Bandlücke des Halbleitermaterials nicht in der Zelle absorbiert wird. Weiterhin werden durch die unterschiedlichen Bandlücken die Thermalisierungsverluste reduziert, die durch Licht mit deutlich über der Bandlücke liegender Energie entstehen. Der maximale, theoretisch mögliche Wirkungsgrad steigt mit der Anzahl der verwendeten pn-Übergänge mit optimaler Bandlücke an, allerdings werden in realen Systemen meist nur drei bis vier pn-Übergänge eingesetzt. Grund hierfür ist die ansteigende Komplexität, optische und elektrische Verluste durch Zwischenschichten (wie beispielsweise Tunnelioden) sowie die beschränkte Auswahl von Halbleitermaterialien.

III-V-Mehrfachsolarzellen werden heute standardmäßig im Weltraum zur Energieversorgung von Satelliten eingesetzt. Hierzu wurden die Solarzellen für das extraterrestrische AM0-Spektrum optimiert. Als zusätzlicher Markt wurde in den letzten Jahren die so genannte Konzentration-Photovoltaik („concentrator photovoltaic“, CPV) erschlossen, die auf dem Ersatz des teuren Solarzellenmaterials durch konzentrierende Optik beruht. Aufgrund der hohen Materialkosten von III-V-Halbleitern ist eine Anwendung in flächigen Systemen (wie sie bei Si-Zellen eingesetzt werden) ökonomisch nicht sinnvoll und es ist notwendig, teures Halbleitermaterial durch günstige Linsen zu ersetzen. Da nur das direkte Sonnenlicht konzentriert werden kann, werden die Solarzellen für das AM1.5d-Spektrum optimiert. Die

erreichbaren Wirkungsgrade steigen dabei an, da sich die Spannung der Solarzellen logarithmisch mit der Sonnenkonzentration erhöht.

Die Standard-Mehrfachsolarzelle für die CPV-Anwendung wie auch im Weltraum ist die gitterangepasste Dreifachzelle auf Germanium-Substrat, wie in Abbildung 1.1(a) gezeigt. Die drei Teilzellen $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$, $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$ und Ge haben hier die gleiche Gitterkonstante. Mit dieser Zellstruktur wurden bereits Labor-Wirkungsgrade von bis zu 41.6 % unter konzentriertem Licht erzielt [3]. Das Germanium-Substrat mit einer Dicke von ca. 300 μm dient als mechanische Stabilisierung und als Unterzelle. Die Ober- und Mittelzelle aus $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$ und $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ sind insgesamt nur etwa 6 μm dick. Alle Teilzellen sind mit Tunnelioden in Serie verschaltet, so dass der Strom der gesamten Struktur durch die Zelle mit dem kleinsten Teilstrom limitiert wird. Aus dieser Tatsache folgt auch der größte Nachteil dieser Standardstruktur, denn hier erzeugt die Ge-Zelle etwa doppelt so viel Strom wie die oberen beiden Zellen. Die so genannte Stromanpassung ist also weit vom Optimum entfernt.

Wenn alle Teilzellen einer Mehrfachsolarzelle gitterangepasst sein sollen, ist die Auswahl der Materialien sehr beschränkt. Daher wurden metamorphe Zellkonzepte entwickelt, bei denen ein Puffer die Gitterkonstante in der Struktur verändert, wodurch andere Bandlücken erreichbar werden. Die Standard-Mehrfachsolarzelle kann beispielsweise stromangepasst werden, wenn die oberen beiden Teilzellen niedrigere Bandlücken aufweisen. Dies wird in der metamorphen Dreifachzelle auf Ge-Substrat (siehe Abbildung 1.1(b)) erreicht, die 2000 durch Dimroth et al. [4] vorgeschlagen und von King et al. [5] demonstriert wurde. Mit dieser Zellstruktur hat das Fraunhofer ISE 2009 einen Wirkungsgrad von 41.1 % erreicht [6].

Diese Arbeit untersucht ein weiteres metamorphes Zellkonzept, die so genannte invertiert metamorphe Struktur (IMM), die 2005 von Wanlass et al. [7] vorgeschlagen wurde (siehe Abbildung 1.1(c)). In diesem Konzept wird die Stromanpassung dadurch erreicht, dass die Germanium-Unterzelle der Standard-Mehrfachsolarzelle durch ein Material mit einer Bandlücke von etwa 1 eV (hier: $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$) ausgetauscht wird. Die gesamte Zellstruktur wird invertiert gewachsen, das heißt es werden zunächst die $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Ober- und GaAs-Mittelzelle gitterangepasst auf GaAs hergestellt, danach folgt ein metamorpher Puffer zur Veränderung der Gitterkonstante sowie die $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Unterzelle. Das invertierte Wachstum macht ein späteres Ablösen des Substrates notwendig, damit das Sonnenlicht in die Zelle einfallen kann. Beim invertiert-metamorphen Solarzellenkonzept können dünne Zellen mit einer Dicke von insgesamt nur 15-20 μm entstehen, die durch ihr hohes Wirkungsgrad-zu-Gewicht-Verhältnis insbesondere für Weltraumzellen interessant sind.

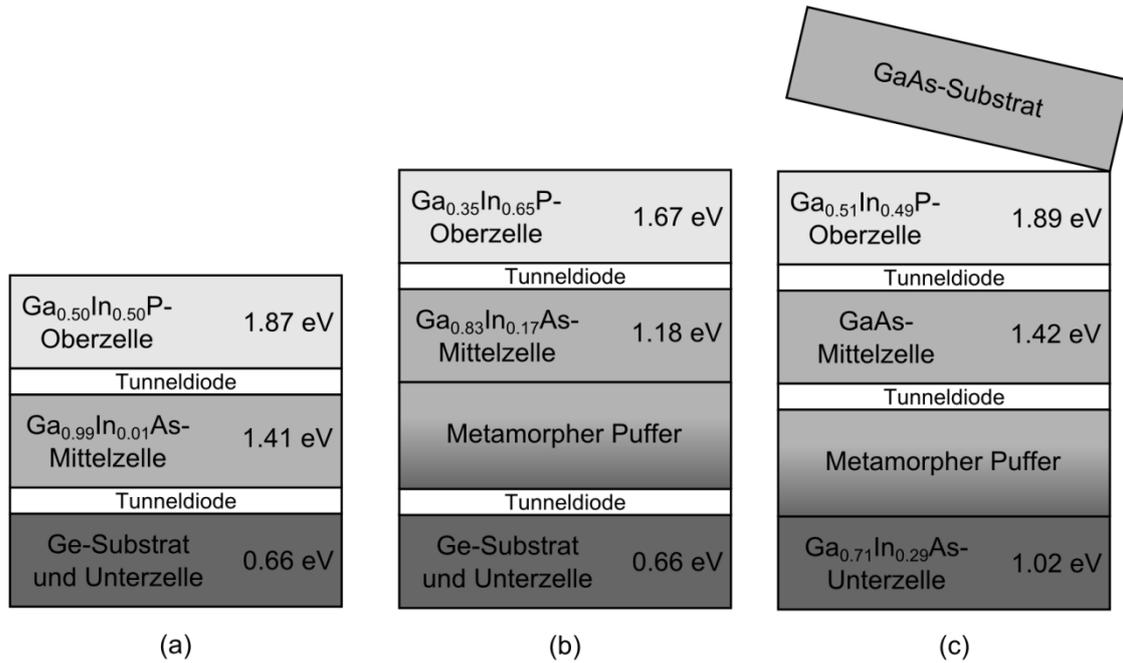


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau verschiedener Zellkonzepte für Tripelsolarzellen. (a) Gitterangepasste Tripelzelle auf Ge-Substrat. (b) Metamorphe Tripelzelle auf Ge-Substrat. (c) Invertiert metamorphe Tripelzelle auf GaAs-Substrat.

In gitterfehlangepassten Solarzellen entstehen Kristalldefekte durch die Veränderung der Gitterkonstante in der metamorphen Pufferstruktur. Wird ein Material mit einer größeren Gitterkonstante (wie $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$) auf einem Substrat mit einer kleineren Gitterkonstante (wie GaAs) gewachsen, so verspannt sich das Material zunächst elastisch, was auch als pseudomorphes Wachstum bezeichnet wird. Hierbei nimmt die $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Schicht parallel zur Grenzfläche die Gitterkonstante des GaAs-Substrates an, senkrecht zur Grenzfläche verzerrt sich die Einheitszelle (siehe Abbildung 1.2(a)). Eine solche Verzerrung wird bis zur so genannten kritischen Schichtdicke aufrechterhalten, dann beginnt das Material zu relaxieren und bildet Fehlanpassungsversetzungen aus (siehe Abbildung 1.2(c)). Eine genaue Erläuterung dieses Verhaltens findet sich in Kapitel 2. Die Relaxation kann durch Röntgenbeugung gemessen werden und beschreibt das Verhältnis der natürlichen Gitterkonstante des Materials zu seiner realen Gitterkonstante in der Struktur. Bei vollständig verspanntem Wachstum beträgt die Relaxation 0 %, bei vollständig relaxiertem Wachstum mit der natürlichen Gitterkonstante des Kristalls beträgt die Relaxation 100 % (siehe Abbildung 1.2(b)). Bei der Relaxation bilden sich auch so genannte durchstoßenden Fadenversetzungen, die in die nachfolgend gewachsenen Schichten eindringen können. Diese Fadenversetzungen sind Rekombinationszentren für Minoritätsladungsträger und reduzieren somit den Wirkungsgrad einer Solarzelle. In einem idealen metamorphen Puffer müssen daher die Versetzungen auf den Pufferbereich beschränkt bleiben. Gleichzeitig muss die Relaxation möglichst vollständig sein, damit nachfolgende Schichten ihrerseits nicht verspannt aufwachsen und dadurch später unter Ausbildung weiterer Versetzungen relaxieren. Dies kann erreicht werden, wenn die Gitterkonstante der letzten Pufferschicht in der Ebene („in-plane“) und die der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht übereinstimmen. Zudem muss die Pufferstruktur transparent für die darunterliegenden Zellen sein, um eine möglichst

optimale Ausnutzung des Sonnenspektrums zu gewährleisten. Die Anforderungen an eine ideale metamorphe Pufferstruktur sind schematisch noch einmal in Abbildung 1.2(d) gezeigt.

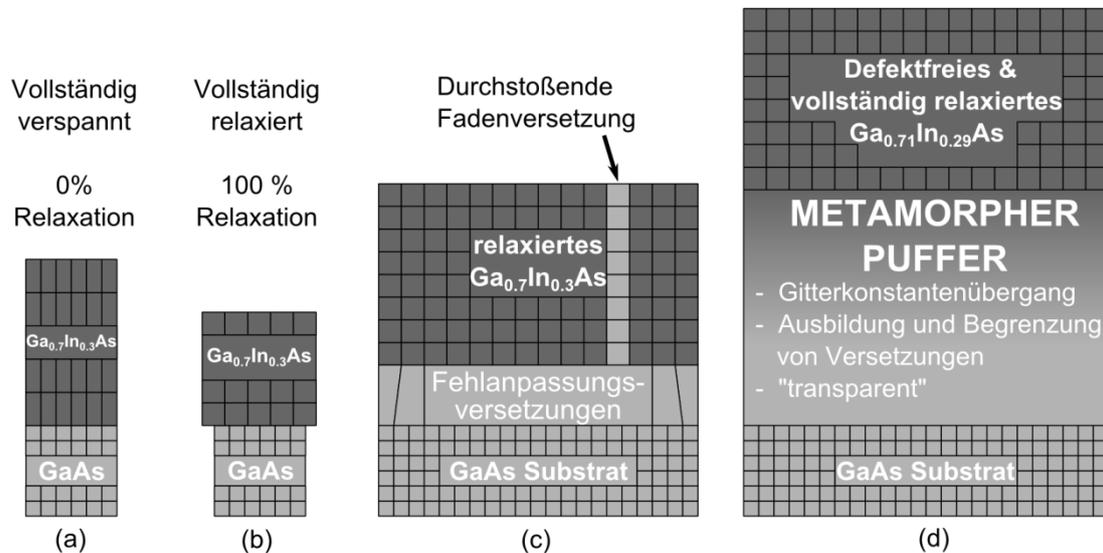


Abbildung 1.2: (a) Vollständig verspanntes (pseudomorphes) Wachstum von $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{As}$ auf GaAs . (b) Vollständig relaxiertes $\text{Ga}_{0,71}\text{In}_{0,29}\text{As}$ auf GaAs . (c) Übergang vom GaAs -Substrat zu relaxiertem $\text{Ga}_{0,71}\text{In}_{0,29}\text{As}$ mit Hilfe von Fehlanpassungsversetzungen. Im relaxierten $\text{Ga}_{0,71}\text{In}_{0,29}\text{As}$ können sich durchstoßende Fadenversetzungen befinden, die sich vom Puffer ausgebreitet haben. (d) Verwendung einer metamorphen Pufferstruktur für den Übergang zwischen GaAs -Substrat und einer defektfreien, vollständig relaxierten $\text{Ga}_{0,71}\text{In}_{0,29}\text{As}$ -Schicht. Nach [8].

In der invertiert metamorphen Dreifachzelle kann der zu erwartende Wirkungsgrad abgeschätzt werden, wenn man die Bandlücken der Ober- und Unterzelle in Bezug auf den Wirkungsgrad optimiert. Die Mittelzelle wird dabei mit GaAs festgesetzt, da dies dem Substratmaterial entspricht. Die maximalen theoretischen Wirkungsgrade für das AM0-Spektrum im Weltraum und eine 1000-fache Konzentration des terrestrischen AM1.5d-Spektrums sind in Abbildung 1.3 gezeigt. Dabei wird bei der Berechnung angenommen, dass die Teilzellen bis zu ihrer Bandlücke eine Quanteneffizienz von 1 aufweisen, die Stromanpassung wird durch eine Teiltransparenz der Zellen erreicht.¹ Es ist deutlich erkennbar, dass eine Unterzelle mit einer Bandlücke von etwa 1 eV deutlich höhere Wirkungsgrade erzielen kann als eine Unterzelle mit einer Bandlücke von etwa 0.7 eV (wie Germanium in den heutigen Standard-Solarzellen). Maximale Wirkungsgrade für das AM0-Spektrum werden für eine Oberzelle mit einer Bandlücke von 2.0 eV erreicht. Gitterangepasst zu GaAs erfordert dies den Einsatz von quaternären $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{P}$ -Zellen. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Entwicklung der metamorphen Pufferstrukturen liegt, wurde als Oberzelle das Standardmaterial $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ gewählt. Die optimale Bandlücke der Unterzelle ist unter AM0-Spektrum (Weltraum-Anwendung) und unter 1000facher Konzentration des AM1.5d-Spektrums (CPV-Anwendung) sehr ähnlich, weshalb in dieser Arbeit keine einzelne Optimierung beider IMM-Strukturen durchgeführt wurde. Als Unterzelle wurde daher $\text{Ga}_{0,71}\text{In}_{0,29}\text{As}$ mit einer Bandlücke von 1.02 eV eingesetzt.

¹ Die Berechnungen wurden mit dem Programm EtaOpt [9] durchgeführt.

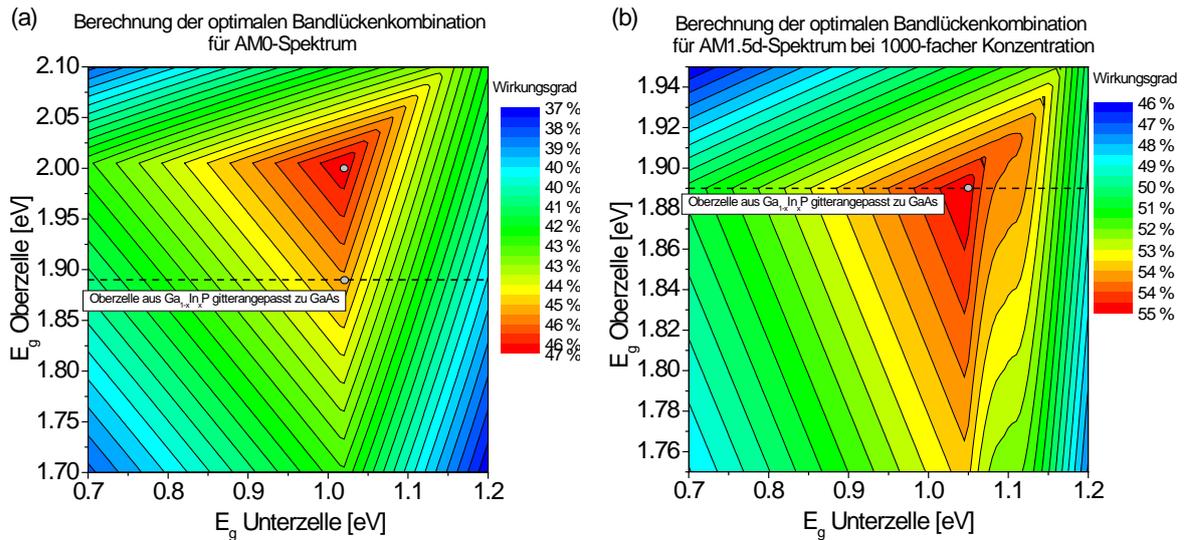


Abbildung 1.3: Optimale Bandlücken (berechnet mit EtaOpt [9]) einer Dreifachzelle mit einer Mittelzelle aus GaAs für (a) AM0-Spektrum und (b) 1000-fache Konzentration des AM1.5d-Spektrums. Mit Punkten gekennzeichnet sind jeweils die optimalen Bandlückenkombinationen für Ober-, Mittel- und Unterzelle von (a) 1.02 eV/1.42 eV/2.01 eV und (b) 1.05 eV/1.42 eV/1.89 eV. Soll die Oberzelle gitterangepasst zur Mittelzelle gewachsen werden sinkt ihre Bandlücke auf 1.89 eV (gestrichelte Linie).

Neben der optimalen Bandlückenkombination für die IMM-Dreifachzelle muss noch das Material für den metamorphen Puffer bestimmt werden. Da das Puffermaterial transparent für die nachfolgenden Schichten sein sollte, muss das Material über den gesamten verwendeten Gitterkonstantenbereich oberhalb der Bandlücke von GaAs liegen. Andernfalls wird ein Teil der transmittierten Photonen im Puffermaterial absorbiert. Transparente Materialien sind in Abbildung 1.4 durch den grau schraffierten Bereich angedeutet. Mögliche Materialien sind hier unter anderem $Ga_{1-x}In_xP$ sowie $Al_y(Ga_{1-x}In_x)_{1-y}As$ mit einem Al-Gehalt von über 31 %. Diese Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung von $Ga_{1-x}In_xP$ - und $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Pufferstrukturen, wie in Abbildung 1.4 gekennzeichnet.

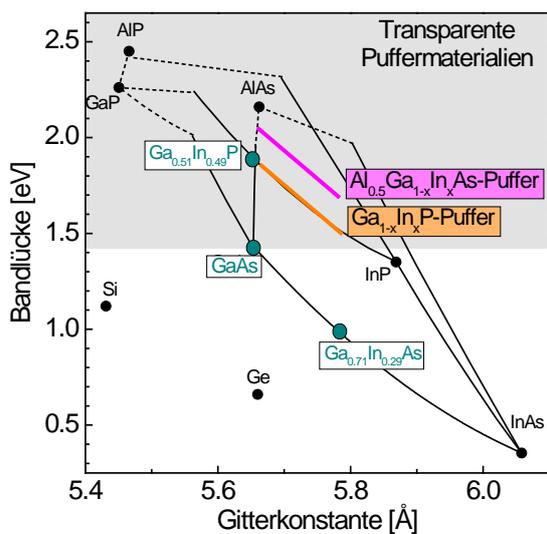


Abbildung 1.4: Abhängigkeit der Bandlücke ausgewählter Halbleiter von der Gitterkonstante. Direkte Bandlücken sind mit einer durchgezogenen Linie gekennzeichnet, gestrichelte Linien stehen für indirekte Bandlücken. Die Materialien der drei Teilzellen in einer invertiert metamorphen Dreifachzelle sind gekennzeichnet. Der grau hinterlegte Bereich markiert die transparenten Puffermaterialien für dieses Zellkonzept. Gesondert eingezeichnet sind $Ga_{1-x}In_xP$ (orange) und $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ (rosa). Materialdaten aus [10, 11].

Wanlass et al. [7] erreichten bereits 2005 mit einer invertiert metamorphen Dreifachzelle mit einem $Ga_{1-x}In_xP$ -Puffer Wirkungsgrade von über 31.1 % unter dem AM1.5g-Spektrum. Durch dieses vielversprechende Ergebnis wurde die Zellstruktur in den folgenden Jahren von vielen

Gruppen aufgegriffen und weiter verbessert. Ein Verlauf der damit erzielten Wirkungsgrade ist in Abbildung 1.5 gezeigt. Bereits 2008 wurde das IMM-Zellkonzept von Geisz et al. [12] zu zwei metamorphen Teilzellen mit der Materialkombination $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{Ga}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{As}/\text{Ga}_{0.63}\text{In}_{0.37}\text{As}$ erweitert. Damit wurde ein Wirkungsgrad von 40.8 % unter 326-fach konzentriertem Sonnenlicht erreicht. Der Gitterkonstantenübergang in den beiden benötigten Pufferstrukturen wurde mit $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{P}$ erzeugt. Höhere Wirkungsgrade von 42.3 % des IMM-Zellkonzeptes wurden mit so genannten „bifacial“-Zellen erreicht [13], das 2010 von Wojtczuk et al. [14] vorgeschlagen wurde. Hierbei werden die beiden gitterangepassten Teilzellen $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}$ auf einer Seite des GaAs-Substrates gewachsen, der metamorphe Puffer sowie die $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -1eV-Unterzelle auf der anderen Seite des Substrates. Die Epitaxie wird also in zwei Schritten durchgeführt. Dieses zweistufige Wachstum hat den Vorteil, dass Versetzungen aus dem metamorphen Puffer nicht in die gitterangepasste Ober- und Mittelzelle eindringen können. Zudem kann das Substrat in der Struktur verbleiben, so dass aufwendige Bonding- und Ablöseprozesse bei der Herstellung unnötig sind. Dadurch entfällt aber auch die Möglichkeit, ultradünne Zellen herzustellen. Der derzeitige Wirkungsgradrekord für Solarzellen unter Konzentration liegt bei 44.4 % und wurde 2013 von Takamoto et al. [1] mit einer ultradünnen IMM-Zelle erreicht. Zudem wurde hiermit auch ein Wirkungsgradrekord von 37.9 % unter unkonzentriertem AM1.5g-Spektrum erzielt [15].

Neben den hohen Wirkungsgraden unter konzentriertem Sonnenlicht ist das IMM-Zellkonzept durch seine Möglichkeit ultradünne Zellen herzustellen für Weltraumzellen besonders interessant. Hier ist das hohe Leistung-zu-Gewicht-Verhältnis ausschlaggebend. 2009 wurden mit dem IMM-Zellkonzept ein Wirkungsgrad von 32.4 % unter dem AM0-Spektrum von Cornfeld et al. [16] erreicht, die auch flexible, von Schutzfolien umgebene Zellen herstellen konnten. Der AM0-Wirkungsgrad der Zellen wurde 2010 mit Hilfe einer weiteren metamorphen Teilzelle von Cornfeld et al. [17] auf 33.9 % gesteigert, die Bandlückenkombination war hier 1.9eV/1.42eV/1.00eV/0.70 eV.

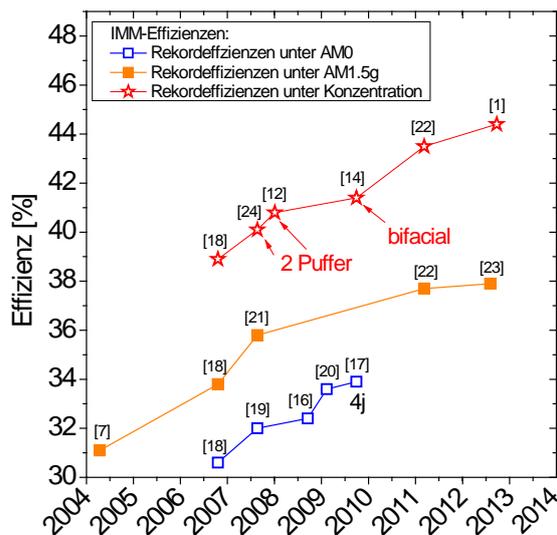


Abbildung 1.5: Rekordeffizienzen mit dem IMM-Zellkonzept unter dem AM1.5g-Spektrum, AM0-Spektrum und unter Konzentration. Veränderungen des IMM-Zellkonzeptes zu vier pn-Übergängen sind mit „4j“ gekennzeichnet, weiterhin wurden zwei metamorphe Teilzellen eingesetzt („2 Puffer“) und die Zellen beidseitig auf einem Substrat gewachsen („bifacial“). Daten aus [1, 7, 12, 14, 16-24].

Literaturquellen zu metamorphen Pufferstrukturen sind relativ rar, da diese den Schlüssel zu einer hocheffizienten Zellstruktur darstellen und Details daher von den meisten Firmen und Forschungsgruppen nicht veröffentlicht werden. Als Struktur des Puffers kommen Einzelschritt-Puffer mit einem direkten Sprung auf die gewünschte Gitterkonstante in Frage, sowie verschiedene Arten des Puffergradienten, entweder linear oder über Stufen. Zudem werden teilweise verspannte Übergitter als Filter für Versetzungen eingesetzt [25]. Im Bereich der $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ -Puffer gibt es sehr viel Forschung zur Herstellung von Pufferstrukturen mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie („molecular beam epitaxy“, MBE), wobei diese Strukturen meist im Bereich der Hochfrequenztechnik oder für Laserstrukturen eingesetzt werden sollen [26-29]. Einen Überblick über mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE, engl. „metal organic vapor phase epitaxy“) gewachsene Pufferstrukturen finden sich beispielsweise bei Bett et al. [30], Schöne [31] und Qutoriano et al. [32], die sich zudem noch mit dem Problem der Phasenseparation in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -, $\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$ - und $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$ -Material beschäftigt haben. Zu $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ als Material für metamorphe Puffer in IMM-Zellen gibt es Untersuchungen an Pufferstrukturen mit unterschiedlichem Verspannungsverlauf [33] und ein Vergleich von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ und $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$ als Puffermaterial [34].

1.2 Inhalt und Aufbau der Arbeit

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von invertiert metamorphen Tripelsolarzellen als neuartigem Solarzellenkonzept für hocheffiziente Zellen aus III-V-Halbleitern. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Materialsysteme in Bezug auf ihre Eignung für den metamorphen Puffer untersucht. Alle Proben wurden mit Hilfe Metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) hergestellt.

Die Arbeit wurde am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) in der Abteilung „III-V-Epitaxie und Solarzellen“ angefertigt und von Dr. Frank Dimroth betreut. Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Kapitel 2 beschreibt die grundlegenden Eigenschaften von Versetzungen und ihrer Bewegung. Für die in III-V-Halbleitern am häufigsten auftretenden 60° -Versetzungen werden die Komponenten des Burgersvektors und die sich damit ergebenden Gleitsysteme erläutert. Weiterhin wird die Theorie der kritischen Schichtdicke beschrieben, die das Einsetzen der Relaxation in Abhängigkeit von der Fehlanpassung einer Schicht modelliert. Zuletzt werden der Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die Fadenversetzungsdichte sowie der Substratfehlorientierung auf die Bevorzugung von Gleitsystemen diskutiert.

In Kapitel 3 der Arbeit werden die genutzten Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden beschrieben. Dazu gehören eine Darstellung des Wachstumsprozesses mittels MOVPE, sowie die Methode der In-situ-Reflexionsmessung, die zur Überwachung des Wachstumsprozesses eingesetzt wurde. Weiterhin wurden die Oberflächen der hergestellten Proben mittels Rasterkraftmikroskopie charakterisiert und ihre Zusammensetzung sowie der Verspannungszustand mit Hilfe der hochauflösenden Röntgenbeugung untersucht. Zur näheren Bestimmung der meist unbekanntesten elastischen und plastischen Eigenschaften der verwendeten III-V-Verbindungshalbleiter wurden Härtemessungen in Kooperation mit dem

Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik (IWM) in Halle durchgeführt. Eine Defektanalyse, die für die Bewertung der metamorphen Pufferstrukturen notwendig ist, erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (in Zusammenarbeit mit der Universität Erlangen), Kathodolumineszenz- (in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung MPIE) und Photolumineszenzmessungen.

In Kapitel 4 wird die Bestimmung von Härte und Elastizitätsmodul mittels Nanoindentation an den III-V-Halbleitern $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ und $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ beschrieben. Die Messwerte werden mit Literaturdaten verglichen und eine Auswertemethode vorgestellt, die den Vergleich von Messungen an dünnen Epitaxieschichten ermöglicht.

Kapitel 5 stellt den Hauptteil dieser Arbeit dar und beschreibt die Ergebnisse der Entwicklung metamorpher Pufferstrukturen aus $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ und $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$. Für das $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Materialsystem wurde zunächst an Einzelschichten das Relaxationsverhalten sowie die kritische Schichtdicke untersucht. Danach werden zunehmend komplexere Mehrschichtsysteme als Abbruch-Puffer diskutiert. Zur Optimierung des Spannungszustandes der Puffer wurde die Überschussschicht variiert. An vollständigen Pufferstrukturen wurde der Einfluss der Substratfehlorientierung auf Relaxation und Morphologie der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht betrachtet sowie der Einfluss von Antimon als Surfactant untersucht. Im $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$ -Materialsystem erfolgten Experimente zur Relaxation von Einzelschichten und zum Abbruch des Wachstums analog zum $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Materialsystem. Zudem wurden die Überschussschicht sowie Wachstumsparameter zur Optimierung der Pufferstruktur variiert. Beide Materialsysteme wurden mittels Photolumineszenz- und Kathodolumineszenzmessungen miteinander verglichen.

In Kapitel 6 werden die Erkenntnisse zur Optimierung der Pufferstrukturen aus Kapitel 5 in Solarzellen umgesetzt. Zudem wurde ein Prozess entwickelt, der die Herstellung von ultradünnen, invertierten Zellen erlaubt. Die Herausforderungen der Herstellung werden erläutert und anhand von Tandemzellen demonstriert. Die in Kapitel 5 untersuchten Pufferstrukturen wurden dann in Einfachsolarzellen eingesetzt, die eine einfache Charakterisierung der Eignung der Pufferstrukturen für Solarzellen ermöglichen. Final werden die Pufferstrukturen dann zur Herstellung von invertiert metamorphen Solarzellen verwendet und ihre Eigenschaften untersucht.

2 Versetzungsbildung in metamorphen Schichtsystemen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften von Versetzungen sowie die in III-V-Halbleitern am häufigsten auftretenden 60° -Versetzung und ihre Gleitsysteme beschrieben. Weiterhin wird die Theorie der kritischen Schichtdicke erläutert, die das Einsetzen der Relaxation in Abhängigkeit von der Fehlanpassung einer Schicht beschreibt. Der Zusammenhang zwischen Oberflächenmorphologie und Fadenversetzungsdichte wird diskutiert, ebenso wie der Einfluss der Substratfehlorientierung auf die Versetzungen.

Die Eigenschaften von Versetzungen werden in vielen Lehrbüchern der Festkörperphysik behandelt. Die nachfolgenden Abschnitte orientieren sich an den Darstellungen von Föll [35] und Beanland [25], zusätzliche Referenzen werden dort angegeben, wo sie verwendet wurden. Die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur für Kristallrichtungen und Waferorientierungen ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

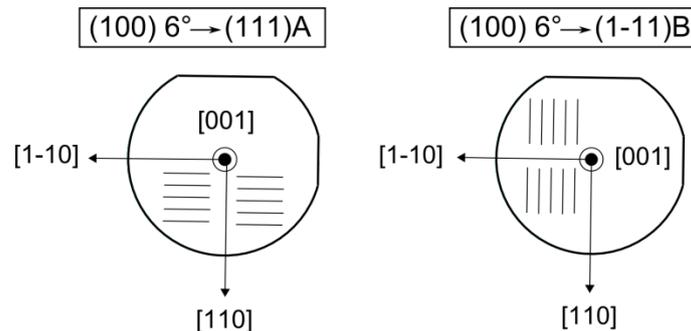


Abbildung 2.1: In dieser Arbeit verwendete Nomenklatur für Kristallrichtungen und Waferorientierungen. Die durch die Fehlorientierung auf der Waferoberfläche entstehenden Stufenkanten sind durch Striche angedeutet.

2.1 Versetzungen in III-V-Halbleitern

Versetzungen sind eindimensionale Störungen der periodischen Gitterstruktur eines Kristalls. Das Gitter ist dabei entlang der so genannten Versetzungslinie \vec{t} gestört. Diese Versetzungslinie beschreibt zusammen mit dem Burgersvektor \vec{b} die Versetzung vollständig. Der Burgersvektor einer Versetzung entspricht in der Volterra-Konstruktion [36] der Verschiebung, die zwei Grenzflächen eines Schnitts durch den Kristall zueinander erfahren (siehe Abbildung 2.2). Die Verschiebung ist dabei immer ein Translationsvektor des Kristallgitters, so dass per Definition auch der Burgersvektor ein Kristallvektor ist. Nach der Verschiebung der Grenzflächen des Schnitts wird fehlendes oder überschüssiges Material des

Kristalls hinzugefügt oder entfernt, so dass der Kristall wieder verbunden ist. Aus dieser Art der Konstruktion einer Versetzung wird klar, dass eine Versetzung nie im Kristall enden kann. Versetzungen können also nur an Oberflächen enden oder Versetzungsschleifen bilden.

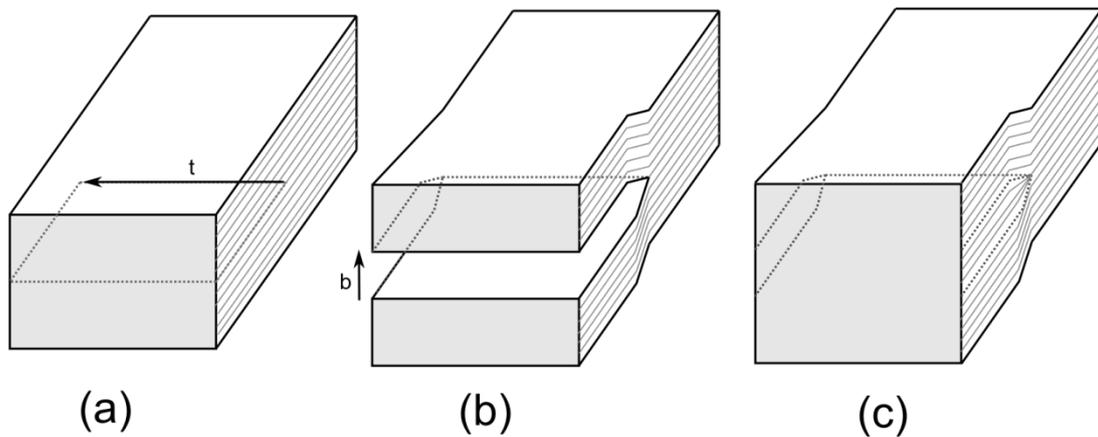


Abbildung 2.2: Volterra-Konstruktion für Versetzungen (hier: Stufenversetzung). (a) Ein Kristall wird entlang des Linienvektors \vec{t} geschnitten. (b) Die Kanten des Schnitts werden gegen einander um den Burgersvektor \vec{b} bewegt. (c) Die entstehende Lücke im Kristall wird mit Material aufgefüllt. Nach [35].

Im Prinzip können alle Translationsvektoren eines Gitters Burgersvektoren einer Versetzung sein. Da sich aber die Atome im Kern einer Versetzung nicht in ihrer Gleichgewichtsposition der minimalen Energie befinden, besitzt eine Versetzung Energie, die proportional zur Länge ihres Burgersvektors ist ($E \sim b^2$). Daher ist der Burgersvektor einer realen Versetzung meist der kürzeste Translationsvektor des Gitters. Im Fall der Zinkblende-Gitterstruktur der in dieser Arbeit untersuchten III-V-Halbleiter ist dies $b = a/2\langle 110 \rangle$. Der Typ der Versetzung wird über den Winkel zwischen Burgersvektor und Linienvektor definiert. Für III-V-Halbleiter ist der am häufigsten auftretenden Typ die 60° -Versetzung, bei der Burgersvektor und Linienvektor einen 60° -Winkel bilden.

Versetzungen können sich entweder durch Klettern über Punktdefekte oder durch Gleiten auf ihrer Gleitebene durch den Kristall bewegen. Beim Klettern einer Versetzung müssen sich Punktdefekte auf die Versetzung zu- oder von ihr wegbewegen, so dass dieser Bewegungsmechanismus nur bei sehr hohen Temperaturen in der Nähe der Schmelztemperatur auftritt. Bei den im MOVPE-Prozess üblichen Wachstumstemperaturen von 500°C - 700°C bewegen sich Versetzungen daher im Wesentlichen durch Gleiten. Bei einem Gleitprozess müssen die atomaren Bindungen zwischen den Atomen aufgebrochen werden. Diese energetische Barriere wird Peierls-Barriere genannt. Da die atomaren Bindungen in einem Kristall stark gerichtet sind, liegen die Linienvektoren einer Versetzung meist entlang von kristallographischen Achsen, da hier weniger atomare Bindungen pro Länge aufgebrochen werden müssen.

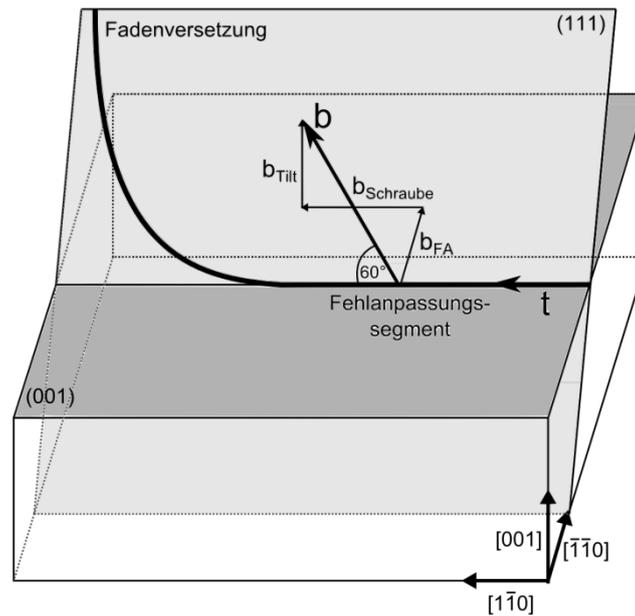


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer 60° -Versetzung mit Fehlanpassungssegment und Fadenversetzung mit Burgersvektor $b = a/2[0\bar{1}1]$ und Linienvektor t . Der Burgersvektor setzt sich aus der Fehlanpassungskomponente $b_{FA} = a/4[\bar{1}\bar{1}0]$, der Schraubenkomponente $b_{Schraube} = a/4[1\bar{1}0]$ und der Verkippskomponente $b_{Tilt} = a/2[001]$ zusammen. Nach [35].

Eine 60° -Versetzung in einem realen Kristall besteht aus einem Fehlanpassungssegment entlang des Linienvektors sowie aus maximal zwei Fadenversetzungsenden, die zur Kristalloberfläche durchstoßen (siehe Abbildung 2.3). Diese Fadenversetzungsenden gleiten auf den $\{111\}$ -Gleitebenen der 60° -Versetzung, im besten Fall bis zum Rand des Kristalls (siehe Abschnitt 2.3). Der Burgersvektor der Versetzung setzt sich dabei aus einer Fehlanpassungskomponente \vec{b}_{FA} , einer Schraubenkomponente $\vec{b}_{Schraube}$ und einer Verkippskomponente \vec{b}_{Tilt} zusammen. Bei 60° -Versetzung ergeben sich hierbei acht mögliche Kombinationen, die in Tabelle 2.1 dargestellt sind. Dabei werden die acht möglichen Gleitsysteme anhand der Richtung ihres Linienvektors in α -Versetzung (Linienvektor $[1\bar{1}0]$) und β -Versetzung (Linienvektor $[110]$) unterteilt. Da diese beiden Versetzungstypen unterschiedliche Atome im Kern der Versetzung aufweisen (Gruppe III-Atome bei α -Versetzung und Gruppe V-Atome bei β -Versetzung), wird erwartet, dass es Unterschiede in den Aktivierungsenergien für Nukleation und Versetzungsgleiten gibt (siehe Abschnitt 2.4).

Gleit-system	Linien-vektor	Burgers-vektor	\vec{b}_{FA}	$\vec{b}_{Schraube}$	\vec{b}_{Tilt}	Gleit-ebene	Typ
1	[110]	$\frac{a}{2}[011]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	$\frac{a}{4}[110]$	$\frac{a}{2}[001]$	($\bar{1}\bar{1}1$)	β
2	[110]	$\frac{a}{2}[\bar{1}01]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}\bar{1}0]$	$\frac{a}{2}[001]$	($\bar{1}\bar{1}1$)	β
3	[110]	$\frac{a}{2}[\bar{1}0\bar{1}]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}\bar{1}0]$	$\frac{a}{2}[00\bar{1}]$	($\bar{1}11$)	β
4	[110]	$\frac{a}{2}[01\bar{1}]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	$\frac{a}{4}[110]$	$\frac{a}{2}[00\bar{1}]$	($\bar{1}11$)	β
5	[$\bar{1}\bar{1}0$]	$\frac{a}{2}[01\bar{1}]$	$\frac{a}{4}[110]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	$\frac{a}{2}[00\bar{1}]$	(111)	α
6	[$\bar{1}\bar{1}0$]	$\frac{a}{2}[10\bar{1}]$	$\frac{a}{4}[110]$	$\frac{a}{4}[1\bar{1}0]$	$\frac{a}{2}[00\bar{1}]$	(111)	α
7	[$\bar{1}\bar{1}0$]	$\frac{a}{2}[101]$	$\frac{a}{4}[110]$	$\frac{a}{4}[1\bar{1}0]$	$\frac{a}{2}[001]$	($\bar{1}\bar{1}1$)	α
8	[$\bar{1}\bar{1}0$]	$\frac{a}{2}[011]$	$\frac{a}{4}[110]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	$\frac{a}{2}[001]$	($\bar{1}\bar{1}1$)	α

Tabelle 2.1: Die acht möglichen Gleitsysteme für 60° -Versetzen im Zinkblende-Kristall für eine kompressiv verspannte Schicht in der FS/RH-Konvention (finish start/right hand). Nach [26].

2.2 Theorie der kritischen Schichtdicke

Fehlanpassungsversetzungen entstehen, wenn ihre Bildungsenergie (Versetzenenergie) kleiner ist als die Relaxationsenergie des Kristalls, die durch ihre Bildung frei wird. Daraus ergibt sich, dass beim Wachstum einer fehlangepassten Schicht die Bildung einer Versetzung erst ab einer bestimmten Schichtdicke energetisch sinnvoll ist, da die Relaxationsenergie mit der Schichtdicke steigt. Diese Schichtdicke, bei der sich die erste Fehlanpassungsversetzung bildet, wird kritische Schichtdicke h_c genannt.

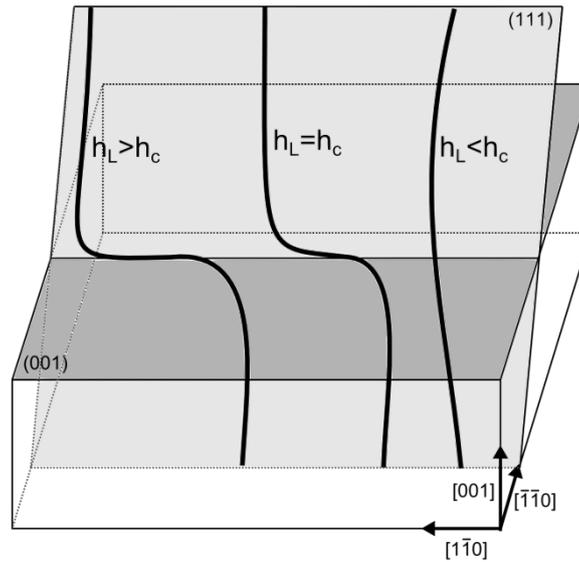


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Herleitung der kritischen Schichtdicke nach dem Modell von Matthews und Blakeslee [37]. Eine bereits im Material vorhandene Fadenversetzung beginnt bei der kritischen Schichtdicke h_c unter Ausbildung eines Fehlanpassungssegments auf der (111)-Ebene zu gleiten. Nach [31].

Versetzungen können nur durch Quellen wie Materialdefekte (Partikel, Fehlstellen etc.), Halbschleifen an der Oberfläche oder durch Multiplikation von bereits existierenden Versetzungen entstehen.² Daher kann die Betrachtung der kritischen Schichtdicke aus der Sicht einer bereits existierenden Fadenversetzung geschehen, die bei der kritischen Schichtdicke h_c unter Bildung eines Fehlanpassungssegmentes zu gleiten beginnt (siehe Abbildung 2.4). Matthews und Blakeslee [37] haben hieraus eine Beziehung zwischen der Fehlanpassung und der kritische Schichtdicke hergeleitet:

$$h_c = \frac{b}{2\pi|f|} \frac{(1 - \nu \cos^2 \chi)}{(1 + \nu) \cos \kappa} \left(\ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (2.1)$$

Dabei ist b die Länge des Burgersvektors, f die Fehlanpassung zwischen Schicht und Substrat, ν die Poisson-Zahl, χ der Winkel zwischen Linienvektor und Burgersvektor und κ der Winkel zwischen der Gleitrichtung und der Richtung in der Schichtebene, die senkrecht auf der Schnittgerade zwischen der Gleitebene und der Grenzfläche steht. Im Fall einer 60° -Versetzung sind diese beiden Winkel χ und κ 60° , wodurch sich die Formel zu

$$h_c = \frac{b}{4\pi|f|} \frac{(4 - \nu)}{(1 + \nu)} \left(\ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (2.2)$$

vereinfacht. People und Bean [38] berechnen die kritische Schichtdicke über Betrachtungen des energetischen Gleichgewichts. Dabei nehmen sie an, dass sich eine Fehlanpassungsversetzung bildet, wenn die flächige Verspannungsenergiegedichte der Schicht

² Für eine ausführlichere Darstellung siehe [31].

die Energiedichte einer Versetzung übersteigt, die sich in einer Entfernung h_c von der freien Oberfläche befindet. Damit ergibt sich eine kritische Schichtdicke von

$$h_c = \frac{(1 - \nu)}{(1 + \nu)} \frac{b}{32\pi f^2} \left(\ln \frac{h_c}{b} \right) \quad (2.3)$$

für Versetzungen mit dem Burgersvektor $b = a/2\langle 110 \rangle$. Die so für verschiedene Materialien berechenbaren kritischen Schichtdicken der beiden Modelle unterscheiden sich teilweise um mehr als eine Größenordnung, wobei die kritische Schichtdicke nach Matthews/Blakeslee deutlich geringer ist als die nach People/Bean (siehe Abbildung 5.5(b) und Abbildung 5.28(b)). Bei Vergleichen der berechneten kritischen Dicken mit experimentellen Ergebnissen muss beachtet werden, dass die kritische Schichtdicke diejenige Dicke ist, bei der sich die erste Versetzung bzw. ein Fehlanpassungssegment bildet. Da hier die entstehende Versetzungsdichte sowie die Relaxation der Schicht sehr gering ist, ist die kritische Schichtdicke so wie sie im Modell definiert ist kaum nachzuweisen. Die niedrigsten Nachweisgrenzen werden mit Hilfe der hochauflösenden Röntgenbeugung (siehe Kapitel 3.5) erreicht.

2.3 Fadenversetzungsdichte und Oberflächenrauigkeit

Die Symmetrie eines Halbleiterkristalls ist die Ursache für die Ausbildung einer Bandstruktur. Da diese Symmetrie durch Versetzungen gebrochen wird, erzeugen Versetzungen tiefe Störstellen im Material, die im Fall von Minoritätsladungsträgern nichtstrahlende Rekombination verursachen. Daher ist die Ausbreitung von Versetzungen in die aktiven Bereiche einer Solarzelle für hocheffiziente Zellen unbedingt zu vermeiden.

Da Fehlanpassungsversetzungen parallel zur Wachstumsoberfläche liegen, sind nur die Fadenversetzungen an ihren Enden als Durchstoßversetzungen relevant für die Beurteilung der Qualität einer Pufferstruktur, also eines Schichtsystems das die Gitterkonstante systematisch ändert. In der Pufferstruktur selbst werden nur Majoritätsladungsträger geleitet, so dass hier die Versetzungsdichten keine Rolle spielen. Um eine optimale Pufferstruktur zu erreichen, müssen sich genug Fehlanpassungsversetzungen bilden, um die Verspannungen im Kristall abzubauen. Gleichzeitig müssen die Fadenversetzungssegmente bis zum Rand des Kristalls gleiten oder miteinander annihilieren, damit sie nicht als Durchstoßversetzungen aus der Oberfläche austreten und die nachfolgende Zellstruktur degradieren. Die Faden- bzw. Durchstoßversetzungsdichte dient daher als eine der Kennzahlen für die Qualität einer Pufferstruktur.

Die Gleitgeschwindigkeit einer Versetzung wird durch die Materialeigenschaften des Kristalls (Härte), den Typ der Versetzung und durch Interaktion von Versetzungen untereinander bestimmt. Die Härte des Kristalls bestimmt den Übergang von elastischem zu plastischem Verhalten. Da beim Gleiten einer Versetzung Bindungen im Kristall aufgebrochen werden müssen, handelt es sich beim Gleiten wie auch bei der Nukleation einer Versetzung um ein plastisches Materialverhalten. Daher ist zu erwarten, dass unterschiedliche Materialien verschiedene Gleitgeschwindigkeiten für Fadenversetzungen aufweisen.

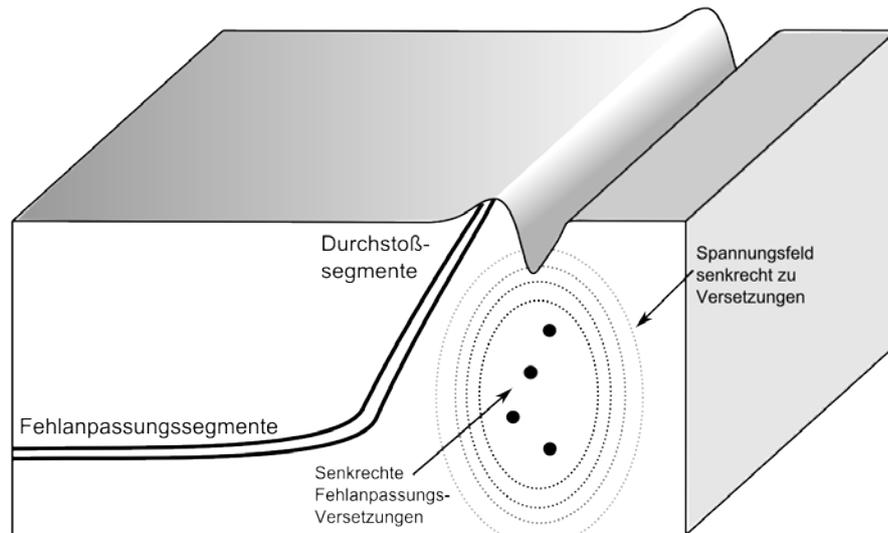


Abbildung 2.5: Schematische Zeichnung der Blockade von Versetzungen durch das Spannungsfeld darunter liegender Versetzungen, die ein Kreuzmuster hervorrufen. Nach [39].

Versetzungen können über ihre Spannungsfelder miteinander interagieren, was insbesondere zum so genannten Versetzungsblocken führen kann. Wenn ein gleitendes Versetzungssegment auf das Spannungsfeld einer senkrecht dazu in der Grenzfläche liegenden Fehlanpassungsversetzung trifft, kann dieses in dünnen Schichten nicht weiter gleiten und ist damit blockiert (siehe Abbildung 2.5). Zudem kann die Fadenversetzung auch durch Fehlanpassungssegmente blockiert werden, die parallel oberhalb der Grenzfläche liegen.

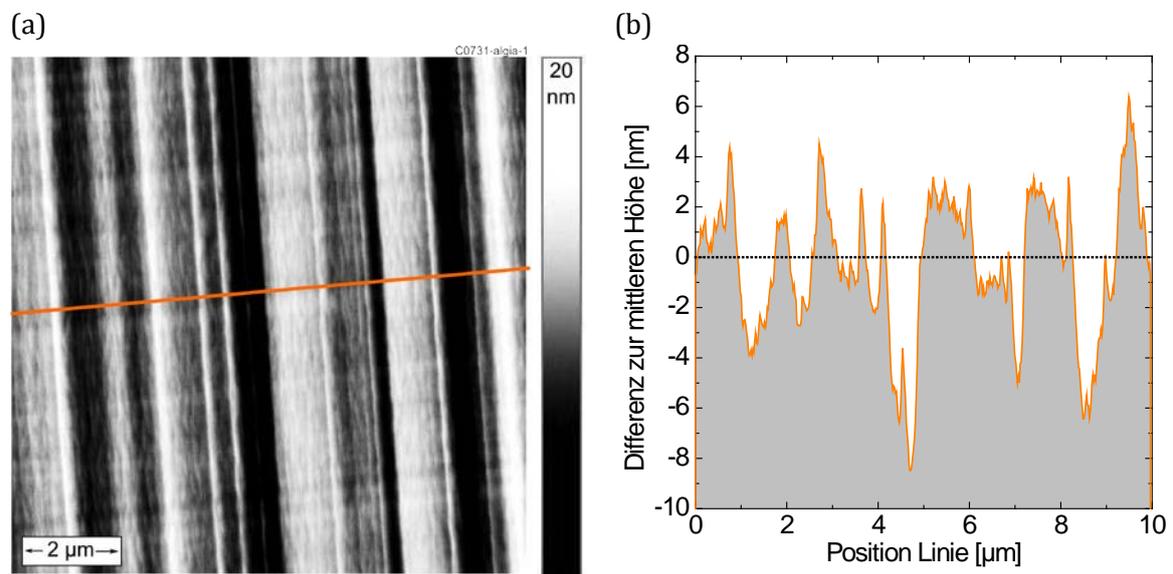


Abbildung 2.6: Typisches Kreuzmuster („cross hatch“) bei einer metamorphen Schicht (a) sowie deren Höhenprofil entlang der orange markierten Linie (b). Das Kreuzmuster ist hier nur entlang einer Kristallrichtung stark ausgeprägt, die dazu senkrechte Kristallrichtung zeigt deutlich geringere Höhenunterschiede (Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Die Oberfläche von metamorphen Schichtsystemen, die auf (001)-Substraten gewachsen wurden weist fast immer ein periodisches Muster auf, das so genannte „cross hatch“ oder

Kreuzmuster. Das Auftreten dieses Kreuzmusters wird üblicherweise durch Versetzungslinien in den Grenzflächen erklärt, deren Spannungsfelder zu lokalen Veränderungen der Wachstumsrate führen [40]. Eine alternative Theorie beschreibt das Kreuzmuster als Folge von zunächst elastischen Oberflächenmodulationen, in deren Gräben sich dann die Versetzungslinien bevorzugt bilden [41-43].

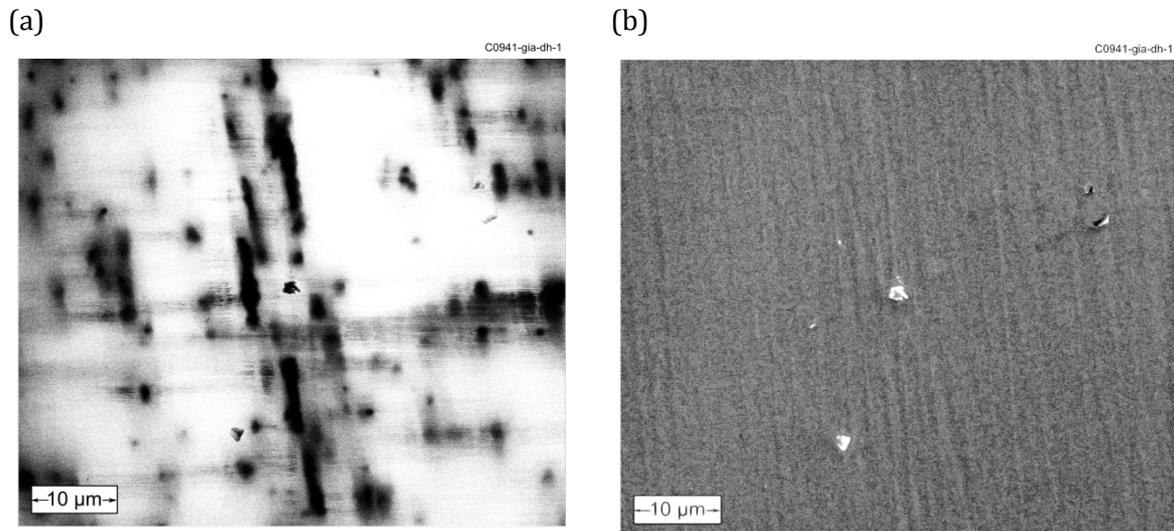


Abbildung 2.7: (a) Mittels Kathodolumineszenz (siehe Kapitel 3.4.2) sichtbar gemachte Fadenversetzungen entlang der Kreuzmusterlinien, (b) Elektronenmikroskopische Aufnahme der identischen Probenoberfläche mit sichtbarem Kreuzmuster (Messung: T. Schwarz, MPIE).

Das Kreuzmuster kann wie andere Oberflächendefekte oder Kompositionsinhomogenität zu einem Anstieg der Fadenversetzungsdichte führen. Die Gräben des Kreuzmusters behindern das Gleiten von Fadenversetzungen durch ihre lokalen Spannungsfelder sowie durch die verringerte Schichtdicke am Graben [39]. Werden hier einige Fadenversetzungen geblockt, führen diese zu einem Versetzungsstau („pile-up“) der wieder weitere Fadenversetzungen blockiert. Abbildung 2.7(a) zeigt mittels einer Kathodolumineszenzaufnahme (siehe Kapitel 3.4.2) die Anhäufung von Fadenversetzungen entlang der Kreuzmusterlinien, die in der elektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 2.7(b) an der gleichen Stelle sichtbar sind. Weiterhin verändern die aufgestauten Fadenversetzungen die Morphologie, was das Kreuzmuster verstärkt [39]. Eine geringere Oberflächenrauigkeit führt daher in Pufferstrukturen meist auch zu einer niedrigeren Fadenversetzungsdichte [44].

2.4 Einfluss von Substratfehlorientierung

Eine Substratfehlorientierung wird erzeugt, in dem ein Kristall bei der Waferherstellung nicht parallel zu einer Gitterebene geschnitten wird, sondern mit einem kleinen Winkel dazu. Bei den in dieser Arbeit verwendeten GaAs-Wafern ist die (001)-Ebene der Oberfläche fehlorientiert mit einem Winkel in Richtung der (111)- oder (1-11)-Ebene. Diese Fehlorientierung führt zu einem regelmäßigen Muster von Stufen auf der Oberfläche, die je nach Richtung der Fehlorientierung mit Ga- oder As-Atomen terminiert sind. Diese Fehlorientierungen werden (111)A bzw. (1-11)B genannt (siehe beispielsweise [45]).

Die Fehlorientierung der Oberfläche erzeugt eine spezielle Form des im Abschnitt 2.3 beschriebenen Kreuzmusters. Dabei verlaufen die Kreuzmusterlinien in der Richtung der Fehlorientierung nicht mehr parallel, sondern bilden einen Winkel zueinander. Wie in Abbildung 2.8 gezeigt, entsteht dieser Winkel durch die Fehlorientierung der Kristalloberfläche. Bei einem Kristall ohne Fehlorientierung liegt die Schnittgerade der {111}-Gleitebenen der 60°-Versetzungen in der (001)-Oberfläche. Weicht die Oberfläche um einen Fehlorientierungswinkel δ in Richtung [110] (wie in Abbildung 2.8) ab, schneiden sich die {111}-Ebenen nicht mehr entlang der Oberfläche, sondern bilden zwei eigene Schnittgeraden. Nimmt man an, dass der Kristall in [110]-Richtung fehlorientiert ist (A-Substrat), dann gilt für den Normalenvektor der fehlorientierten Kristalloberfläche:

$$\vec{n}_\delta = \underbrace{M_{rot}}_{\text{Rotationsmatrix}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}}_{\substack{\text{Normalenvektor} \\ (001)\text{-Oberfläche}}} = \begin{pmatrix} \sin \delta / \sqrt{2} \\ \sin \delta / \sqrt{2} \\ \cos \delta \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Für die Rotationsmatrix M_{rot} gilt dabei:

$$M_{rot} = \begin{pmatrix} \cos \delta + \frac{1}{2}(1 - \cos \delta) & \frac{1}{2}(1 - \cos \delta) & \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \delta \\ \frac{1}{2}(1 - \cos \delta) & \cos \delta + \frac{1}{2}(1 - \cos \delta) & \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \delta \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \delta & -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Die Richtungsvektoren der Schnittgeraden $\vec{a}_{(-111)}$ und $\vec{a}_{(1-11)}$ der {111}-Ebenen mit der fehlorientierten Oberfläche ergeben sich aus dem Kreuzprodukt der Normalenvektoren:

$$\vec{a}_{(-111)} = \vec{n}_\delta \times \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \delta / \sqrt{2} - \cos \delta \\ -\sin \delta / \sqrt{2} - \cos \delta \\ \sqrt{2} \sin \delta \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

$$\vec{a}_{(1-11)} = \vec{n}_\delta \times \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \delta / \sqrt{2} + \cos \delta \\ -\sin \delta / \sqrt{2} + \cos \delta \\ -\sqrt{2} \sin \delta \end{pmatrix}$$

Für den Winkel β zwischen den Schnittgeraden gilt daher (allgemein, also auch für B-Substrate):

$$\cos \beta = \frac{\vec{a}_{(-111)} \cdot \vec{a}_{(1-11)}}{|\vec{a}_{(-111)}| |\vec{a}_{(1-11)}|} = \frac{1 + \cos^2 \delta}{\sin^2 \delta + 2} \quad (2.7)$$

Für die in dieser Arbeit verwendete Fehlorientierung von $\delta=6^\circ$ folgt damit ein Winkel von $\beta \approx 8.45^\circ$. In der [-110]-Richtung senkrecht zur Fehlorientierung gilt diese Betrachtung nicht, dort verlaufen die Kreuzmusterlinien parallel.

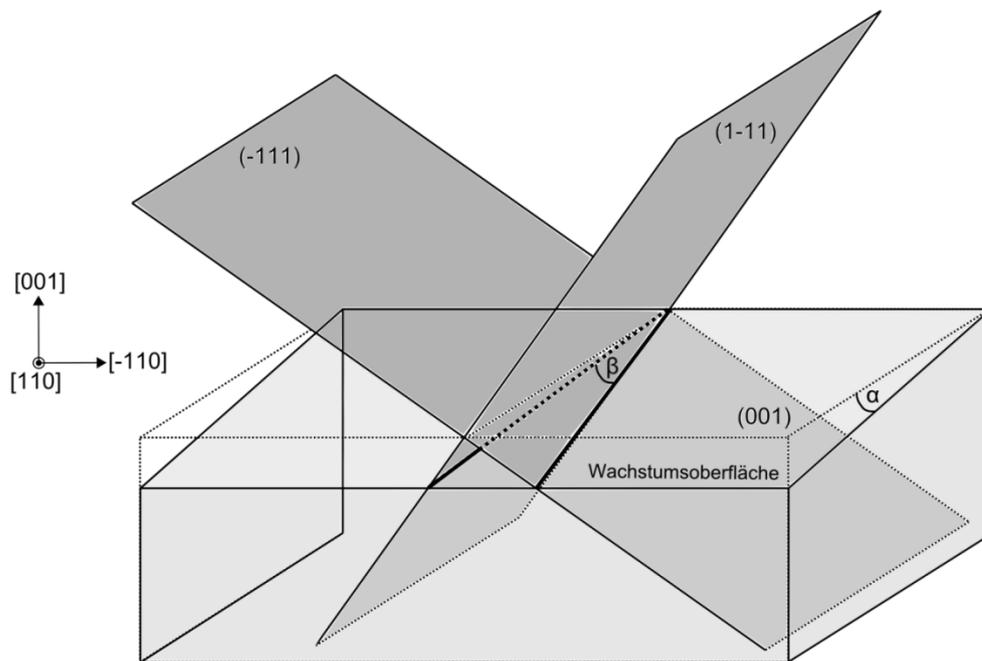


Abbildung 2.8: Entstehung des V-förmigen Verlaufs des Kreuzmusters in Richtung der Fehlorientierung. Durch die Verkippung der Oberfläche um den Fehlorientierungswinkel δ schneiden sich die $\{111\}$ -Ebenen nicht mehr in der Kristalloberfläche sondern bilden zwei Schnittgerade mit dem Winkel β .

Eine Fehlorientierung der Substratoberfläche ändert den Winkel zwischen der Fehlanpassungsverspannung und den $\{111\}$ -Gleitebenen der 60° -Versetzungen [46]. Dies ist einfach zu erkennen, wenn man die Fehlanpassungskomponente des Burgersvektors der Versetzung auf die Wachstumsebene projiziert (siehe Abbildung 2.9). Versetzungen mit einer längeren projizierten Fehlanpassungskomponente bauen mehr Verspannung ab und sind somit energetisch bei Nukleation und Gleiten bevorzugt³. Durch diese Bevorzugung bilden sich die acht möglichen Gleitsysteme aus Tabelle 2.1 nicht mehr mit gleicher Wahrscheinlichkeit, was häufig zu einer bevorzugten Verkippungsrichtung der fehlangepassten Schicht führt. Im abgebildeten Beispiel führt die B-Fehlorientierung zu einer Bevorzugung von Gleitsystem 3 und 4 bei den β -Versetzungen aus Tabelle 2.1.

³ Für alle 60° -Versetzungen ist die Länge des Burgersvektors b gleich und für die Energie einer Versetzung gilt $E \sim b^2$. Damit kann der Kristall bei gleichem Energieaufwand mehr relaxieren, wenn die bevorzugten Gleitsysteme gebildet werden bzw. die gleiche Relaxation kann mit weniger Energieaufwand stattfinden.

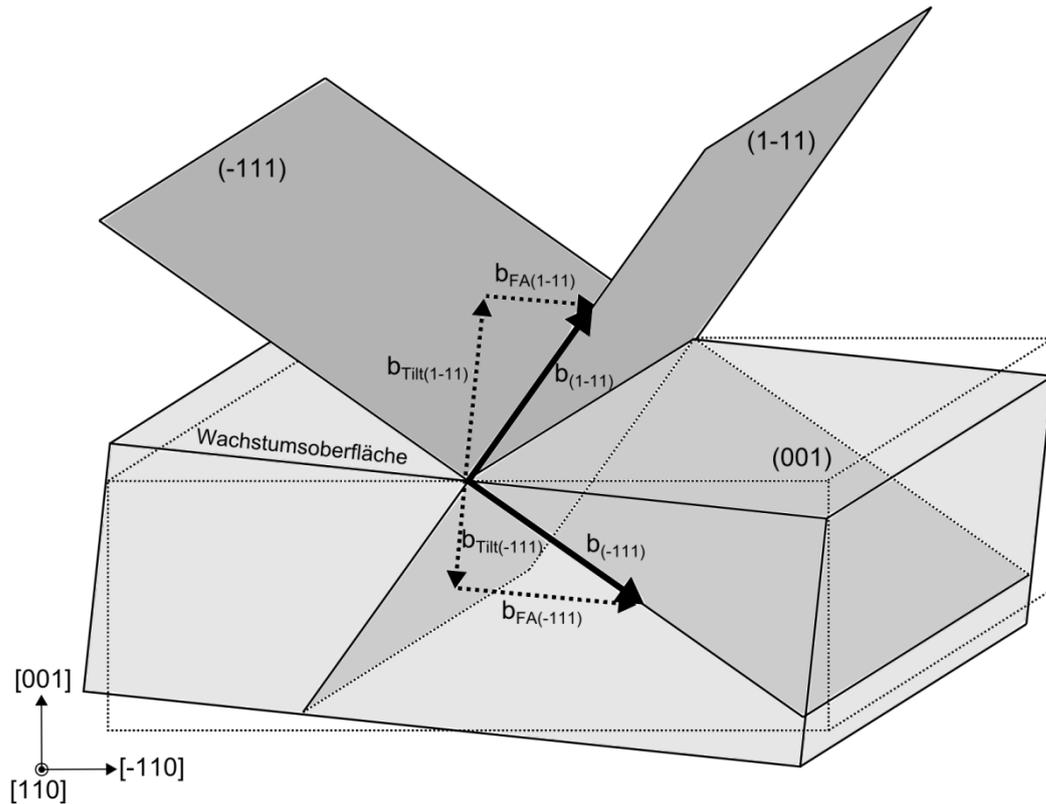


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Einflusses der Substratfehlorientierung auf die Fehlanpassungskomponente des Burgersvektors von Versetzungen mit unterschiedlicher Gleitebene. Wird hier die Fehlanpassungskomponente auf die Wachstumsebene projiziert, folgt $b_{FA(1-11)} < b_{FA(-111)}$, was die Versetzung mit der Gleitebene (-111) energetisch bei Nukleation und Gleiten bevorzugt. Nach [47].

Zeigen die Verkippungskomponenten aller gebildeten Fehlanpassungsversetzungen in die gleiche Richtung, können große kristallographische Verkippungen bis zu mehreren Grad entstehen. Die maximal mögliche Verkippung einer Schicht kann berechnet werden, wenn die Fehlanpassung f und der Relaxationsgrad R bekannt sind (für die Definition der Relaxation siehe Kapitel 3.5) [48]:

$$\gamma_{max} = fR \frac{b_{Tilt}}{b_{FA}} \quad (2.8)$$

Viele Autoren haben versucht den Einfluss der Fehlorientierung des Substrats auf die Versetzungsnukleation und das Versetzungsgleiten mit Hilfe von Berechnungen der projizierten Burgersvektoren vorherzusagen [49, 50]. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Fehlorientierung von $6^\circ \rightarrow (111)A$ ergeben die Berechnungen eine Bevorzugung der Gleitsysteme 1 und 3 (β -Versetzungen), danach folgen die Gleitsysteme 5 und 6 (α -Versetzungen). Damit ist die bevorzugte Relaxationsrichtung [110]. Bei einer Fehlorientierung von $6^\circ \rightarrow (1-11)B$ sollten die Gleitsysteme 5 und 7 (α -Versetzungen) bevorzugt sein, danach folgen die Gleitsysteme 3 und 4 (β -Versetzungen). Die bevorzugte Richtung ist damit [1-10] (siehe Übersicht in Tabelle 2.2) und verläuft für beide Substrate parallel zu den Stufenkanten. Ein Vergleich dieser theoretischen Rechnung mit realen Proben zeigt aber, dass diese Bevorzugung nicht immer nachgewiesen werden kann (siehe beispielsweise [50]). Als mögliche Ursachen werden der Einfluss der

Oberflächenrekonstruktion auf Nukleation und Gleiten von Versetzungen, sowie Versetzungsinteraktion [26, 50] und die Ausbildung von Übergitterstrukturen [47] diskutiert.

	Substrat (001)→(111)A	Substrat (001)→(1-11)B
Gleitsysteme mit höchstem Spannungsabbau	1,3 (β) → keine Verkippung in [1-10]	5,7 (α) → keine Verkippung in [110]
Gleitsysteme mit zweithöchstem Spannungsabbau	5,6 (α) → negative Verkippung ⁴ in [110]	3,4 (α) → negative Verkippung in [1-10]
Bevorzugte Relaxationsrichtung	[110]	[1-10]

Tabelle 2.2: Energetisch bevorzugte Gleitsysteme bei Fehlorientierung des (001)-Kristalls in Richtung (111)A und (1-11)B. Die Auswirkungen auf die Verkippung sowie die bevorzugte Relaxationsrichtung sind angegeben.

⁴ Eine negative Verkippung verringert die Fehlorientierung des Substrates, eine positive Verkippung verstärkt sie.

3 Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden

Der in dieser Arbeit zur Probenherstellung genutzte MOVPE-Prozess wird in diesem Kapitel vorgestellt und der Wachstumsprozess auf atomarem Level beschrieben. Zur in-situ-Charakterisierung des MOVPE-Prozesses wurden Reflexionsmessungen eingesetzt. Die ex-situ-Rauhigkeitsbestimmung der Proben erfolgte mittels Rasterkraftmikroskopie. Für die Bewertung von Pufferstrukturen ist die Defektanalyse unverzichtbar, die in dieser Arbeit durch Transmissions-elektronenmikroskopie sowie durch Kathodolumineszenz- und Photolumineszenzmessungen an Doppelheterostrukturen erfolgte. Die Relaxation der Pufferstrukturen wurde durch hochauflösende Röntgenbeugung untersucht, wobei hier eine spezielle Methode zur Bestimmung des Relaxationszustandes bei Prozesstemperatur zum Einsatz kommt. Weiterhin wurden die elastischen und plastischen Eigenschaften der Puffermaterialien durch Härtemessungen charakterisiert.

Die Darstellungen in diesem Kapitel orientieren sich an denen von Ayers [51] und Stringfellow [52]. Weitere Quellen werden dort angegeben, wo sie verwendet wurden.

3.1 Herstellung mittels Metallorganischer Gasphasenepitaxie

3.1.1 MOVPE-Prozess

Der MOVPE-Prozess dient der Herstellung von einkristallinen Halbleiterstrukturen auf einem ebenfalls einkristallinen Substrat, wobei die auftretenden Grenzflächen meist atomar scharf sind. MOVPE steht dabei für „Metal Organic Vapor Phase Epitaxy“, also metallorganische Gasphasen-Epitaxie. Die hohen Wachstumsraten beim MOVPE-Prozess machen ihn für die industrielle Herstellung von Halbleitern nutzbar. Der MOVPE-Prozess unterscheidet sich von anderen Halbleiterepitaxie-Verfahren wie MBE („molecular beam epitaxy“, Molekularstrahlepitaxie) durch die Verwendung von deutlich von Null verschiedenen Drücken und dem Einsatz von metallorganischen Verbindungen, die im so genannten Reaktor thermisch gespalten werden. Die metallorganischen Verbindungen werden dabei in „Bubblern“ bereitgestellt, in denen die meist flüssigen Stoffe von einem Trägergas (in der Regel Wasserstoff) durchströmt werden, das sich mit dem Gas der Verbindung sättigt und in den Reaktor geleitet wird. Häufig kommen neben metallorganischen Verbindungen auch Hydride zum Einsatz, die als gasförmigen Quellen direkt zur Verfügung stehen. Alle Quellenmaterialien werden durch das Trägergas zum geheizten Reaktor geleitet, wo die thermische Spaltung und Reaktion stattfindet. Die Moleküle diffundieren dabei zum

Wachstumssubstrat, wo sie adsorbiert werden und sich in den Kristall einbauen. Die Abfallprodukte der Reaktionen werden dann durch ein Abgassystem entsorgt. Eine schematische Darstellung des MOVPE-Prozesses ist in Abbildung 3.1 gezeigt. In dieser Arbeit wurden als metallorganische Verbindungen TMGa, TMAI, TMIIn, TMSb, DMZn, CBr₄ und DETe eingesetzt. Weiterhin wurden die Hydride AsH₃, PH₃ und SiH₄ verwendet. Ein Teil der Experimente dieser Arbeit wurde auf einem Aixtron 2600-G3-Reaktor durchgeführt, danach erfolgte ein Anlagenwechsel auf einen Aixtron 2800-G4-R-Reaktor.

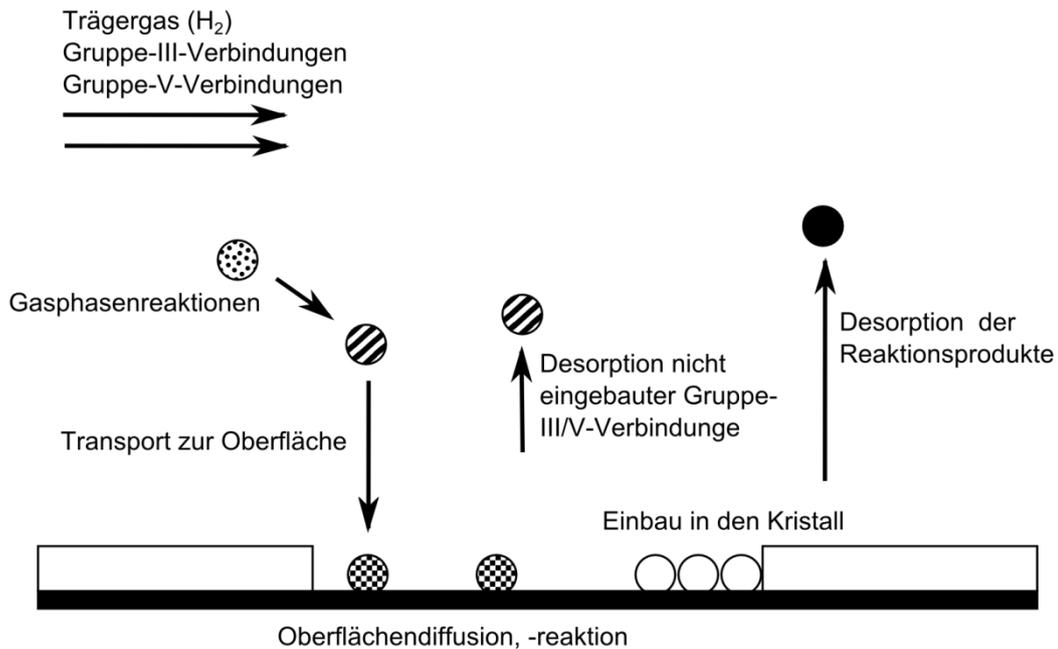


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des MOVPE-Prozesses. Nach [53].

Der MOVPE-Prozess wird üblicherweise durch die Diffusion der Quellenmoleküle zur Substratoberfläche limitiert. Diese Limitierung ist erwünscht, da die Wachstumsrate in diesem Fall für einen typischen Temperaturbereich von 500 °C-750 °C nicht von der Oberflächentemperatur des Substrats abhängt. Wird der Prozess durch die Zerlegung der Quellenmoleküle oder durch die Oberflächenkinetik bestimmt, können schon kleine Änderungen in der Oberflächentemperatur zu großen Änderungen der Wachstumsrate führen, was lokale Schwankungen der Schichtdicken auf den Substraten zur Folge haben kann. Ob Diffusion, Zerlegung oder Oberflächenkinetik das Wachstum limitieren, wird durch die Reaktortemperatur bestimmt.

Beim Wachstum von III-V-Verbindungshalbleitern wird üblicherweise das Gruppe-V-Element im Überschuss angeboten, man spricht deshalb von einem hohen V/III-Verhältnis. Durch diesen Überschuss wird die Wachstumsrate durch die Menge der bereitgestellten Gruppe-III-Elemente bestimmt und kann so leicht kontrolliert werden. Werden mehrere Gruppe-III-Elemente zur Herstellung einer ternären Verbindung genutzt, muss zum Einstellen der Komposition im Festkörper die so genannte Einbaukurve bestimmt werden. Die Einbaukurve beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Gasphasenverhältnis der Elemente und dem Verhältnis im Festkörper über den Einbauparameter k . Für eine ternäre Verbindung mit

$A_{1-x}B_xC$, wobei A und B Gruppe-III-Elemente und C ein Gruppe-V-Element ist, gilt für den Einbauparameter:

$$k = \frac{(x_B^{FK} / x_A^{FK})}{(x_B^{vap} / x_A^{vap})} \quad (3.1)$$

Hierbei ist x_i^{FK} der Anteil der Komponente i im Festkörper, wobei $x_A^{FK} + x_B^{FK} = 1$ gilt. Dementsprechend ist x_i^{vap} der Anteil der Komponente i in der Gasphase, wobei ebenfalls $x_A^{vap} + x_B^{vap} = 1$ gilt. Daher wird meist nur der Anteil der Komponente B aufgetragen und es gilt:

$$x_B^{FK} = \frac{k}{\frac{1}{x_B^{vap}} + k - 1} \quad (3.2)$$

Diese Formeln gelten nur, wenn sich die Quellenmoleküle der Verbindung nicht gegenseitig in ihrer Zerlegung beeinflussen. Da dies für die in dieser Arbeit untersuchten ternären und quaternären Materialien der Fall war, konnte die oben angeführte Formel (3.2) verwendet werden.

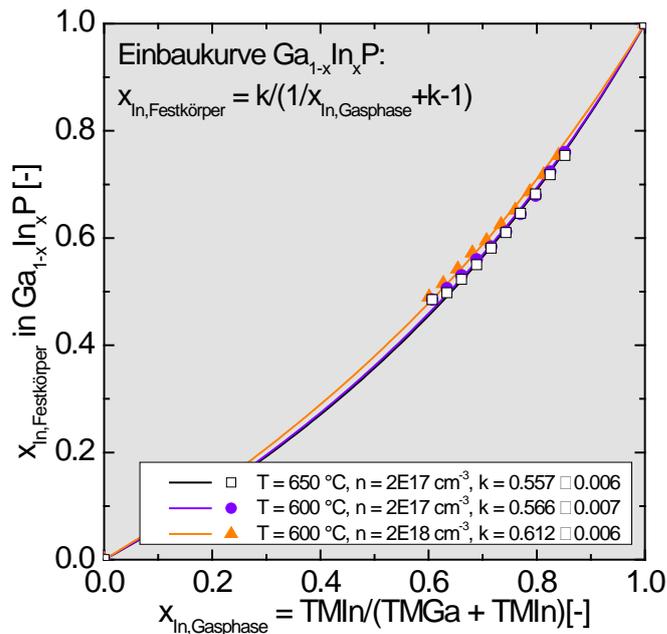


Abbildung 3.2: Einbaukurven von $Ga_{1-x}In_xP$ bei verschiedenen Temperaturen und Dotierungen.

In Abbildung 3.2 sind Einbaukurven für $Ga_{1-x}In_xP$ bei verschiedenen Temperaturen und SiH_4 -Dotierungen gezeigt. Eine Absenkung der Wachstumstemperatur von 650 °C auf 600 °C beeinflusst die Einbaukurve kaum, wie in der Literatur für das Wachstum von $Ga_{1-x}In_xP$ mittels MOVPE beschrieben [54]. Eine Erhöhung der SiH_4 -Dotierung hingegen lässt den Einbauparameter k deutlich ansteigen. Die Veränderungen des Einbauverhaltens mit Temperatur und Dotierung müssen bei der Entwicklung von Pufferstrukturen (siehe Kapitel 5) beachtet werden.

3.1.2 Wachstumsprozess auf atomarem Level

In der Heteroepitaxie wird üblicherweise zwischen drei verschiedenen Wachstumsmodi unterschieden. Hierzu gehört das zweidimensionale Frank-van der Merwe-Wachstum, das dreidimensionale Inselwachstum im Volmer-Weber-Modus, und das erst zwei- und dann dreidimensionale Wachstum des Stranski-Krastanov-Modus. Eine schematische Darstellung der drei Modi findet sich in Abbildung 3.3. Im Frank-van der Merwe-Wachstum bedeckt jede Atomlage einer Schicht erst das vollständige Substrat, bevor das Wachstum einer neuen Lage einsetzt. Die Oberfläche bleibt dabei also immer glatt, daher ist dieser Modus bei fast allen Wachstumsprozessen gewünscht. Im Gegensatz dazu bilden sich beim Volmer-Weber-Wachstum Inseln aus, die bei größeren Schichtdicken zusammenwachsen. Dieses Zusammenwachsen erzeugt eine signifikante Oberflächenrauigkeit. Eine hohe Oberflächenrauigkeit entsteht auch beim Stranski-Krastanov-Modus. Dieser ähnelt dem Volmer-Weber-Modus, nur bilden sich hier erst einige glatte Atomlagen aus, bevor das Inselwachstum einsetzt.

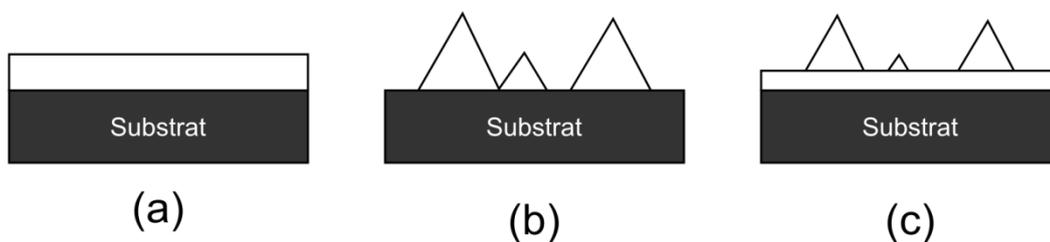


Abbildung 3.3: (a) Frank-van-der-Merwe- (b) Volmer-Weber- und (c) Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus in der Heteroepitaxie. Nach [51].

In dieser Arbeit wurden fehlorientierte Substrate eingesetzt, deren Oberfläche nicht einer idealen Kristallebene entspricht, sondern mit einem kleinen Winkel dazu geschnitten wurde. Durch diese Fehlorientierung entstehen auf der Oberfläche des Substrates Stufen, deren Dichte von der Größe des Fehlorientierungswinkels abhängt. Beim Wachstum auf fehlorientierten Substraten sowie geeigneten Wachstumsbedingungen und Materialien kann es zum „step flow“-Wachstum kommen, also von einem Fließen der Stufen, da sich adsorbierte Atome bevorzugt an den Stufenkanten einbauen. Die Fehlorientierung des Substrates kann dabei in unterschiedliche Kristallrichtungen geschnitten sein, in dieser Arbeit wurden (001)-Substrate mit Fehlorientierung in Richtung der nächsten (111)- bzw. (1-11)-Ebene eingesetzt, die üblicherweise mit (111)A bzw. (1-11)B bezeichnet werden. Diese fehlorientierten Substrate werden im Folgenden als A- und B-Substrat bezeichnet. Die Anordnung der Atome an den Stufenkanten auf A- und B-Substraten unterscheidet sich, was großen Einfluss auf das Einbauverhalten von adsorbierten Atomen an diesen Stufenkanten hat.

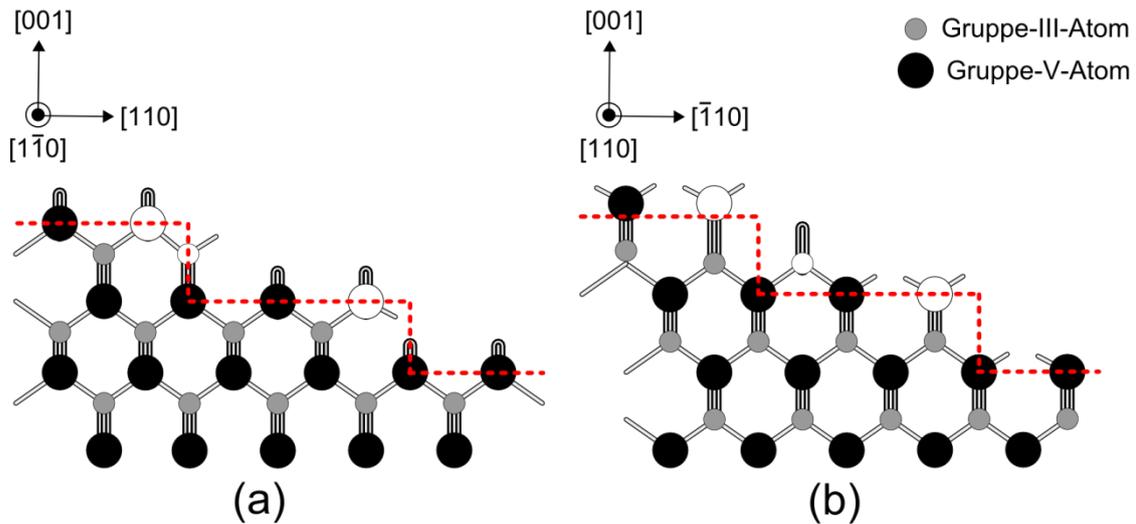


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Stufenkanten von A-Substraten (a) und B-Substraten (b). Große ungefüllte Kreise zeigen die Gruppe-V-Atome an den Stufenkanten, kleine ungefüllte Kreise die an den Stufenkanten eingebauten Gruppe-III-Atome. Nach [55].

In Abbildung 3.4 ist die Anordnung der Gruppe-III- und Gruppe-V-Atome für Stufen auf A- und B-Wafern gezeigt⁵. An der Stufenkanten eines A-Wafers wird ein neu adsorbiertes Gruppe-III-Atom (kleiner weißer Kreis) mit drei Bindungen zu benachbarten Gruppe-V-Atomen eingebaut. Hingegen führt der Einbau eines Gruppe-III-Atoms bei B-Wafern nur zu zwei Bindungen zu benachbarten Gruppe-III-Atomen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom an einer Stufenkante eingebaut wird, wird auch als „sticking“-Koeffizient bezeichnet. Dieser Koeffizient ist für A-Wafer ([110]-Stufen) höher als für B-Wafer ([1-10]-Stufen). Dadurch ist die Oberflächendiffusion geringer und die Wachstumsrate höher, falls die Atome sonst desorbieren [55].

Neben den konkreten atomaren Anordnungen an Stufenkanten gibt es auch allgemeine Überlegungen zur Oberflächendiffusion von adsorbierten Atomen. Allgemein kann die Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit D_{surf} durch die Arrhenius-Gleichung

$$D_{surf} = D_0 e^{-E_a/k_B T} \quad (3.3)$$

beschrieben werden. Hierbei ist E_a die Höhe der Diffusionsbarriere, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und D_0 ein Faktor, der das Kristallgitter und die Sprungfrequenz der Atome berücksichtigt. Wixom et al. [56] kritisieren bei dieser Gleichung die Vernachlässigung der Oberflächenmorphologie. Sie schlagen daher eine Differenzierung nach Sprungfrequenz, „sticking“-Koeffizient und Ehrlich-Schwoebel-Barriere vor. Die Ehrlich-Schwoebel-Barriere ist eine Sprungbarriere für die Diffusion von adsorbierten Atomen über eine Stufenkante [57, 58]. Ist diese Barriere hoch, bleiben die Atome auf der oberen Stufe, so dass diese in vertikaler Richtung wächst und sich Inseln bilden können. Weiterhin kann es bei niedrigen Sprungfrequenzen und niedrigen „sticking“-Koeffizienten zu Inselwachstum kommen, da die adsorbierten Atome die Stufenkanten nicht erreichen oder dort nicht mit hoher Wahrscheinlichkeit eingebaut werden. Eine Kenntnis dieser Größen kann also eine

⁵ Die Oberflächenrekonstruktion ist hierbei nicht berücksichtigt.

Vorhersage über die Oberflächenmorphologie einer Schicht möglich machen. Dies wird insbesondere in Kapitel 5.2.4 für die Oberflächenmorphologie von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffern untersucht.

Der Wachstumsmodus einer Schicht kann zudem über so genannte "Surfactants", also oberflächenaktive Stoffe verändert werden. Surfactants sind meist große Atome, die sich nicht oder nur in geringem Maße in den Kristall einbauen, aber Einfluss auf die Oberflächenrekonstruktion oder Diffusion von adsorbierten Atomen haben. In dieser Arbeit wurde Antimon als Surfactant verwendet, das isoelektrisch zu As und P ist, sich durch seine Größe aber kaum in die entsprechenden Kristallstrukturen einbaut. Die Größe des Antimon-Atoms führt weiterhin dazu, dass die Bindungsstärke an den Stufen verringert wird, wenn As- oder P-Atome durch Antimon ersetzt werden. Dies kann eine erhöhte Oberflächendiffusion erzeugen [56] und dadurch den Wachstumsmodus verändern [59]. Weiterhin hat Antimon einen großen Einfluss auf die Bildung von Übergitterstrukturen („Ordering“) im gitterangepassten Wachstum von $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ auf GaAs. Unter den üblichen Wachstumsbedingungen bildet sich hier eine CuPt_B -Struktur, das heißt auf den (-111)- oder den (1-11)-Ebenen gibt es abwechselnd Ga- und In-reiche Lagen [60]. Hierfür wird die Oberflächenrekonstruktion verantwortlich gemacht, bei der sich P-Dimere bilden, die tensile und kompressive Spannung in wechselnden [110]-Reihen erzeugen. Da die Ga- und In-Atome unterschiedlich groß sind, bauen sie sich entsprechend abwechselnd ein und erzeugen somit das Übergitter. Werden die P-Dimere teilweise durch Antimon ersetzt, verschwindet die Übergitter-Ordnung, da die großen Antimon-Atome keine Spannung in den wechselnden [110]-Reihen erzeugen. Neben Surfactants wie Antimon kann aber auch die Art der Stufenkanten die Bildung von Übergittern beeinflussen. Bei ansonsten gleichen Wachstumsbedingungen entsteht beim gitterangepassten Wachstum von $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ auf GaAs-B-Substraten meist ein CuPt_B -Übergitter, auf einem GaAs-A-Substrat ist die Übergitterordnung unterdrückt. Als Grund hierfür wird der bereits beschriebene Unterschied in den „sticking“-Koeffizienten von [110]- und [1-10]-Stufen vermutet, da sich bei hohen Einbauwahrscheinlichkeiten an den A-Stufenkanten die Atome zufällig einbauen und nicht die energetisch günstigere Position einnehmen, die zur Bildung eines Übergitters führt [61].

Bei der bisherigen Darstellung des Wachstumsprozesses auf atomarem Level sind Spannungen durch gitterfehlangepasstes Wachstum nicht berücksichtigt. Viele Veränderungen der Oberflächenmorphologie lassen sich hier auf die Bildung von Versetzungen im Kristall zurückführen (siehe Kapitel 2.3). Aber auch ohne Versetzungsbildung sind Veränderungen im Wachstumsmodus durch Gitterspannungen möglich. Ein Wachstum in Stranski-Krastanov-Modus ist meist auf Gitterspannungen zurückzuführen. Es bilden sich zuerst verspannte Schichten, die bei weiterem Wachstum zu Inselbildung führen, da hierdurch die Verspannungsenergie reduziert werden kann. Dieses Verhalten wird beispielsweise beim Wachstum von Quantenpunkt-Strukturen ausgenutzt [62]. Eines der wenigen Modelle, die morphologische Stabilität bei Wachstum von verspannten Schichten betrachten, ist das von Spencer, Voorhees und Tersoff [63]. Hier werden insbesondere auch die Wachstumseffekte auf mehrkomponentige Verbindungen (z.B. ternäre Halbleiter) betrachtet, wie Kompositionsvariationen, das Phasendiagramm der Verbindung, Unterschiede in den Atomgrößen, Unterschiede in der Oberflächendiffusion und Variationen der elastischen Konstanten und Oberflächenenergie durch die Komposition der Verbindung. Das Modell berechnet über den Massentransport (dominiert durch die

Oberflächendiffusion), chemische Potentiale und elastische Verspannungen die morphologische Stabilität der Oberfläche, also ihre Neigung zu Frank-van-der-Merve-Wachstum. Die für diese Arbeit wesentlichen Vorhersagen des Modells sind:

- Bei gleicher Oberflächenmobilität der Komponenten A und B einer Verbindung ist die Kombination von unterschiedlichen Atomgrößen mit einer Fehlanpassungsspannung immer instabil. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die größeren Atome zu den Regionen mit mehr tensiler beziehungsweise weniger kompressiver Spannung wandern, was zu Kompositionsvariationen und Oberflächenrauigkeit führt.
- Haben die Komponenten A und B eine unterschiedliche Größe und unterschiedliche Mobilitäten, kann die Bildung von Kompositionsvariationen und Oberflächenrauigkeit vollständig unterdrückt sein. Dies ist der Fall, wenn die schneller diffundierende Komponente der Verbindung sich vorzugsweise in den Tälern der Oberfläche einbaut. Ein solches Verhalten tritt auf, wenn die Fehlanpassung klein gegenüber dem Unterschied in den Atomgrößen ist und die schneller diffundierenden Atome gegenüber dem Substrat die kleinere Fehlanpassung aufweisen.

Das Modell von Spencer, Voorhees und Tersoff wird in dieser Arbeit für seine Anwendung bei der Erklärung der Oberflächenmorphologie von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen betrachtet (siehe Kapitel 5.2.4).

3.2 In-situ Reflexions- und Krümmungsmessung

Für die in-situ Reflexionsmessung während des MOVPE-Wachstums wurde in dieser Arbeit ein EpiCurveTT-AR-Sensor der Firma Laytec verwendet. Das Gerät wurde einerseits zur Analyse von Wachstumsraten und Oberflächenmorphologie und andererseits zur Messung der Waferkrümmung verwendet.

Die in-situ Reflexionsmessung beruht auf der Reflexion von Licht mit fester Wellenlänge λ an einem Mehrschichtsystem, wobei die Interferenz der einfallenden und (mehrfach) reflektierten Strahlen zu einer schichtdickenabhängigen Intensitätsveränderung führt. Für den (senkrechten) Reflexionsgrad an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien 1 und 2 gilt allgemein (siehe beispielsweise [64, 65]):

$$R(\lambda) = \frac{I_{\text{Reflexion}}}{I_{\text{Einfall}}} = \frac{(k_1(\lambda) - k_2(\lambda))^2 + (n_1(\lambda) - n_2(\lambda))^2}{(k_1(\lambda) + k_2(\lambda))^2 + (n_1(\lambda) + n_2(\lambda))^2} \quad (3.4)$$

Dabei ist $I_{\text{Reflexion}}$ die Intensität des reflektierten Lichts, I_{Einfall} die Intensität des einfallenden Lichts, k_1 und k_2 die wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizienten und n_1 und n_2 die wellenlängenabhängige Brechungsindizes. Zwischen den einfallenden und reflektierten Lichtstrahlen existiert eine Phasendifferenz, die je nach Schichtdicke h_L zu einer konstruktiven oder destruktiven Interferenz führt. Es gilt dabei [64]:

$$\begin{aligned}
 \text{Konstruktive Interferenz: } 2n_{\text{Epi}}h_L &= m\lambda \\
 \text{Destruktive Interferenz: } 2n_{\text{Epi}}h_L &= (m + \frac{1}{2})\lambda \\
 m &\in \mathbb{N}
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Die konstruktive Interferenz führt also zu Maxima in der Intensität, die sich mit Minima der Intensität abwechseln, wenn die Schichtdicke h_L der gewachsenen Epitaxieschicht kontinuierlich zunimmt. Diese Oszillationen der Reflexion werden Fabry-Perot-Oszillationen genannt und erlauben die Bestimmung der Wachstumsrate $r=h_L/t$ bei bekanntem Brechungsindex n_{Epi} der Epitaxieschicht.

Mit zunehmender Schichtdicke wird ein signifikanter Teil des Lichts in den Schichten absorbiert. Die Absorption folgt dabei einem exponentiellen Abfall [64]:

$$I(d, \lambda, k) = I_0 e^{-\alpha_{\text{Abs}} h_L} = I_0 e^{-\frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} h_L} \tag{3.6}$$

Dabei ist I_0 die Anfangsintensität und α_{Abs} der Absorptionskoeffizient, der sowohl vom (wellenlängenabhängigen) Extinktionskoeffizient $k(\lambda)$ als auch direkt von der Wellenlänge abhängt. Da bei einer unendlich dicken Epitaxieschicht jedes in die Schicht eindringende Photon mit einer höheren Energie als die Bandlücke vollständig absorbiert wird, nimmt die Amplitude der Fabry-Perot-Oszillation mit ansteigender Schichtdicke ab, und zwar umso stärker, je höher die Absorption der verwendeten Wellenlänge des Lichts ist. Dies ist in Abbildung 3.5 für eine $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Schicht gezeigt. Hier nehmen die Oszillationen der 405 nm-Diode sehr schnell ab, da dieses Licht stark von der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ Schicht absorbiert wird. Die Oszillationen der 950 nm-Diode nehmen hingegen kaum ab und werden daher im Allgemeinen zur Bestimmung der Wachstumsrate genutzt.

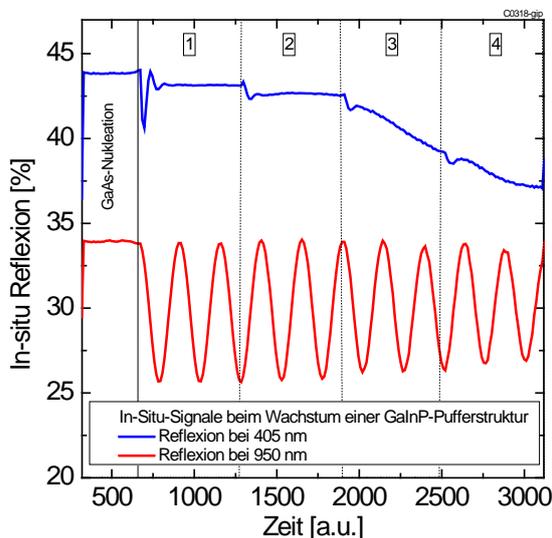


Abbildung 3.5: In-situ-Reflexion während des Wachstums von vier $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Schichten mit ansteigendem In-Gehalt auf GaAs. Die Reflexion der 405 nm-Diode sinkt auf Grund ansteigender Rauigkeit ab. Die 950 nm-Diode zeigt Fabry-Perot-Oszillationen, aus denen die Wachstumsrate bestimmt werden kann.

Neben den optischen Materialeigenschaften wie Brechungsindex und Extinktionskoeffizient spielt auch die Rauigkeit der Wachstumsoberfläche bei der in-situ-Reflexion eine entscheidende Rolle [66, 67]. Durch eine erhöhte Oberflächenrauigkeit wird mehr Licht gestreut und trägt nicht zur reflektierten Intensität bei. Dies führt zu einem Abfall insbesondere des 405 nm-Reflexionssignals, wie in Abbildung 3.5 gezeigt.

In dieser Arbeit konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der relativen Abnahme des Reflexionssignals während des Wachstums und der mittels AFM (siehe Abschnitt 3.3) gemessenen RMS-Oberflächenrauigkeit nachgewiesen werden. Abbildung 3.6 zeigt dies exemplarisch für $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen. Beim Vergleich der Fitparameter der beiden verwendeten Laserdioden⁶ wird deutlich, dass die 405 nm-Diode wie erwartet eine größere Sensitivität bezüglich der Oberflächenrauigkeit aufweist als die 633 nm-Diode, da die Steigung der Fit-Geraden mit 0.53 %/nm größer ist als die der Fit-Geraden der 633 nm-Diode mit 0.49 %/nm. Es ist also möglich, aus der relativen Abnahme des in-situ-Reflexionssignals mit guter Genauigkeit auf die RMS-Oberflächenrauigkeit der gewachsenen Struktur zurückzuschließen.

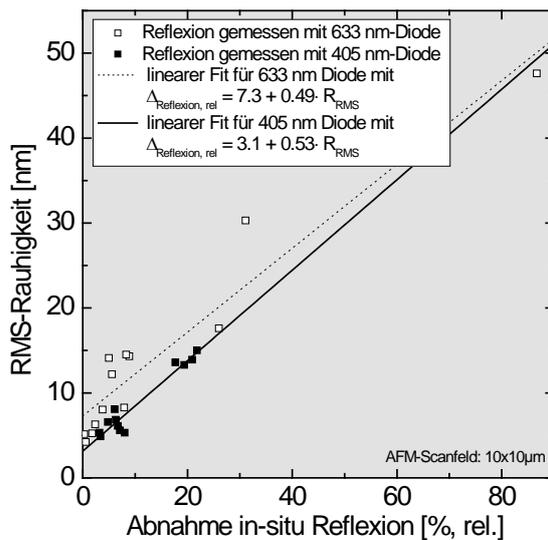


Abbildung 3.6: Zusammenhang zwischen der relativen Abnahme des Reflexionssignals während des Wachstums und der mittels AFM gemessenen RMS-Oberflächenrauigkeit. Es sind Messdaten und ihr linearer Fit bei Verwendung der 633 nm-Diode (leere Kästchen und gepunktete Linie) sowie Messdaten und ihr linearer Fit bei Verwendung der 405 nm-Diode (gefüllte Kästchen und durchgezogene Linie) gezeigt (AFM-Messungen: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Bei metamorphen Pufferstrukturen variieren Brechungsindex und Extinktionskoeffizient mit jeder Schicht, da sich die Zusammensetzung des Materials verändert. Um hier zwischen Rauigkeitszunahme und Veränderung der optischen Eigenschaften unterscheiden zu können, kann ein Zielwert für den Reflexionsgrad bestimmt werden, in dem das Medium über der Epitaxieschicht in erster Näherung als Vakuum ($k=0$, $n=1$) angenommen wird. Damit ergibt sich für den Zielwert einer idealen Reflexion R_{Ziel} ohne Verluste durch Rauigkeit:

$$R_{\text{Ziel}}(\lambda) = \frac{k_{\text{Epi}}(\lambda)^2 + (n_{\text{Epi}}(\lambda) - 1)^2}{k_{\text{Epi}}(\lambda)^2 + (n_{\text{Epi}}(\lambda) + 1)^2} \quad (3.7)$$

Die in-situ-Reflexion von Laserstrahlen an der Waferoberfläche kann zudem zur Bestimmung der Waferkrümmung genutzt werden. Hierbei werden zwei parallele Laserstrahlen mit einem Abstand x_0 auf die Waferoberfläche gerichtet. Ist der Wafer flach und nicht gekrümmt, werden die Strahlen reflektiert, ohne dass sich ihr Abstand ändert. Ist der Wafer hingegen gekrümmt, ändert sich der Abstand der Strahlen je nach Richtung und Stärke der Waferkrümmung (siehe Abbildung 3.7). Bei den in dieser Arbeit untersuchten kompressiv verspannten Pufferstrukturen treten konvexe Krümmungen auf, die als negative Krümmung

⁶ Während der Bearbeitungszeit dieser Dissertation wurde das Laytec EpiCurvTT-Gerät von einer 633 nm-Diode auf eine 405 nm-Diode umgerüstet.

gemessen werden. Der Krümmungswert gibt dabei den reziproken Radius eines Kreises an, dessen Kreisbogen der Oberfläche des Wafers entspricht.

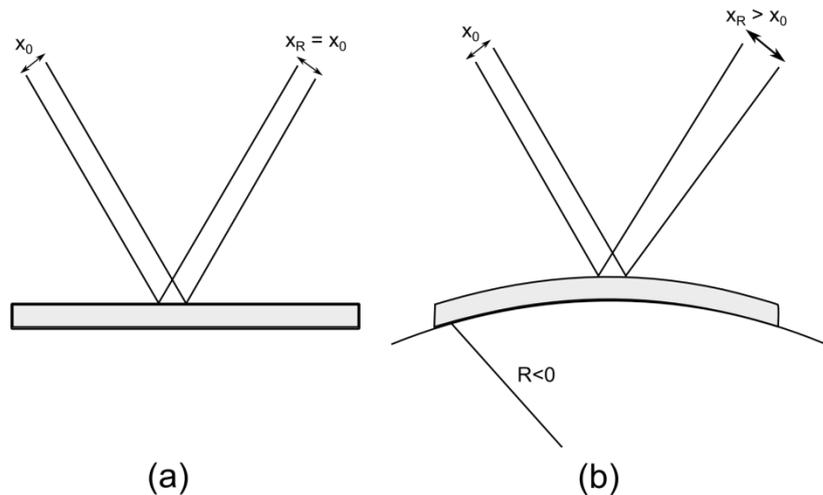


Abbildung 3.7: Prinzip der Waferkrümmungsmessung auf einem flachen Wafer (a) und einem konvex gekrümmten Wafer (b). Nach [68].

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie („Atomic Force Microscopy“, AFM) wurde 1986 von Binnig et al. [69] entwickelt und beruht auf einer zeilenweisen, also gerasterten Messung einer Probe. Dabei wird die Kraft zwischen Probe und Messspitze, dem so genannten Cantilever konstant gehalten. Die Messung wird hierbei kontaktlos durchgeführt. Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie („Scanning Tunneling Microscopy“, STM) müssen Probe und Messspitze nicht elektrisch leitfähig sein. In der Anfangszeit der Rasterkraftmikroskopie wurde allerdings ein STM zur Messung der Höhenveränderung der Messspitze eingesetzt, heute geschieht dies meist mit Hilfe einer Laser-Abstandsmessung.

In dieser Arbeit wurde ein Rasterkraftmikroskop der Firma Bruker (Dimension 3100) im „Tapping Mode“ betrieben⁷, das heißt der Cantilever wurde in eine Schwingung mit (zunächst) konstanter Frequenz und Amplitude versetzt. Wird der Cantilever über die Probe gefahren, verändern sich durch Höhenunterschiede auf der Probe die Kräfte zwischen Oberfläche und Cantilever, was die Amplitude der Schwingung beeinflusst. Mit Hilfe der Auswertung dieser Amplitudenveränderungen kann ein Höhenprofil erstellt werden. Die Auflösung beträgt dabei in dieser Arbeit etwa 5 nm in lateraler und 1 nm in vertikaler Richtung.

Von besonderem Interesse ist in dieser Arbeit die Bestimmung der Rauigkeit der Epitaxialstrukturen. Hierfür werden die Rauigkeitsparameter R_{\max} und RMS betrachtet. Dabei ist R_{\max} der maximale gemessene Höhenunterschied zwischen zwei Probenpunkten,

⁷ Alle AFM-Messungen in dieser Arbeit wurden von Alexander Wekkeli (Fraunhofer ISE) durchgeführt.

nachdem die Probenoberfläche durch einen Fit an eine Ebene angepasst wurde („Plane-Fit“). Mit RMS („Root Mean Square“) oder R_q wird die mittlere quadratische Rauigkeit der Probe bezeichnet, die mit Hilfe der Formel (3.8) berechnet wird (siehe beispielsweise Handbuch zu [70]).

$$RMS = R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2}{N}} \quad (3.8)$$

Dabei ist z_i die Höhe des Datenpunktes i , \bar{z} die mittlere Höhe der Probe und N die Gesamtzahl der Datenpunkte. Die quadratische Rauigkeit hängt also auch von vorherigen Datenmanipulationen wie Ebenenkorrekturen oder anderen Fits höherer Ordnung ab. Bei einer Ebenenkorrektur („Plane-Fit“) wird die Probenoberfläche an eine Ebene gefittet und die Ebene dann von den Messdaten abgezogen [71]. Um sicherzustellen, dass diese Fits die Messwerte nicht beeinflussen, wurden für alle Proben die gleichen, möglichst minimalen Fit-Prozeduren durchgeführt⁸. Dabei wurde eine Ebenenkorrektur und eine Zeilenmittelung gewählt, die Scanfläche der Proben lag bei $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ oder bei $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$.

3.4 Defektanalyse

Die in den Pufferstrukturen auftretenden Kristalldefekte, insbesondere die Fadenversetzungen sind entscheidend für die Effizienz der späteren metamorphen Solarzelle. Zur Charakterisierung der Defekte wurden verschiedene Verfahren eingesetzt, die in diesem Abschnitt beschrieben werden.

3.4.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie⁹ werden dünne Proben (bis ca. 100 nm) mit einem Elektronenstrahl durchleuchtet, bei dem die Elektronen mit etwa 100 keV beschleunigt wurden. Der durchstrahlte Probenbereich kann dann auf Kristalldefekte wie Versetzungen und Stapelfehler untersucht werden, da die Elektronen an diesen Defekten durch die Gitterverzerrung anders gestreut werden, als dies bei einem perfekten Kristallgitter der Fall wäre.

Im so genannten Hellfeld-Modus wird der direkt durch die Probe verlaufende Elektronenstrahl für die Abbildung genutzt. Wird einer der gebeugten Strahlen zur Darstellung der Probe verwendet, so spricht man vom Dunkelfeld-Modus. Zudem können unterschiedliche Reflexe der Beugung verwendet werden, die sich zur Darstellung von chemischen Fluktuationen oder Spannungsvariationen in der Probe eignen.

⁸ Ein völliger Verzicht auf Fit-Prozeduren ist nicht sinnvoll, da ohne Ebenenkorrekturen durch ein nicht völlig flaches Aufliegen der Probe bei der Messung meist die Probenoberfläche gar nicht zu erkennen ist. Diese Verkippung der Probe würde zudem die RMS-Messwerte verfälschen, da sie hohe Abweichungen vom Höhenmittelwert erzeugt, die nicht von der Rauigkeit der Probe stammen.

⁹ Eine ausführliche Darstellung der Transmissionselektronenmikroskopie findet sich z.B. in [72].

Versetzungen erzeugen bei der TEM-Abbildung einen Kontrast, da sie die Abstände oder Orientierungen der Netzebenen verändern, an denen der Elektronenstrahl gebeugt wird. Die Bedingung für einen sichtbaren Kontrast ist hierbei $\vec{g} \cdot \vec{u} \neq 0$, wobei \vec{g} die Richtung des Elektronenstrahls und \vec{u} die Verschiebung der Atome in der Versetzung ist. Über diese Relation kann auch der Burgersvektor einer Versetzung bestimmt werden.

Die in dieser Arbeit gezeigten TEM-Aufnahmen wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop der Firma Philips (CM30) aufgenommen.¹⁰ Die Elektronen wurden mittels einer LaB6-Kathode generiert und mit einer Spannung von 300 kV beschleunigt. Die Punktauflösung des Mikroskops liegt bei 0.23 nm [73].

3.4.2 Photolumineszenz und Kathodolumineszenz an Doppelheterostrukturen

In dieser Arbeit wurde die Photolumineszenz (PL) von so genannten Doppelheterostrukturen bei Raumtemperatur zur Analyse der Materialqualität der Proben verwendet. Photolumineszenz beruht dabei auf der Anregung von Elektronen-Loch-Paaren mit einem Laser, dessen Wellenlänge kleiner als die Bandlücke des untersuchten Halbleitermaterials ist. In dieser Arbeit wurden $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Schichten mit einer Bandlücke von etwa 1 eV (≈ 1240 nm) untersucht, der verwendete Laser hatte eine Wellenlänge von 808 nm. Die angeregten Elektronen-Loch-Paare können in der Halbleiterstrukturen entweder strahlend unter Aussendung eines Photons mit der Wellenlänge der Bandlücke (genauer: des Abstands der Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher) rekombinieren oder nicht-strahlend durch die Beteiligung von Defekten. Die Intensität des PL-Signals kann also als Maß für die Defektkonzentration in der Probe verwendet werden, wobei in dieser Arbeit insbesondere die Anzahl der durchstoßenden Fadenversetzungen in der untersuchten Schicht die PL-Intensität bestimmt (siehe Kapitel 5.4).

Es wurden Doppelheterostrukturen untersucht, die aus einer Absorberschicht (hier $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ mit 1 eV Bandlücke) und zwei umgebenden Barriere-Schichten bestehen. Die Barrierschichten erzeugen durch ihre höhere Bandlücke und/oder durch ihre Dotierung ein elektrisches Feld, das die generierten Minoritätsladungsträger im Absorber hält, wodurch die PL-Intensität durch die Eigenschaften des Absorbermaterials bestimmt wird und nicht beispielsweise durch die Materialqualität der Barrieren oder Grenzflächen.

Die Auswertung der Proben erfolgte über gerasterte Punktmessungen mit einem Strahldurchmesser von ca. 2 mm und einem Punktabstand von 5 mm (vertikal und horizontal) bei Raumtemperatur. Die maximale Intensität des PL-Signals an jedem Punkt wurde gemittelt, um mehrere Proben miteinander zu vergleichen. Zudem kann die Wellenlänge des Intensitätsmaximums verwendet werden, um die Bandlücke des untersuchten Materials und damit seine Komposition zu bestimmen.

¹⁰ Die TEM-Untersuchungen wurden von Teresa Büttner im Rahmen ihrer Bachelorarbeit [73] unter der Betreuung von Prof. Erdmann Spiecker (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, CENEM) durchgeführt.

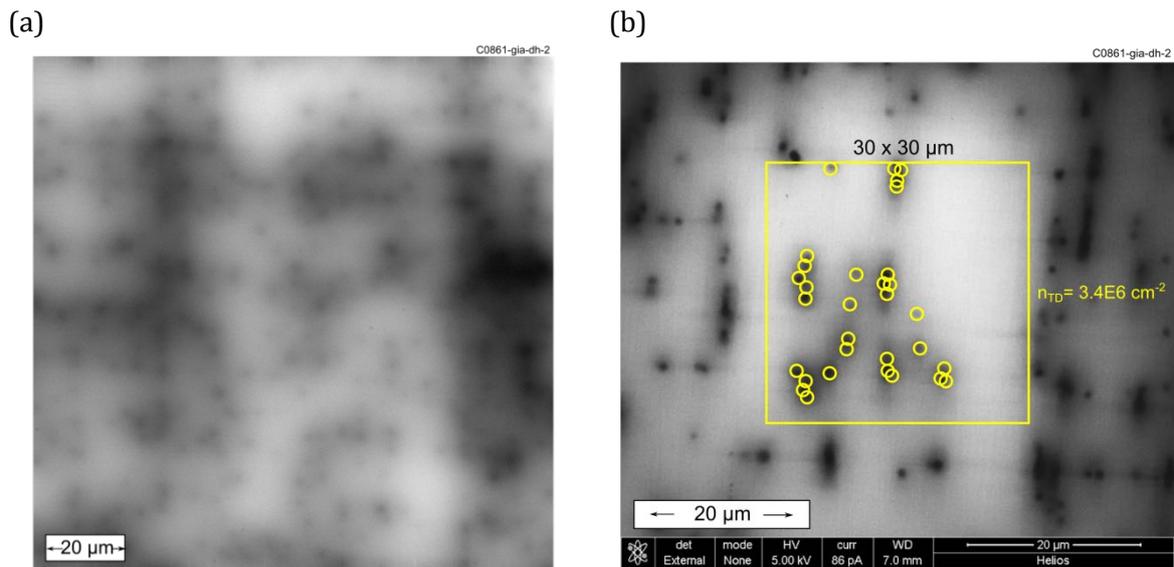


Abbildung 3.8: (a) PL-Mikroskopieaufnahme einer Pufferstruktur mit sichtbaren Fadenversetzungen bei Raumtemperatur. (b) Kathodolumineszenz-Aufnahme der gleichen Pufferstruktur bei ca. 80 K (Messung: M. Baeumler, Fraunhofer IAF(a) und T. Schwarz, MPIE(b)).

Die gerasterten PL-Punktmessungen machen durch ihre geringe Ortsauflösung keine einzelnen Fadenversetzungen sichtbar. Mittels so genannter PL-Mikroskopie ist dies aber möglich [74, 75], hierbei wird die Probe durch ein IR-Mikroskop angeregt und betrachtet. Eine PL-Mikroskopieaufnahme einer Pufferstruktur aus dieser Arbeit mit sichtbaren Fadenversetzungen ist in Abbildung 3.8(a) gezeigt. Die Fadenversetzungen sind als dunkle Punktkontraste sichtbar, da hier die nicht-strahlende Rekombination erhöht ist. Ein Auszählen dieser Punkte ist aber durch den schlechten Kontrast der Aufnahme schwierig.¹¹ Eine noch bessere Ortsauflösung kann durch die Anwendung von Kathodolumineszenz (CL, engl. „Cathodoluminescence“) erreicht werden. Dabei wird zur Anregung der Elektronen-Loch-Paare der Strahl eines Elektronenmikroskops anstelle eines Lasers genutzt. Die aus der strahlenden Rekombination entstehenden Photonen werden durch einen Spiegel gesammelt, wobei die Messungen bei ca. 80 K durchgeführt wurden, um die Intensität des Signals zu erhöhen. Das durch die Rasterung des Elektronenstrahls über die Probe entstehende Bild ermöglicht das Auszählen von Durchstoßpunkten von Fadenversetzungen (starke Verringerung der Intensität durch nicht-strahlende Rekombination) und somit eine Bestimmung der Fadenversetzungsdichte, wie in Abbildung 3.8(b) gezeigt [76]. Der Durchmesser des dunklen Punktkontrastes ist hier (wie bei der PL-Mikroskopie) durch die Diffusionslänge der Ladungsträger bestimmt¹². Liegen zwei Fadenversetzungen deutlich näher zusammen als die Diffusionslänge, so können sie nicht mehr einzeln aufgelöst werden, ihre Auswirkung auf die Rekombinationsverluste ist aber auch entsprechend geringer. Bei

¹¹ Die PL-Mikroskopieaufnahmen wurden von Frau Dr. Martina Baeumler (Fraunhofer IAF) gemacht, wobei nur Aufnahmen bei Raumtemperatur möglich waren. Für Tieftemperaturmessungen war kein geeigneter Detektor vorhanden, bei Raumtemperatur konnte durch den stark verbreiterten PL-Peak ein Flankenausläufer mit Hilfe einer Si-CCD gemessen werden.

¹² Dies gilt, wenn die Spotgröße L_e und das Generationsvolumen L_g deutlich kleiner sind als die Diffusionslänge L im Material. Im Allgemeinen gilt für die Auflösung $\zeta = \sqrt{L_e^2 + L_g^2 + L^2}$ [77].

sehr hohen Fadenversetzungsdichten kann die Bestimmung der Dichte also immer noch über eine Auswertung der dunklen Flächen in der CL-Aufnahme genähert werden.

Die CL-Bilder in dieser Arbeit wurden in einem Helios Nanolab 600 der Firma FEI mittels der CL-Einheit MonoCL4 von Gatan aufgenommen.¹³ Dabei wurde der panchromatische Modus genutzt, der IR-Detektor war ein Photomultiplier R5509-73 der Firma Hamamatsu. Die Proben wurden durch flüssigen Stickstoff auf ca. 80 K heruntergekühlt.

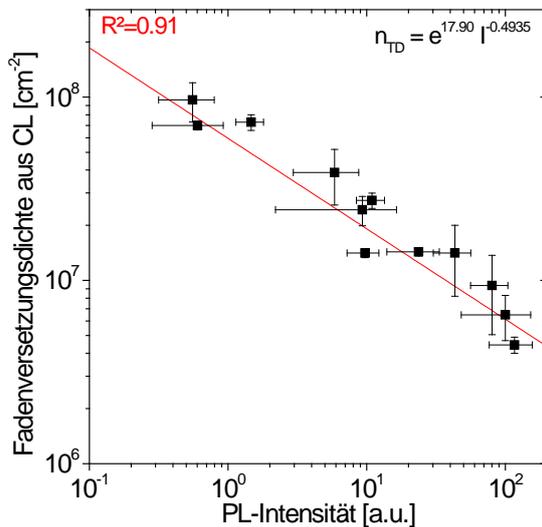


Abbildung 3.9: Zusammenhang zwischen der ausgezählten Fadenversetzungsdichte n_{TD} aus CL-Messungen mit der gemessenen PL-Intensität I . Es ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang. Die Standardabweichung der Fadenversetzungsdichte wurde aus dem Mittelwert mehrerer ausgewerteter CL-Bilder bestimmt (CL-Messungen: T. Schwarz, MPIE).

An den in dieser Arbeit untersuchten Doppelheterostrukturen (siehe Kapitel 5.4) wurde die PL-Intensität gemessen sowie die Fadenversetzungsdichte bestimmt. Dabei wurden pro Probe mindestens drei CL-Aufnahmen mit einer Fläche von $10 \times 10 \mu\text{m}$ bis $30 \times 30 \mu\text{m}$ ausgewertet und damit Mittelwert und Standardabweichung berechnet. Wie in Abbildung 3.9 dargestellt ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen der PL-Intensität und der Fadenversetzungsdichte. In dieser Arbeit kann daher die PL-Intensität als Maß für die Fadenversetzungsdichte benutzt werden.

3.4.3 Fadenversetzungen und die offene Klemmspannung einer Solarzelle

Fadenversetzungen stellen Rekombinationszentren für die Minoritätsladungsträger einer Solarzelle dar, daher sinkt die Lebensdauer der Ladungsträger mit der Dichte dieser Versetzungen. Allgemein gilt für die Lebensdauer τ eines Minoritätsladungsträgers (siehe beispielsweise [78]):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{TD}} \quad (3.9)$$

Dabei ist τ_{TD} die Lebensdauer durch Rekombination an Fadenversetzungen (engl. „threading dislocations, TD“) und τ_0 die Lebensdauer durch Rekombination an anderen Defekten. Daraus folgt für die Diffusionslänge des Minoritätsladungsträgers [79]:

¹³ Die CL-Untersuchungen wurden am Max-Planck-Institut für Eisenforschung MPIE in Düsseldorf von Herrn Torsten Schwarz durchgeführt.

$$\frac{1}{L^2} = \frac{1}{L_0^2} + \frac{1}{L_{TD}^2} \quad (3.10)$$

Yamaguchi et al. [79] haben aus dieser Abhängigkeit der Diffusionslänge ein Modell für den Zusammenhang von offener Klemmspannung einer Solarzelle und der Fadenversetzungsdichte hergeleitet, das im Folgenden vorgestellt werden soll. Die durch die Fadenversetzungsdichte n_{TD} bestimmte Diffusionslänge L_{TD} wird im Modell mit

$$L_{TD} = \frac{2}{\sqrt{\pi^3 n_{TD}}} \quad (3.11)$$

angenommen. Weiterhin wird das Zweidiodenmodell einer Solarzelle verwendet mit der Abhängigkeit der Stromdichte J von der Spannung V :

$$J(V) = J_{01} \left(e^{\frac{q(V-JR_S)}{n_1 k_B T}} - 1 \right) + J_{02} \left(e^{\frac{q(V-JR_S)}{n_2 k_B T}} - 1 \right) + \frac{V - JR_S}{R_P} - J_{SC} \quad (3.12)$$

J_{01} und J_{02} sind die Dunkelsättigungsstromdichten im Volumen bzw. in der Raumladungszone der Solarzelle und n_1 und n_2 die Idealitätsfaktoren, die üblicherweise mit $n_1=1$ und $n_2=2$ angenommen werden. R_S ist der Serien- und R_P der Parallelwiderstand der Solarzelle und J_{SC} ihre Kurzschlussstromdichte (engl. „short circuit“), k_B ist die Boltzmann-Konstante, q die Elementarladung und T die Temperatur. Im Modell von Yamaguchi et al. wird nun angenommen, dass die Rekombination in der Raumladungszone dominiert und ein hoher Parallelwiderstand vorliegt. Dadurch kann der erste und vorletzte Term in Gleichung (3.12) vernachlässigt werden. Damit folgt für die offene Klemmspannung V_{OC} (engl. „open circuit“) mit $J(V_{OC})=0$:

$$V_{OC} = \frac{2k_B T}{q} \left(\frac{J_{SC}}{J_{02}} + 1 \right) \quad (3.13)$$

Der Dunkelsättigungsstrom J_{02} in der Raumladungszone ist gegeben durch [80]:

$$J_{02} = \frac{q n_i W D}{2L^2}, \quad (3.14)$$

wobei n_i die intrinsische Ladungsträgerkonzentration im Halbleiter, W die Breite der Raumladungszone und D die Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger ist. Für die Breite der Raumladungszone gilt [81]:

$$W = \sqrt{d^2 + \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 (N_A + N_D)}{q} \frac{V_{bi}}{N_A N_D}} \quad (3.15)$$

Dabei ist d die Breite des intrinsisch dotierten Bereichs der Solarzellen, ε_r die relative und ε_0 die Vakuumpermittivität, N_A die Höhe der Akzeptor- und N_D die Höhe der Donatordotierung. Für die Built-In-Spannung der Diode V_{bi} gilt [82]:

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{q} \ln \frac{p_p n_n}{n_i^2} \approx \frac{k_B T}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad (3.16)$$

Die Konzentration der Majoritätsladungsträger n_n (Elektronen in n-dotiertem Material) und p_p (Löcher in p-dotiertem Material) können durch die Höhen der Dotierungen im jeweiligen Bereich angenähert werden.

Durch Einsetzen von Gleichung (3.14), (3.10) und (3.11) in Gleichung (3.13) folgt für die Abhängigkeit der offenen Klemmspannung von der Fadenversetzungsdichte:

$$V_{OC}(n_{TD}) = \frac{2k_B T}{q} \ln \left(\frac{2J_{SC}}{qn_i WD \left(\frac{1}{L_0^2} + \frac{\pi^3 n_{TD}}{4} \right)} + 1 \right) \quad (3.17)$$

Umgekehrt kann man die Versetzungsdichte aus der offenen Klemmspannung berechnen mit:

$$n_{TD}(V_{OC}) = \frac{4}{\pi^3} \left(\frac{2J_{SC}}{qn_i WD \left(e^{\frac{qV_{OC}}{2k_B T}} - 1 \right)} - \frac{1}{L_0^2} \right) \quad (3.18)$$

Bei der Verwendung des Modells zur Bestimmung der Fadenversetzungsdichten n_{TD} aus V_{OC} müssen mehrere Materialdaten bekannt sein. Große Bedeutung kommt insbesondere der Diffusionslänge L_0 des von Versetzungen ungestörten Materials zu. Diese kann prinzipiell auf zwei möglichen Wegen bestimmt werden:

- Berechnung durch gemessene Werte für V_{OC} und J_{SC} einer Zelle ohne Fadenversetzungen und Einsetzen in Gleichung (3.17)
- Direkte Literaturdaten für die Diffusionslänge L_0

Da die Herstellung einer 1eV-Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zelle ohne Fadenversetzungen zur Zeit nicht möglich ist, wurden in dieser Arbeit die Werte für V_{OC} und J_{SC} einer idealen 1eV-Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zelle im strahlenden Limit nach Shockley und Queisser [83] genutzt. Aus dem Einsetzen von $n_{TD}=0$ in Gleichung (3.17) folgt dann für L_0 :

$$L_0 = \sqrt{\frac{qn_i WD}{2J_{SC}} \left(e^{\frac{qV_{OC}}{2k_B T}} - 1 \right)} \quad (3.19)$$

Alternativ wurden direkte Literaturdaten für die dotierabhängige Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern in Ga_{1-x}In_xAs betrachtet [84]. Die Diffusionslänge durch Fadenversetzungen L_{TD} sowie die mit beiden möglichen Werten von L_0 bestimmte Gesamtdiffusionslänge L_p für Löcher in der Basis einer pn-Ga_{0.71}In_{0.29}As-Einfachzelle (siehe Kapitel 6.3) in Abhängigkeit von der Fadenversetzungsdichte ist in Abbildung 3.10(a) dargestellt. Damit ergeben sich auch zwei mögliche Abhängigkeiten für die offene Klemmspannung von der Fadenversetzungsdichte, die in Abbildung 3.10(b) dargestellt sind. Alle verwendeten Materialdaten sowie wichtige Parameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

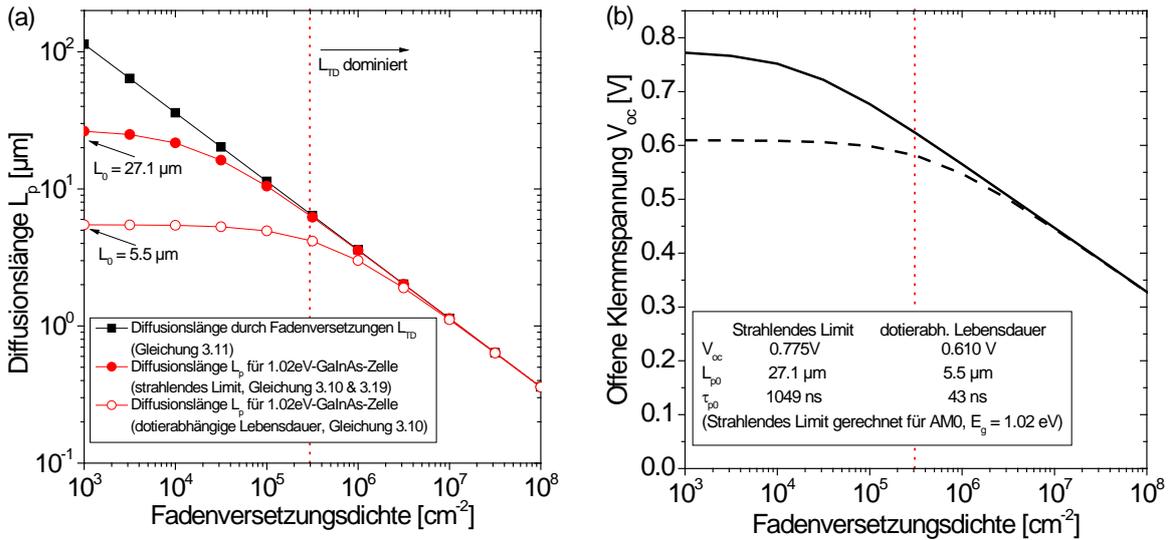


Abbildung 3.10: (a) Diffusionslänge L_p für Minoritätsladungsträger (hier Löcher) in einer p-auf-n $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -1eV-Zelle im strahlenden Limit (gefüllte rote Kreise) und mit dotierabhängigen Minoritätslebensdauern (offene rote Kreise) sowie die durch die Fadenversetzungsdichte n_{TD} dominierte Diffusionslänge L_{TD} (schwarze Quadrate). (b) Offene Klemmspannung V_{oc} in einer p-auf-n $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -1eV-Zelle mit 500 nm intrinsischem Bereich berechnet im strahlenden Limit (durchgezogene Linie) und mit dotierabhängigen Minoritätslebensdauern (gestrichelte Linie).

	Strahlendes Limit	Dotierabhängige Lebensdauer
D	7 cm ² /s [11]	
n_i	4.74E9 cm ⁻³ [85]	
ϵ_r	13.4 [11]	
V_{bi}	923 mV	
W	511 nm	
J_{sc}	59.8 mA/cm ² [86]	
τ_0	1049 ns	43 ns [84]
L_{p0}	27.1 μm	5.5 μm
$V_{oc}(n_{TD}=0)$	0.775 V	0.610 V

Tabelle 3.1: Verwendete Materialdaten und Zellparameter für Abbildung 3.10. Es wurde eine $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Zelle mit $d=500$ nm, $N_A=1E18$ cm⁻³, $N_D=1.5E17$ cm⁻³, $E_g=1.02$ eV bei $T=300$ K und AM0-Spektrum modelliert.

3.5 Hochauflösende Röntgenbeugung

Die Erläuterungen zur Methode der hochauflösenden Röntgenbeugung und insbesondere zur Temperaturkorrektur der Messung stützen sich auf die Darstellung in einem zu dieser Thematik veröffentlichten Paper [87], das von Tobias Roesener in Zusammenarbeit mit der Autorin dieser Arbeit verfasst wurde. Weitere Quellen werden dort angegeben, wo sie verwendet wurden.

Röntgenbeugung ist eine Methode zur Charakterisierung der Gitterparameter von Kristallen, die auf der Periodizität der Atomanordnungen im Kristall beruht. In dieser Arbeit wurde das Verfahren der „Reciprocal Space Maps (RSM)“, also der Karten des reziproken Raums genutzt, mit dem sowohl Halbleiterkompositionen als auch deren Relaxationszustand untersucht werden kann [88]. Die Untersuchung erfolgt *ex-situ*, also bei Raumtemperatur, was eine Korrektur der Messwerte auf Wachstumstemperatur notwendig macht, wenn das Relaxationsverhalten unter Wachstumsbedingungen untersucht werden soll. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn Substrat und Halbleiterschichten deutlich unterschiedliche Temperatúrausdehnungskoeffizienten aufweisen.

Wird eine dünne Halbleiterschicht auf einem Substrat mit abweichender Gitterkonstante a_s aufgewachsen, so verzerrt sich die Schicht zunächst senkrecht zur Grenzfläche („out of plane“) und die Gitterkonstante parallel zur Grenzfläche („in plane“) wird durch das Substrat vorgegeben (siehe Abbildung 1.2). Wird die Verzerrung durch die Gitterfehlanpassung zu groß, bilden sich Versetzungen und die senkrechte und parallele Gitterkonstante der Schicht (engl. „layer“) nähert sich seiner natürlichen Gitterkonstante a_L . Diese Relaxation beginnt beim Erreichen der kritischen Schichtdicke (siehe Kapitel 2.2). Die Veränderung der Gitterkonstanten kann über die Änderung der periodischen Gitterebenen im Kristall nachgewiesen werden.

Für den Abstand d_{hkl} zweier Gitterebenen mit den Miller-Indizes hkl gilt für den allgemeinen Fall einer orthorhombischen Einheitszelle ($a_x \neq a_y \neq a_z$):

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a_x^2} + \frac{k^2}{a_y^2} + \frac{l^2}{a_z^2}\right)}} \quad (3.20)$$

Die Koordinaten im reziproken Raum (q_x, q_z) für eine Schicht bei Messung des (004)- oder (224)-Reflexes sind dann:

$$\begin{aligned} q_x^{(004)} &= \frac{\lambda}{2} \frac{1}{d_{000}} = 0, & q_z^{(004)} &= \frac{\lambda}{2} \frac{1}{d_{004}} = \frac{2\lambda}{a_{\perp}} \\ q_x^{(224)} &= \frac{\lambda}{2} \frac{1}{d_{220}} = \frac{\sqrt{2}\lambda}{a_{\parallel}}, & q_z^{(224)} &= \frac{\lambda}{2} \frac{1}{d_{004}} = \frac{2\lambda}{a_{\perp}} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Dabei ist a_{\perp} die Gitterkonstante senkrecht zur Grenzfläche und a_{\parallel} die Gitterkonstante parallel dazu. Da die Gitterkonstante des Substrats a_s bekannt ist, können die Peakpositionen des Substrates als Referenzpunkte in den Karten des reziproken Raums genutzt werden. Daher

werden die Positionen der Schichtpeaks (L) relativ zu denen des Substrates (S) angegeben mit:

$$\begin{aligned}\Delta q_x^{(004)} &= q_{x,S}^{(004)} - q_{x,L}^{(004)}, & q_z^{(004)} &= q_{z,S}^{(004)} - q_{z,L}^{(004)} \\ \Delta q_x^{(224)} &= q_{x,S}^{(224)} - q_{x,L}^{(224)}, & q_z^{(224)} &= q_{z,S}^{(224)} - q_{z,L}^{(224)}\end{aligned}\quad (3.22)$$

Die Position des Peaks in der RSM-Messung hängt vom Verspannungs- beziehungsweise Relaxationszustand der Schicht ab, sowie von der Verkipfung der Schicht gegenüber dem Substrat. Die Verkipfung jeder Schicht kann wie folgt bestimmt werden [89]:

$$\tan \gamma = \frac{\Delta q_x^{(004)}}{\frac{2\lambda}{a_S} - |\Delta q_z^{(004)}|} \quad (3.23)$$

Da die Verkipfung die Peakposition einer Schicht im reziproken Raum verändert, muss eine Verkipfungskorrektur der Positionen durchgeführt werden, um die Berechnungen der Verspannung beziehungsweise Relaxation der Schicht möglich zu machen. Die Verkipfungskorrektur erfolgt durch eine Rotation des Koordinatensystems mit dem Winkel γ um den Ursprung:

$$\begin{pmatrix} q_{x,L}^{(hh4)} \\ q_{z,L}^{(hh4)} \end{pmatrix}_{korr} = \begin{pmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma \\ \sin \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{x,L}^{(hh4)} \\ q_{z,L}^{(hh4)} \end{pmatrix}_{Tilt} \quad (3.24)$$

Im Weiteren sind jetzt die verkipfungskorrigierten Daten in den Formeln verwendet.

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben hat eine Substratfehlorientierungen einen Einfluss auf die Bildung von Versetzungen in den unterschiedlichen Gleitebenen, was wiederum eine anisotrope Relaxation in der [110]- und [1-10]-Richtung zur Folge haben kann [46]. Die Gitterkonstanten $a_{||}$ parallel zu Grenzfläche können also in die [110]- und [1-10]-Richtung unterschiedliche Werte aufweisen. Allgemein gilt:

$$a_{L,||} = a_S - \frac{\Delta q_x^{(224)}}{\frac{\sqrt{2}\lambda}{a_S} + \Delta q_x^{(224)}} a_S \quad (3.25)$$

$$a_{L,\perp} = a_S - \frac{\Delta q_z^{(004)}}{\frac{2\lambda}{a_S} + \Delta q_z^{(004)}} a_S \quad (3.26)$$

Für die relaxierte Gitterkonstante $a_{L,rel}$ gilt aus der Elastizitätstheorie mit der Poisson-Zahl ν :

$$a_{L,rel} = \frac{1-\nu}{1+\nu} a_{L,\perp} - \frac{\nu}{1+\nu} (a_{L,||}^{[110]} + a_{L,||}^{[1\bar{1}0]}) + a_S \quad (3.27)$$

Aus den so bekannten verzerrten und relaxierten Gitterkonstanten jeder Schicht kann die elastische Verzerrung $\varepsilon_{||}$ in der Ebene („elastic in-plane strain, EIPS“) berechnet werden, wobei auch diese unterschiedliche Werte in die [110]- und [1-10]-Richtung aufweisen kann:

$$\varepsilon_{||}^{[110]} = \frac{a_{L,||}^{[110]} - a_{L,rel}}{a_{L,rel}}, \quad \varepsilon_{||}^{[1\bar{1}0]} = \frac{a_{L,||}^{[1\bar{1}0]} - a_{L,rel}}{a_{L,rel}} \quad (3.28)$$

Die elastische Verzerrung jeder Schicht ist ein Maß für die enthaltene Restspannung und insbesondere eine vom Substrat unabhängige, absolute Größe. Es kann gezeigt werden [87], dass die mittlere Verzerrung $\varepsilon_{||} = 1/2 (\varepsilon_{||}^{[110]} + \varepsilon_{||}^{[1\bar{1}0]})$ eine wohldefinierte Größe ist, die in dieser Arbeit der Übersichtlichkeit halber anstelle der richtungsabhängigen Größen $\varepsilon_{||}^{[110]}$ und $\varepsilon_{||}^{[1\bar{1}0]}$ verwendet wird. Neben der Verzerrung kann der Zustand der Schicht auch durch die Relaxation beschrieben werden. Hierbei steht $R=0\%$ für ein vollständig pseudomorphes Aufwachsen der Schicht, bei dem die in-plane Gitterkonstante der des Substrats entspricht und noch keine Versetzungen gebildet wurden. $R=100\%$ entspricht einer vollständig relaxierten Schicht, die ihre natürliche Gitterkonstante angenommen hat. Für die Relaxation einer Schicht gilt richtungsabhängig:

$$R^{[110]} = \frac{a_{L,||}^{[110]} - a_S}{a_{L,rel} - a_S}, \quad R^{[1\bar{1}0]} = \frac{a_{L,||}^{[1\bar{1}0]} - a_S}{a_{L,rel} - a_S} \quad (3.29)$$

Auch hier kann wieder eine mittlere Relaxation R

$$R = \frac{R^{[110]} + R^{[1\bar{1}0]}}{2} \quad (3.30)$$

definiert werden, die ebenfalls in dieser Arbeit meist anstelle der richtungsabhängigen Größen $R^{[110]}$ und $R^{[1\bar{1}0]}$ verwendet wird. Häufig ist die so definierte mittlere Relaxation aber kein gutes Maß für die Beurteilung des Verspannungszustandes einer Schicht in einer Mehrschichtstruktur. Wird beispielsweise eine zweite Schicht auf eine erste, bereits teilrelaxierte Schicht gewachsen, so weist diese zweite Schicht selbst dann eine von Null verschiedene Relaxation in Bezug auf das Substrat auf, wenn sie selbst vollkommen verzerrt (pseudomorph) auf der ersten Schicht aufwächst. Um diese Unsicherheit in der Beurteilung der Schichtrelaxation aufzuheben, wird in dieser Arbeit die Relaxation R^* in Bezug auf die vorhergehende Schicht wie folgt definiert:

$$R^* = \frac{a_{L,||} - a_{L,||}^*}{a_{L,rel} - a_{L,||}^*} \quad (3.31)$$

Dabei ist $a_{L,||}^*$ die in-plane Gitterkonstante der vorhergehenden Schicht. Eine Bestimmung von R^* ist daher immer nur möglich, wenn auch die vorhergehende Schicht in der RSM-Messung auswertbar ist.

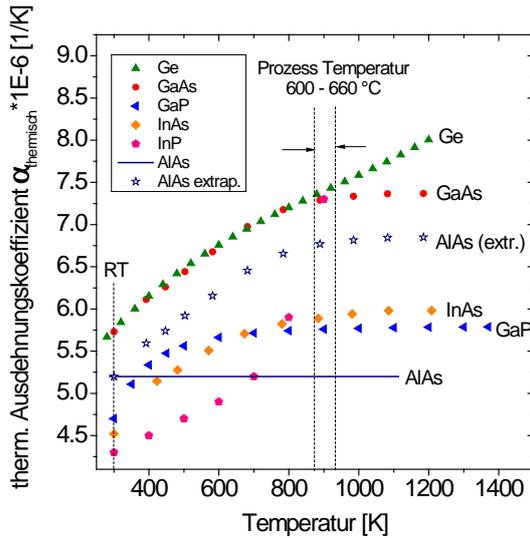


Abbildung 3.11: Thermische Ausdehnungskoeffizienten einiger III-V Halbleiter. Daten entnommen aus: Ge [90] (grüne Dreiecke), GaAs [91] (rote Kreise), GaP [92] (blaue Dreiecke), InAs [91] (gelbe Rauten), InP [92] (pinke Fünfecke), AlAs [22] (durchgezogene Linie), AlAs extrapoliert aus Raumtemperaturwert und Verlauf wie GaAs (blaue Sterne).

Da die RSM-Messung fast immer ex-situ, also bei Raumtemperatur durchgeführt wird, muss die Temperaturexpansion des Kristalls bei der Auswertung einer Pufferstruktur beachtet werden. Insbesondere können durch unterschiedliche Temperaturexpansionskoeffizienten von Substrat und Schichten zusätzliche Verspannungen während des Abkühlvorgangs entstehen, wie es bei den in dieser Arbeit untersuchten Pufferstrukturen der Fall ist (siehe Abbildung 3.11). Soll eine bei Raumtemperatur T_0 gemessene Gitterkonstante a auf den bei Wachstumstemperatur T_G vorliegenden Wert zurückgerechnet werden, geschieht dies über den Temperaturexpansionskoeffizienten α_{therm} :

$$a(T) = a(T_0) e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_{\text{therm}}(T') dT'} \quad (3.32)$$

Der Temperaturexpansionskoeffizient ist hierbei wieder selbst von der Temperatur abhängig. Die Ausdehnungskoeffizienten der binären „Basismaterialien“ der in dieser Arbeit untersuchten Pufferstrukturen sowie des Substrates GaAs sind in Abbildung 3.11 gezeigt. Da in allen Pufferstrukturen aber mindestens ternäre Materialien verwendet wurden, müssen die Gitterkonstanten dieser ternären Materialien $A_{1-x}B_xC$ temperaturabhängig über das Vegard'sche Gesetz [93] bestimmt werden:

$$a_{ABC}(T) = x a_{BC}(T) + (1 - x) a_{AC}(T) \quad (3.33)$$

Bei der Berechnung von Relaxation oder Verzerrung bei Wachstumstemperatur muss beachtet werden, dass die Schichten im Allgemeinen sehr dünn sind im Vergleich zum Substrat und dass das Substrat daher die thermische Ausdehnung (wie auch die Verzerrung allgemein) stark beeinflusst. In dieser Arbeit wird wie bei Roesener, Klinger et al. [87] angenommen, dass die thermische Ausdehnung einer Schicht in-plane mit dem Temperaturexpansionskoeffizienten des Substrates skaliert. Senkrecht zur Grenzfläche dehnt sich die Schicht mit ihrem eigenen Temperaturexpansionskoeffizienten aus. Damit folgt beispielsweise für die Relaxation bei Wachstumstemperatur aus den bekannten Gitterkonstanten bei Raumtemperatur:

$$R(T_G) = \frac{a_{L,\parallel}(T_0)e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_{therm,S}(T')dT'} - a_S(T_0)e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_{therm,S}(T')dT'}}{a_{L,rel}(T_G, x) - a_S(T_0)e^{\int_{T_0}^{T_G} \alpha_{therm,S}(T')dT'}} \quad (3.34)$$

Dabei wird $a_{L,rel}(T_G)$ über das Vegard'sche Gesetz (siehe Formel (3.33)) und die bei Raumtemperatur bestimmte Komposition x berechnet, die sich mit der Temperatur nicht ändert. Eine analoge Rechnung kann für die Verzerrung ε_{\parallel} sowie für die Relaxation in Bezug auf die vorhergehende Schicht R^* durchgeführt werden. Es kann zudem berechnet werden, welche Relaxationswerte bei Raumtemperatur zu erwarten sind, wenn die Schicht bei Wachstumstemperatur 100 % relaxiert war. Für $Ga_{1-x}In_xP$ und $Al_y(Ga_{1-x}In_x)_{1-y}As$ ergeben sich hierbei Werte von unter 100 % (siehe Abbildung 3.12), da das Substrat GaAs einen höheren Temperatursdehnungskoeffizienten als die Schichten aufweist. Daher muss beachtet werden, dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass beim Abkühlen der Schicht noch eine weitere Relaxation durch die auftretenden neuen Verspannungen aufgrund des unterschiedlichen Abkühlverhaltens auftritt. Eine solche zusätzliche Versetzungsbildung ist aber vermutlich gering, da mit sinkenden Temperaturen die Nukleationsenergie für Versetzungen und deren Gleiten nicht mehr zur Verfügung steht.

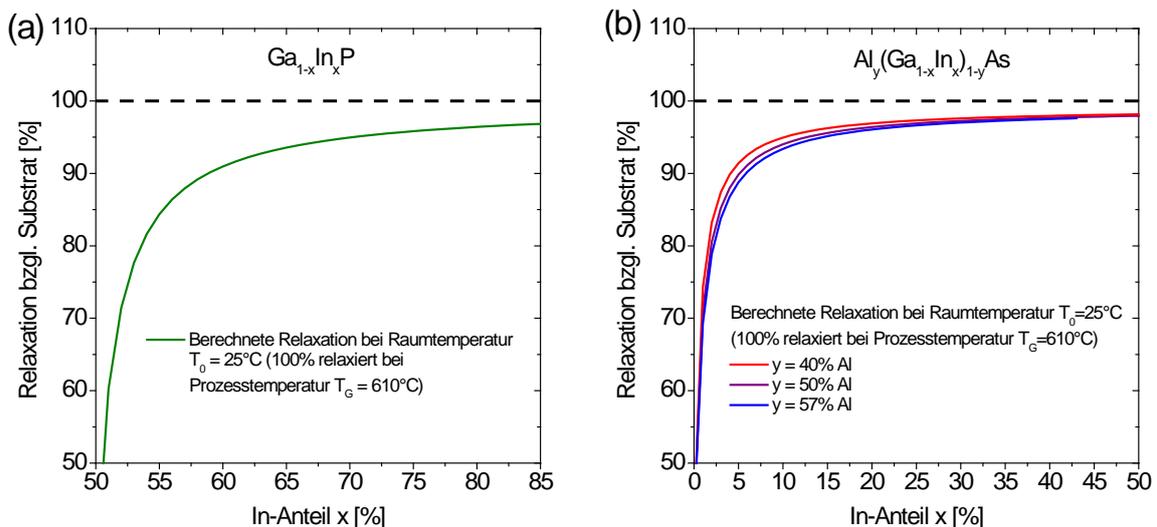


Abbildung 3.12: Berechnete Relaxation bei Raumtemperatur ($T_0=25\text{ °C}$), wenn die Schicht $Ga_{1-x}In_xP$ (a) oder $Al_y(Ga_{1-x}In_x)_{1-y}As$ (b) bei Prozesstemperatur ($T_G=610\text{ °C}$) vollständig relaxiert war.

3.6 Härte- und Elastizitätsmodulmessung mittels Nanoindentation

Das Relaxationsverhalten von Pufferstrukturen kann besser kontrolliert werden, wenn die elastischen und plastischen Eigenschaften der verschiedenen Materialien bekannt sind. Dabei werden die elastischen Eigenschaften wie Elastizitätsmodul E und Poissonzahl ν benötigt, um die elastische Verzerrung eines Materials zu beschreiben. Beispiele hierfür sind die Berechnung der Verzerrung einer Einheitszelle bei der Auswertung von Röntgenbeugung an gitterfehlangepassten, pseudomorphen Schichten zur Bestimmung der Komposition (siehe

Abschnitt 3.5) oder die Berechnung der Energie einer Versetzung für die kritische Schichtdicke (siehe Abschnitt 2.2). Plastische Eigenschaften wie die Härte beschreiben den Widerstand, den ein Material der lokalen, irreversiblen Deformation seiner Oberfläche entgegensetzt [94]. Damit gehören Versetzungsnukleation und Versetzungsgleiten zum plastischen Materialverhalten, da hier Atombindungen im Kristall gebrochen und das Material irreversibel verformt wird.

Üblicherweise werden Eigenschaften von ternären Materialsystemen über die Vegardsche Regel [93] aus den Eigenschaften der zugrunde liegenden binären Materialien berechnet, und somit linear interpoliert. Für die Eigenschaft Y eines ternären Materials $A_{1-x}B_xC$ gilt dann:

$$Y_{ABC}(x) = xY_{BC} + (1-x)Y_{AC} \quad (3.35)$$

Dabei sind Y_{BC} und Y_{AC} die Eigenschaften der binären Materialien, und x der Anteil des Materials B. Dieses lineare Verhalten ist allerdings für plastische Eigenschaften von III-V Materialien meist nicht korrekt, was aufgrund des nicht-linearen Charakters der auf Gitterdefekten beruhenden plastischen Deformation auch nicht verwundert. Für Materialien mit kovalenter Bindung, beispielsweise Halbleiter mit Zinkblende-Struktur wie die III-V Materialien, haben Goryunova et al. [95] eine empirisch bestimmte, parabolische Funktion für die elastischen und plastischen Eigenschaften von Mischkristallen vorgeschlagen. Die Härte H_{ABC} des Mischkristalls $A_{1-x}B_xC$ wird dabei beschrieben mit:

$$H_{ABC}(x) = H_{AC} + (H_{BC} - H_{AC})x + kx(1-x) \quad (3.36)$$

Hierbei ist k ein Anpassungsparameter, die spezifisch für das betrachtete ternäre Materialsystem und die Eigenschaft Härte ist. Die Materialien weisen damit ein Maximum der Härte für eine bestimmte ternäre Mischung auf, die höher ist als der Wert für das härtere binäre Material. Dieses Verhalten wird als Mischungshärte oder „solid solution hardening“ bezeichnet und ist in Abbildung 3.13 im Vergleich zum linearen Verlauf der Härte (bei Gültigkeit der Vegardschen Regel) gezeigt.

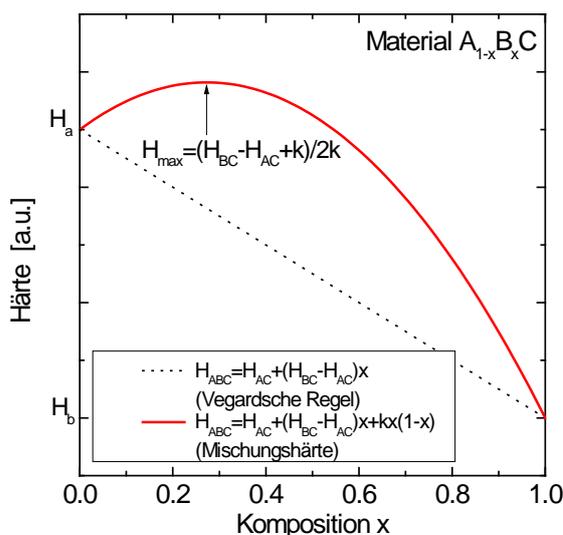


Abbildung 3.13: Härteverlauf nach Vegardscher Regel (gepunktete schwarze Linie) und bei Mischungshärte (rote Linie) für ein Material $A_{1-x}B_xC$ in Abhängigkeit von der Komposition x . Die maximale Härte H_{max} ist gekennzeichnet.

Nanoindentationsmessungen messen die Eindringtiefe einer Spitze als Funktion einer Kraft. Dadurch lassen sich so genannte Belastungs- und Entlastungskurven aufzeichnen, aus denen die mechanischen Eigenschaften berechnet werden können [96]. Die Indentation wird bis zu

einer definierten Maximalkraft oder maximalen Eindringtiefe durchgeführt und danach die Größe der verformten Fläche vermessen (beispielsweise mittels AFM). Die Härte definiert sich dann als Verhältnis zwischen Kraft F und projizierter Kontaktfläche [97].

$$H_{\text{Indent}} = \frac{F}{A_p} \quad (3.37)$$

Das Elastizitätsmodul E als Funktion der Eindringtiefe ist abhängig von der Kontaktsteifigkeit S und der Kontaktfläche A [98]:

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (3.38)$$

Für die Indentation können verschiedene Spitzen verwendet werden, die sich in ihrer Geometrie unterscheiden, wie die Berkovich-Spitze (dreiseitige Pyramide), die Vickers-Spitze (flache vierseitige Pyramide) oder Kugelindenter [97]. Die gemessene Härte des Materials hängt auch von der Größe des Indenters ab, insbesondere wenn die Größe des Materialbereichs der sich plastisch verformt, ähnlich groß ist wie die Kontaktfläche des Indenters. Dieser Indentationsgrößeneffekt („indentation size effect“) beschreibt eine allgemeine Zunahme der Härte bei kleineren Kräften oder Eindringtiefen [99]. Zusätzlich tritt bei annähernd versetzungsfreien Schichten ein Eindringtiefen-Sprung auf, der in der Literatur häufig als „Pop-In-Effekt“ bezeichnet wird [100]. Abbildung 3.14 zeigt beispielhaft für einen in dieser Arbeit untersuchten InAs-Wafer das Auftreten eines Sprungs in der gemessenen Härte. Er wird im Allgemeinen als Übergang von elastischem zu plastischen Materialverhalten interpretiert, wobei der „Pop-In“ durch die homogene Versetzungsnukleation in einem vorher nahezu versetzungsfreien Material entsteht. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens des „Pop-In-Effekts“ hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der der Indenter vor dem Einsetzen der plastischen Verformung auf eine Versetzung trifft. Bei einem Indenterradius von ca. $1 \mu\text{m}$ (wie in dieser Arbeit verwendet) ist ein „Pop-In-Effekt“ für Versetzungsdichten von unter 10^9 cm^{-2} wahrscheinlich [101].

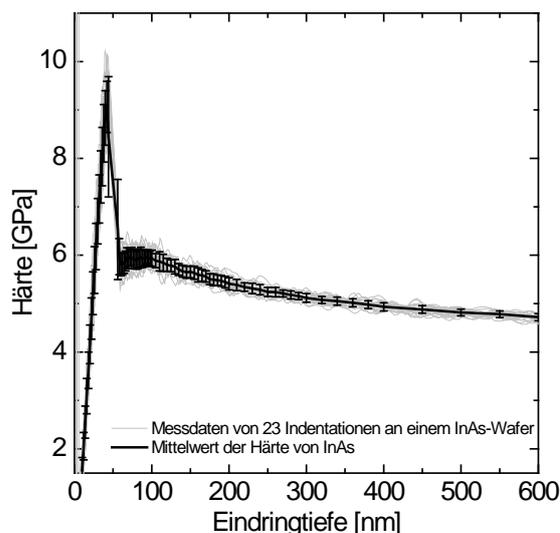


Abbildung 3.14: Gemessene InAs-Härte in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Indenters. Die grauen Linien zeigen die Daten der 23 Einzelmessungen, die dicke schwarze Linie zeigt die berechnete mittlere Härte (siehe Kapitel 4.1). Das Material zeigt einen deutlichen „Pop-In-Effekt“ bei einer Eindringtiefe von etwa 50 nm (Messung: G. Lorenz, Fraunhofer IWM).

Um die Härte und das Elastizitätsmodul von dünnen Halbleiterschichten zu bestimmen, wurden in dieser Arbeit Nanoindentationsmessungen mit Hilfe eines Nanoindenters G200 (Agilent Technologies, Oak Ridge, USA) mit einer Berkovich-Spitze genutzt.¹⁴ Aufgrund der geringen Schichtdicke wurde die so genannte „continuous stiffness“-Methode (CSM) genutzt, die im Gegensatz zu der Standard-Nanoindentationsmethode von Oliver/Pharr [100] eine kontinuierliche Messung von Elastizitätsmodul und Härte über die gesamte Eindringtiefe erlaubt. Die maximale Eindringtiefe lag bei 1.5 μm , die maximale Last bei 645 mN.

¹⁴ Die Messungen wurden am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik von G. Lorenz und M. Petzold durchgeführt.

4 Bestimmung von Härte und Elastizitätsmodul an III-V-Verbindungshalbleitern

Härte und Elastizitätsmodul der III-V-Halbleiter $GaAs_xP_{1-x}$, $Ga_{1-x}In_xP$, $Ga_{1-x}In_xAs$ und $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ wurden mittels Nanoindentation gemessen. Es wird eine Auswertung der Messdaten vorgestellt, die einen konsistenten Vergleich der unterschiedlichen Materialien auch bei geringen Schichtdicken erlaubt. Die Abweichung der Messwerte zu Literaturdaten wird beschrieben und diskutiert.

Die Kontrolle der Relaxation und insbesondere der Ausbreitung von Versetzungen ist von zentraler Bedeutung für ein erfolgreiches Pufferwachstum. Daher ist ein gutes Verständnis der elastischen und plastischen Materialeigenschaften der III-V-Verbindungshalbleiter erforderlich. Obwohl metamorphe Pufferstrukturen schon lange in Solarzellstrukturen eingesetzt werden, sind diese Materialeigenschaften weitestgehend unbekannt oder auf die binären Materialien der III-V-Halbleiter beschränkt. Um die Unterschiede der Materialsysteme zu verstehen, wurden in dieser Arbeit Härte und Elastizitätsmodul von Pufferschichten in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung mit Hilfe von Nanoindentationsmessungen untersucht (siehe Kapitel 3.6). Die elastischen Materialeigenschaften wie das Elastizitätsmodul werden benötigt, um die elastische Verformung eines Materials zu beschreiben, wie beispielsweise bei der Verzerrung einer Einheitszelle bei pseudomorphem Wachstum oder die Berechnung der Energie einer Versetzung durch ihr Spannungsfeld. Wie in Kapitel 3.6 erläutert beschreibt die Härte den Widerstand, den ein Material der lokalen, irreversiblen Deformation seiner Oberfläche entgegensetzt [94]. Damit gehören Versetzungsnukleation und Versetzungsgleiten zum plastischen Materialverhalten, da hier Atombindungen im Kristall gebrochen und das Material irreversibel verformt wird.

In dieser Arbeit wurden $Ga_{1-x}In_xP$ und $Al_y(Ga_{1-x}In_x)_{1-y}As$ als Materialsysteme für Pufferstrukturen eingesetzt (siehe Kapitel 5). Neben diesen Materialien wurden auch $Ga_{1-x}In_xAs$ und $GaAs_xP_{1-x}$ in Bezug auf ihre Härte und ihr Elastizitätsmodul untersucht, da diese ebenfalls als Material für Pufferstrukturen aus III-V-Verbindungshalbleitern verwendet werden [6, 31, 102]. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden auch in einem Paper [103] veröffentlicht.

Wafermaterial	Kristallorientierung	Dicke [μm]
GaAs	(001) $6^\circ \rightarrow$ (111)A	450
GaP	(001) $6^\circ \rightarrow$ (111)A	300
InP	(001) $2^\circ \rightarrow$ (1-11)B	350
InAs	(001), exakt	300-350

Tabelle 4.1: Untersuchte binäre Wafermaterialien für Nanoindentationstests.

Es wurden die vier binären Halbleiterkristalle GaAs, GaP, InP und InAs untersucht, welche alle als Einkristalle in Wafer-Form erhältlich sind. Die Eigenschaften der Wafer sind in Tabelle 4.1 gezeigt. Ternären Materialien, die nicht gitterangepasst zu einem dieser Substrate sind, wurden als gestufte Pufferstrukturen hergestellt, um eine weitestgehende Relaxation der untersuchten Schichten zu gewährleisten. Die Proben des $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Materialsystems wurden von T. Roesener im Rahmen der Untersuchung von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffersystemen [8] auf einem AIXTRON CRIUS 300 mm Close Coupled Showerhead (CCS)-Reaktor mit einer 7x4“ Reaktorkonfiguration hergestellt. Die Precusoren waren in diesem Fall TBAs und TBP für die Gruppe-V-Elemente sowie TEGa als Gruppe-III-Element. Die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Proben wurden auf 4“-Si-Substraten gewachsen, deren Fehlorientierung 6° Richtung (111)A entsprach. Die Proben der Materialsysteme $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ und $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ wurden wie alle anderen Proben dieser Arbeit wie in Kapitel 3.1 beschrieben auf einem AIXTRON G4-R-Reaktor hergestellt. Die Schichten waren alle n-dotiert (Dotierstoff SiH_4), da aus der Literatur bekannt ist, dass sich Dotierstoffe auf das Versetzungsgleiten und damit auf die Härte des Materials auswirken können [104-106] und dies der Dotierung in den Pufferstrukturen entspricht (siehe Kapitel 5).

Der Schichtaufbau der ternären und quaternären Proben ist in Tabelle 4.2 gezeigt. Die Proben unterscheiden sich nach dem As- bzw. In-Gehalt der untersuchten Schicht, sowie nach der Stufenanzahl und der Dicke der Schichten. Insbesondere wurden die $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Strukturen mit einer Schichtdicke von 200 nm hergestellt, wohingegen die Schichtdicke in allen anderen Materialsystemen mindestens 400 nm betragen hat. Ein Beispiel für eine untersuchte Pufferstruktur ist in Abbildung 4.1 gezeigt, der In-Gehalt in der vermessenen Schicht beträgt hier 59.9 %. Der As- bzw. In-Gehalt der Schichten wurde in allen Fällen mittels hochauflösender Röntgenbeugung (siehe Kapitel 3.5) bestimmt.

$\text{Ga}_{0.401}\text{In}_{0.599}\text{P}$	400 nm
$\text{Ga}_{0.478}\text{In}_{0.522}\text{P}$	400 nm
GaAs-Nukelation	300 nm
GaAs Substrat, (001) $6^\circ \rightarrow$ [111]A	

Abbildung 4.1: Beispiel für eine untersuchte Pufferstruktur. Der In-Gehalt in der mittels Nanoindentation untersuchten Schicht beträgt 59.9 %.

Materialsystem	Wachstums- substrat	As-Gehalt x der untersuchten Schicht [%]	Anzahl der Schichten	Dicke der Schichten [nm]	Δ As pro Stufe [%]
GaAs _x P _{1-x}	GaP auf Si (001)6°→(111)A	24.5	3	180	12
GaAs _x P _{1-x}	GaP auf Si (001)6°→(111)A	49.6	5	180	12
GaAs _x P _{1-x}	GaP auf Si (001)6°→(111)A	73.2	7	180	12
Materialsystem	Wachstums- substrat	In-Gehalt x der untersuchten Schicht [%]	Anzahl der Schichten	Dicke der Schichten [nm]	Δ In pro Stufe [%]
Ga _{1-x} In _x P	GaAs (001) 6°→(111)A	59.9	2	400	8.1
Ga _{1-x} In _x P	GaAs (001) 6°→(1-11)B	60.4	2	400	8.1
Ga _{1-x} In _x P	GaAs (001) 6°→(1-11)B	76.1	6	400	8.1
Ga _{1-x} In _x As	GaAs (001) 6°→(1-11)B	12.7	5	400	9.8
Ga _{1-x} In _x As	GaAs (001) 6°→(1-11)B	38.7	4	400	9.8
Al _{0.5} (Ga _{1-x} In _x) _{0.5} As	GaAs (001) 6°→(1-11)B	0	1	2000	-
Al _{0.5} (Ga _{1-x} In _x) _{0.5} As	GaAs (001) 6°→(1-11)B	11.9	2	400	4.0
Al _{0.5} (Ga _{1-x} In _x) _{0.5} As	GaAs (001) 6°→(1-11)B	25.4	6	400	4.0
Al _{0.5} (Ga _{1-x} In _x) _{0.5} As	GaAs (001) 6°→(111)A	25.5	6	400	4.0
Al _{0.5} (Ga _{1-x} In _x) _{0.5} As	GaAs (001) 6°→(1-11)B	54.7	6	400	8.1

Tabelle 4.2: Strukturaufbau der untersuchten ternären und quaternären Schichtsysteme für Nanoindentationstests.

Literaturdaten zu elastischen und plastischen Eigenschaften von III-V-Halbleitern sind nur für $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ bekannt. LeBourhis et al. [107] haben die Härte von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ mit Hilfe von GaP, InP und vier 500 nm dicken $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ -Proben untersucht. Dabei wurde ein Berkovich-Indenter mit einer Last von 0.5-10 mN bis zu einer Eindringtiefe von 600 nm verwendet. Vigdorovich et al. [108] haben die Härte von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ über den vollständigen Kompositionsbereich an kristallinen Proben mit einer Dicke von 2 mm und einer Last von 20 g (ca. 200 mN) untersucht. Im $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Materialsystem gibt es weiterhin Untersuchungen von Korte et al. [109], die die Härte und das Elastizitätsmodul an 1.5-2 μm dicken Proben bis zu einer Tiefe von 1 μm mit Hilfe eines Berkovich-Indenter im Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 0.51$ sowie InAs gemessen haben. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden ebenfalls mit Hilfe eines Berkovich-Indenter vermessen, dabei lag die maximale Eindringtiefe bei ca. 1.5 μm und die maximale Last bei 645 mN.

4.1 Auswertung der Messdaten

Die größte Herausforderung bei der Auswertung der Messdaten ist die Wahl einer geeigneten, für alle Proben gleichen Eindringtiefe, die die Charakterisierung der Eigenschaften der dünnen Schichten bei gleichzeitig minimiertem Einfluss der darunterliegenden Schichten und des Substrats erlaubt. Damit können die Härtewerte von verschiedenen Materialien verglichen werden. Die Auswahl einer bestimmten Eindringtiefe ist notwendig, da die gemessene Härte mit der Eindringtiefe variiert, wie in Abbildung 4.2(a) für 25 Einzelmessungen an einem GaAs-Substrat gezeigt ist. Bei allen Einzelmessungen wird zunächst ein starker Anstieg der Härte beobachtet, danach stabilisiert sich der Messwert und sinkt zunehmender Eindringtiefe wieder leicht ab.

Das beobachtete Maximum der Härte mit anschließendem Abfall wird mit dem so genannten „pop-in“-Effekt erklärt, der den Übergang von elastischem zu plastischem Verhalten des Materials beschreibt (siehe Kapitel 3.6). Unterhalb dieses Maximums verhält sich das Material elastisch, es werden keine Versetzungen durch die Indentation erzeugt oder bewegt. Das Maximum entsteht durch eine abrupte Nukleation sehr vieler Versetzungen in einem quasi-versetzungsfreien Material. Ein kristallines Material mit einer bereits existierenden Versetzungsdichte von mehr als 10^9 cm^{-2} zeigt diesen Effekt nicht, wenn der Indenterradius größer als 1 μm ist [101]. Derartig hohe Versetzungsdichten wurden für die untersuchten Proben nicht erwartet, zudem liegt der Indenterradius deutlich unter 1 μm , so dass der „pop-in“-Effekt für alle untersuchten Proben beobachtet wurde. Die Stärke des Effektes hängt allerdings von der Dichte der bereits im Material vorhandenen Versetzungen ab und war daher bei den binären Materialien (die als Wafer vorlagen) am größten.

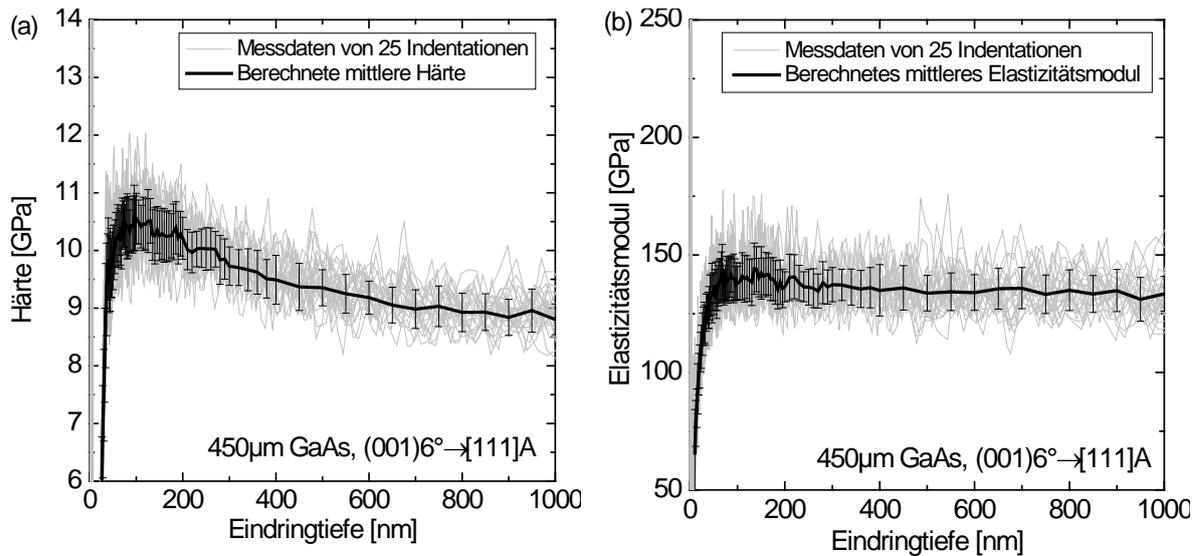


Abbildung 4.2: Gemessene GaAs-Härte (a) und Elastizitätsmodul (b) in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Indenters. Die grauen Linien zeigen die Daten der 25 Einzelmessungen, die dicke schwarze Linie zeigt die berechneten Mittelwerte mit den in Tabelle 4.3 dargestellten Auswertungsintervallen (Messung: G. Lorenz, Fraunhofer IWM).

Bei der Betrachtung von Nanoindentationsdaten aus Eindringtiefen von nur wenigen hundert Nanometern muss ein Messrauschen der Daten durch Material- und Messeffekte berücksichtigt werden. Daher wurde ein Mittelungsverfahren für die Messdaten angewendet, bei dem Auswertungsintervalle zur Mittelwertbildung und zur Berechnung der Standardabweichung festgelegt wurden. Die Auswertungsintervalle wurden dabei zunächst schmal und mit zunehmender Eindringtiefe breiter gewählt (siehe Tabelle 4.3), um dem Verlauf der Härtekurven Rechnung zu tragen sowie den Berechnungsaufwand zu minimieren. Eine solche Mittelwertkurve der Härte ist für GaAs in Abbildung 4.2(a) durch die dicke schwarze Linie gekennzeichnet. Abbildung 4.2(b) zeigt die Mittelung für das Elastizitätsmodul von GaAs. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der verschiedenen Messkurven im jeweiligen Intervall.

Eindringtiefe (nm)	Intervallbreite für die Mittelung (nm)
0-100	2
100-200	5
200-300	10
300-400	20
>400	50

Tabelle 4.3: Auswertungsintervalle für die Mittelung der Härte- und Elastizitätsmodul-Daten. Die Intervallbreite steigt mit der Eindringtiefe an, da die Messwerte sich für große Eindringtiefen kaum ändern.

Für die ternären und quaternären Schichten, die Schichtdicken von nur wenigen Hundert Nanometern aufwiesen, muss der Einfluss des Substrats auf die Härtemessungen berücksichtigt werden. Wie in Abbildung 4.3 gezeigt ist, konvergiert die gemessene Härte der ternären $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Probe für zunehmende Eindringtiefen mit der gemessenen Härte des darunter liegenden GaAs-Wafers. Um diesen Substrat-Effekt so weit wie möglich zu vermeiden, wurden zum Vergleich der Härte­daten der verschiedenen Materialsysteme für 400 nm dicke Schichten eine Eindringtiefe von 90-110 nm gewählt ($\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ und $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$). Für die nur 180 nm dicken $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten wurde eine Eindringtiefe von 50-60 nm für die Charakterisierung betrachtet. Diese Eindringtiefen liegen in der Nähe des Härte-Maximums und damit beim Übergang von elastischem zu plastischem Verhalten und sollten von darunterliegendem Material oder dem Substrat nur minimal beeinflusst sein.

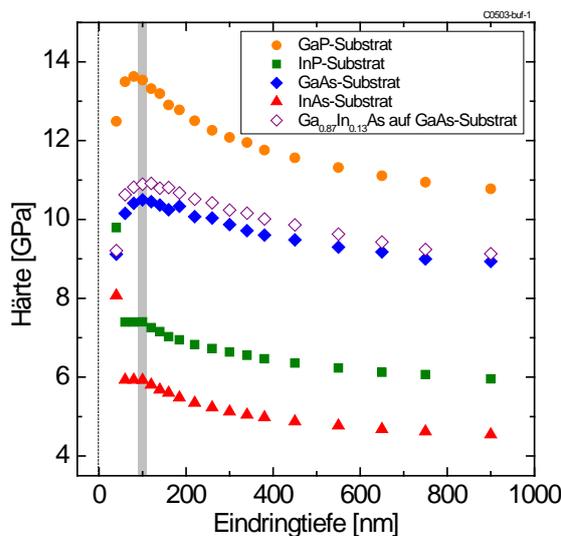


Abbildung 4.3: Mittlere Härte-Werte aus 20-25 Messungen aufgetragen für die Intervalle aus Tabelle 4.3 zwischen 30 nm und 900 nm. Dargestellt sind die binären Materialien GaP (gelbe Kreise), InP (grüne Quadrate), GaAs (blaue Rauten) und InAs (rote Dreiecke). $\text{Ga}_{0.87}\text{In}_{0.13}\text{As}$ (offene violette Rauten) ist als Beispiel für Messungen an ternären Materialien mit einer Schichtdicke von 400 nm gezeigt. Das Intervall, das für den Vergleich der Härte der verschiedenen Materialien gewählt wurde, ist durch eine graue Fläche markiert (Messung: G. Lorenz, Fraunhofer IWM).

Die Validität dieser Auswertungsmethode kann mit Hilfe von Literaturdaten für binäre Materialien gezeigt werden. Literaturdaten von Yonenaga et al. [110], Levinshtein et al. [10] und Kühn et al. [111] für die Härte der binären Halbleiter GaP, GaAs, InP und InAs sind in Abbildung 4.4(a) gezeigt und werden mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten verglichen. Dabei zeigt sich, dass das relative Verhältnis der Härte der Materialien durch die in dieser Arbeit verwendete Auswertemethode erhalten bleibt. Allerdings liegen die Messwerte deutlich höher als in der Literatur, was aus der Auswertung bei kleinen Eindringtiefen von 90-110 nm folgt. Wird eine größere Eindringtiefe von 800-1000 nm untersucht, liegen die hier bestimmten Werte teilweise schon im Bereich der Literaturdaten.

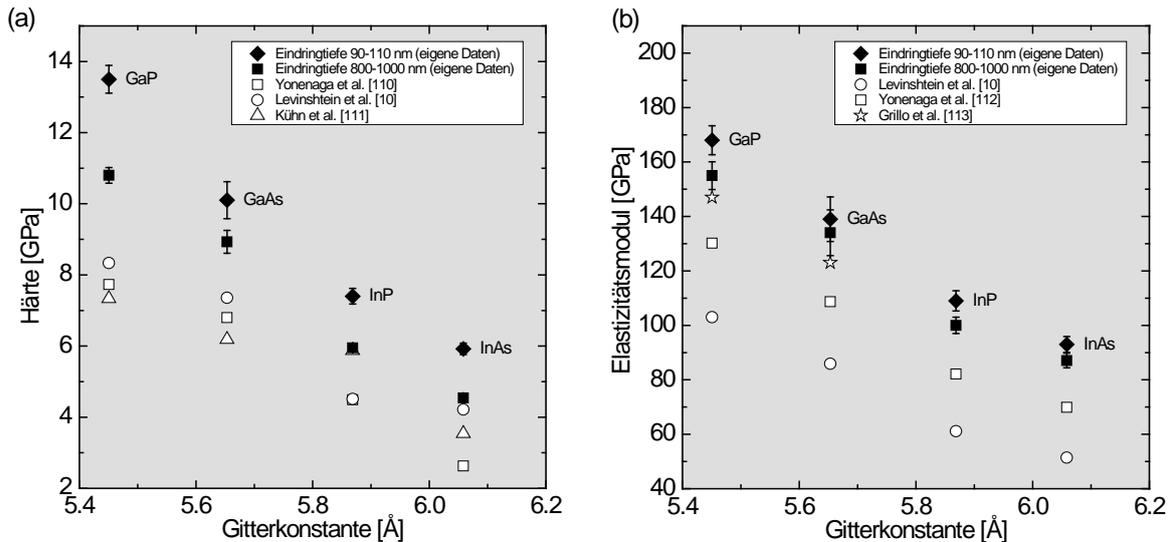


Abbildung 4.4: Härte (a) und Elastizitätsmodul (b) ausgewählter binärer III-V-Verbindungshalbleiter im Vergleich mit eigenen Messungen bei verschiedenen Eindringtiefen. Vickers-Härte von Yonenaga et al. [110] gemessen mit einer Last von 0.5 N. Knoop-Härte von Levinshstein et al. [10]. Vickers-Härte von Kühn et al. [111]. Elastizitätsmodul berechnet aus den mittels akustischen Messungen bestimmten elastischen Konstanten c_{ij} von Levinshstein et al. [10]. Elastizitätsmodul aus Nanoindentation (Vickers, 0.5 N Last) von Yonenaga et al. [112]. Elastizitätsmodul aus Nanoindentation (Berkovich, 0.6 N Last) von Grillo et al. [113].

Abbildung 4.4(b) zeigt den analogen Vergleich für das Elastizitätsmodul binärer Halbleiter. Die Literaturdaten stammen dabei aus der Berechnung des Elastizitätsmoduls aus akustischen Messungen der Materialkonstanten c_{ij} ¹⁵ (Levinshstein et al. [10]) sowie aus Nanoindentationsmessungen ([112, 113]). Auch in diesem Fall liegen die Messwerte dieser Arbeit am höchsten, die Daten aus akustischen Messungen sind am niedrigsten. Andere Daten, die mittels Nanoindentation gemessen wurden, liegen dazwischen. Die Abweichung der Daten kann aus Unsicherheiten in der Flächenkorrektur (Kontaktfläche des Indenters) sowie aus der angenommenen Poisson-Zahl stammen, wie von Bamber et al. vorgeschlagen [114].

4.2 Härte und Elastizitätsmodul verschiedener Materialsysteme

4.2.1 System $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$

Die Abhängigkeit der Härte vom As-Gehalt in $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ ist in Abbildung 4.8(a) dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht dabei dem Fit von Gleichung (3.36) aus Kapitel 3.6 an die Messdaten. Die Fitparameter sind $H_{\text{GaP}} = 13.6 \pm 0.44$ GPa, $H_{\text{GaAs}} = 10.0 \pm 0.43$ GPa und $k = 10.6 \pm 2.7$. Die Härte steigt von 13.6 GPa für GaP bis zu einem As-Gehalt von 30-40 % an. Die Härte fällt dann wieder ab bis zu einem Wert von 10.0 GPa für GaAs.

¹⁵ Ermittelt mit Hilfe der elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} mit $E = (c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12}) / (c_{11} + c_{12})$.

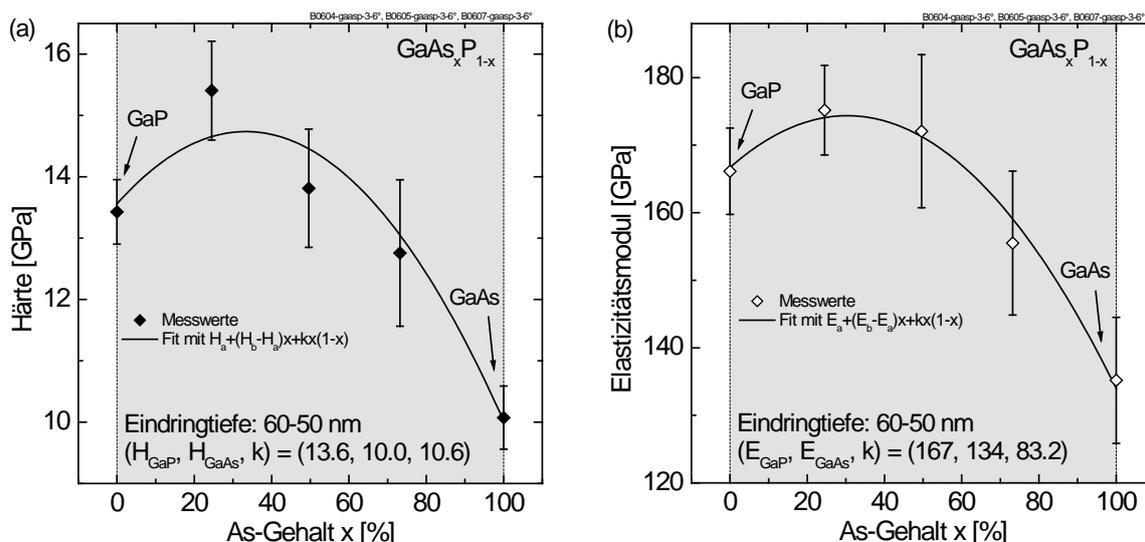


Abbildung 4.5: Gemessene Härte (a) und Elastizitätsmodul (b) für $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ in Abhängigkeit vom As-Gehalt x . Die Messdaten wurden durch eine quadratische Funktion angefittet (durchgezogene Linie). Die entsprechenden Fit-Parameter sind jeweils angegeben (Messungen: G. Lorenz, Fraunhofer IWM).

Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls vom As-Gehalt in $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ (siehe Abbildung 4.5(b)) ist qualitativ dem Verlauf der Härte mit dem As-Gehalt ähnlich, auch hier finden sich die maximalen Werte bei 30-40 % As-Gehalt. Die Fit-Parameter waren hier $E_{\text{GaP}} = 167 \pm 1.8$ GPa, $E_{\text{GaAs}} = 134 \pm 2.6$ GPa und $k = 83.1 \pm 11$. Sowohl Härte-, als auch Elastizitätsmodulverlauf weichen daher stark von einer linearen Interpolation der elastischen und plastischen Eigenschaften zwischen den binären Endpunkten GaP und GaAs ab. Das relative Verhältnis der Mischungshärte zum härteren binären Material (hier GaP) beträgt in etwa 10 %.

Literaturdaten zum Härte- oder Elastizitätsmodulverlauf von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ sind der Autorin dieser Arbeit nicht bekannt.

4.2.2 System $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$

Die Abhängigkeit der Härte vom In-Gehalt in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ ist in Abbildung 4.6(a) gezeigt. Auch hier entspricht die durchgezogene Linie dem Fit von Gleichung (3.36) aus Kapitel 3.6, die Fitparameter sind hier $H_{\text{GaP}} = 13.5 \pm 0.08$ GPa, $H_{\text{InP}} = 7.40 \pm 0.04$ GPa und $k = 10.2 \pm 0.36$. Die maximale Härte findet sich in diesem Fall bei etwa 20 % In-Gehalt. Das relative Verhältnis der Mischungshärte zum härteren binären Material (hier GaP) beträgt ca. 3 %. Die Messdaten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Daten von LeBourhis et al. [107] (gestrichelte Linie in Abbildung 4.6(a)), die als Fitparameter $H_{\text{GaP}} = 12.6 \pm 0.17$ GPa, $H_{\text{InP}} = 6.8 \pm 0.14$ GPa und $k = 10$ erhalten haben.

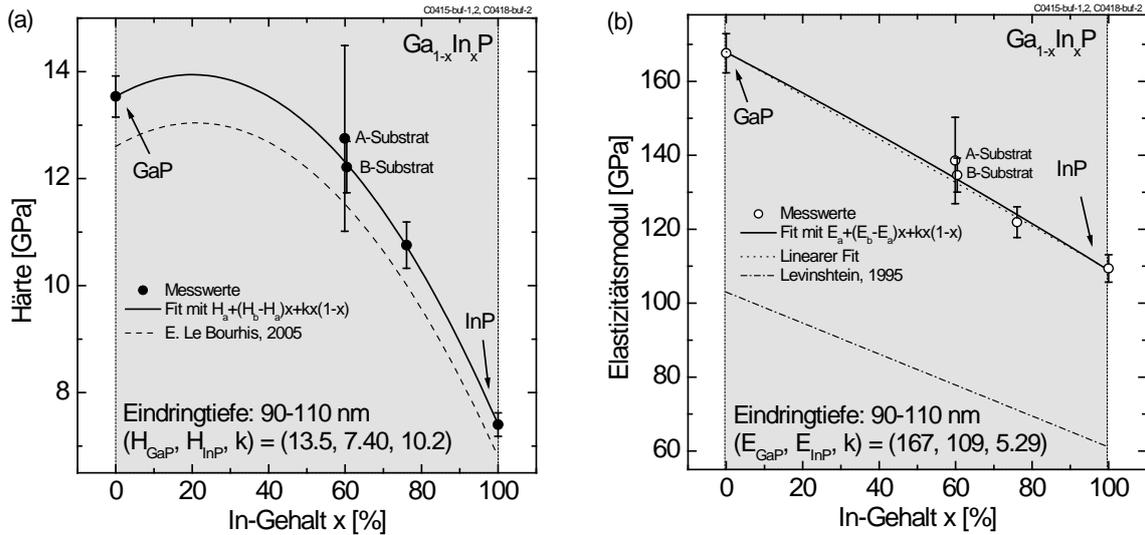


Abbildung 4.6: (a) Gemessene Härte und Elastizitätsmodul (b) für $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ in Abhängigkeit vom In-Gehalt x . Die Messdaten wurden durch eine quadratische Funktion angefitet (durchgezogene Linie). Die entsprechenden Fit-Parameter sind jeweils angegeben. Die gestrichelte Linie zeigt die Daten von E. Le Bourhis et al. [107]. Beim Elastizitätsmodul wurde zusätzlich ein linearer Fit durchgeführt (gepunktete Linie). Die Strich-Punkt-Linie zeigt die Daten von Levinshtein et al. [11] (Messungen: G. Lorenz, Fraunhofer IWM).

Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ vom In-Gehalt ist in Abbildung 4.6(b) gezeigt. Der Verlauf des Elastizitätsmoduls mit dem In-Gehalt weicht stark vom Verlauf der Härte ab, die Fit-Parameter waren $E_{\text{GaP}} = 167 \pm 2.6$ GPa, $E_{\text{InP}} = 109 \pm 1.8$ GPa und $k = 5.29 \pm 9.9$ GPa. Da der k -Wert hier sehr klein ist verglichen mit anderen Materialsystemen (z.B. $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$), erscheint der Verlauf des Elastizitätsmoduls fast linear. Wird eine lineare Funktion an die Messdaten angepasst, so ergeben sich als Fit-Parameter $E_{\text{GaP}} = 168 \pm 2.1$ GPa und $E_{\text{InP}} = 109 \pm 3.5$ GPa, mit der linearen Funktion $E(x) = (168 - 58.9x)$ GPa. Diese lineare Funktion stimmt gut mit den Ergebnissen von Levinshtein et al. [11] überein, die für das Elastizitätsmodul von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ die lineare Funktion $E(x) = (103 - 41.9x)$ GPa angeben¹⁶.

Für einen In-Gehalt von etwa 60 % sind in Abbildung 4.6(a) und (b) jeweils zwei Messwerte gezeigt. Hier wurden die Schichtstrukturen auf A- und B-Substraten gewachsen, um den Einfluss von CuPt-Ordnung (Übergitterbildung) auf die Härte zu untersuchen. Aus den Messdaten ergibt sich kein signifikanter Unterschied in Härte und Elastizitätsmodul zwischen der Probe mit CuPt-Ordnung (B-Substrat) und ohne CuPt-Ordnung (A-Substrat). Dies wird durch Zakaria et al. [115] bestätigt, die keinen Einfluss des Ordering auf die Härte von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ nachweisen konnten.

4.2.3 System $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$

Die Abhängigkeit der Härte von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ vom In-Gehalt ist in Abbildung 4.7(a) gezeigt. Die durchgezogene Linie entspricht dem Fit von Gleichung (3.36) aus Kapitel 3.6, die Fitparameter sind $H_{\text{GaAs}} = 10.5 \pm 0.03$ GPa, $H_{\text{InAs}} = 5.92 \pm 0.01$ GPa und $k = 9.21 \pm 0.23$ GPa. Die maximale Härte von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ findet sich bei einem In-Gehalt von etwa 25 %, das relative

¹⁶ Ermittelt mit Hilfe der elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} mit $E = (c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12}) / (c_{11} + c_{12})$.

Verhältnis der Mischungshärte zum härteren binären Material (hier GaAs) beträgt etwa 6 %. Werden die Messdaten mit den Härtemessungen von Vigdorovich et al. [108] und Korte et al. [109] verglichen, zeigt sich ein qualitativ gleicher Verlauf, obwohl die absoluten Werte der Härte deutlich niedriger sind. Die in Abbildung 4.7(a) gezeigten Kurven wurden mit Hilfe der Originaldaten aus beiden Publikationen an Gleichung (3.36) gefittet. Die Fit-Parameter waren $H_{\text{GaAs}} = 6.84 \pm 0.37$ GPa, $H_{\text{InAs}} = 2.69 \pm 0.34$ GPa und $k = 6.35 \pm 2.0$ GPa für die Daten von Vigdorovich et al. und $H_{\text{GaAs}} = 9.53 \pm 0.15$ GPa, $H_{\text{InAs}} = 5.11 \pm 0.10$ GPa und $k = 6.46 \pm 0.93$ GPa für die Daten von Korte et al. Die Unterschiede zwischen den Härteparametern sind vermutlich auf unterschiedliche Indenterformen und Maximalkräfte bei den Indentationstests zurückzuführen. Höhere Lasten und größere Indenterradien können zu niedrigeren Messwerten aufgrund des Indentationsgrößen-Effektes führen [101].

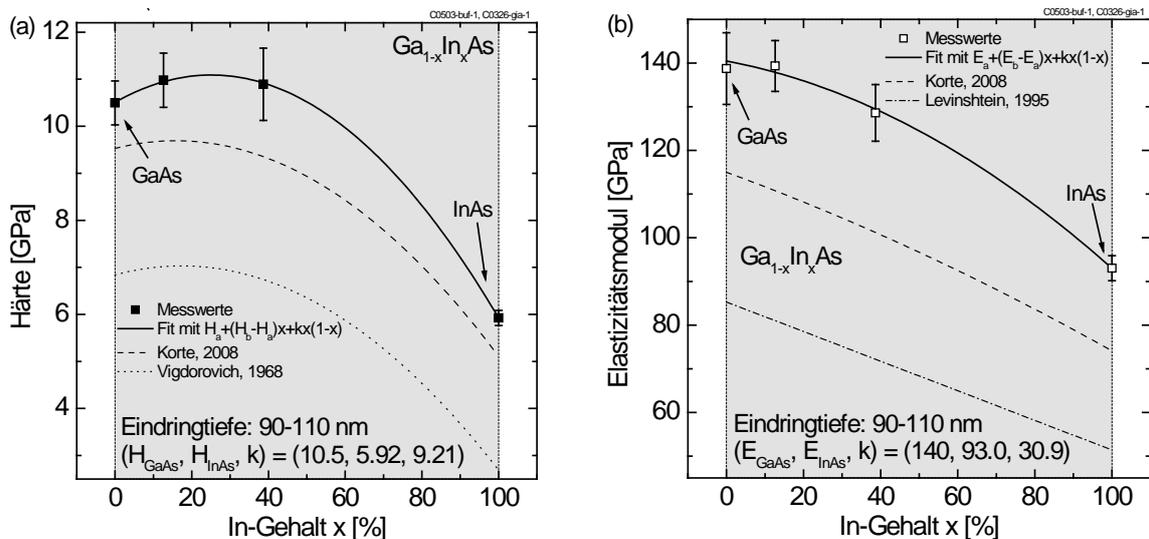


Abbildung 4.7: (a) Gemessene Härte und Elastizitätsmodul (b) für $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ in Abhängigkeit vom In-Gehalt x . Die Messdaten wurden durch eine quadratische Funktion angefitet (durchgezogene Linie). Die entsprechenden Fit-Parameter sind jeweils angegeben. Die gestrichelte Linie zeigt die Daten von Korte et al. [109], die gepunktete Linie die Daten von Vigdorovich et al. [108]. Die Strich-Punkt-Linie zeigt den linearen Verlauf von Levinshtein et al. [11] (Messungen: G. Lorenz, Fraunhofer IWM).

Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ vom In-Gehalt ist in Abbildung 4.7(b) dargestellt. Auch hier weicht der relative Verlauf des Elastizitätsmoduls vom Verlauf der Härte ab, wie schon im System $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ beobachtet. Die Fit-Parameter waren $E_{\text{GaAs}} = 140 \pm 2.3$ GPa, $E_{\text{InAs}} = 93.0 \pm 1.0$ GPa und $k = 30.9 \pm 12$ GPa. Auch hier ist der k -Parameter wieder relativ klein, so dass sich ein fast linearer Verlauf des Elastizitätsmoduls ergibt. Dieser relative Verlauf wird auch durch die Daten von Korte et al. [109] bestätigt. Ein Fit der Originaldaten von Korte et al. liefert die Fit-Parameter $E_{\text{GaAs}} = 115 \pm 7.6$ GPa, $E_{\text{InAs}} = 74.1 \pm 0.9$ GPa und $k = 8.49 \pm 6.1$ GPa. Auch hier sind die absoluten Unterschiede in den Messwerten für das Elastizitätsmodul voraussichtlich auf die Indenterform und die gewählten Belastungskräfte zurückzuführen. Levinshtein et al. [11] geben einen linearen Verlauf des Elastizitätsmoduls mit $E = (85.3 - 33.9x)$ GPa an¹⁷.

¹⁷ Ermittelt mit Hilfe der elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} mit $E = (c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12}) / (c_{11} + c_{12})$.

4.2.4 System $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$

Die Abhängigkeit der Härte von $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ vom In-Gehalt ist in Abbildung 4.8(a) dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht dem Fit von Gleichung (3.36) aus Kapitel 3.6, die Fitparameter sind $H_{\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}} = 10.0 \pm 0.30$ GPa, $H_{\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}} = 2.83 \pm 6.6$ GPa und $k = 8.85 \pm 9.4$ GPa. Die maximale Härte im $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -System wird bei etwa 10 % In-Gehalt erreicht, das relative Verhältnis der Mischungshärte zum härteren ternären Material (hier $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$) ist kleiner als 1 %.

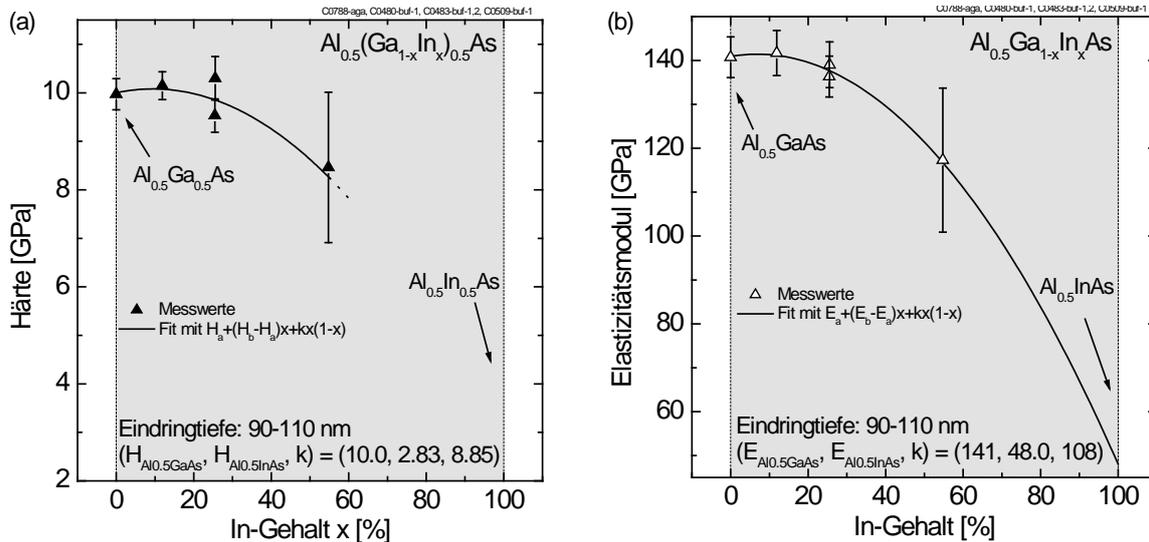


Abbildung 4.8: Härte (a) und Elastizitätsmodul (b) für $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ in Abhängigkeit vom In-Gehalt x . Die Messdaten wurden durch eine quadratische Funktion angefitet (durchgezogene Linie). Die entsprechenden Fit-Parameter sind jeweils angegeben (Messungen: G. Lorenz, Fraunhofer IWM).

Die Fit-Parameter $H_{\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}}$ und k weisen dabei sehr große Fehler auf, da Messdaten für hohen In-Gehalt nicht verfügbar waren. Die quadratische Funktion ist daher nur für einen In-Gehalt x mit $0 \leq x < 0.55$ gültig. Der Mangel an Daten für höheren In-Gehalt ist darauf zurückzuführen, dass $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ ein quaternäres Materialsystem ist, dessen Endpunkte nicht binär, sondern ternär sind. Für alle anderen untersuchten Materialsysteme waren die binären Endpunkte kommerziell erhältlich, was für dieses System nicht der Fall ist. Das ternäre Material $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ ist zu GaAs fast gitterangepasst, wodurch sich Teststrukturen einfach herstellen ließen. Dies ist für den zweiten Endpunkt $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$ nicht der Fall, da es eine hohe Fehlanpassung von 3.7 % zu GaAs aufweist. Literaturdaten zu diesem Materialsystem liegen nach dem Wissen der Autorin dieser Arbeit bisher nicht vor.

Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ vom In-Gehalt ist in Abbildung 4.8(b) dargestellt. Der qualitative Verlauf des Elastizitätsmoduls ist ähnlich zur Härte, die Fit-Parameter sind $E_{\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}} = 141 \pm 1.3$ GPa, $E_{\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}} = 48.0 \pm 22$ GPa und $k = 108 \pm 32$ GPa. Auch hier gelten die oben dargelegten Argumente für die Messdaten und Fit-Parameter bei hohem In-Gehalt, daher ist auch hier die quadratische Funktion nur für einen In-Gehalt x von $0 \leq x < 0.55$ gültig.

Es muss beachtet werden, dass der stark fehlerbehaftete Fit-Parameter für $H_{\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}}$ den Ergebnissen aus der Untersuchung des $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Systems widerspricht, da der Wert niedriger ist als die gemessene Härte von InAs, die bei $H_{\text{InAs}} = 5.92 \pm 0.01$ GPa liegt. Da

$\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$ auch zum ternären $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -System gehört, sollte die Härte mindestens so groß sein wie die von InAs , wenn angenommen wird, dass die Härte von AlAs über der von InAs liegt. Da sich die Härte von $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ und GaAs nach den vorliegenden Messdaten kaum unterscheidet, erscheint eine solche Annahme sinnvoll. Um das quaternäre $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -System besser zu verstehen, wären weitere Nanoindentationsmessungen im $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -System sinnvoll.

4.3 Vergleich der verschiedenen Materialsysteme

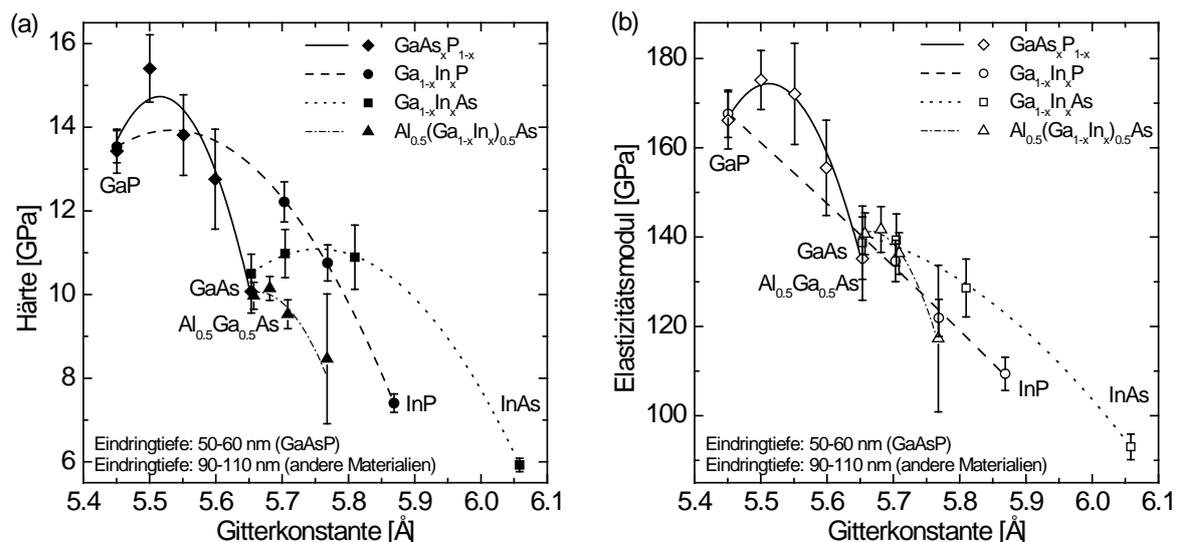


Abbildung 4.9: (a) Härte aller untersuchten Proben des $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Systems (gefüllte Rauten), $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Systeme (gefüllte Kreise), $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Systeme (gefüllte Quadrate) und $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Systeme (gefüllte Dreiecke) in Abhängigkeit von ihrer Gitterkonstante. (b) Elastizitätsmodul aller untersuchten Proben des $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Systems (offene Rauten), $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Systeme (offene Kreise), $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Systeme (offene Quadrate) und $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Systeme (offene Dreiecke) in Abhängigkeit von ihrer Gitterkonstante (Messungen: G. Lorenz, Fraunhofer IWM).

Alle Messdaten und die gefitteten Härte- und Elastizitätsmodulverläufe sind in Abbildung 4.9(a) und (b) gemeinsam als Funktion der Gitterkonstante dargestellt, um die bisher erhaltenen Ergebnisse zu diskutieren. Alle Fit-Parameter sind noch einmal in Tabelle 4.4 gezeigt. Im Fall der Härte- und Elastizitätsmoduldaten zeigen alle untersuchten ternären und quaternären Materialsysteme den Effekt der Mischungshärte, wobei die Härte von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ bei kleinen As-Konzentrationen zwischen 0-30 % besonders stark ansteigt. In diesem System findet sich auch die mit 15.4 ± 0.81 GPa größte gemessene Härte für eine Komposition von $\text{GaAs}_{0.25}\text{P}_{0.75}$. Die kleinste gemessene Härte lag bei 5.92 ± 0.15 GPa für den Halbleiter InAs . Insgesamt wurde für alle Materialsysteme eine abfallende Tendenz der Härtewerte mit zunehmender Gitterkonstante beobachtet. Diese Tendenz ist bekannt und hängt mit der abnehmenden Bindungsstärke für Materialien mit größerer Gitterkonstante zusammen. Ein solches Verhalten der binären III-V-Materialien wurde bereits von Kühn et al. [111] publiziert.

Härte			
	H_A [GPa]	H_B [GPa]	k [GPa]
$\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$	13.6 ± 0.44	10.0 ± 0.43	10.6 ± 2.7
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$	13.5 ± 0.08	7.40 ± 0.04	10.2 ± 0.36
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$	10.5 ± 0.03	5.92 ± 0.01	9.21 ± 0.23
$\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$	10.0 ± 0.30	2.83 ± 6.6	8.85 ± 9.4
Elastizitätsmodul			
	E_A [GPa]	E_B [GPa]	k [GPa]
$\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$	167 ± 1.8	134 ± 2.6	83.2 ± 11
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$	167 ± 2.6	109 ± 1.8	5.29 ± 9.9
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$	140 ± 2.3	93.0 ± 1.0	30.9 ± 12
$\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$	141 ± 1.3	48.0 ± 22	108 ± 32

Tabelle 4.4: Überblick über die berechneten Fit-Parameter der Gleichung (3.36) für die Härte und das Elastizitätsmodul. H_A und E_A sind die Werte für das binäre (bzw. für $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ ternäre) Material mit der kleineren Gitterkonstante, H_B und E_B sind die entsprechenden Werte für das binäre (bzw. für $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ ternäre) Material mit der größeren Gitterkonstante. Die Gleichung (3.36) gilt für $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ nur für $0 \leq x \leq 0.55$.

Im Gegensatz zur Härte zeigen die untersuchten Materialsysteme beim Elastizitätsmodul nicht immer einen quadratischen Verlauf. $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ zeigen ein beinahe lineares Verhalten des Elastizitätsmoduls mit der Gitterkonstante, wohingegen die Materialsysteme $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ und $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ einen starken nicht-linearen Trend zeigen. Wie schon bei der Härte finden sich die größten Werte des Elastizitätsmoduls im $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -System. Der größte Messwert beträgt hier 175 ± 6.6 GPa für eine Komposition von $\text{GaAs}_{0.25}\text{P}_{0.75}$. Der niedrigste gemessene Wert findet sich für den Halbleiter InAs mit 93.0 ± 2.9 GPa.

Im Rahmen der sehr begrenzten Datenlage in der Literatur stimmen die gefundenen Ergebnisse für den Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften und den Materialkompositionen gut mit den Ergebnissen von Le Bourhis et al. [107] (für $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$), Korte et al. [109] und Vigdorovich et al. [108] (für $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$) überein. Allerdings zeigen sich beim Vergleich der Messdaten mit der Literatur auch Abweichungen in den absoluten Werten. In allen Fällen bleiben die Literaturwerte unter den Messwerten dieser Arbeit. Um diese Abweichungen zu diskutieren, müssen sowohl messtechnische Faktoren, als auch Eigenschaften von Dünnschichtsystemen berücksichtigt werden. Aus Sicht der Messung beeinflusst insbesondere die gefundene Abhängigkeit der Härte von der Eindringtiefe die absoluten Messwerte, wie bereits für die binären Halbleiter diskutiert (vergleiche Abschnitt 4.1). Im Fall dieser Arbeit wurde die Härte beim Einsetzen der plastischen Deformation verglichen und damit bei den gemessenen Maximalwerten vor dem „pop-in“-Effekt. Die niedrigen Eindringtiefen wurden einerseits gewählt, um den Einfluss des Substrats auf die Messwerte zu minimieren, andererseits aber auch, da gerade die Härte beim Einsetzen der plastischen Deformation die Eigenschaft eines Materials beschreibt, Nukleation und Ausbreitung von Versetzungen Widerstand zu leisten. Diese Eigenschaft ist beim Einsatz von Materialien in Pufferstrukturen besonders wichtig.

Nanoindentations-Messwerte im Bereich von nur wenigen hundert Nanometer Eindringtiefe müssen das Abstumpfen der Messspitze durch angepasste Kalibrierungsprozeduren ausreichend berücksichtigen. Die Messwerte können daher bei Verwendung von anderen Messspitzen oder Messverfahren ebenfalls abweichen. Messeffekte wie der Indentationsgrößen-Effekt sind daher sehr wahrscheinlich die Ursache für die beobachteten Abweichungen zwischen Mess- und Literaturdaten. Zudem hängt die Härte neben der Materialkomposition auch von der intrinsischen Defektkonzentration und der Restverspannung der Schicht ab, wie in der Literatur diskutiert wird [101, 116, 117]. Diese Materialeigenschaften können sich je nach Herstellungsmethode der Proben stark von den hier untersuchten Schichten unterscheiden. Alle hier verwendeten Schichten wiesen eine Restverspannung von weniger als 0.7 GPa auf, meist sogar von weniger als 0.5 GPa, wenn die Berechnung der Restverspannung mit Hilfe der gemessenen Elastizitätsmodule der Schichten erfolgt. Werden für die Berechnung der Restverspannung die deutlich niedrigeren Elastizitätsmodul-Werte von Levinshtein et al. [11] verwendet, liegen die Restverspannungen sogar unterhalb von 0.3 GPa. Die Restverspannungen sind daher klein gegenüber den gemessenen Härteunterschieden (in Abhängigkeit von der Komposition) und haben daher vermutlich keinen Einfluss auf die Messwerte.

Die Ergebnisse der Härte- und Elastizitätsmoduluntersuchungen mittels Nanoindentation sind untereinander konsistent und vergleichbar. Die hier vorgestellten Messergebnisse können als experimentelle Basis für theoretische Modelle der elastischen und plastischen Materialeigenschaften genutzt werden. In einem weiteren Schritt könnten damit auch Modelle für die Versetzungsbildung und das Relaxationsverhalten von Halbleiterschichten entwickelt werden.

5 Entwicklung metamorpher Pufferstrukturen

Für den im IMM-Zellkonzept notwendigen Gitterkonstantenübergang wurden Pufferstrukturen aus $Ga_{1-x}In_xP$ und $Al_y(Ga_{1-x}In_x)_{1-y}As$ untersucht. Hierfür wurden zunächst Einzelschichten und Abbruch-Pufferstrukturen für beide Materialsysteme charakterisiert. An vollständigen Pufferstrukturen wurden Wachstums- und Strukturparameter variiert und die Auswirkungen auf die Oberflächenmorphologie und die Gitterrelaxation betrachtet. Die Materialsysteme wurden mittels PL-Intensität von Doppelheterostrukturen sowie Kathodolumineszenzmessungen der Fadenversetzungsdichte verglichen.

5.1 Aufbau der Pufferstrukturen

Ga _{0,71} In _{0,29} As		400nm
⑧	f = 2.1 %	200nm
ÜSS	f > 2.1 %	600nm
⑧	f = 2.1 %	200nm
⑦	f = 1.8 %	200nm
⑥	f = 1.5 %	200nm
⑤	f = 1.2 %	200nm
④	f = 0.9 %	200nm
③	f = 0.6 %	200nm
②	f = 0.3 %	200nm
①	f = 0 %	200nm
GaAs-Nukleation		300nm
GaAs-Substrat (001)2°/6° → {111}A/B		

Ga _{0,71} In _{0,29} As		400nm
⑧	f = 2.1 %	400nm
ÜSS	f > 2.1 %	600nm
⑧	f = 2.1 %	400nm
⑥	f = 1.5 %	400nm
④	f = 0.9 %	400nm
②	f = 0.3 %	400nm
GaAs-Nukleation		300nm
GaAs-Substrat (001)6° → {111}A/B		

Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der gestuften Pufferstrukturen mit 8 Stufen (a) oder 4 Stufen (b). Auf GaAs-Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung wurden Stufen mit ansteigender Fehl Anpassung gewachsen (1-8 bzw. 2-8), gefolgt von einer Überschussschicht (ÜSS) und einer zur Ga_{0,71}In_{0,29}As-Testschicht gitterangepassten Schicht (8). Bei 8 Stufen wurde eine Schichtdicke von 200 nm gewählt, bei 4 Stufen eine Schichtdicke von 400 nm.

Bei der Entwicklung von metamorphen Pufferstrukturen für den Einsatz in IMM-Solarzellenkonzepten wurden unterschiedliche Pufferdesigns untersucht (siehe Abbildung 5.1). Dabei wurden wie in Abschnitt 1.1 beschrieben gestufte Puffer mit ansteigendem Indium-Gehalt betrachtet. Auf GaAs-Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung wurden zunächst 300 nm GaAs-Nukleationsschicht gewachsen, gefolgt von 8 oder 4 Pufferstufen mit ansteigender Fehl Anpassung beziehungsweise mit ansteigendem In-Gehalt.

Die in Abbildung 5.1 angegebenen Nummern der Pufferschichten bezeichnen dabei die Fehlanpassung der Schichten (siehe Tabelle 5.1). Der Gradient des Puffers („grading rate“), bestimmt als Fehlanpassung pro Schichtdicke beträgt für beide Designs ca. 1.3 %/ μm . Auf die Pufferschichten folgt eine 600 nm dicke Überschussschicht, die dem Einstellen der Relaxation dient. Die Funktion und Auswirkung der Überschussschicht wird in Abschnitt 5.2.3 für $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer und in Abschnitt 5.3.3 für $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Puffer näher beschrieben. Auf die Überschussschicht folgt eine 200 nm bzw. 400 nm dicke Schicht, die bereits die Gitterkonstante der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht aufweisen soll und somit zu ihr gitterangepasst ist. Die $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht dient als Test für die später auf den Puffer aufzuwachsende $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Unterzelle. Sowohl die $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferschichten als auch die $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$ -Pufferschichten wurden mit SiH_4 n-dotiert.

Der aus der Fehlanpassung folgende In-Gehalt der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ - und $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Pufferstrukturen ist in Tabelle 5.1 aufgeführt.

	Fehlanpassung	In-Gehalt x	
		$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer	$\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Puffer
Schicht 8	2.1 %	77 %	28 %
Schicht 7	1.8 %	73 %	24 %
Schicht 6	1.5 %	69 %	20 %
Schicht 5	1.2 %	65 %	16 %
Schicht 4.5	1.05 %	-	14 %
Schicht 4	0.9 %	61 %	12 %
Schicht 3.5	0.75 %	-	10 %
Schicht 3	0.6 %	57 %	8 %
Schicht 2.5	0.45 %	-	6 %
Schicht 2	0.3 %	53 %	4 %
Schicht 1.5	0.15 %	-	2 %
Schicht 1	0 % ¹⁸	49 %	0 %

Tabelle 5.1: Fehlanpassung der in Abbildung 5.1 dargestellten Pufferschichten sowie der daraus folgende In-Gehalt für $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ - und $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Pufferstrukturen.

Weiterhin wurden so genannte Abbruchpufferstrukturen untersucht, die sich aus dem Pufferdesign mit 4 Schichten ableiten. Das Wachstum wurde dabei wie in Abbildung 5.2 dargestellt nach unterschiedlichen Schichten abgebrochen. Auch hier entspricht die Nummerierung der Schichten wieder ihrer Fehlanpassung zum GaAs-Substrat. Als zusätzliche

¹⁸ Eine Fehlanpassung von 0 % ist bei $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ nicht möglich, hier beträgt die Fehlanpassung ca. 0.07 %.

Variation wurde bei den $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Pufferstrukturen ein Design mit einem flacheren Gradienten von $0.65\%/\mu\text{m}$ untersucht (siehe Abbildung 5.2(e)-(h)). Die hierbei auftretenden Fehlanpassungen und Materialkompositionen sind ebenfalls in Tabelle 5.1 beschrieben.

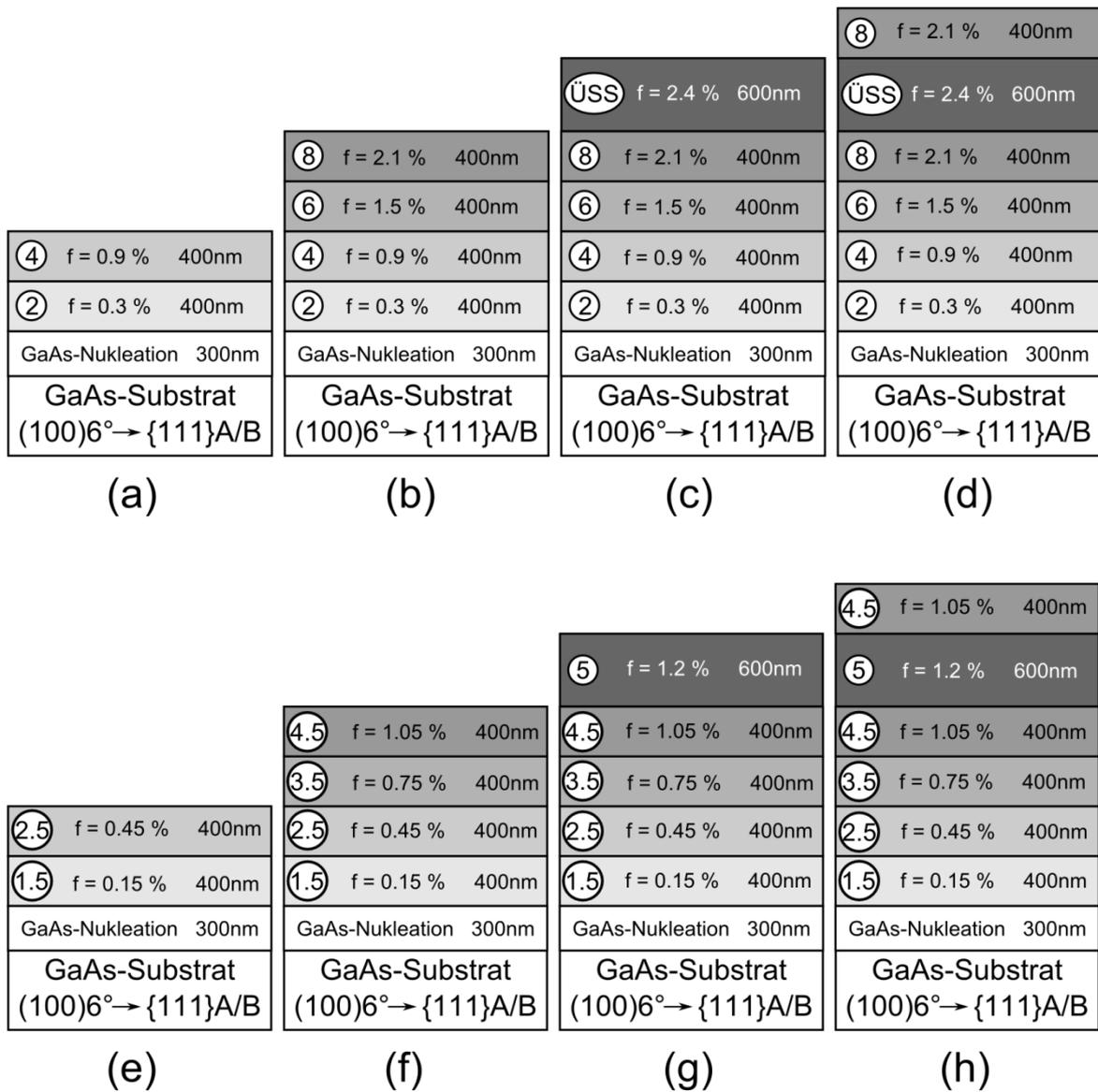


Abbildung 5.2: Schichtaufbau der Abbruchpufferstrukturen. Das Wachstum wurde nach der zweiten oder vierten Pufferschicht, nach der Überschussschicht oder nach der letzten Pufferschicht abgebrochen ((a) bis (d)). Die gleichen Strukturen wurden noch einmal mit halb so großem Puffergradienten hergestellt ((e) bis (h)). Die Schichtbezeichnung (2, 4, 6, ...) gibt die Fehlanpassung der Schichten an. Alle Strukturen wurden auf A- und B-Substraten hergestellt.

5.2 Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen

5.2.1 Einzelschichtsysteme mit kleiner Fehlanpassung

Einzelschichtsysteme stellen das einfachste System dar, mit dem der Einfluss einer Fehlanpassung auf die Oberflächenmorphologie und das Relaxationsverhalten untersucht werden kann. Zudem wurde die Fehlorientierung des GaAs-Substrats variiert, da bekannt ist, dass dies die Ausbildung eines Übergitters in Ga_{1-x}In_xP bestimmt (Kapitel 3.1.2, [118]). Daher erscheint eine Untersuchung des Einflusses der Fehlorientierung bei fehlangepassten Schichten lohnenswert.

Einzelschichtsysteme wurden durch Proben untersucht, die nur aus einer 400 nm dicken Ga_{1-x}In_xP-Schicht bestehen, die auf (001)-GaAs-Substraten mit einer Fehlorientierung Richtung (111)A- und (1-11)B-Substraten gewachsen wurde¹⁹. Hierbei wurde die Fehlanpassung der Ga_{1-x}In_xP-Schicht zum GaAs-Substrat mit 0 %, 0.3 % und 0.6 % variiert. Die Fehlanpassungen entsprechen dabei den Schichten 1-3 in einem vollständigen Puffer (siehe Abbildung 5.1 bzw. Tabelle 5.1). Der einfache Aufbau der Proben als Einzelschichtsystem soll die Analyse der Unterschiede zwischen Wachstum auf A- und B-Substraten erleichtern.

In Abbildung 5.3 sind die AFM-Aufnahmen der Oberfläche aller sechs Proben von Ga_{1-x}In_xP-Einzelschichten dargestellt. Die Proben mit einer Fehlanpassung von 0 % und 0.3 % unterscheiden sich bei gleichem Wachstumssubstrat kaum, zwischen den beiden Substraten ist aber ein Unterschied erkennbar. Die Oberflächenstruktur der Ga_{1-x}In_xP-Schicht erscheint bei Wachstum auf A-Substraten glatter als auf B-Substraten, was sich auch bei der Auswertung der Rauigkeitsparameter RMS und R_{max} zeigt (siehe Abbildung 5.4), die beide bei Wachstum auf A-Substraten kleiner sind als bei Wachstum auf B-Substraten. Betrachtet man aber die Proben mit 0.6 % Fehlanpassung, kehrt sich dieses Verhältnis um. Sowohl RMS-Rauhigkeit als auch R_{max} sind nun bei Wachstum auf A-Substrat größer als bei Wachstum auf B-Substrat. Auffällig ist weiterhin, dass sich bei den Proben mit 0.6 % Fehlanpassung erstmalig ein Kreuzmuster zeigt, die Ga_{1-x}In_xP-Schicht beginnen also zu relaxieren.

¹⁹ Im Weiteren werden die Fehlorientierungen der Substrate zur besseren Lesbarkeit durch „A-Substrat“ beziehungsweise „B-Substrat“ abgekürzt werden.

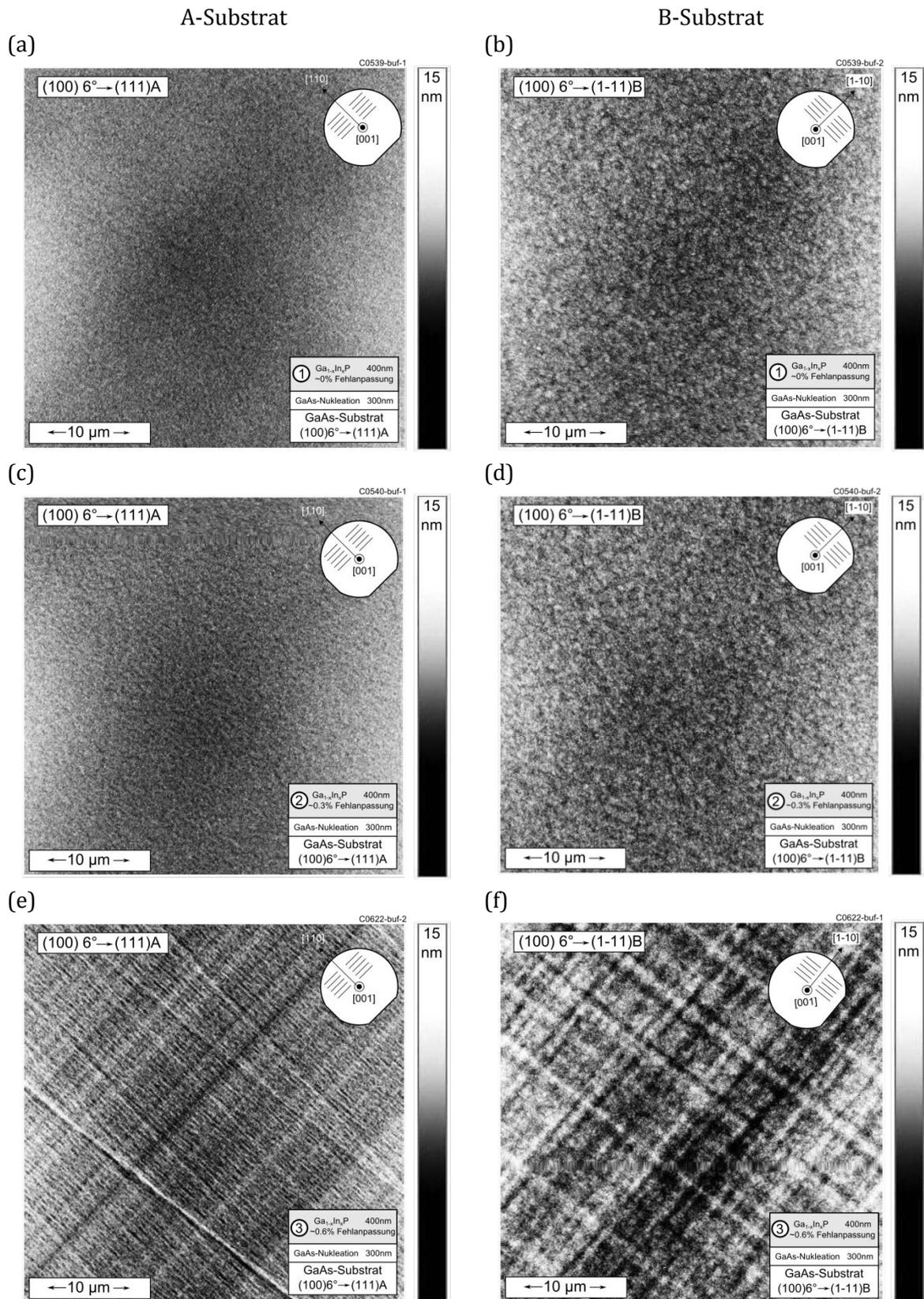


Abbildung 5.3: AFM-Aufnahmen von Ga_{1-x}In_xP-Schichten mit unterschiedlicher Fehlanpassung (0 %, 0.3 % und 0.6 %) gewachsen auf A-Substraten ((a), (c), (e)) und B-Substraten ((b), (d), (f)). In allen Abbildungen sind die Kristallrichtungen sowie der Verlauf der Stufenkanten rechts oben dargestellt (Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

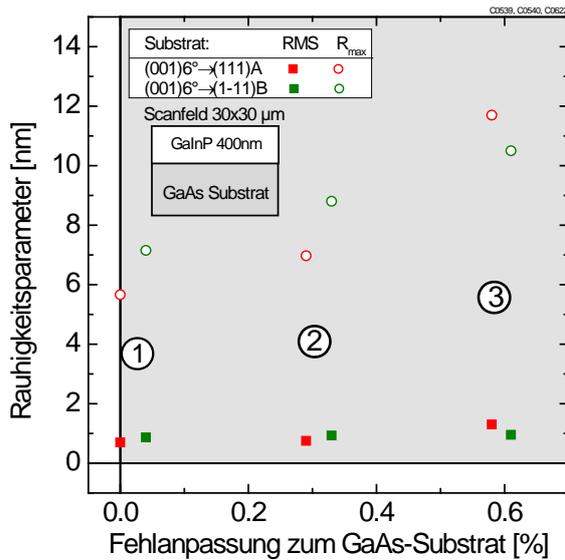


Abbildung 5.4: Mittels AFM berechnete Rauigkeitsparameter RMS und R_{max} von $Ga_{1-x}In_xP$ -Schichten mit kleiner Fehlanpassung gewachsen auf A- und B-Substraten. Die AFM-Scanfeldgröße beträgt $30 \times 30 \mu m$ (AFM-Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Der Relaxationszustand der $Ga_{1-x}In_xP$ -Schichten auf den unterschiedlichen Substraten wurde bestimmt und ist in Abbildung 5.5(a) gezeigt. Bei Prozesstemperatur relaxieren alle $Ga_{1-x}In_xP$ -Schichten unabhängig vom Wachstumssubstrat weder bei 0 % Fehlanpassung noch bei 0.3 % Fehlanpassung (im Rahmen des Fehlers). Dies bestätigt die Ergebnisse der Morphologieuntersuchungen. Bei etwa 0.6 % Fehlanpassung zeigt die auf einem A-Substrat gewachsene $Ga_{1-x}In_xP$ -Schicht eine mittlere Relaxation von ca. 5 %, wohingegen die auf einem B-Substrat gewachsene $Ga_{1-x}In_xP$ -Schicht eine mittlere Relaxation von ca. 25 % aufweist.

Eine Ursache für dieses unterschiedliche Relaxationsverhalten ist die Fehlanpassung der Schichten, die sich auf die kritische Schichtdicke auswirkt. Ein Unterschied in der Fehlanpassung kann dabei den Wechsel zwischen pseudomorphem und relaxiertem Wachstum bestimmen. Eine Betrachtung der kritischen Schichtdicke in Abhängigkeit von der Fehlanpassung ist also sinnvoll. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben gibt es zwei Modelle zur Berechnung der kritischen Schichtdicke, die sich in den berechneten Werten deutlich unterscheiden. In Abbildung 5.5(b) sind die kritischen Schichtdicken nach People/Bean [38] und nach Matthews/Blakeslee [37] für $Ga_{1-x}In_xP$ in Abhängigkeit von der Fehlanpassung zum GaAs-Substrat dargestellt. Es zeigt sich, dass die kritische Schichtdicke nach People/Bean über eine Größenordnung höher ist als die nach dem Modell von Matthews/Blakeslee. Für die Proben mit ca. 0.3 % Fehlanpassung ist die kritische Schichtdicke nach Matthews/Blakeslee mit 400 nm schon weit überschritten. Sie liegt bei dieser Fehlanpassung bei nur etwa 30 nm. Da für diese Proben aber noch keine Relaxation beobachtet wurde, kann das Modell von Matthews/Blakeslee hier nicht zu Grunde gelegt werden. Mit dem Modell nach People/Bean findet sich eine sehr gute Übereinstimmung des beobachteten Relaxationsverhaltens mit den vorhergesagten kritischen Schichtdicken. Es ist sogar möglich, das unterschiedliche Relaxationsverhalten der Schichten auf A- und B-Substraten nur über die unterschiedliche Fehlanpassung zu erklären, da die kritische Schichtdicke nach People/Bean gerade im Bereich von 400 nm liegt. Kleine Variationen in der Fehlanpassung oder der Schichtdicke der $Ga_{1-x}In_xP$ -Schichten können in diesem Bereich einen großen Unterschied in der Relaxation bewirken.

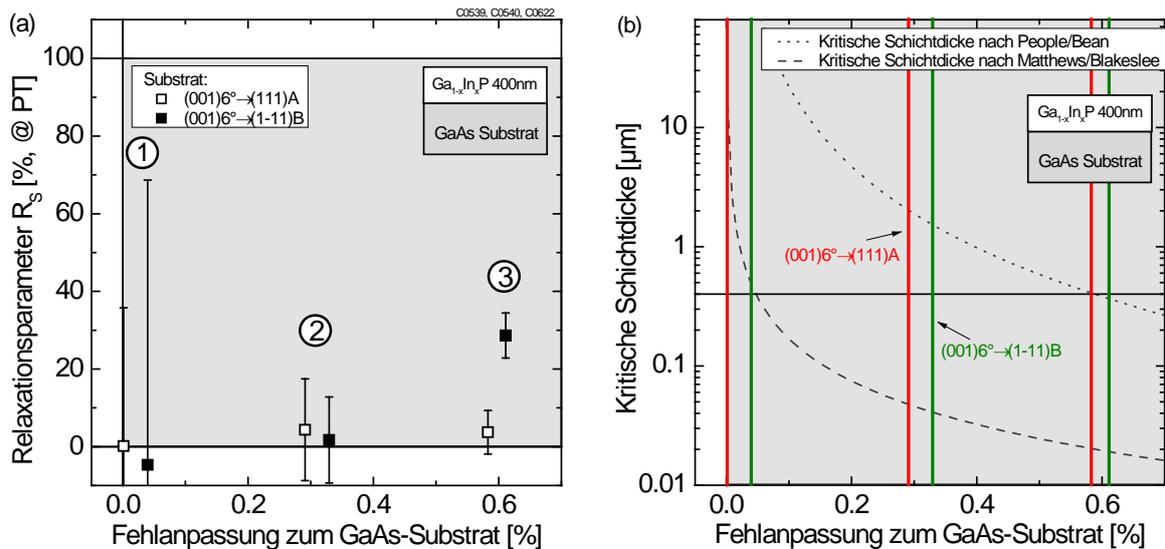


Abbildung 5.5: (a) Mittlerer Relaxationsparameter R_s bezüglich des GaAs-Substrats der Ga_{1-x}In_xP-Schichten mit unterschiedlicher Fehlanpassung. Die Schichten wurden auf A-Substraten (leere Quadrate) und B-Substraten (gefüllte Quadrate) gewachsen. (b) Kritische Schichtdicke nach People/Bean (gepunktete Linie) und nach Matthews/Blakeslee (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von der Fehlanpassung zum GaAs-Substrat. Die Dicke der betrachteten Ga_{1-x}In_xP-Schichten (400 nm) ist mit einer durchgezogenen horizontalen Linie markiert. Die Fehlanpassung der jeweils drei Proben auf A-Substraten (rote senkrechte Linien) und auf B-Substrat (grüne senkrechte Linien) ist eingezeichnet.

Um den Relaxationsprozess auf den unterschiedlichen Substraten besser zu verstehen, wurden der Relaxationsparameter R_s in Bezug auf die Kristallrichtungen [110] und [1-10] ausgewertet (in Abbildung 5.5 wurde nur der Mittelwert der beiden Richtungen dargestellt). Die Werte für R_s sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Wie bei der Betrachtung der Mittelwerte der beiden Richtungen zeigen sich auch hier nur für die Proben mit ca. 0.6 % Fehlanpassung deutlich von Null verschiedene Relaxationswerte. Es ist auffällig, dass hier bei beiden Wachstumssubstraten immer die [110]-Richtung einen höheren Relaxationswert als die [1-10]-Richtung zeigt. Wie in Kapitel 2.4 diskutiert, kann die Substratfehlorientierung nach dem Modell von Ayers [46] einen entscheidenden Einfluss auf die bevorzugte Relaxationsrichtung nehmen. Bei A-Substraten sollte die Relaxation in [110]-Richtung energetisch bevorzugt sein, auf B-Substraten die Relaxation in [1-10]-Richtung. Der Einfluss der Substratfehlorientierung kann hier also die Ergebnisse für A-Substrate erklären, nicht aber die für B-Substrate.

Allgemein kann eine Anisotropie zwischen den Relaxationsrichtungen bei fehlangepassten Schichten aus III-V-Materialien auch durch unterschiedliche Aktivierungsenergien für Nukleation und Gleiten der α - und β -Versetzungen erklärt werden. Yonenaga et al. [119] zeigen dabei, dass bei n-dotiertem Material die Gleitgeschwindigkeit von α -Versetzungen deutlich höher ist als die von β -Versetzungen, was auf den unterschiedlichen Versetzungskern zurückgeführt wird. Dadurch sollte die Relaxation in [1-10]-Richtung bevorzugt sein, was Matrigrano et al. [120] für kompressiv gewachsene Ga_{1-x}In_xP-Schichten auch zeigen konnten. Dies steht im Widerspruch zu den hier untersuchten Proben, bei denen die Relaxation auf beiden Substraten in [110]-Richtung größer ist als die in [1-10]-Richtung. Hier müssen also β -Versetzungen gegenüber α -Versetzungen bevorzugt sein. Wie in Kapitel 2.4 diskutiert, gibt es viele mögliche weitere Einflussfaktoren (Oberflächenrekonstruktion,

Versetzungsinteraktion, Übergitterausbildung), die sich auf die bevorzugte Relaxationsrichtung auswirken können. Einer oder mehrere dieser Faktoren müssen also im $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Materialsystem dominierend sein, so dass weder die Substratfehlorientierung noch die Aktivierungsenergie durch den Versetzungskern die bevorzugte Relaxationsrichtung bestimmt.

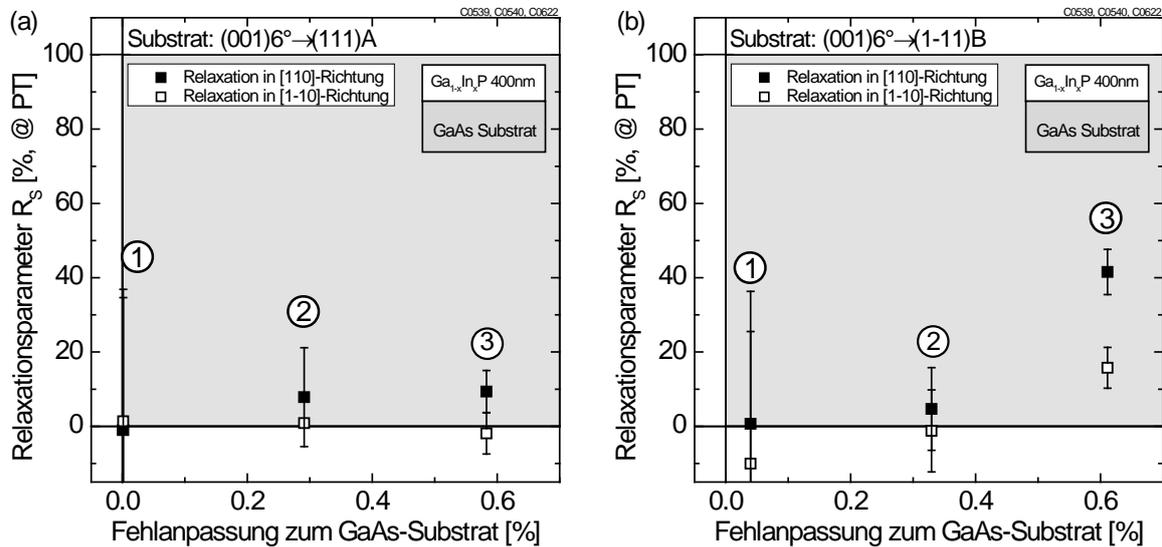


Abbildung 5.6: Relaxationsparameter R_s betrachtet in Richtung $[110]$ (gefüllte Quadrate) und in Richtung $[1-10]$ (leere Quadrate) für $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Schichten mit unterschiedlicher Fehlanpassung gewachsen auf A-Substraten (a) und B-Substraten (b).

Die Unterschiede in der Relaxation zwischen den beiden Wachstumssubstraten wurden anhand von Dunkelfeldaufnahmen der Proben mit 0,6 % Fehlanpassung in einem Interferenz-Kontrastmikroskop noch einmal betrachtet. Abbildung 5.7 zeigt beim Wachstum auf A-Substraten Fehlanpassungssegmente (sichtbar als Kreuzmusterlinien, die das Licht stark streuen) hauptsächlich in $[110]$ -Richtung. In $[1-10]$ -Richtung sind keine Fehlanpassungssegmente zu erkennen, was die Ergebnisse der hochauflösenden Röntgenbeugung bestätigt, die in diese Richtung keine Relaxation nachweist. Im Vergleich zur Dunkelfeldaufnahme des Wachstums auf B-Substraten fällt auf, dass die Fehlanpassungssegmente auf A-Substraten teilweise deutlich sichtbar im Kristall enden. Es ist wahrscheinlich, dass sich an diesen Stellen eine Fadenversetzung befindet die durch eine andere Versetzung oder einen Defekt daran gehindert wird weiter zu gleiten. Bei Wachstum auf den B-Substraten sind solche sichtbaren Enden nicht zu finden, die Dichte der Fehlanpassungssegmente ist auch wesentlich höher. Es sind hier auch Fehlanpassungssegmente in $[1-10]$ -Richtung erkennbar, was gut mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung übereinstimmt.

Ein Auszählen der Fehlanpassungssegmente mit sichtbaren Enden zur Bestimmung einer Fadenversetzungsdichte ist nicht sinnvoll, da nur Enden von oberflächennahen Fehlanpassungssegmenten erkennbar sind. Eine Auszählung der sichtbaren Enden in Abbildung 5.7 (links) liefert somit auch nur eine Fadenversetzungsdichte von etwa $3 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-2}$, was sogar noch unterhalb der Spezifikationen des verwendeten Wafers von $1,9\text{--}2,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ liegt.

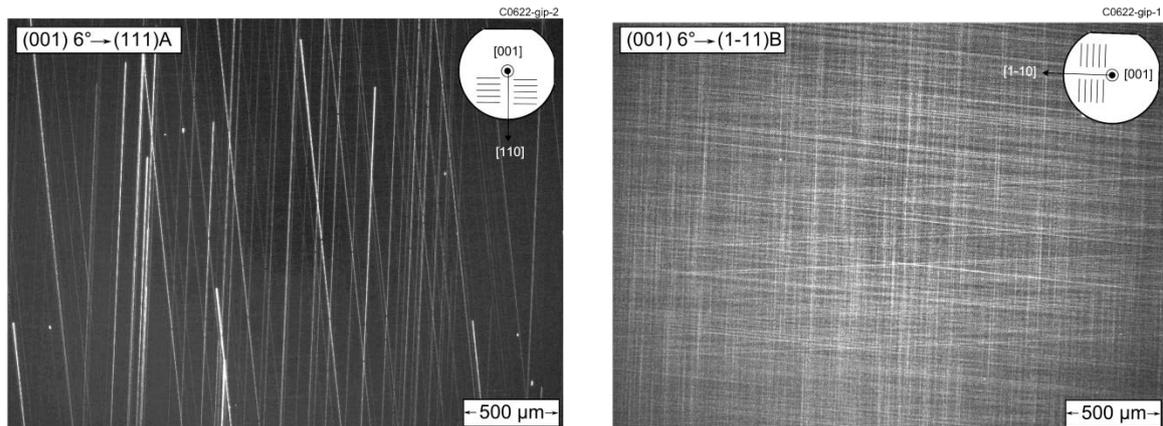


Abbildung 5.7: Dunkelfeldabbildungen der Oberfläche von Ga_{1-x}In_xP-Schichten mit 0.6 % Fehlanpassung zum GaAs-Substrat gewachsen auf A-Substraten (links) bzw. B-Substraten (rechts). In den Abbildungen sind die Kristallrichtungen sowie der Verlauf der Stufenkanten rechts oben dargestellt.

Eine unterschiedliche Länge der Fehlanpassungssegmente führt immer auch zu unterschiedlichen Fadenversetzungsdichten [25]. Es ist allerdings fraglich, ob sich aus den hier beobachteten Unterschieden zwischen Wachstum auf A- und B-Substraten Rückschlüsse auf die Fadenversetzungsdichten von Pufferstrukturen auf den entsprechenden Substraten ziehen lässt. Möglicherweise sind die Unterschiede hier auch nur auf die leicht unterschiedliche Fehlanpassung zurückzuführen, so dass sich bei entsprechend höherer Fehlanpassung der Schicht auf A-Substrat ein ähnliches Bild wie bei der Schicht auf B-Substrat gezeigt hätte. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen an Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen wird sich zeigen, dass die hier gefundenen Unterschiede in den Längen der Fehlanpassungssegmente signifikant sind und durch die unterschiedliche Oberflächenrauigkeit hervorgerufen werden, die das Gleiten von Versetzungen behindern kann (siehe Kapitel 2.3). Dadurch ergeben sich auch deutliche Unterschiede in den Fadenversetzungsdichten (siehe Kapitel 5.4.1).

5.2.2 Abbruch-Pufferstrukturen

Nach der Untersuchung der Ga_{1-x}In_xP-Einzelschichten werden nun komplexere Strukturen mit mehreren Schichten bis zu einer vollständigen Pufferstruktur aufgebaut. Das „Abbrechen“ des Wachstums der Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen dient der Untersuchung der Relaxation und der Morphologie bei zunehmend komplexen Schichtstapeln. Der Schichtaufbau der Abbruch-Pufferstrukturen ist in Abbildung 5.2(a)-(d) dargestellt. Die vollständige Pufferstruktur besteht aus vier Ga_{1-x}In_xP-Pufferschichten, einer Überschussschicht, die der Relaxation des Gitters dient sowie einer weiteren Ga_{1-x}In_xP-Zielschicht, die später zu Ga_{0,71}In_{0,29}As-Unterzelle gitterangepasst sein soll. Bei diesem Schichtaufbau beträgt die Steigung des Puffers (oder „grading rate“) 1.3 %/µm.

Die Entwicklung der Morphologie während des Pufferwachstums wurde mittels AFM-Aufnahmen untersucht. Die Morphologie der jeweils obersten Pufferschicht jeder Abbruch-Struktur ist in Abbildung 5.8 für A-Substrate beziehungsweise in Abbildung 5.9 für B-Substrate gezeigt. Bei der Betrachtung der Morphologie von auf A-Substraten gewachsenen Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen zeigt sich bereits nach zwei Pufferschichten ein Kreuzmuster

senkrecht zu den Stufenkanten, bei dem die später auftretenden rauten- bzw. keilförmigen Strukturen aber schon angedeutet sind (vergleiche Abbildung 5.21(c)). Diese verstärken sich im Laufe des Pufferwachstums weiter. Die Morphologie von $Ga_{1-x}In_xP$ -Pufferstrukturen auf B-Substraten (Abbildung 5.9) zeigt nach zwei Pufferschichten ein Kreuzmuster mit etwas stärkerer Ausprägung parallel zu den Stufenkanten. Dieses Muster schwächt sich im weiteren Verlauf des Pufferwachstums ab, beziehungsweise die Abstände zwischen den Kreuzmuster-Linien vergrößern sich. Zusätzlich erscheinen kleine, linienförmige Strukturen, die annähernd parallel zu den Stufenkanten verlaufen.

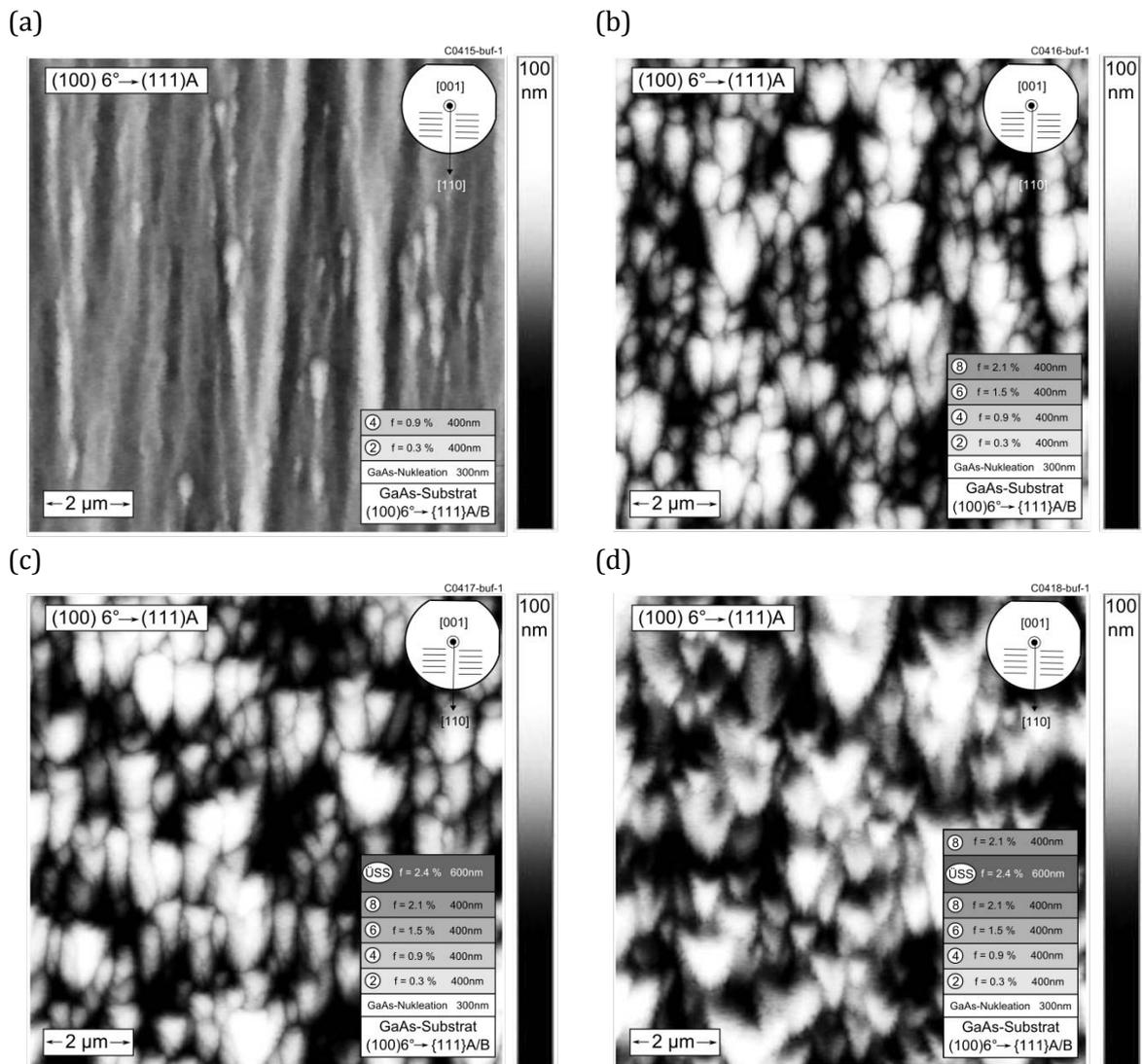


Abbildung 5.8: AFM-Aufnahmen der obersten Pufferschicht der $Ga_{1-x}In_xP$ -Abbruch-Pufferstrukturen auf $6^\circ A$ -Substraten. Das Wachstum wurde nach der zweiten Pufferschicht (a), vierten Pufferschicht (b), nach der Anpassungsschicht (c) und nach der gitterangepassten Schicht (d) abgebrochen. In allen Abbildungen sind die Kristallrichtungen sowie der Verlauf der Stufenkanten rechts oben dargestellt (Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

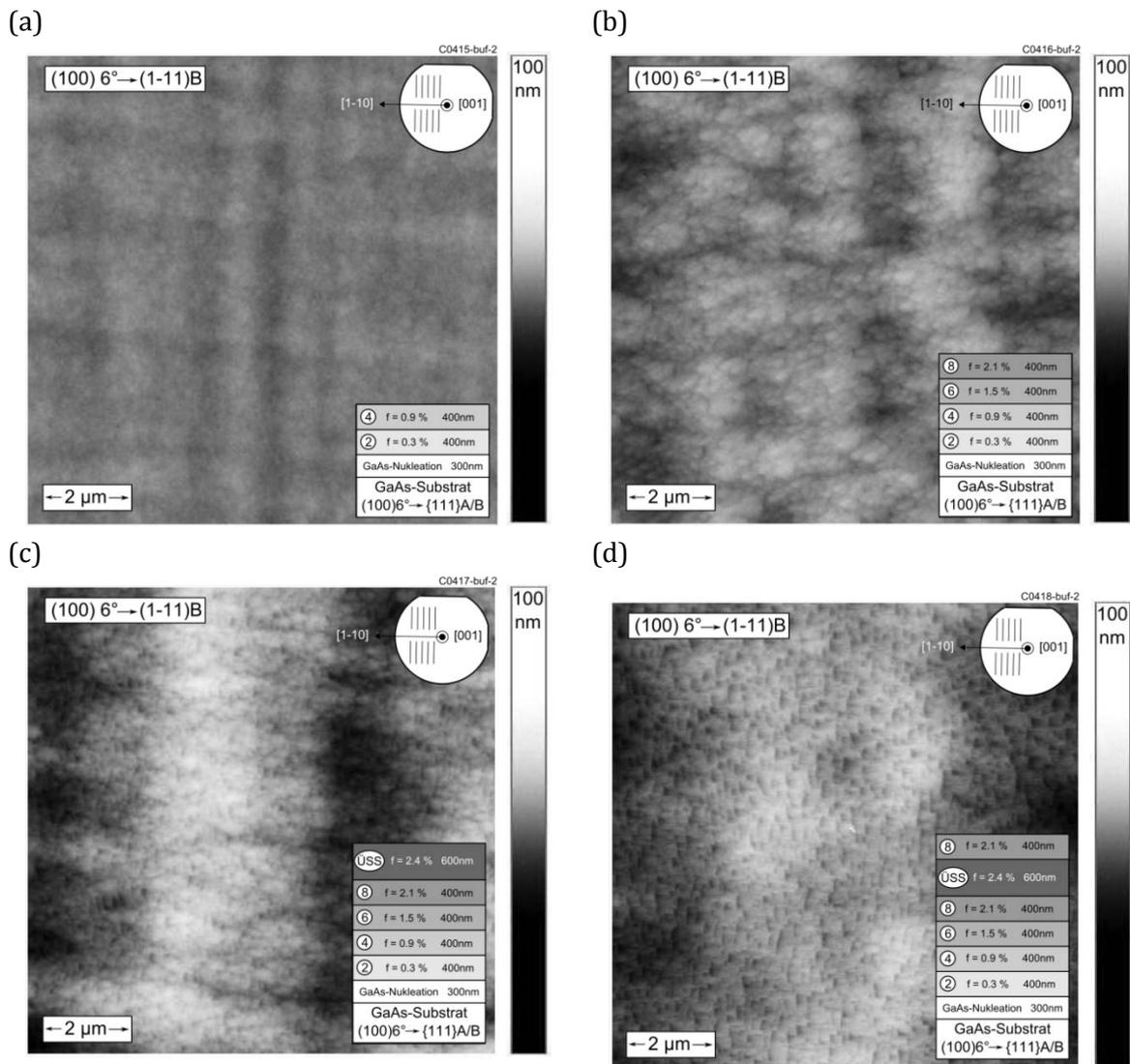


Abbildung 5.9: AFM-Aufnahmen der obersten Pufferschicht der Ga_{1-x}In_xP-Abbruch-Pufferstrukturen auf 6°B-Substraten. Das Wachstum wurde nach der zweiten Pufferschicht (a), vierten Pufferschicht (b), nach der Anpassungsschicht (c) und nach der gitterangepassten Schicht (d) abgebrochen. In allen Abbildungen sind die Kristallrichtungen sowie der Verlauf der Stufenkanten rechts oben dargestellt (A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Aus den gezeigten AFM-Aufnahmen kann die RMS-Rauhigkeit der Abbruch-Pufferstrukturen berechnet werden. Die RMS-Rauhigkeit berechnet aus einem 30x30μm Scanfeld ist für die Pufferstrukturen auf A- und B-Substraten in Abbildung 5.10 gezeigt. Wie bei den Ga_{1-x}In_xP-Einzelschichten (vergleiche Abschnitt 5.2.1) bereits angedeutet, zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Rauigkeit zwischen Wachstum auf A- und B-Substraten. In allen vier Abbruch-Pufferstrukturen ist im direkten Vergleich die Rauigkeit bei auf A-Substrat gewachsenen Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen größer als die auf B-Substrat gewachsenen Pufferstrukturen. Bei beiden Substrattypen steigt die Rauigkeit während des Pufferwachstums an, allerdings nimmt die Rauigkeit beim Wachstum der letzten Schicht (8) kaum noch zu. Am Ende der Pufferstruktur ist die Rauigkeit des auf A-Substrat gewachsenen Ga_{1-x}In_xP-Puffers mehr als doppelt so groß wie die eines auf B-Substrat gewachsenen Ga_{1-x}In_xP-Puffers.

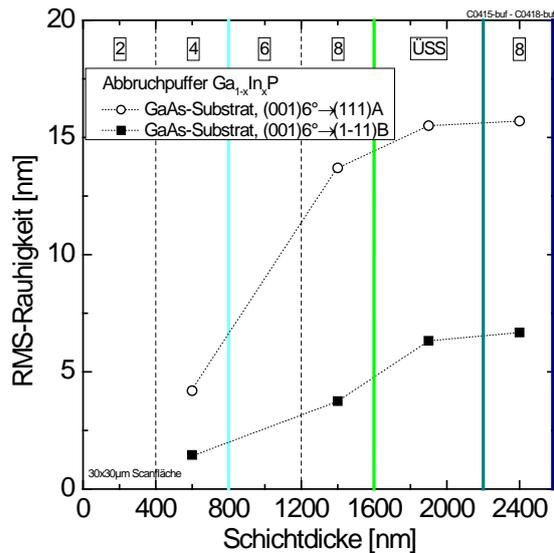


Abbildung 5.10: Entwicklung der mittels AFM gemessenen RMS-Rauhigkeit von $Ga_{1-x}In_xP$ -Abbruchpufferstrukturen gewachsen auf A- und B-Substraten (leere Kreise bzw. gefüllte Quadrate) über die Schichtdicke des Puffers. Die Position des Wachstumsabbruchs ist durch eine senkrechte Linie in hellblau (Abbruch nach zwei Schichten), hellgrün (Abbruch nach 4 Schichten), grün (Abbruch nach der Überschussschicht) und dunkelblau (Abbruch nach der gitterangepassten Schicht) gekennzeichnet (AFM-Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Neben der Entwicklung der Morphologie während des $Ga_{1-x}In_xP$ -Pufferwachstums soll die Entstehung von Versetzungen und der damit einhergehende Abbau von Verspannungen untersucht werden. Daher wurde in allen Abbruch-Pufferstrukturen die elastische in-plane Verzerrung jeder Schicht gemessen, die bei Prozesstemperatur nach Ausbildung der Versetzungen vorhanden war. Diese Verzerrungen sind für ein Wachstum auf den beiden untersuchten Substrattypen in Abbildung 5.11 dargestellt. Betrachtet man die ersten drei Abbruchpufferstrukturen, also mit Abbruch nach Schicht 4, 8 und nach der ÜSS, so findet man die höchste Restverzerrung jeweils in der letzten Pufferschicht. Dies ist zu erwarten, da bei der letzten Pufferschicht keine nachfolgende Schicht zusätzliche Spannung aufbaut, die zur effektiven Relaxation beiträgt. Weiterhin ist aber auch zu erkennen, dass ein Wachstum von vier oder fünf Pufferschichten die Restverzerrung der untersten Pufferschicht 2 nicht nennenswert verringert. Die Wirkung der Spannung einer zusätzlichen Pufferschicht erstreckt sich also maximal auf die direkt darunter liegende $Ga_{1-x}In_xP$ -Pufferschicht. Bei der vierten Abbruchpufferstruktur, die nach der zur $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Zielschicht gitterangepassten Schicht 8 abgebrochen wurde, fehlen die Daten zur in-plane Restverzerrung der darunter liegenden Schicht 8, da beide Schicht mit nominal gleichem In-Gehalt gewachsen wurden und die Peaks der Schichten in den RSM-Messungen somit annähernd übereinander liegen. Da die tieferliegende Schicht 8 durch die Absorption des Röntgenstrahls eine niedrigere Peak-Intensität erzeugen sollte, wurde der sichtbare Peak der oberen Schicht 8 zugeordnet. Es ist erkennbar, dass diese Schicht für das Wachstum auf beiden Substrattypen bei Wachstumstemperatur unverspannt (A-Substrat), beziehungsweise schon leicht tensil verspannt (B-Substrat) ist, die Pufferstruktur insgesamt also zu einer optimalen Relaxation führt. Die Tendenz zu geringeren kompressiven Verspannungen ist bei allen Schichten der auf B-Substrat gewachsenen Abbruch-Pufferstrukturen zu erkennen, die Relaxation ist also auf B-Substraten etwas leichter zu erreichen. Die Ursachen hierfür könnte die bessere Morphologie der $Ga_{1-x}In_xP$ -Pufferstrukturen auf B-Substraten sein, die zu besserem Versetzungsgleiten und damit zu längeren Fehlanpassungssegmenten führt (vergleiche Kapitel 2.3).

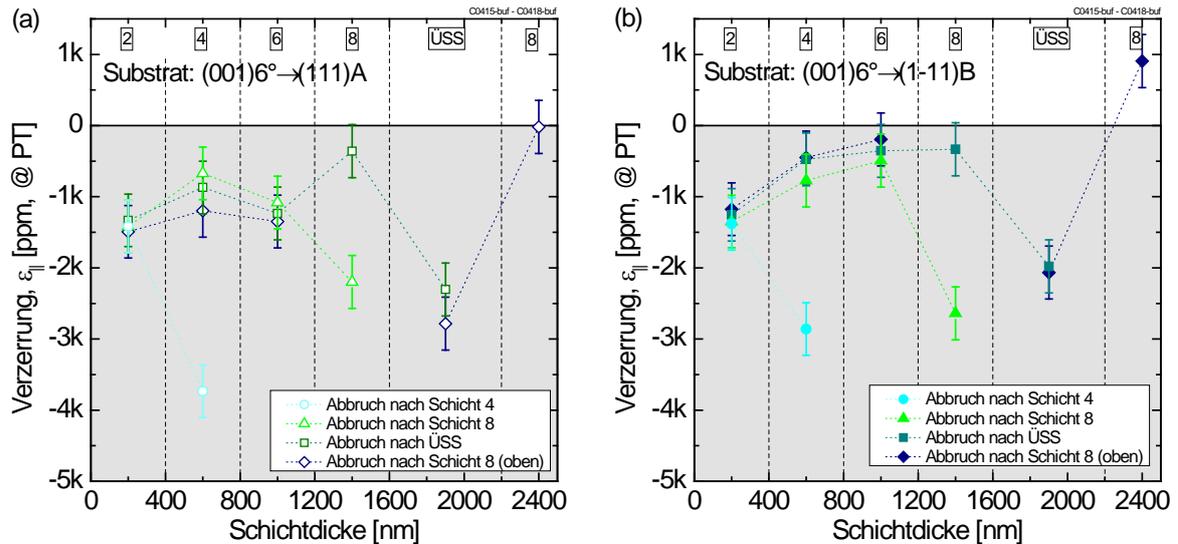


Abbildung 5.11: Mittlere elastische in-plane Verzerrung $\varepsilon_{||}$ der einzelnen Pufferschichten bei Prozesstemperatur $T_G = 600 \text{ °C}$ gemessen an abgebrochenen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen. Die Pufferstrukturen wurden auf A-Substraten (a) beziehungsweise B-Substraten (b) gewachsen. Der Puffer wurde nach Schicht 4 (hellblaue Kreise), nach Schicht 8 (grüne Dreiecke), nach der Überschussschicht (dunkelgrüne Quadrate) und nach der zur Zielschicht gitterangepassten Schicht 8 abgebrochen (dunkelblaue Rauten).

Die Betrachtung der mittleren elastischen in-plane Verzerrung der einzelnen Pufferschichten gibt zwar Aufschluss über ihren Spannungszustand, die Werte erlauben aber keinen Rückschluss darauf, wie effektiv jede Pufferschicht relaxiert wird. Insbesondere ist nicht erkennbar, ob die jeweils oberste Pufferschicht komplett elastisch verspannt (pseudomorph) bleibt, so lange keine weitere Pufferschicht folgt. Dies kann mit dem mittleren Relaxationsparameter R^* bestimmt werden, der in Abschnitt 3.5 eingeführt wurde. Er beschreibt den Relaxationszustand jeder Schicht in Bezug auf die jeweils darunterliegende Pufferschicht. Der Verlauf des Relaxationsparameters R^* für jede $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferschicht bei Wachstumstemperatur in Abhängigkeit vom verwendeten Substrattyp ist in Abbildung 5.12 gezeigt. Bei der Betrachtung der ersten Abbruch-Pufferstruktur mit zwei Schichten (Abbruch nach Schicht 4) fällt auf, dass der Relaxationsparameter R^* der Schicht 4 auf beiden Substrattypen nicht Null beträgt. Zudem ist R^* in Schicht 4 sogar noch größer als in Schicht 2, es wird also durch das Wachstum der zweiten Schicht eher die obere Schicht 4 als die untere Schicht 2 relaxiert. Es ist möglich, dass dieses Relaxationsverhalten zu hohen Fadenversetzungsdichten in der jeweils obersten Pufferschicht führt, da mehr Versetzungen in der oberen Schicht gebildet werden. Die Abbruch-Pufferstrukturen nach Schicht 8 und der Überschussschicht zeigen ein etwas vorteilhafteres Verhalten der jeweils letzten Schicht, hier nimmt R^* ab. Im Fall von Wachstum auf A-Substrat ist R^* in der Überschussschicht im Rahmen des Fehlers sogar Null. Für die Betrachtung von R^* der letzten Abbruch-Pufferstruktur (Abbruch nach Schicht 8) kann wie bereits beschrieben nur ein Wert für R^* für die letzte Schicht 8 der Abbruch-Pufferstruktur gegeben werden. Im Rahmen des Fehlers liegt dieser Wert für beide Substrattypen in etwa bei Null. Das Relaxationsverhalten der Pufferschichten kann durch den Verlauf der Härte von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ mit ansteigendem In-Gehalt teilweise erklärt werden (siehe Kapitel 4.2.2). Da die Materialhärte mit zunehmendem In-Gehalt abnimmt, relaxiert beispielsweise Schicht 4 deutlich stärker als Schicht 2.

Ob sich das Relaxationsverhalten der untersten Pufferschichten negativ auf die Fadenversetzungsdichte am Ende des Puffers auswirkt, ist alleine mit Methoden der Rauheitsanalyse und Analyse der Relaxationsparameter durch Röntgenbeugung nicht zu beurteilen. Eine Beurteilung der Pufferqualität in Bezug auf die Fadenversetzungsdichte erfolgt in Abschnitt 5.4 durch PL-Messungen und in Kapitel 6.3 und 6.4 durch Solarzellenergebnisse.

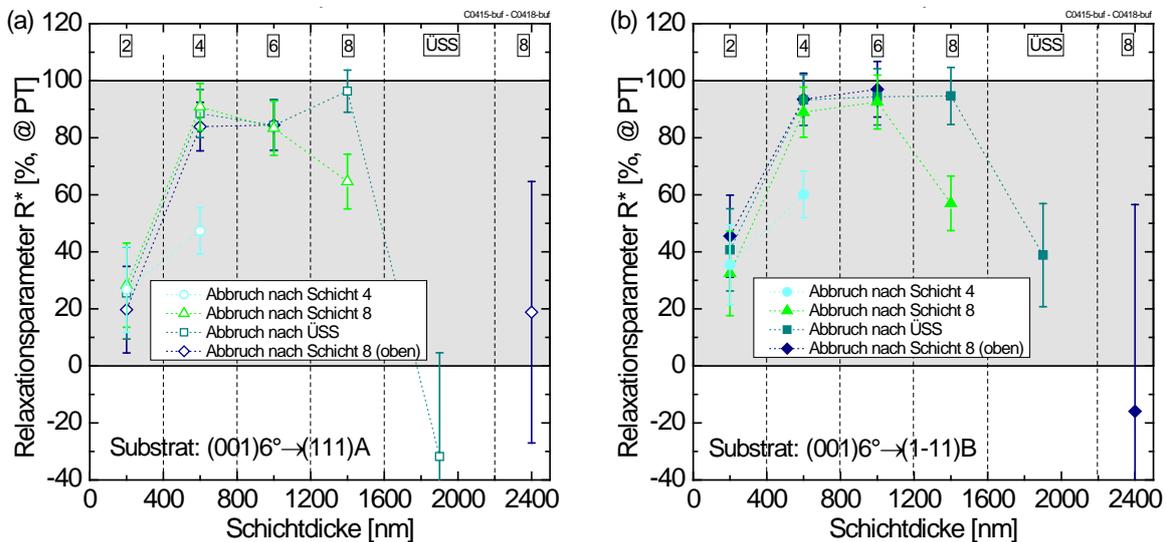


Abbildung 5.12: Mittlerer Relaxationsparameter in Bezug auf die vorhergehende Schicht R^* bei Prozesstemperatur $T_G = 600^\circ\text{C}$ der einzelnen Pufferschichten bei abgebrochenen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen. Die Pufferstrukturen wurden auf A-Substraten (a) beziehungsweise B-Substraten (b) gewachsen.

5.2.3 Optimierung der Relaxation durch die Überschussschicht

Eine wesentliche Anforderung an die $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstruktur ist die vollständige Relaxation der obersten Pufferschicht 8, die gitterangepasst zu $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht sein muss. Hierzu wird eine so genannte Überschussschicht verwendet, deren Gitterkonstante über die Zielgitterkonstante „hinausschießt“ und somit den Puffer effektiv relaxiert [31].

Dazu wurden drei Variationen der Überschussschicht betrachtet. Der schematische Aufbau der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen ist in Abbildung 5.1(a) dargestellt. Abbildung 5.13 zeigt den Verlauf des nominellen In-Gehalts sowie der Gitterkonstante über den Puffer. Die Strukturvariationen sind im Pufferverlauf unterhalb der Überschussschicht nominell gleich und haben einen Gradienten („grading rate“) von $1.3\%/\mu\text{m}$. Die drei Designs unterscheiden sich in der In-Schrittweite der 600 nm dicken Überschussschicht, wobei das erste Design ohne Überschussschicht, also mit einer In-Schrittweite von 0 % gewachsen wurde. Zur Vergleichbarkeit wurde stattdessen eine zur $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht gitterangepasste Schicht mit gleicher Dicke wie die Überschussschichten der anderen Designs gewachsen. Beim Design mit Überschussschicht 1 beträgt die In-Schrittweite 2 %, beim Design mit Überschussschicht 2 beträgt sie 4 % und entspricht damit der Schrittweite in der darunterliegenden Pufferstruktur.

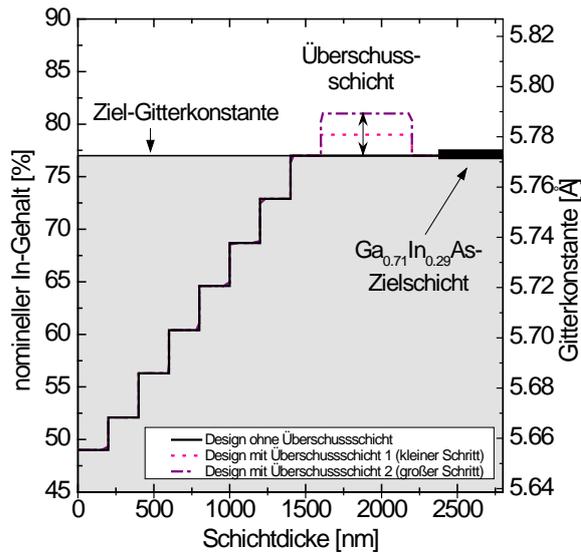


Abbildung 5.13: Verlauf des nominellen In-Gehalts (bzw. Gitterkonstante) über die Ga_{1-x}In_xP-Pufferdicke für drei Variationen der Überschussschicht. Design ohne Überschussschicht (schwarze durchgezogene Linie), Überschussschicht 1 mit kleiner In-Schrittweite (pinke gepunktete Linie) und Überschussschicht 2 mit großer In-Schrittweite (lila Strichpunkt-Linie).

Der Einfluss der Strukturvariationen der Überschussschicht auf die mittels AFM gemessene Oberflächenmorphologie der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht in Form der RMS-Rauigkeit ist in Abbildung 5.14 gezeigt. Wie bereits in den vorherigen Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 beschrieben, ist die Oberflächenrauigkeit von Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen auf 6°A-Substraten deutlich höher als die auf 6°B-Substraten. Zusätzlich wurden hier auch 2°B-Substrate untersucht, deren Rauigkeit sich nicht signifikant von den 6°B-Substraten unterscheidet. Ein systematischer Einfluss der Variation der Überschussschicht auf die Rauigkeit ist hingegen nicht erkennbar.

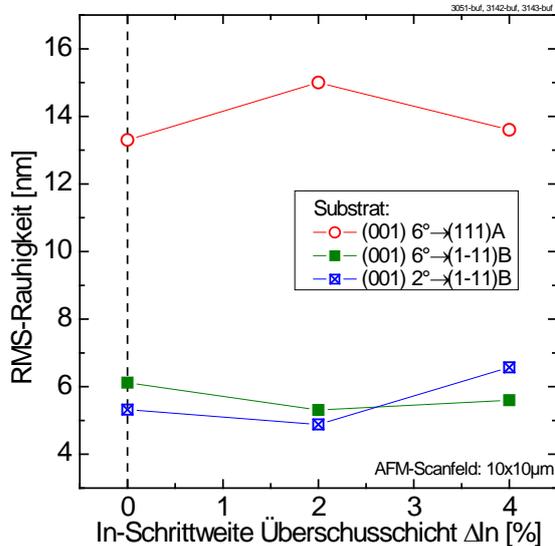


Abbildung 5.14: RMS-Rauigkeit der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht bei Wachstum auf GaAs-Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung. Die In-Schrittweite der Überschussschicht ΔIn wurde variiert. Von links nach rechts sind das Design ohne Überschussschicht, Überschussschicht 1 (kleiner Schritt) und Überschussschicht 2 (großer Schritt) gezeigt (AFM-Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Abbildung 5.15 zeigt den Einfluss der Überschussschicht auf den mittleren Relaxationsparameter R_S bei Prozesstemperatur $T_G = 600$ °C. Die RSM-Messung wurde dabei in der Mitte des Wafers durchgeführt (vergleiche Abschnitt 5.2.4). Im Rahmen des Messfehlers steigt für alle untersuchten Substrat-Fehlorientierungen die mittlere Relaxation der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht in Bezug auf das Substrat mit der In-Schrittweite der Überschussschicht an. Dieser Effekt entspricht den Erwartungen, da eine höhere Sprung der Anpassungsschicht zu einer höheren Zugspannung auf die darunter liegenden Pufferschichten führt, wodurch diese effektiver relaxiert werden. Diese vorteilhafte Funktion der Anpassungsschicht in Form einer Überschussschicht wurde bereits in anderen Arbeiten

gezeigt [31, 33]. Im Allgemeinen muss immer eine geeignete Anpassungsschicht für den jeweiligen spezifischen Aufbau des Puffers gefunden werden. Im Fall der hier betrachteten $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer führt nur Überschussschicht 2 mit einer In-Schrittweite von 4 % bei einer Dicke von 600 nm zu der gewünschten vollständigen Relaxation. Damit weist die $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht keine Restverspannung mehr auf, so dass eine $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Solarzelle mit beliebiger Dicke auf die Pufferstruktur gewachsen werden kann, ohne dass weitere Versetzungen entstehen.

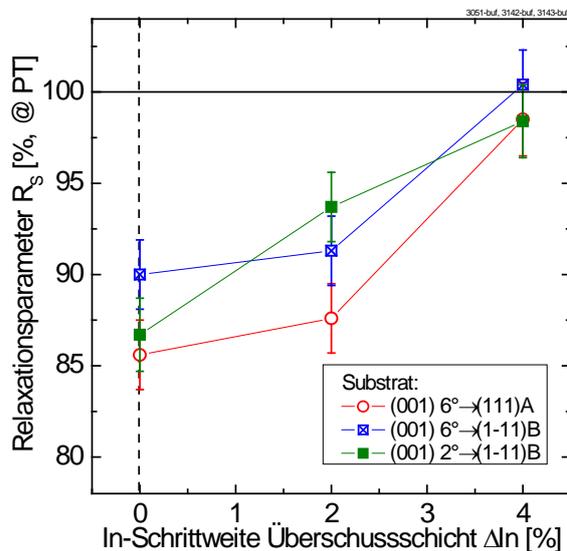


Abbildung 5.15: Mittlerer Relaxationsparameter R_s bei Prozess Temperatur $T_G = 600^\circ\text{C}$ der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht bei Wachstum auf GaAs-Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung. Die In-Schrittweite der Überschussschicht ΔIn wurde variiert. Von links nach rechts sind das Design ohne Überschussschicht, Überschussschicht 1 (kleiner Schritt) und Überschussschicht 2 (großer Schritt) gezeigt.

5.2.4 Vollständige Pufferstrukturen

Anhand von vollständigen Pufferstrukturen (siehe Abbildung 5.1(a)) mit einer $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht wird der Einfluss der Substratfehlorientierung auf die Relaxationsparameter der Zielschicht sowie auf deren Morphologie untersucht. Weiterhin wird der Einfluss der Zugabe von Antimon während des Wachstums der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstruktur betrachtet.

Einfluss der Substratfehlorientierung auf die Relaxation der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht

Da die Substratfehlorientierung einen großen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer hat, wurde zusätzlich auch der Einfluss der Fehlorientierung auf die Relaxation der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht untersucht [121]. Dabei soll der Einfluss der unterschiedlichen Orientierung und Dichte der Stufenkanten diskutiert werden.

Werden vollständige $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen nach dem Wachstum mit einer hellen Lichtquelle untersucht, so ist das mit AFM untersuchte Kreuzmuster meist auch mit bloßem Auge sichtbar. Bei allen vollständigen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, fanden sich in Abhängigkeit von der Substrat-Fehlorientierungen gleiche Kreuzmuster. Die Muster sind in Abbildung 5.16 zusammen mit den Kristallrichtungen und Stufenkantenausrichtungen der verwendeten Substrate dargestellt. Alle auf 6°A -Substraten gewachsenen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen, unabhängig von ihrem konkreten Aufbau zeigten ein homogenes Linienmuster parallel zu den Stufenkanten (Abbildung 5.16(a)). Die auf 6°B -Substraten gewachsenen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen zeigen

ein V-förmiges Muster senkrecht zu den Stufenkanten (Abbildung 5.16(b)). Nur auf 2°B-Substraten gewachsene Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen zeigen kein einheitliches Muster (Abbildung 5.16(c) zeigt untersuchten Beispielwafer). Es sind weiterhin fünf Punkte auf den Wafern gekennzeichnet, bei denen die kristallographischen Eigenschaften der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht im Weiteren mittels RSM untersucht wurden, um einen Zusammenhang der Substratfehlorientierung mit den Relaxationsparametern sowie der Verkipfung der Pufferschichten zu betrachten.

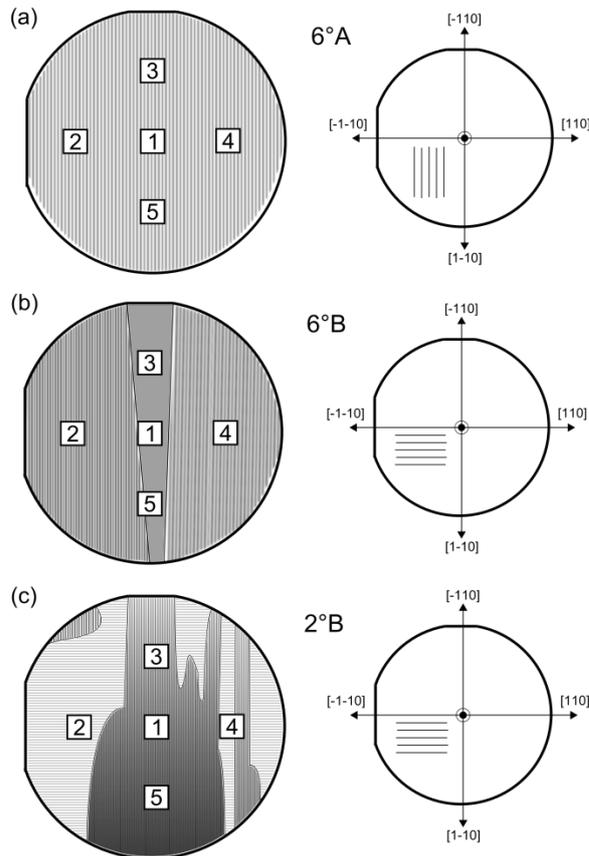


Abbildung 5.16: Oberflächenstrukturen sowie Kristallrichtungen und Stufenkantenrichtungen von Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen auf GaAs-Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung. (a) (001)-Substrate mit 6°→(111)A Fehlorientierung zeigen ein homogenes Linienmuster parallel zu den Stufenkanten. (b) (001)-Substrate mit 6°→(1-11)B Fehlorientierung zeigen ein V-förmiges Muster senkrecht zu den Stufenkanten. (c) (001)-Substrate mit 2°→(1-11)B Fehlorientierung zeigen kein einheitliches Muster (hier nur Beispiel gezeigt). Die Zahlen kennzeichnen die Messpunkte für die weitere RSM-Auswertung.

Die gemessenen Verkipfungen an den fünf Messpunkten auf den drei untersuchten Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen in $[110]$ - und $[1-10]$ -Richtung sind in Abbildung 5.17 gezeigt. Die Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht auf einem 6°A-Substrat zeigt homogene, positive Verkipfung an allen fünf Messpunkten, wobei die Verkipfung in $[1-10]$ -Richtung (parallel zu den Stufenkanten) fast Null ist. Im Gegensatz dazu ist die Verkipfung in $[110]$ -Richtung (senkrecht zu den Stufenkanten) deutlich ausgeprägt. Die homogene Oberflächenstruktur spiegelt sich also auch in der kristallographischen Verkipfung wieder, was ebenfalls für die V-förmige Struktur auf den 6°B-Substraten gilt. Hier ist die Verkipfung in beiden Richtungen in der Mitte des Wafers wenig ausgeprägt, am Rand hingegen finden sich betragsmäßig große Verkipfungen, die von der linken auf die rechte Seite im Vorzeichen wechseln. Die nicht-einheitliche Oberflächenstruktur der auf 2°B-Substrat gewachsenen Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht findet sich ebenfalls in der Betrachtung der kristallographischen Verkipfungen wieder. Insbesondere der vierte Messpunkt in $[110]$ -Richtung ist hier interessant, da sich zwei verschiedene Werte für die Verkipfung aus der RSM-Messung ableiten lassen. Die entsprechende (004)-RSM ist in Abbildung 5.18 gezeigt. Es zeigen sich zwei Domänen mit unterschiedlicher Verkipfung, bei denen das Vorzeichen jeweils umgekehrt ist.

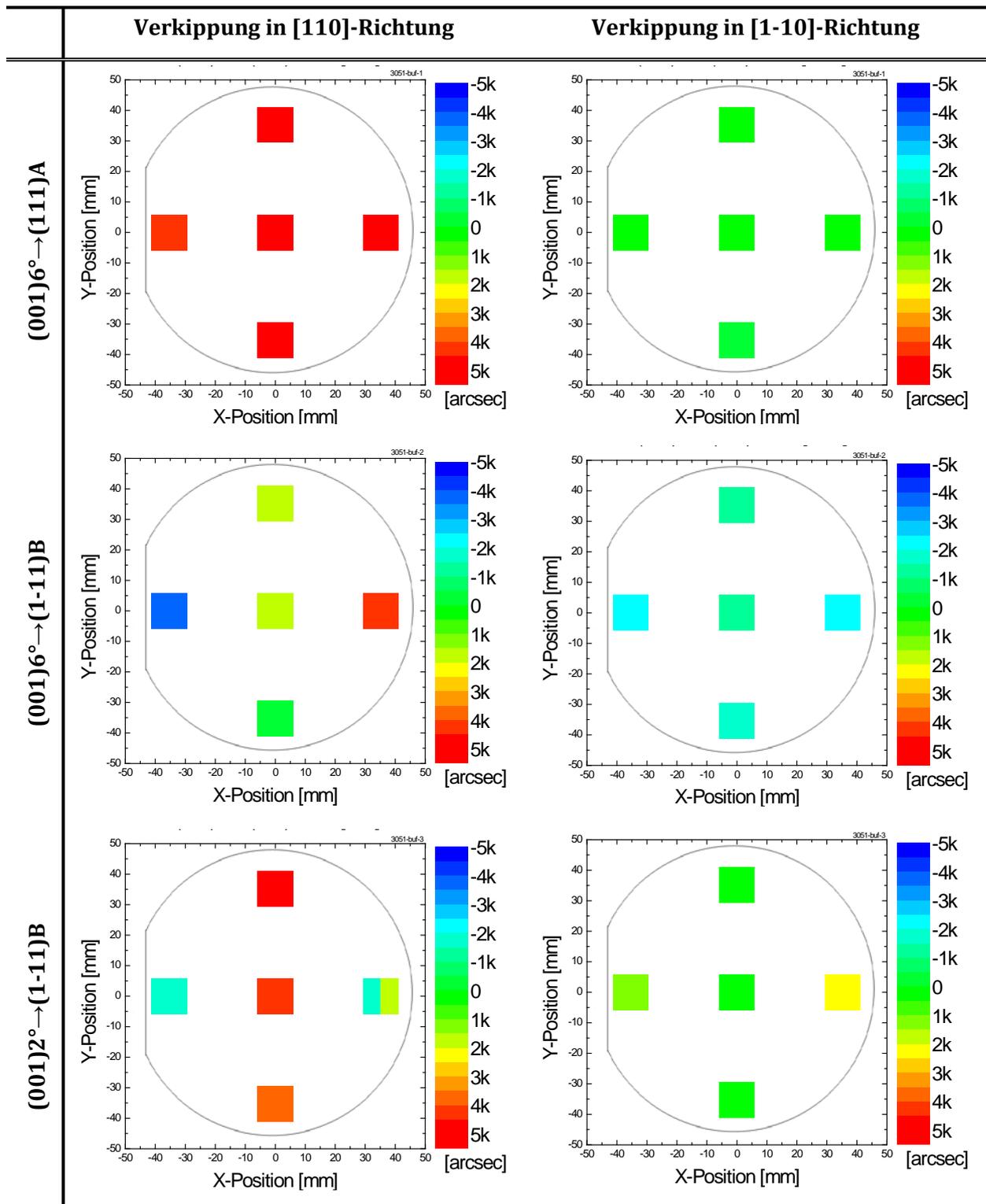


Abbildung 5.17: Kristallographische Verkipfung der $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Zielschicht in [110]- und [1-10]-Richtung (linke bzw. rechte Spalte) gemessen an fünf unterschiedlichen Punkten des Wafers. Die $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Zielschicht wurde auf $Ga_{1-x}In_xP$ -Puffern auf $GaAs$ -Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung gewachsen (siehe Beschriftung links).

Aus dem Ayers-Modell für den Einfluss der Substratfehlorientierung auf die Versetzungsnukleation [50] wird auch ein Einfluss auf die Schichtverkipfung erwartet. Das Ayers-Modell der gelösten Scher-Spannung („resolved shear stress“) beschreibt den Einfluss der Fehlorientierung auf die Versetzungsbildung durch den unterschiedlichen Winkel

zwischen der Oberflächen-Fehlanpassungsspannung und den {111}-Gleitebenen der 60°-Versetzungen je nach Fehlorientierungsrichtung (vergleiche Kapitel 2.4). Aus dem Modell lassen sich energetisch bevorzugte Gleitsysteme berechnen, die je nach Substratfehlorientierung und Richtung der Verspannung (kompressiv oder tensil) bei der Nukleation bevorzugt sein sollten.

Für A-Substrate ergibt sich aus dem Modell eine negative Verkippung in [110]-Richtung (senkrecht zu den Stufenkanten) und keine Verkippung in [1-10]-Richtung (parallel zu den Stufenkanten). Dieses Verhalten kann durch die Messungen nicht bestätigt werden, da sich hier zwar keine Verkippung in [1-10]-Richtung findet, die Verkippung in [110]-Richtung ist aber positiv. Die Fehlorientierung des Substrates wird also verstärkt und nicht verringert, wie aus dem Modell erwartet. Für B-Substrate wird aus dem Modell von Ayers keine Verkippung in [110]-Richtung erwartet und negative Verkippungen in [1-10]-Richtung. Bei den untersuchten 2°B- und 6°B-Substraten tritt allerdings eine inhomogene Verkippung auf dem Substrat auf, zudem finden sich auch große Verkippungswerte in [110]-Richtung. Das Modell von Ayers kann also für Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen nicht bestätigt werden. Daher ist die Nukleation der Versetzungen nicht durch die Anisotropie der gelösten Scher-Spannung dominiert. Neben dieser Anisotropie können auch Oberflächenrekonstruktion, Versetzungsinteraktion [26, 50] und Übergitterausbildung [47] eine entscheidende Rolle in der Bevorzugung bestimmter Gleitsysteme spielen.

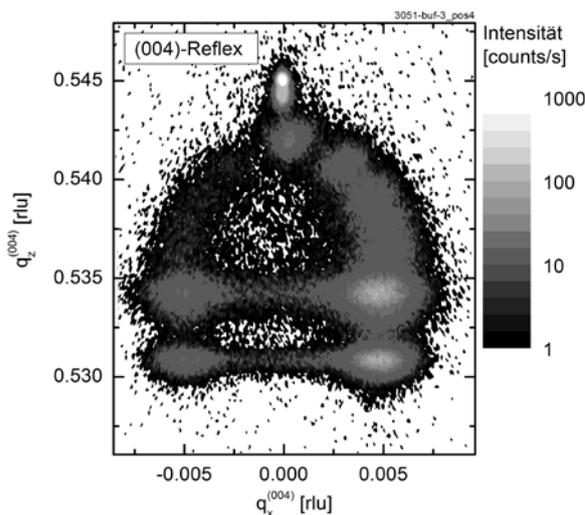


Abbildung 5.18: (004)-RSM aus Röntgenbeugung an einer Ga_{1-x}In_xP-Pufferstruktur auf 2°B-Substrat an Position 4 aus Abbildung 5.16. Es zeigen sich zwei Domänen mit unterschiedlicher kristallographischer Verkippung (Vorzeichenwechsel).

Die Fehlorientierung des GaAs-Substrats beeinflusst neben der kristallographischen Verkippung auch die elastische in-plane Verzerrung der Ga_{0,71}In_{0,29}As-Zielschicht. Da das Ziel der Pufferentwicklung eine möglichst verzerrungsfreie Zielschicht ist, ist es von besonderem Interesse ob eine einzige RSM-Messung in der Mitte eines Wafers ausreicht, um eine Pufferstruktur insgesamt zu bewerten. Hierfür wurden die elastische in-plane Verzerrung in [110]- und [1-10]-Richtung untersucht, sowie der Mittelwert der beiden Richtungen an allen fünf Messpunkten bestimmt (Abbildung 5.19, siehe auch Kapitel 3.5). Auch hier zeigt sich für alle untersuchten Substrat-Fehlorientierungen wie schon bei der kristallographischen Verkippung die Verbindung zwischen Oberflächenstruktur und der Verzerrung in [110]- und [1-10]-Richtung. Betrachtet man den Mittelwert der Verzerrung in die beiden Richtungen, so ergibt sich in allen Fällen aber ein homogenes Bild für alle fünf Messpunkte. Dies ist für die Auswertung der Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen sehr vorteilhaft, da somit eine einzige Messung in

der Mitte des Wafers ausreicht, um Aussagen über die Pufferstruktur insgesamt treffen zu können.

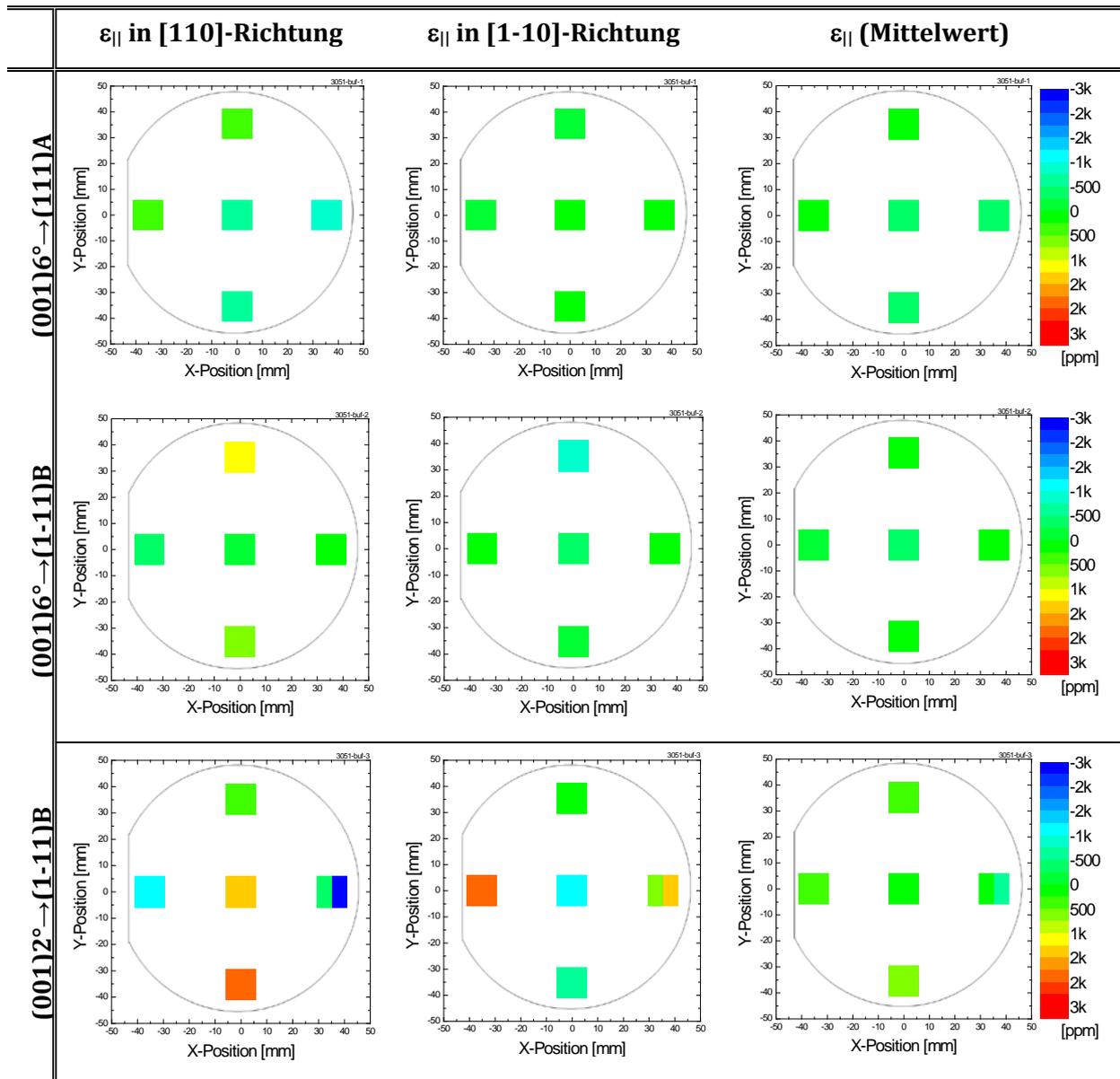


Abbildung 5.19: Elastische in-plane Verzerrung $\varepsilon_{||}$ bei Wachstumstemperatur $T_G = 600^\circ\text{C}$ der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht in $[110]$ - und $[1-10]$ -Richtung (linke bzw. mittlere Spalte) gemessen an fünf unterschiedlichen Punkten des Wafers. In der rechten Spalte ist der Mittelwert der beiden Richtungen an den fünf Messpunkten gezeigt. Die $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht wurde auf $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffern auf GaAs -Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung gewachsen (siehe Beschriftung links).

Einfluss der Substratfehlorientierung auf die Morphologie der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht

Der Einfluss der Fehlorientierung auf die Morphologie der Pufferschichten (siehe Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2) hat einen deutlichen Unterschied für A- und B-Substrate gezeigt. Daher wird nun der Einfluss der Substratfehlorientierung auf die Morphologie bei einer vollständigen Pufferstruktur mit Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht betrachtet.

In Abbildung 5.20 ist die Entwicklung des in-situ-Reflexionssignals bei 405 nm während des Pufferwachstums auf drei GaAs-Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung gezeigt. Es zeigt sich wie erwartet ein deutlich stärkerer Abfall des Reflexionssignals bei Wachstum auf einem 6°A-Substrat als auf dem 2°B- und 6°B-Substrat. Der Zielwert der Reflexion der zur Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht gitterangepassten Ga_{1-x}In_xP-Pufferschicht 8 ist in Abbildung 5.20 markiert. Der Zielwert ergibt sich aus dem kompositionsabhängigen Brechungsindex n und Extinktionskoeffizienten k bei 405 nm Wellenlänge²⁰. Bei dieser Wellenlänge nimmt die Reflexion durch die Veränderung der Komposition während des Wachstums theoretisch um etwa 0.9% ab. Das Wachstum auf einem 6°B-Substrat erreicht hier schon fast den Zielwert für die Reflexion in Schicht 8. Zudem ist die Abnahme der Reflexion durch Kompositionsänderung in den ersten vier Pufferschichten stufenförmig erkennbar, daher ist hier die Reflexion nur durch die optischen Eigenschaften der Schichten bestimmt und nicht durch ihre Rauigkeit.

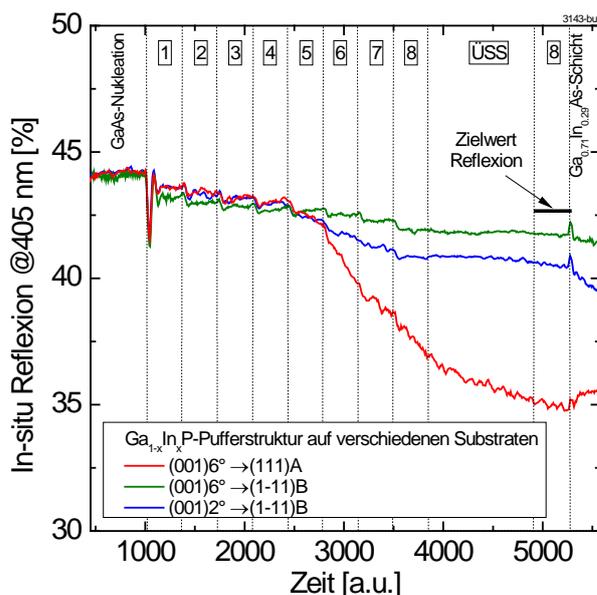


Abbildung 5.20: In-situ Reflexion bei 405 nm von drei Pufferstrukturen auf GaAs-Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung. Ein Wachstum auf Substraten mit Fehlorientierungen Richtung (1-11)B-Ebene (grün, blau) führt zu einer wesentlich geringeren Abnahme des Reflexionssignals als ein Wachstum auf Richtung (111)A-Ebene fehlorientiertem Substrat (rot). Der theoretische Zielwert der in-situ Reflexion in der Ga_{1-x}In_xP-Pufferschicht 8 ist markiert.

Der deutliche Einfluss der Substratfehlorientierung auf die Morphologie ist auch bei AFM-Aufnahmen der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht auf den Ga_{1-x}In_xP-Puffern erkennbar. Abbildung 5.21(a) und (b) zeigen die Morphologie der Zielschicht, wenn das Wachstum auf einem 6°B- bzw. 2°B-Substrat stattgefunden hat. Ein Kreuzmuster ist in beiden Fällen deutlich erkennbar. Dieses entsteht durch in den Schichten liegende Fehlanpassungsverstärkungen, die durch ihr lokales Spannungsfeld zu einer lokalen Änderung der Wachstumsrate führen [40] und ist somit typisch und erwünscht für ein Wachstum von nicht-gitterangepassten,

²⁰ Die n - und k -Werte wurden der Laytec EpiNet-Materialdatenbank entnommen. Dabei wurde nur der relative Unterschied zwischen Start- und Endreflexion während des Ga_{1-x}In_xP-Pufferwachstums zur Festlegung des Zielwertes genutzt.

relaxierten Schichten (siehe Kapitel 2.3 und 5.2.1). Im Fall der B-Substrate ist das Kreuzmuster entlang der Stufenkanten am deutlichsten ausgeprägt, allerdings ist die Dichte des Kreuzmusters auf dem 2°B -Substrat geringer als auf dem 6°B -Substrat. Durch das Kreuzmuster entsteht eine RMS-Oberflächenrauigkeit, die hier 5.32 nm (6°B -Substrat) beziehungsweise 6.12 nm (2°B -Substrat) beträgt. Im Fall des A-Substrats (Abbildung 5.21(c)) ist das Kreuzmuster nur sehr schwach ausgeprägt, es dominieren rautenförmige Strukturen. Diese führen zu einer stark erhöhten RMS-Rauigkeit von 13.3 nm.

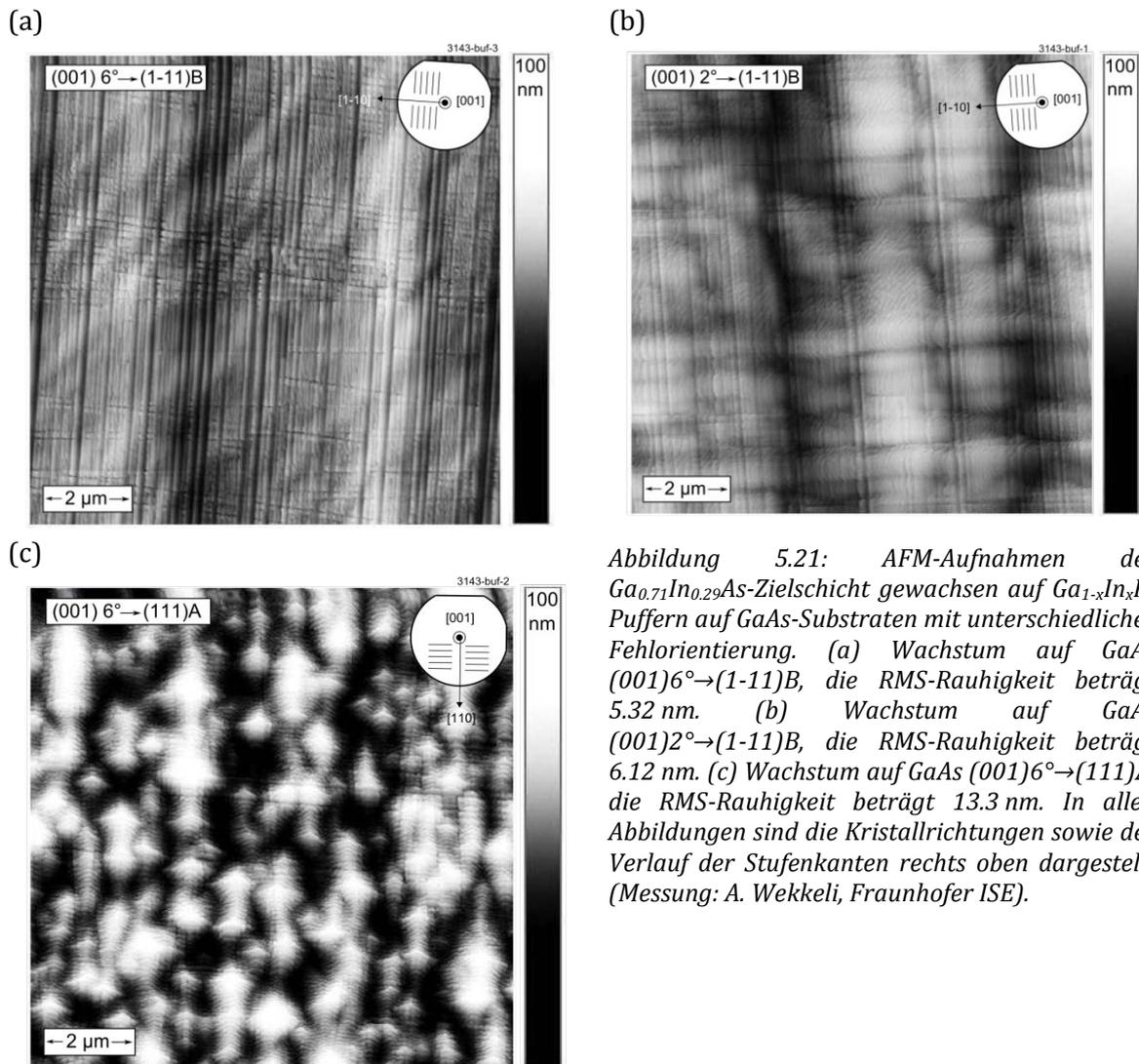


Abbildung 5.21: AFM-Aufnahmen der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht gewachsen auf $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffern auf GaAs-Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung. (a) Wachstum auf GaAs $(001)6^\circ \rightarrow (1-11)\text{B}$, die RMS-Rauigkeit beträgt 5.32 nm. (b) Wachstum auf GaAs $(001)2^\circ \rightarrow (1-11)\text{B}$, die RMS-Rauigkeit beträgt 6.12 nm. (c) Wachstum auf GaAs $(001)6^\circ \rightarrow (111)\text{A}$, die RMS-Rauigkeit beträgt 13.3 nm. In allen Abbildungen sind die Kristallrichtungen sowie der Verlauf der Stufenkanten rechts oben dargestellt (Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Die im Verhältnis zu den Kristallrichtungen um 90° gedrehte Ausrichtung der Stufenkanten zwischen A- und B-Substraten führt zu unterschiedlichen „sticking“-Koeffizienten der Quellenmoleküle an den Stufenkanten (vergleiche Kapitel 3.1.2). Nach dem Spencer-Modell für die morphologische Stabilität von Oberflächen [63] (vergleiche auch Kapitel 3.1.2), kann eine verspannte Oberfläche eine stabile Morphologie erreichen, wenn die beiden Quellenmoleküle (hier Ga und In) deutlich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten aufweisen. Dies kann die relative gute Oberflächenmorphologie auf B-Substraten erklären. Auf A-Substraten, die einen hohen „sticking“-Koeffizienten aufweisen, sind diese unterschiedlichen Diffusionslängen durch die hohe Anhaftungswahrscheinlichkeit an der Stufenkante möglicherweise fast gleich und führen damit zu einer instabilen Oberfläche. Die

Morphologie ähnelt damit dem Beginn eines so genannten Quanten-Punkt-Wachstums, dass sich bevorzugt an Stellen großer Kristallspannung bildet [122, 123].

Einfluss von Antimon auf die Morphologie der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht

Zusätzlich zum Einfluss der Substrat-Fehlorientierung wurde auch der Effekt von Antimon auf die Morphologie einer vollständigen Ga_{1-x}In_xP-Pufferstruktur untersucht. Antimon ist ein sogenannter „Surfactant“, also ein oberflächenaktiver Stoff, der sich nicht oder nur in sehr geringem Umfang in den Kristall einbaut (siehe Kapitel 3.1.2). Abbildung 5.22 zeigt den Einfluss von während des Ga_{1-x}In_xP-Wachstums angebotenen Antimon auf das in-situ Reflexionssignal bei unterschiedlichen Substrat-Fehlorientierungen. Der Effekt der Fehlorientierung auf die Abnahme des Reflexionssignals kehrt sich im Vergleich zu Abbildung 5.20 (ohne Antimon) um, nun findet sich die geringste Abnahme bei Wachstum auf 6°A-Substraten. Eine stärkere Abnahme findet bei Wachstum auf 2°B-Substraten statt, die stärkste Abnahme, die bereits in der vierten Pufferschicht beginnt, zeigt sich bei Wachstum auf 6°B-Substraten. Insgesamt erreicht keine der Pufferstrukturen den errechneten Reflexions-Zielwert.

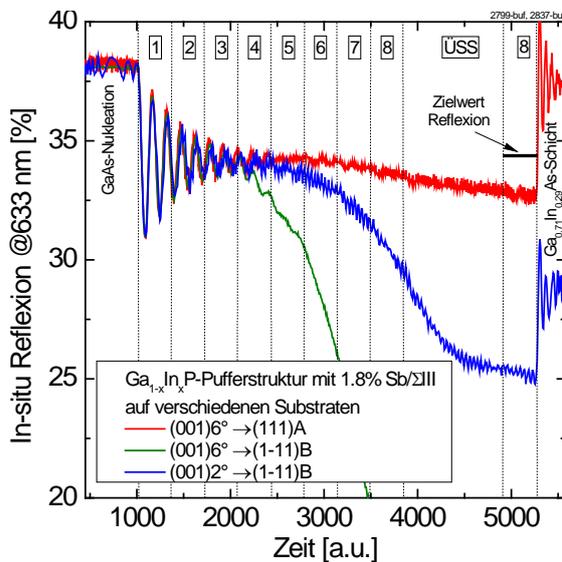


Abbildung 5.22: In-situ Reflexion bei 633 nm von drei Pufferstrukturen auf GaAs-Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung. Während des Ga_{1-x}In_xP-Wachstums wurde 1.8% Sb/ΣIII angeboten. Ein Wachstum auf 6°A-Substrat führt zur geringsten Abnahme des Reflexionssignals (rot). Das Wachstum auf B-Substraten (grün, blau) zeigt einen starken Abfall des Reflexionssignals, wobei die Abnahme auf einem 6°B-Substrat (grün) am stärksten ist. Der theoretische Zielwert der in-situ Reflexion in der Ga_{1-x}In_xP-Pufferschicht 8 ist markiert.

Auch bei der Verwendung von Antimon während des Wachstums kann wieder ein Zusammenhang zwischen der beobachteten Abnahme des Reflexionssignals und der AFM-Oberflächenrauigkeit der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht hergestellt werden (vergleiche Kapitel 3.2). In Abbildung 5.23 sind die AFM-Aufnahmen der Oberflächen der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht dargestellt, die auf den verschiedenen Substraten gewachsen wurden. Abbildung 5.23(a) zeigt die Morphologie der Zielschicht bei Wachstum auf einem 6°B-Substrat. Die Oberfläche zeigt hier ein 3D-Wachstum, das zu einer extremen Aufrauhung führt. Ein Kreuzmuster ist durch die hohe RMS-Rauigkeit von 47.6 nm auf einem 10x10 µm-Scanfeld nicht mehr erkennbar. In abgeschwächter Form ist ein 3D-Wachstum auch auf dem 2°B-Substrat zu sehen (Abbildung 5.23(b)), hier ist aber noch ein schwaches Kreuzmuster parallel zu den Stufenkanten sichtbar. Senkrecht zu den Stufenkanten haben sich längliche Erhebungen gebildet, die eine RMS-Rauigkeit von 17.6 nm erzeugen. Auf dem 6°A-Substrat (Abbildung 5.23(c)) zeigt sich die beste Oberflächenmorphologie mit klarem Kreuzmuster entlang der Stufenkanten. Diese Probe weist die geringste RMS-Rauigkeit von 8.03 nm der

drei Proben auf. Abbildung 5.24 zeigt einen Vergleich der RMS-Rauigkeit für die drei untersuchten Substratfehlorientierungen für ein $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferwachstum mit und ohne Antimon.

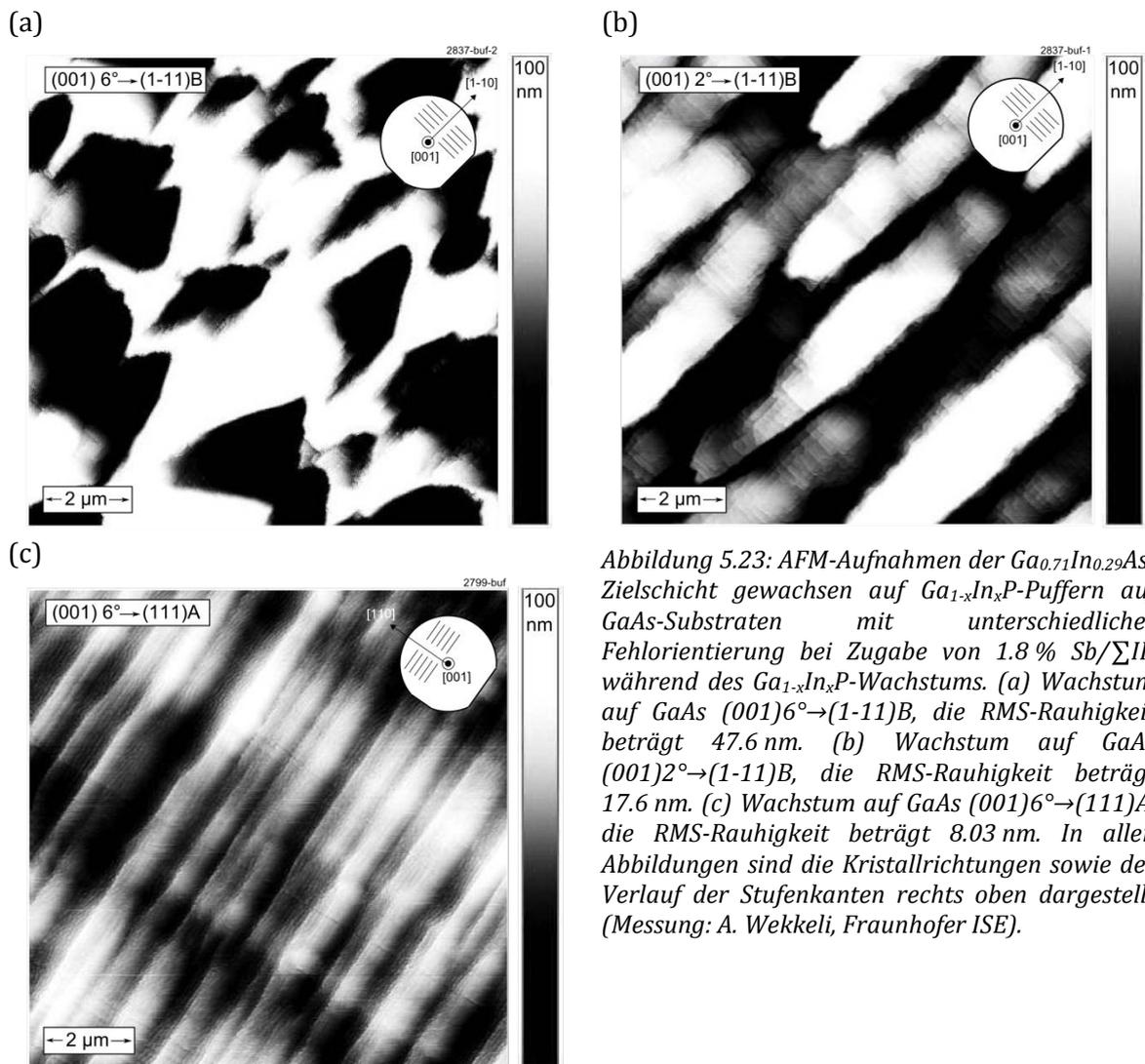


Abbildung 5.23: AFM-Aufnahmen der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht gewachsen auf $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffern auf GaAs-Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung bei Zugabe von 1.8 % Sb/ ΣIII während des $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Wachstums. (a) Wachstum auf GaAs $(001)6^\circ \rightarrow (1-11)B$, die RMS-Rauigkeit beträgt 47.6 nm. (b) Wachstum auf GaAs $(001)2^\circ \rightarrow (1-11)B$, die RMS-Rauigkeit beträgt 17.6 nm. (c) Wachstum auf GaAs $(001)6^\circ \rightarrow (111)A$, die RMS-Rauigkeit beträgt 8.03 nm. In allen Abbildungen sind die Kristallrichtungen sowie der Verlauf der Stufenkanten rechts oben dargestellt (Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Auf $2^\circ B$ -Substrat und $6^\circ A$ -Substrat zeigt sich eine deutliche Präferenz der Ausrichtung der Oberflächenstrukturen entlang der $[1-10]$ -Richtung. Diese Ausbildung von „dünenartigen“ Strukturen ist aus der Literatur bekannt und wird im Allgemeinen als Kompositionsmodulationen beschrieben. Diese kommen vermutlich zu Stande, da Antimon die Oberflächendiffusion der Gruppe-III-Elemente aufgrund der geringeren Bindungsstärke (im Gegensatz zur P-III-Bindung) stark erhöht. Die genauen Mechanismen des Wachstums sind aber noch unbekannt [59, 61]. Insgesamt kann Antimon als Surfactant zwar die Oberflächenrauigkeit von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer auf A-Substraten deutlich verringern, aber auch die beste Probe weist eine höhere Rauigkeit auf als $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferwachstum auf B-Substraten ohne die Verwendung von Antimon.

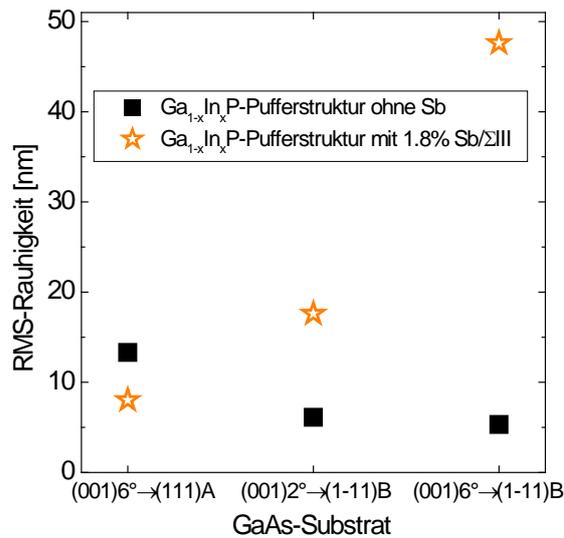


Abbildung 5.24: Vergleich der RMS-Rauhigkeit bei Wachstum einer $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstruktur mit Antimon (orange Sterne) und ohne Antimon (schwarze Quadrate) auf GaAs-Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung (AFM-Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Insgesamt lässt sich aus den Untersuchungen der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen eine starke Präferenz für das Wachstum auf 6°B -Substraten (ohne Antimon) bei Verwendung einer vollständig relaxierenden Überschussschicht schließen. Die Ursachen für die Unterschiede in der Oberflächenrauhigkeit von A- und B-Substraten sind vermutlich in der Wachstumskinetik zu suchen, da sie durch Surfactants wie Antimon stark beeinflusst werden können.

5.3 $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$ -Pufferstrukturen

Neben den in Kapitel 5.2 beschriebenen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen wurden Pufferstrukturen aus $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$ untersucht (siehe Abbildung 1.4). Wie im Fall der $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer wurden auch hier gestufte Puffer mit ansteigendem In-Gehalt gewachsen, das $\text{Al}/(\text{Ga}+\text{In})$ -Verhältnis wurde dabei konstant gehalten. Analog zu den $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen wurden Einzelschichten mit kleiner Fehlanpassung, Abbruch-Pufferstrukturen sowie vollständige Pufferstrukturen untersucht.

5.3.1 Einzelschichtsysteme mit kleiner Fehlanpassung

Wie schon bei den $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen (siehe Kapitel 5.2.1) wurden auch bei den $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$ -Pufferstrukturen Einzelschichten von 400 nm Dicke mit kleiner Fehlanpassung hergestellt, um das Relaxationsverhalten sowie die Oberflächenmorphologie an einem stark vereinfachten System zu untersuchen. Der Al-Gehalt lag hierbei konstant bei 50 %. Die Fehlanpassung der Schichten zum GaAs-Substrat sollte auch hier nominell 0 % (gitterangepasst), 0.3 % und 0.6 % betragen, experimentell erreicht wurden 0.1 %, 0.4 % und 0.6 %, da durch einen Al-Gehalt von 50 % vollständig zu GaAs gitterangepasste Schichten nicht möglich sind. Die Fehlanpassungen entsprechen dabei den Schichten 1-3 in einem vollständigen Puffer (siehe Abbildung 5.1 bzw. Tabelle 5.1).

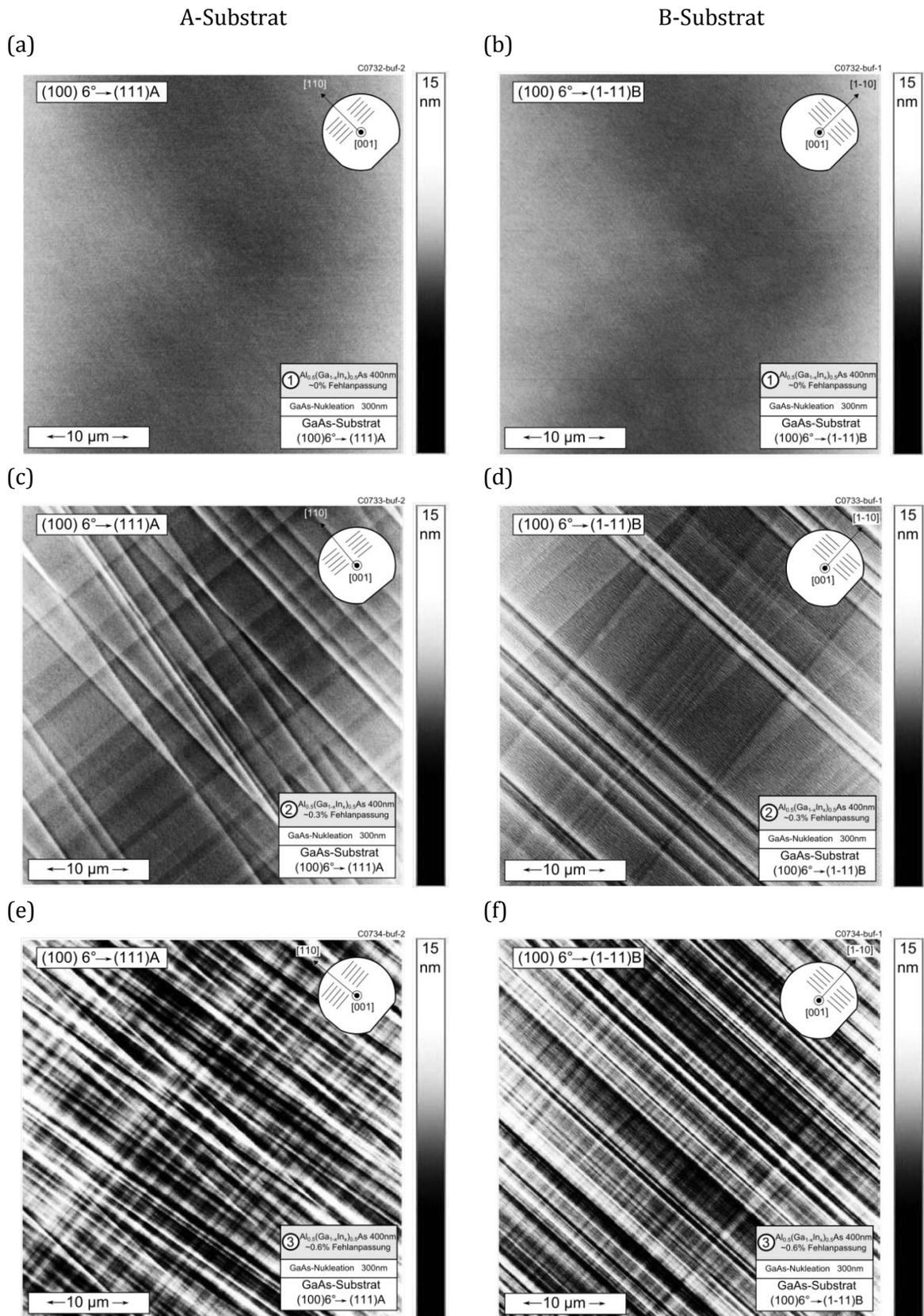


Abbildung 5.25: AFM-Aufnahmen von $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Schichten mit unterschiedlicher Fehlanpassung (0.1 %, 0.4 % und 0.6 %) gewachsen auf A-Substraten ((a), (c), (e)) und B-Substraten ((b), (d), (f)). In allen Abbildungen sind die Kristallrichtungen sowie der Verlauf der Stufenkanten rechts oben dargestellt (Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

In Abbildung 5.25 sind AFM-Aufnahmen der Oberflächen aller sechs $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Schichten auf A- bzw. B-Substrat dargestellt. Bei den Proben mit 0.1 % Fehlanpassung sind keine Unterschiede zwischen den beiden Oberflächenorientierungen erkennbar, die Oberfläche erscheint in beiden Fällen sehr glatt, was auch durch mittels AFM berechneten Rauigkeitsparameter bestätigt wird (siehe Abbildung 5.26(a)). Ein dem Verlauf der Fehlanpassungsversetzungen folgendes Kreuzmuster zeigt sich erst bei den Proben mit 0.4 % und 0.6 % Fehlanpassung, wobei die Stärke des Kreuzmusters mit der Fehlanpassung zunimmt. Dies ist auch in den ansteigenden Rauigkeitsparametern RMS und R_{max} erkennbar. Der stärker ausgeprägte Teil des Kreuzmusters hat die Vorzugsrichtung [110], verläuft also auf A-Substraten senkrecht zu den Stufenkanten und auf B-Substraten parallel dazu.

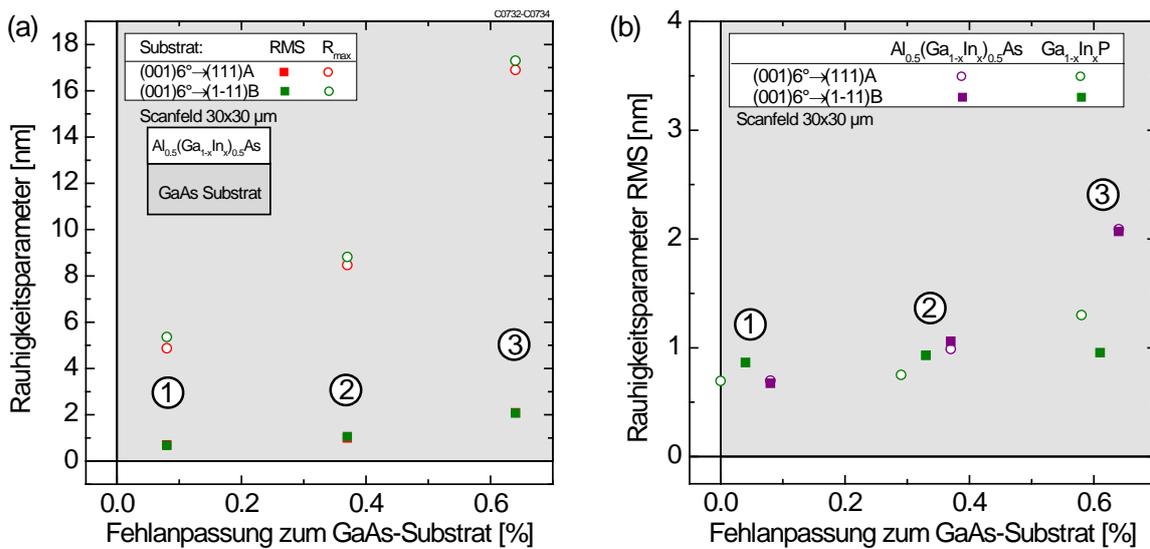


Abbildung 5.26: (a) Mittels AFM berechnete Rauigkeitsparameter RMS und R_{max} von $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Schichten mit kleiner Fehlanpassung gewachsen auf A- und B-Substraten. (b) Vergleich der RMS-Rauhigkeit von $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Schichten (lila) mit $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Schichten (grün, siehe Kapitel 5.2.1). Die AFM-Scanfeldgröße beträgt $30 \times 30 \mu\text{m}$ (AFM-Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Die RMS-Rauhigkeit der $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Einzelschichten wird in Abbildung 5.26(b) mit den Einzelschichten aus $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ verglichen (siehe Kapitel 5.2.1). Für die Schichten mit 0.1 % und 0.4 % Fehlanpassung zeigen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Materialien. Bei einer Fehlanpassung von 0.6 % sind die $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Einzelschichten deutlich rauher als die $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Schichten, da das Kreuzmuster stärker ausgeprägt ist.

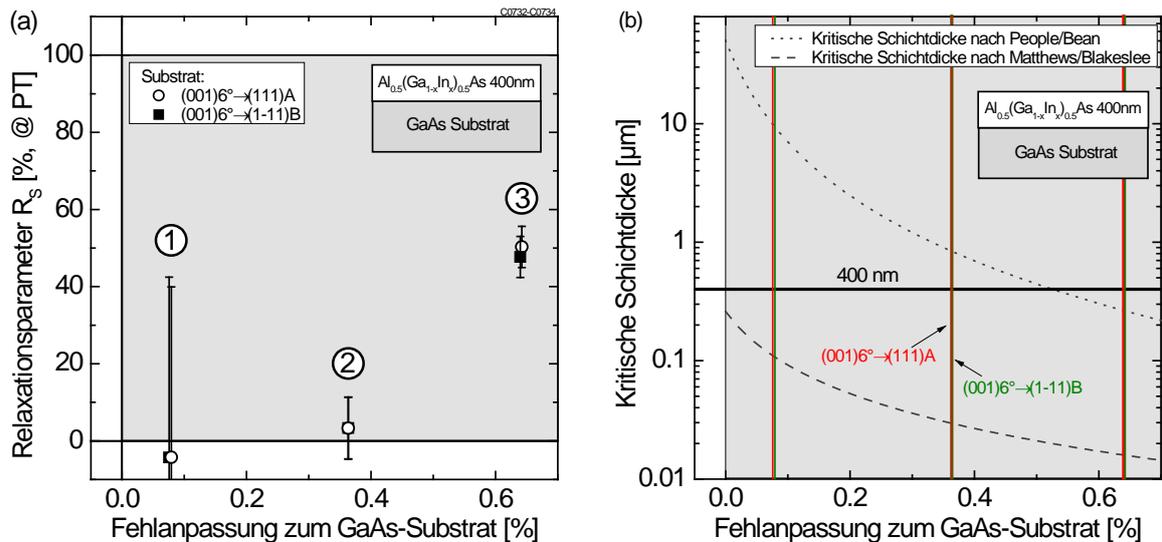


Abbildung 5.27: (a) Mittlerer Relaxationsparameter R_s der $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Schichten bezüglich des GaAs-Substrats. Die Schichten wurden auf A-Substraten (leere Kreise) und B-Substraten (gefüllte Quadrate) gewachsen. (b) Kritische Schichtdicke nach People/Bean (gepunktete Linie) und nach Matthews/Blakeslee (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von der Fehlanpassung zum GaAs-Substrat. Die Dicke der betrachteten $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Schichten (400 nm) ist mit einer durchgezogenen horizontalen Linie markiert. Die Fehlanpassung der Proben auf A-Substraten (rote senkrechte Linien) und auf B-Substrat (grüne senkrechte Linien) ist eingezeichnet.

Die Betrachtung der Rauigkeitsparameter zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Wachstum von $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Schichten auf A- und B-Substraten. Dieses Verhalten spiegelt sich auch im mittleren Relaxationsparameter R_s wieder (siehe Abbildung 5.27(a)), der ebenfalls für A- und B-Substrate im Rahmen des Fehlers gleich ist. Eine signifikante Relaxation wird hier erst für die Schicht mit 0.6 % Fehlanpassung gemessen, allerdings deutet das Kreuzmuster der Schichten mit 0.4 % Fehlanpassung darauf hin, dass auch hier schon der Relaxationsprozess eingesetzt hat. Vergleicht man diese Daten mit den durch Matthews/Blakeslee [37] bzw. People/Bean [38] berechneten kritischen Schichtdicken zeigt sich, dass beide Modelle das hier beobachtete Verhalten nicht richtig beschreiben. Nach Matthews/Blakeslee überschreiten alle untersuchten Schichtstrukturen mit 400 nm Dicke die kritische Schichtdicke, nach People/Bean ist dies nur für die Schicht mit 0.6 % Fehlanpassung der Fall. Wie schon in Kapitel 2.2 diskutiert, ist es möglich, dass das Modell von Matthews/Blakeslee zwar gültig ist, experimentell hier aber eine kleine Überschreitung der kritischen Schichtdicke nicht nachgewiesen werden kann, da die entstehenden Fehlanpassungssegmente zu klein bzw. die Messunsicherheiten bei der hochauflösenden Röntgenbeugung zu hoch sind. Wie aus Abbildung 5.27(a) ersichtlich, ist insbesondere bei Messungen von Schichten mit einer Fehlanpassung nahe Null der Fehler sehr groß, was auf das große Verhältnis von (immer gleich großem) Ablesefehler zu Substrat- und Schichtpeakabstand bei der Bestimmung der Peakpositionen aus RSM-Messungen zurückzuführen ist.

In Abbildung 5.28(a) sind die Relaxationswerte der $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Schichten mit den Werten der $Ga_{1-x}In_xP$ -Schichten (siehe Kapitel 5.2.1) aufgetragen. Aus den vorhandenen Proben lässt sich kein Unterschied beim Einsetzen der Relaxation erkennen, beide Materialien zeigen erst bei einer Fehlanpassung von etwa 0.6 % eine signifikante Relaxation. Aus dem Vergleich der kritischen Schichtdicken der Materialien (siehe Abbildung 5.28(b))

lässt sich ableiten, dass die Relaxation für $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ früher einsetzen sollte, da die kritische Schichtdicke nach beiden Modellen für $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ immer kleiner ist als die für $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$. Hierbei muss beachtet werden, dass bei der Berechnung der kritischen Schichtdicken nur elastische Konstanten als Materialparameter eingehen, obwohl es sich bei der Relaxation um ein plastisches Materialverhalten handelt. Die Betrachtung der kritischen Schichtdicken wird aber durch die Härtemessungen der Materialien (siehe Kapitel 4.3) bestätigt, die ergeben haben, dass $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ bei gleicher Fehlanpassung zum GaAs-Substrat immer weicher ist als $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$. Der Unterschied in der Materialhärte kann die Ursache für die stärkere Relaxation der $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Schichten (bei einer Fehlanpassung von 0.6 %) im Vergleich zu den $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Schichten erklären, da bei einem weicheren Material die Versetzungen besser gleiten können.

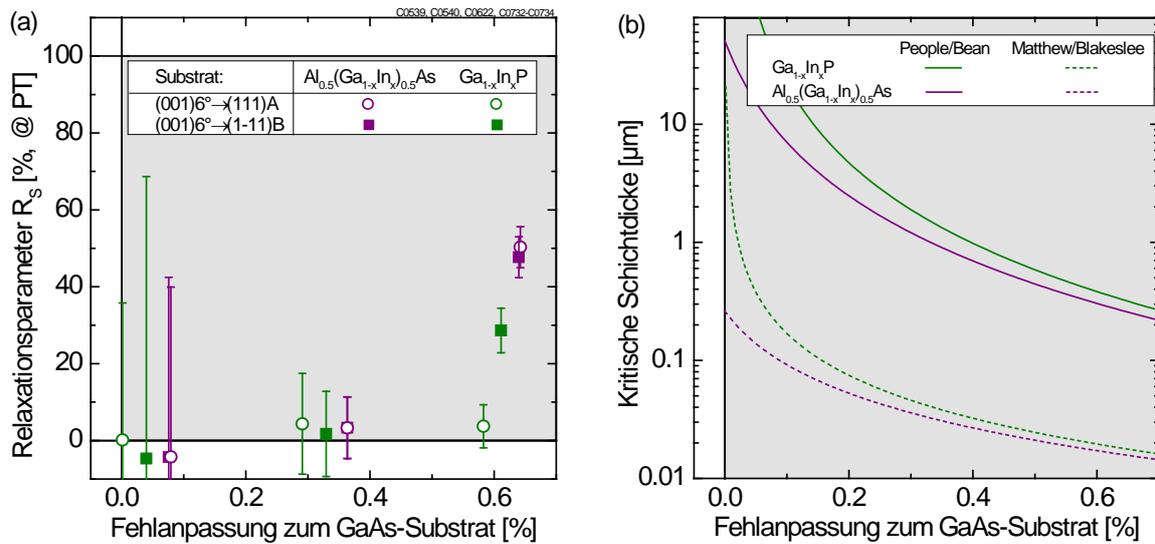


Abbildung 5.28: (a) Mittlerer Relaxationsparameter R_s der $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Schichten (lila) und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Schichten (grün, siehe Kapitel 5.2.1) bezüglich des GaAs-Substrats. Die Schichten wurden auf A-Substraten (leere Kreise) und B-Substraten (gefüllte Quadrate) gewachsen. (b) Kritische Schichtdicke nach People/Bean (gepunktete Linie) und nach Matthew/Blakeslee (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von der Fehlanpassung zum GaAs-Substrat für $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ (lila) und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ (grün).

Eine Betrachtung der richtungsabhängigen Relaxation der $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Schichten auf unterschiedlichen Wachstumssubstraten zeigt einen Unterschied zwischen den Fehlorientierungen auf (siehe Abbildung 5.29). Bei der Schicht mit 0.6 % Fehlanpassung, die eine signifikante Relaxation zeigt, weisen beiden Wachstumssubstrate eine Anisotropie der Relaxation in die beiden Richtungen [110] und [1-10] auf. Bei Wachstum auf A-Substrat ist dabei die [110]-Richtung bei der Relaxation bevorzugt, bei Wachstum auf B-Substraten ist es die [1-10]-Richtung. Die Richtungen entsprechen in beiden Fällen der Richtung senkrecht zu den Stufenkanten.

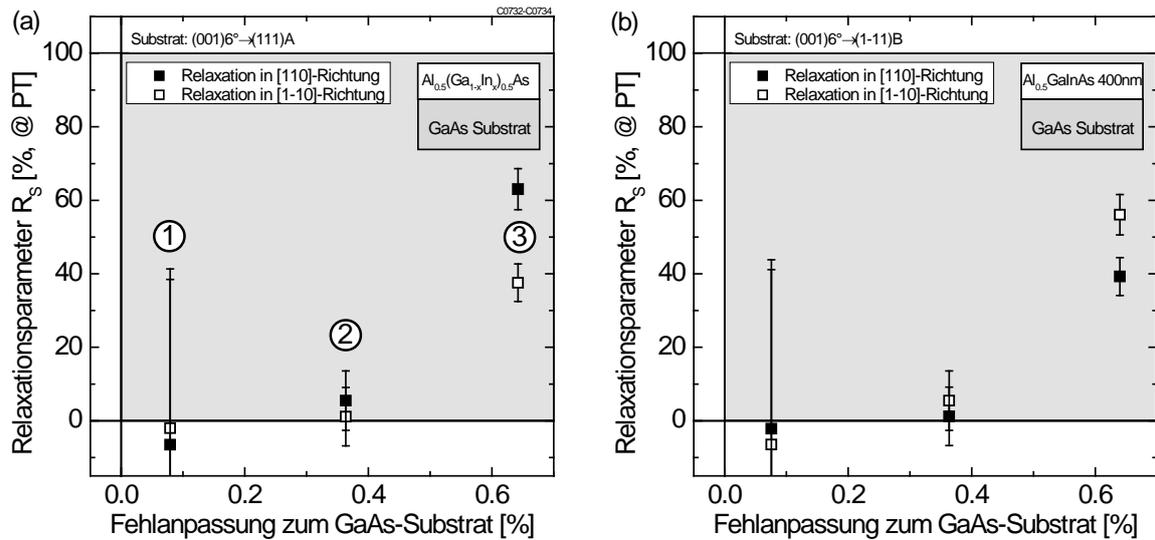


Abbildung 5.29: Relaxationsparameter R_S betrachtet in Richtung [110] (gefüllte Quadrate) und in Richtung [1-10] (leere Quadrate) für $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Schichten gewachsen auf A-Substraten (a) und B-Substraten (b).

Die Anisotropie entspricht damit dem Verhalten, dass aus dem Einfluss der Substratfehlorientierung auf die Versetzungsnukleation erwartet wird (siehe Kapitel 2.4 bzw. [50]). Dies sagt für A-Substrate eine bevorzugte Nukleation von β -Versetzungen voraus, also eine stärkere Relaxation in [110]-Richtung. Für B-Substrate wird eine bevorzugte Nukleation von und α -Versetzungen und damit eine stärkere Relaxation in [1-10]-Richtung erwartet. Dies konnte hier bestätigt werden. Daraus kann geschlossen werden kann, dass die Relaxation von $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Schichten einen nukleationslimitierten Prozess ist, da im Allgemeinen angenommen wird, dass ein Substrat-Fehlorientierung wenig Einfluss auf die Gleitgeschwindigkeit von Versetzungen hat, sondern sich hauptsächlich auf die Multiplikation von Versetzungen an Quellen wie Verunreinigungen, damit also auf die Nukleation auswirkt [124].

5.3.2 Abbruch-Pufferstrukturen

Auch von den $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Pufferstrukturen wurden Abbruch-Pufferstrukturen hergestellt, d.h. das Pufferwachstum wurde an verschiedenen Stellen im Puffer abgebrochen um die Morphologie sowie das Relaxationsverhalten zu untersuchen. Der Schichtaufbau der Abbruch-Strukturen ist in Abbildung 5.2(a)-(d) gezeigt und entspricht vom Gitterkonstantenverlauf den $Ga_{1-x}In_xP$ -Abbruch-Pufferstrukturen aus Abschnitt 5.2.2 und damit einem Gradienten von $1.3 \text{ } \mu\text{m}$. Weiterhin wurden Abbruch-Pufferstrukturen mit einem halb so großen Gradienten von $0.66 \text{ } \mu\text{m}$ hergestellt. Ihr Schichtaufbau ist in Abbildung 5.2(e)-(h) dargestellt. Mit Hilfe dieser Strukturen kann der Einfluss des Gradienten einer Pufferstruktur auf Morphologie und Relaxationsverhalten untersucht werden.

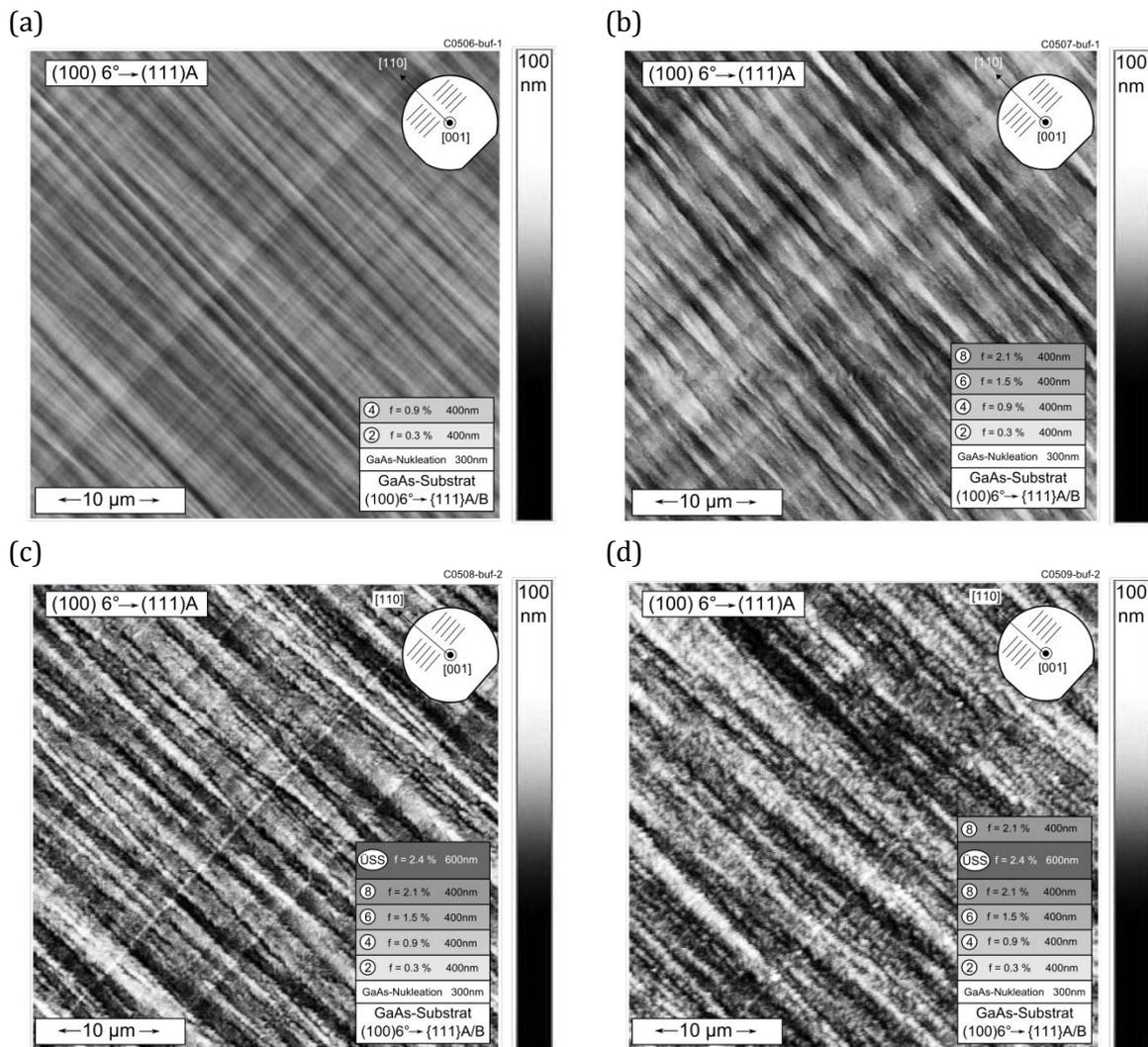


Abbildung 5.30: AFM-Aufnahmen der obersten Pufferschicht der $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Abbruch-Pufferstrukturen mit einem Gradienten von $1.3\%/ \mu\text{m}$ auf 6°A -Substraten. Das Wachstum wurde nach der Pufferschicht 4 (a), Pufferschicht 8 (b), nach der Überschussschicht (c) und nach der zur $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht gitterangepassten Schicht 8 (d) abgebrochen. In allen Abbildungen sind die Kristallrichtungen sowie der Verlauf der Stufenkanten rechts oben dargestellt (Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Die Oberflächenmorphologien der Abbruch-Pufferstrukturen mit einem Gradienten von $1.3\%/ \mu\text{m}$ gewachsen auf A- bzw. B-Substraten sind in Abbildung 5.30 bzw. in Abbildung 5.31 dargestellt. Dabei ist erkennbar, dass schon die erste Abbruch-Struktur (Wachstumsabbruch nach Schicht 4) auf beiden Substraten ein deutlich ausgeprägtes Kreuzmuster zeigt, wie aus den Ergebnissen der Einzelschichtsysteme (Abschnitt 5.3.1) zu erwarten war. Wie bei den Einzelschichtsystemen verläuft der stärker ausgeprägte Teil der Kreuzmuster-Linien auf A-Substraten senkrecht zu den Stufenkanten, wohingegen er auf den B-Substraten parallel zu den Stufenkanten verläuft. Diese Ausprägung bleibt auch für die weiteren Abbruch-Strukturen erhalten. Bei den folgenden Abbruch-Strukturen wird das Kreuzmuster auf A-Substraten im Verlauf der Pufferstruktur undeutlicher, auf B-Substraten zeigen sich ab Schicht 8 (Abbildung 5.31(b)) zusätzliche dreiecksförmige Strukturen, die an den Kreuzmuster-Linien in $[110]$ -Richtung angelagert sind. Ab dieser Schicht ist auch die mittels AFM gemessene Rauigkeit der obersten Schicht auf den B-Substraten größer als auf den A-Substraten (siehe Abbildung 5.34(a)). Die maximale RMS-Rauigkeit bleibt aber mit etwa

10 nm deutlich unter der maximalen Rauigkeit von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Abbruch-Strukturen, die auf A-Substraten bei etwa 15 nm lag.

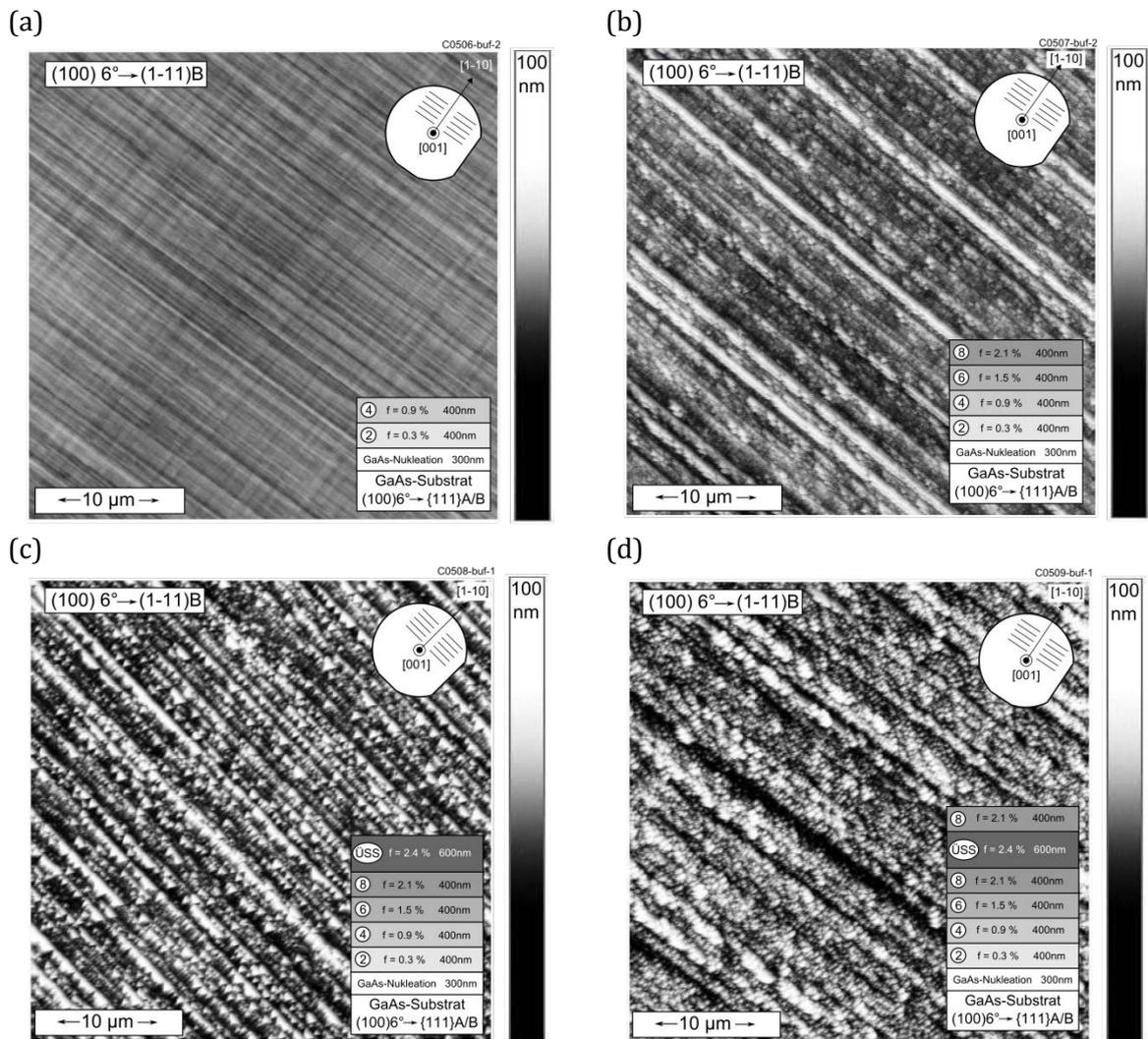


Abbildung 5.31: AFM-Aufnahmen der obersten Pufferschicht der $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Abbruch-Pufferstrukturen mit einem Gradienten von $1.3\%/\mu\text{m}$ auf 6°B -Substraten. Das Wachstum wurde nach der Pufferschicht 4 (a), Pufferschicht 8 (b), nach der Überschussschicht (c) und nach der zur $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht gitterangepassten Schicht 8 (d) abgebrochen. In allen Abbildungen sind die Kristallrichtungen sowie der Verlauf der Stufenkanten rechts oben dargestellt (Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Die Oberflächenmorphologie der Abbruch-Pufferstrukturen mit einem Gradienten von $0.66\%/\mu\text{m}$ gewachsen auf A- bzw. B-Substraten sind in Abbildung 5.32 bzw. in Abbildung 5.33 dargestellt. Im Vergleich zu den Strukturen mit einem Gradienten von $1.3\%/\mu\text{m}$ ist hier bei allen Strukturen das Kreuzmuster deutlich schwächer ausgeprägt, was durch die geringere Anzahl an Fehlanpassungsversetzungen aufgrund der kleineren Fehlanpassung erklärbar ist. Die Richtung der stärkeren Ausprägung des Kreuzmusters ist aber analog und verläuft wieder in $[1-10]$ -Richtung, also senkrecht zu den Stufenkanten (A-Substrate) bzw. parallel zu den Stufenkanten (B-Substrate). Beim Wachstum auf A-Substraten zeigen sich zusätzlich ab Schicht 5 Löcher bzw. längliche Vertiefungen auf der Oberfläche. Diese Strukturen können möglicherweise mit so genannten „pile-ups“ von Fadenversetzungen in Zusammenhang gebracht werden, die lokal die Wachstumsrate erniedrigen (siehe Kapitel

2.3). Um diesen Zusammenhang zu bestätigen, wären weitere Untersuchungen, beispielsweise mit Kathodolumineszenz (siehe Kapitel 3.4.2) erforderlich.

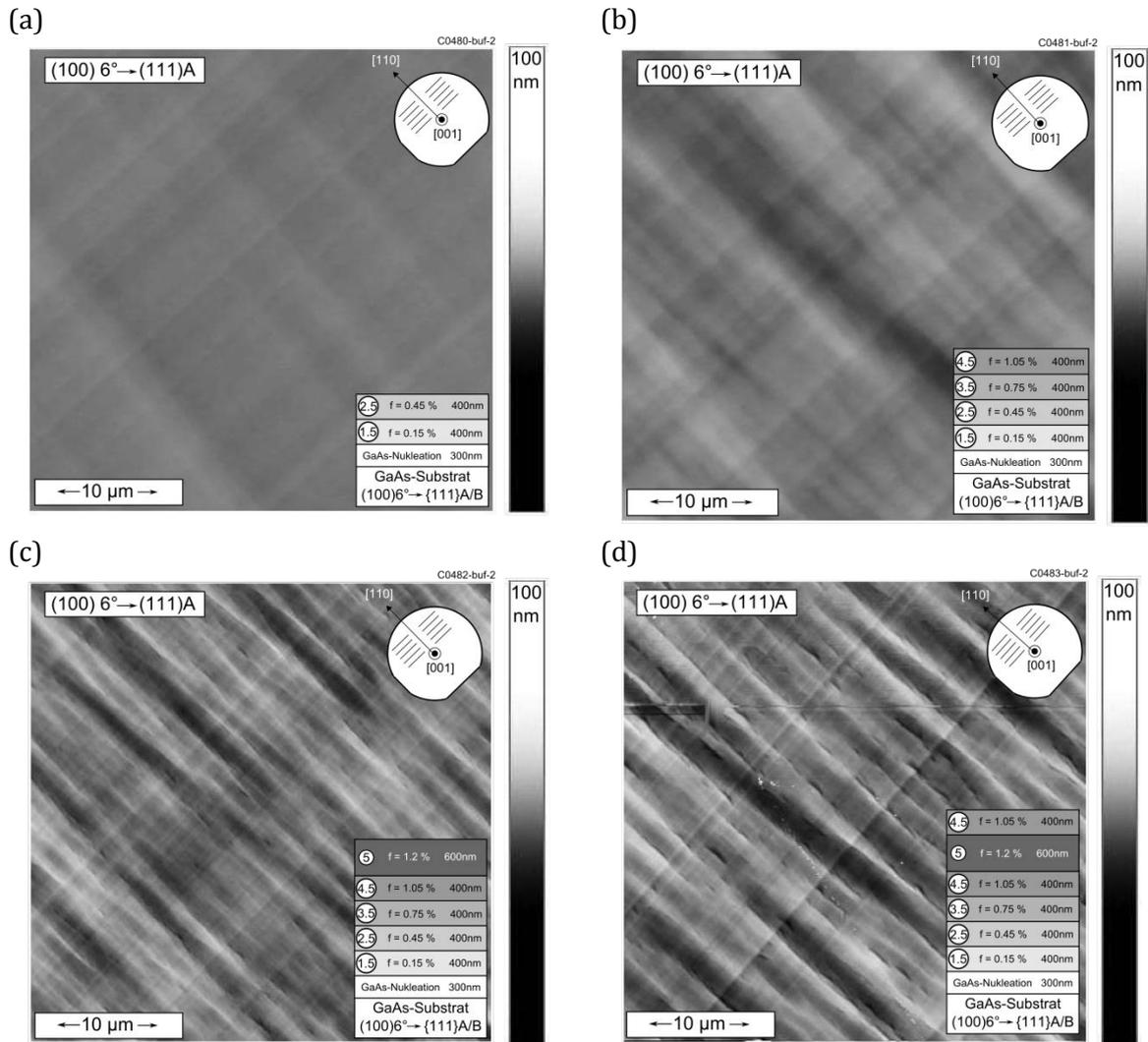


Abbildung 5.32: AFM-Aufnahmen der obersten Pufferschicht der $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Abbruch-Pufferstrukturen mit einem Gradienten von $0.66 \text{ \%}/\mu\text{m}$ auf $6^\circ A$ -Substraten. Das Wachstum wurde nach der Pufferschicht 2.5 (a), Pufferschicht 4.5 (b), Pufferschicht 5 (c) und nach Schicht 4.5 (d) abgebrochen. In allen Abbildungen sind die Kristallrichtungen sowie der Verlauf der Stufenkanten rechts oben dargestellt (Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Auf B-Substraten zeigt sich hingegen ab Schicht 5 eher ein lokales Inselwachstum parallel zu den Kreuzmuster-Linien. Diese sind nur auf Teilen des Wafers zu finden und verschwinden beim Wachstum der nächsten Schicht größtenteils wieder. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der mittels AFM gemessenen RMS-Rauigkeit wieder (siehe Abbildung 5.34(b)), die in Schicht 5 für B-Substrate stark ansteigt, mit der folgenden Schicht 4.5 aber wieder zurückgeht.

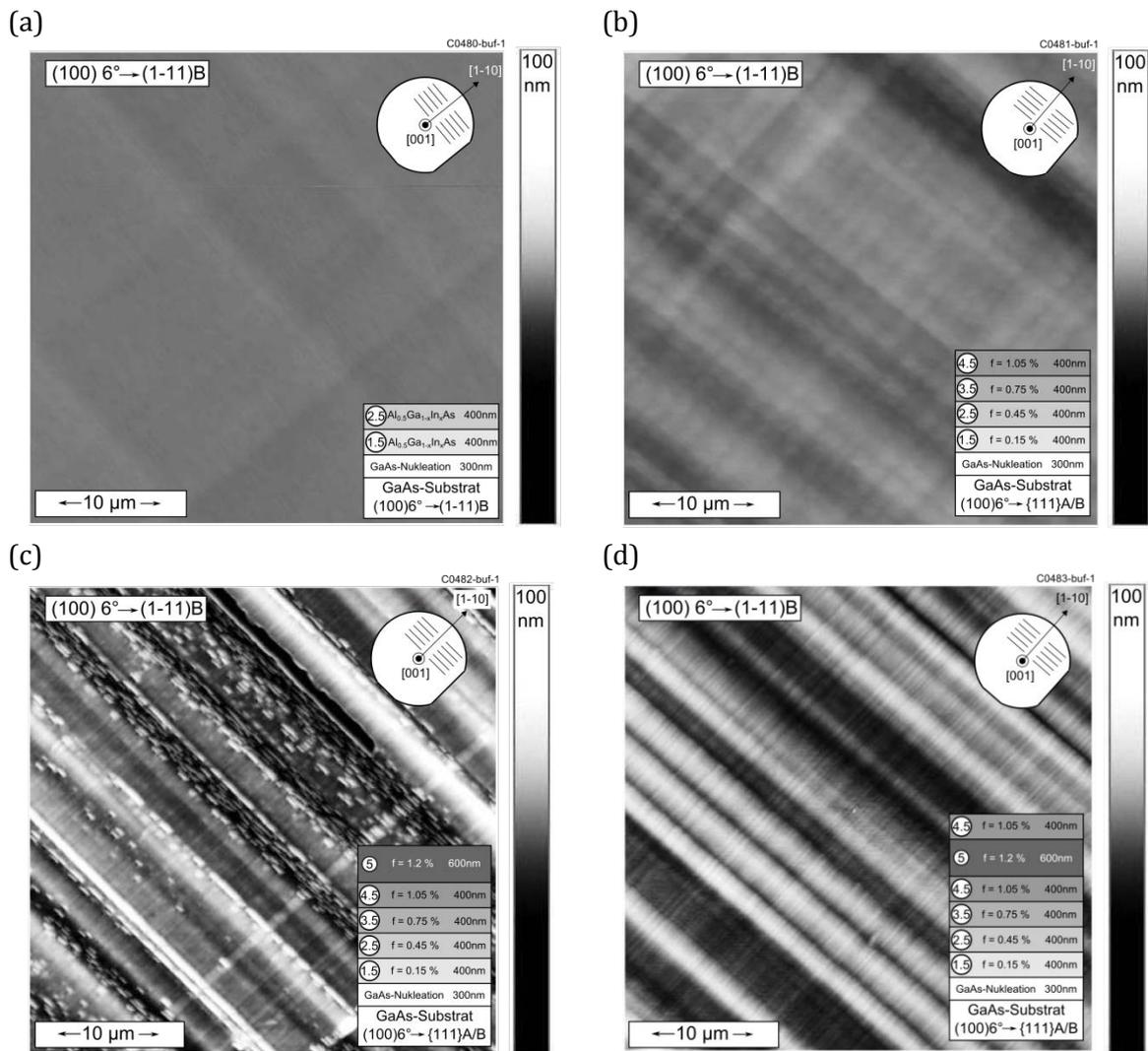


Abbildung 5.33: AFM-Aufnahmen der obersten Pufferschicht der $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Abbruch-Pufferstrukturen mit einem Gradienten von $0.66\%/μm$ auf $6^\circ B$ -Substraten. Das Wachstum wurde nach der Pufferschicht 2.5 (a), Pufferschicht 4.5 (b), Pufferschicht 5 (c) und nach Schicht 4.5 (d) abgebrochen. In allen Abbildungen sind die Kristallrichtungen sowie der Verlauf der Stufenkanten rechts oben dargestellt (Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Der Vergleich des Verlaufs der RMS-Rauigkeit in Abhängigkeit vom Puffergradienten ($1.3\%/μm$ gegenüber $0.66\%/μm$) und Wachstumssubstrat in Abbildung 5.34 zeigt, dass bei einem Gradienten von $1.3\%/μm$ der Einfluss des Wachstumssubstrats relativ gering ist. Die Rauigkeit bei Verwendung von B-Substraten ist zwar ab Schicht 8 größer als die beim Wachstum auf A-Substraten, allerdings beträgt der Unterschied nur etwa 2 nm. Bei Wachstum einer Pufferstruktur mit einem Gradienten von $0.66\%/μm$ spielt das Wachstumssubstrat eine deutlich größere Rolle. Hier zeigt sich insbesondere in der Überschussschicht (hier: Schicht 5) ein deutlicher Unterschied in der RMS-Rauigkeit von mehr als 5 nm. Dieser Unterschied sinkt zwar nach der nachfolgenden Schicht 4.5 wieder etwas, bleibt aber insgesamt größer als beim Wachstum einer Pufferstruktur mit einem Gradienten von $1.3\%/μm$. Auf B-Substraten ist damit die Rauigkeit eher auf die Anzahl der Grenzflächen als auf den Puffergradienten sensitiv, da die Rauigkeit am Ende beider Pufferstrukturen ähnlich hoch ist. Auf A-Substraten hingegen ist die Rauigkeit bei

Verwendung eines flacheren Gradienten deutlich geringer, hier hängt die Rauigkeit also im Wesentlichen von der Fehlanpassung der Schicht ab.

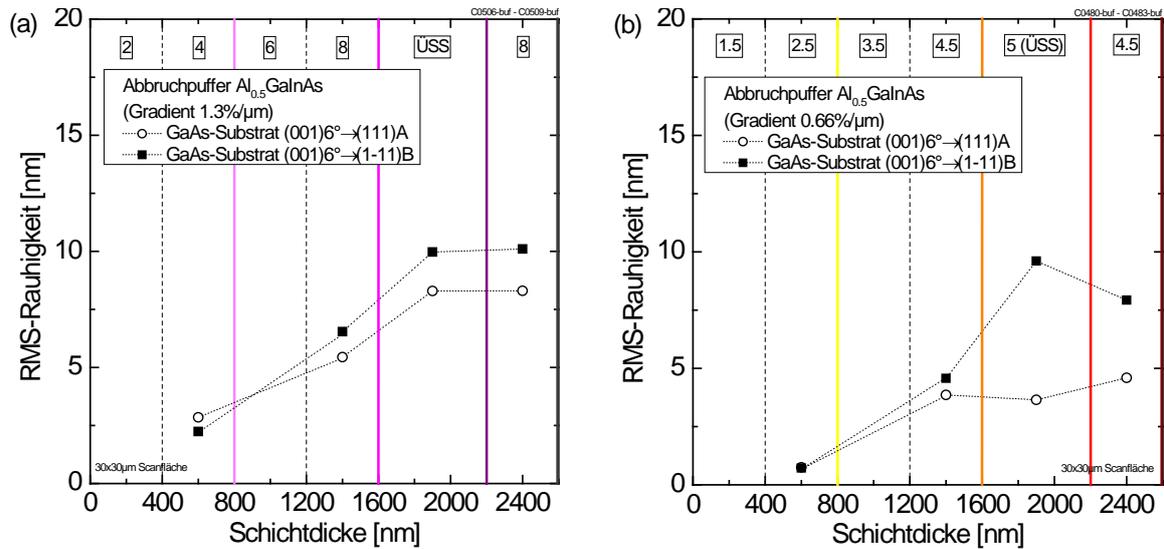


Abbildung 5.34: Entwicklung der mittels AFM gemessenen RMS-Rauigkeit von $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Abbruchpufferstrukturen gewachsen auf A- und B-Substraten (leere Kreise bzw. gefüllte Quadrate) über die Schichtdicke des Puffers. Die Positionen des Wachstumsabbruchs sind durch farbige senkrechte Linien gekennzeichnet. Der Puffer wurde mit einem Gradienten von $1.3\%/µm$ (a) und einem Gradienten von $0.66\%/µm$ (b) gewachsen (AFM-Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Neben dem Verlauf der Oberflächenmorphologie wurde mit Hilfe der Abbruch-Pufferstrukturen auch das Relaxationsverhalten beim Wachstum von $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Pufferstrukturen untersucht. Die mittlere elastische in-plane Verzerrung für das Wachstum von Pufferstrukturen mit einem Gradienten von $1.3\%/µm$ auf A- und B-Substraten sind in Abbildung 5.35(a) und (b) gezeigt, für einen Gradienten von $0.66\%/µm$ ist die Verzerrung in Abbildung 5.35(c) und (d) dargestellt. Hierbei zeigt sich für beide Gradienten, dass die elastische Verspannung der Pufferschichten im Verlauf des Puffers zunimmt und immer in der jeweils obersten Schicht am höchsten ist (mit Ausnahme von Schicht 8 bzw. Schicht 4.5 bei der letzten Abbruchstruktur). Das Wachstum von weiteren Schichten auf diese jeweils letzte Schicht führt wie erwartet zu einer Verringerung der elastischen Verzerrung, da diese durch die zusätzliche Zugspannung der nun darüber liegenden Schicht relaxiert. Diese Relaxation ist bei einem Gradienten von $1.3\%/µm$ allerdings nie vollständig, da immer eine elastische Restverzerrung von mindestens -1000 ppm zurückbleibt. Auch die oberste Schicht 8 der vollständigen Pufferstruktur bleibt verspannt, was auf eine fehlende Anpassung der Überschussschicht zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 5.3.3). Der Einfluss des Wachstumssubstrats zeigt sich erst ab Schicht 8, ab dieser Schicht ist die elastische Restverzerrung der Schichten auf A-Substraten immer geringer als auf B-Substraten. Hierfür ist vermutlich größtenteils die Oberflächenrauigkeit der Schichten verantwortlich, die sich ebenfalls ab Schicht 8 auf B-Substraten deutlich verstärkt. Eine erhöhte Rauigkeit kann dann zu einer Verschlechterung des Relaxationsverhaltens führen (siehe Kapitel 2.3). Bei den Pufferstrukturen mit einem Gradienten von $0.66\%/µm$ spielt das Wachstumssubstrat schon bei den ersten Schichten eine Rolle. Bei Wachstum auf A-Substraten verändert sich nur die Verzerrung der jeweils direkt unter der zusätzlichen Schicht liegenden Pufferschicht, bei Wachstum auf B-Substraten reicht der Einfluss von zusätzlichen Schichten weiter in den

darunter gewachsenen Puffer hinein. Eine mögliche Ursache hierfür kann ein weitgehend ungehindertes Versetzungsgleiten in den unteren Pufferschichten sein, das beim Wachstum auf A-Substraten durch den vermuteten „pile-up“ von Fadenversetzungen schwächer ist. Dieser Unterschied tritt dann beim Wachstum von Puffern mit einem höheren Gradienten von $1.3\%/μ\text{m}$ gar nicht erst auf, da hier die Fadenversetzungsdichten wahrscheinlich insgesamt höher sind.

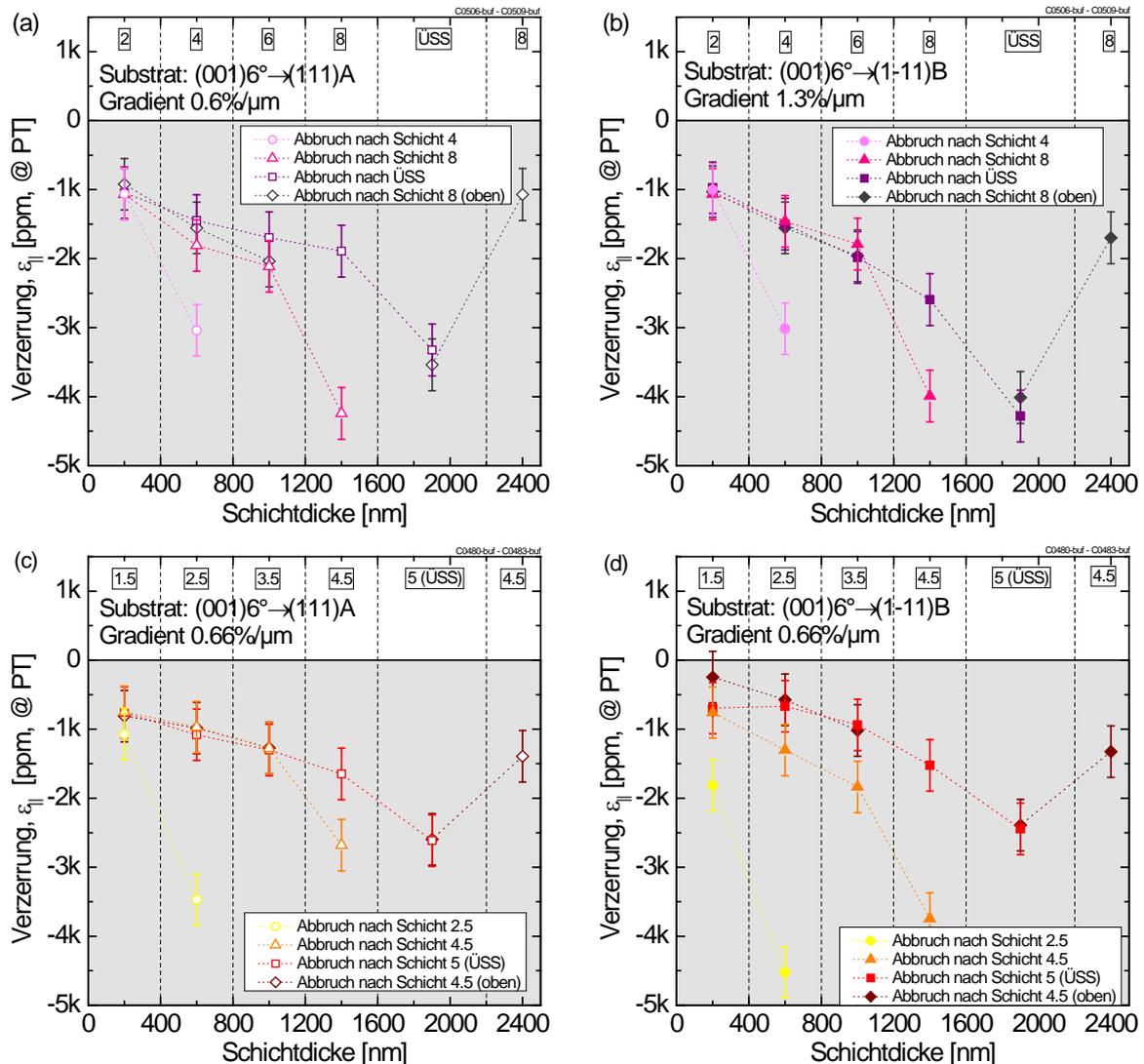


Abbildung 5.35: Mittlere elastische in-plane Verzerrung $\varepsilon_{||}$ bei Prozess Temperatur $T_G = 600\text{ °C}$ der einzelnen Pufferschichten bei abgebrochenen $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Pufferstrukturen. Die Pufferstrukturen wurden auf A-Substraten bei einem Gradienten von $1.3\%/μ\text{m}$ (a), B-Substraten bei einem Gradienten von $1.3\%/μ\text{m}$ (b), A-Substraten bei einem Gradienten von $0.66\%/μ\text{m}$ (c) und B-Substraten bei einem Gradienten von $0.66\%/μ\text{m}$ (d) gewachsen.

Die Betrachtung von elastischen Restverzerrungen liefert keine Aufschluss über den Relaxationszustand der Pufferschichten, da die Verzerrungen immer im Bezug zu maximal möglichen Verzerrungen bei vollständig pseudomorphem Wachstum gesetzt werden müssen. Hierfür ist der in Kapitel 3.5 eingeführte Relaxationsparameter in Bezug auf die vorhergehende Schicht R^* sinnvoller. Dieser Relaxationsparameter ist in Abbildung 5.36(a) und (b) für Abbruch-Pufferstrukturen auf A- und B-Substraten mit einem Gradienten von $1.3\%/μ\text{m}$ gezeigt. Hierbei zeigt sich, dass die jeweils letzte Pufferschicht schon teilweise

relaxiert ist. Dieses Verhalten zeigt, dass die kritische Schichtdicke der einzelnen Pufferschichten überschritten wurde, so dass die Schichten schon beim Wachstum relaxieren. Dies bestätigt die Ergebnisse aus Abschnitt 5.3.1, die für eine Fehlanpassung von 0.4 % bei einer Schichtdicke von 400 nm (entspricht den hier untersuchten Pufferstufen) bereits ein deutlich sichtbares Kreuzmuster gezeigt haben. Ein Aufwachsen von weiteren Schichten erhöht die Relaxation der darunter liegenden Schicht auf etwa 70-80 %, eine vollständige Relaxation der Schichten findet aber nicht statt.

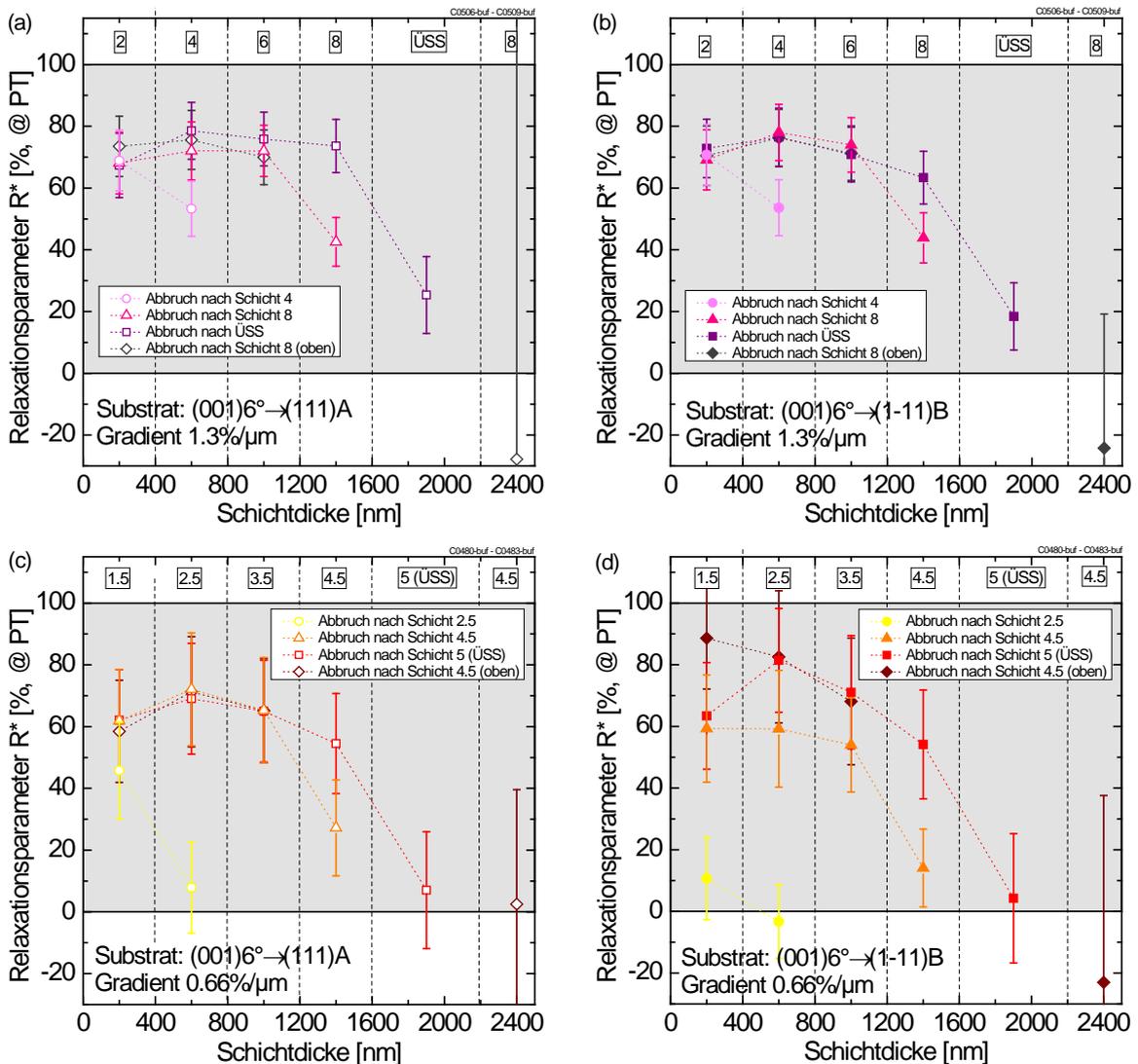


Abbildung 5.36: Mittlerer Relaxationsparameter in Bezug auf die vorhergehende Schicht R^* bei Prozesstemperatur $T_G = 600^\circ\text{C}$ der einzelnen Pufferschichten bei abgebrochenen $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Pufferstrukturen. Die Pufferstrukturen wurden auf A-Substraten bei einem Gradienten von $1.3\ \%/ \mu\text{m}$ (a), B-Substraten bei einem Gradienten von $1.3\ \%/ \mu\text{m}$ (b), A-Substraten bei einem Gradienten von $0.66\ \%/ \mu\text{m}$ (c) und B-Substraten bei einem Gradienten von $0.66\ \%/ \mu\text{m}$ (d) gewachsen.

Die entsprechenden Werte von R^* für die Abbruch-Pufferstrukturen mit einem Gradienten von $0.66\ \%/ \mu\text{m}$ auf A- und B-Substraten sind in Abbildung 5.36(c) und (d) gezeigt. Hier ist die Relaxation der obersten Schicht in Bezug auf die vorhergehende Schicht fast Null. Die kritische Schichtdicke wurde also beim Wachstum einer einzelnen Schicht nicht überschritten, was sich durch den deutlich kleineren Puffergradienten von $0.66\ \%/ \mu\text{m}$ erklären lässt. Auch bei diesem Gradienten relaxieren die Pufferschichten nicht vollständig,

wobei der Unterschied zwischen den Wachstumssubstraten in der „Reichweite“ der Relaxation durch das Aufwachsen weiterer Schichten (der schon bei der elastischen in-plane Verzerrung beobachtet wurde) noch einmal deutlich wird.

Insgesamt ergibt die Betrachtung der Abbruch-Pufferstrukturen aus $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ nur eine schwache Präferenz für A-Substrate gegenüber B-Substraten durch die Betrachtung der Morphologie. Der Unterschied in der Morphologie ist allerdings deutlich schwächer als bei $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Abbruch-Pufferstrukturen (vergleiche Abschnitt 5.2.2). Die Relaxation ist bei $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Abbruch-Pufferstrukturen auf A-Substraten etwas besser als auf B-Substraten. Der Vergleich der Wachstumssubstrate mit Hilfe von Kathodolumineszenz (siehe Abschnitt 5.4) wird zeigen, dass die bessere Morphologie und Relaxation der A-Substrate auch zu niedrigeren Fadenversetzungsdichten führt.

5.3.3 Optimierung der Relaxation durch die Überschussschicht

Die Überschussschicht einer Pufferstruktur muss so gewählt werden, dass die Zielschicht 100 % relaxiert ist. Analog zu den Untersuchungen an $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen wurde auch bei $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Pufferstrukturen die Überschussschicht variiert, um diese optimale Relaxation der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht zu erreichen. Hierzu wurde die Überschussschicht in der Mitte geteilt und in der zweiten Hälfte mit einem nochmals um ca. 4 % erhöhten In-Gehalt gewachsen. Die Differenz im In-Gehalt entspricht also dem Unterschied zwischen zwei Pufferschichten bei einem Gradienten von 1.3 %/ μm . Diese Art der Variation hat zwei Vorteile: zum einen bleibt die Gesamtdicke der Pufferstruktur konstant, was die Vergleichbarkeit mit anderen Proben erhöht, zum anderen wird mit einer Schichtdicke von 300 nm sichergestellt, dass die kritische Schichtdicke in den Überschussschichten nicht überschritten wird.

$\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$	400nm
⑧ f = 2.1 %	400nm
ÜSS2 f = 2.7 %	300nm
ÜSS1 f = 2.4 %	300nm
⑧ f = 2.1 %	400nm
⑥ f = 1.5 %	400nm
④ f = 0.9 %	400nm
② f = 0.3 %	400nm
GaAs-Nukleation	300nm
GaAs-Substrat (001) $6^\circ \rightarrow$ {111}A/B	

Abbildung 5.37: Schematischer Aufbau der gestuften $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Pufferstrukturen mit zweilagiger Überschussschicht. Auf GaAs-Substraten mit unterschiedlicher Fehlorientierung wurden 4 Stufen mit ansteigendem In-Gehalt gewachsen (2-8), gefolgt von zwei Überschussschichten (ÜSS 1,2) und einer zur $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht gitterangepassten Schicht 8. Das Al/(Ga+In)-Verhältnis wurde in allen Pufferschichten konstant bei 50 % gehalten.

Die mittlere elastische in-plane Verzerrung der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht bei Prozesstemperatur sowie der Relaxationsparameter R_S sind in Abbildung 5.38 dargestellt. Es zeigt sich, dass die zweilagige Überschussschicht den gewünschten Effekt der besseren Relaxation erzielt hat. Die elastische Verzerrung der Zielschicht sinkt auf beiden

Wachstumssubstraten um etwa 1000 ppm, was einer Verbesserung des Relaxationsparameters R_s von etwa 90 % auf über 96 % entspricht. Um eine Relaxation von 100 % zu erreichen, ist der Einsatz einer dritten Überschussschicht mit ähnlicher Dicke und Sprunghöhe denkbar.

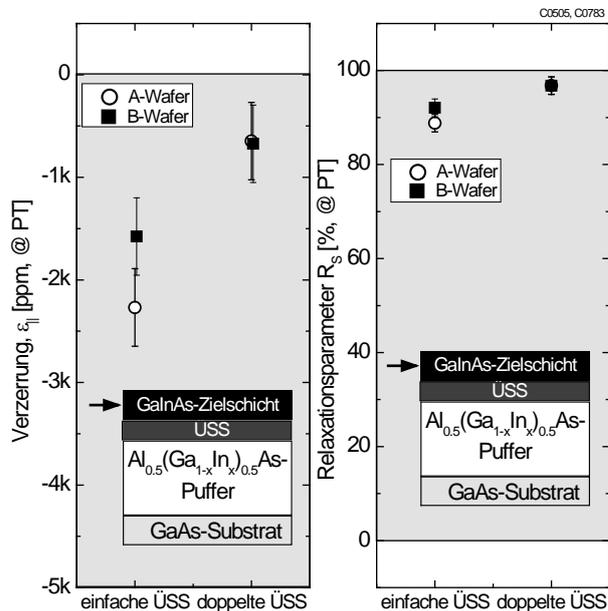


Abbildung 5.38: Mittlere elastische in-plane Verzerrung $\epsilon_{||}$ bei Prozesstemperatur $T_G = 600^\circ\text{C}$ der $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Zielschicht in Abhängigkeit vom Design der Überschussschicht des darunter gewachsenen Puffers für Wachstum auf A- und B-Substraten (links). Mittlerer Relaxationsparameter R_s der $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Zielschicht bei Prozesstemperatur $T_G = 600^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Design der Überschussschicht des darunter gewachsenen Puffers für Wachstum auf A- und B-Substraten (rechts). Die $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Pufferstrukturen wurden auf $(001)6^\circ \rightarrow (111)A$ -Substraten (offene Kreise) und $(001)6^\circ \rightarrow (1-11)B$ -Substraten (gefüllte Quadrate) hergestellt.

Neben der Verbesserung der Relaxation der Zielschicht ist aber auch die Oberflächenmorphologie weiterhin von großer Bedeutung, da ihr Einfluss auf die Fadenversetzungsdichte beachtet werden muss. In Abbildung 5.39 ist die Abnahme des in-situ Reflexionssignals am Ende der Pufferstruktur sowie die RMS-Rauhigkeit der $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Zielschicht für beide Überschussschicht-Varianten in Abhängigkeit vom Wachstumssubstrat dargestellt. Es zeigt sich, dass die Verwendung einer doppelten Überschussschicht bei beiden Wachstumssubstraten die Abnahme des Reflexionssignals am Ende der Pufferstruktur erhöht, wobei dieser Effekt auf B-Substraten deutlich ausgeprägter ist. Diese Verschlechterung der Morphologie setzt sich beim Aufwachsen der $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Zielschicht fort. Mögliche Ursache für diese Verschlechterung der Morphologie ist das Auftreten von Phasenseparation, das bei hohen In-Anteilen in den Pufferschichten wahrscheinlicher ist [125]. Diese Phasenseparation kann zu einer erhöhten Oberflächenrauhigkeit sowie zu stark erhöhten Fadenversetzungsdichten führen. Aus diesem Grund und aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den $Ga_{1-x}In_xP$ -Pufferstrukturen wird auf den Einsatz der doppelten ÜSS im folgenden Abschnitt 5.3.4 zu Wachstumsparametervariationen sowie bei den PL-Strukturen in Kapitel 5.4 verzichtet.

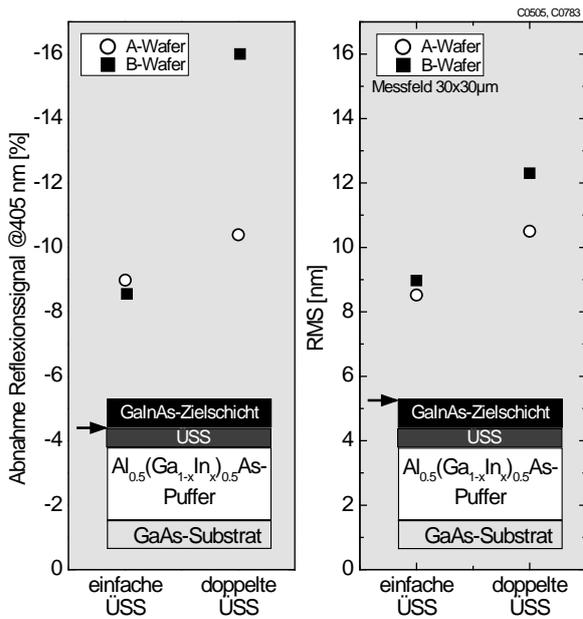


Abbildung 5.39: Abnahme des in-situ Reflexionssignals am Ende des $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Pufferwachstums in Abhängigkeit vom Design der Überschussschicht (links). Mittels AFM gemessene RMS-Rauhigkeit der $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Zielschicht in Abhängigkeit vom Design der Überschussschicht (rechts). Die $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Pufferstrukturen wurden auf $(001)6^\circ \rightarrow (111)A$ -Substraten (offene Kreise) und $(001)6^\circ \rightarrow (1-11)B$ -Substraten (gefüllte Quadrate) hergestellt (AFM-Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Das Auftreten von Phasenseparation kann mit Hilfe von TEM-Aufnahmen untersucht werden. Abbildung 5.40 zeigt Hellfeldaufnahmen die mit Hilfe des spannungs-sensitiven Reflexes (220) aufgenommen wurden. Ein Streifenkontrast parallel zur Wachstumsrichtung, also senkrecht zu den Grenzflächen ist bei allen Aufnahmen zu erkennen. Dieser Streifenkontrast weist auf eine Phasenseparation in den Pufferschichten hin. Es ist zu erkennen, dass der Streifenkontrast auf B-Substraten deutlich stärker ausgeprägt ist als auf A-Substraten. Diese verstärkte Phasenseparation kann die morphologischen Unterschiede zwischen A- und B-Substraten erklären, die schon bei den Abbruch-Pufferstrukturen (siehe Abschnitt 5.3.2) aufgetreten sind. Zudem führt die Phasenseparation zu erhöhten Fadenversetzungsdichten auf B-Substraten gegenüber A-Substraten, was in Abschnitt 5.4 mit Hilfe von PL-Strukturen gezeigt wird.

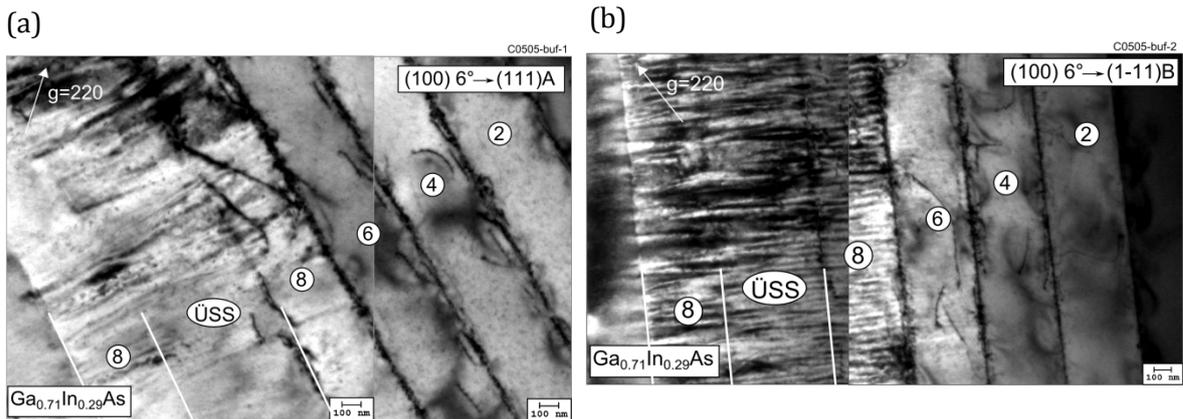


Abbildung 5.40: TEM-Aufnahmen (Hellfeld, (220)-Reflex) der $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Puffer mit einfacher Überschussschicht auf A-Substrat (a) bzw. B-Substrat (b). Der g -Vektor zeigt die Anregungsbedingung an, hier wurde ein spannungssensitiver Reflex gewählt (TEM-Messung: T. Büttner, Universität Erlangen).

Zur Charakterisierung der Pufferstrukturen mit unterschiedlichem Al-Gehalt y wurde die Oberflächenmorphologie mittels in-situ Reflexion und AFM untersucht. Die Abnahme des Reflexionssignals am Ende der Pufferstruktur in Abhängigkeit vom Al-Gehalt sowie die RMS-Rauhigkeit der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht ist in Abbildung 5.41 gezeigt. Dabei zeigt sich sowohl am Ende des Pufferwachstums (in-situ Reflexion) als auch nach der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht (AFM) eine deutliche Abhängigkeit der Morphologie von der Substrat-Fehlorientierung. Die Abnahme des in-situ-Reflexionssignals für Wachstum auf A-Substraten zeigt ein Minimum bei etwa 40 % Al-Gehalt, sowohl mehr als auch weniger Al im Puffer degradieren die Morphologie stärker. Auf B-Substraten verschlechtert sich die Morphologie mit ansteigendem Al-Gehalt, die geringste Abnahme des Reflexionssignals wurde für Pufferstrukturen ohne Aluminium beobachtet. Das Aufwachsen der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht verändert diese Beobachtungen kaum. Nur die Morphologie der Zielschicht auf Pufferstrukturen ohne Aluminium bei Verwendung von A-Substraten verschlechtert sich noch einmal deutlich, insbesondere gegenüber der Verwendung von 57 %-Al-haltigen Pufferstrukturen. Zieht man in Betracht, dass die Pufferstrukturen zur Verwendung in IMM-Zellen einen Al-Gehalt von mindestens 31 % im Festkörper aufweisen müssen, so ergibt sich ein optimaler Al-Gehalt von 40-50 % aus Sicht der Morphologie. Da der Al-Gehalt in den Pufferstrukturen nicht direkt gemessen werden kann, wurde für die weiteren Variationen der Wachstumsparameter sowie für alle Zellstrukturen (siehe Kapitel 6.3 und 6.4) ein Al-Gehalt von 50 % gewählt, um die Transparenz des Puffers in jedem Fall zu gewährleisten. Allerdings ist es möglich, bei der Weiterentwicklung von $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$ -Pufferstrukturen einen variablen Al-Gehalt zu untersuchen, der im Pufferverlauf zunimmt und somit die Transparenz der oberen Pufferschichten (mit hohem In-Gehalt und damit mit niedrigerer Bandlücke) gewährleistet. Weiterhin könnte die Transparenz der Pufferstruktur mit Hilfe von EQE-Messungen einer darauf gewachsenen $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zelle untersucht werden.

Zusätzlich zur Morphologie wurde auch die Relaxation der Pufferstrukturen mit unterschiedlichem Al-Gehalt untersucht. In Abbildung 5.42(a) und (b) ist die mittlere elastische in-plane Verzerrung $\varepsilon_{||}$ bei Prozesstemperatur $T_G = 600^\circ\text{C}$ einiger Pufferschichten für ein Wachstum auf A- bzw. B-Wafern gezeigt. Hierbei konnten nur die Daten für Pufferschichten 2, 4, 6, ÜSS und die obere Schicht 8 verglichen werden, da die untere Pufferschicht 8 wegen der ähnlichen Gitterkonstante zur oberen Schicht 8 bei geringerer Intensität meist nicht in den RSM-Messungen identifiziert werden konnte. Bei beiden Substraten ist für alle Schichten eine klare Korrelation der elastischen in-plane Verzerrung mit dem Al-Gehalt y erkennbar, wobei ein ansteigender Al-Gehalt zu ansteigenden Verzerrungen führt. Dies sorgt dafür, dass obere Schicht 8 am Ende der Pufferstruktur bei Verwendung eines $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$ -Puffers mit 0 % Al vollständig relaxiert ist und quasi keine elastische Verzerrung aufweist, wohingegen die gleiche Schicht mit 57 % Al eine elastische in-plane Verzerrung von mehr als -2000 ppm aufweist. Dieser Trend führt dazu, dass die $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht ebenfalls eine deutlich größere Verzerrung und damit geringere Relaxation aufweist, wenn sie auf Puffern mit hohem Al-Gehalt gewachsen wird. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.42(c) für die elastische in-plane Verzerrung bzw. in Abbildung 5.42(d) für den Relaxationsparameter R_S gezeigt.

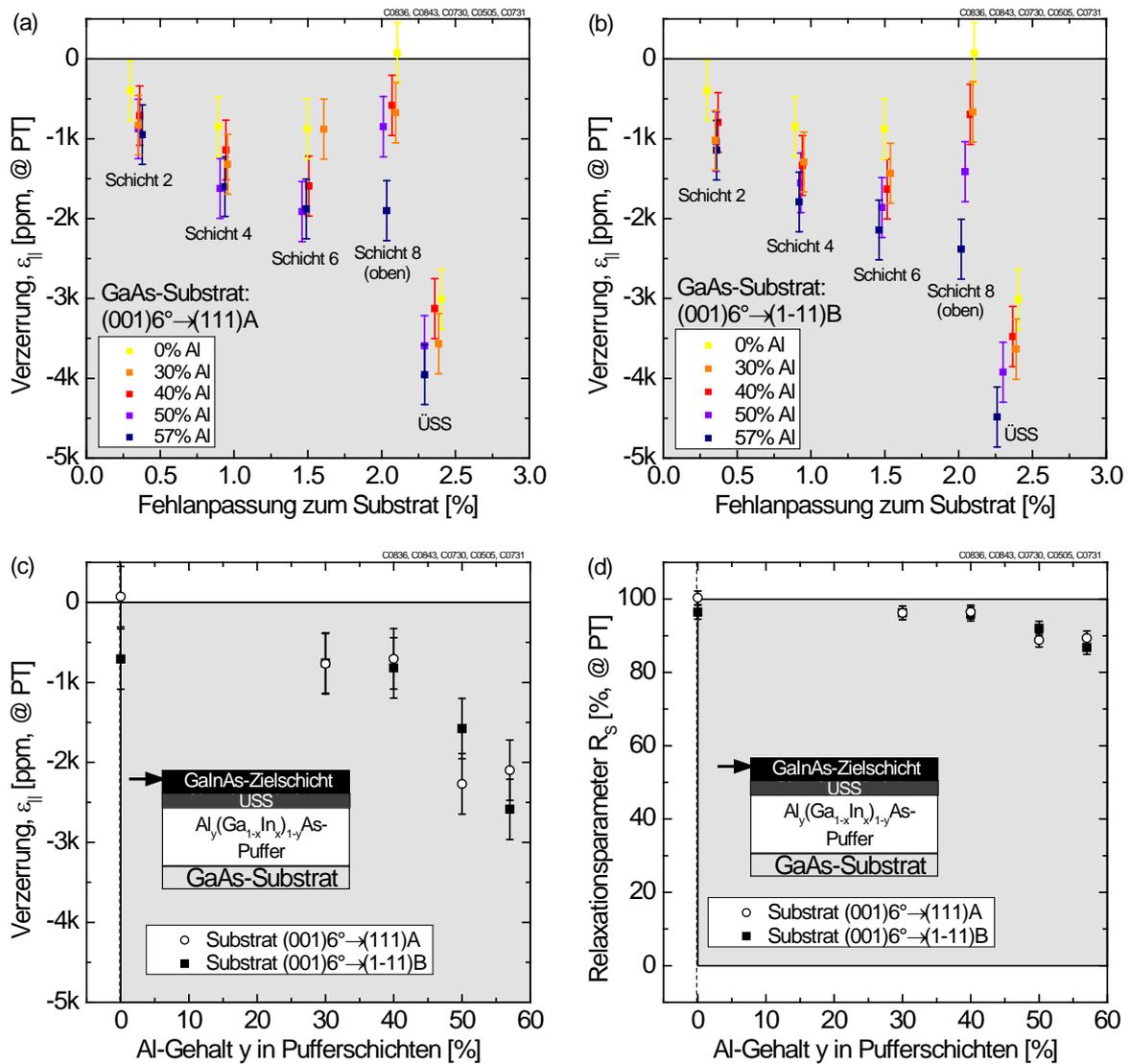


Abbildung 5.42: Mittlere elastische in-plane Verzerrung $\epsilon_{||}$ bei Prozesstemperatur $T_G = 600^\circ\text{C}$ der $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$ -Pufferschichten gewachsen auf A-Substrat (a) und B-Substrat (b) für unterschiedlichen Al-Gehalt y in den Pufferschichten. Mittlere elastische in-plane Verzerrung $\epsilon_{||}$ bei Prozesstemperatur $T_G = 600^\circ\text{C}$ der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht in Abhängigkeit vom Al-Gehalt y des darunter gewachsenen Puffers für Wachstum auf A- und B-Substraten (c). Mittlerer Relaxationsparameter R_s bei Prozesstemperatur $T_G = 600^\circ\text{C}$ der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht in Abhängigkeit vom Al-Gehalt y des darunter gewachsenen Puffers für Wachstum auf A- und B-Substraten (d).

Die starke Abhängigkeit des Relaxationsverhaltens vom Al-Gehalt y des Puffers könnte durch die plastischen Materialeigenschaften erzeugt werden, jedoch widerspricht das hier beobachtete Verhalten den Ergebnissen der Härtemessungen aus Kapitel 4. Bei den Messungen wurde zwar nicht direkt die Abhängigkeit der Härte von $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$ vom Al-Gehalt y untersucht, es gibt aber einen Vergleich der Härte von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ und $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$. Dieser zeigt, dass für alle in den Pufferstrukturen auftretenden Kompositionen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ härter ist als $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$. Wenn die plastischen Materialeigenschaften die Relaxation dominieren, sollte die Relaxation mit zunehmendem Al-Gehalt ansteigen, da Nukleation und Gleiten von Versetzungen bei geringerer Härte früher einsetzen. Es wird allerdings das gegenteilige Verhalten beobachtet. Daher ist es wahrscheinlich, dass hier das Relaxationsverhalten durch die Oberflächenmorphologie

dominiert wird, wie in Kapitel 2.3 diskutiert. Eine ansteigende Rauigkeit behindert das Gleiten von Versetzungen, was in einem selbstverstärkenden Prozess zu einem weiteren Anstieg der Rauigkeit führt. Da die Rauigkeit der Pufferstrukturen ebenfalls mit dem Al-Gehalt zunimmt, kann dies die Relaxationsunterschiede erklären.

Auch aus dem Relaxationsverhalten der Pufferstrukturen in Abhängigkeit vom Al-Gehalt y kann wie schon bei der Morphologie ein optimaler Al-Gehalt von 50 % bestimmt werden, da der Al-Gehalt so gering wie möglich sein sollte. Ein noch etwas niedrigerer Al-Gehalt kann eventuell dann eingesetzt werden, wenn dieser mit Hilfe von weiteren Messungen (z.B. PL-Proben) genau bestimmt ist und die Transparenz des Puffers in jedem Fall sichergestellt ist.

V/III-Verhältnis

Das V/III-Verhältnis beeinflusst beim Pufferwachstum im Wesentlichen die Morphologie, da der Gruppe-V-Partialdruck die Oberflächendiffusion der Gruppe-III-Atome beeinflusst [126]. Da die Morphologie aber einen großen Einfluss auf die Dichte von Fadenversetzungen haben kann (siehe Kapitel 2.3), wurde das V/III-Verhältnis beim Wachstum von $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Puffern variiert, um die Oberflächenmorphologie zu optimieren.

Der Einfluss des V/III-Verhältnisses auf die Abnahme des in-situ Reflexionssignals am Ende der Pufferstruktur und auf die RMS-Rauigkeit der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht ist in Abbildung 5.43 gezeigt. Die Morphologie am Ende des Pufferwachstums ist insbesondere beim Wachstum auf B-Substraten stark vom V/III-Verhältnis abhängig. Hierbei findet sich ein optimales V/III-Verhältnis von 20. Den gleichen optimalen Wert findet man für das Wachstum auf A-Substraten, auch wenn die Abnahme des in-situ Reflexionssignals hier für höhere und niedrigere V/III-Verhältnisse weniger stark ausgeprägt ist. Die Morphologie am Ende des Puffers überträgt sich dann auf die Morphologie der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht, die bei immer gleichen Wachstumsbedingungen für alle Variationen gewachsen wurde. Es ergibt sich also ein optimales V/III-Verhältnis von 20 (für den in dieser Arbeit verwendeten MOVPE-Reaktor, siehe Kapitel 3.1) für das Wachstum von $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Pufferstrukturen aus Sicht der Morphologie. Ein Einfluss auf das Relaxationsverhalten der Pufferstrukturen konnte wie erwartet nicht beobachtet werden.

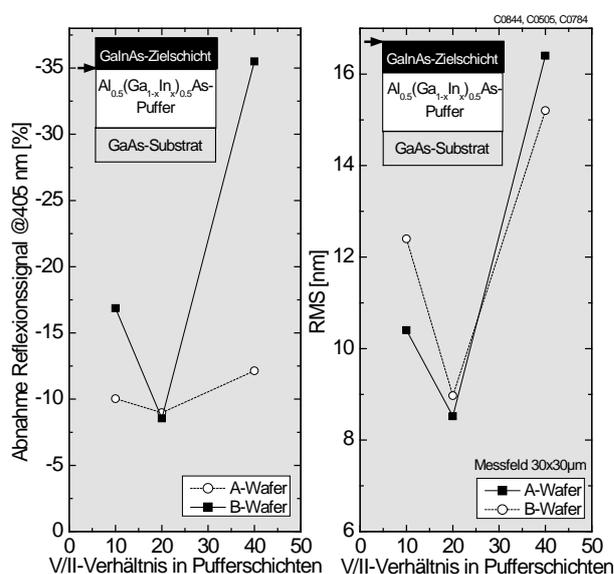


Abbildung 5.43: Abnahme des in-situ Reflexionssignals am Ende des $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Pufferwachstums in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis während des Wachstums (links). Mittels AFM gemessene RMS-Rauigkeit der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zielschicht in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis (rechts). Die $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Pufferstrukturen wurden auf $(001)6^\circ \rightarrow (111)$ A-Substraten (offene Kreise mit gepunkteter Linie) und $(001)6^\circ \rightarrow (1-11)$ B-Substraten (gefüllte Kreise mit durchgezogener Linie) hergestellt (AFM-Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Antimon als Surfactant

Antimon hat als oberflächenaktiver Stoff einen großen Einfluss auf die Morphologie der Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen gezeigt (siehe Kapitel 5.2.4). Daher wurde auch der Einfluss von Antimon auf das Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferwachstum untersucht. Hierzu wurden während des Pufferwachstums 1.1 % Trimethylantimon im Verhältnis zum gesamten Gruppe-III-Molfluss (bzw. 0.05 % im Verhältnis zum Gruppe-V-Molfluss) in den Reaktor geleitet.

In Abbildung 5.44 ist der Einfluss von Antimon als Surfactant auf die Abnahme des in-situ Reflexionssignals am Ende der Pufferstruktur sowie auf die RMS-Rauhigkeit der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht gezeigt. Hierbei zeigt sich beim Wachstum ohne Antimon sowohl am Ende des Puffers als auch bei der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht eine ähnliche Güte der Oberflächenmorphologie bei Verwendung von A- und B-Substraten. Wird Antimon im Wachstumsprozess eingesetzt, verbessert sich die Morphologie am Ende des Puffers für B-Wafer leicht, die Morphologie von A-Wafern wird hingegen deutlich schlechter. Dieser Trend bleibt beim Aufwachsen der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht erhalten, wobei die Verbesserung der Rauigkeit für das Wachstum auf B-Wafern noch deutlicher erkennbar ist als bei der Betrachtung des Reflexionssignals.

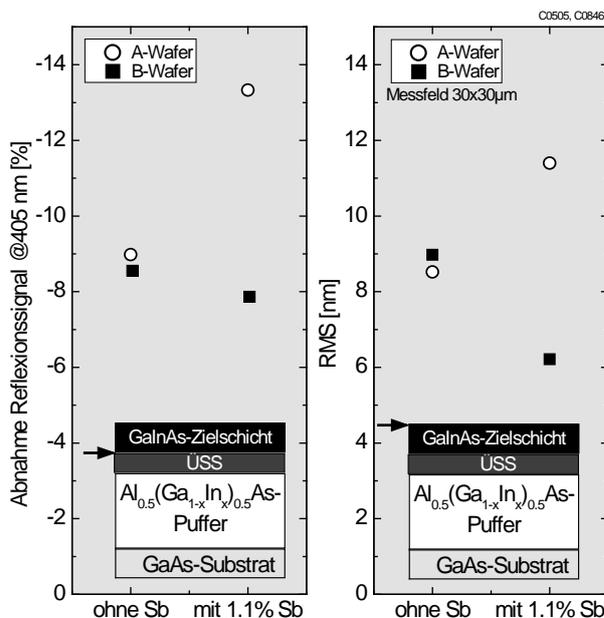


Abbildung 5.44: Abnahme des in-situ Reflexionssignals am Ende des Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferwachstums in Abhängigkeit von der Verwendung von Antimon (links). Mittels AFM gemessene RMS-Rauhigkeit der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht in Abhängigkeit von der Verwendung von Antimon (rechts). Die Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferstrukturen wurden auf (001)6°→(111)A-Substraten (offene Kreise) und (001)6°→(1-11)B-Substraten (gefüllte Quadrate) hergestellt (AFM-Messung: A. Wekkeli, Fraunhofer ISE).

Eine mögliche Erklärung des beobachteten Einflusses von Antimon auf die Oberflächenrauigkeit (in Abhängigkeit von der Substrat-Fehlorientierung) ist ein Einfluss von Antimon auf die Phasenseparation. Es ist aus dem Wachstum von Ga_xIn_{1-x}As-Pufferstrukturen bekannt, dass bei hohen In-Konzentrationen (>30 %) Phasenseparation auftreten kann, die die Oberflächenrauigkeit und insbesondere die Fadenversetzungsdichte erhöht [32, 125]. Die Verwendung von Surfactants wie Antimon kann dieser Phasenseparation entgegenwirken und so die Oberflächenmorphologie verbessern. Gocalinska et al. [127] berichten von einem positiven Einfluss von Antimon auf das Wachstum von Ga_{1-x}In_xAs-Pufferstrukturen auf InP, der insbesondere bei Verwendung von B-Substraten auftritt. Dieser Effekt konnte hier bei der Verwendung von Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Puffern ebenfalls bestätigt werden, wie in Abschnitt 5.3.3 gezeigt. Da die Phasenseparation auf B-Substraten deutlich stärker ist, hat die Verwendung von Antimon einen positiven Effekt

auf die Morphologie. Für weitere Versuche wurde auf den Zusatz von Antimon während des $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$ -Pufferwachstums allerdings verzichtet, da die Pufferstrukturen zunächst ohne den Einsatz von Surfactants charakterisiert werden sollten.

5.4 Vergleich und Kombination der Materialsysteme $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ und $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ in Pufferstrukturen

Die bisher untersuchten Materialsysteme $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ und $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ sollen nun direkt verglichen und in einem weiteren Schritt kombiniert werden. Hierfür wurden so genannte Doppelheterostrukturen für PL-Messungen auf Pufferstrukturen hergestellt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 5.45 gezeigt. Doppelheterostrukturen dienen wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben der Charakterisierung der Kristallqualität und hier insbesondere der Quantifizierung von nicht-strahlender Rekombination, die von der Fadenversetzungsdichte abhängt. Daher wurde auf eine Pufferstruktur aus $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ oder $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ ein $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Absorber gewachsen, der in der Materialzusammensetzung und damit der Bandlücke der späteren $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Unterzelle entspricht. Das Puffermaterial sowie der Pufferaufbau wurden dann variiert, um deren Einfluss auf die Kristallqualität des $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Absorbers zu charakterisieren.

GaAs-Deckschicht	10nm
$\text{Al}_{0.57}\text{Ga}_{0.15}\text{In}_{0.28}\text{As}$ -Barriere	50nm
$\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Absorber	400nm
$\text{Al}_{0.57}\text{Ga}_{0.15}\text{In}_{0.28}\text{As}$ -Barriere	50nm
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ / $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Pufferstruktur	2400 nm
GaAs-Nukleation	300nm
GaAs-Substrat (001) $6^\circ \rightarrow \{111\}$ A/B	

Abbildung 5.45: Schematischer Aufbau der Doppelheterostruktur für PL-Messungen. Auf einem gestuften Puffer mit 2400 nm Dicke aus $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ oder $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ wurde ein 400 nm dicker Absorber aus $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ gewachsen, der von zwei $\text{Al}_{0.57}\text{Ga}_{0.15}\text{In}_{0.28}\text{As}$ -Barrieren mit 50 nm Dicke umgeben ist. Als Schutz gegen Oxidation wurde anschließend eine 10 nm dicke GaAs-Deckschicht gewachsen. Alle Strukturen wurden auf A- und B-Substraten hergestellt.

5.4.1 Variation der Fehlanpassung pro Pufferschicht

Pufferstrukturen aus $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ und $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ wurden mit unterschiedlicher Fehlanpassung pro Pufferschicht bei konstanter Gesamtdicke hergestellt. Hierbei kann insbesondere der Einfluss der kritischen Schichtdicke sowie von Grenzflächen auf die Fadenversetzungsdichte untersucht werden. Da mit steigender Fehlanpassung pro Schicht auch die Schichtdicke erhöht wird, nimmt das Risiko zu, die kritische Schichtdicke beim Wachstum einer einzelnen Pufferschicht zu überschreiten.

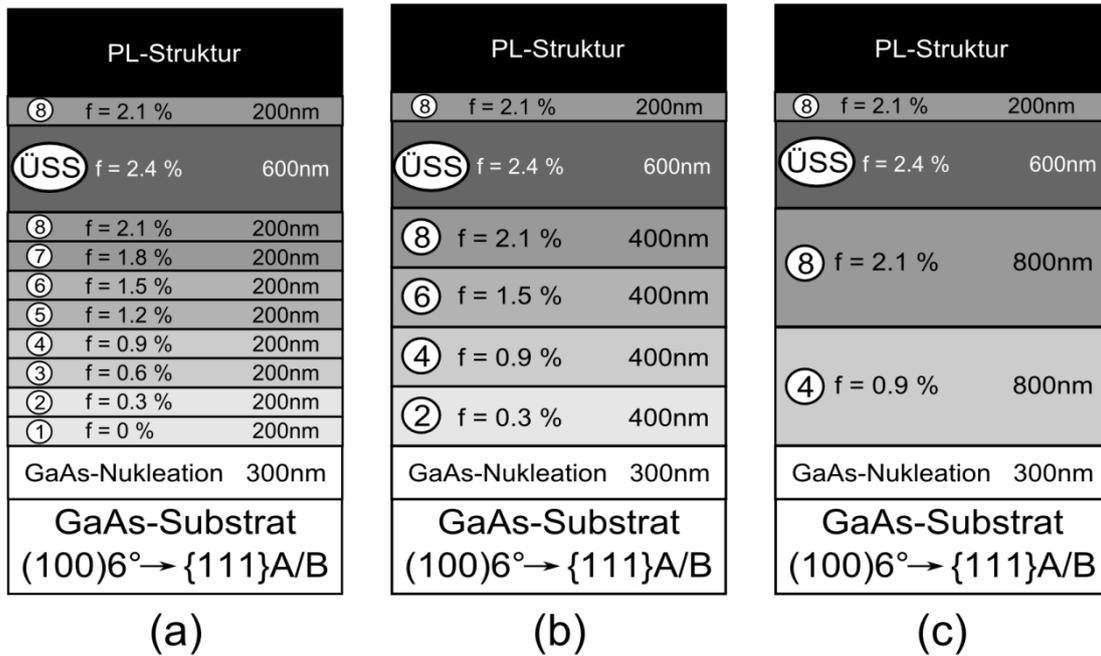


Abbildung 5.46: Schematischer Aufbau der Pufferstrukturen mit zusätzlicher PL-Struktur. Die Fehlanpassung pro Pufferschicht wurde zwischen (a) 0.3 % (8 Schichten), (b) 0.6 % (4 Schichten) und (c) 1.2 % (2 Schichten) variiert. Die Gesamtdicke der Pufferstruktur war bei allen Proben gleich. Alle Strukturen wurden auf A- und B-Substraten gewachsen.

Die verwendeten Strukturen sind in Abbildung 5.46 gezeigt. Dabei wurden Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferstrukturen mit 0.3 %, 0.6 % und 1.2 % Fehlanpassung pro Schicht untersucht sowie Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen mit 0.3 % und 0.6 % Fehlanpassung pro Schicht²¹. Durch die konstante Gesamtdicke entspricht dies Strukturen mit 8, 4 oder 2 Pufferschichten. Alle Strukturen wurden auf A- und B-Substraten gewachsen, um den Einfluss der Substratfehlorientierung auf die Materialqualität zu charakterisieren. Der Verlauf der Gitterkonstante mit der Schichtdicke in den unterschiedlichen Puffervariationen ist in Abbildung 5.47 gezeigt. Dabei gilt die Achse „nomineller In-Gehalt“ nur für die Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Puffervariationen, für die Ga_{1-x}In_xP-Puffer liegt der nominelle In-Gehalt deutlich höher und wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. In allen Pufferstrukturen wurde die gleiche Überschussschicht verwendet (entspricht der Überschussschicht 2 aus Abschnitt 5.2.3).

²¹ Die Fehlanpassung pro Schicht bezieht sich nur auf die Pufferschichten untereinander.

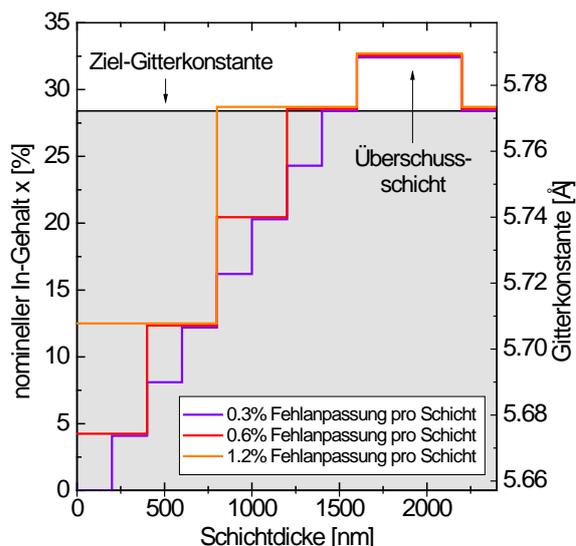


Abbildung 5.47: Verlauf des nominellen In-Gehalts für $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Puffer bzw. der Gitterkonstante für $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Puffer und $Ga_{1-x}In_xP$ -Puffer mit der Schichtdicke. Der Verlauf ist für einen Puffer mit 8 Stufen und 0.3% Fehlanpassung pro Stufe (violette Linie), 4 Stufen und 0.6% Fehlanpassung pro Stufe (rote Linie) und 2 Stufen 1.2% Fehlanpassung pro Stufe (orangefarbene Linie) gezeigt.

Die normierte PL-Intensität aller in Abbildung 5.46 gezeigten Doppelhetero-Strukturen ist in Abbildung 5.48(a) dargestellt. Dabei wurden auf jedem Probenstück (1/2 von einem 4"-Wafer) Punktmessungen mit einem Abstand von 5 mm durchgeführt und aus allen Messpunkten Mittelwert und Standardabweichung berechnet. Insbesondere bei den Proben mit hoher PL-Intensität wurden große Abweichungen zwischen den einzelnen Messpunkten auf dem 4"-Wafer beobachtet.

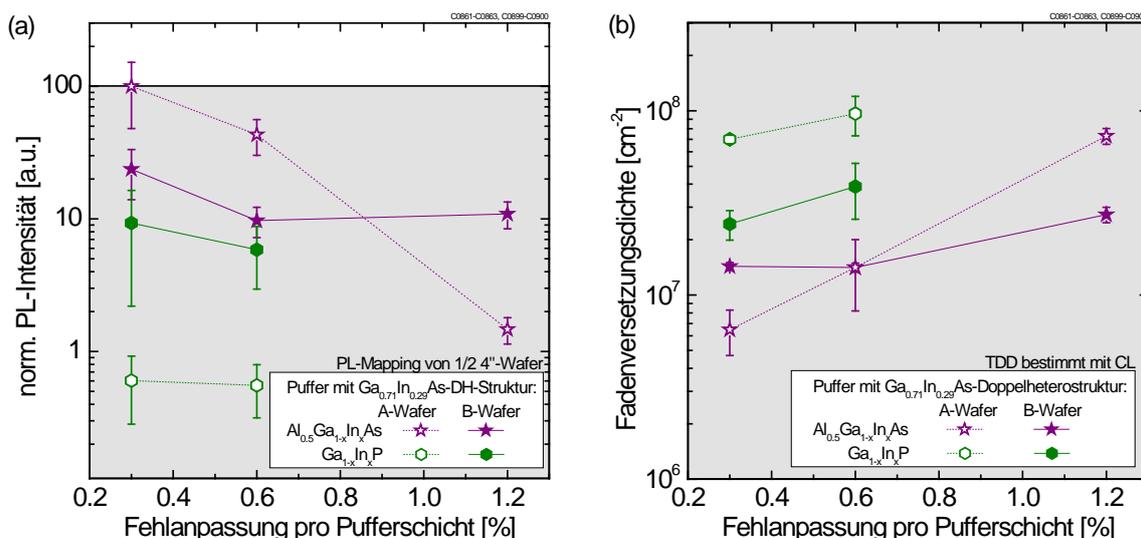


Abbildung 5.48: Normierte PL-Intensität (a) und Fadenversetzungsdichte (b) von auf $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ - und $Ga_{1-x}In_xP$ -Pufferstrukturen gewachsenen DH-Strukturen (violette Sterne bzw. grüne Fünfecke) in Abhängigkeit von der Fehlanpassung pro Pufferschicht. Die $Ga_{1-x}In_xP$ - und $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Pufferstrukturen wurden auf $(001)6^\circ \rightarrow (111)A$ -Wafeln (offene Symbole mit gepunkteter Linie) und $(001)6^\circ \rightarrow (1-11)B$ -Wafeln (gefüllte Symbole mit durchgezogener Linie) hergestellt (CL-Messung: T. Schwarz, MPIE).

Aus der Auswertung der PL-Intensität zeigt sich, dass $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Pufferstrukturen mit einer geringen Fehlanpassung von 0.3% pro Schicht auf A-Substraten die mit Abstand höchste Intensität aufweisen. Daher wurde diese PL-Intensität auf 100 normiert. Wird auf dem gleichen Wachstumssubstrat die Fehlanpassung pro Pufferschicht erhöht, nimmt die PL-Intensität deutlich ab und beträgt für 1.2% Fehlanpassung pro Pufferschicht nur noch ein

Hundertstel der Ausgangsintensität. Werden die gleichen $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Strukturen auf B-Substraten betrachtet, zeigen sie eine geringe Variation der PL-Intensität mit der Fehlanpassung pro Schicht und erreichen in allen Fällen eine normierte Intensität von etwa 10-12 % der Referenz. Diese Strukturen weisen aber immer noch eine bessere PL-Intensität auf als alle $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer. Diese liegen im Fall von B-Substraten bei unter 10 % der Referenz und für A-Substrate lässt sich nur noch eine PL-Intensität von unter 1 % der Referenz messen.

Mit Hilfe des in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Zusammenhangs zwischen PL-Intensität und Fadenversetzungsdichte kann Abbildung 5.48(a) analog mit der Fadenversetzungsdichte gegenüber der Fehlanpassung pro Pufferschicht dargestellt werden (siehe Abbildung 5.48(b)). Die geringsten Fadenversetzungsdichten von etwa $6.5\text{E}6 \text{ cm}^{-2}$ (und damit die höchsten PL-Intensitäten) wurden bei Doppelheterostrukturen bestimmt, die auf einem $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Puffer mit 0.3 % Fehlanpassung pro Schicht auf einem A-Wafer gewachsen wurden. Die höchsten Fadenversetzungsdichten von etwa $9.7\text{E}7 \text{ cm}^{-2}$ traten dagegen bei Doppelheterostrukturen auf, die auf einem $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer mit 0.6 % Fehlanpassung pro Schicht auf einem A-Wafer gewachsen wurden.

Eine Zunahme der Fadenversetzungsdichte mit steigender Fehlanpassung pro Pufferschicht ist durch die Konzentration von Fehlanpassungssegmenten an den Grenzflächen der Pufferschichten zu erklären. Je größer die Fehlanpassung pro Pufferschicht ist, umso stärker ist die Relaxation am Übergang zwischen zwei Pufferschichten und umso weniger Grenzflächen stehen zur Verfügung. Liegen sehr viele Versetzungen in der gleichen Grenzfläche, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für eine Blockade der Versetzungen untereinander. Das Gleiten wird daher behindert und die Relaxation findet hauptsächlich über die Nukleation von neuen Versetzungen statt, wodurch sich die Fadenversetzungsdichte erhöht.

Die Unterschiede in der Fadenversetzungsdichte zwischen den beiden Materialien $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ können über das unterschiedliche Relaxationsverhalten erklärt werden. Dafür werden im Folgenden die Waferkrümmung während des Pufferwachstums sowie die Verspannungszustände und Verkipfung der Pufferschichten betrachtet. Die zeitliche Entwicklung des Waferkrümmungssignals beim Wachstum aller Doppelheterostrukturen ist in Abbildung 5.49 gezeigt. Dabei zeigen die Abbildungen (a) und (b) das Waferkrümmungssignal beim Wachstum von $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Puffern auf A- bzw. B-Substraten. Die Abbildungen (c) und (d) zeigen die Waferkrümmung beim Wachstum von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffern auf A- bzw. B-Substraten. Betrachtet man den Verlauf der Krümmung bei allen Strukturen, so fallen abrupte Änderungen der Steigung auf, wobei das erste Auftreten in Abbildung 5.49 durch einen Punkt gekennzeichnet ist. Diese abrupten Änderungen der Steigung des Krümmungssignals wurden auch schon von Schöne [31] beim Wachstum von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Pufferstrukturen beobachtet. Sie werden mit dem Einsetzen der Relaxation in Verbindung gebracht, da das Krümmungssignal eng mit der elastischen Verspannung des Wafers durch die aufgewachsenen fehlangepassten Strukturen verbunden ist (siehe Kapitel 3.2). Bei einer kompressiven elastischen Verspannung der Schichten verbiegt sich der Wafer, und die Krümmung wird negativ. Setzt die Relaxation ein, wird die elastische Spannung des Wafers teilweise in eine plastische Verformung umgewandelt, dadurch verringert sich die Krümmung abrupt und ein „Sprung“ im Krümmungssignal wird beobachtet.

Bei den $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Strukturen und den $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Strukturen auf B-Substraten setzt diese Relaxation bei umso kleineren Schichtdicken ein, je höher die Fehlanpassung pro Pufferschicht ist. Dies ergibt sich logisch aus der Betrachtung der kritischen Schichtdicke. Für die Strukturen mit nur zwei Pufferschicht und einer Fehlanpassung von 1.2 % je Schicht ist die kritische Schichtdicke schon bei einer geringeren Dicke (und damit in Abbildung 5.49 zeitlich früher) erreicht und die Relaxation findet damit auch bei geringerer Schichtdicke statt. Bei $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen auf A-Substraten zeigt sich ein anderes Verhalten, hier setzt die Relaxation bei einer Fehlanpassung von 0.3 % pro Pufferschicht bei einer geringeren Schichtdicke ein, als bei einer Fehlanpassung von 0.6 %. Dies kann auf die hohe Rauigkeit von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffern auf A-Substraten zurückzuführen sein, die in Abschnitt 5.2 beschrieben wurde.

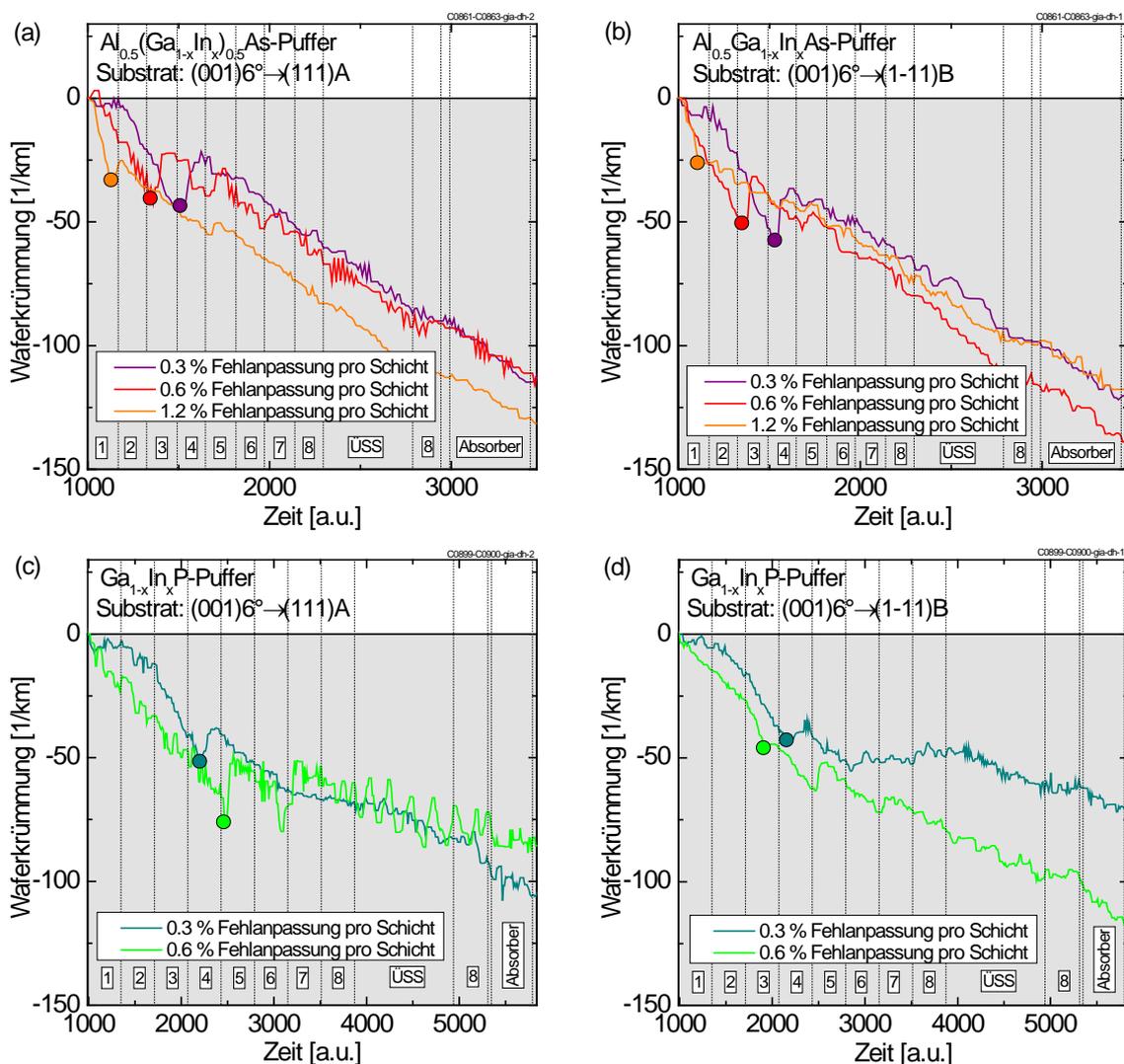


Abbildung 5.49: In-situ Waferkrümmungssignal während des Wachstums von $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Puffern ((a) und (b)) und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffern ((c) und (d)) mit unterschiedlicher Fehlanpassung pro Pufferschicht. Das Krümmungssignal am Beginn der ersten Pufferschicht wurde auf Null normiert, der erste „Sprung“ der Krümmung ist markiert. Die $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ - und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen wurden auf $(001)6^\circ \rightarrow (111)\text{A}$ -Wafern ((a) und (c)) und $(001)6^\circ \rightarrow (1-11)\text{B}$ -Wafern ((b) und (d)) hergestellt.

Die mittlere elastischen in-plane Verzerrung der einzelnen Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As- und Ga_{1-x}In_xP-Pufferschichten ist in Abbildung 5.50(a) und (b) für A-Substrate bzw. B-Substrate gezeigt. Die elastischen Verspannungen liegen in den ersten Pufferschichten bei Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferstrukturen deutlich niedriger als bei Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen. Hierfür kann der in Kapitel 4.3 gezeigte Unterschied in der Härte der Materialien verantwortlich sein. Durch die geringere Härte von Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As können Versetzungen leichter nukleieren und gleiten, damit relaxiert die Schichtstruktur stärker. Erst in den Schichten mit höherer Fehlanpassung zum Substrat nähern sich die Werte an. Sowohl die Überschussschicht als auch die oberste Pufferschicht 8 sind bei Ga_{1-x}In_xP-Strukturen allerdings besser relaxiert, da bei den Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferstrukturen nicht die geteilte Überschussschicht verwendet wurde (siehe Abschnitt 5.3.3), die zu vollständiger Relaxation führt. Die Fehlanpassung pro Pufferschicht hat nur bei Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferstrukturen auf A-Substrat einen Einfluss auf die elastische Verzerrung der einzelnen Schichten. Für eine Fehlanpassung von 0.3 % pro Schicht ist die Verzerrung im Rahmen des Fehlers etwa 500 ppm geringer als für eine Fehlanpassung von 0.3 % oder 1.2 %. In der Überschussschicht und der obersten Schicht 8 sind die Werte allerdings wieder gleich. Die effektivere Relaxation in den unteren Schichten des Puffers verhindert, dass in den oberen Schichten noch viele Versetzungen nukleieren müssen. Dies kann die geringere Fadenversetzungsdichte von Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferstrukturen bei kleinerer Fehlanpassung pro Schicht erklären.

Beim direkten Vergleich der Materialsysteme ist problematisch, dass die Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferstrukturen im Gegensatz zu den Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen nicht vollständig relaxiert sind. Dies ist an der elastischen Verzerrung der letzten Pufferschicht 8 (siehe Abbildung 5.50 (a) und (b)) erkennbar, die für Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen quasi Null beträgt, für Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferstrukturen hingegen unter -1000 ppm. Dadurch besteht die Gefahr, dass dicke Halbleiterschichten auf den Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Puffern relaxieren und sich hierdurch Versetzungen bilden. Dies wird anhand von Ga_{0.71}In_{0.29}As-Einfachsolarzellen in Kapitel 6.3 gezeigt werden.

Neben der elastischen Verzerrung sind in Abbildung 5.50 auch die gemessenen Verkippungswerte parallel und senkrecht zu den Stufenkanten gezeigt ((c)-(f)). Der grau hinterlegte Bereich beschreibt die maximale Verkippung, die bei einer Relaxation von 100 % bei der jeweiligen Fehlanpassung zum Substrat auftreten kann (siehe Gleichung (2.8) in Kapitel 2.4). Für die Ga_{1-x}In_xP-Strukturen sind dabei nur die Verkippungen für A-Substrate gezeigt, da die Verkippung auf B-Substraten wie in Abschnitt 5.2.4 gezeigt nicht homogen ist.

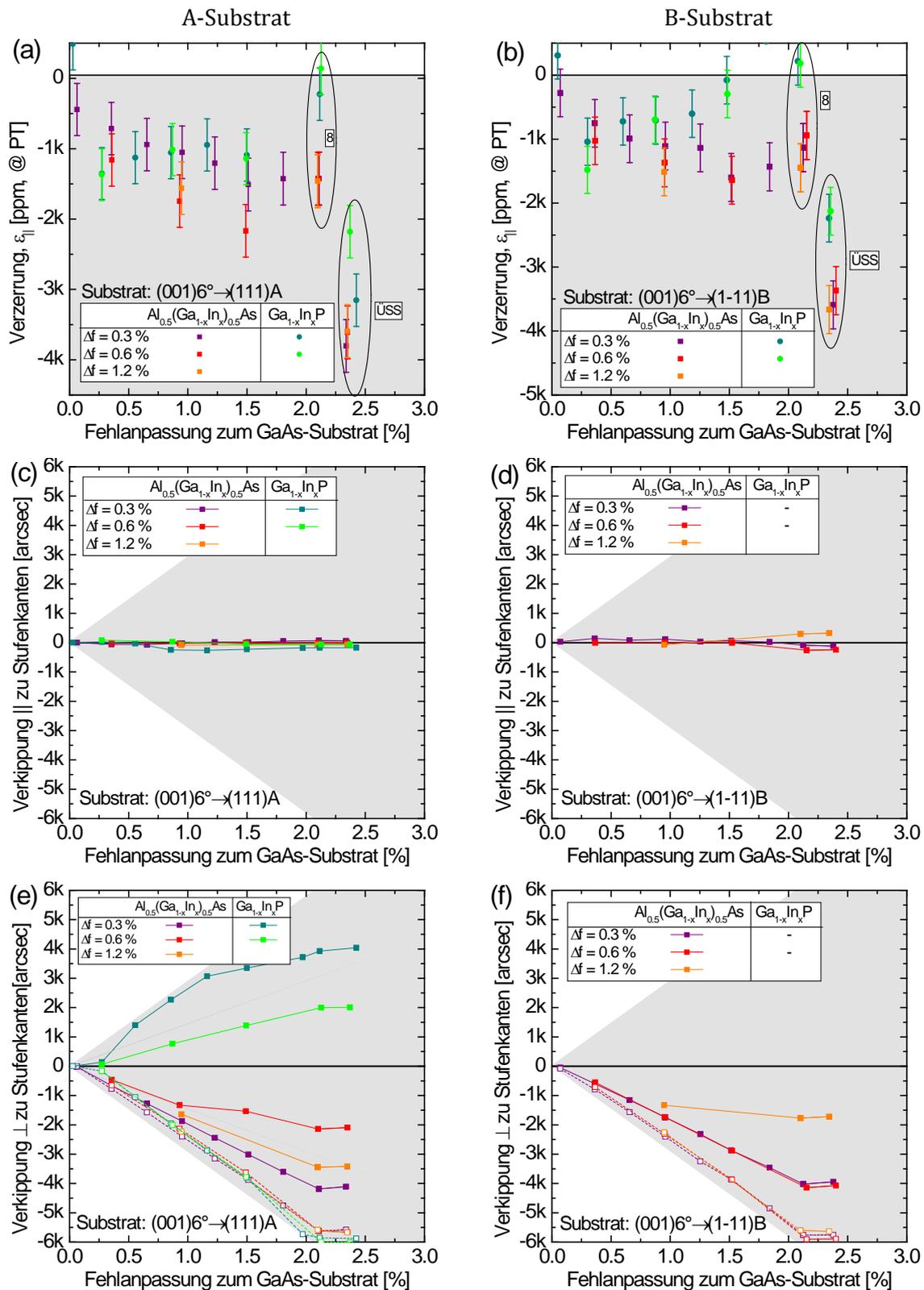


Abbildung 5.50: Mittlere elastische in-plane Verzerrung $\epsilon_{||}$ bei Prozesstemperatur $T_G = 600^\circ\text{C}$ der Pufferschichten gewachsen auf A-Substrat (a) bzw. B-Substrat (b). Verkipfung gemessen parallel zu den Stufenkanten der Pufferschichten gewachsen auf A-Substrat (c) und B-Substrat (d). Verkipfung gemessen senkrecht zu den Stufenkanten der Pufferschichten gewachsen auf A-Substrat (e) und B-Substrat (f), die maximalen theoretischen Werte sind mit offenen Symbolen gekennzeichnet. Die Fehlanpassung pro Schicht wurde zwischen 0.3 % (violett: $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$, dunkelgrün: $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$), 0.6 % (rot: $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$, hellgrün: $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$) und 1.2 % (orange: $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$) variiert.

Aus dem Modell von Ayers für den Einfluss der Substratfehlorientierung auf die Versetzungsbildung (siehe Kapitel 2.4) folgt, dass für beide Substrate parallel zu den Stufenkanten keine Verkipfung erwartet wird. Dies kann hier für beide Substrate sowie für beide Materialsysteme Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As und Ga_{1-x}In_xP bestätigt werden. Aus dem Modell folgt weiterhin, dass senkrecht zu den Stufenkanten eine negative Verkipfung auftreten sollte. Die theoretisch zu erwartenden Werte, die aus der Relaxation der Schichten folgen, sind in Abbildung 5.50(c)-(f) durch offene Symbole gekennzeichnet. Die Ga_{1-x}In_xP-Strukturen widersprechen dem Modell von Ayers (wie schon in Abschnitt 5.2.4 gezeigt) da hier eine große positive Verkipfung anstelle der erwarteten negativen Verkipfung auftritt. Die Fehlorientierung des Substrates wird also verstärkt und nicht verringert. Die Nukleation der Versetzungen ist bei Ga_{1-x}In_xP-Puffern also nicht durch die Anisotropie der gelösten Scherspannung dominiert. Neben dieser Anisotropie können auch Oberflächenrekonstruktion, Versetzungsinteraktion [26, 50] und Übergitterausbildung [47] eine entscheidende Rolle in der Bevorzugung bestimmter Gleitsysteme spielen. Die pro Versetzung abgebaute Verspannung ist allerdings geringer, wenn nicht die bevorzugten Gleitsysteme aus dem Modell von Ayers die Relaxation dominieren. Dadurch werden mehr Versetzungen bei gleicher Relaxation benötigt, was die Fadenversetzungsdichte erhöhen kann. Dieser Effekt sowie die größere Härte von Ga_{1-x}In_xP gegenüber Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As kann erklären, warum die Fadenversetzungsdichte für Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen deutlich größer ist als die für Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferstrukturen.

Die Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferstrukturen zeigen die aus dem Modell erwartete negative Verkipfung, wobei jedoch die theoretisch möglichen Werte nicht erreicht werden. Zudem ist die Verkipfung bei einer kleineren Fehlanpassung pro Pufferschicht tendenziell stärker. Wie bereits beschrieben, ist bei einer größeren Fehlanpassung pro Pufferschicht die Wahrscheinlichkeit größer, dass sich die Fehlanpassungsversetzungen an den Grenzflächen der Schichten behindern, da weniger Grenzflächen vorhanden sind. Dadurch nukleieren nicht nur die nach dem Ayers-Modell energetisch bevorzugten Gleitsysteme, sondern auch alle anderen. Die zusätzlichen Gleitsysteme weisen aber eine positive Verkipfungskomponente auf, die die bevorzugte negative Verkipfung teilweise aufhebt. Dadurch wird die theoretisch mögliche maximale Verkipfung nicht erreicht, und die Pufferstruktur relaxiert nicht auf dem energetisch günstigsten Weg. Wie bereits für die Ga_{1-x}In_xP-Puffer diskutiert, sind dann mehr Versetzungen nötig, was die Fadenversetzungsdichte erhöhen kann.

Die Messungen zur Verkipfung an den vollständigen Pufferstrukturen werden von Messungen an den Einzelschichtsystemen aus Abschnitt 5.2.1 und 5.3.1 bestätigt (Abbildung 5.51). Hier tritt ebenfalls parallel zu den Stufenkanten kaum Verkipfung auf, senkrecht zu den Stufenkanten zeigt sich ab einer Fehlanpassung von 0.6 % eine deutliche Verkipfung bei allen Materialien und Substraten. Die maximale theoretische Verkipfung ist mit offenen Symbolen dargestellt und zeigt, dass auch erst ab einer Fehlanpassung von 0.6 % eine Verkipfung zu erwarten ist, da erst hier eine Relaxation der Schicht stattfindet. Wie bei den vollständigen Pufferstrukturen entspricht die Richtung der Verkipfung nur bei Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As der aus dem Ayers-Modell erwarteten Richtung, allerdings erreicht sie auch hier nicht die maximalen theoretischen Werte. Bei der Ga_{1-x}In_xP-Einzelschicht treten wieder positive Verkipfungswerte auf, die nicht mit dem Modell übereinstimmen.

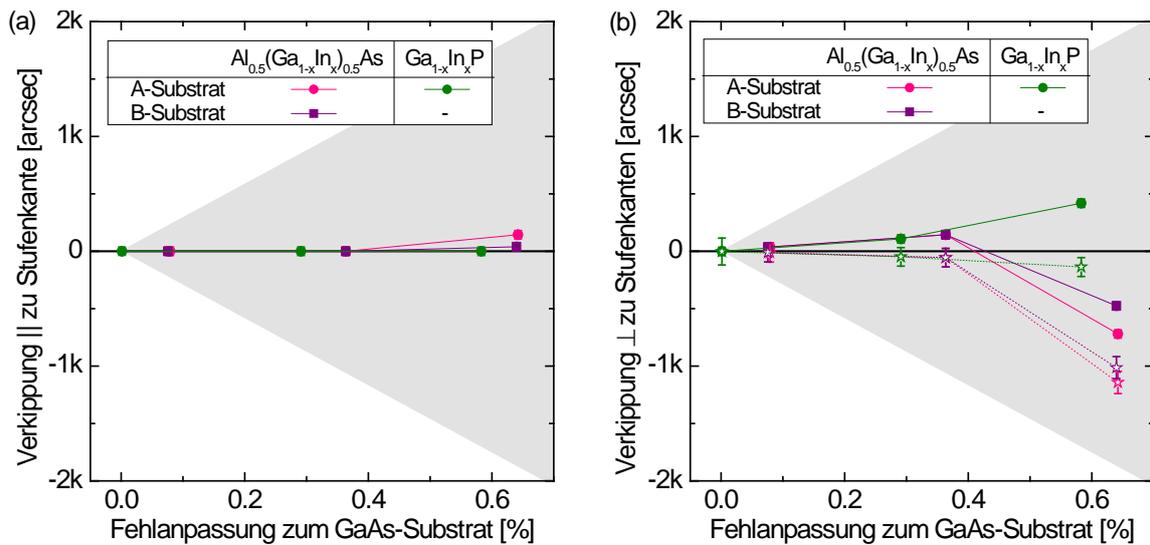


Abbildung 5.51: Verkipfung parallel (a) und senkrecht (b) zu den Stufenkanten für die Einzelschichtsysteme aus Abschnitt 5.2.1 ($\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, grün) und 5.3.1 ($\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$, pink und violett). Die maximale theoretische Verkipfung ist mit offenen Symbolen gekennzeichnet.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel die Fadenversetzungsdichte benutzt, um die Qualität einer Pufferstruktur zu beurteilen. Dabei wurde in den Puffern die Fehlanpassung pro Schicht, das Material sowie die Substratfehlorientierung variiert. Die wesentlichen Ergebnisse der Variationen sind:

- **Fehlanpassung pro Schicht:** Die Fadenversetzungsdichte steigt, wenn die Fehlanpassung pro Schicht steigt. Dies ist durch die Konzentration von Fehlanpassungssegmenten in den Grenzflächen zu erklären, da mit steigender Fehlanpassung immer weniger Grenzflächen zur Verfügung stehen. Liegen sehr viele Segmente in einer Grenzfläche, steigt die Wahrscheinlichkeit für ein Versetzungsblocken und Relaxation findet hauptsächlich über die Nukleation neuer Versetzungen statt. Diese erhöhen dann die Dichte an durstoßenden Fadenversetzungen.
- **Material:** Durch die geringere Härte von $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ gegenüber $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ relaxieren die untersten Pufferschichten stärker. Dadurch müssen in den oberen Schichten weniger Versetzungen gebildet werden, was die Wahrscheinlichkeit für Fadenversetzungen an der Oberfläche des Puffers senkt. Zudem folgt die Relaxation im $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Materialsystem dem Ayers-Modell (siehe Kapitel 2.4) für die energetisch bevorzugten Gleitsysteme von Versetzungen. Im Vergleich zu einem Material, das diesem Modell nicht folgt (wie hier $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$), kann die gleiche Relaxation mit weniger Versetzungen erreicht werden. Dies senkt ebenfalls die Wahrscheinlichkeit für hohe Fadenversetzungsdichten an der Oberfläche.
- **Substratfehlorientierung:** Bei den $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen ist der Unterschied in der Fadenversetzungsdichte zwischen den Substraten auf die Morphologie zurückzuführen (vergleiche Kapitel 2.3). Die Oberflächenrauigkeit ist auf B-Substraten deutlich geringer als auf A-Substraten, wodurch auch die Fadenversetzungsdichte geringer ist. Bei $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Puffern kann der Unterschied zwischen den Wachstumssubstraten durch die Phasenseparation erklärt werden, die auf B-Substraten deutlich stärker auftritt (siehe Abschnitt 5.3.3).

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Puffer auf A-Substraten mit einer möglichst geringen Fehlanpassung pro Pufferschicht die niedrigsten Fadenversetzungsdichten aufweisen sollten. Dies konnte mit Hilfe von PL- und CL-Messungen nachgewiesen werden.

5.4.2 Kombination der Materialsysteme

Aus den Ergebnissen der Härteuntersuchungen von Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As und Ga_{1-x}In_xP (siehe Abschnitt 4.3) lassen sich neue Pufferstrukturen entwickeln, wenn von der Vorgabe ausgegangen wird, dass die Materialhärte im oberen Bereich der Struktur möglichst ansteigen soll. Damit sollen die Versetzungen bevorzugt im unteren Teil des Puffers entstehen und gleiten oder ihre Ausbreitung nach oben soll behindert werden. Hohe Fadenversetzungsdichten in der Absorberschicht der Doppelheterostruktur werden so vermieden. Diese Idee wurde auch zu einem Patent angemeldet.²²

Der in dieser Arbeit untersuchte „Kombinationspuffer“ ist in Abbildung 5.52 gezeigt. Dabei wird der untere Teil der Pufferstruktur aus dem weicheren Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As gewachsen, und ab der Überschussschicht zum härteren Ga_{1-x}In_xP gewechselt. Da die Überschussschicht so wie die folgende zur Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zielschicht (hier: Absorberschicht) gitterangepasste Schicht 8 nicht relaxieren sollen, wurde der Materialübergang an dieser Stelle gewählt. In den Ga_{1-x}In_xP-Schichten wurde zusätzlich Antimon als Surfactant eingesetzt. Wie in Abschnitt 5.2.4 diskutiert hat Antimon einen großen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie von fehlangepasstem Ga_{1-x}In_xP. Die besten Fadenversetzungsdichten bei Puffern aus einem Material wurden mit Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As auf A-Substrat erreicht, auf A-Substrat ist die Morphologie von fehlangepasstem Ga_{1-x}In_xP aber sehr schlecht. Sie kann deutlich verbessert werden, wenn Antimon eingesetzt wird, daher wurde diese Kombination gewählt.

Der Kombinationspuffer wurde mit Hilfe von PL-Intensitätsmessungen mit dem besten Puffer aus Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As mit einer Fehlanpassung von 0.3 % pro Pufferschicht (siehe Abschnitt 5.4.1) verglichen. Wie in Kapitel 3.4.2 gezeigt, korreliert die PL-Intensität direkt mit der Fadenversetzungsdichte.

²² Anmeldetag: 18.01.2013, Amtliches Aktenzeichen: 10 2013 000 882.4

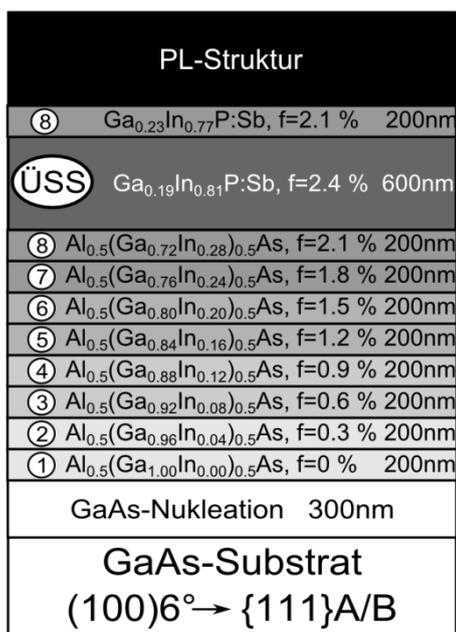


Abbildung 5.52: Schematischer Aufbau der Pufferstruktur mit kombinierten Materialsystemen. Die Pufferstruktur besteht aus 8 Pufferschichten aus $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ und ÜSS und Schicht 8 aus $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ mit Sb. Die Struktur wurde auf A- und B-Substraten gewachsen.

Die gemessenen normierten PL-Intensitäten sind in Abbildung 5.53 gezeigt. Dabei wurde die Struktur mit der besten PL-Intensität ($\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Puffer mit einer Fehlanpassung von 0.3 % pro Schicht, siehe Abbildung 5.46(a)) als Referenz verwendet und auf 100 normiert. Auf jedem Probenstück (1/2-Stück von einem 4"-Wafer) wurden Punktmessungen mit einem Abstand von 5 mm durchgeführt und aus allen Messpunkten Mittelwert und Standardabweichung berechnet.

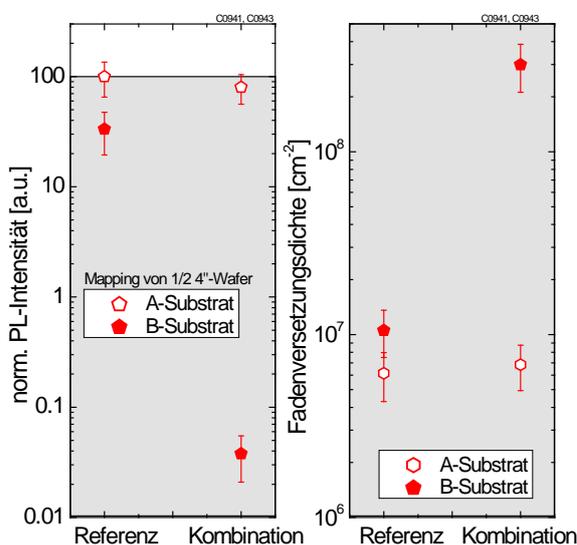


Abbildung 5.53: Normierte PL-Intensität der Doppelheterostrukturen auf der Referenzpufferstruktur (Abbildung 5.46(a)) und dem Kombinationspuffer (Abbildung 5.52). Alle Strukturen wurden auf A-Substraten (offene Fünfecke) und B-Substraten (gefüllte Fünfecke) untersucht. Auf jeder Probe wurden Punktmessungen im Abstand von 5 mm durchgeführt und damit Mittelwert und Standardabweichung berechnet. Die Probe mit der höchsten PL-Intensität wurde auf 100 normiert.

Betrachtet man die PL-Intensität der Kombinationspuffers im Vergleich zur Referenz (Abbildung 5.53), so ist die Intensität auf beiden Substraten geringer, auf dem B-Substrat fällt sie auf unter 1 % der Ausgangsintensität. Umgerechnet in Fadenversetzungsdichten steigt die Dichte durch den Kombinationspuffer auf A-Substraten von $6.1 \cdot 10^6$ cm⁻² (Referenz) auf $6.8 \cdot 10^6$ cm⁻² an. Auf B-Substraten ändert sich die Dichte von $1.1 \cdot 10^7$ cm⁻² (Referenz) zu $3.0 \cdot 10^8$ cm⁻². Der Anstieg der Fadenversetzungsdichte kann über die Morphologie des Kombinationspuffers erklärt werden. Auf A-Substraten liegt die Rauigkeit etwa 1.5-mal so hoch wie die der Referenz, auf B-Substraten ca. 3.5-mal so hoch. Für beide Substrate ist also

die Rauigkeit des Kombinationspuffers größer als die der jeweiligen Referenzstruktur, was wie in Kapitel 2.3 beschrieben zu einer Zunahme der Fadenversetzungsdichte führt. Die Verschlechterung der Morphologie ist nicht unerwartet, da in Abschnitt 5.2.4 bereits gezeigt wurde, dass die Verwendung von Antimon in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen bei B-Substraten die Rauigkeit extrem verstärkt. Bei A-Substraten wird die Morphologie zwar im Vergleich zum Wachstum ohne Antimon verbessert, sie ist aber trotzdem schlechter als bei der Referenzstruktur.

Eine Kombination der Materialsysteme $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ ist also nur sinnvoll, wenn die Morphologie sich dadurch nicht verschlechtert. In Zukunft kann dies durch eine Optimierung der Wachstumsbedingungen erreicht werden.

6 Solarzellenergebnisse

In diesem Kapitel wird die Prozessierung von invertierten Zellen mit zwei alternativen Prozessen dargestellt. Die Herausforderungen des invertierten Wachstums werden am Beispiel von gitterangepassten $Ga_{0.51}In_{0.49}P/GaAs$ -Tandemzellen diskutiert. Weiterhin wird eine Bewertung der bisher untersuchten Pufferstrukturen in Bezug auf ihren Einsatz in einer IMM-Solarzelle mit Hilfe von $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Einfachsolarzellen vorgenommen. Abschließend werden die Tandemzelle und die Einfachsolarzelle in invertiert metamorphen Solarzellen mit drei pn-Übergängen kombiniert.

6.1 Prozessierung

Das invertiert metamorphe Zellkonzept stellt besondere Anforderungen an die Prozessierung der Solarzellen. Bei konventionellen Zellen befindet sich die Teilzelle mit der höchsten Bandlücke oben, so dass das Licht auf die Vorderseite der Zelle einfallen kann. Bei der Prozessierung werden also die Vorderseitenkontakte auf der Oberseite des Wafers und die Rückseitenkontakte auf der Unterseite aufgebracht. Das Wachstumssubstrat dient dabei der mechanischen Stabilisierung und verbleibt in der Gesamtstruktur. Beim invertierten Wachstum hingegen befindet sich die Teilzelle mit der höchsten Bandlücke direkt auf dem Wachstumssubstrat. Das Substrat muss daher entfernt werden, damit das Licht zuerst auf diese Zelle treffen kann. Wird das Substrat entfernt, ist die eigentliche Zellstruktur nur noch etwa $10\ \mu\text{m}$ dick und muss daher stabilisiert werden. Dies kann entweder von der Vorderseite oder von der Rückseite der Zellstruktur geschehen. Bei Weltraumsolarzellen werden auf der Vorderseite der Zelle Deckgläser angebracht, die die Degradierung durch den Beschuss mit hochenergetischen Teilchen mindern sollen [128]. Die Deckgläser wurden in dieser Arbeit im Rahmen eines ESA-Projektes²³ zur Stabilisierung der ultradünnen Zellen genutzt (siehe Abschnitt 6.1.1). Konzentratorsolarzellen, die in terrestrischen Anwendungen genutzt werden, benötigen keine Deckgläser. Hier können die dünnen Zellen von der Rückseite mechanisch stabilisiert werden. Dazu wurde in dieser Arbeit ein Metallbondprozess entwickelt, der die Zellschichten auf der Rückseite mit einem Silicium-Wafer verbindet (siehe Abschnitt 6.1.2).

²³ ESTEC 21858/08/NL/GLC („Thin Power“)

6.1.1 Zellen mit Deckglas für Weltraumanwendung

Eine schematische Darstellung des in dieser Arbeit entwickelten Prozesses zur Herstellung von dünnen Weltraumsolarzellen mit Deckglas ist in Abbildung 6.1 gezeigt.²⁴

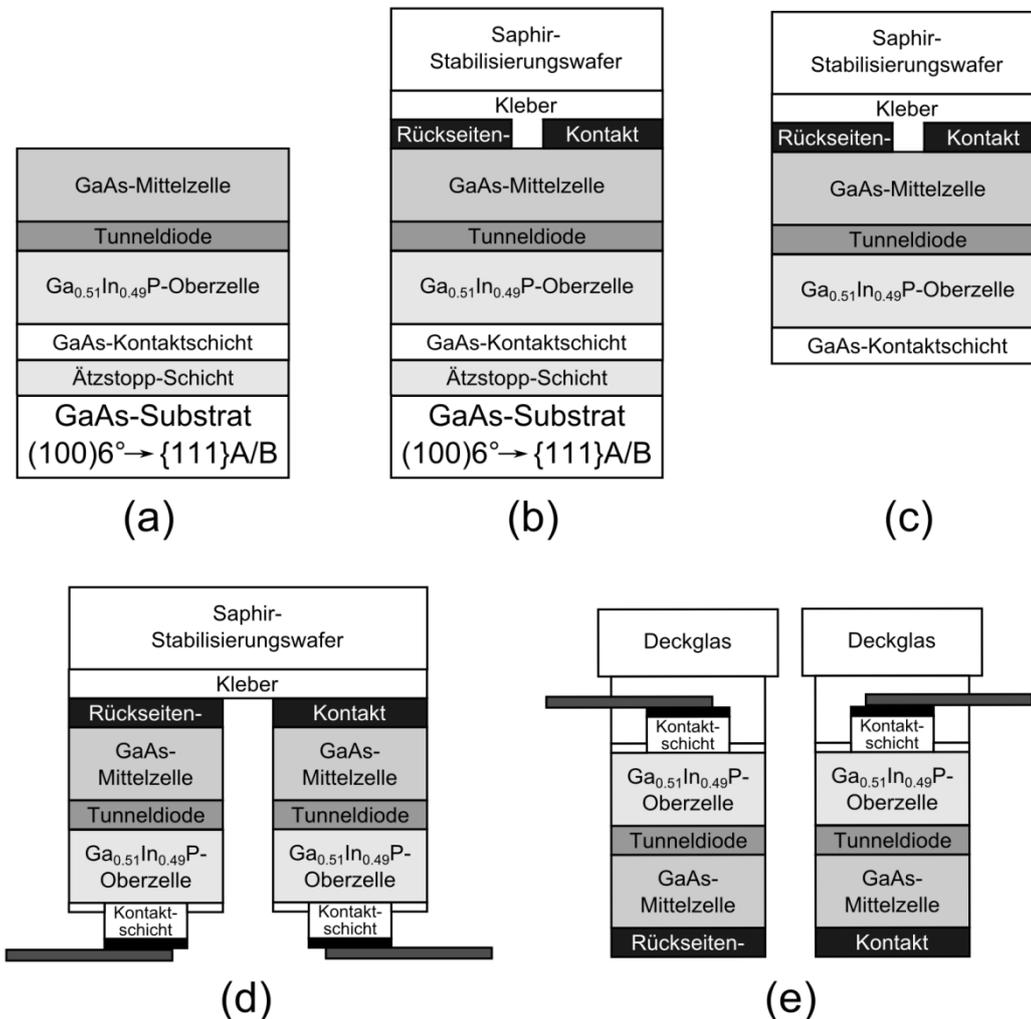


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Prozessierung von ultradünnen Solarzellen mit Deckglas. (a) Gewachsene Zellstruktur nach dem MOVPE-Prozess. (b) Aufbringen von Rückseitenkontakt, Kleber und Saphir-Handlingwafer (temporärer Bond). (c) Entfernung von GaAs-Substrat und Ätzstopp-Schicht. (d) Standard-Vorderseitenprozessierung und Schweißen der Silber-Kontaktbänder. (e) Aufbringen der Deckgläser mit Silikon und Ablösen der Zellen vom Saphir-Stabilisierungswafer. Prozess ist hier exemplarisch für Tandemzellen gezeigt, er kann ohne weiteres für Dreifachzellen verwendet werden.

Im ersten Schritt (a) wurde die Tandemzelle invertiert auf einem GaAs-Substrat gewachsen. Unterhalb der Zelle befindet sich dabei eine Ätzstoppschicht, die für die Entfernung des Wachstumssubstrates benötigt wird. Auf die Oberseite des Wafers wurde ein strukturierte Rückseitenkontakt aufgedampft und danach ein Saphir-Wafer aufgeklebt (b). Der Saphir-Wafer dient der Stabilisierung der dünnen Zellschichten während der folgenden Prozessschritte. Dieser sogenannte temporäre Bond kann mit Hilfe von Wärme oder eines

²⁴ Die Prozessierung der Solarzellen wurde von Elvira Fehrenbacher und Eduard Oliva (Fraunhofer ISE) durchgeführt.

speziellen Lösungsmittels am Ende der Prozessierung wieder gelöst werden. Das Substrat wurde nun chemisch entfernt, wobei die verwendete Ätzlösung selektiv auf der Ätzstoppschicht ist, die anschließend ebenfalls entfernt wurde (c). Es folgte eine Standard-Vorderseitenprozessierung der Zelle mit Vorderseitenkontakten, Aufdampfen einer Anti-Reflexbeschichtung sowie das Vereinzeln der Zellen mit Hilfe der Mesa-Ätze. Hierbei musste beachtet werden, dass der für den temporären Bond verwendete Kleber nur für Temperaturen bis etwa 200 °C stabil ist, so dass ein Einlegieren der Vorderseitenkontakte erst möglich ist, wenn der temporäre Bond entfernt wurde. Am Busbar des Vorderseitenkontaktes wurden Silberbänder angeschweißt, die eine Kontaktierung der Zelle auch nach dem Aufbringen des Deckglases ermöglichen (d). Die Deckgläser werden mit Hilfe von Silikon auf die Zellen geklebt und stabilisieren die Zelle damit auch mechanisch, so dass diese vom Saphir-Wafer abgelöst werden können (e). Mit dem beschriebenen Prozess konnten invertierte Weltraumsolarzellen mit einer Dicke von nur etwa 10 µm hergestellt werden. Eine solche Zelle ist in Abbildung 6.2(a) gezeigt, eine elektronenmikroskopische Aufnahme ihres Querschnitts in ist Abbildung 6.2(b) dargestellt.

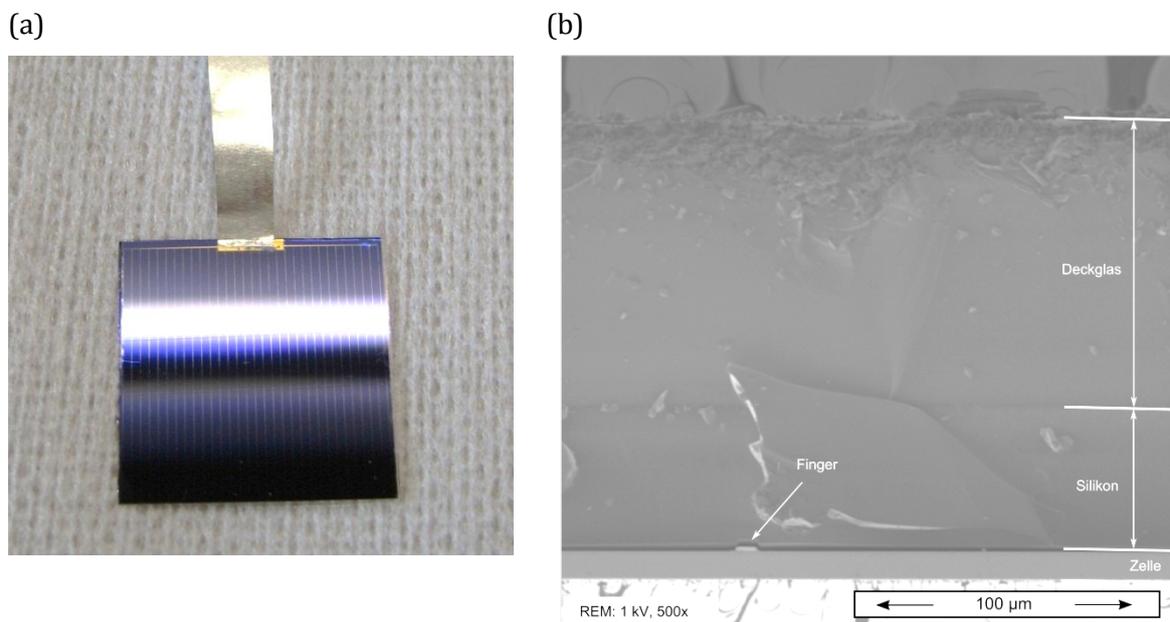


Abbildung 6.2: (a) Foto einer 10 µm dicken Weltraumsolarzelle mit Deckglas und angeschweißtem Silberband als Vorderseitenkontakt. (b) Elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts der Zelle.

6.1.2 Zellen mit Metallbond für terrestrische Anwendung

Zellen für die terrestrische Anwendung wurden mit einem Verfahren prozessiert, das die Stabilisierung der dünnen Zellen durch einen Silicium-Wafer auf der Rückseite des Zellstapels erreicht.²⁵ Dadurch können auch kleine Konzentratorsolarzellen hergestellt werden, die eine Fläche von nur etwa 5 mm² haben. Der Ablauf der Prozessierung ist in Abbildung 6.3 gezeigt. In Schritt (a) wurde zunächst eine Ätzstoppschicht auf das GaAs-Substrat aufgewachsen, um

²⁵ Die Prozessierung der Tripelzellen wurden von Karin Mayer, Inessa Semke, Ranka Koch und Eduard Oliva (Fraunhofer ISE) durchgeführt.

später das Substrat nasschemisch entfernen zu können. Anschließend wurde der gesamte Zellstapel invertiert aufgewachsen. Auf die oberen Schichten der $\text{Ga}_{0,71}\text{In}_{0,29}\text{As}$ -Unterzelle wurde dann in Schritt (b) ein Rückseitenkontakt aufgedampft. Auf diesen Rückseitenkontakt wurde ein mit metallischen Schichten versehener Siliciumwafer gebondet, der als mechanische Stabilisierung der ultradünnen Zellen dient. In Schritt (c) konnte daher das ursprüngliche Wachstumssubstrat entfernt werden. In Schritt (d) erhielt nun der gesamte Wafer Vorder- und Rückseitenkontakte sowie eine Antireflexbeschichtung. Die Zellen wurden durch eine Mesaätze elektrisch voneinander getrennt, blieben aber zunächst gemeinsam auf dem Siliciumwafer. Für eine Verwendung der Zellen in eine Konzentratormodul können die Zellen durch Sägen vereinzelt werden.

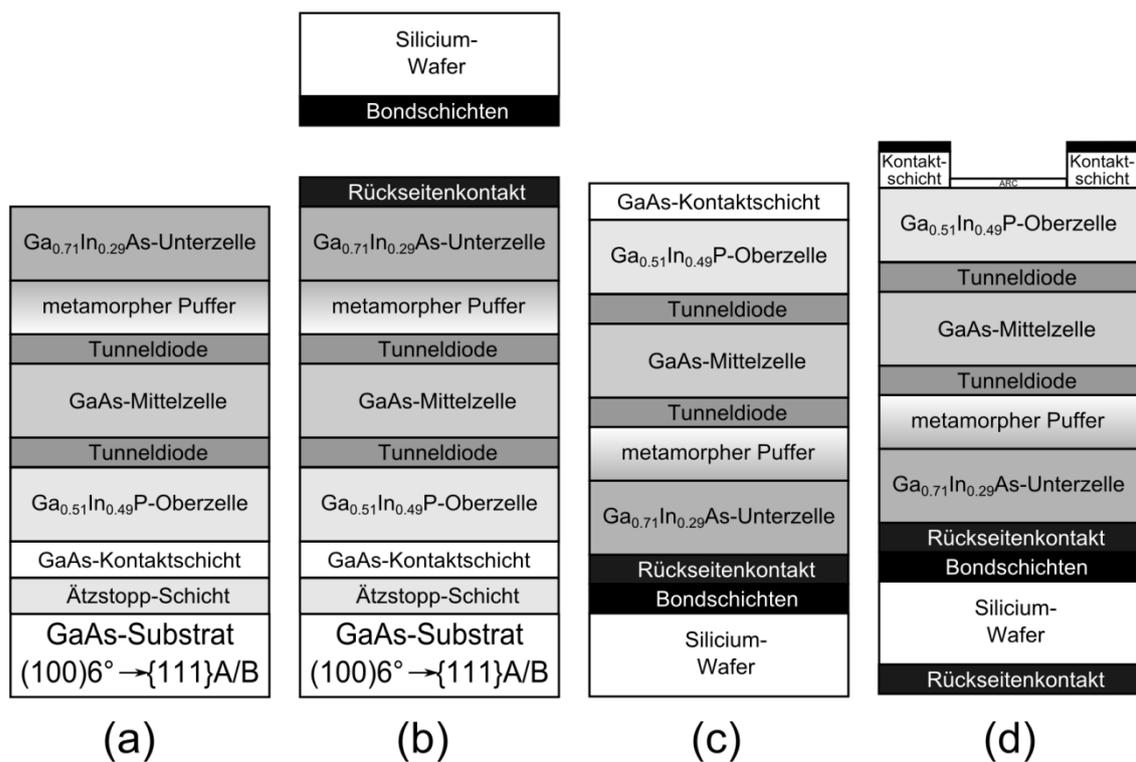


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Prozessierung von metamorphen Tripelzellen mit Metallbond. (a) Gewachsene Zellstruktur nach dem MOVPE-Prozess. (b) Aufbringen von Rückseitenkontakt, Bondschichten und Bonden des Silicium-Stabilisierungswafers. (c) Entfernung von GaAs-Substrat und Ätzstopp-Schicht. (d) Standard-Vorder- und Rückseitenprozessierung.

Die Herausforderungen der Prozessierung mit Hilfe eines Metallbonds liegen in der Vollflächigkeit des Bonds, der möglichst ohne Blasen und Defekte die gesamte epitaxiierte Zellstruktur auf den Siliciumwafer übertragen sollte. Weiterhin muss die Mesaätze zum Vereinzeln der Zellen angepasst werden, damit nicht bis auf den metallischen Bond geätzt wird. Dies kann an der Grenzfläche von Halbleiter und Metall bei nasschemischem Ätzen zu Unterätzungen und dadurch zum Ablösen der kleinen Konzentratorzellen führen. Es ist in dieser Arbeit gelungen, den Prozess so zu optimieren, dass nahezu defektfreie Wafer hergestellt werden konnten (siehe Abbildung 6.4).

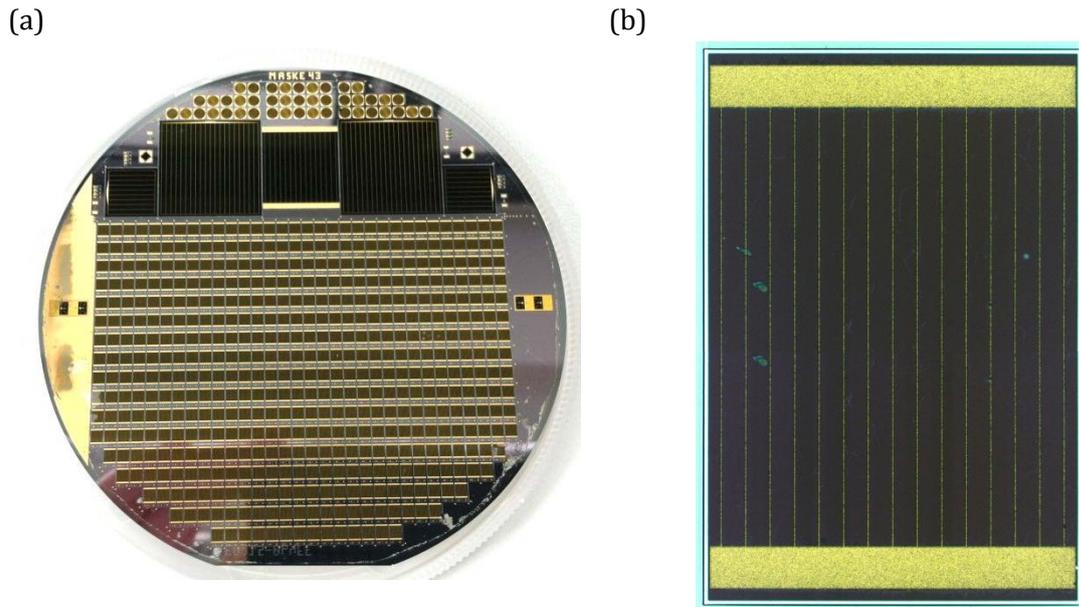


Abbildung 6.4: (a) Invertierte Tripelzellen mit einer Dicke von ca. 10 µm gebondet auf einem Silicium-Wafer. Nur am Rand sind kleine Bonndefekte zu erkennen. (b) Mikroskopbild einer Konzentratorzelle von diesem Wafer.

6.2 Invertiertes Wachstum

Invertierte Solarzellenkonzepte stellen nicht nur eine Herausforderung für die Prozessierung dar, sondern auch für das MOVPE-Wachstum. Im Vergleich zu einer konventionell gewachsenen Zelle verändert sich die thermische Last auf die Schichten, da die bei einer Standard-Zelle zuerst gewachsenen Schichten nun zuletzt gewachsen werden und umgekehrt. Dies kann zu einer veränderten Diffusion der Dotierstoffe führen, wie von Steiner et al. [129] für Selen und Zink und von Bauhuis et al. [130] für Silicium beim invertierten Wachstum der $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Oberzelle gezeigt. Weiterhin werden alle Grenzflächen in umgekehrter Reihenfolge gewachsen und Materialien, bei denen ein Verschleppungseffekt auftritt, können dadurch in andere Schichten gelangen. Dies wird in diesem Abschnitt exemplarisch am Beispiel der Tellur-Verschleppung aus der GaAs-Kontaktschicht in die $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Oberzelle gezeigt.

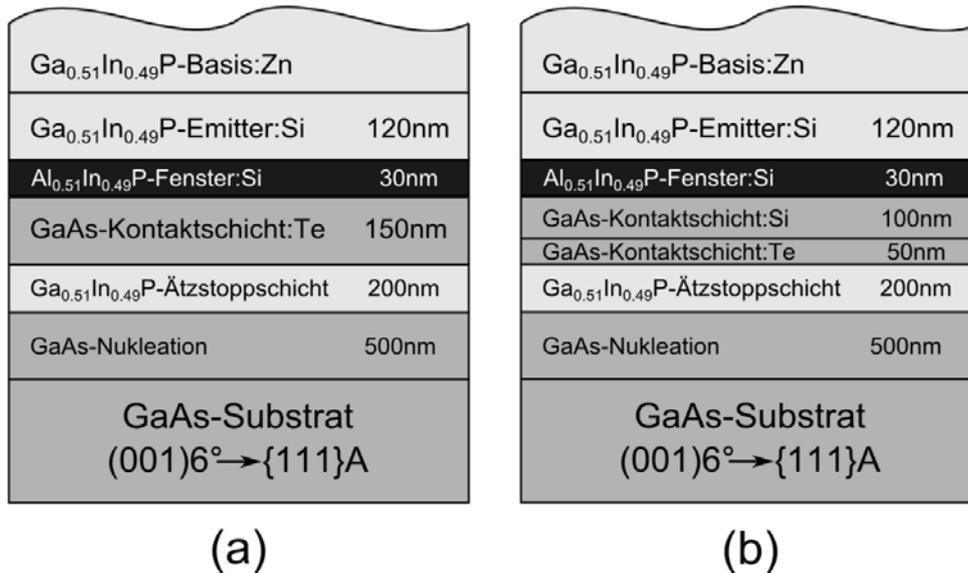


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung des unteren Teils einer $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}$ -Tandemsolarzelle bei invertiertem Wachstum. (a) Standard-GaAs-Kontaktschicht mit 150 nm Dicke und Te-Dotierung (ungeteilt). (b) Geteilte GaAs-Kontaktschicht mit 50 nm Te-Dotierung gefolgt von 100 nm Si-Dotierung.

In Abbildung 6.5 ist schematisch die Schichtfolge im unteren Teil einer $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}$ -Tandemsolarzelle bei invertiertem Wachstum gezeigt. Die Standard-Kontaktschicht einer solchen Struktur ist 150 nm dick und homogen hoch mit Tellur ($n=2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) dotiert, um einen guten ohmschen Kontakt zur Metallisierung herstellen zu können. Da sich diese Kontaktschicht im invertierten Wachstum als problematisch herausgestellt hat, wurde in dieser Arbeit eine geteilte Kontaktschicht mit einer nur 50 nm dicken Te-dotierten GaAs-Schicht, gefolgt von 100 nm Si-dotiertem GaAs entwickelt. Diese Teilung der Kontaktschicht ist notwendig, da Tellur als Dotierstoff beim MOVPE-Wachstum insbesondere in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ einen starken „Memory-Effekt“ aufweist, das heißt der Dotierstoff schwimmt beim Wachstum auf der Waferoberfläche auf und baut sich auch nach Abschalten der Dotierquelle noch in signifikanten Mengen in den Kristall ein [131, 132]. Dieser Effekt wird auch als Verschleppung bezeichnet.

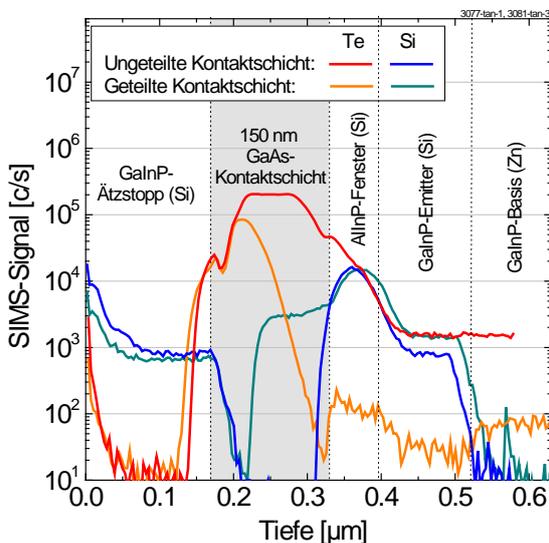


Abbildung 6.6: Qualitative SIMS-Messung von Te und Si als Dotierstoff in der Kontaktschicht einer invertiert gewachsenen $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}$ -Tandemsolarzelle. Die 150 nm dicke Kontaktschicht wurde einmal vollständig mit Te dotiert („ungeteilte Kontaktschicht“, rote Linie Te, blaue Linie Si) und einmal nur in den ersten 50 nm mit Te, dann mit Si dotiert („geteilte Kontaktschicht“, orangefarbene Linie Te, grüne Linie Si, SIMS-Messung: RTG Mikroanalyse GmbH).

Dieses Verhalten konnte in den in Abbildung 6.5 gezeigten Strukturen ebenfalls mit Hilfe von SIMS-Messungen²⁶ nachgewiesen werden. Der Verlauf des SIMS-Signals für die Dotierstoffe Silicium und Tellur ist in Abbildung 6.6 gezeigt. Für die ungeteilte Kontaktschicht zeigt das Tellur-Signal (rote Linie) bei Beginn des Kontaktschicht-Wachstums zunächst eine leichte Oszillation, die von Newman et al. bereits in $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ beobachtet wurde [134] und auf das Surfactant-Verhalten von Tellur zurückgeführt wird. Danach stellt sich ein stabiles Niveau ein, jedoch sinkt das Te-Signal nach der Kontaktschicht nur langsam ab, obwohl die Dotierquelle hier nicht mehr in den Reaktor fließt. Sowohl im $\text{Al}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Fenster als auch in $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Emitter und Basis der Oberzelle ist noch eine signifikante Te-Dotierung nachweisbar. Im Vergleich dazu zeigt das Te-Signal bei Verwendung der geteilten Kontaktschicht (orange Linie) eine deutlich geringere Te-Dotierung in Fenster und Emitter. Als Vergleich zum starken Memory-Effekt des Tellurs ist in Abbildung 6.6 auch Silicium als Dotierstoff dargestellt (blaue bzw. grüne Linie für ungeteilte bzw. geteilte Kontaktschicht). Nach Abschalten der Dotierstoffquelle am Übergang von $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Emitter zu $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Basis zeigt sich ein scharfer Abfall des Signals, wie es bei Dotierstoffen ohne Memory-Effekt zu erwarten ist.

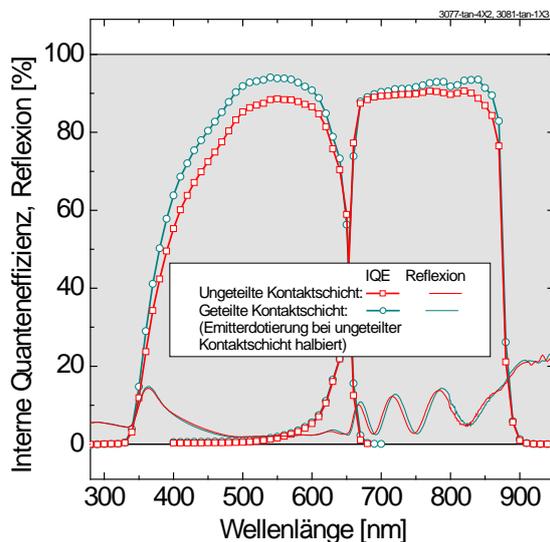


Abbildung 6.7: Interne Quanteneffizienz und Reflexion von $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}$ -Tandemsolarzellen mit unterschiedlicher Kontaktschicht. Die 150 nm dicke Kontaktschicht wurde einmal vollständig mit Te dotiert („ungeteilte Kontaktschicht“, rote Linie mit Quadraten, rote Linie) und einmal nur in den ersten 50 nm mit Te, dann mit Si dotiert („geteilte Kontaktschicht“, blaue Linie mit Kreisen, blaue Linie).

Die durch den Memory-Effekt verursachte Hintergrunddotierung mit Tellur in Fenster und insbesondere in Emitter und Basis der $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Oberzelle führt zu einer deutlich verringerten internen Quanteneffizienz der Oberzelle im Vergleich zu einer Zelle, die mit geteilter Kontaktschicht gewachsen wurde. Wie in Abbildung 6.7 gezeigt, sinkt die Quanteneffizienz von ca. 95 % auf unter 90 % im Maximum. Es sind beinahe über den gesamten Wellenlängenbereich von 370-620 nm Verluste erkennbar.²⁷

²⁶ SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry bzw. Sekundärionen-Massenspektrometrie, eine Methode zur Messung von Atomkonzentrationen in einem Festkörper mit Hilfe von Ionenbeschuss und anschließender Massenanalyse der Sekundärionen aus der Probe. Eine ausführliche Darstellung der Methode findet sich beispielsweise in [133]. Die Messungen wurden von der Firma RTG Mikroanalyse GmbH (Berlin) durchgeführt.

²⁷ Die Messung wurde Alexander Wekkeli (Fraunhofer ISE) durchgeführt. Für eine Darstellung zur Messmethode siehe beispielsweise [135] und [136].

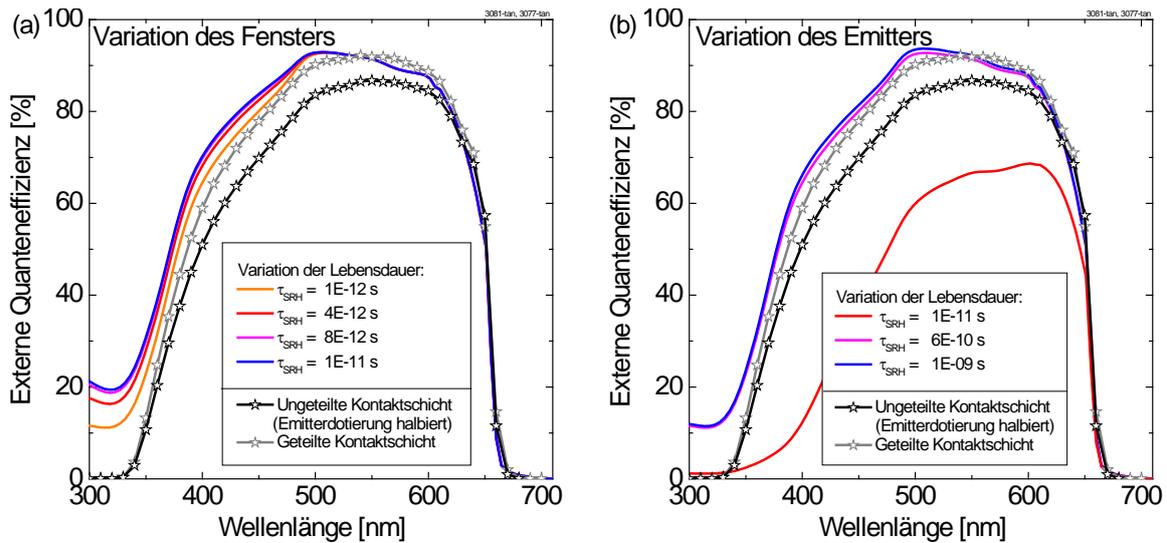


Abbildung 6.8: Vergleich von simulierter und gemessener Quanteneffizienz der $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ -Oberzelle einer invertierten Tandemzelle. In der Simulation wurden die Shockley-Read-Hall-Lebensdauer der Minoritätsladungsträger (Löcher) in Fenster und Emitter variiert. Als Ausgangspunkt für die Simulation wurde die Lebensdauer in einer nicht-invertierten $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ -Zelle zu $\tau_{\text{SRH}} = 1\text{E-}12\text{ s}$ im Fenster und $\tau_{\text{SRH}} = 6\text{E-}10\text{ s}$ im Emitter bestimmt (Simulation: A. Ben Or, Fraunhofer ISE).

Um die Veränderung der Quanteneffizienz näher zu untersuchen, wurden Simulationsrechnungen mit der Software Sentaurus TCAD der Firma Synopsys durchgeführt²⁸. Dabei wird die Generation der Ladungsträger mit Hilfe der Transfermatrixmethode [138] berechnet und anschließend numerisch die gekoppelten Transport- und Poissongleichungen gelöst. Damit können die elektrischen Eigenschaften eines Halbleiterbauelements wie die externe Quanteneffizienz (EQE) einer Solarzelle beschrieben werden [139]. Abbildung 6.8 zeigt die simulierte EQE für eine Variation der Shockley-Read-Hall-Lebensdauer τ_{SRH} der Minoritätsladungsträger (hier Löcher) in Fenster und Emitter. Die simulierte EQE wird mit den gemessenen externen Quanteneffizienzen verglichen. Die Diskrepanz im Wellenlängenbereich von $\lambda < 350\text{ nm}$ ist auf die Absorption im Deckglas der ultradünnen Zellen zurückzuführen. Die Variation der Lebensdauer im Fenster zeigt (Abbildung 6.8(a)), dass die gemessene Reduktion der Quanteneffizienz nicht allein auf das Fenster zurückgeführt werden kann, da dies nur einen Einfluss auf die Quanteneffizienz bis etwa 500 nm hat. Die simulierte Variation der Minoritätslebensdauer im Emitter (Abbildung 6.8(b)) zeigt eine gute Übereinstimmung mit der gemessenen Reduktion der Quanteneffizienz in der $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ -Oberzelle. Die Lebensdauern der Minoritäten im Emitter werden also vermutlich durch die zusätzliche Te-Hintergrunddotierung verringert und liegen deutlich unter der Lebensdauer von $\tau_{\text{SRH}} = 6\text{E-}10\text{ s}$ für eine Zelle ohne Te-Hintergrunddotierung.

Der Austausch der ungeteilten Kontaktschicht durch eine geteilte Kontaktschicht stellt nur einen minimal erhöhten Aufwand beim Wachstum der Struktur dar, bietet aber einen erheblichen Vorteil für die Qualität der $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ -Oberzelle. Daher wurde eine geteilte Kontaktschicht bei allen invertierten Zellen in dieser Arbeit eingesetzt. In konventionellen,

²⁸ Die Simulationen wurden von Assaf Ben Or (Fraunhofer ISE) mit Hilfe des Pakets SDevice [137] durchgeführt.

nicht-invertiert gewachsenen Strukturen hingegen bringt eine geteilte Kontaktschicht keine Verbesserung, da die Kontaktschicht die letzte gewachsene Schicht der Struktur darstellt und somit kein Memory-Effekt in nachfolgenden Schichten auftreten kann.

6.3 Ga_{0.71}In_{0.29}As-Einfachsolarzellen auf metamorphen Puffern

Ga_{0.71}In_{0.29}As-Einfachsolarzellen auf metamorphen Puffern wurden in dieser Arbeit als Vorversuch für die invertierten Tripelzellen hergestellt.²⁹ Sie dienen dabei der Evaluierung der Pufferstruktur, da sich die Fadenversetzungsdichte auf die Spannung der Solarzelle (siehe Kapitel 3.4.3) sowie auf deren Absorption, und damit den Photostrom auswirkt. Der schematische Aufbau dieser Ga_{0.71}In_{0.29}As-Einfachsolarzellen ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Die Zellen wurden dabei wie in der invertierten Tripelzelle gewachsen, ihre Dotierung aber umgekehrt, also eine p-auf-n-Struktur gewählt. Dadurch ist keine aufwändige „invertierte“ Prozessierung notwendig, da die Struktur nicht vom Substrat abgelöst werden muss.

Ga _{0.71} In _{0.29} As-Kontaktschicht	150nm
p-Ga _{0.23} In _{0.77} P-Fenster	50nm
p-Ga _{0.71} In _{0.29} As-Emitter	120nm
i-Ga _{0.71} In _{0.29} As	500nm
n-Ga _{0.71} In _{0.29} As-Basis	2500nm
n-Al _{0.57} Ga _{0.15} In _{0.28} As-Rückseitenfeld	75nm
Ga _{1-x} In _x P- / Al _{0.5} Ga _{1-x} In _x As-Pufferstruktur 2400 nm	
GaAs-Nukleation	300nm
GaAs-Substrat (001)6° → {111}A/B	

Abbildung 6.9: Schematischer Aufbau der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Einfachsolarzellen als Test für die Qualität der Ga_{1-x}In_xP- und Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferstrukturen. Die Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zelle wurde mit einer p-auf-n-Polarität gewachsen.

Die Ga_{0.71}In_{0.29}As-Einfachzellen wurden auf unterschiedlichen Pufferstrukturen gewachsen, die schon in Kapitel 5.4 mit Hilfe von PL-Strukturen untersucht wurden. Aufgrund der PL-Ergebnisse wurden dabei folgende Varianten ausgewählt:

- Ga_{1-x}In_xP-Puffer mit 8 und 4 Schichten (siehe Abbildung 5.46)
- Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Puffer mit 8 und 4 Schichten (siehe Abbildung 5.46)
- Kombinationspuffer (siehe Abbildung 5.52)

²⁹ Die Solarzellen wurden bei der Firma Azur Space im Rahmen des Projektes TRP Next33 (ESTEC Contract No. 4000104852) sowie am Fraunhofer ISE von Ranka Koch und Eduard Oliva prozessiert.

Alle Einfachzellen wurden auf (001)-GaAs-Substraten 6° fehlorientiert in Richtung (111)A und (1-11)B gewachsen. Damit ergeben sich insgesamt 10 Varianten der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Einfachzelle.

6.3.1 IV-Kennlinien

Die IV-Kennlinie der jeweils besten Zelle einer Variante der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Einfachzelle ist in Abbildung 6.10 gezeigt.³⁰ Die Zellen wurden dabei unter dem AM0-Spektrum vermessen. Die unterschiedlichen Puffer zeigen einen starken Einfluss auf die IV-Kennlinie, insbesondere auf die offene Klemmspannung V_{oc} sowie in etwas schwächerer Form auch auf die Kurzschlussstromdichte J_{sc} . Analog zu dem in Kapitel 3.4.3 vorgestellten Yamaguchi-Modell für den Einfluss von Fadenversetzungsdichten auf die offene Klemmspannung, werden diese Unterschiede in Abschnitt 6.3.2 diskutiert werden. Der Einfluss der Fadenversetzungsdichte auf die Kurzschlussstromdichte wird in Abschnitt 6.3.3 mit Hilfe der Quanteneffizienz untersucht.

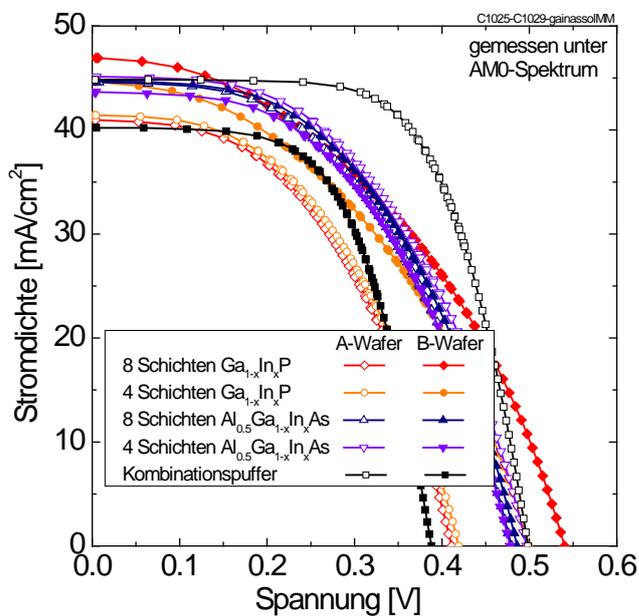


Abbildung 6.10: IV-Kennlinien der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Einfachsolarzellen gewachsen auf unterschiedlichen Pufferstrukturen und Substratorientierungen (jeweils beste Zelle gezeigt). Offene Symbole stehen für ein Wachstum auf $(100)6^\circ \rightarrow (111)\text{A}$ -Substraten, gefüllte Symbole für ein Wachstum auf $(100)6^\circ \rightarrow (1-11)\text{B}$ -Substraten. Die Zellen wurden auf $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffern mit 8 Schichten (rot) und 4 Schichten (orange), sowie auf $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Puffern mit 8 Schichten (dunkelblau) und 4 Schichten (lila) gewachsen. Zusätzlich wurden Zellen auf dem Kombinationspuffer (schwarz, vgl. Abbildung 5.52) hergestellt (Messung: E. Fehrenbacher, Fraunhofer ISE).

Alle IV-Kennlinien in Abbildung 6.10 zeigen einen sehr niedrigen Füllfaktor, wobei die beiden Zellen mit Kombinationspuffer deutlich besser sind als die restlichen Einfachzellen. Dies ist auf unterschiedliche Kontaktstrukturen zurückzuführen, die nicht an den Emitterwiderstand der Zellen angepasst waren. Die offene Klemmspannung V_{oc} und die Kurzschlussstromdichte J_{sc} ³¹ können trotzdem ausgewertet und interpretiert werden, da sie nicht durch den Füllfaktor beeinflusst werden.

³⁰ Die IV- und QE-Messungen an den Einfachsolarzellen wurden von Elisabeth Schäffer, Alexander Wekkeli, Elvira Fehrenbacher und Michael Schachtner durchgeführt (Fraunhofer ISE). Für eine Darstellung zu Solarzellen-Messmethoden siehe z.B. [135] oder [136].

³¹ Ein unterschiedliches Vorderseiten-Kontaktgrid erzeugt eine unterschiedliche Reflexion bzw. Abschattung der Zelle. Bei Messungen ohne konzentriertes Sonnenlicht ist dieser Unterschied aber eher als gering einzustufen.

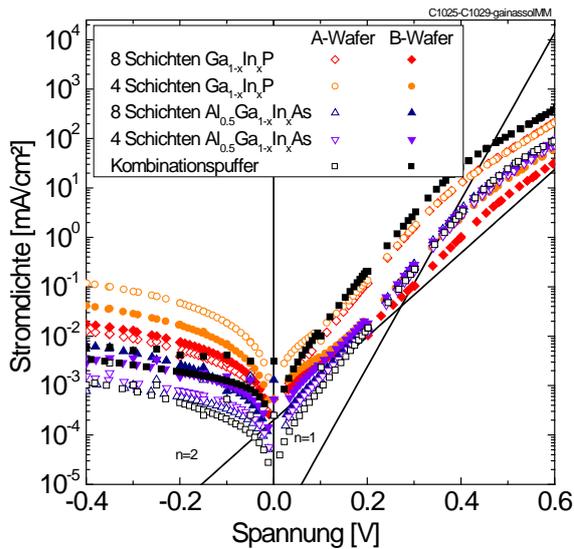


Abbildung 6.11: Dunkelkennlinien der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Einfachsolarzellen gewachsen auf unterschiedlichen Pufferstrukturen und Substratorientierungen (jeweils beste Zelle gezeigt). Offene Symbole stehen für ein Wachstum auf (100)^{6°}→(111)A-Substraten, gefüllte Symbole für ein Wachstum auf (100)^{6°}→(1-11)B-Substraten. Die Zellen wurden auf Ga_{1-x}In_xP-Puffern mit 8 Schichten (rot) und 4 Schichten (orange), sowie auf Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Puffern mit 8 Schichten (dunkelblau) und 4 Schichten (lila) gewachsen. Zusätzlich wurden Zellen auf dem Kombinationspuffer (schwarz, vgl. Abbildung 5.52) hergestellt (Messung: E. Fehrenbacher, Fraunhofer ISE).

Eine Betrachtung der Dunkelkennlinien der unterschiedlichen Zellvarianten in Abbildung 6.11 zeigt zunächst, dass diese im Wesentlichen durch die Rekombination in der Raumladungszone bestimmt sind, da die Steigung der Kennlinien der eingezeichneten Hilfslinie mit dem Dioden-Idealitätsfaktor $n=2$ entsprechen. Hierbei zeigen die Zellvariationen die niedrigsten Dunkelströme, die den höchsten V_{oc} in der Hellmessung aufweisen, so wie es aus dem Yamaguchi-Modell (siehe Kapitel 3.4.3, Formel (3.13)) erwartet wird. Daher wird im nächsten Abschnitt mit Hilfe dieses Modells die Fadenversetzungsdichte in den Einfachsolarzellen abgeschätzt und mit den Ergebnissen der PL-Messungen aus Kapitel 5.4 verglichen.

6.3.2 Offene Klemmspannung V_{oc} als Maß für die Versetzungsdichte

Aus der offenen Klemmspannung V_{oc} kann nach dem Modell von Yamaguchi et al. [79] die Fadenversetzungsdichte einer Einfachsolarzelle abgeschätzt werden (siehe Kapitel 3.4.3). Dafür wurden zunächst alle zur Verfügung stehenden Zellen der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Varianten vermessen, um Informationen über die statistische Verteilung des V_{oc} bei jeder Variante zu gewinnen. Mittelwert und Standardabweichung des V_{oc} jeder Variante sind in Abbildung 6.12 gezeigt, wobei pro Variante zwischen 11 und 36 Zellen zur Verfügung standen. Die Messungen wurden mit einem unkalibrierten Spektrum durchgeführt.

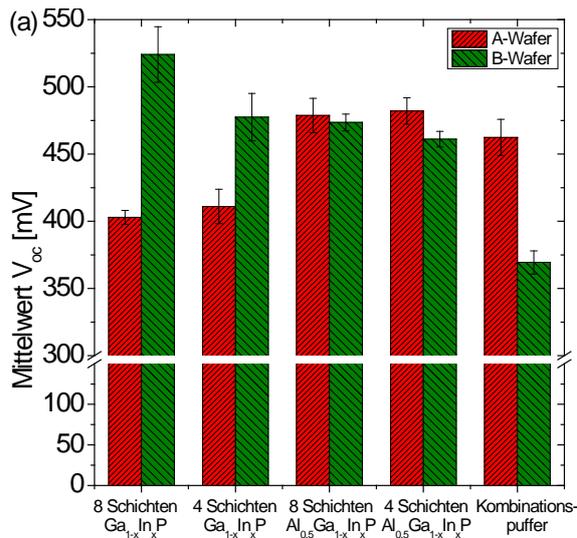


Abbildung 6.12: Statistische Auswertung der offenen Klemmspannung V_{oc} der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Einfachsolarzellen gewachsen auf unterschiedlichen Pufferstrukturen und Substratorientierungen. Rote Balken stehen für Zellen auf $(100)6^\circ \rightarrow (111)\text{A}$ -Substraten, grüne Balken für Zellen auf $(100)6^\circ \rightarrow (1-11)\text{B}$ -Substraten (Messung: E. Schäffer, Fraunhofer ISE).

Der gemittelte V_{oc} verändert die Unterschiede zwischen den Varianten nicht gegenüber der Betrachtung der besten Zellen (siehe Abbildung 6.10), die Werte liegen aufgrund des anderen Spektrums insgesamt ca. 15 mV niedriger.³² Der höchste V_{oc} mit ca. 525 mV ergibt sich damit für $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Einfachzellen, die auf $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffern mit 8 Schichten auf B-Substraten gewachsen wurden. Die niedrigsten V_{oc} -Werte ergeben sich bei der Verwendung von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffern auf A-Substraten sowie beim Kombinationspuffer auf B-Substraten, hier liegt der Wert nur bei 370-410 mV. Alle anderen Variationen bilden ein breites „Mittelfeld“ mit Werten von 460-480 mV. Der höchste V_{oc} unter dem AM0-Spektrum (siehe Abbildung 6.10) aus dieser Arbeit lag bei 540 mV, was im Vergleich zu Literaturdaten bereits ein sehr guter Wert ist. Von Aiken et al. wurde ein V_{oc} von 530 mV für die $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Teilzelle einer Vierfach-IMM-Zelle unter dem AM0-Spektrum [140] dokumentiert, France et al. haben einen V_{oc} von 620 mV für eine $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Einfachzelle unter einer Sonne [141] erreicht.

Aus den gemessenen Werten für V_{oc} lassen sich mit Hilfe des Yamaguchi-Modells (siehe Kapitel 3.4.3) die Fadenversetzungsdichten abschätzen. Die Messwerte für die offene Klemmspannung sind zusammen mit den daraus berechneten Fadenversetzungsdichten³³ für alle Puffervarianten in Abbildung 6.13 dargestellt. Die Messwerte liegen dabei nicht auf den theoretisch berechneten Kurven, da diese mit einem idealen Kurzschlussstrom von $J_{sc}=59.8 \text{ mA/cm}^2$ berechnet wurden. Für die Berechnung der Fadenversetzungsdichte aus den gemessenen V_{oc} -Werten wurden hingegen die gemessenen J_{sc} -Werte verwendet, die deutlich niedriger liegen. Die höchsten berechneten Fadenversetzungsdichten liegen damit bei $2.1\text{E}7 \text{ cm}^{-2}$, die niedrigsten bei $8.7\text{E}5 \text{ cm}^{-2}$. Damit erreicht keine Puffervariante eine Dichte von weniger als $3\text{E}5 \text{ cm}^{-2}$, die in Kapitel 3.4.3 als Obergrenze für die Fadenversetzungsdichte

³² Die besten Zellen in Abbildung 6.10 wurden unter einem kalibrierten AM0-Spektrum vermessen, für die statistische Auswertung wurde ein unkalibriertes Spektrum verwendet, dessen Intensität niedriger war. Da die offene Klemmspannung einer Zelle mit der Einstrahlung logarithmisch ansteigt [136], ergaben sich unter dem AM0-Spektrum höhere V_{oc} -Werte. Das unkalibrierte Spektrum beeinflusst die Berechnung der Fadenversetzungsdichte nicht, da die niedrigere Einstrahlung über den niedrigeren Photostrom bereits einkalkuliert wird.

³³ Zur Berechnung der Fadenversetzungsdichten wurde das Yamaguchi-Modell mit dotierabhängigen Lebensdauern eingesetzt.

identifiziert wurde. Oberhalb von diesem Wert wird der V_{oc} einer Zelle durch die Dichte der Fadenversetzungen dominiert.

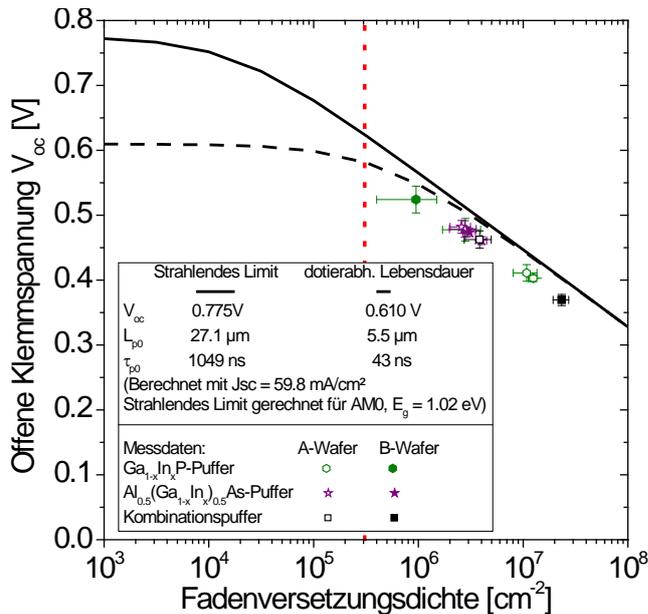


Abbildung 6.13: Offene Klemmspannung in Abhängigkeit von der Fadenversetzungsdichte für die hergestellten Ga_{0.71}In_{0.29}As-Einfachsolarzellen. Die Berechnung mit Hilfe des Yamaguchi-Modells (vgl. Kapitel 3.4.3) wurden im strahlenden Limit (durchgezogene Linie) sowie mit einer dotierabhängigen Minoritätslebensdauer (gestrichelte Linie) durchgeführt für einen idealen $J_{sc} = 59.8 \text{ mA/cm}^2$. Die Messdaten für die Einfachzellen auf den Puffervarianten sind eingezeichnet, ihre Fadenversetzungsdichte wurde mit dotierabhängiger Lebensdauer und dem jeweiligen Messwert für J_{sc} berechnet.

In Kapitel 5.4 wurden die hier untersuchten Puffervarianten bereits in Bezug auf die PL-Intensität einer aufgewachsenen Ga_{0.71}In_{0.29}As-Absorberschicht verglichen. Trägt man die gemessene offene Klemmspannung V_{oc} gegenüber der PL-Intensität der jeweils zusammengehörenden Puffervarianten auf, so ergeben sich deutliche Abweichungen (siehe Abbildung 6.14(a)). Die Ga_{1-x}In_xP-Puffer auf B-Substraten zeigen insgesamt höhere V_{oc} -Werte als aus den PL-Intensitäten zu erwarten war, die Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Puffer auf A-Substraten hingegen etwas niedrigere. Sowohl aus den V_{oc} -Werten als auch aus den PL-Intensitäten können die Fadenversetzungsdichten n_{TD} abgeschätzt und gegeneinander aufgetragen werden (siehe Abbildung 6.14(b)). Hier zeigt sich, dass alle Ga_{0.71}In_{0.29}As-Einfachsolarzellen unabhängig von der konkreten Puffervariante niedrigere Fadenversetzungsdichten aufweisen, als die jeweils korrespondierenden PL-Messungen (in Verbindung mit Kathodolumineszenz) ergeben. Die Abweichung liegt dabei bei bis zu mehr als einer Größenordnung. Dieser Unterschied resultiert vermutlich aus der deutlich größeren Schichtdicke der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Schicht in der Einfachzelle (>3 μm) im Vergleich zur Ga_{0.71}In_{0.29}As-Absorberschichtdicke (400 nm) bei den PL-Strukturen. Durch das zusätzliche Wachstum können Fadenversetzungen mit anderen Versetzungen annihilieren.

Die unerwartet hohen Werte für die offene Klemmspannung von Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zellen auf Ga_{1-x}In_xP-Puffern auf B-Substraten, insbesondere im Vergleich zu Zellen auf Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Puffern auf A-Substraten lässt sich mit Hilfe der unvollständigen Relaxation der Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Puffer erklären (siehe Kapitel 5.3.3). Die unvollständige Relaxation führt dazu, dass die Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zellschicht verspannt auf der Pufferstruktur aufwächst und daher während des Wachstums weiter relaxiert. Diese Relaxation erhöht die Fadenversetzungsdichte gegenüber den Zellen, die unverspannt auf einem Puffer aufwachsen. Dieser Effekt wird auch in Abbildung 6.14(b) deutlich, da die Solarzellen auf Ga_{1-x}In_xP-Pufferstrukturen noch stärker von der 1:1-Geraden abweichen als die auf Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Puffern.

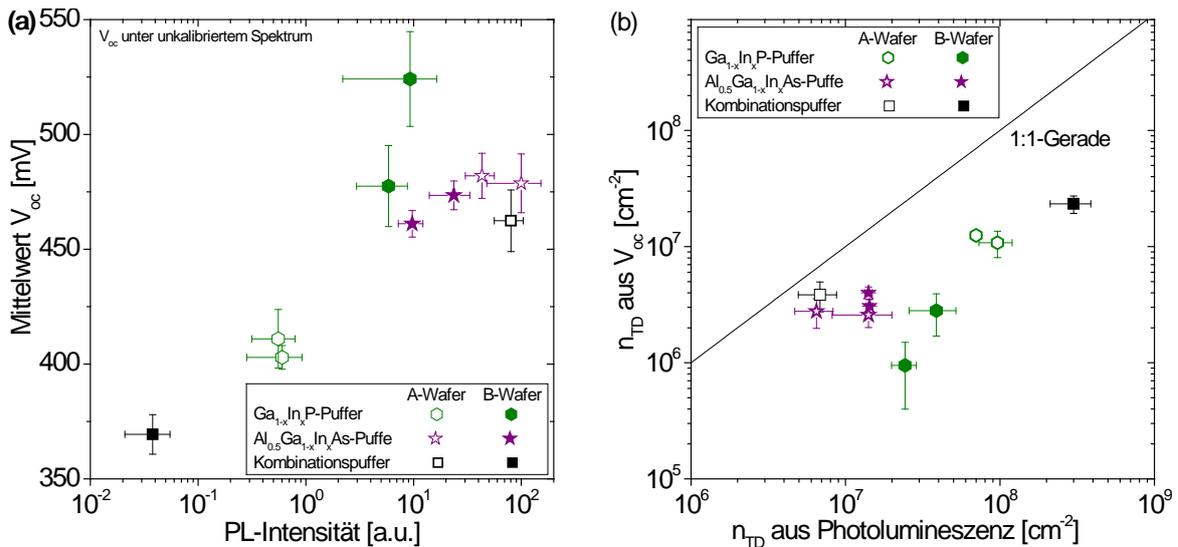


Abbildung 6.14: (a) Mittelwert der offenen Klemmspannung V_{oc} einer $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Einfachzelle gegenüber der PL-Intensität einer auf der gleichen Pufferstruktur und Substratorientierung gewachsenen PL-Struktur. (b) Vergleich der aus PL-Intensität und V_{oc} berechneten Fadenversetzungsdichten n_{TD} .

Die $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Einfachzellen zeigen bereits sehr gute Ergebnisse für die offene Klemmspannung und damit für die Fadenversetzungsdichten. Die besten hier gemessenen V_{oc} -Werte sind mit den besten in der Literatur angegebenen Werten vergleichbar. Für eine weitere Optimierung sollten in Zukunft $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Puffer mit vollständiger Relaxation hergestellt werden. Diese Puffervariante hat bei PL-Strukturen die niedrigsten Fadenversetzungsdichten gezeigt und hat damit das größte Potential für eine Zelle mit einem hohen V_{oc} .

6.3.3 Quanteneffizienz

Die Fadenversetzungsdichte beeinflusst neben der Spannung auch den Photostrom der $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Einfachzellen. Die Fadenversetzungen sind Störstellen, an denen die durch Photonen erzeugten Ladungsträger rekombinieren können, bevor sie zum Gesamtstrom der Zelle beitragen. Dies trifft insbesondere die Ladungsträger, die weit entfernt vom pn-Übergang erzeugt werden, im verwendeten Zelldesign also in den tieferen Schichten der Basis. Hier werden insbesondere niederenergetische Photonen absorbiert, die eine Energie nahe der Bandkante von $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ aufweisen, da hier der Absorptionskoeffizient niedrig ist.

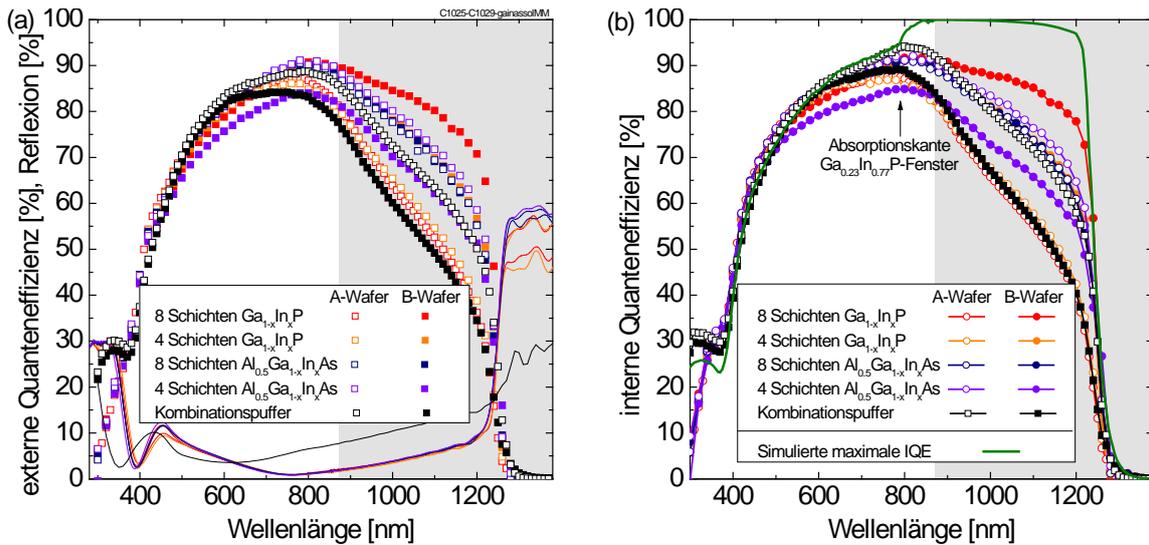


Abbildung 6.15: Externe Quanteneffizienz und Reflexion (a) sowie die daraus berechnete interne Quanteneffizienz (b) von Ga_{0.71}In_{0.29}As-Einfachsolarzellen gewachsen auf 8-stufigen Ga_{1-x}In_xP-Puffern (rot), 4-stufigen Ga_{1-x}In_xP-Puffern (orange), 8-stufigen Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Puffern (dunkelblau), 4-stufigen Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Puffern (lila) und auf dem Kombinationspuffer (schwarz, vgl. Abbildung 5.52). Als GaAs-Substrat wurden (100)6°→(111)A-Wafer (offene Symbole) und (100)6°→(1-11)B-Wafer (gefüllte Symbole) verwendet (EQE-Messung: E. Fehrenbacher, Fraunhofer ISE). Der von der Zelle im IMM-Zelldesign genutzte Wellenlängenbereich ist grau hinterlegt. Die mit dem Programm TM-Tool simulierte IQE ist eingezeichnet (grüne Linie).

Die Quanteneffizienz einer Zelle beschreibt die Effizienz der Umwandlung von Photonen in Ladungsträger. Daher kann aus der Quanteneffizienz zusammen mit einem Spektrum der Photostrom einer Zelle berechnet werden (siehe beispielsweise [136]). Die externe Quanteneffizienz und die Reflexion der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zellen auf Ga_{1-x}In_xP- und Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As-Pufferstrukturen sowie dem Kombinationspuffer ist in Abbildung 6.15(a) gezeigt. Die daraus berechnete interne Quanteneffizienz³⁴ der Zellen ist in Abbildung 6.15(b) dargestellt. Bei beiden Abbildungen ist der von der Zelle im IMM-Zelldesign genutzte Wellenlängenbereich grau hinterlegt. Die interne Quanteneffizienz eignet sich hier besser zum Vergleich der Zellen, da bei den Zellen auf Kombinationspuffer eine andere Antireflexbeschichtung eingesetzt wurde als bei allen anderen Zellen. Der Vergleich der internen Quanteneffizienzen zeigt, dass die besten Pufferstrukturen in Bezug auf Spannung und Fadenversetzungsdichte der Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zellen auch die beste Quanteneffizienz zeigen. Der größte Unterschied in der IQE liegt dabei im Bereich von größeren Wellenlängen von 900 nm-1250 nm. Die Zellen sind daher durch die Fadenversetzungsdichte diffusionslimitiert. Die besten internen Quanteneffizienzen von über 80 % im IMM-relevanten Wellenlängenbereich wurden für Ga_{0.71}In_{0.29}As-Zellen auf 8-stufigen Ga_{1-x}In_xP-Puffern auf B-Substraten gefunden. Die schlechtesten Quanteneffizienzen weisen die Zellen auf Ga_{1-x}In_xP-Puffern auf A-Substraten sowie der Kombinationspuffer auf B-Substraten auf, hier sinkt die Quanteneffizienz ab einer Wellenlänge von 1150 nm auf unter 50 %.

³⁴ Die interne Quanteneffizienz kann aus der externen Quanteneffizienz mit $IQE(\lambda) = EQE(\lambda) / (1 - R_{Cell}(\lambda))$ berechnet werden, wobei R_{Cell} die Reflexion der Solarzelle bei der jeweiligen Wellenlänge λ ist. Sie beschreibt daher die Umwandlungseffizienz der Zelle von Photonen in Ladungsträger, die in die Zelle eindringen und nicht reflektiert werden.

Das theoretische Potential für die Quanteneffizienz einer Zelle ergibt sich aus der Absorption im verwendeten Zellmaterial. Eine Abschätzung der internen Quanteneffizienz bei optimaler Materialqualität und vernachlässigbarer Fadenversetzungsdichte wurde mit Hilfe des Programms TMTTool³⁵ aus den optischen Materialdaten simuliert. Dabei mussten die Materialdaten für $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ ebenfalls mit dem Programm TMTTool aus optischen Materialdaten für GaAs und InAs extrapoliert werden, da keine Literaturdaten existieren. Der Vergleich von simulierter, maximaler interner Quanteneffizienz mit den gemessenen Werten ist in Abbildung 6.15(b) gezeigt. Aus der Differenz der simulierten und der besten gemessenen Quanteneffizienz kann abgeschätzt werden, wie viel Potential zur Verbesserung des Photostroms noch vorliegt. Hierbei wird der Differenz der Kurzschlussströme mit Hilfe der spektralen Empfindlichkeit $SR(\lambda)$ im Wellenlängenbereich von 870-1250 nm berechnet, da dieser Bereich der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zelle in einer IMM-Dreifachzelle zur Verfügung steht:³⁶

$$\Delta J_{sc} = \underbrace{\int_{870 \text{ nm}}^{1280 \text{ nm}} SR_{opt}(\lambda)E(\lambda)d\lambda}_{J_{sc}^{opt}} - \underbrace{\int_{870 \text{ nm}}^{1280 \text{ nm}} SR_{meas}(\lambda)E(\lambda)d\lambda}_{J_{sc}^{meas}} \quad (6.1)$$

In Gleichung (6.1) ist ΔJ_{sc} die Differenz der Kurzschlussstromdichten von optimaler und gemessener Zelle. J_{sc}^{opt} bzw. SR_{opt} ist die Kurzschlussstromdichte bzw. die spektrale Empfindlichkeit der simulierten, optimalen Zelle und J_{sc}^{meas} bzw. SR_{meas} die Kurzschlussstromdichte bzw. die spektrale Empfindlichkeit der besten gemessenen Zelle. $E(\lambda)$ ist die spektrale Bestrahlungsstärke, die abhängig vom auf die Solarzelle einfallenden Spektrum ist. Für die Umrechnung von spektraler Empfindlichkeit $SR(\lambda)$ in die externen Quanteneffizienz $EQE(\lambda)$ gilt:

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} SR(\lambda) \quad (6.2)$$

Hier ist h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und q die Elementarladung. Mit dem Zusammenhang zwischen externer und interner Quanteneffizienz $EQE=IQE(1-R_{cell})$ über die Reflexion $R_{cell}(\lambda)$ folgt damit für die Stromdifferenz:

$$\Delta J_{sc} = \int_{870 \text{ nm}}^{1280 \text{ nm}} \Delta IQE(\lambda) \frac{\lambda q}{hc} E(\lambda) d\lambda - \int_{870 \text{ nm}}^{1280 \text{ nm}} \Delta IQE(\lambda) R_{cell}(\lambda) \frac{\lambda q}{hc} E(\lambda) d\lambda \quad (6.3)$$

Der erste Term von Gleichung (6.3) ist unabhängig von den Reflexionsverlusten der Zelle. Der zweite Term ist immer größer als Null, so dass der erste Term die maximal mögliche Stromdichtedifferenz zwischen optimaler und gemessener $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zelle beschreibt. Die

³⁵ Das Programm TMTTool wurde von Dr. Peter Kailuweit (Fraunhofer ISE) entwickelt und benutzt die Transfermatrixmethode [138]. Damit kann die optische Absorption in Vielschichtsystemen (wie hier in der $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zelle) berechnet werden.

³⁶ Für diese und die folgenden Formeln siehe z.B. [136] und dortigen Referenzen.

Stromdichten $J_{sc,opt}$, die sich aus der simulierten, optimalen internen Quanteneffizienz in Abhängigkeit vom Spektrum ergeben, sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Zusätzlich sind die aus der gemessenen IQE berechneten Stromdichten $J_{sc,meas}$ sowie die Differenz der beiden Werte ΔJ_{sc} absolut und relativ angegeben. Die besten in dieser Arbeit hergestellten Zellen haben damit maximal noch ein Potential von 2.81 mA/cm^2 (AM0) bzw. 2.29 mA/cm^2 (AM1.5d) bezüglich des Kurzschlussstroms. Für eine Stromanpassung in einer invertiert metamorphen Tripelzelle sind allerdings nur ca. 17 mA/cm^2 (AM0, [17]) bzw. 15 mA/cm^2 (AM1.5d, [22]) notwendig, um eine Stromanpassung aller Teilzellen zu erreichen. Liefert die $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Unterzelle mehr Strom, so steigt der Gesamtstrom nicht an, da die Teilzellen sich in einer Reihenschaltung befinden. Die besten $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Einfachzellen in dieser Arbeit sind damit bereits gut genug, um in einer Tripelzelle nicht strombegrenzend zu sein, so dass hohe Wirkungsgrade erreicht werden können.

	$J_{sc,opt} [\text{mA/cm}^2]$	$J_{sc,meas} [\text{mA/cm}^2]$	$\Delta J_{sc} [\text{mA/cm}^2]$	$\Delta J_{sc} [\%]$
AM0	20.97 mA/cm^2	18.16 mA/cm^2	2.81 mA/cm^2	13.4 %
AM1.5d	17.30 mA/cm^2	15.01 mA/cm^2	2.29 mA/cm^2	13.2 %

Tabelle 6.1: Stromdichten $J_{sc,opt}$ einer simulierten, optimalen $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Zelle unter AM0- und AM1.5d-Spektrum sowie die Stromdichte $J_{sc,meas}$ der besten in dieser Arbeit hergestellten Zelle (Stromdichten berechnet aus der internen Quanteneffizienz). Die Stromdichtedifferenz ΔJ_{sc} ist absolut und relativ angegeben. Die Differenz wurde im Wellenlängenbereich 870-1280 nm berechnet.

6.4 Invertierte metamorphe Tripelzellen

Invertiert metamorphen Tripelzellen wurden aus zu GaAs gitterangepasste, invertiert gewachsenen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}/\text{GaAs}$ -Tandemzellen und den $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Unterzellen aus Abschnitt 6.3 kombiniert. Dabei wurde zur Herstellung eine Prozessierung genutzt, mit der auch kleine Konzentratorsolarzellen hergestellt werden können. Diese Prozessierung mit einer mechanischen Stabilisierung durch einen Silicium-Wafer wird in Abschnitt 6.1.2 beschrieben. Die externe und interne Quanteneffizienz der besten in dieser Arbeit hergestellten $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Tripelzelle ist in Abbildung 6.16 gezeigt³⁷. Die beste Zelle beinhaltet dabei einen 8-stufigen $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Puffer und wurde auf einem A-Substrat hergestellt.³⁸ Die interne Quanteneffizienz der Tripelzelle wird in Abbildung 6.16(b) mit der berechneten Absorption in den Schichten der Teilzellen verglichen.³⁹ Der Vergleich mit der Simulation zeigt, dass insbesondere die $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Oberzelle noch deutlich verbessert

³⁷ Alle Messungen an den invertiert metamorphen Tripelzellen wurden von Michael Schachtner, Elvira Fehrenbacher und Andreas Bühl (Fraunhofer ISE) durchgeführt.

³⁸ Dreifachsolarzellen mit 8-stufigem $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer auf B-Substrat zeigten im Gegensatz zu den Einfachsolarzellen (Abschnitt 6.3) schlechtere Ergebnisse. Dies ist auf Probleme in der Prozessierung zurückzuführen.

³⁹ Die Simulation wurde mit dem Programm TMTTool durchgeführt, dass von Dr. Peter Kailuweit (Fraunhofer ISE) entwickelt wurde. Es benutzt die Transfermatrixmethode [138], damit kann die optische Absorption in Vielschichtsystemen berechnet werden.

werden kann. Die aus der externen Quanteneffizienz berechneten Stromdichten (Tabelle 6.2) machen dies ebenfalls deutlich.

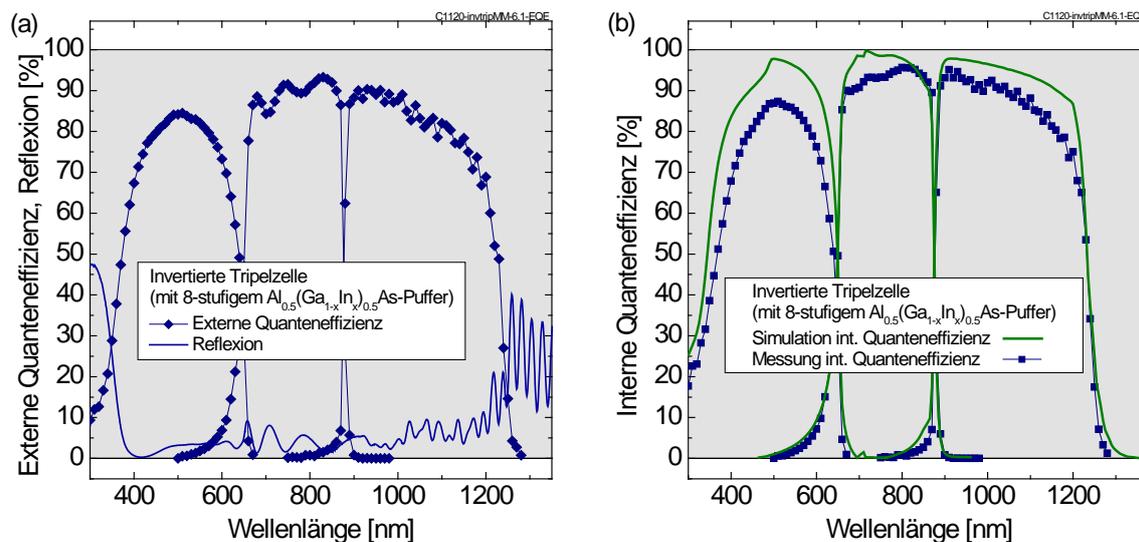


Abbildung 6.16: Externe Quanteneffizienz und Reflexion (a) sowie die daraus berechnete interne Quanteneffizienz (b) der besten in dieser Arbeit hergestellten $Ga_{0.51}In_{0.49}P/GaAs/Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Tripelsolarzelle (8-stufiger $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Puffer, GaAs-Substrat $(100)6^\circ \rightarrow (1-11)B$, EQE-Messung: E. Fehrenbacher, Fraunhofer ISE). Die mit dem Programm TM-Tool simulierte IQE ist eingezeichnet (grüne Linie).

Der Vergleich der Stromdichten der einzelnen Teilzellen in Tabelle 6.2 zeigt, dass die $Ga_{0.51}In_{0.49}P/GaAs/Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Tripelzelle unter beiden Spektren durch die $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ -Oberzelle begrenzt ist. Unter dem AM0-Spektrum liefert die metamorphe $Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Unterzelle sogar die höchste Stromdichte. Durch die Reihenschaltung der Teilzellen einer Mehrfachsolarzelle gibt die Teilzelle mit der geringsten Stromgeneration den Gesamtstrom der Zelle vor. Soll der Strom der Tripelzelle verbessert werden, müsste hier zunächst die $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ -Oberzelle verbessert werden. Damit könnte der Gesamtstrom um bis zu 17 % ansteigen.

	J_{top} [mA/cm ²]	J_{mid} [mA/cm ²]	J_{bot} [mA/cm ²]
AM0	15.67 mA/cm ²	16.20 mA/cm ²	16.70 mA/cm ²
AM1.5d	11.76 mA/cm ²	14.90 mA/cm ²	13.64 mA/cm ²

Tabelle 6.2: Stromdichte der Teilzellen der besten in dieser Arbeit hergestellten $Ga_{0.51}In_{0.49}P/GaAs/Ga_{0.71}In_{0.29}As$ -Tripelsolarzelle (8-stufiger $Al_{0.5}(Ga_{1-x}In_x)_{0.5}As$ -Puffer, GaAs-Substrat $(100)6^\circ \rightarrow (1-11)B$) unter AM0- und AM1.5d-Spektrum. Die Stromdichten wurden aus der externen Quanteneffizienz berechnet.

Die Strom-Spannungskennlinie unter dem AM1.5d-Spektrum der besten in dieser Arbeit hergestellten invertiert metamorphen Tripelzelle ist in Abbildung 6.17(a) dargestellt. Hier wird der Effekt der Strombegrenzung durch die Oberzelle noch einmal deutlich, da die Kurzschluss-Stromdichte bei 11.7 mA/cm² liegt. Dies entspricht (im Rahmen des Messfehlers) der aus der EQE berechneten Stromdichte der $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ -Oberzelle, analog gilt

dies auch für die Messung unter dem AM0-Spektrum (Abbildung 6.17(b)). Die offene Klemmspannung liegt unter dem AM1.5d-Spektrum bei 2.804 V, der Spannungszuwachs gegenüber einer invertiert gewachsenen $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}$ -Tandemzelle beträgt daher ca. 460 mV. Dies entspricht in etwa der offenen Klemmspannung einer $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Einfachzelle mit dem hier verwendeten $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Puffer (auf B-Substrat, siehe Abschnitt 6.3.2). Die Kombination der Tandemzelle mit der metamorphen Unterzelle führt daher zu einer Addition der Teilspannungen der Zellen, wie dies aus einer Reihenschaltung zu erwarten ist.

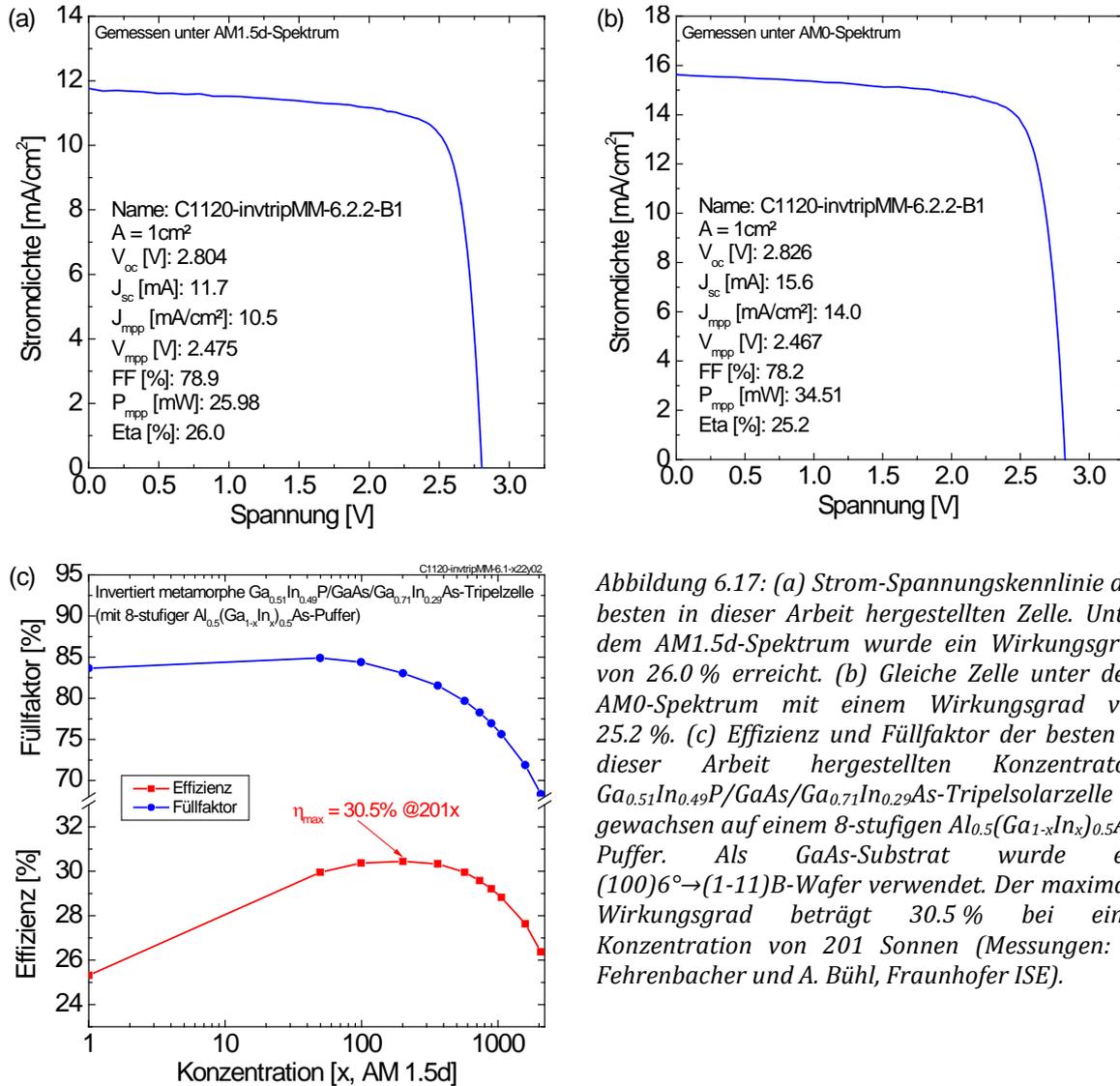


Abbildung 6.17: (a) Strom-Spannungskennlinie der besten in dieser Arbeit hergestellten Zelle. Unter dem AM1.5d-Spektrum wurde ein Wirkungsgrad von 26.0 % erreicht. (b) Gleiche Zelle unter dem AM0-Spektrum mit einem Wirkungsgrad von 25.2 %. (c) Effizienz und Füllfaktor der besten in dieser Arbeit hergestellten Konzentratoren- $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Tripelsolarzelle gewachsen auf einem 8-stufigen $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Puffer. Als GaAs -Substrat wurde ein $(100)6^\circ \rightarrow (1-11)\text{B}$ -Wafer verwendet. Der maximale Wirkungsgrad beträgt 30.5 % bei einer Konzentration von 201 Sonnen (Messungen: E. Fehrenbacher und A. Bühl, Fraunhofer ISE).

Abbildung 6.17(c) zeigt den Verlauf der Effizienz und des Wirkungsgrades mit der Konzentration, die die Stärke der Bestrahlung als Vielfaches des AM1.5d-Spektrums angibt. Durch die erhöhte Konzentration steigen Strom und Spannung einer Solarzelle zunächst an, bis Verluste durch Serienwiderstände den Wirkungsgrad wieder reduzieren [142]. In dieser Arbeit wurde ein maximaler Wirkungsgrad von 30.5 % bei einer 201-fachen Konzentration des AM1.5d-Spektrums erreicht. Durch eine Weiterentwicklung insbesondere der oberen beiden Teilzellen der $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Tripelzelle können in Zukunft noch höhere Wirkungsgrade erreicht werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die höchsten Wirkungsgrade für Solarzellen werden mit Mehrfachsolarzellen aus III-V-Material erreicht. Der aktuelle Wirkungsgradrekord von 44.4 % [1] ist mit einem Zellkonzept erzielt worden, das als invertiert metamorphe Tripelzelle (IMM-Zelle) bezeichnet wird. Ein Vorteil dieses Konzeptes im Vergleich zu dem heutigen Industriestandard einer $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}/\text{Ge}$ -Dreifachsolarzelle ist die bessere Stromanpassung. Diese wird durch eine $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Unterzelle mit einer Bandlücke von 1 eV erreicht. Das Material der Unterzelle ist dann allerdings nicht mehr zu den oberen beiden Teilzellen gitterangepasst. Die Differenz in der Gitterkonstante wird durch einen so genannten metamorphen Puffer überbrückt, der die Gitterkonstante graduell ändert. Die Pufferstruktur muss dabei das Kristallgitter vollständig entspannen, was über Versetzungsbildung geschieht. Die Versetzungen dürfen nicht in die nachfolgende Solarzelle vordringen, da sie dort Rekombinationszentren darstellen und den Wirkungsgrad der Zelle verringern. Weiterhin muss die Pufferstruktur transparent für die nachfolgende Solarzelle sein.

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von metamorphen Pufferstrukturen für den Einsatz in IMM-Solarzellen. Dabei lag der Schwerpunkt der Arbeit auf dem Verständnis für die Versetzungsbildung im Puffer in Abhängigkeit vom Material, der Substratfehlorientierung und dem konkreten Aufbau der Schichten.

Versetzungsbildung beschreibt einen plastischen Prozess, bei dem eine elastische Verspannung von Halbleiterschichten in eine Verformung des Kristalls umgewandelt wird. Das elastische und plastische Verhalten eines Halbleitermaterials ist daher von großer Bedeutung für die Versetzungsbildung. In dieser Arbeit wurden die elastischen und plastischen Eigenschaften der Materialsysteme $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ und $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ mit Hilfe von Nanoindentation untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass alle Materialien so genannte Mischungshärte aufweisen. Dieser Effekt führt dazu, dass die Mischung von zwei Materialien eine größere Härte aufweist, als das härtere der beiden Ausgangsmaterialien. Daraus ergibt sich ein parabolischer Verlauf der Härte für die untersuchten ternären und quaternären Materialsysteme. Die Ergebnisse der Härte- und Elastizitätsmoduluntersuchungen mittels Nanoindentation waren untereinander konsistent und vergleichbar. Die Werte weichen zwar nach oben von Literaturdaten ab, dies ist aber typisch für die verwendete Messmethode, die stark vom konkreten Messaufbau und den untersuchten Schichtdicken abhängt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messergebnisse liefern erstmals eine Übersicht über die elastischen und plastischen Eigenschaften eines großen Spektrums von Materialien im III-V-System. Sie können als experimentelle Basis für theoretische Modelle dieser Materialeigenschaften und des Relaxationsverhaltens von Puffern genutzt werden.

Die Untersuchung von Pufferstrukturen erfolgte an zwei verschiedenen Materialsystemen ($\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ und $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$), die sich als transparente Puffer für den Einsatz in IMM-Zellen eignen. Einzelschichtsysteme, Abbruchpuffer und vollständige Pufferstrukturen wurden aus beiden Materialien hergestellt. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die Relaxation von $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ entsprechend des Ayers-Modells [46, 50] verhält, das die

bevorzugte Relaxationsrichtung sowie die Verkippung der Schichten beschreibt. Das Modell basiert dabei auf der Projektion der Fehlanpassungskomponente einer Versetzung auf die fehlorientierte Oberfläche eines Substrates und bestimmt damit die energetisch bevorzugten Gleitsysteme der 60° -Versetzen, die für III-V-Halbleiter typisch sind. Bei einem 6° nach (1-11)B fehlorientierten (001)-Wafer ist dadurch beispielsweise die Relaxation in [1-10]-Richtung gegenüber der [110]-Richtung bevorzugt. Für $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ konnte gezeigt werden, dass sich das Material nicht entsprechend des Modells verhält. Es scheint, dass hier Oberflächenrekonstruktion, Versetzungsinteraktionen [26, 50] oder Übergitterbildung [47] die dominierenden Effekte sind.

Eine Bewertung der Pufferstrukturen für ihren Einsatz in einer IMM-Solarzelle kann mit Hilfe der Fadenversetzungsdichte vorgenommen werden. Diese beschreibt, wie viele Versetzungen pro Fläche am Ende der Pufferstruktur in die Solarzelle vordringen und dort als Rekombinationszentren wirken. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung der Fadenversetzungsdichte nicht nur mit Hilfe des (aufwändigen) Verfahrens der Kathodolumineszenz durchgeführt werden kann. Alternativ kann nach Bestimmung einer Kalibrationskurve auch die Photolumineszenz einer auf dem Puffer gewachsenen Doppelheterostruktur zur Auswertung der Fadenversetzungsdichte genutzt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die besten in dieser Arbeit hergestellten Pufferstrukturen mit einer Fehlanpassung von 2.1 % zu GaAs eine Fadenversetzungsdichte von nur $n=6.5\text{E}6\text{ cm}^{-2}$ aufweisen. Zudem konnten die Materialsysteme $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ sowie die GaAs-Substratfehlorientierung in Bezug auf ihre Fadenversetzungsdichte ausgewertet werden. Es wurde gezeigt, dass mit $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ geringere Fadenversetzungsdichten erreicht werden als mit $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, was im Wesentlichen auf den Härteunterschied der Materialien zurückzuführen ist. Da $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ im gesamten betrachteten Materialbereich weicher ist als $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, können Versetzungen leichter gleiten. Daher werden weniger neue Versetzungen nukleiert, was die Versetzungsdichte verringert. Die Substratfehlorientierung hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Versetzungsdichte. Bei $\text{Al}_{0.5}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{0.5}\text{As}$ -Pufferstrukturen kann der Unterschied durch die Phasenseparation erklärt werden, bei $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen durch die unterschiedliche Morphologie je nach Fehlorientierung des Substrats.

Die Herstellung von invertiert metamorphen Solarzellen stellt hohe Anforderungen an die Prozesstechnologie. Da die Strukturen invertiert gewachsen werden, muss das Wachstumssubstrat von der Zellstruktur entfernt werden, damit Licht in die Zelle einfallen kann. Dadurch sind die fertigen Solarzellen nur etwa 10-12 μm dick und müssen mechanisch stabilisiert werden. In dieser Arbeit wurden zwei Prozessschemata entwickelt, die die Stabilisierung der dünnen Solarzellen sicherstellen. Für die Weltraumanwendung wurden die ohnehin verwendeten Deckgläser zur Stabilisierung genutzt. Bei terrestrischen Konzentratorzellen wurde ein günstiges Si-Substrat auf die Rückseite der Zelle gebondet.

Metamorphe $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Einfachzellen wurden zur einfachen Charakterisierung der späteren Unterzelle hergestellt. Die Auswertung der offenen Klemmspannung der Solarzellen erlaubt dabei eine Bestimmung der Fadenversetzungsdichte über das Yamaguchi-Modell [79]. Damit konnte gezeigt werden, dass neben der Versetzungsdichte auch die vollständige Relaxation der Pufferstruktur für den Wirkungsgrad entscheidend ist. Bei einer

unvollständigen Relaxation des Puffers bilden sich in der aufgewachsenen Zelle durch die Restverspannung weitere Versetzungen, die die Zelle degradieren.

In dieser Arbeit wurden die ersten invertiert metamorphen $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Tripelzellen in Europa hergestellt. Dabei wurden die gitterangepassten Oberzellen aus $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ und GaAs mit den metamorphen $\text{Ga}_{0.71}\text{In}_{0.29}\text{As}$ -Unterzellen kombiniert. Die beste in dieser Arbeit hergestellte Tripelzelle zeigt einen Wirkungsgrad von 26.0 % unter dem AM1.5d-Spektrum und von 30.5 % unter 201-fach konzentriertem Sonnenlicht. Dabei wird der Gesamtstrom der Zelle nicht durch die metamorphe Teilzelle, sondern durch die $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Oberzelle beschränkt. Eine Weiterentwicklung der IMM-Tripelzelle sollte sich also auf die Verbesserung der gitterangepassten Oberzellen konzentrieren. Zudem gibt es bereits Konzepte für invertiert metamorphe Vierfachzellen, die eine weitere metamorphe Unterzelle mit einer Bandlücke von ca. 0.7 eV [141, 143] enthalten. Diese Vierfachzellen haben das Potential für Wirkungsgrade von bis zu 35 % unter dem AM0-Spektrum und bis zu 50 % unter konzentriertem Licht.

8 Abkürzungsverzeichnis

A-Substrat	(001)-Substrat mit Fehlorientierung in (111)A-Richtung
AFM	Rasterkraftmikroskopie, engl. „atomic force microscopy“
Al	Aluminium
AlGaInAs, $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{As}$	Aluminiumgalliumindiumarsenid
AlGaInP, $\text{Al}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_{1-y}\text{P}$	Aluminiumgalliumindiumphosphid
AlInAs, $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$	Aluminiumindiumarsenid
AM	Luftmasse bzw. optischer Pfad durch die Atmosphäre, engl. „Air Mass“
AM0	Sonnenspektrum im Weltraum (ohne Atmosphärenabschwächung)
AM1.5d	Sonnenspektrum ohne Diffusionsanteil nach Durchlauf durch 1.5 Atmosphären („direkt“)
AM1.5g	Sonnenspektrum mit Diffusionsanteil nach Durchlauf durch 1.5 Atmosphären („global“)
As	Arsen
AsH ₃	Arsin, Arsenwasserstoff
B-Substrat	(001)-Substrat mit Fehlorientierung in (1-11)B-Richtung
CBr ₄	Tetrabromkohlenstoff
CL	Kathodolumineszenz, engl. „Cathodoluminescence“
CPV	Konzentrator-Photovoltaik, engl. „concentrator photovoltaic“
DETe	Diethyltellur
DMZn	Dimethylzink
EIPS	Elastische Verzerrung in der Ebene einer Schicht, engl. „elastic in-plane strain“
ESA	Europäische Weltraumorganisation, engl. „European space agency“
EQE	Externe Quanteneffizienz
FF	Füllfaktor einer Solarzelle
Fraunhofer IAF	Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik (Freiburg)
Fraunhofer ISE	Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (Freiburg)

FS/RH	Konvention zur Bestimmung von Burgersvektoren (Anfang zu Ende, rechte Hand,) engl. „finish start/right hand“
Ga	Gallium
GaAs	Galliumarsenid
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 ₂	Wasserstoff (molekular)
IMM	Invertiert metamorph, engl. “inverted metamorphic”
In	Indium
InAs	Indiumarsenid
InP	Indiumphosphid
IQE	Interne Quanteneffizienz
IR	Infrarot
MBE	Molekularstrahlepitaxie, engl. „molecular beam epitaxy“
MOVPE	Metallorganische Gasphasen, engl. „metall organic vapor phase epitaxy“
MPIE	Max-Planck-Institut für Eisenforschung (Düsseldorf)
P	Phosphor
PH ₃	Phosphin, Monophosphan
PL	Photolumineszenz
pn-Übergang	Kombination von n- und p-dotiertem Halbleitermaterial
RMS	Mittlere quadratische Rauigkeit einer Probe (auch: R _q), engl. „root mean square“
RSM	Karte des reziproken Raums, engl. „reciprocal space map“
Si	Silicium
SiH ₄	Silan (Monosilan)
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie, engl. “secondary ion mass spectrometry”
STM	Rastertunnelmikroskopie, engl. „scanning tunneling microscopy“
TD	Fadenversetzung, engl. „threading dislocation“

Te	Tellur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMAI	Trimethylaluminium
TMGa	Trimethylgallium
TMIn	Trimethylindium
TMSb	Trimethylantimon
XRD	Röntgendiffraktometrie, engl. „X-ray diffraction“

9 Variablenverzeichnis

α_{abs}	Absorptionskoeffizient
α_{therm}	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
a	Gitterkonstante
A	Kontaktfläche
a^*	Gitterkonstante der vorherigen Schicht
a_{\parallel}	Gitterkonstante parallel zu den Grenzflächen
a_{\perp}	Gitterkonstante senkrecht zu den Grenzflächen
$\vec{a}_{(-111)}$	Richtungsvektor der Schnittgeraden von (-111)-Ebene mit einer um den Winkel δ fehlorientierten (001)-Oberfläche
$\vec{a}_{(1-11)}$	Richtungsvektor der Schnittgeraden von (1-11)-Ebene mit einer um den Winkel δ fehlorientierten (001)-Oberfläche
a_L	Gitterkonstante der Schicht, engl. „layer“
A_p	Projizierte Kontaktfläche
a_s	Gitterkonstante des Substrats
a_x, a_y, a_z	Gitterkonstanten einer orthorhombischen Einheitszelle
β	Winkel der Kreuzmusterlinien bei fehlorientierten Substraten
\vec{b}	Burgersvektor
\vec{b}_{FA}	Fehlanpassungskomponente des Burgersvektors
$\vec{b}_{\text{Schraube}}$	Schraubenkomponente des Burgersvektors
\vec{b}_{Tilt}	Verkipfungskomponente des Burgersvektors, engl. „Tilt“
χ	Winkel zwischen Linienvektor und Burgersvektor einer Versetzung
c	Lichtgeschwindigkeit
c_{11}, c_{12}	Elastische Konstanten
δ	Fehlorientierungswinkel eines Substrats
d	Breite des intrinsischen Bereichs einer Solarzelle
D	Diffusionskonstante
D_{surf}	Oberflächen-Diffusionsgeschwindigkeit
d_{hkl}	Abstand zweier Gitterebenen mit den Miller-Indizes hkl
ε_{\parallel}	Elastische Verzerrung parallel zu den Grenzflächen, engl. „elastic in-plane strain, EIPS“

ϵ_0	Vakuumpermittivität
ϵ_r	relative Permittivität
E	Elastizitätsmodul
$E(\lambda)$	Spektrale Bestrahlungsstärke
E_a	Höhe der Diffusionsbarriere (Aktivierungsenergie für Diffusion)
E_g	Bandlücke
f	Fehlanpassung zwischen zwei Gitterkonstanten
F	Kraft
FF	Füllfaktor einer Solarzelle
γ	Verkipfungswinkel einer Schicht im Verhältnis zum Substrat
\vec{g}	Richtung des Elektronenstrahls (bei Transmissionselektronenmikroskopie)
η	Effizienz einer Solarzelle, Wirkungsgrad
h	Plancksches Wirkungsquantum
H	Härte
h_c	Kritische Schichtdicke
h_L	Schichtdicke
I	Intensität
I_{Einfall}	Intensität des einfallenden Lichts
$I_{\text{Reflexion}}$	Intensität des reflektierten Lichts
J	Stromdichte
J_{01}, J_{02}	Dunkelsättigungsstromdichte im Volumen bzw. in der Raumladungszone
J_{mpp}	Stromdichte am Punkt der höchsten Leistung einer Solarzelle, engl. „maximum power point“
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte einer Solarzelle, engl. „short circuit“
κ	Winkel zwischen der Gleitrichtung einer Versetzung und der Richtung in der Schichtebene, die senkrecht auf der Schnittgerade zwischen der Gleitebene und der Grenzfläche steht
k	Anpassungsparameter
$k_i(\lambda)$	Wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient eines Materials i
k_B	Boltzmann-Konstante
λ	Wellenlänge
L	Diffusionslänge eines Ladungsträgers

L_0, L_{p0}	Diffusionslänge eines Ladungsträgers ohne den Einfluss von Fadenversetzungen (für Löcher)
L_e	Spotgröße des Elektronenstrahls
L_g	Generationsvolumen (bei Elektronenmikroskopie)
L_{TD}	Diffusionslänge durch Fadenversetzungen, engl. „threading dislocations“
ν	Poisson-Zahl
M_{rot}	Rotationsmatrix für die Fehlorientierung einer (001)-Oberfläche um den Winkel δ
N	Anzahl von Messpunkten
n_1, n_2	Idealitätsfaktoren im Zweidiodenmodell
\vec{n}_δ	Normalenvektor einer um den Winkel δ fehlorientierten (001)-Oberfläche
N_A	Akzeptordotierung
N_D	Donatordotierung
n_i	Intrinsische Ladungsträgerkonzentration
$n_j(\lambda)$	Wellenlängenabhängiger Brechungsindex eines Materials j
n_n	Konzentration der Majoritätsladungsträger (Elektronen) in n-Material
n_{TD}	Fadenversetzungsdichte, engl. „threading dislocations“
π	Kreiszahl
P_{mpp}	Leistung am Punkt der höchsten Leistung einer Solarzelle, engl. „maximum power point“
p_p	Konzentration der Majoritätsladungsträger (Löcher) in p-Material
q	Elementarladung
$q_x^{(hkl)}, q_z^{(hkl)}$	Koordinaten des reziproken Raums für einen Reflex an einer Ebene mit den Miller-Indizes (hkl)
r	Wachstumsrate
R	Relaxation (in Bezug auf das Substrat)
R^*	Relaxation in Bezug auf die vorherige Schicht
R_{Cell}	Reflexion einer Solarzelle
R_p	Parallelwiderstand
R_s	Serienwiderstand
S	Kontaktsteifigkeit
$SR(\lambda)$	Spektrale Empfindlichkeit, engl. „spectral response“

τ	Lebensdauer
τ_0	Lebensdauer durch Rekombination an Defekten (ohne Fadenversetzungen)
τ_{SRH}	Shockley-Read-Hall Lebensdauer
τ_{TD}	Lebensdauer durch Fadenversetzungen, engl. „threading dislocations“
\vec{t}	Linienvektor
t	Zeit
T	Temperatur
T_0	Raumtemperatur
T_G	Wachstumstemperatur, engl. „growth“
\vec{u}	Verschiebungsvektor der Atome in einer Versetzung
V	Spannung
V_{bi}	Built-In-Spannung einer Diode
V_{mpp}	Spannung am Punkt der höchsten Leistung einer Solarzelle, engl. „maximum power point“
V_{oc}	Offene Klemmspannung einer Solarzelle, engl. „open circuit“
W	Breite der Raumladungszone
x_i^{FK}	Anteil einer Komponente i im Festkörper
x_i^{vap}	Anteil einer Komponente i in der Gasphase, engl. „vapor“
ζ	Auflösung (bei Mikroskopie)
z	Höhe auf einer Probe

10 Literaturverzeichnis

- [1] Sharp Corporation. *Sharp Develops Concentrator Solar Cell with World's Highest Conversion Efficiency of 44.4%*. 2013 [cited 2013 28.06.2013]; Available from: <http://sharp-world.com/corporate/news/130614.html>.
- [2] Green, M.A., K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E.D. Dunlop, *Solar cell efficiency tables (version 40)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **20**(5): pp. 606-614 (2012).
- [3] King, R., A. Boca, W. Hong, D. Larrabee, K.M. Edmondson, D.C. Law, C. Fetzer, S. Mesropian and N.H. Karam. *Band-Gap-Engineered Architectures for High-Efficiency Multijunction Concentrator Solar Cells*, Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, pp. 55-61 (2009).
- [4] Dimroth, F., U. Schubert and A.W. Bett, *25.5% efficient Ga_{0.35}In_{0.65}P/Ga_{0.83}In_{0.17}As tandem solar cells grown on GaAs substrates*, IEEE Electron Device Letters **21**(5): pp. 209-11 (2000).
- [5] King, R.R., M. Haddad, T. Isshiki, P. Colter, J. Ermer, H. Yoon, D.E. Joslin and N.H. Karam. *Metamorphic GaInP/GaInAs/Ge solar cells*, Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage, Alaska, USA, pp. 982-5 (2000).
- [6] 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): pp. 223504-1-3 (2009).
- [7] Wanlass, M.W., S.P. Ahrenkiel, R.K. Ahrenkiel, D.S. Albin, J.J. Carapella, A. Duda, J.F. Geisz, S. Kurtz, T. Moriarty, R.J. Wehrer and B. Wernsman. *Lattice-mismatched approaches for high-performance, III-V photovoltaic energy converters*, Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando, Florida, USA, pp. 530-5 (2005).
- [8] Roesener, T., *Hocheffiziente III-V-Mehrfachsolarzellen auf Silicium Substrat*, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion, Fachbereich Physik, Universität Konstanz (2013).
- [9] 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).
- [10] Levinshtein, M., S. Rumyantsev and M. Shur, *Si, Ge, C (Diamond), GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb*, in series: Handbook Series on Semiconductor Parameters, Vol. 1 Singapore: World Scientific (1996).
- [11] Levinshtein, M. and M. Shur, *Ternary and Quaternary A₃B₅ Semiconductors*, in series: Handbook Series on Semiconductor Parameters, Vol. 2 Singapore: World Scientific (1995).
- [12] Geisz, J.F., D.J. Friedman, J.S. Ward, A. Duda, W.J. Olavarria, T.E. Moriarty, J.T. Kiehl, M.J. Romero, A.G. Norman and K.M. Jones, *40.8% efficient inverted triple-junction solar cell with two independently metamorphic junctions*, Applied Physics Letters **93**(12): pp. 123505/1-3 (2008).
- [13] Wojtczuk, S., P. Chiu and X. Zhang, *Bifacial Growth InGaP/GaAs/InGaAs Concentrator Solar Cells*, IEEE Journal of Photovoltaics **2**(3): pp. 371-376 (2012).
- [14] Wojtczuk, S., P. Chiu, X. Zhang, D. Derkacs, C. Harris, D. Pulver and M. Timmons. *InGaP/GaAs/InGaAs 41% concentrator cells using bi-facial epigrowth*, 35th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Hawaii, USA (2010).

- [15] Takamoto, T., *Development of High Efficiency CPV Cells*, in *2nd Workshop on Concentrator Photovoltaics*, Toyota Tech.Inst. 2012: Nagoya, Japan.
- [16] Cornfeld, A.B. and J. Diaz. *The 3J-IMM solar cell: Pathways for insertion into space power systems*, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE, pp. 000954-000959 (2009).
- [17] Cornfeld, A.B., D. Aiken, B. Cho, A.V. Ley, P. Sharps, M. Stan and T. Varghese. *Development of a four sub-cell inverted metamorphic multi-junction (IMM) highly efficient AMO solar cell*, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE, pp. 000105-000109 (2010).
- [18] Geisz, J.F., S. Kurtz, M.W. Wanlass, J.S. Ward, A. Duda, D.J. Friedman, J.M. Olson, W.E. McMahon, T.E. Moriarty and J.T. Kiehl, *High-efficiency GaInP/GaAs/InGaAs triple-junction solar cells grown inverted with a metamorphic bottom junction*, Applied Physics Letters **91**(2): pp. 23502/1-3 (2007).
- [19] Cornfeld, A.B., M. Stan, T. Varghese, J. Diaz, A.V. Ley, B. Cho, A. Korostyshevsky, D.J. Aiken and P.R. Sharps. *Development of a large area inverted metamorphic multi-junction (IMM) highly efficient AMO solar cell*, Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC '08. 33rd IEEE, pp. 1-5 (2008).
- [20] Stan, M., D. Aikena, B. Choa, A. Cornfelda, V. Leya, P. Patela, P. Sharpsa and T. Varghese, *High-efficiency quadruple junction solar cells using OMVPE with inverted metamorphic device structures*, Journal of Crystal Growth **312**(8): pp. 1370-74 (2010).
- [21] Takamoto, T., T. Agui, A. Yoshida, K. Nakaido, H. Juso, K. Sasaki, K. Nakamura, H. Yamaguchi, T. Kodama, H. Washio, M. Imaizumi and M. Takahashi. *World's highest efficiency triple-junction solar cells fabricated by inverted layers transfer process*, 2008 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), pp. 000412-000417 (2008).
- [22] Yoshida, A., T. Agui, N. Katsuya, K. Murasawa, H. Juso, K. Sasaki and T. Takamoto, *Development of InGaP/GaAs/InGaAs inverted triple junction solar cells for concentrator application*, in *21th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21)*. 2011: Fukuoka, Japan.
- [23] Sharp Corporation. *Sharp Develops Solar Cell with World's Highest Conversion Efficiency of 37.9%*. 2013 [cited 2013 28.06.2013]; Available from: <http://www.sharp-world.com/corporate/news/130424.html>.
- [24] Geisz, J.F., S.R. Kurtz, M.W. Wanlass, J.S. Ward, A. Duda, D.J. Friedman, J.M. Olson, W.E. McMahon, T.E. Moriarty, J.T. Kiehl, M.J. Romero, A.G. Norman and K.M. Jones. *Inverted GaInP / (In)GaAs / InGaAs Triple-Junction Solar Cells with Low-Stress Metamorphic Bottom Junctions*, Proceedings of the 33rd IEEE PVSC, San Diego, pp. to be published (2008).
- [25] Beanland, R., D.J. Dunstan and P.J. Goodhew, *Plastic relaxation and relaxed buffer layers for semiconductor epitaxy*, Advances in Physics **45**(2): pp. 87-146 (1996).
- [26] Olsen, J.A., E.L. Hu, S.R. Lee, I.J. Fritz, A.J. Howard, B.E. Hammons and J.Y. Tsao, *X-ray reciprocal-space mapping of strain relaxation and tilting in linearly graded InAlAs buffers*, Journal of Applied Physics **79**(7): pp. 3578- 84 (1996).
- [27] Chauveau, J.M., Y. Cordier, H. Kim and D. Ferre, *Interplay between relaxation, surface morphology and composition modulation in InAlAs graded buffer layers*, Journal of crystal Growth **251**: pp. 112-117 (2003).
- [28] Lynch, C., R. Beresford and E. Chason, *Real-time stress evolution during growth of $In_xAl_{1-x}As/GaAs$ metamorphic buffer layers*, Journal of Vacuum Science & Technology B **22**(3): pp. 1539-43 (2004).
- [29] Noori, A.M., R.S. Sandhu, S.L. Hayashi, E.D. Meserole, V. Hardev, A. Cavus, M. Lange, C. Monier, R. Hsing, D. Sawdai, M. Wojtowicz, T.R. Block, A. Gutierrez-Aitken and M.S. Goorsky, *Strain relaxation and surface roughness of $In_xAl_{1-x}As$ graded buffer layers grown on InP for 6.05 A applications* Journal of Vacuum Science & Technology B **22**(5): p. 6 (2004).

- [30] Bett, A.W., C. Baur, F. Dimroth and J. Schöne, *Metamorphic GaInP-GaInAs Layers for Photovoltaic Applications*, Materials Research Society Symposium Proceedings **836**: pp. 223-34 (2005).
- [31] Schöne, J., *Kontrolle von Spannungsrelaxation und Defektbildung in metamorphen III-V Halbleiterheterostrukturen für hocheffiziente Solarzellen*, Dissertation, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Fachbereich Materialwissenschaft, (2009).
- [32] Qutoriano, N.J. and E.A. Fitzgerald, *Relaxed, high-quality InP on GaAs by using InGaAs and InGaP graded buffers to avoid phase separation*, Journal of Applied Physics **102**(3): pp. 033511-17 (2007).
- [33] Geisz, J.F., A.X. Levander, A.G. Norman, K.M. Jones and M.J. Romero, *In situ stress measurement for MOVPE growth of high efficiency lattice-mismatched solar cells*, Journal of Crystal Growth **310**(7-9): pp. 2339-44 (2008).
- [34] 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).
- [35] Föll, H. *Defects in Crystals*. Skript der Universität Kiel [cited 2013 02.08.2013]; Available from: http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/index.html.
- [36] Volterra, V., *Sur l'équilibre des corps élastique miltiplement connexes*, Annales scientifique de l'Ecole Normale Supérieure Paris **24**: pp. 401-517 (1907).
- [37] Matthews, J.W. and A.E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations*, Journal of Crystal Growth **27**: pp. 118-125 (1974).
- [38] 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).
- [39] Fitzgerald, E.A., *Influence of strain on semiconductor thin film epitaxy*, Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **15**(3): p. 1048 (1997).
- [40] 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).
- [41] Saha, S., D.T. Cassidy and D.A. Thompson, *Investigation of cross-hatch in $In_{0.3}Ga_{0.7}As$ pseudo-substrates*, Journal of Applied Physics **113**(12): pp. 124301-5 (2013).
- [42] Gao, H. and W.D. Nix, *SURFACE ROUGHENING OF HETEROEPITAXIAL THIN FILMS*, Annual Review of Materials Science **29**(1): pp. 173-209 (1999).
- [43] Pidduck, A.J., D.J. Robbins, A.G. Cullis, W.Y. Leong and A.M. Pitt, *Evolution of surface morphology and strain during SiGe epitaxy*, Thin Solid Films **222**(1-2): pp. 78-84 (1992).
- [44] 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).
- [45] Murata, H., I.H. Ho, Y. Hosokawa and G.B. Stringfellow, *Surface photoabsorption study of the effect of substrate misorientation on ordering in GaInP*, Applied Physics Letters **68**(16): pp. 2237-2239 (1996).
- [46] Ayers, J.E., *Crystallographic tilting of heteroepitaxial layers*, Journal of Crystal Growth **113**(3-4): pp. 430-440 (1991).
- [47] France, R.M., W.E. McMahon, A.G. Norman, J.F. Geisz and M.J. Romero, *Control of misfit dislocation glide plane distribution during strain relaxation of CuPt-ordered GaInAs and GaInP*, Journal of Applied Physics **112**(2): pp. 023520-6 (2012).
- [48] Olsen, G.H. and R.T. Smith, *Misorientation and tetragonal distortion in heteroepitaxial vapor-Grown III-V structures*, physica status solidi (a) **31**(2): pp. 739-747 (1975).

- [49] Fox, B.A. and W.A. Jesser, *Investigation of the asymmetric misfit dislocation morphology in epitaxial layers with the zinc-blende structure*, Journal of Applied Physics **68**(6): pp. 2739-2746 (1990).
- [50] 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): p. 5137 (1998).
- [51] Ayers, J.E., *Heteroepitaxy of Semiconductors: Theory, Growth, And Characterization*, Boca Raton, London, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group (2007).
- [52] Stringfellow, G.B., *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*: Elsevier Science (1998).
- [53] Hitchman, M.L. and K.F. Jensen, *Chemical vapor deposition: principles and applications*: Academic Press (1993).
- [54] Hsu, C.C., R.M. Cohen and G.B. Stringfellow, *OMVPE growth of GaInP*, Journal of Crystal Growth **62**(3): pp. 648-650 (1983).
- [55] Asai, H., *Anisotropic lateral growth in GaAs MOCVD layers on (001) substrates*, Journal of Crystal Growth **80**(2): pp. 425-433 (1987).
- [56] Wixom, R.R., L.W. Rieth and G.B. Stringfellow, *Sb and Bi surfactant effects on homo-epitaxy of GaAs on (001) patterned substrates*, Journal of Crystal Growth **265**(3-4): pp. 367-374 (2004).
- [57] Ehrlich, G. and F.G. Hudda, *Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten*, The Journal of Chemical Physics **44**(3): pp. 1039-1049 (1966).
- [58] Schwoebel, R.L., *Step Motion on Crystal Surfaces. II*, Journal of Applied Physics **40**(2): pp. 614-618 (1969).
- [59] Lee, R.T., C.M. Fetzer, S.W. Jun, D.C. Chapman, J.K. Shurtleff, G.B. Stringfellow, Y.W. Ok and T.Y. Seong, *Enhancement of compositional modulation in GaInP epilayers by the addition of surfactants during organometallic vapor phase epitaxy growth*, Journal of Crystal Growth **233**(3): pp. 490-502 (2001).
- [60] Mascarenhas, A., *Spontaneous Ordering in Semiconductor Alloys*: Kluwer Academic Pub (2002).
- [61] Jun, S.W., G.B. Stringfellow, J.K. Shurtleff and R.T. Lee, *Isoelectronic surfactant-induced surface step structure and correlation with ordering in GaInP*, Journal of Crystal Growth **235**(1-4): pp. 15-24 (2002).
- [62] Leonard, D., M. Krishnamurthy, C.M. Reaves, S.P. Denbaars and P.M. Petroff, *Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces*, Applied Physics Letters **63**(23): pp. 3203-3205 (1993).
- [63] Spencer, B.J., P.W. Voorhees and J. Tersoff, *Morphological instability theory for strained alloy film growth: The effect of compositional stresses and species-dependent surface mobilities on ripple formation during epitaxial film deposition*, Physical Review B **64**(23): p. 235318 (2001).
- [64] Hecht, E., *Optics*, 4th ed., Amsterdam, Netherlands: Addison-Wesley Longman (2002).
- [65] Demtröder, W., *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, 2. Auflage ed., in series: Experimentalphysik / Wolfgang Demtröder: Springer London, Limited (2002).
- [66] 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).
- [67] 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).
- [68] *Wafer Curvature Measurements for Real-time Optical Control of Epitaxial Growth*. 2012 [cited 14.12.2012]; Available from: http://www.laytec.de/fileadmin/bilder/dateien/pdf/Info_Notes/Info_Curvature_2010_1216.pdf.

- [69] Binnig, G., C.F. Quate and C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Physical Review Letters **56**(9): pp. 930-933 (1986).
- [70] Digital Instruments/Veeco, *NanoScope 6.13R1 (R)*, (2002).
- [71] DME Nanotechnologie GmbH. *Nachbearbeitung von AFM-Bildern*. 2013 [cited 2013 01.08.2013]; Available from: <http://www.dme-spm.de/bilder.html>.
- [72] Reimer, L. and H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, in series: Springer Series in Optical Sciences: Springer (2008).
- [73] Büttner, T., *FIB-Präparation und TEM-Untersuchungen von Pufferschichten für hocheffiziente III-V-Solarzellen*, Bachelorarbeit, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg (2012).
- [74] Baeumler, M., C. Fitz, U. Weinberg, J. Wagner and W. Jantz, *Luminescence imaging — a well-established technique to study material- and device-related problems*, Materials Science and Engineering: B **66**(1–3): pp. 131-140 (1999).
- [75] Sartorius, B., D. Franke and M. Schlak, *Luminescence microscopy for quality control of material and processing*, Journal of Crystal Growth **83**(2): pp. 238-245 (1987).
- [76] Davidson, S.M., *Semiconductor material assessment by scanning electron microscopy*, Journal of Microscopy **110**(3): pp. 177-204 (1977).
- [77] Petrov, V.I. and R.S. Gvozdover, *Spatial resolution of cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors*, Scanning **13**(6): pp. 410-414 (1991).
- [78] Schroder, D.K., *Semiconductor Material and Device Characterization*, Second ed.: Wiley (1998).
- [79] Yamaguchi, M. and C. Amano, *Efficiency calculations of thin film GaAs solar cells on Si substrates*, Journal of Applied Physics **58**(9): pp. 3601-3606 (1985).
- [80] Chih-Tang, S., R.N. Noyce and W. Shockley, *Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics*, Proceedings of the IRE **45**(9): pp. 1228-1243 (1957).
- [81] Zeghbrock, V., *Principles of Semiconductor Devices and Heterojunctions*: Prentice Hall PTR (2010).
- [82] Ibach, H. and H. Lüth, *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, 6 ed., in series: Springer-Lehrbuch Berlin: Springer (2002).
- [83] Shockley, W. and H.J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*, Journal of Applied Physics **32**(3): pp. 510-519 (1961).
- [84] Ahrenkiel, R.K., R. Ellingson, S. Johnston and M. Wanlass, *Recombination lifetime of $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ as a function of doping density*, Applied Physics Letters **72**(26): pp. 3470-3472 (1998).
- [85] Paul, S., J.B. Roy and P.K. Basu, *Empirical expressions for the alloy composition and temperature dependence of the band gap and intrinsic carrier density in $Ga_xIn_{1-x}As$* , Journal of Applied Physics **69**(2): pp. 827-829 (1991).
- [86] Personal Communication, Simon Philipps (Fraunhofer ISE), (2013)
- [87] Roesener, T., V. Klinger, C. Weuffen, D. Lackner and F. Dimroth, *Determination of heteroepitaxial layer relaxation at growth temperature from room temperature X-ray reciprocal space maps*, Journal of Crystal Growth **368**(0): pp. 21-28 (2013).
- [88] Fewster, P.F., *X-Ray Scattering from Semiconductors*: Imperial College Press (2000).
- [89] 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): pp. 4219-4225 (2003).
- [90] Henry, C.H., *Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells*, Journal of Applied Physics **51**(8): pp. 4494-4500 (1980).
- [91] Glazov, V., *Thermal expansion and heat capacity of GaAs and InAs*, Inorganic materials **36**(3): pp. 225-231 (2000).

- [92] Glazov, V., A. Pashinkin and L. Pavlova, *Thermal expansion and some characteristics of the interatomic bond strength in gallium and indium phosphides*, High temperature **40**(3): pp. 369-378 (2002).
- [93] Vegard, L., *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei **5**(1): pp. 17-26 (1921).
- [94] Jönsson, B. and S. Hogmark, *Hardness measurements of thin films*, Thin Solid Films **114**(3): pp. 257-269 (1984).
- [95] Goryunova, N.A., A.S. Borshchevskii and D.N. Tretiakov, *Semiconductor and Semimetals*, in: *Physics of III-V Compounds*, Vol. 4, R.K. Willardson and A.C. Beer (eds.), New York and London: Academic Press: pp. 3-34 (1968).
- [96] Le Bourhis, E. and G. Patriarche, *TEM-nanoindentation studies of semiconducting structures*, Micron **38**(4): pp. 377-389 (2007).
- [97] DIN EN ISO 14577-1: Metallische Werkstoffe - Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter - Teil 1: Prüfverfahren (2003)
- [98] Herbert, E. and J. Hay, *Measuring Storage Loss Modulus of Artificial Tissue Using a Nano Indenter G200*, Santa Clara CA (USA): Agilent Technologies, Inc. (2009).
- [99] Milman, Y.V., A.A. Golubenko and S.N. Dub, *Indentation size effect in nanohardness*, Acta Materialia **59**(20): pp. 7480-7487 (2011).
- [100] Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal of Materials Research **7**: pp. 1564-1583 (1992).
- [101] Lorenz, D., *Untersuchungen zur homogenen Versetzungsnukleation mittels Nanoindentierung*, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, (2001).
- [102] Roesener, T., C. Weuffen, S. Essig, M. Grave, V. Klinger, A. Wekkeli, E. Oliva, G. Siefert and 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).
- [103] Klinger, V., T. Roesener, G. Lorenz, M. Petzold, F. Dimroth and A. Bett, *Determination of Hardness and Young's modulus for important III-V compound semiconductors*, Thin Solid Films (accepted manuscript, in press)(2013).
- [104] Choi, S.K., M. Mihara and T. Ninomiya, *Dislocation Velocities in GaAs*, Japanese Journal of Applied Physics **16**: p. 737 (1977).
- [105] Ninomiya, T., *VELOCITIES AND INTERNAL FRICTION OF DISLOCATIONS IN III-V COMPOUNDS*, J. Phys. Colloques **40**(C6): pp. C6-143-C6-145 (1979).
- [106] Rabier, J., H. Garem, J.L. Demenet and P. Veyssi re, *Plastic deformation of GaAs single crystals at room temperature and the influence of doping*, Philosophical Magazine A **51**(6): pp. L67-L72 (1985).
- [107] Le Bourhis, E. and G. Patriarche, *Solid-solution strengthening in ordered In_xGa_{1-x}P alloys*, Philosophical Magazine Letters **84**(6): pp. 373-381 (2004).
- [108] Vigdorovich, V., L. Kirichenko and M. Khlystovskaya, *Microhardness and brittleness of solid solutions in the indium arsenide-gallium arsenide system*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics **8**(9): pp. 719-721 (1969).
- [109] Korte, S., I. Farrer and W.J. Clegg, *Elastic and plastic properties of In_xGa_{1-x}As*, Journal of Physics D: Applied Physics **41**(20): pp. 205406-205410 (2008).
- [110] Yonenaga, I., *Hardness, Yield Strength, and Dislocation Velocity in Elemental and Compound Semiconductors (Special Issue on Narrow and Wide-Bandgap Semiconductor Materials)*, Materials Transactions **46**(9): pp. 1979-1985 (2005).
- [111] K hn, G., A. Leonhardt and K. H bner, *Zur Absch tzung physikalischer und physikalisch-chemischer Daten von AIBV-Verbindungen mit Zinkblendestruktur*, Kristall und Technik **7**(10): pp. 1077-1088 (1972).
- [112] Yonenaga, I. and T. Suzuki, *Indentation hardnesses of semiconductors and a scaling rule*, Philosophical Magazine Letters **82**(10): pp. 535 - 542 (2002).

- [113] Grillo, S.E., M. Ducarroir, M. Nadal, E. Tournie and J.P. Faurie, *Nanoindentation of Si, GaP, GaAs and ZnSe single crystals*, Journal of Physics D: Applied Physics **36**(1): p. L5 (2003).
- [114] Bamber, M.J., K.E. Cooke, A.B. Mann and B. Derby, *Accurate determination of Young's modulus and Poisson's ratio of thin films by a combination of acoustic microscopy and nanoindentation*, Thin Solid Films **398–399**(0): pp. 299-305 (2001).
- [115] Zakaria, A., C.M. Fetzer and M. Goorsky, *Influence of the degree of order of InGaP on its hardness determined using nanoindentation*, Journal of Applied Physics **108**: pp. 074908-074912 (2010).
- [116] Tsui, T.Y., W.C. Oliver and G.M. Pharr, *Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Part 1. Experimental studies in an aluminum alloy.*, Journal of Materials Research **11**: pp. 752-759 (1996).
- [117] Dean, J., G. Aldrich-Smith and T.W. Clyne, *Use of nanoindentation to measure residual stresses in surface layers*, Acta Materialia **59**(7): pp. 2749-2761 (2011).
- [118] Scholz, F., A. Hangleiter, H. Schweizer and M. Pilkuhn, *Ordering in GaInP: epitaxy, basic characteristics and device relevance*, III-Vs Review **10**(4): pp. 38-42 (1997).
- [119] Yonenaga, I. and K. Sumino, *Effects of In impurity on the dynamic behavior of dislocations in GaAs*, Journal of Applied Physics **62**(4): pp. 1212-1219 (1987).
- [120] Matragrano, J., D.G. Ast, J.R. Shealy and V. Krishnamoorthy, *Anisotropic strain relaxation of GaInP epitaxial layers in compression and tension*, Journal of Applied Physics **79**(11): pp. 8371-8 (1996).
- [121] Klinger, V., A. Wekkeli and T. Roesener, *Development of metamorphic buffer structures for inverted metamorphic solar cells*, 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC): pp. 000501-000505 (2011).
- [122] Asahi, H., *Self-Organized Quantum Wires and Dots in III – V semiconductors*, Advanced Materials **9**(13): pp. 1019-1026 (1997).
- [123] Häusler, K., K. Eberl, F. Noll and A. Trampert, *Strong alignment of self-assembling InP quantum dots*, Physical Review B **54**(7): pp. 4913-4918 (1996).
- [124] LeGoues, F.K., P.M. Mooney and J.O. Chu, *Crystallographic tilting resulting from nucleation limited relaxation*, Applied Physics Letters **62**(2): pp. 140-142 (1993).
- [125] Yang, L., M.T. Bulsara, K.E. Lee and E.A. Fitzgerald, *Compositionally-graded InGaAs-InGaP alloys and GaAsSb alloys for metamorphic InP on GaAs*, Journal of Crystal Growth **324**(1): pp. 103-109 (2011).
- [126] Nagata, S. and T. Tanaka, *Self-masking selective epitaxy by molecular-beam method*, Journal of Applied Physics **48**(3): pp. 940-942 (1977).
- [127] Gocalinska, A., M. Manganaro and E. Pelucchi, *Suppression of threading defects formation during Sb-assisted metamorphic buffer growth in InAs/InGaAs/InP structure*, Applied Physics Letters **100**(15): pp. 152112-5 (2012).
- [128] Russell, J., G. Jones and J. Hall. *A New UVR/IRR Coverglass for Triple Junction Cells*, Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, USA, pp. 1911-4 (2006).
- [129] Steiner, M.A., J.F. Geisz, R.C. Reedy and S. Kurtz. *A Direct Comparison of Inverted and Non-Inverted Growths of GaInP Solar Cells*, 33rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, San Diego, California, USA (2008).
- [130] Bauhuis, G.J., P. Mulder, E.J. Haverkamp, J.J. Schermer, L.J. Nash, D.J.F. Fulgoni, I.M. Ballard and G. Duggan. *Inverted thin film InGaP/GaAs tandem solar cells for CPV applications using epitaxial lift off*, 35th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Hawaii, USA (2010).
- [131] García, I., I. Rey-Stolle, B. Galiana and C. Algora, *Analysis of tellurium as n-type dopant in GaInP: Doping, diffusion, memory effect and surfactant properties*, Journal of Crystal Growth **298**: pp. 794-799 (2007).
- [132] Ebert, C., Z. Pulwin, D. Byrnes, A. Paranjpe and W. Zhang, *Tellurium doping of InGaP for tunnel junction applications in triple junction solar cells*, Journal of Crystal Growth **315**(1): pp. 61-63 (2011).

- [133] Lamberti, W.A., *Imaging Secondary Mass Spectrometry*, in: *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, N. Yao and Z.L. Whang (eds.), Boston, MA: Kluwer Academic Publishers (Springer E-Book Chemistry and Materials Science Collection): pp. 227-246 (2005).
- [134] Newman, F.D., M.A. Stan, S.L. Murray and C.S. Murray, *Tellurium surfactant effects in the growth of lattice mismatched InAs_xP_{1-x} by metal organic vapor-phase epitaxy*, *Journal of Crystal Growth* **272**(1-4): pp. 650-657 (2004).
- [135] Baur, C., *Entwicklung und Charakterisierung von III-V-Weltraumsolarzellen*, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Konstanz (2007).
- [136] Siefer, G., *Analyse des Leistungsverhaltens von Mehrfachsolarzellen unter realen Einsatzbedingungen*, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Konstanz (2008).
- [137] Synopsys, *Sentaurus TCAD*, Release: D-2010.03, Synopsys Inc. (2010).
- [138] Macleod, H.A., *Thin-Film Optical Filters, Fourth Edition*, in series: Series in Optics and Optoelectronics: Taylor & Francis (2010).
- [139] Philipps, S., *Analyse und Optimierung von III-V Solarzellen mittels numerischer Modellierung*, Dissertation, Universität Konstanz (2010).
- [140] Aiken, D., E. Dons, J. Sang-Soo, N. Miller, F. Newman, P. Patel and J. Spann, *Lattice-Matched Solar Cells With 40% Average Efficiency in Pilot Production and a Roadmap to 50%*, *Photovoltaics, IEEE Journal of* **3**(1): pp. 542-547 (2013).
- [141] France, R.M., J.F. Geisz, M.A. Steiner, D.J. Friedman, J.S. Ward, J.M. Olson, W. Olavarria, M. Young and A. Duda, *Pushing Inverted Metamorphic Multijunction Solar Cells Toward Higher Efficiency at Realistic Operating Conditions*, *Photovoltaics, IEEE Journal of* **3**(2): pp. 893-898 (2013).
- [142] Würfel, P., *Physics of solar cells: from principles to new concepts*, (2005).
- [143] France, R.M., I. Garcia, W.E. McMahon, A.G. Norman, J. Simon, J.F. Geisz, D.J. Friedman and M.J. Romero, *Lattice-Mismatched 0.7 eV GaInAs Solar Cells Grown on GaAs Using GaInP Compositionally Graded Buffers*, in *39th IEEE Photovoltaik Specialist Conference*. 2013: Tampa, USA.

11 Vorträge und Veröffentlichungen

Veröffentlichungen:

Klinger, V., T. Roesener, G. Lorenz, M. Petzold, F. Dimroth and A. Bett, *Determination of Hardness and Young's modulus for important III-V compound semiconductors*, accepted for publication in *Thin Solid Films* (2013).

Derendorf, K., S. Essig, E. Oliva, V. Klinger, T. Roesener, S.P. Philipps, J. Benick, M. Hermle, M. Schachtner, G. Siefer, W. Jäger and F. Dimroth, *Fabrication of GaInP/GaAs//Si Solar Cells by Surface Activated Direct Wafer Bonding*, *IEEE Journal of Photovoltaics* **PP**(99): pp. 1-6 (2013).

Bogumilowicz, Y., A. Abbadie, V. Klinger, L. Benaissa, P. Gergaud, D. Rouchon, C. Maurois, C. Lecouvey, N. Blanc, C. Charles-Alfred, A. Drouin, B. Ghyselen, A. Wekkeli, F. Dimroth and V. Carron, *Realization and characterization of thin single crystal Ge films on sapphire*, *Semiconductor Science and Technology* **28**(3): p. 035013 (2013).

Roesener, T., V. Klinger, C. Weuffen, D. Lackner and F. Dimroth, *Determination of heteroepitaxial layer relaxation at growth temperature from room temperature X-ray reciprocal space maps*, *Journal of Crystal Growth* **368**(0): pp. 21-28 (2013).

Jouanneau, T., Y. Bogumilowicz, P. Gergaud, V. Delaye, J.-P. Barnes, V. Klinger, F. Dimroth, A. Tauzin, B. Ghyselen and V. Carron, *Demonstration of Single Crystal GaAs Layers on CTE-Matched Substrates by the Smart Cut Technology*, *ECS Transactions* **45**(4): pp. 159-167 (2012).

Klinger, V., A. Wekkeli and T. Roesener, *Development of metamorphic buffer structures for inverted metamorphic solar cells*, 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC): pp. 000501-000505 (2011).

Klinger, V., K. Dreyer, E. Fehrenbacher, A. Wekkeli, E. Oliva, W. Köstler, G. Strobl, C. Baur and F. Dimroth, *DEVELOPMENT OF ULTRA-THIN GaInP/GaAs SPACE SOLAR CELLS*, in *9th European Space Power Conference (ESPC)*. 2011: St. Raphael, France.

Meusel, M., W. Bensch, D. Fuhrmann, W. Guter, R. Kern, W. Köstler, R. Löckenhoff, G.F. Strobl, R. Kellenbenz and V. Klinger, *III-V MULTIJUNCTION SOLAR CELLS--FROM CURRENT SPACE AND TERRESTRIAL PRODUCTS TO MODERN CELL ARCHITECTURES*, *Proc. 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (2010).

Roesener, T., 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 and F. Dimroth, *MOVPE GROWTH OF III-V SOLAR CELLS ON SILICON IN 300MM CLOSED COUPLED SHOWERHEAD REACTOR*, *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference*: pp. 964-968 (2010).

Dimroth, F., S.P. Philipps, G. Peharz, E. Welser, R. Kellenbenz, T. Roesener, V. Klinger, E. Oliva, M. Steiner, M. Meusel, W. Guter and A.W. Bett. *Promises of advanced multi-junction solar cells for the use in CPV systems*, 2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 001231-001236 (2010).

Sladek, K., V. Klinger, J. Wensorra, M. Akabori, H. Hardtdegen and D. Grützmacher, *MOVPE of n-doped GaAs and modulation doped GaAs/AlGaAs nanowires*, Journal of Crystal Growth **312**(5): pp. 635-640 (2010).

Groß, B., G. Peharz, G. Siefer, M. Peters, J. Goldschmidt, M. Steiner, W. Guter, V. Klinger, B. George and F. Dimroth, *Highly efficient light splitting photovoltaic receiver*, Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2009).

Vorträge:

Klinger, V., T. Roesener, M. Niemeyer, A. Wekkeli, C. Weuffen, R. Kellenbenz, D. Lackner, A.W. Bett and F. Dimroth. *Development of metamorphic III-V multi-junction solar cells*, 40th International Symposium on Compound Semiconductors ISCS, Kobe, Japan (2013).

Klinger, V., T. Roesener, G. Lorenz, M. Petzold and F. Dimroth. *Elastische und plastische Eigenschaften von III-V-Halbleitern für metamorphe Pufferstrukturen*, 27. DGKK-Workshop, Erlangen (2012).

Kellenbenz, R., V. Klinger, A. Wekkeli, K. Wagner, M. Scheer and F. Dimroth. *Nichtmonotoner Tellureinbau in hochdotiertem $Ga_{0.51}In_{0.49}P$* , 27. DGKK-Workshop, Erlangen (2012).

Lackner, D., K. Dreyer, S. Essig, V. Klinger, R. Kellenbenz, E. Oliva, T. Roesener, G. Siefer, A. Wekkeli, C. Weuffen, F. Dimroth and A.W. Bett. *NEXT GENERATION HIGH EFFICIENCY III-V SOLAR CELLS*, 11th Expert Evaluation & Control of Compound Semiconductor Materials & Technologies EXMATEC, Porquerolle, France (2012).

Klinger, V., T. Roesener, A. Wekkeli, K. Wagner, M. Scheer and F. Dimroth. *Entwicklung von metamorphen Pufferstrukturen*, 26. DGKK-Workshop, Stuttgart (2011).

Roesener, T., C. Weuffen, S. Essig, M. Grave, V. Klinger, A. Wekkeli, E. Oliva, G. Siefer and 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).

Klinger, V., K. Dreyer, E. Fehrenbacher, A. Wekkeli, E. Oliva, W. Köstler, G. Strobl, C. Baur and F. Dimroth, *DEVELOPMENT OF ULTRA-THIN GaInP/GaAs SPACE SOLAR CELLS*, in *9th European Space Power Conference (ESPC)*. St. Raphael, France (2011).

Roesener, T., J. Schöne, V. Klinger, W. Guter, S. Philipps, R. Kellenbenz, E. Oliva, A. Wekkeli, C. Weuffen, M. Scheer, A.W. Bett and F. Dimroth. *Metamorphic Buffers for III-V Multi-Junction Solar Cells*, MRS Spring Meeting, San Francisco (2011).

Dreyer, K., E. Fehrenbacher, E. Oliva, S. Essig, V. Klinger, T. Roesener, A. Leimenstoll, F. Schätzle, M. Hermle, A. Bett and F. Dimroth. *GaInP/GaAs/Si Triple-Junction Solar cell Formed by Wafer Bonding*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden (2011).

Klinger, V., A. Wekkeli, M. Scheer and F. Dimroth. *Metamorphe Puffer für invertierte Mehrfachsolarzellen*, 25. DGKK-Workshop, Aachen (2010).

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

Dreyer, K., E. Oliva, T. Roesener, V. Klinger, F. Dimroth and A.W. Bett. *Entwicklung von Lift-Off Techniken zur Herstellung von hocheffizienten invertierten III-V-Mehrfachsolarzellen*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg (2010).

Klinger, V., M. Scheer, A. Wekkeli, L. Kirste and F. Dimroth. *Metamorphe Puffer für IMM-Solarzellen*, 24. DGKK-Workshop, Berlin (2009).

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

12 Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit war die Mithilfe und Unterstützung vieler Menschen notwendig. Mein herzlicher Dank gilt:

Prof. Dr. Gerhard Willeke für die Annahme als Doktorand und die Betreuung dieser Arbeit,

Prof. Dr. Elke Scheer für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens,

der Reiner-Lemoine-Stiftung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit,

Dr. Frank Dimroth für die inhaltliche Betreuung dieser Arbeit, die unzähligen hilfreichen Diskussionen und die Ideen und Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben,

Dr. Andreas Bett für viele hilfreiche Ratschläge und die tollen Möglichkeiten während der Zeit am ISE,

der Pufferstruktur-Runde mit Dr. Tobias Roesener, Dr. Jens Ohlmann, Dr. David Lackner, René Kellenbenz und Markus Niemeyer für die vielen spannenden Diskussionen im reziproken und realen Raum,

Elvira Fehrenbacher für ihren großen Einsatz bei der Prozessierung von ultradünnen Zellen und die späteren Solarzellen-Messungen,

dem restlichen MOVPE-Team mit Manuela Scheer, Katrin Wagner, Stefan Heckelmann, Matthias Grave und Paul Beutel für die gute Zusammenarbeit, den Teamgeist und das Durchhaltevermögen auch bei schwierigen Anlagenbedingungen,

dem Technologie-Team mit Dr. Eduard Oliva, Karin Mayer, Ina Semke, Ranka Koch, Alex Dilger und Dr. Dirk Reinwand für die Prozessierung meiner (flitternden) Solarzellen und ihrem Einsatz bei der Entwicklung neuer Prozessfolgen,

Alexander Wekkeli für die Messung unzähliger AFM-Proben und die Unterstützung bei diversen weiteren Messplätzen,

dem CallLab-Team mit Dr. Gerald Siefer, Michael Schachtner, Tobias Gandy und Andreas Bühl für die Solarzellenmessungen und die vielen hilfreichen Diskussionen bei der Interpretation von Kennlinien,

dem Simulations-Team mit Dr. Peter Fuß-Kailuweit, Dr. Christian Karcher, Assaf Ben Or und Dr. Ulrich Fiedeler für diverse Simulationen, Softwaretools und spannende Diskussionen rund um Solarzellenphysik,

Elisabeth Schäffer für das unermüdliche Messen von Solarzellen in kleinen Schächtelchen,

allen weiteren MST-Kollegen für das gute Arbeitsklima und den Teamgeist,

Renés Mutter für die Programmierung des Epi-Editors, der das MOVPE-Rezept-Schreiben sehr vereinfacht und viele teure Fehler verhindert hat,

Prof. Dr. Matthias Petzold und Georg Lorenz vom Fraunhofer IWM für die Nanoindentationsmessungen und die hilfreichen Diskussionen zur Interpretation der Ergebnisse,

Dr. Lutz Kirste vom Fraunhofer IAF für die Hilfe bei XRD-Messungen und der Justage von Proben,

Torsten Schwarz vom MPIE für die Kathodolumineszenzmessungen und die Unterstützung beim Verständnis von unserem Messaufbau,

Dr. Martina Baeumler für die PL-Mikroskopie-Aufnahmen und die interessante Diskussion zur Versetzungscharakterisierung,

Dr. Wolfgang Guter von Azur Space für die gute Projektzusammenarbeit,

Prof. Dr. Erdmann Spiecker und Teresa Büttner für die TEM-Aufnahmen an metamorphen Pufferstrukturen und ihre Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse,

Andreas, für deine Unterstützung und dein Verständnis besonders im letzten Jahr,

meinen Eltern und meiner Schwester für den familiären Rückhalt und eure Aufmunterungen in schwierigen Phasen. Euch ist diese Arbeit gewidmet.

