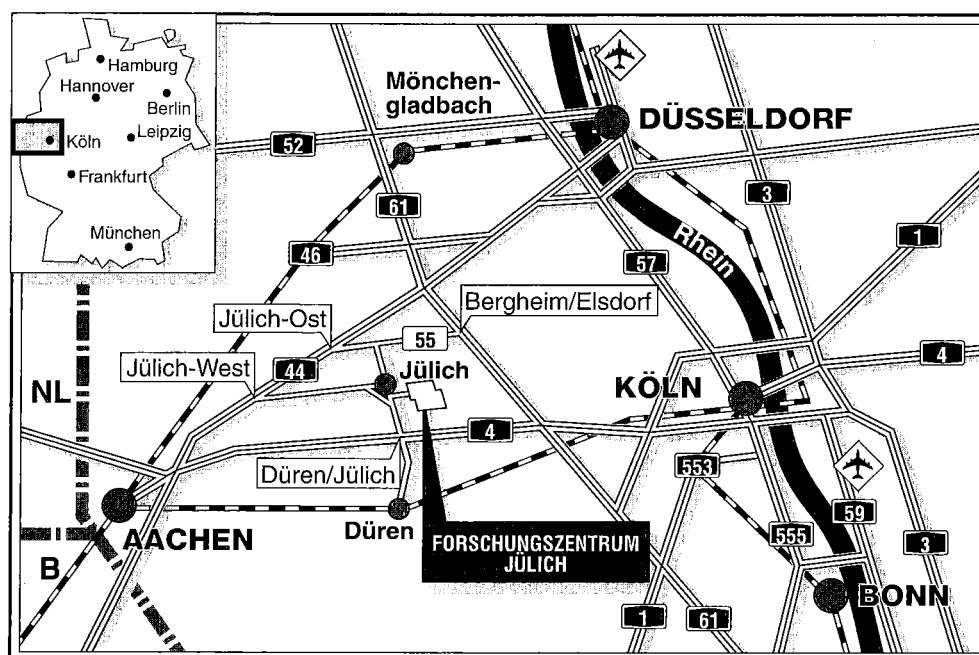


Institut für Schicht- und Ionentechnik

**Charakterisierung und Wachstum von
GaInP und AlGaInP mittels LP-MOVPE
und N₂ als Trägergas**

Barbara Setzer



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3271

ISSN 0944-2952

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-3271

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Charakterisierung und Wachstum von GaInP und AlGaInP mittels LP-MOVPE und N₂ als Trägergas

Barbara Setzer

Inhalt

1	Einleitung und Motivation	1
2	Herstellung von GaInP/AlGaInP mittels MOVPE	3
2.1	Einführung	3
2.2	Grundlagen des Wachstumsprozesses	4
2.3	Aufbau der MOVPE-Anlage	7
2.4	Einfluß des Trägergases	8
2.5	Das Materialsystem GaInP/AlGaInP	10
2.6	Wachstumsbedingungen und Charakterisierung	11
3	Charakterisierung	13
3.1	Photolumineszenzspektroskopie	13
3.1.1	Grundlagen	13
3.1.2	Charakteristika einzelner Übergänge	18
3.1.3	Verbreiterungsmechanismen in Verbindungshalbleitern	20
3.1.4	Untersuchung von Ordnungseffekten mit Photolumineszenz	25
3.1.5	Durchführung der Experimente	27
3.2	Röntgendiffraktometrie	29
4	Ordnungseffekte in III/V-Halbleitern	33
4.1	Einleitung	33
4.2	Ordnungseffekte im Volumenmaterial	36
4.3	Ausbildung von Ordnungseffekten durch freie Oberflächen	39
4.4	Einfluß der Ordnungseffekte auf die Bandstruktur	47

5	Charakterisierung von GaInP/AlGaInP mit Photolumi- neszenz	51
5.1	Experimentelles	51
5.2	GaInP/AlGaInP-Volumenmaterial.....	52
5.2.1	Tieftemperaturmessungen.....	52
5.2.2	Raumtemperaturmessungen	58
5.3	AlGaInP-Quantentopfstrukturen.....	61
6	Untersuchung von Ordnungseffekten in GaInP und AlGaInP mittels Photolumineszenz	64
6.1	Einführung	64
6.2	Abhängigkeit der Spektren vom Ordnungsgrad	65
6.3	Temperaturabhängige Messungen	68
6.4	Leistungsabhängige Messungen	73
7	Zusammenfassung und Ausblick	79
7.1	Zusammenfassung	79
7.2	Ausblick.....	81
	Literaturverzeichnis	82

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

III/V-Halbleiter sind die Materialien, die am häufigsten in der Optoelektronik eingesetzt werden. Als Halbleiter mit direkter Bandlücke koppeln ihre niedere-nergetischen elektronischen Übergänge stark ans elektromagnetische Feld an. Diese Verbindungen kristallisieren meistens im Zinkblendegitter, wobei die Atome der Legierungen in der Regel statistisch auf den entsprechenden A- und B-Gitterplätzen verteilt sind.

In Legierungen der Gruppe-III- und Gruppe-V-Elementen lassen sich die Bandlücken der Halbleiter so einstellen, daß sie i.a. Licht im gesamten spektralen Bereich aussenden können. Daher sind farbige Leuchtdioden auch für großflächige Displays herstellbar. In diesem Zusammenhang wird das Materialsystem Al-GaInP/GaInP, das gitterangepaßt auf GaAs abgeschieden wird, seit einiger Zeit intensiv erforscht. Es ist insbesondere für die Herstellung von $0.6\mu\text{m}$ (orange-gelb) „high brightness light emitting diodes“ (HBLEDs) von Interesse.

Typischerweise werden solche Materialien in der metallorganischen Niederdruckgasphasenepitaxie (LP-MOVPE) abgeschieden, da mit diesem Verfahren der benötigte hohe Schichtdurchsatz möglich ist. In der MOVPE werden die gasförmigen metallorganischen Gruppe-III-Verbindungen und die Gruppe-V-Hydride mit Hilfe des Trägergases Wasserstoff in den Reaktor geleitet. Dort zerlegen sie sich teils in der Gasphase, teils auf der Substratoberfläche, um die gewünschten reinen Verbindungen zu bilden.

In jüngster Vergangenheit wurde im ISI des Forschungszentrums Jülich gezeigt, daß die Verwendung von Stickstoff anstelle von Wasserstoff gerade die optischen Eigenschaften der Materialien positiv beeinflusst. Gleichzeitig wird die Homogenität der Schichten erheblich verbessert, so daß eine höhere Ausbeute von Bauelementen pro Wafer erzielt werden kann. Die Verwendung eines inerten Trä-

gergases anstelle des hochexplosiven Wasserstoffs stellt zusätzlich einen Sicherheitsvorteil dar.

Die AlGaInP/GaInP-Schichten sollen also mit dem „Stickstoff-Prozeß“ deponiert und die oben genannten Vorteile für die Herstellung von HBLED-Strukturen ausgenutzt werden. Es soll geklärt werden, inwieweit sich dieser neue Prozeß für die Herstellung solcher Strukturen eignet. Dabei spielt vor allem die optische Charakterisierung der Materialien im Hinblick auf ihre Anwendung in einer LED eine zentrale Rolle. Gerade in dem oben erwähnten Materialsystem treten unter bestimmten Wachstumsbedingungen geordnete Strukturen auf, die die optischen Eigenschaften der Verbindungen beeinflussen. So ist in stark geordneten GaInP-Schichten die Bandlücke bis zu 135 meV kleiner als in der ungeordneten Verbindung. Diese Eigenschaft bietet die reizvolle Möglichkeit, die Bandlückenenergie trotz fester Komposition zu variieren. Die Kontrolle des Ordnungsgrades, bzw. die Untersuchung des Einflusses der Wachstumsparameter sind daher Gegenstand intensiver Forschung.

Im Rahmen dieser Arbeit werden GaInP/AlGaInP-Schichten, die mit dem „Stickstoff-Prozeß“ abgeschieden wurden, mittels Photolumineszenzspektroskopie (PL) untersucht. Einerseits muß mit ihrer Hilfe die Optimierung der Wachstumsparameter unterstützt werden. Andererseits muß geklärt werden, inwieweit das Trägergas die optischen Eigenschaften des Materials beeinflusst. Die Resultate der Untersuchungen sollen mit Literaturdaten für unter Wasserstoff deponierten Schichten verglichen werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung von Ordnungseffekten in GaInP/AlGaInP. In geordneten Halbleitern treten bei temperatur- und leistungsabhängigen Photolumineszenzmessungen Anomalien auf, die mit dem Ordnungsgrad der Schichten korreliert sind [Fou90], [Del90], [Kon89].

Diese Effekte wurden in der Literatur für GaInP ausführlich beschrieben. Für AlGaInP liegen keine Berichte über den Zusammenhang zwischen geordneten Strukturen und Photoluminezenzanomalien vor. Daher soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob ähnliche Effekte wie in GaInP auch in AlGaInP beobachtet werden können.

Die in der Literatur beschriebenen Messungen wurden an GaInP-Schichten durchgeführt, die mit Wasserstoff als Trägergas deponiert wurden. Da die Ausbildung von geordneten Strukturen ein Oberflächeneffekt ist, soll ebenfalls untersucht werden, ob ein Einfluß des Trägergases festzustellen ist.

Kapitel 2

Herstellung von GaInP/AlGaInP mittels MOVPE

2.1 Einführung

Die metallorganische Niederdruck-Gasphasenepitaxie (**Low Pressure-Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, LP-MOVPE**) ist ein Verfahren zur Deposition von dünnen, einkristallinen Halbleiterschichten aus der Gasphase, das in den späten 60er-Jahren entwickelt wurde [Man68].

Bei der Deposition von III/V-Halbleitern werden die zum Wachstum benötigten Gruppe-III- und Gruppe-V-Ausgangsmaterialien mit einem Trägergas, meistens Wasserstoff, über ein geheiztes Substrat geleitet, auf dem die Kristallschicht aufwächst. Wie schon im Namen des Prozesses enthalten ist, werden als Gruppe-III-Materialien metallorganische Verbindungen, z.B. **TriMethylGallium** (TMGa) oder **TriMethylIndium** (TMIn), verwendet. Die Gruppe-V-Elemente werden üblicherweise in Form von Hydriden, Arsin (AsH_3) oder Phosphin (PH_3), angeboten, es werden aber auch organische Arsen- und Phosphorverbindungen wie TMAs, TBA oder TBP verwendet.

Die hohe Explosivität von Wasserstoff und die starke Toxizität der Gruppe-V-Hydride (z.B. $\text{MAK}(\text{AsH}_3) = 50 \text{ ppb}$) erfordern eine entsprechende Sicherheitsüberwachung. Um die Sicherheit des Prozesses zu verbessern, wurden schon früher Versuche [Hol93, Ung94] mit Stickstoff als Trägergas durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß die mit Stickstoff gewachsenen Schichten ausgezeichnet in Homogenität und den unter Wasserstoff gewachsenen Schichten in elektrischen

und optischen Eigenschaften mindestens äquivalent waren. Die Untersuchungen wurden in dieser Arbeit am Materialsystem GaInP/AlGaInP fortgesetzt.

Das Substrat liegt auf einem Suszeptor, der durch Infrarotstrahler beheizt wird. Der Suszeptorteller wird durch einen Gasstrom in Rotation versetzt. Das Wachstum wird typischerweise bei einem Reaktordruck von 20-100 mbar und Temperaturen von 600 bis 800 °C durchgeführt.

Der Anteil der Verbindungen, der nicht in den Kristall eingebaut wird, wird mit dem Trägergas aus der Depositionszone gepumpt und in ein Gasreinigungssystem eingeleitet.

2.2 Grundlagen des Wachstumsprozesses

Die Tatsache, daß das Wachstum nicht im UHV abläuft, macht die theoretische Beschreibung des Kristallwachstumsprozesses in einer MOVPE-Anlage sehr komplex. Es müssen zusätzlich Gasphasenreaktionen miteinbezogen werden. Für die Untersuchung der heterogenen Oberflächenreaktionen steht keine Analytik zur Verfügung.

Insgesamt läßt sich der Prozeß in drei Teilbereiche untergliedern.

- ◆ Die Thermodynamik ist die treibende Kraft des Prozesses.
- ◆ Die Reaktionskinetik beschreibt die Geschwindigkeit, mit der Oberflächen- und Gasphasenreaktionen ablaufen.
- ◆ Die Hydrodynamik beschreibt den Massentransport im Prozeß. Da die Gasphase zu ca. 95% aus dem Trägergas besteht, spielen dessen physikalische Eigenschaften eine entscheidende Rolle.

Abb. 2.1 zeigt schematisch die Vorgänge, die während des Wachstums im Reaktor ablaufen.

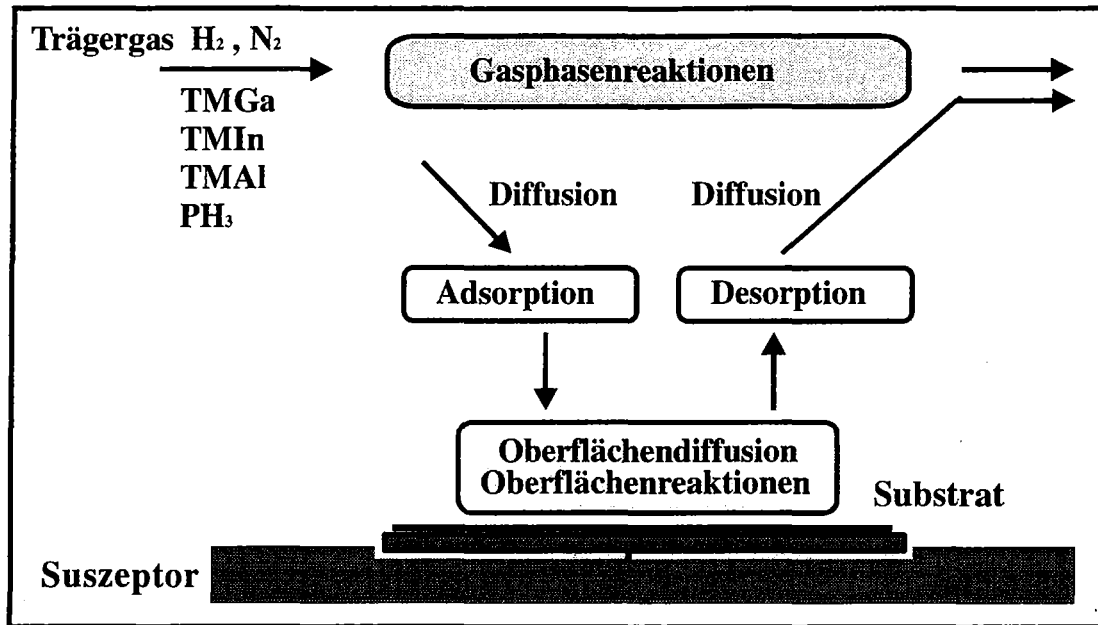


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung der Prozesse im MOVPE-Reaktor

Das Trägergas bringt die Ausgangsverbindungen in die heiße Depositionszone. Sie werden zum Teil durch Gasphasenreaktionen zerlegt und diffundieren aufgrund von Konzentrationsgradienten zur Substratoberfläche. Diese Konzentrationsgradienten entstehen einerseits durch die Verarmung der Gasphase oberhalb des Substrats beim Kristallwachstum, andererseits durch die Zerlegung der Ausgangsverbindungen in der Nähe des heißen Substrats. Die Thermodiffusion aufgrund von Temperaturgradienten zwischen dem beheizten Substrat und der kalten Reaktorwand ist der Konzentrationsdiffusion entgegen gerichtet, kann aber vernachlässigt werden. An der Substratoberfläche werden die Moleküle adsorbiert und können nach weiteren Oberflächenreaktionen als Gruppe-III- bzw. Gruppe-V-Element in den Kristall eingebaut werden. Nicht eingebaute Elemente und Moleküle desorbieren in die Gasphase und werden mit dem Trägergas aus der Depositionszone transportiert.

Die Prozesse, die während des Wachstums am langsamsten ablaufen, begrenzen die Wachstumsrate. Man unterscheidet nach ihrer Temperaturabhängigkeit zwei Bereiche, den kinetisch- und den diffusionskontrollierten Bereich.

Abb.2.2 zeigt einen Arrhenius-Plot, der die verschiedenen Temperaturabhängigkeiten verdeutlicht.

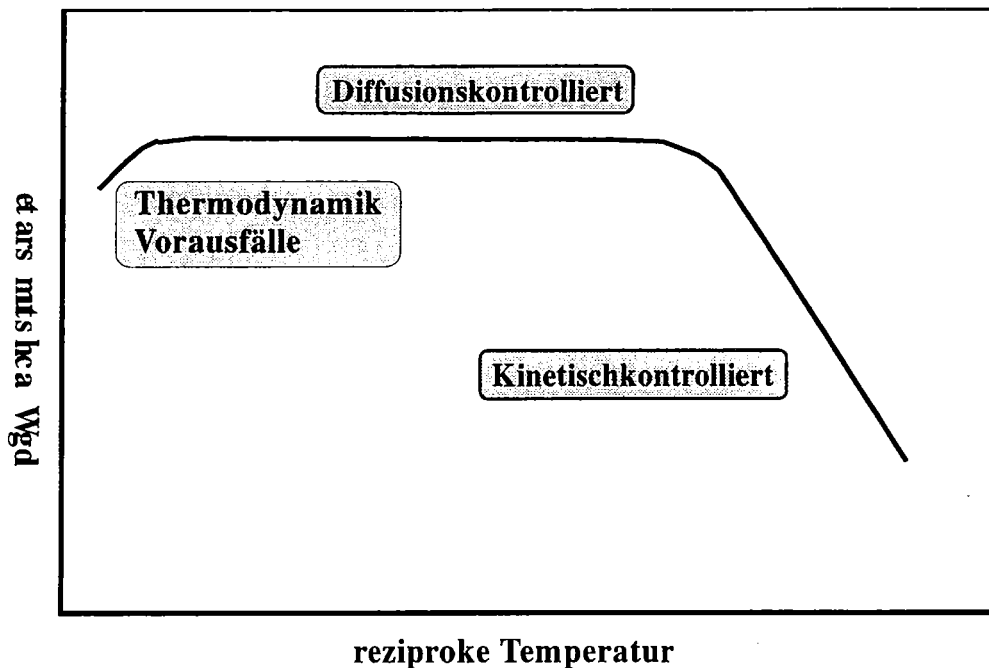


Abb 2.2: Schematische Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate in der MOVPE

Im Bereich der niedrigen Temperaturen ($< 800\text{K}$) sind die Reaktionen in der Gasphase und auf der Substratoberfläche die limitierenden Prozesse. Hier folgt die Wachstumsrate einer exponentiellen Abhängigkeit :

$$r \propto e^{\frac{-E_A}{kT}}$$

Die Aktivierungsenergie E_A der limitierenden Prozesse lässt sich aus der Steigung der Geraden im Arrhenius-Plot bestimmen.

Im diffusionskontrollierten Bereich, der sich zu höheren Temperaturen ($> 800\text{K}$) hin anschließt, ist die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate gering. Hier begrenzt die Diffusion zur Substratoberfläche die Wachstumsrate.

Zu noch höheren Temperaturen schließt sich ein Bereich an, in dem die Wachstumsrate durch thermodynamische Faktoren bestimmt wird. Außerdem könnten hier auch Vorausfälle der Reaktanden eine Rolle spielen.

Da im Temperaturbereich des diffusionskontrollierten Wachstums qualitativ hochwertiges Material abgeschieden werden kann und um Inhomogenitäten der Schichtdicke aufgrund von Temperaturgradienten auf dem Substrat vorzubeugen, wird die Deposition im diffusionskontrollierten Temperaturbereich bevorzugt.

2.3 Aufbau der MOVPE- Anlage

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden in einer Niederdruckanlage der Firma AIXTRON deponiert. Diese MOVPE-Anlage läßt sich in drei funktionelle Komponenten, das Gasmischsystem, das Reaktorsystem und das Pump-und Gasentsorgungssystem unterteilen.

Das Gasmischsystem enthält die Massenfluß- und Druckregler, die zur Einstellung der Flüsse benötigt werden, sowie die Gasleitungen. Die Anlage ist als „Run/Vent“-System konzipiert. Es ist möglich, die Gase entweder am Reaktor vorbeizuleiten, oder in den Reaktor einzuleiten. Nur so kann mit konstantem Gesamtfluß gearbeitet und Turbulenzen bei Umschaltprozessen minimiert werden. Außerdem existieren für jeden Reaktor getrennte Zuleitungen für metallorganische und Hydrid-Verbindungen, um Vorreaktionen in den Gasleitungen zu verhindern.

Die metallorganischen Verbindungen werden dem Trägergas beigemischt, indem das Trägergas durch die flüssigen oder festen Quellverbindungen strömt, und so über dem Dampfdruck des betreffenden Materialien gesättigt wird. Die Hydride werden aus Gasflaschen beigemischt.

Die Anlage ist mit zwei horizontalen, gasgekühlten Reaktoren bestückt. Sie bestehen aus einem äußeren Quarzrohr mit zylinderförmigem Querschnitt, das die Kräfte, die durch den Betrieb bei Niedrigdruck auftreten, aufnimmt. Ein zweites Quarzrohr mit rechteckigem Querschnitt, das sogenannte Linerrohr, beinhaltet den Suszeptor, auf dem das Substrat liegt und für die Deposition auf 2“-Wafern ausgelegt ist. Die Prozeßgase werden im Mischkopf, an dem das Linerrohr sitzt, eingeleitet. Der Suszeptorteller läßt sich durch einen Gasstrom in Rotation versetzen, was die Homogenität der Schichten entscheidend verbessert.

Zwischen Reaktor und Gasreinigungssystem (Scrubber) befinden sich noch Partikelfallen, Überdruckventile und die Drehschieberpumpe. Diese erzeugt den Reaktordruck und befördert nicht verbrauchte Reaktionsprodukte in den Scrubber.

Der Scrubber besteht aus zwei Stufen. Die erste Stufe enthält schwefelsaure Bromatlösung, die die Hydride und die Metallorganika zurückhält. Die zweite Stufe besteht aus Natronlauge, die das in der ersten Stufe entstehende Brom bindet und für die Neutralisation saurer Reaktionsprodukte sorgt.

2.4 Einfluß des Trägergases

Da die Gasphase bis zu 95% aus dem Trägergas besteht, beeinflussen seine physikalischen Eigenschaften die Hydrodynamik des Wachstumsprozesses. Als Stoßpartner nimmt es an der Zerlegung der Ausgangsverbindungen teil.

Im allgemeinen wird als Trägergas Wasserstoff benutzt, da es durch Diffusion durch eine beheizte Palladiumfolie sehr leicht und gründlich zu reinigen ist. Der Gebrauch von Stickstoff als Trägergas erhöht die Prozeßsicherheit, jedoch sind zu seiner Verwendung einige Voraussetzungen zu erfüllen.

Die prozeßrelevanten Verunreinigungen müssen durch geeignete Reinigungsverfahren unter den ppb-Bereich gesenkt werden. Das wird durch den Einsatz einer Gettersäule erreicht.

Außerdem muß eine laminare Strömung im Reaktor garantiert werden, um Material guter Kristallinität herzustellen. Ein Maß für den Charakter der Strömung ist die Reynold-Zahl Re , die von den physikalischen Eigenschaften des Gases, von den Maßen des Linerrohrs und der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Für den horizontalen Reaktor lautet die Reynolds-Zahl wie folgt [Gil86]:

$$Re = \frac{2bh \cdot v \cdot r}{(h + b) \cdot \eta}$$

ρ : Dichte des Gases; h, b : Höhe und Breite des Linerrohrs;

v : Strömungsgeschwindigkeit; η : Viskosität des Gases

Zum Vergleich sind nachfolgend einige Eigenschaften der beiden Gase aufgeführt.

Dichte	ρ_{N_2} / ρ_{H_2}	≈ 14
Viskosität	η_{N_2} / η_{H_2}	≈ 2.5
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda_{H_2} / \lambda_{N_2}$	≈ 6.6
spez. Wärmekapazität	$C_{p,H_2} / C_{p,N_2}$	≈ 14

Überschreitet die Reynolds-Zahl einen kritischen Wert, so geht die laminare in eine turbulente Strömung über. Aufgrund der im Vergleich zu Wasserstoff höhe-

ren Dichte und Viskosität, ist die Bedingung der laminaren Strömung bei Stickstoff für diese Reaktorgeometrie nur bei Niederdruck zu erfüllen.

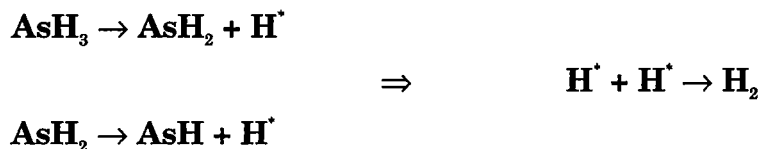
Außer der Verbesserung der Prozeßsicherheit bietet die Verwendung von Stickstoff als Trägergas noch andere Vorteile :

- Für das Verhältnis der mittleren Impulse von Wasserstoff und Stickstoff folgt aus der kinetischen Gastheorie :

$$\frac{\bar{P}_{N_2}}{\bar{P}_{H_2}} = \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_{H_2}}} = 3.7$$

Die Energieübertragung während eines Stoßes zwischen Trägergasmolekül und Stoßpartner (z.B. TMGa) hängt von dessen Impuls ab, wenn die Masse des Stoßpartners viel kleiner ist als die des Trägergasmoleküls. So bedingt die größere Masse von Stickstoff im Vergleich zu Wasserstoff eine höhere Energieübertragung.

- Die Zerlegungsreaktion der Gruppe-V-Hydride hat vermutlich folgende Form:



Da also H_2 als Zerlegungsprodukt auftritt, kann Wasserstoff als Trägergas die Zerlegung beeinflussen. Mit Stickstoff als Trägergas scheint man eine vollständigere Zerlegung der Gruppe-V-Hydride zu erreichen, da eine Reduktion des V/III-Verhältnisses und damit eine Einsparung der stark toxischen Hydride möglich ist.

- Die Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff ist um den Faktor 6.6 schlechter als die von Wasserstoff. Das hat zur Folge, daß sich die Reaktorwand nicht so stark aufheizt und damit weniger Deposition an der Wand auftritt. So verarmt die Gasphase in Flußrichtung weniger stark und die Schichtdickenhomogenität verbessert sich. Ein weiterer Vorteil ist, daß durch steiler verlaufende Tempe-

raturgradienten und flachere Diffusionsgrenzschichten eine homogenere Abscheidung erreicht wird.

2.5 Das Materialsystem GaInP/AlGaInP

Das Materialsystem GaInP/AlGaInP ist schon länger Gegenstand intensiver Forschung. GaInP ist aufgrund seiner großen, direkten Bandlücke von ca 1.9 eV ein interessantes Material für die Optoelektronik. Insbesondere entfallen im Gegensatz zum AlGaAs/GaAs-System die Probleme, die sich durch die Reaktivität von Aluminium, sprich einen verstärkten Einbau von DX-Zentren und Sauerstoff, ergeben.

Eine Verbindung der AlGaInP-Legierungen bietet die größte direkte Bandlücke aller III/V-Halbleiter, die gitterangepaßt auf einem binären Substrat (GaAs) abgeschieden werden können [Str89a] und ist ein unverzichtbares Material bei der Herstellung von Laserdioden und sehr hellen LED's („high brightness LED's“) im 0.6µm-Bereich.

Der Übergang von direkter zu indirekter Bandlücke geschieht bei ungefähr 2.3 eV, was einer Wellenlänge von 539 nm entspricht.

Für die Herstellung von optoelektronischen Bauelementen ist die Einstellung der Bandlücke ein wichtiger Punkt und damit die genaue Kenntnis aller Parameter, die die Bandlücke des Materials beeinflussen, unverzichtbar. Bei den ternären und quaternären Verbindungshalbleitern lassen sich Eigenschaften wie die Größe der Bandlücke nach dem Vegard'schen Gesetz linear aus den binären Konstituenten interpolieren. So läßt sich die Abhängigkeit der Bandlücke vom Galliumgehalt bei GaInP beschreiben als [Nel76]:

$$E_g(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}) = (1.351 + 0.643 \cdot x + 0.786 \cdot x^2) \text{eV} \quad x < 0.73$$

Hier muß beachtet werden, daß der Übergang von direkter zur indirekten Bandlücke bei $x_{\text{Ga}} = 73 \%$ geschieht.

GaInP läßt sich mit einem Galliumanteil von 51.6% gitterangepaßt auf GaAs abscheiden.

Vor wenigen Jahren wurde allerdings festgestellt, daß die Bandlücke noch anderen Einflüssen außer der Komposition unterliegen muß. Es wurden bei gleicher Komposition Abweichungen bis zu 135 meV in der Bandlückenenergie gefunden [Fol95]. Gomyo et al. entdeckten, daß die 300 K-Photolumineszenzenergie bei gitterangepaßten Schichten von ca 1.9 eV (Depositionstemperatur >700°C) bis 1.85 eV (Depositionstemperatur = 650°C) variierten[Gom86]. Zusätzlich wurde eine Abhängigkeit der Bandlücke vom V/III-Verhältnis entdeckt. Die Bandlückenenergie nimmt mit steigendem V/III-Verhältnis ab.

Diese Ungereimtheiten betreffs der Bandlückenenergie sind nicht auf GaInP beschränkt, sondern zeigen sich bei allen III/V-Halbleitern unterschiedlich stark.

Sie wurden auf die Tatsache zurückgeführt, daß sich die Gruppe-III-Atome im Zinkblende-Gitter nicht statistisch auf ihren Untergittern verteilen, sondern daß sich in Abhängigkeit von den Wachstumsparametern unterschiedlich stark geordnete Phasen ausbilden. Diese Ordnungseffekte führen zu einer Abnahme der Bandlückenenergie im Vergleich zur ungeordneten Phase. Es ist bekannt, daß die Depositionstemperatur und die Substratfehlorientierung den stärksten Einfluß auf die Ausbildung der geordneten Phasen haben.

In dieser Arbeit sollen nun die Ordnungseffekte in GaInP/AlGaInP mit Hilfe der Photolumineszenz, insbesondere mit temperatur- und intensitätsabhängigen Messungen, untersucht werden.

2.6 Wachstumsbedingungen und Charakterisierung

Die untersuchten Proben wurden unter folgenden Wachstumsparametern hergestellt :

Als Gruppe-III-Verbindungen wurden Trimethylgallium (TMGa), Trimethylindium (TMIn) und Trimethylaluminium (TMAl) verwendet, als Gruppe-V-Quelle wurde Phosphin (PH₃) eingesetzt.

Die Wachstumstemperatur lag bei beiden Materialien im Bereich zwischen 600°C und 800 °C. Das V/III-Verhältnis wurde von 50-350 variiert, bei einem Reaktordruck von 50mbar und einem Gesamtfluß von 7500ml/s.

Das verwendete Trägergas war Stickstoff und alle Schichten wurden mit dem rotierenden Suszeptor (ca. 60 U/min) deponiert. Als Substrate wurden undotierte Galliumarsenid-Wafer (Oberfläche (001), 2°, bzw. 6°-Fehlorientierung in [0-11]- bzw. $[111]_A$ -Richtung) verwendet. Auf naßchemische Reinigung wurde verzichtet, da keine Verbesserung der Kristallqualität durch einen solchen Prozeß zu beobachten war.

Die Morphologie der Schichten wurde mit Hilfe eines Nomarski-Interferenzmikroskops untersucht. Weiterhin wurden die Proben mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie (HRXRD, 4 Kristalle) und Photolumineszenzspektroskopie charakterisiert. Die Photolumineszenzmessungen wurden zwischen 2K und 300K durchgeführt.

Kapitel 3

Charakterisierung

3.1 Photolumineszenzspektroskopie

3.1.1 Grundlagen

Unter Photolumineszenz versteht man die optische Strahlung, die ein physikalisches System emittiert, wenn es aus einem Nichtgleichgewichtszustand, in den es durch Bestrahlung mit Licht versetzt wurde, wieder ins Gleichgewicht zurückkehrt. Die Photolumineszenzspektroskopie erlaubt es, aus dieser Strahlung Rückschlüsse auf Materialeigenschaften zu ziehen. Aufgrund der Eindringtiefe von optischer Strahlung in III/V-Halbleitern (typischerweise 0.5-1 μ m) ist dieses Verfahren zur Charakterisierung von Dünnschichtsystemen hervorragend geeignet.

Die Photolumineszenzspektroskopie ist als zerstörungsfreies Verfahren eine der gebräuchlichsten Charakterisierungsmethoden in der Halbleiterindustrie. Sie reagiert extrem empfindlich auf Verunreinigungen und Defekte des Materials. Eine bestimmte Verunreinigung bedingt oft mehrere charakteristische Linien im Spektrum. Mit diesem Fingerabdruck läßt sich die Verunreinigung, bzw. der Defekt, qualitativ auch die Konzentration, identifizieren.

Die Halbwertsbreite bestimmter Emissionen ist ein Maß für die Schichtqualität, insbesondere für die Kristallinität. Außerdem läßt sich aus der Energielage der Emission bei 300 K die Bandlückenenergie und damit z.B. bei ternären III/V-Verbindungen ohne Ordnungseffekte die Komposition bestimmen.

Ortsaufgelöste Messungen über den ganzen Wafer geben Aufschluß über die Kompositionshomogenität des Materials. Weiterhin reagiert die Photolumineszenzspektroskopie sehr sensibel auf Verspannungen. Sie führen z.B.

durch Erniedrigung der Kristallsymmetrie zu einer Aufspaltung des Valenzbandes, die man mit Photolumineszenzmessungen detektieren kann. Man kann aus den Spektren Größe und Richtung der Verspannung ableiten.

Regt man einen Halbleiter mit Licht der Energie größer als die Bandlücke an, so werden Elektron-Loch-Paare erzeugt. Die Ladungsträger relaxieren z.B. durch Wechselwirkung mit Phononen zur Bandkante und rekombinieren über verschiedene strahlende und nichtstrahlende Prozesse. Bei tiefen Temperaturen liefert die Photolumineszenzspektroskopie die meisten Informationen, weshalb die Messungen typischerweise bei 2K durchgeführt werden.

In diesem Temperaturbereich bilden die erzeugten Elektron-Loch-Paare Exzitonen. Diese Quasiteilchen entstehen durch die Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern. In Halbleitern sind sie vom Mott-Wannier-Typ und können aufgrund ihrer großen Ausdehnung (typischerweise 10 Bohrradien) im Wasserstoffmodell beschrieben werden. Daraus ergeben sich Bindungsenergien $< 0,1\text{eV}$ (z.B. $E_{\text{EX}}(\text{Ge}) = -2,5\text{meV}$) [Iba93]. Diese Exzitonen können ihrerseits an Donatoren oder Akzeptoren gebunden sein. Ebenso können sich Exzitonmoleküle oder durch Wechselwirkung zwischen Exzitonen und Photonen sogenannte Exziton-Polaritonen ausbilden. Eine Vielzahl von Rekombinationsmöglichkeiten ergeben sich wie in Abb. 3.1.

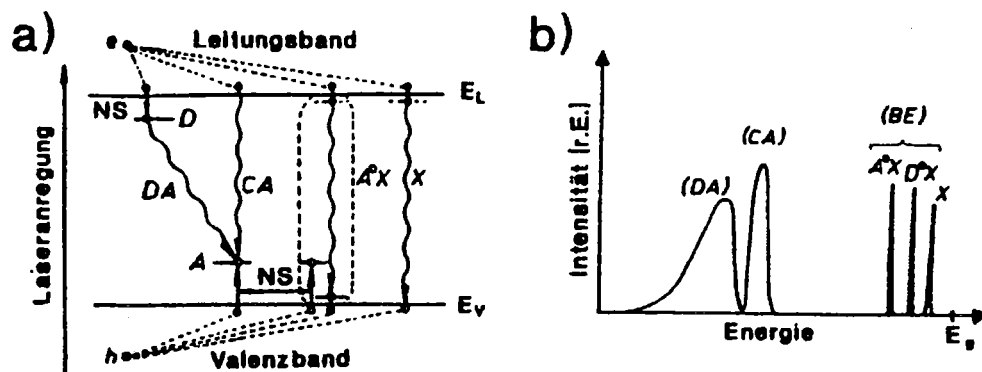


Abb.3.1: Schematische Beschreibung der Übergänge in der Photolumineszenz [Dea82]

Am deutlichsten lassen sich diese Übergänge in Spektren von binären Verbindungen auflösen, da es im Gegenteil zu ternären Materialien keine Fluktuationen der Bandlücke gibt.

Abb. 3.2 zeigt ein typisches Photolumineszenzspektrum von GaAs :

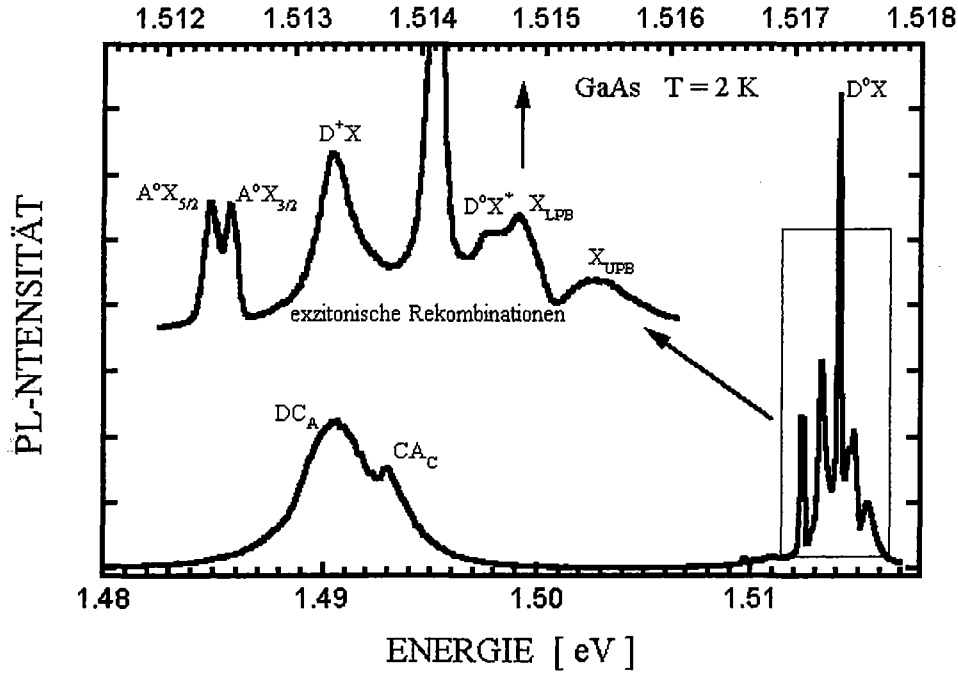


Abb 3.2: Photolumineszenzspektrum von GaAs bei 2 K

- Die höchstenergetische Rekombinationslinie ist die des freien Exzitons (X). Dieser Übergang zeigt eine Aufspaltung in den *oberen Polaritonen*zweig (UPB) und den *unteren Polaritonen*zweig (LPB). Bei der Analyse der Dispersionsrelationen für Exzitonen im Bereich der direkten Bandlücke und $\vec{k} = 0$ stellt man fest, daß Exzitonen und Photonen nicht mehr getrennt beschrieben werden können, sondern daß sie ein wechselwirkendes Teilchen, das *Exziton-Polariton*, gebildet haben. Die Aufspaltung in UPB und LPB wird nur in Materialien mit geringen Donator- und Akzeptorkonzentrationen beobachtet.

Die Energielage des Exzitonen-Übergangs ergibt sich wie folgt [Chr92]:

$$h\nu = E_L - E_V - \frac{Me^4}{2\hbar\epsilon^2 n^2} \quad (3.1)$$

M : reduzierte Masse des Elektron-Loch-Paares; ϵ : Dielektrizitätskonstante des Halbleiters; n : Hauptquantenzahl.

Die Emission liegt also knapp unterhalb der Bandlückenenergie.

- Zu niedrigeren Energien hin schließt sich die gebundene-Exzitonen- Rekombination (Bound Exciton, BE) $((D^0, X), (A^0, X), \dots)$ an. Sie rührt von an Donatoren, bzw. Akzeptoren gebundenen Exzitonen her. Beim (D^0, X) -Übergang rekombinieren z.B. ein an einen Donator gebundenes Elektron mit einem Loch im Valenzband [Per93]. Diese Übergänge werden nur bei tiefen Temperaturen unterhalb der Ionisierungsenergie der Störstellen beobachtet. Die Halbwertsbreite dieser Übergänge reagiert sehr stark auf Verspannungen im Material und ist damit ein Maß für die Kristallqualität. Die Intensität der Übergänge ist mit der Konzentration der Störstellen korreliert. Außer der (D^0, X) -Rekombination, gibt es noch Übergänge, die mit angeregten und ionisierten Störstellen zusammenhängen. Die Akzeptor-Rekombination zeigt eine Aufspaltung, die auf unterschiedliche Gesamtdrehimpulse $J=3/2$ und $J=5/2$ des gebundenen Exzitons zurückzuführen ist. Auch diese Aufspaltung ist nur bei qualitativ hochwertigem Material zu beobachten.

Diese und die Rekombination des freien Exzitons werden auch als Bandkanten-Lumineszenz bezeichnet. Die sogenannte bandkantennahe Lumineszenz liegt bei GaAs ca. 25 meV unterhalb der Bandkantenenergie :

- Die Rekombination in diesem Energiebereich rührt von Übergängen zwischen flachen Störstellen her. Im GaAs-Spektrum erkennt man deutlich die Donator-Akzeptor (D, A)- und die Leitungsband-Akzeptor (C, A)-Übergänge. Die Bindungsenergien der Akzeptoren in GaAs liegen alle zwischen 20 und 30 meV, während die Donatorbindungsenergien mit 3 - 4 meV viel kleiner sind [Wil72]. Da sich die Bindungsenergien der Donatoren zum Teil um weniger als 0,1 meV unterscheiden, ist keine Identifikation der Donatorspezies aus dem Photolumineszenzspektrum möglich. Aufgrund der Energielage des (C, A), bzw. des (D, A)-Übergangs, läßt sich jedoch der Akzeptor identifizieren, da die Unterschiede in den Bindungsenergien der Akzeptoren mehrere meV betragen.
- Zu noch tieferen Energien hin schließt sich die Rekombination über tiefe Störstellen an, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

Die aufgelöste exzitonische Lumineszenz erhält man nur bei hoch reinem, binärem Material. Bei ternären III/V-Halbleitern enthalten die Spektren im Allgemeinen nur eine breite Emission, in dem die einzelnen exzitonischen Übergänge nicht mehr aufgelöst sind. Die verschiedenen Gruppe-III-Elemente sind auf ihren Untergittern statistisch verteilt, was lokal zu Fluktuationen der Bandlücke führt, die die Verbreiterung der Emissionslinien bedingen.

Abb.3.3 zeigt ein typisches AlGaAs-Spektrum.

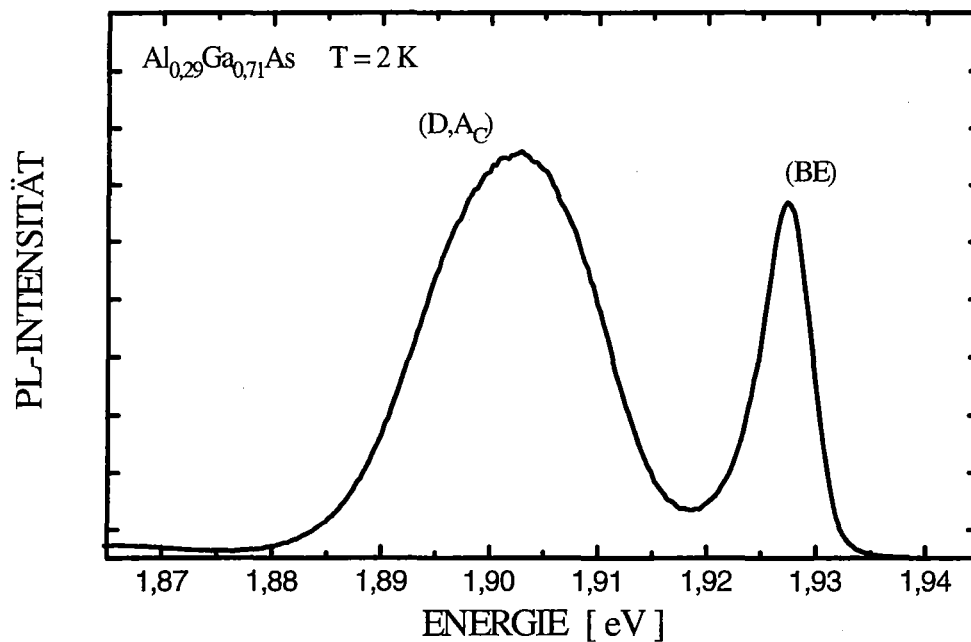


Abb.3.3 : 2K-Photolumineszenzspektrum von 30%-tigem AlGaAs

Man erkennt statt vieler aufgelöster Rekombinationslinien nur eine breite exzitonische Rekombination (BE).

3.1.2 Charakteristika einzelner Übergänge

Oft ist es nicht einfach, eine Emissionslinie im Spektrum einem bestimmten Übergang zuzuordnen. In solchen Fällen kann man sich spezifische Eigenschaften der Übergänge zur Identifikation zu Nutze machen. Bei intensitäts- und temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen zeigen verschiedene Übergänge bezüglich Intensität und Energielage unterschiedliche Verhaltensweisen.

Bei temperaturabhängigen Messungen erhält man Informationen über Bindungsenergien, und somit über den Bindungszustand, der am Übergang beteiligten Spezies. Energieverschiebungen und Intensitätsveränderungen, bzw. Zerfall der Peaks helfen bei der Identifikation der Übergänge.

Bei leistungsabhängigen Messungen ist zuerst die Abhängigkeit der Intensität der Peaks von der Anregungsleistung von Interesse. Man geht von der Annahme aus, daß die Zahl der photogenerierten freien Löcher und Elektronen linear von der Anregungsleistung abhängt. Variiert man nun die Anregungsleistung, kann man aus dem Exponenten x , mit dem die Anregungsleistung P der Intensität I des Überganges proportional ist, auf die Art des Überganges schließen.

$$I \propto P^x \quad (3.2)$$

Ist $x \approx 1$, so ist nur eine der am Übergang beteiligten Spezies photogeneriert, wie z.B. beim (D^0, h) -Übergang. Die Intensität dieses Überganges ist der Löcherdichte proportional, die wiederum linear von der Anregungsleistung abhängt. Liegt der Exponent zwischen eins und zwei, so sind zwei der beteiligten Spezies photogeneriert und es spielen noch nichtstrahlende Rekombinationsmechanismen eine Rolle, wie z. B. bei freien oder gebundenen Exzitonen [Dri93].

Außer dem Einfluß der Anregungsleistung auf die Intensität des Übergangs ist auch die Änderung der Energielage von Interesse. Variiert die Emissionsenergie des Materials mit der Anregungsleistung, so kann man Rückschlüsse auf den Verlauf der Bandlücke ziehen, wie z.B. bei geordneten Halbleiterstrukturen. Dieses Verfahren wird ausführlich im nächsten Unterkapitel beschrieben.

Im folgenden sollen einige Charakteristika von Übergängen beschrieben und Möglichkeiten der Identifikation aufgezeigt werden.

- **Exzitonische Rekombination**

Das freie Exziton (X) ist gerade bei ternären Halbleitern oft schwer vom Bound-Exziton-Übergang (BE) zu unterscheiden. Aufgrund von Kompositionsinhomogenitäten und der meist höheren Hintergrunddotierung in ternären Verbindungen sind die Übergänge stark verbreitert, so daß die (X)-Rekombination oft nicht mehr aufgelöst werden kann. Zur Abgrenzung gegen den Bound-Exziton-Übergang bietet sich eine temperaturabhängige Photolumineszenzmessung an. Bei einer Erhöhung der Temperatur wird der (X)-Übergang gegenüber dem (BE)-Übergang an Intensität gewinnen, da sich mit zunehmender Temperatur immer mehr gebundene Exzitonen von ihren Störstellen lösen können und in freie Exzitonen übergehen. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einem Shift des Übergangs zu höherer Energie, wenn die thermische Energie der Exzitonen ausreicht, ihre Coulombanziehung zu überwinden und in ein freies Elektron-Loch-Paar überzugehen. Man beobachtet die sogenannte Band-zu-Band-Rekombination. Bei leistungsabhängigen Photolumineszenzmessungen wird der BE-Übergang mit zunehmender Laserleistung sättigen während der FE-Übergang weiter an Intensität gewinnt.

- **Störstellen-Rekombination**

Unter Störstellenrekombination sollen hier (D, A)- und (C, A)-Übergänge verstanden werden. Die Energielage des (C, A)-, bzw des (D, A)-Übergangs, ist für die Art des Akzeptors charakteristisch.

Regt man mit hohen Laserleistungen an, so wird der (D, A)-Übergang gesättigt und der (C, A)-Übergang dominiert das Spektrum. Darüberhinaus läßt sich eine Energieverschiebung mit steigender Anregungsleistung beobachten. Dieses Verhalten läßt sich folgendermaßen erklären [Wil72]:

Die (D, A)-Rekombination geschieht zwischen einem neutralen Donator-Akzeptor-Paar, wobei an den Donator ein Elektron und an den Akzeptor ein Loch gebunden ist. Die Ionisierungsenergie dieses Paares wird durch die Coulombwechselwirkung zwischen den an die Störstellen gebundenen Ladungsträgern gegenüber den Ionisierungsenergien der isolierten Donatoren, bzw. Akzeptoren, abgesenkt und läßt sich wie folgt beschreiben:

$$h\nu = E_G - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (3.3)$$

ϵ : Dielektrizitätskonstante des Halbleiters; r : Abstand der Störstellen

Da sich Donatoren und Akzeptoren bei substitutionellen Verunreinigungen auf Gitterplätzen befinden, kann r nur diskrete Werte annehmen. So sollte der (D, A)-Übergang aus einer Reihe diskreter Linien bestehen, wobei jede Linie für ein bestimmtes Paar mit bestimmtem Abstand charakteristisch ist. Dieser Satz von Linien wurde z.B. bei GaP beobachtet [Ger66]. Gershenzon zeigte hingegen, daß diese diskreten Linien bei GaAs nicht zu beobachten seien, da die Ionisierungsenergie der Störstellen so klein sei, daß alle Linien oberhalb der Bandkante lägen.

In GaAs wird nur eine einzige Emissionslinie beobachtet, die der (D, A)-Rekombination zugeordnet wird.

Bei hohen Anregungsleistungen werden nun die Übergänge zwischen weit entfernten Paaren mit großen r und deshalb kleinen Energien gesättigt. Das führt zu vermehrter Rekombination zwischen Paaren mit kleinerem Abstand und so zu höheren Emissionsenergien.

Die Energieverschiebung liegt bei GaAs in der Größenordnung von ca 1 meV pro Dekade Anregungsleistung.

3.1.3 Verbreiterungsmechanismen in Verbindungshalbleitern

Die Photolumineszenzemissionen eines ternären oder quaternären Halbleiters sind gegenüber denen von binären Verbindungen verbreitert. Dieser Effekt ist, nimmt man vergleichbare Kristallinität und Hintergrunddotierung der Materialien an, auf die statistische Verteilung der Gruppe-III-, bzw. der Gruppe-V-Elemente auf ihren Untergitterplätzen zurückzuführen. Da die binären Konstituenten stark unterschiedliche Bandlückenenergien aufweisen, kommt es durch ihre statistische Verteilung lokal zu Fluktuationen der Bandlücke.

Im folgenden soll ein Modell von Schubert et. al. [Sch84] vorgestellt werden, das es erlaubt, die theoretische minimale Linienbreite für excitonische, bzw. (e, A^0) -Übergänge in ternären, bzw. quaternären Verbindungshalbleitern zu bestimmen. Minimal bedeutet, daß Verbreiterungen durch schlechte Kristallqualität oder durch Defekte nicht berücksichtigt werden.

Das Modell wurde für AlGaAs entwickelt, läßt sich aber auf alle ternären und quaternären Halbleiter anwenden.

Nur ein begrenztes Volumen V des Halbleiters bestimmt die Energie eines exzitonischen, bzw. eines (e, A^0) -Übergangs. Für den exzitonischen Übergang muß das exzitonische Volumen V_{ex} , das sich aus dem Wasserstoffmodell ergibt, berücksichtigt werden.

Für den (e, A^0) -Übergang besteht dieses Volumen aus einem elektronischen Anteil, der sich aus der mittleren freien Weglänge des Elektrons im Leitungsband ergibt, und aus einem Akzeptoranteil, der sich wieder aus dem Wasserstoffmodell ergibt.

Kennt man die Verteilungsfunktion, mit der die Komposition beschrieben werden kann, ist es möglich, die Standardabweichung der Komposition innerhalb der oben beschriebenen Volumina zu berechnen. Über die Standardabweichung der Komposition kann man die Standardabweichung der Bandlückenenergie und so die Halbwertsbreite des Übergangs berechnen.

In dem Volumen, das die Energie des Übergangs bestimmt, befinden sich KV Gruppe-III-Atome. Dabei ist K die Kationdichte des Kristalls. Da in einem Zinkblendegitter 4 Kationen/Einheitszelle existieren, ergibt sich K wie folgt:

$$K = \frac{4}{a_0^3} \quad (3.4)$$

a_0 : Gitterkonstante des Zinkblendegitters

Aufgrund der sehr ähnlichen kovalenten Ionenradien von AlAs und GaAs ändert sich die Gitterkonstante der ternären Verbindung über den gesamten Zusammensetzungsbereich praktisch nicht. Daher kann K hier als konstant angenommen werden.

Die Wahrscheinlichkeit, n Al-Atome bei einem bestimmten Aluminiumgehalt x in einem Volumen V zu finden, ergibt sich mit der Binomialverteilung zu:

$$p(n) = \binom{KV}{n} x^n (1-x)^{KV-n} \quad (3.5)$$

Diese Verteilung hat den Mittelwert

$$\mu = x KV \quad (3.5a)$$

und die Varianz

$$\sigma^2 = KVx(1-x). \quad (3.5b)$$

Das Volumen V_{ex} eines Exzitons ergibt sich nach dem Wasserstoffmodell zu:

$$V_{ex} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\epsilon_r}{m_r / m_0} a_B \right)^3 \quad (3.6)$$

a_B : Bohr-Radius des Wasserstoffatoms

M_r ist die reduzierte, effektive Masse:

$$m_r = \left(\frac{1}{m_{\Gamma e}} + \frac{1}{m_{\Gamma hh}} \right)^{-1} \quad (3.6a)$$

$m_{\Gamma e}$: effektive Elektronenmasse; $m_{\Gamma hh}$: effektive Schwerlochmasse

Die durchschnittliche Anzahl von Aluminiumatomen innerhalb des Exzitonen Volumens ist xKV_{ex} . Die tatsächliche Anzahl variiert jedoch aufgrund der statistischen Verteilung der Atome. Die Standardabweichung der Komposition σ_x innerhalb des Volumens V_{ex} ergibt sich aus der Binomialverteilung zu:

$$\sigma_x = \left(\frac{x(1-x)}{KV_{ex}} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

Aus experimentellen Werten für die Abhängigkeit der Bandlückenenergie E_G von der Komposition x kann man die Standardabweichung der Bandlückenenergie σ_E berechnen:

$$\sigma_E = \frac{dE_G}{dx} \left(\frac{x(1-x)}{KV_{ex}} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

Aus (3.7) und (3.8) ergibt sich, daß die Linienverbreiterung durch die statistische Verteilung der Atome für $x = 0$ (binäre Verbindungen) 0 ist und mit steigendem ternären Charakter zunimmt. Für $x \geq 0.5$ nimmt die Verbreiterung wieder ab, bis sie für $x = 1.0$ wieder 0 ist.

Hier läßt sich die Binomialverteilung durch eine Gaußfunktion approximieren. Da die FWHM und die Standardabweichung einer Gaußfunktion über den Faktor 2.36 proportional sind, ergibt sich die Halbwertsbreite der BE-Rekombination wie folgt:

$$\begin{aligned}\Delta E_{ex} &= 2.36 \cdot \sigma_E \\ &= 2.36 \cdot \frac{dE_G}{dx} \left(\frac{x(1-x)}{KV_{ex}} \right)^{1/2}\end{aligned}\quad (3.9)$$

Eine ähnliche Abschätzung läßt sich auch für die (e, A^0) -Rekombination durchführen.

Bei einem (e, A^0) -Übergang rekombinieren ein an einen Akzeptor gebundenes Loch und ein Elektron aus dem Leitungsband. Die statistische Verteilung der Atome ändert lokal die Leitungsband- und Valenzbandenergien. Dingel's Regel [Din75] sagt, daß die Energieänderungen im GaAs/AlGaAs-System zu 85% das Leitungsband (CB) und zu 15% das Valenzband (VB) betreffen. Beide Bänder müssen also getrennt behandelt werden. Die Fluktuationen des VB werden auf den Bohr'schen Radius des Akzeptors bezogen. Für das Leitungsband ist die mittlere, freie Weglänge der Elektronen die charakteristische Länge.

Mit dem Bohrradius des Akzeptors

$$r_A = \frac{\epsilon_r}{m_{\Gamma hh} / m_0} a_B \quad (3.10)$$

ergibt sich die Standardabweichung der Energie zu :

$$\sigma_E^A = 0.15 \frac{dE_G}{dx} \left(\frac{x(1-x)}{KV_A} \right) \quad (3.11)$$

V_A : Volumen des Akzeptors, das sich aus r_A ergibt.

Der Faktor 0.15 folgt aus Dingle's Regel.

Im Leitungsband ergibt sich mit der mittleren, freien Weglänge der Elektronen

$$\lambda_e = v_{th} \cdot \tau \quad (3.12)$$

v_{th} : thermische Geschwindigkeit der Elektronen, τ : Lebensdauer der Elektronen
die Standardabweichung der Energie zu

$$\sigma_{E^e} = 0.85 \frac{dE_G}{dx} \left(\frac{x(1-x)}{KV_e} \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

Beim (e, A^0) -Übergang addieren sich die Energiefluktuationen von Elektron und Loch:

$$\sigma_t^2 = (\sigma_{E^A})^2 + (\sigma_{E^e})^2 \quad (3.14)$$

Bei Approximation durch eine Gaußfunktion ergibt sich die Halbwertsbreite des Übergangs zu:

$$\Delta E_{eA} = 2.36 \cdot \sigma_t \quad (3.15)$$

Diese Halbwertsbreite beinhaltet keine Verbereiterungen aufgrund thermischer Effekte. In dieser Form kann das Modell nur auf Photolumineszenzemissionen bei 2 K angewendet werden.

Die Halbwertsbreite der exzitonischen und der (e, A^0) -Rekombination zeigt im wesentlichen eine wurzelförmige Abhängigkeit von der Komposition. Abweichungen von der Wurzelform ergeben sich durch die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und der effektiven Massen von der Komposition.

Schubert et. al. wandten dieses Modell auf mit MBE gewachsene AlGaAs-Schichten an [Sch84] und fanden eine ausgezeichnete Übereinstimmung für Photolumineszenzmessungen bei 2 K, bei denen die thermische Verbreiterung der Linien noch keine Rolle spielt.

3.1.4 Untersuchung von Ordnungseffekten mittels Photolumineszenz

Da die in diesem Material auftretenden Ordnungseffekte die Bandlücke stark beeinflussen, liegt eine Untersuchung mittels Photolumineszenz nahe. Je stärker geordnet das Material ist, desto kleiner wird die Bandlücke und damit die Emissionsenergie der Probe. Kennt man die Komposition des Materials, die die Bandlückenenergie bestimmt, so kann man aus der Differenz zwischen berechneter und gemessener Energielage den durch die Ordnungseffekte erzeugten Anteil bestimmen und damit Rückschlüsse auf den Ordnungsgrad ziehen.

Außer der Energielage beeinflußt die Ordnung auch die Halbwertsbreite der Emission. Die geordneten Strukturen sind nicht gleichmäßig über den Kristall verteilt, sondern treten in Domänen in einer ungeordneten Matrix auf. In diesen Domänen ist die Bandlücke kleiner als außerhalb, so daß die Bandlücke örtlich moduliert wird. Das führt zu einer Verbreiterung der Emission im Vergleich zu ungeordneten Proben. Der Durchmesser des Laserspots auf der Probe betrug ca. 600 μm . Da die durchschnittliche Größe der Domänen bei ca. 500 $\text{\AA}$ liegt, wurde bei den Messungen über mehrere Domänen gemittelt.

Weitere Unterschiede zwischen geordnetem und ungeordnetem Material zeigen sich bei intensitätsabhängigen Photolumineszenzmessungen. Bei diesen Messungen wird die Anregungsleistung über mehrere Dekaden variiert. Während bei ungeordnetem Material die Energielage der Emission konstant bleibt, beobachtet man bei geordnetem Material eine Erhöhung der Emissionsenergie mit steigender Anregungsleistung [Dri93], [Del90], [Fou90]. Fourquet et al. berichten über eine ungewöhnlich starke Energieverschiebung von 15-33 meV pro Dekade Anregungsleistung.

DeLong et al. wiesen darauf hin, daß eine solche Energieverschiebung schon bei *nipi*-Strukturen (Schichtfolge aus abwechselnd *n*- und *p*-dotiertem Material) beobachtet wurde und dort auf dotierungsbedingte Modulation der Bandlücke und die dadurch hervorgerufene räumliche Trennung der Ladungsträger zurückgeführt wurde [Gal87].

Auch hier kann man ähnliche Argumente zur Erklärung heranziehen:

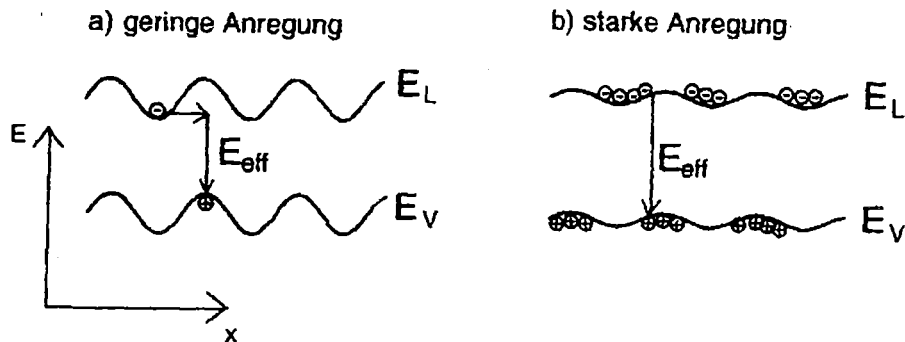


Abb.3.4: Schematischer Verlauf der Bandlücke in geordneten III/V-Halbleitern

Die Fluktuationen der Bandlücke sind auf die oben schon erwähnte Domänenstruktur des geordneten Materials zurückzuführen. Innerhalb der Domänen führen die geordneten Strukturen zu einer Erniedrigung der Bandlücke im Gegensatz zum ungeordneten Material. So entsteht der in Abb. 3.4 dargestellte Typ-II-Bandverlauf. Hier sind die energetischen Minima der Elektronen gegenüber den energetischen Maxima der Löcher um eine halbe Periode verschoben, so daß die Rekombination räumlich indirekt abläuft. Die Ladungsträger müssen daher durch eine Potentialbarriere tunnelt, um zu rekombinieren. So lassen sich auch die von mehreren Gruppen gemessenen langen Lebensdauern bis in den Mikrosekundenbereich der Übergänge erklären [Mos94], [Tho95]. Die Rekombinationsenergie ist also kleiner als die Bandlücke der einzelnen Materialien und hängt außerdem von der Ladungsträgerdichte, also von der Anregungsleistung ab.

Durch Diffusion der Ladungsträger in die Bereiche, die für sie energetisch am günstigsten sind, entstehen elektrische Felder, die den Bandverlauf beeinflussen. Diese Felder heben die Leitungsbandminima der Elektronen an, während sie die Valenzbandmaxima der Löcher absenken (siehe Abb. 3.4b). Mit zunehmender Anregungsleistung werden mehr Ladungsträger generiert und daher immer stärker werdende Felder erzeugt. Durch die stärkere Beeinflussung der Bandlücke erhöht sich die Emissionsenergie.

Eine weitere Anomalie des geordneten Materials zeigt sich bei temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen. Die Emissionsenergie zeigt bei Erhöhung der Temperatur einen anomalen Verlauf, der in der Literatur „*inverted S-shape oder Z-shape*“ genannt wird [Hor93], [Kon89].

Während bei ungeordnetem Material die Bandlückenenergie mit zunehmender Temperatur immer kleiner wird, zeigt geordnetes Material ein anderes Verhalten. Im Bereich zwischen ca. 25K und 100K beobachtet man mit steigender Temperatur eine Zunahme der Bandlückenenergie. Oberhalb von 100K verläuft die Bandlücke dann wieder normal, das heißt sie nimmt ab.

Auch dieses Verhalten läßt sich mit den durch die Domänenstruktur des Materials hervorgerufenen Bandlückenmodulationen erklären [Liu95], [Fra94]. Bei tiefen Temperaturen genügt die Lebensdauer der Ladungsträger, um in Bereiche minimaler Energie zu diffundieren und dort zu rekombinieren. Mit steigender Temperatur nimmt die Lebensdauer der Ladungsträger ab, was eine Diffusion in Bereiche minimaler Energie unwahrscheinlich macht. Das führt zu einer Erhöhung der Emissionsenergie. Oberhalb von ca. 100K bewirkt die normale Reduktion der Bandlücke mit steigender Temperatur eine Abnahme der Emissionsenergie.

Das Wandern der Emission mit steigender Anregungsleistung und die *inverted-S-shape*-Anomalie werden als Charakteristika der geordneten Strukturen angesehen, ebenso wie die lange Lebensdauer der Ladungsträger.

3.1.5 Durchführung der Experimente

Abb. 3.5 zeigt den experimentellen Aufbau, mit dem alle Photolumineszenzmessungen durchgeführt wurden. Als Anregungsquelle wird die 514nm, bzw. 2.41eV-Linie eines Ar⁺-Ionenlasers verwendet. Der Laser hat eine Austrittsleistung von max. 3W. Mit Hilfe von Graufiltern GF kann die Intensität über mehrere Zehnerpotenzen variiert werden.

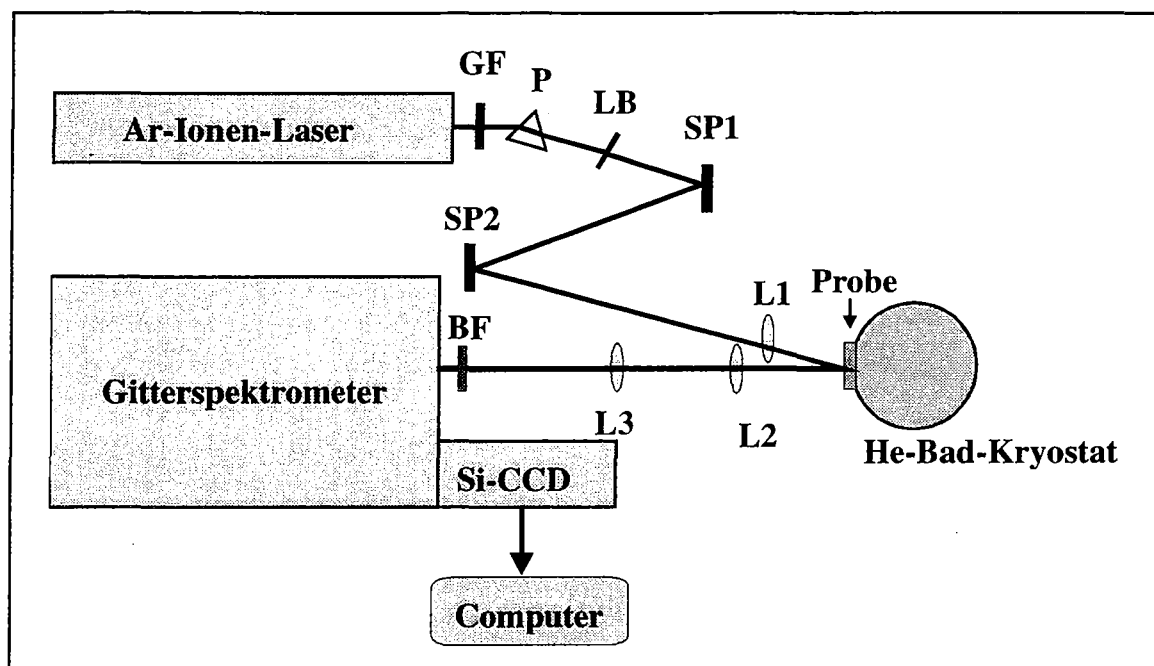


Abb. 3.5 : Experimenteller Aufbau

Über zwei Spiegel SP1 und SP2 wird der Laserstrahl auf die Linse L1 gelenkt, die den Strahl auf die Probe fokussiert. Der Laserspot auf der Probe hat einen Durchmesser von ca. 600 μm . Das von der Probe emittierte Licht wird mit Hilfe der Linsen L2 und L3 auf den Eintrittsspalt des Spektrometers fokussiert. Vor dem Eintrittsspalt passiert die Strahlung einen Bandkantenfilter BF, der verhindert, daß von der Probe reflektiertes Laserlicht oder höherenergetische Plasmalinien des Lasers in den Eintrittsspalt gelangen. Im Gitterspektrometer wird das Photolumineszenzlicht der Probe mit einem Gitter spektral zerlegt und mit einer wassergekühlten Silizium-CCD-Kamera mit 1024 Si-Dioden detektiert. Mit dieser CCD-Kamera sind Messungen oberhalb von 1.4 eV im Echtzeit-Modus möglich. Um den Spektralbereich der Messungen zu variieren, können in das Spektrometer verschiedene Gitter eingebaut werden, die auch das Auflösungsvermögen des Spektrometers mitbestimmen. Eine maximale Auflösung von 0.4 Å wird mit einem 1200-Linien/mm-Gitter erreicht, das sich dadurch zur Messung binärer Verbindungen eignet. Ternäre und quaternäre Verbindungen wurden meist mit einem 600-Linien/mm-Gitter gemessen.

Die Probe befindet sich bei den Tieftemperaturmessungen in einem Helium-Bad-Kryostaten. Sie sind auf einem Probenhalter aus Kupfer montiert, der ein Ther-

moelement und eine Heizung enthält, um Photolumineszenzmessungen im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K durchzuführen.

3.2 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie wurde die Gitterfehlانpassung zwischen der gewachsenen Schicht und dem Substrat und damit der Indium-Anteil der GaInP- und AlGaInP-Schichten bestimmt. Außerdem liefert dieses Verfahren Informationen über die Kristallinität und Kompositionshomogenität in Wachstumsrichtung.

Wächst eine Halbleiterschicht auf ein viel dickeres Substrat auf ($d_{\text{Sub}} / d_{\text{Epi}} \approx 350$), so ist ihre Gitterkonstante senkrecht zur Wachstumsrichtung durch das Substrat vorgegeben. Stimmt die Gitterkonstante der Schicht aufgrund von Komposition oder Defekten nicht mit der vorgegebenen Gitterkonstante des Substrats überein, kommt es zu Verspannungen im Kristall. Sind diese Verspannungen nicht zu groß, werden sie durch elastische Verformung des Gitters aufgefangen, in dem sich die Gitterkonstante senkrecht zum Substrat $a_{\perp}$ den elastischen Eigenschaften des Materials entsprechend einstellt. Es tritt eine tetragonale Verformung auf, so daß zur Beschreibung des Gitters jetzt zwei Gitterkonstanten parallel und senkrecht zum Substrat nötig sind.

Sind die Verformungen zu groß, kommt es zur Relaxation der Verspannungen entweder durch 3D-Inselwachstum oder durch Versetzungen.

Abb 3.6 zeigt die Verhältnisse nach [Fit87]

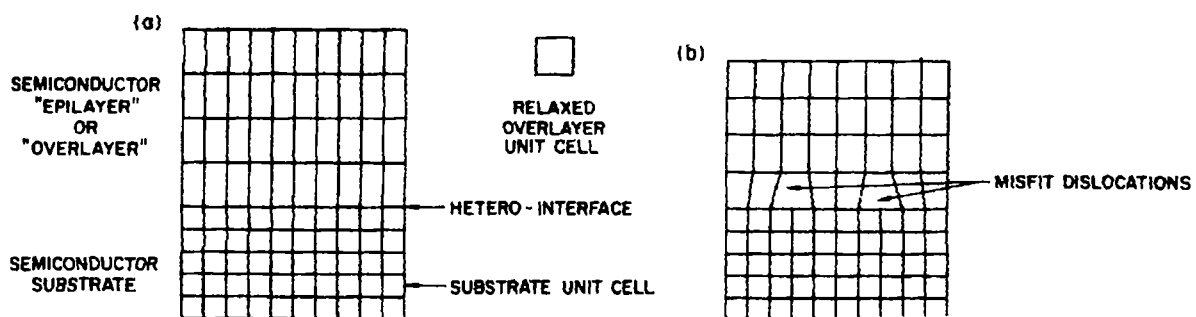


Abb 3.6: Schematische Darstellung der Elementarzellen in einer Heterostruktur mit nicht gitterangepaßter Schicht für den Fall vollkommener elastischer Verspannung (a), bzw. als partiell relaxierte Schicht (b)

Durch Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung an der Halbleiterschicht lässt sich die Gitterkonstante, bzw. die Gitterfehlانpassung $\Delta a/a = (a_{\perp} - a_{Sub})/a_{Sub}$ zwischen Epischicht und Substrat nach der Bragg-Bedingung bestimmen.

$$2d_{hkl} \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.17)$$

d_{hkl} : Abstand der Netzebenen mit Millerschen Indizes h, k und l;

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung; Θ : Einfallswinkel.

Wie viele III/V-Verbindungshalbleiter kristallisieren GaInP und AlGaInP in der Zinkblendestruktur. Sind die Atome statistisch auf ihren Gitterplätzen verteilt, lassen sich die Gitterkonstanten der ternären, bzw. quaternären Verbindungen aus den Gitterkonstanten der binären Konstituenten nach dem Vegardschen Gesetz interpolieren. So ergibt sich z.B. die Gitterkonstante von GaInP wie folgt :

$$a_{Ga_xIn_{1-x}P} = x \cdot a_{GaP} + (1 - x) \cdot a_{InP} \quad (3.18)$$

Die Gitterkonstanten der deponierten GaInP-Schicht und des Substrats sind nur für den Wert von $x = 51.6 \%$ gleich. Für Galliumgehalte über 51.6 % ist die Gitterkonstante der GaInP-Schicht kleiner als die des Substrats, was zur Kompression der Elementarzelle in Wachstumsrichtung führt. Für einen niedrigeren Galliumanteil führt dies zur Streckung.

Aus der Bragg-Bedingung kann man durch Variation des Einfallswinkels Θ für Substrat und Schicht die Braggwinkel Θ_{Sub} und Θ_{Epi} bestimmen. Benutzt man Θ_{Sub} als Referenz, so lässt sich die Änderung der Netzebenenabstände $\Delta d = d_{Sub} - d_{Epi}$ mit der Winkelseparation $\Delta\Theta = \Theta_{Sub} - \Theta_{Epi}$ wie folgt bestimmen.

$$\frac{\Delta d}{d_{Sub}} = \frac{a_{\perp} - a_{Sub}}{a_{Sub}} = -\cot \Theta_{Sub} \cdot \Delta\Theta \quad (3.19)$$

Dazu ist in Abb.3.7 ein typisches Röntgendiffraktogramm von GaInP dargestellt.

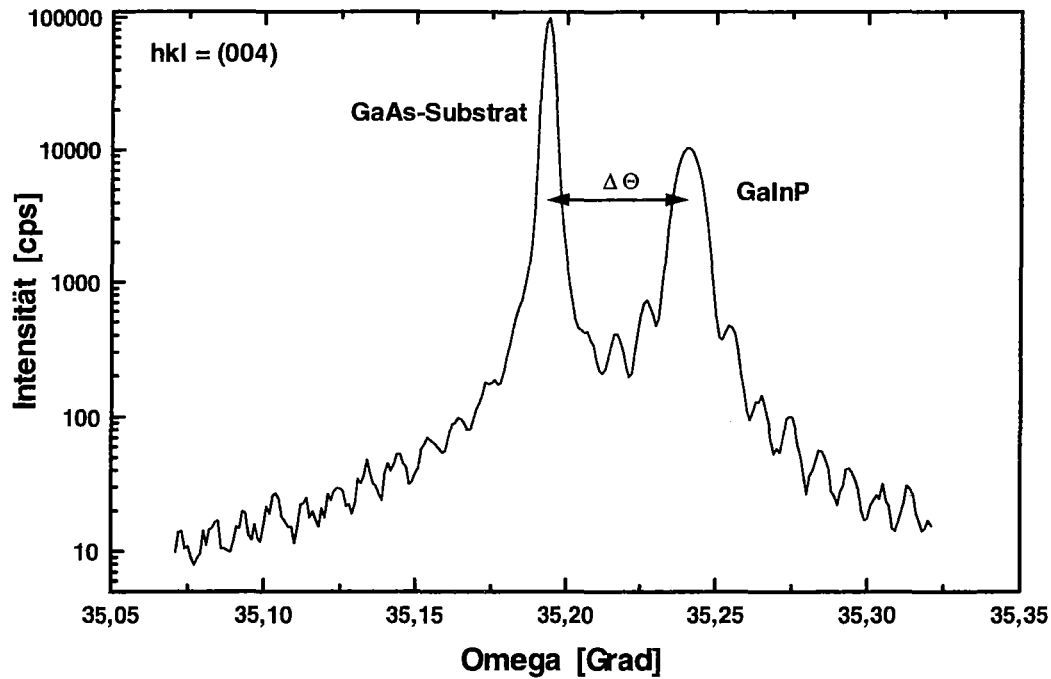


Abb. 3.7: Typisches Röntgendiffraktogramm von GaInP, (004)-Reflex

Aus der Elastizitätstheorie läßt sich die Gitterkonstante der unverspannten GaInP-Schicht mit gleicher Komposition berechnen. Dabei wird die Poissonsche Querkontraktionszahl ν aus den Werten der binären Konstituenten linear interpoliert.

$$a_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}} = \frac{1-\nu}{1+\nu} \cdot a_{\perp} + \frac{2\nu}{1+\nu} \cdot a_{\text{Sub}} \quad \text{mit} \quad \nu(x) = x \cdot \nu_{\text{GaP}} + (1-x) \cdot \nu_{\text{InP}} \quad (3.20)$$

Setzt man die gemessenen Winkelseparation $\Delta\Theta$ und Θ in (3.19) ein, so erhält man aus (3.20) die Gitterkonstante der unverspannten Schicht und mit (3.18) den Galliumanteil x .

Die Komposition von $(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ist durch eine Röntgenmessung nicht eindeutig zu bestimmen, da der Aluminiumanteil hier als zweite Variable in die nach dem Vegardschen Gesetz interpolierte Gitterkonstante der quaternären Verbindung eingeht.

$$a_{(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})_x\text{In}_{1-x}\text{P}} = x \cdot y \cdot a_{\text{AlP}} + y \cdot (1-x) \cdot a_{\text{GaP}} + (1-y) \cdot a_{\text{InP}} \quad (3.21)$$

Da die Gitterkonstanten von GaP ($a_{\text{GaP}} = 5.467 \text{ \AA}$) und AlP ($a_{\text{AlP}} = 5.451 \text{ \AA}$) sehr ähnlich sind, läßt sich der Indiumanteil trotzdem mit einer Röntgenmessung sehr genau bestimmen.

Zur Bestimmung des Aluminiumgehalts wird die Photolumineszenzspektroskopie herangezogen. Über die Bandlückenenergie kann der Aluminiumanteil der Halbleiterschicht eindeutig bestimmt werden. Das Verfahren basiert auf einer Arbeit von Krijn [Kri91] und wird in [Hon96] genau beschrieben.

Kapitel 4

Ordnungseffekte in III/V-Halbleitern

4.1 Einleitung

Die meisten III/V-Halbleiter kristallisieren im Zinkblendegitter, in dem Gruppe-III- und Gruppe-V-Atome auf zwei ineinander verschachtelten *fcc*-Gittern sitzen. Bei ternären und quaternären Verbindungen ging man lange Zeit davon aus, daß die Gruppe-III-Atome auf ihren Untergittern statistisch verteilt sind und daß der Halbleiter aus einer einzigen, homogenen Phase besteht. Aufgrund dieser Tatsache ließen sich viele Halbleitereigenschaften der ternären und quaternären Verbindungen wie z.B. die Gitterkonstante aus den Eigenschaften der binären Konstituenten nach dem Vegardschen Gesetz interpolieren[Zun94].

Thermodynamische Betrachtungen zeigten allerdings, daß eine solche ungeordnete Phase im Volumenmaterial nur bei relativ hohen Temperaturen stabil ist [Ber91].

Die Bildungsenthalpie einer Phase α mit der Gitterkonstanten a_α eines Halbleiters $A_xB_{1-x}C$ ist die Energiedifferenz zwischen der zur Bildung von α benötigten Energie und der Energie der gleichen Mengen der binären Konstituenten AC und BC in ihren Gleichgewichtsabständen a_{AC} und a_{BC} .

$$\Delta H_{bulk}^{(\alpha)} = E(\alpha, a_\alpha) - x \cdot E(AC, a_{AC}) - (1-x) \cdot E(BC, a_{BC}) \quad (4.1)$$

Diese Bildungsenthalpie wurde für alle isovalenten III/V-Halbleiter für die ungeordnete Phase als positiv bestimmt. Daher ist diese Phase nur oberhalb einer

Temperatur T_{MG} stabil, ab der der negative Entropieterm $-T_{MG} \cdot \Delta S$ den positiven Term $\Delta H_{bulk}^{(D)}$ (D = disordered) überwiegt und so die freie Enthalpie $G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ minimiert.

Klassische Theorien erklären die positive Bildungsenthalpie mit der Erhöhung der elastischen Energie durch die Mischung der unterschiedlich großen Atomsorten A und B.

Tatsächlich wurden in vielen III/V-Verbindungen geordnete Phasen gefunden.

Abb 4.1 gibt einen kurzen Überblick über geordnete 3D-Strukturen.

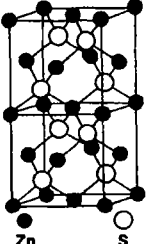
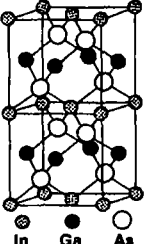
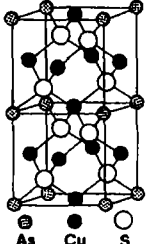
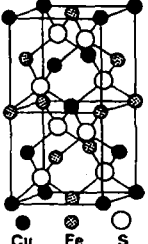
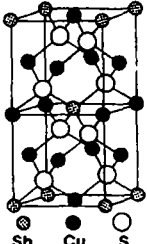
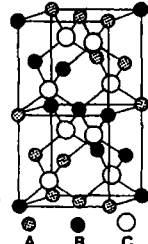
In Tabelle 1 sind einige Beispiele für geordnete Strukturen in Verbindungen aufgelistet.

Verbindung	Depositionsverfahren	Struktur	Referenz
AlGaAs	MOVPE, MBE	CuAu-I	[Kua85]
AlInAs	MBE	CuPt	[Nor87]
GaInAs	MBE	CuAu-I	[Kua87]
	LPE	Famatinit	[Nak86]
	MOVPE	CuPt	[Are93]
GaInAs(P)	VLE	CuPt	[Sha88]
(Al)GaInP	MOVPE	CuPt _B	[Gom87]

Tabelle 1: Übersicht über Verbindungen, in denen geordnete Strukturen beobachtet wurden (ohne Anspruch auf Vollständigkeit nach Ref. [Str89b])

Größe und Vorzeichen der Bildungsenthalpie $\Delta H_{bulk}^{(\alpha)}$ entscheidet, welche der Strukturen in einem Material stabil ist. Mit der Berechnung der Bildungsenthalpie befaßt sich das nächste Unterkapitel.

Abb 4.1: Geordnete 3D-Strukturen, die in Halbleitern ABC_2 beobachtet wurden
nach [Zun94].

Ordering Vectors	(0,0,0)	(0,0,1)		(2,0,1)		(1,1,1)
Name (ternary)	Zinkblende (Sphalerite)	Layered Tetragonal	"Luzonite"	Chalcopyrite	Famatinite	Layered Trigonal
Formule:	$n = 0,4; AC$	$n = 2; ABC_2$	$n = 1,3; A_3BC_4$	$n = 2; ABC_2$	$n = 1,3; A_3BC_4$	$n = 2; ABC_2$
						
Example: (ternary)	ZnS-type	InGaAs ₂ -type	Cu ₃ AsS ₄ -type	CuFeS ₂ -type	Cu ₃ SbS ₄ -type	CrCuS ₂ -type (Na V S ₂)
Bravais Lattice:	Face centered cubic	Simple tetragonal	Simple cubic	Body centered tetragonal	Body centered tetragonal	Rhombohedral
Space Group	$F\bar{4}3m$	$P\bar{4}m2$	$P\bar{4}3m$	$I\bar{4}2d$	$I\bar{4}2m$	$R\bar{3}m$
Int. Tables:	T_d^2	D_{2d}^5	T_d^1	D_{2d}^{12}	D_{2d}^{11}	C_{3v}^5
Schoenflies:						
Number:	216	115	215	122	121	160
Strukturbericht	B3	—	H2 ₄	E1 ₁	H2 ₃	—
Pearson symbol:	CF8	—	CP8	II16	II16	hR4
Atomic positions: (ternary)	Zn: 4 a $\bar{4}3m$ S: 4 c $\bar{4}3m$	1A: 1 a $\bar{4}2m$ 1B: 1 c $\bar{4}2m$ 2C: 2 g mm	3 Cu: 3 c $\bar{4}2m$ 1 As: 1 a $\bar{4}3m$ 4 S: 4 e 3m	2 Cu: 4 a $\bar{4}$ 2 Fe: 4 b $\bar{4}$ 4 S: 8 d 2	1 Cu: 2 b $\bar{4}2m$ 2 Cu: 4 d $\bar{4}$ 1 Sb: 2 a $\bar{4}2m$ 4 S: 8 i m	1 A: 1 a 3m 1 B: 1 a 3m 1 C: 1 a 3m 1 C: 1 a 3m
Equivalent superlattice:	None	(1,1) in [0 0 1] direction	None	(2,2) in [2 0 1] direction	(1,3) in [2 0 1] direction	(1,1) in [1 1 1] direction

4.2 Ordnungseffekte im Volumenmaterial

First-principles-Gesamtenergie-Berechnungen haben gezeigt, daß sich $\Delta H_{bulk}^{(\alpha)}$ aus drei Bestandteilen zusammensetzt [Ber91]:

- Volumendeformationsenergie:

Ein nichtnegativer Energieterm, der durch die Deformation der binären Konstituenten in das Volumen der Verbindung entsteht. Der Volumendeformations-Beitrag verschwindet bei Verbindungen aus Bestandteilen ähnlicher Größe wie z.B. AlAs-GaAs. Dieser Term fördert Phasentrennung für Verbindungen mit $\Delta a \neq 0$.

- Relaxationsenergie:

Ein Beitrag, der durch die Relaxation der Atome zustande kommt, wenn bestehende Bindungen in ein festes Kristallgitter gezwungen werden. Dieser Relaxationsterm ist relativ klein für Verbindungen aus ähnlichgroßen Konstituenten. Er hängt jedoch sehr stark von der Symmetrie des Kristallgitters ab. In Halbleitern der Form $A_xB_{1-x}C$ ist die Chalcopyrite-Struktur am besten geeignet, unterschiedliche tetragonale Bindungen auszugleichen, während in A_xB_{1-x} -Verbindungen die Zinkblende- und die Rhombohedrale (RH1)-Struktur die niedrigsten Verspannungsenergien aufweisen. Da die ungeordnete Phase aus einer statistischen Verteilung von stabilen und weniger stabilen Bindungen besteht, ist sie weniger als eine geordnete Struktur in der Lage, Verspannungen abzubauen.

Dieser Beitrag zur Bildungsenthalpie kann also bestimmte geordnete Strukturen gegenüber der ungeordneten Phase bevorzugen.

Der gesamte Verspannungs-Term, der sich aus der Volumendeformation und dem Relaxationsterm zusammensetzt, kann nur für unverspannte binäre Verbindungen in Zinkblende- oder RH1-Struktur gleich Null sein. Für ternäre und quaternäre Verbindungen mit $\Delta a \neq 0$ ist er immer positiv.

- Ladungstransferenergie:

Der Ladungstransferterm beschreibt chemische Wechselwirkungen zwischen den Konstituenten, z.B. durch Ladungstransfer. Für Verbindungen mit Konstituenten ähnlicher Größe läßt sich dieser Term durch die Madelungenergie beschreiben. Daraus ergibt sich, daß dieser Term minimal für die Phasentrennung ist, gefolgt von einem Übergitter in (111)-Richtung und der ungeordneten Phase. In Systemen, in denen sich die Konstituenten in ihrer Größe unterscheiden, wird die Ladung meist vom Material mit der kleineren zu dem mit der größeren Gitterkonstante transferiert. Das führt zu einer Absenkung der Energie, wenn das Material mit der größeren Gitterkonstante auch das elektronegravere von beiden ist.

Berechnungen für Volumenmaterial gehen von der Voraussetzung aus, daß die Atome während des Wachstums in der Lage sind, ihren im Volumen energetisch günstigsten Zustand einzunehmen. Das bedeutet, daß die Mobilität der Atome ausreichen muß, um ihre globale Gleichgewichtslage zu erreichen.

Bei Depositionsverfahren wie MOVPE oder MBE ist ausreichende Mobilität nur auf der Oberfläche gegeben. In darunterliegenden Schichten ist die Beweglichkeit der Atome durch die Bedeckung mit weiteren Atomlagen stark vermindert. So können Oberflächenstrukturen, auch wenn sie nicht dem energetisch günstigsten Zustand entsprechen, während des Wachstums eingefroren werden und so im Volumen metastabil sein.

Außerdem wachsen epitaktische Strukturen auf einem Substrat auf, das die Gitterkonstante parallel zum Substrat vorgibt. Das kann zu Verspannungen führen, die die Energie der Struktur erhöhen.

Diese Möglichkeiten müssen in energetische Betrachtungen für epitaktisch hergestellte Materialien miteinbezogen werden.

In Abb 4.2 sind die Ergebnisse solcher Berechnungen für Volumenmaterialien und epitaktische Schichten dargestellt.

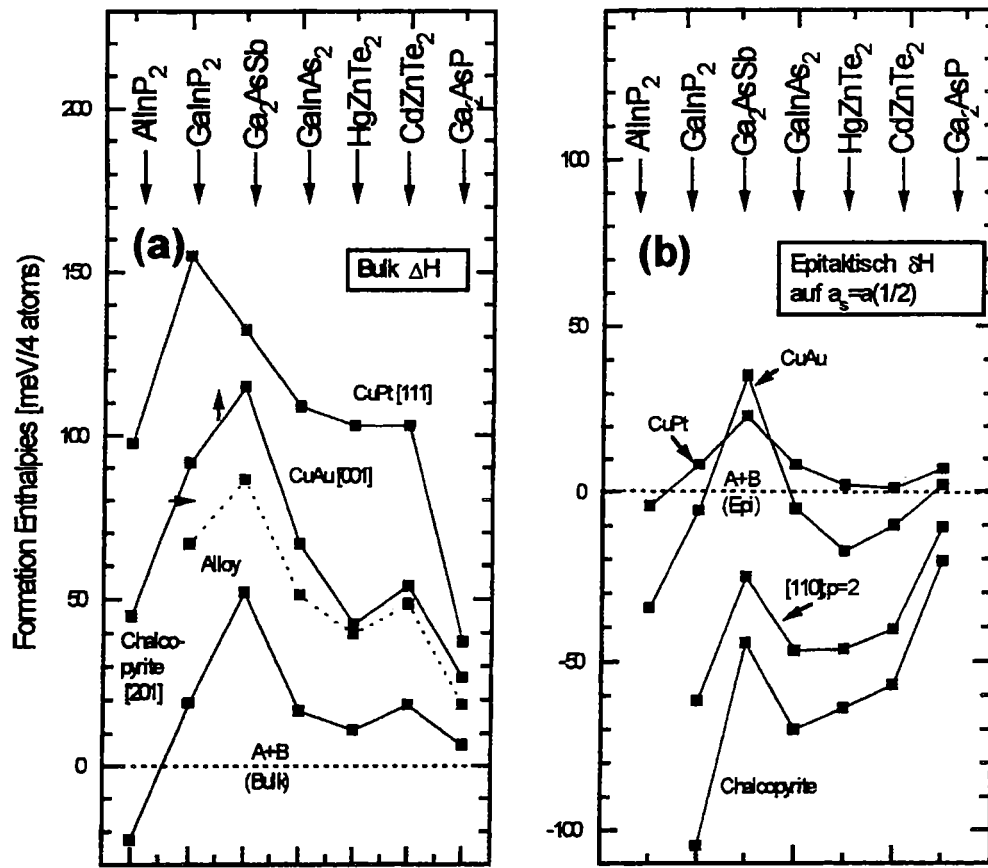


Abb 4.2 : Berechnete Bildungsenthalpien für a) Volumenmaterialien und b) epitaktische Schichten einiger ternärer Verbindungen. Die Enthalpien werden auf die Phasentrennung bezogen.

Nach Abb 4.2 a) hat die Phasentrennung in GaInP-Volumenmaterial die niedrigste Bildungsenthalpie, gefolgt von der Chalcopyritstruktur und der ungeordneten Phase. Die höchste Energie hat nach diesen Berechnungen die (111)-Übergitter-Struktur (CP).

Eine Phasentrennung bei epitaktischen Schichten führt aufgrund der starken Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und den binären Konstituenten zu einer starken Anhebung der Energie. Es können also einige Phasen, die im Volumen als stabil vorhergesagt werden, in epitaktischen Schichten nicht existieren.

Trotz $\Delta H_{\text{Epi}}^{(\text{CP})} > 0$ und $\Delta H_{\text{Epi}}^{(\text{Chalc})} < 0$ wird in epitaktisch hergestelltem GaInP gerade die (111)-Übergitterstruktur beobachtet, während die Chalcopyritstruktur, die hier den energetisch günstigsten Zustand darstellt, nicht auftritt. Außerdem sollte die CuPt-Struktur in allen vier im Volumen äquivalenten (111)-

Richtungen $((-1,1,1), (1,-1,1), (1,1,-1), (-1,-1,-1))$ gleichermaßen auftreten. Beobachtet wird diese Struktur jedoch nur in $(-1,1,1)$ - und $(1,-1,1)$ -Richtung, den sogenannten $(111)_B$ -Richtungen.

Das oben beschriebene Modell kann die in GaInP beobachteten Strukturen nicht erklären.

4.3 Ausbildung von Ordnungseffekten durch freie Oberflächen

Das hier zur Erklärung der auftretenden Strukturen herangezogene Modell stammt aus einer Arbeit von J. Bernard et al. [Ber91]. Es berücksichtigt die in der Gasphasenepitaxie vorhandene freie Oberfläche, die nicht nur Relaxationen der Atome in ihren energetisch günstigsten Zustand, sondern auch Rekonstruktionen bzw. Dimerisierung der Oberflächenatome zuläßt. Es wird untersucht, ob sich dadurch andere Gleichgewichtszustände als im Volumenfall ergeben.

Man geht davon aus, daß die Topologie der freien Oberfläche durch die Bedeckung mit nachfolgenden Monolagen eingefroren wird. Unter Topologie soll hier die Position der Atome zueinander, und keine strukturellen Eigenschaften, wie z.B. Rekonstruktionen, verstanden werden. Die in den Berechnungen zugrunde gelegten Strukturen berücksichtigten die endliche Dicke der Schichten.

Im Modell wird die Oberflächenstruktur durch (2×2) -Einheitszellen beschrieben. Jede Einheitszelle besteht aus zwei Monolagen mit den Gruppe-III-Atomen an der Oberfläche und den Gruppe-V-Atomen in der Monolage darunter.

Diese Zellen sind groß genug, um die meisten Topologien der im Volumen auftretenden Strukturen zu beschreiben und einfach genug, um sie mit der *first-principle* Pseudopotential-Methode zu behandeln [Ihm79].

Die verschiedenen im Volumen auftretenden Übergitterstrukturen werden durch versetztes Übereinanderstapeln der in Abb 4.3 dargestellten Basiszellen simuliert.

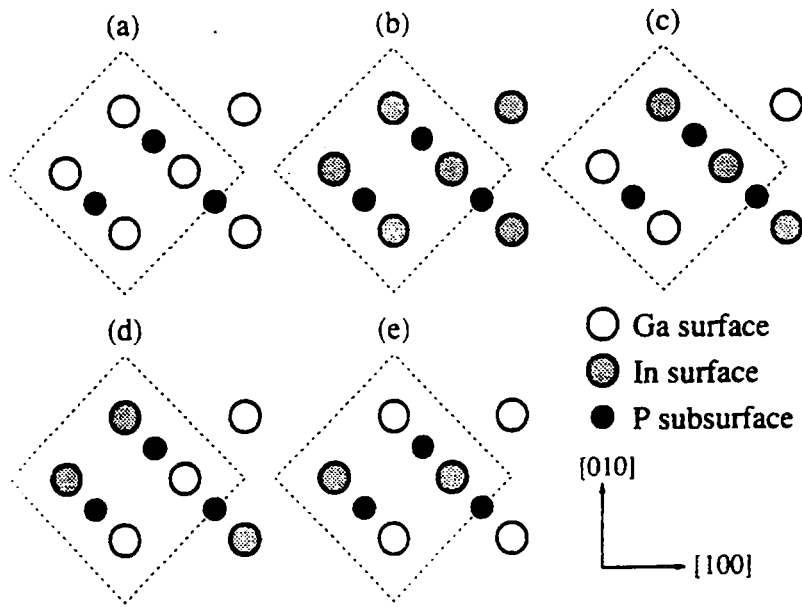


Abb 4.3: Anordnung der Oberflächenatome in der (2x2)-Einheitszelle

Tabelle 2 beschreibt, wie man die Volumenstrukturen aus obigen Einheitszellen erhält.

Struktur			Schichtnummer			
G	n	Name	1	2	3	4
binär		A	a (0,0)	a (1/2,0)	a (0,0)	a (1/2,0)
binär		B	b (0,0)	b (1/2,0)	b (0,0)	b (1/2,0)
[021]	2	CH	e (0,0)	e (1/2,0)	e (1/2,1/2)	e (0,1/2)
[100]	1	CA	e (0,0)	e (1/2,0)	e (0,0)	e (1/2,0)
[001]	1	CA	a (0,0)	b (1/2,0)	a (0,0)	b (1/2,0)
[111]	1	CP _A	c (0,0)	c (1/2,0)	c (1/2,1/2)	c (0,-1/2)
[110]	2		c (0,0)	c (1/2,0)	c (0,0)	c (1/2,0)
[-111]	1	CP _B	d (0,0)	d (1/2,0)	d (1/2,-1/2)	d (0,1/2)
[-110]	2		d (0,0)	d (1/2,0)	d (0,0)	d (1/2,0)

Tabelle 2: G gibt die Richtung der Übergitter und 2n deren Periode an. Jede Schicht wird in die in Klammern angegebene Richtung in Einheiten der Zinkblendegitterkonstante in der (001)-Ebene lateral verschoben.

Unter Berücksichtigung von Rekonstruktionen tritt auf Oberflächen vom Typ c und e heteropolare Dimerisierung (Ga-In) und auf Oberflächen vom Typ a, b und d homopolare Dimerisierung (Ga-Ga, In-In) auf. Zusätzlich relaxieren die Dimere senkrecht zur Oberfläche und bilden daher Reihen mit abwechselnd hoch- und tiefstehenden Dimeren („*Buckling*“). Die hochstehenden Dimere verkippen außerdem in [110]-Richtung („*Tilting*“), während die tiefstehenden in horizontaler Position bleiben. Die Geometrien der Oberflächen sind in Abb 4.4 dargestellt.

Tabelle 3 zeigt die Oberflächenenergien in meV/Atom für verschiedene Rekonstruktionen.

Die Bildungsenthalpien werden durch Rekonstruktionen um durchschnittlich 600 meV / Atom abgesenkt. Die CuPt_B-Struktur d (DBT+In oben) ist um 84 meV günstiger als die Chalcopyrite-Struktur e (DBT+Ga oben). Diese Energie entspricht einer Temperatur von ca. 900K, so daß die Bevorzugung der CuPt_B-Struktur auch bei den typischen Wachstumstemperaturen für geordnetes Material in der MOVPE erhalten bleibt.

Die CuPt_A-Struktur c hat hier mit -684 meV die höchste Energie und wird auch in der Realität nie beobachtet.

Die Ursachen für die Entstehung von Dimeren, sowie „*Buckling*“ and „*Tilting*“ sind elektronischer Natur. Bei nicht rekonstruierten Oberflächen haben die Atome je zwei lose Bindungen mit 3/4 Elektronen. Bei der Dimerisierung besetzen dann zwei der drei Elektronen das Bindungssorbital des Dimers, ein Elektron bleibt frei (Abb 4.5 c) und d)). Die vier Atome eines Dimerpaares können ihre Energie weiter absenken, indem drei von ihnen in eine planare sp³-Konfiguration relaxieren. Das vierte begibt sich in eine pyramidale s²p³-Konfiguration mit Bindungswinkeln von ca. 90°. So kann es die beiden ungepaarten Elektronen des Dimerpaares in einem „*dangling bond*“-Zustand binden (Abb. 4.5 b)). Das obenliegende Atom fungiert als Anion und akzeptiert Elektronen von den tieferliegenden Atomen, die sich wie Kationen verhalten. Der niedrigste unbesetzte Zustand ist eine p_π-Bindung des tiefliegenden Dimers (Abb 4.5 a)).

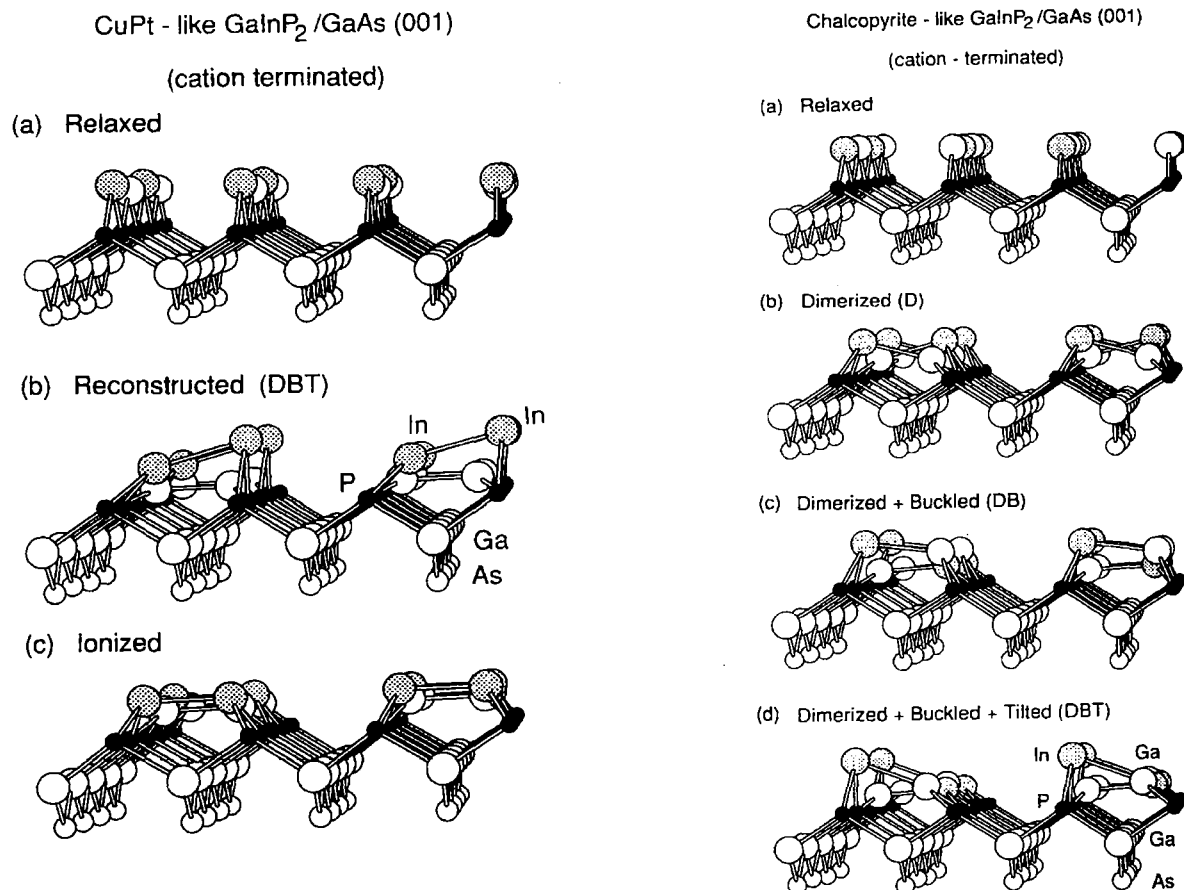


Abb 4.4: Hier sind die Geometrien der Oberflächenrekonstruktionen für die
a) CuPt-Struktur und b) Chalcopyrite-Struktur in Seitenansicht dargestellt.

Oberflächengeometrie	Oberflächentyp					
	a	b	a+b	c	d	e
ohne Rekonstruktion	0	0	0	14	-9	2
Dimerisierung	-785	-366	-575			-620
Dimerisierung+“Buckling“	-732	-448	-590		-692	-602
DBT-Ga oben	-836	-564	-701	-684	-623	-715
DBT-In oben	-836	-564	-701	-684	-799	-705

Tabelle 3: Oberflächenenergien in meV/Atom für verschiedene Oberflächentypen.
Die Energien sind auf nicht rekonstruierte a+b-Oberflächen
(Phasentrennung) bezogen.

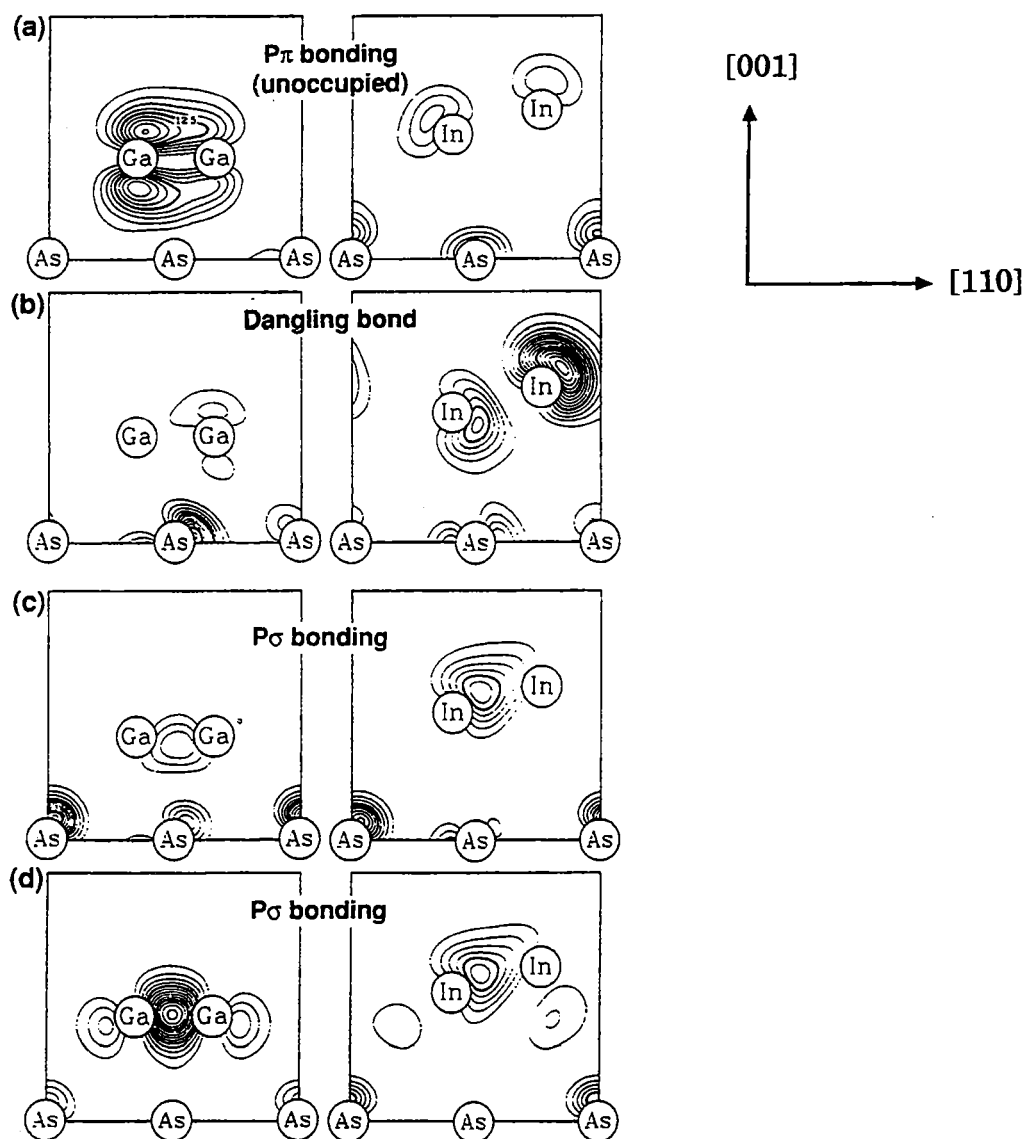


Abb 4.5: Kontourplot von ausgewählten Bindungen der CuPt-Oberfläche am Γ -Punkt der Brillouin-Zone in zwei Querschnitten (links durch das unten liegende Ga-Ga-Dimer; rechts durch das oben liegende In-In-Dimer). a) Ga-Ga p_{π} -Bindung (niedrigster unbesetzter Zustand), b) „dangling bond“-Zustand (höchster besetzter Zustand), c) und d) zeigen tieferliegende Ga-Ga und In-In p_{σ} -Bindungen.

Nachdem die Bevorzugung der CuPt_B -Struktur an der Oberfläche geklärt ist, muß noch die Entstehung des dreidimensionalen Übergitters untersucht werden. Dazu muß zunächst die Bedeckung der Ga/In-bestimmten Oberfläche mit einer Monolage Phosphor betrachtet werden. Aufgrund der kürzeren P-P-Dimerlänge kommt es zu stärkerer Relaxation der darunterliegenden Schicht, als bei der Ga-In-Dimerisierung. Abb 4.6 zeigt die Geometrie einer P-bestimmten Oberfläche.

Die Berechnungen ergeben eine etwas niedrigere Energie für die Chalcopyrit-Struktur (ca 3 meV weniger) im Vergleich zu CuPt -Struktur. Dadurch wird die Bevorzugung der CuPt_B -Struktur aufgehoben.

Die Ergebnisse für die Bedeckung mit weiteren Monolagen ist in Abb 4.7 dargestellt. Für die zweite Monolage ist die CuPt_A -Struktur energetisch am günstigsten, während die CuPt_B -Struktur bei Bedeckung mit einer dritten Monolage wieder zu einer starken Energieabsenkung von ca 90 meV/Atom führt. Auch für die vierte Monolage ist CuPt_B die energetisch günstigste Struktur.

Ab der fünften Monolage ist die CuPt_B -Struktur energetisch nicht mehr bevorzugt. Die Mobilität der Atome ist jedoch so stark reduziert, daß keine Umstrukturierung mehr möglich ist.

Die bevorzugte Ausbildung der CuPt_B -Struktur im Volumen ist also in erster Linie auf die starke Energieabsenkung von 90 meV/Atom bei Bedeckung mit der dritten Monolage zurückzuführen. Diese Energie entspricht einer Temperatur von ca. 700 °C. Das ist konsistent mit den Wachstumstemperaturen in der MOVPE, unterhalb derer die Ausbildung geordneter Strukturen beobachtet wird (s. Kapitel 6).

Die Geometrie der bedeckten Schichten wird durch elastische Wechselwirkung mit der Oberflächenschicht stark beeinflusst. Abb 4.8 zeigt die Einflüsse für verschiedene Anzahl von Monolagen.

CuPt - like $\text{GaInP}_2/\text{GaAs}$ (001)
(anion terminated)

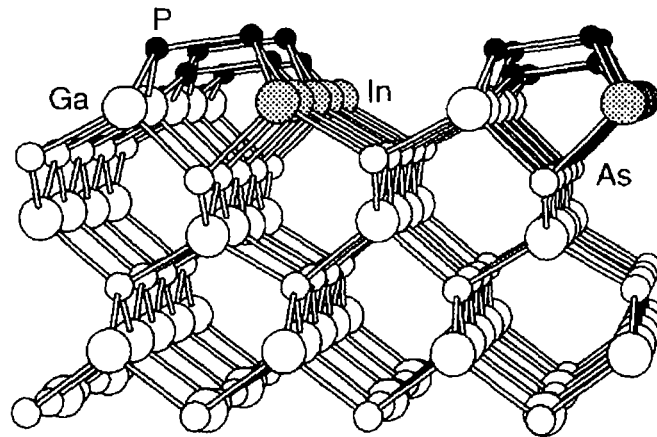


Abb 4.6 : Seitenansicht der Oberflächengeometrie für die Bedeckung mit einer Monolage Phosphor.

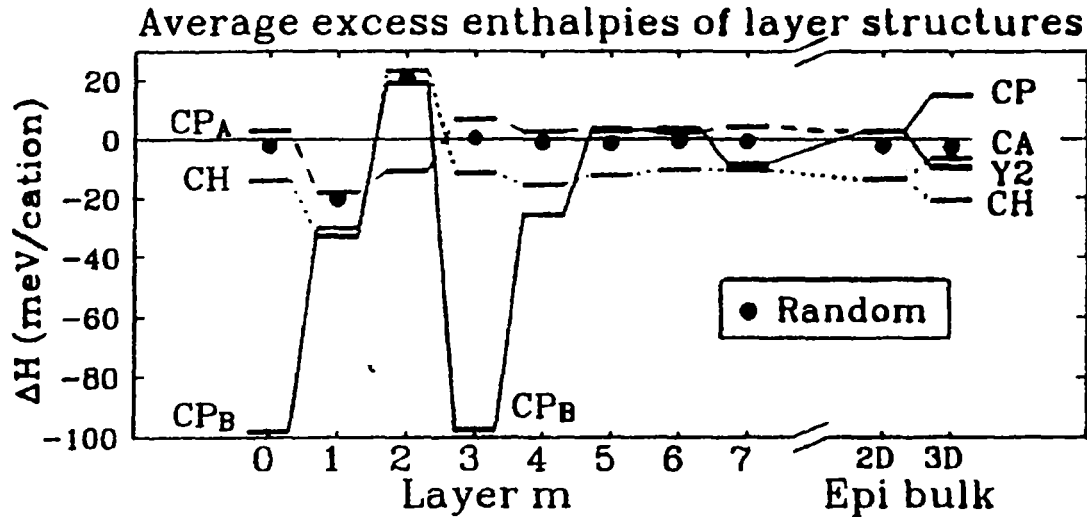


Abb 4.7 : Bildungsenthalpie in meV/Kation für verschiedene 2D-Strukturen ($\text{CP}_B = \text{CuPt}_B$, $\text{CP}_A = \text{CuPt}_A$, $\text{CH} = \text{Chalcopyrite}$, $\text{CA} = \text{CuAu}$, $\text{Y2} = (\text{GaP})/(\text{InP})$ -Übergitter, $\text{Random} = \text{ungeordnet}$) als Funktion der Schichttiefe m . Der Energienullpunkt beschreibt die Phasentrennung in jeder Schicht nach Ref [Oso92]

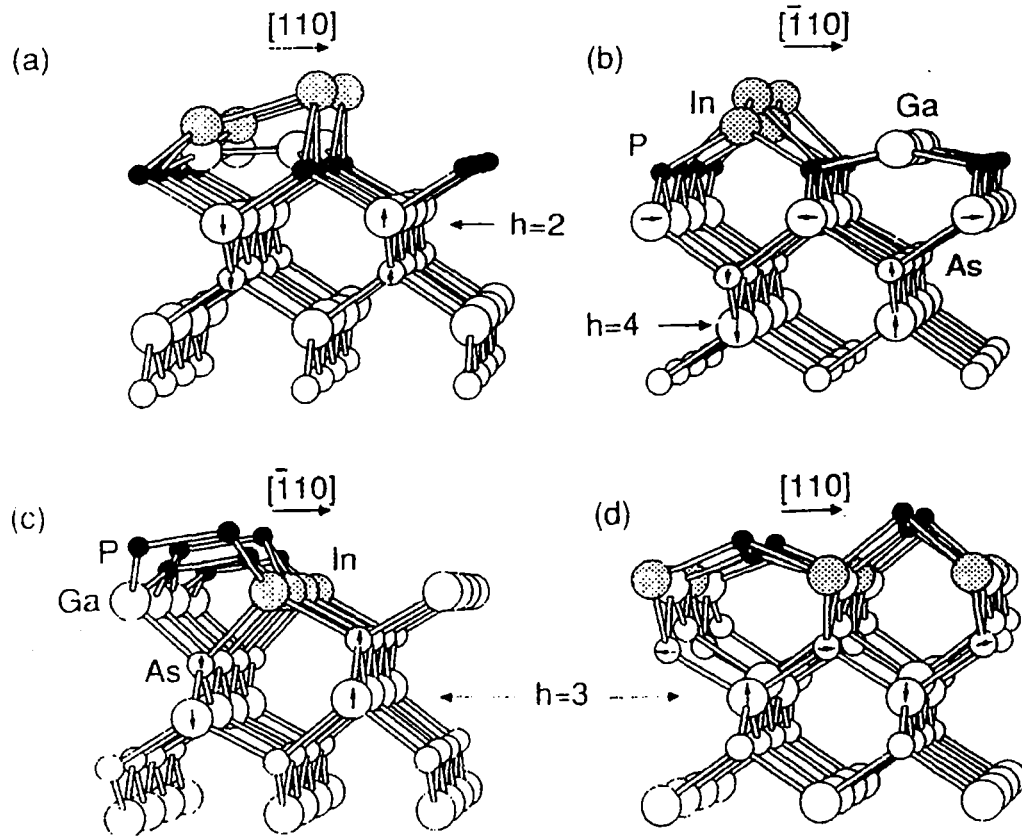


Abb 4.8 : Seitenansicht der Oberflächengeometrien für kationbestimmte [a) und b)] und anionbestimmte [c) und d)] GaInP-Oberflächen. Die Oberflächenatome sind Ga (weiß), In (grau) und Phosphor (schwarz) auf einer GaAs-Substratschicht (weiß). Die Pfeile zeigen die Relaxationsrichtungen der Atomreihen.

Abb 4.8 a) zeigt, wie die Bevorzugung der CuPt_A -Struktur für die zweite Monolage entsteht. Die In-Atome besetzen bevorzugt die Plätze direkt unterhalb der Dimerreihen, während die Ga-Atome die darunterliegenden Plätze einnehmen und so die CuPt_A -Struktur ausbilden.

In Abb 4.8 c) und d) sind die Geometrien für die dritte Monolage dargestellt. Die Relaxation der bedeckten Monolagen in c) wird durch die Dimerisierung der Phosphoratome an der Oberfläche hervorgerufen. Das größere Indiumatom wird bevorzugt die „gestreckte“ Position einnehmen (Pfeil nach oben in Abb 4.8 c)). Das kleinere Galliumatom nimmt die komprimierte Position (Pfeil nach unten in Abb 4.8 c)) ein. Das ist die zweidimensionale CuPt_B -Struktur. Berechnungen von Osório et al. [Oso92], [Oso92a] haben gezeigt, daß die Energie um $750\text{meV}/(2 \times 2)$ -

Zelle angehoben würde, wenn der Platz unterhalb des P-P-Dimers von In anstelle von Ga besetzt würde. So wird die Entstehung solcher lokaler Defekte unterdrückt.

In Abb 4.8 d) sind die Relaxationen dargestellt, wie sie durch „Buckling“ der Phosphoroberflächenatome hervorgerufen und somit die CuPt_A -Struktur bevorzugt würde. Weil durch Dimerisierung stärkere Relaxationen als durch „Buckling“ hervorgerufen werden, ist jedoch die CuPt_B -Struktur energetisch günstiger.

Die stärksten Relaxationen für die vierte Monolage werden durch „Buckling“ der Oberflächenatome hervorgerufen (Abb. 4.8 b)). Diese niederenergetischste Geometrie entspricht der 3-dimensionalen CuPt_B -Struktur.

4.3 Einfluß von Ordnungseffekte auf die Bandstruktur

Geordnete Strukturen in Halbleitern haben einen starken Einfluß auf die elektronische Bandstruktur und damit auf die optischen Eigenschaften des Materials. So wurde z.B. in geordnetem GaInP eine ordnungsinduzierte Absenkung der Bandlückenenergie von bis zu 135 meV gefunden[Fol95].

Im Vergleich zu ungeordnetem Material, in dem die Gruppe-III-Elemente im Zinkblendegitter auf ihren Untergittern statistisch verteilt sind, bildet sich in geordnetem Material eine Übergitterstruktur aus. Das führt in Richtung des Übergitters zu einer Verdopplung der Gitterkonstanten und so zu einer Halbierung der Brillouinzone. In Abb. 4.9 sind die Brillouinzone für die in GaInP auftretende $(111)_B$ -Übergitterstruktur und für die Zinkblendestruktur dargestellt.

Die Brillouinzone wird in der Mitte der Λ -Achse, am Z-Punkt, gespiegelt. Es findet das sogenannte „Zonenfalten“ statt[Ber88], [Wei89]. Dabei können Zustände der binären Konstituenten AC und BC, die unterschiedliche Symmetrie besitzen, in Zustände des geordneten Materials $A_xB_{1-x}C$ gefaltet werden, die die gleiche Symmetrie haben.

Bei der Entstehung der CuPt -Übergitterstruktur wird z.B. der L-Punkt der Zinkblendestruktur auf den Γ -Punkt der Übergitterstruktur gefaltet.

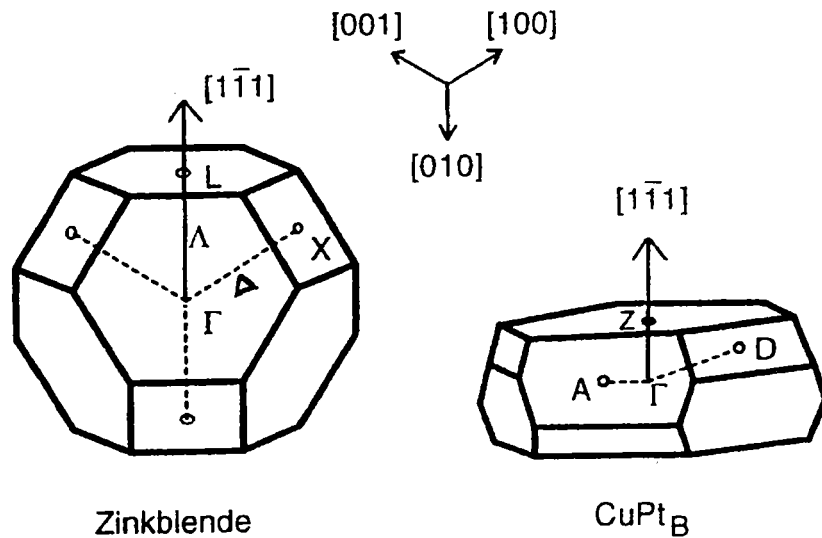


Abb 4.9 : Darstellung der Brillouinzone der Zinkblende- und der CuPt_B -Struktur. Die Bezeichnungen der Punkte der Brillouinzone folgt T.Kurimoto [Kur89]

Aus der Störungstheorie ist bekannt, daß sich Zustände gleicher Symmetrie abstoßen können, wenn ein Wechselwirkungspotential vorhanden ist. Hier wechselwirken die Zustände über das Ordnungspotential ΔV . Es besteht aus einem elektronischen Anteil, der der Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Atomen A und B Rechnung trägt und einem strukturellen Anteil, der auf eine Verschiebung der Atome in der ternären Verbindung relativ zum idealen Zinkblendegitter zurückzuführen ist. Die Größe der Abstoßung läßt sich wie folgt beschreiben :

$$\Delta E \propto \frac{(\Delta V)^2}{[\varepsilon_i(k) - \varepsilon_j(k')]} \quad (4.2)$$

Die Abstoßung zweier Zustände ist also umso größer, je kleiner ihr energetischer Abstand ist. Durch die geringe Energiedifferenz zwischen dem L- und dem Γ -Punkt von nur 0,3 eV in ungeordnetem GaInP (aus den Werten für GaP und InP gemittelt) ist nach (4.2) eine sehr große Abstoßung der Bänder zu erwarten.

Die Ausbildung von Übergitterstrukturen verringert die Symmetrie des Kristalls. Die Zinkblendestruktur hat kubische T_d -Symmetrie mit 24 Symmetrieeoperationen, während das $(111)_B$ -Übergitter nur noch C_{3v} -Symmetrie mit einer 3-zähligen Rotationsachse in $[1-11]$ -Richtung, sowie 3 Spiegelungen an vertikalen

Ebenen besitzt (Darstellung der Gruppentheorie in [Tin64], [Cal74]). Diese Symmetrierniedrigung führt zu einer Aufspaltung der entarteten Valenzbandzustände am Γ -Punkt. Abb 4.10 zeigt die schematische Darstellung der Bandstruktur am Γ -Punkt für die Zinkblende- und die CuPt-Struktur.

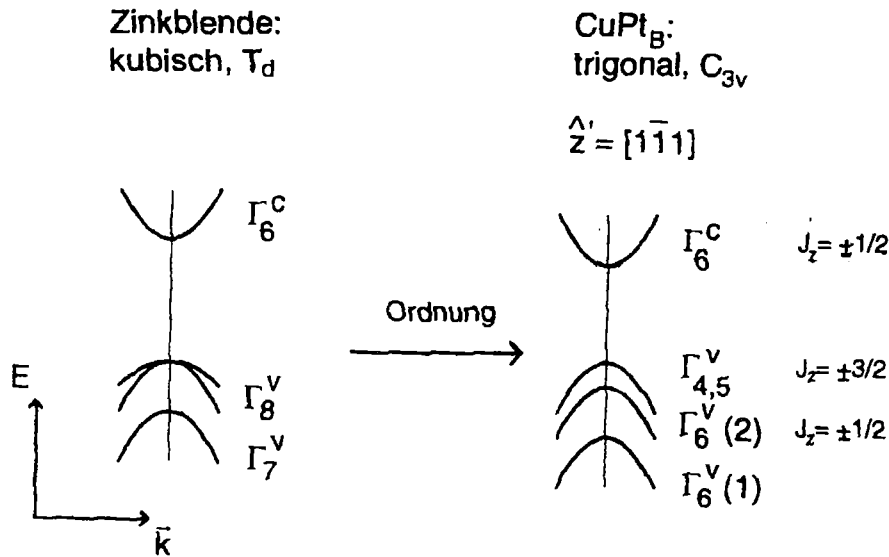


Abb 4.10: Aufspaltung des Valenzbandes beim Übergang von T_d zu C_{3v} -Symmetrie

Das Valenzbandmaximum spaltet in geordneten Materialien durch das nichtkubische Kristallfeld und durch Spin-Bahn-Wechselwirkung in Schwerloch-, Leichtloch- und „split off“-Bänder auf.

Die Energieniveaus $E_{1,2,3}$ können durch das quasikubische Modell beschrieben werden [Wei89], [Hop60]:

$$E_{1,2,3} = \begin{cases} \frac{1}{3}(\Delta_0 + \Delta_{CF}) \\ -\frac{1}{6}(\Delta_0 + \Delta_{CF}) \pm \frac{1}{2}[(\Delta_0 + \Delta_{CF})^2 - \frac{8}{3}\Delta_0\Delta_{CF}]^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (4.3)$$

Δ_0 : Spin-Bahn-Aufspaltung; Δ_{CF} : Kristallfeld-Aufspaltung ohne Spin-Bahn-Kopplung

Diese Aufspaltung des Valenzbandes und die durch die Abstoßung von Zuständen gleicher Symmetrie hervorgerufene Absenkung des Leitungs- und Anhebung

des Valenzbandes bewirken die Verringerung der Bandlückenenergie im Vergleich zu ungeordnetem Material.

Wei und Zunger [Wei89] sagen für vollständig geordnetes GaInP in der CuPt-Struktur eine Bandlückenenergie von 1,70 eV voraus.

Kapitel 5

Charakterisierung von GaInP und AlGaInP mittels Photolumineszenz

5.1 Experimentelles

Das Materialsystem GaInP/AlGaInP ist aufgrund seiner großen direkten Bandlücke hervorragend zur Herstellung von LEDs im 0.6 μm -Bereich geeignet.

Dazu muß zunächst qualitativ hochwertiges und homogenes GaInP- und AlGaInP-Volumenmaterial deponiert werden. Die GaInP/AlGaInP-Schichten wurden mittels Photolumineszenzmessungen bei 2 K charakterisiert. Aus diesen Messungen konnten über Halbwertsbreite und Intensität der Emissionen Rückschlüsse auf die Kristallqualität gezogen und so eine Optimierung der Wachstumsparameter unterstützt werden (Kapitel 5.2.1).

Die Emissionswellenlängenhomogenität über den 2-Zoll-Wafer wurde mit 300K-Photolumineszenzmappings überprüft (Kapitel 5.2.2).

Da die LED-Struktur $(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Quantentöpfe mit $(\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Barrieren enthält, wurde als nächster Schritt eine entsprechende Schichtfolge deponiert. Sie wurde mit 2 K-Photolumineszenzmessungen charakterisiert um Intensität, Halbwertsbreite und Energielage der Emission als wichtige Kriterien einer LED zu überprüfen (Kapitel 5.3). Für eine qualitativ hochwertige LED müssen möglichst hohe Intensität und möglichst schmale Halbwertsbreite bei konstanter Emissionsenergie erzielt werden.

Der experimentelle Aufbau der Photolumineszenzmessungen wurde in Kapitel 3.1.4 genau beschrieben.

Die typischen Anregungsleistungen für beide Verbindungen bei Tief- und Raumtemperaturmessungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

III/V-Halbleiter	Anregungsleistung	
	T = 2 K	T = 300 K
GaInP	50 μ W	3 mW
AlGaInP	250 μ W	5 mW

Tabelle 1: typische Anregungsleistungen der Photolumineszenzmessungen

Die höhere Anregungsleistung für AlGaInP ist durch die hohe Affinität zwischen Aluminium und Sauerstoff zu erklären. Durch den vermehrten Einbau von Sauerstoff als tiefe Störstelle kann es zu niederenergetischen Emissionen kommen, die die Intensität der bandkantennahen Übergänge verringern. Zusätzlich entstehen nicht strahlende Rekombinationszentren [Kue87].

5.2 GaInP/AlGaInP-Volumenmaterial

5.2.1 Tieftemperaturmessungen

Zur Optimierung der Wachstumsparameter wurden bei der Deposition von GaInP und AlGaInP Temperatur und V/III-Verhältnis sukzessive variiert. Alle GaInP- und AlGaInP-Schichten wurden auf Substraten abgeschieden, deren (001)-Oberfläche um 2° zur $[0\bar{1}1]$ -Richtung fehlorientiert waren. Die optische Qualität der Schichten wurde mit 2 K-Photolumineszenzmessungen untersucht. In Abb 5.1 sind die 2K-Photolumineszenzspektren von GaInP-Schichten dargestellt, die bei einer Depositionstemperatur von 650°C und verschiedenen V/III-Verhältnissen hergestellt wurden. Anhand dieser Spektren soll der Einfluß des V/III-Verhältnisses auf die optischen Eigenschaften der Schichten erläutert werden.

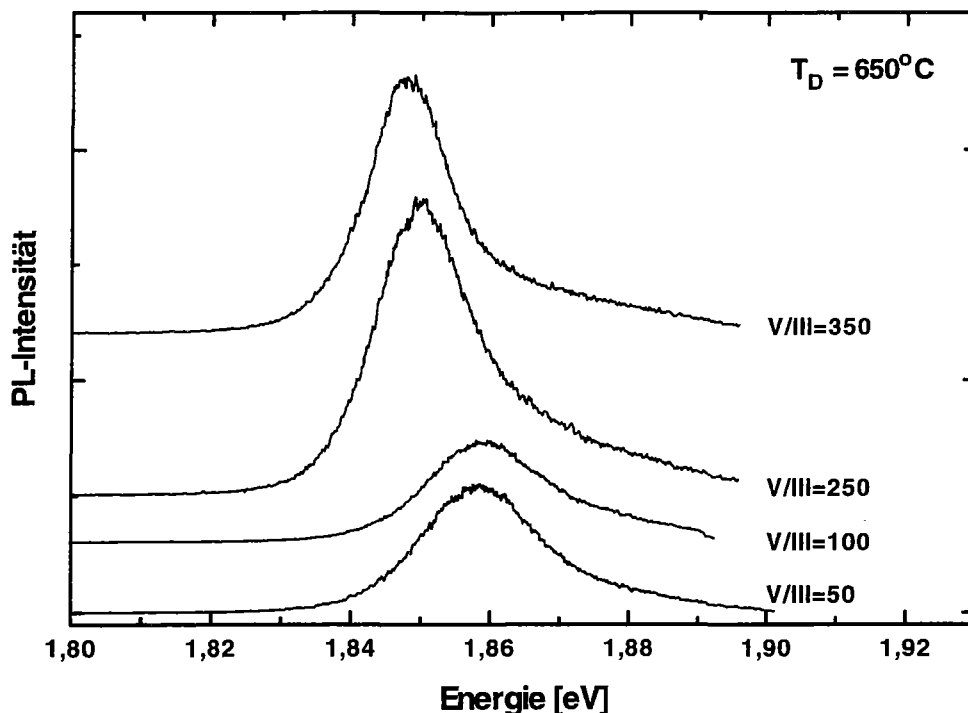


Abb. 5.1 : 2K-Photolumineszenzmessung einer V/III-Reihe von GaInP, $T_D=650^\circ\text{C}$

Mit zunehmendem V/III-Verhältnis ist eine Verschiebung der Emission zu niedrigeren Energien zu beobachten. Sie ist wahrscheinlich auf eine Zunahme des Ordnungsgrades mit steigendem V/III-Verhältnis zurückzuführen. Dieser Effekt wurde auch bei Schichten beobachtet, die unter Wasserstoff als Trägergas deponiert wurden [Suz88].

Die Intensität der Emission ist für die V/III-Verhältnisse 250 und 350 um den Faktor 2-3 größer als für die niedrigen V/III-Verhältnisse. Ein zu geringes Angebot an Gruppe-V-Verbindungen bewirkt eine höhere Dichte an Mangeldefekten im Kristall. Über diese Defekte läuft die Rekombination meistens nichtstrahlend ab, wodurch die Intensität des Photolumineszenzsignals sinkt.

Die Halbwertsbreite nimmt mit steigendem V/III-Verhältnis ab. Sie variiert von 23.1 meV bei V/III=50 bis 17.9 meV bei V/III=350.

Bei der Zerlegung von Gruppe-V-Verbindungen werden Wasserstoffradikale frei, die zu einer Reduktion von Kohlenstoffverbindungen an der Oberfläche beitragen. Bei einem zu geringen Gruppe-V-Angebot werden die Kohlenstoffverbindungen nicht mehr von der Kristalloberfläche wegtransportiert und Kohlenstoff kann als Verunreinigung in den Kristall eingebaut werden. Diese höhere Hintergrunddotierung führt zu einer Verbreiterung des Photolumineszenzsignals.

Da bei einer Depositionstemperatur von 650 °C keine hinreichend gute Kristallqualität erzielt werden konnte, wurde eine zweite V/III-Reihe bei 760 °C deponiert. Aus diesen Schichten ergab sich ein optimaler V/III-Verhältnissbereich von 100 bis 350.

Abb 5.2 zeigt die 2K-Photolumineszenzspektren von GaInP-Schichten, die bei einem V/III-Verhältnis von 250 bzw. 300 bei verschiedenen Temperaturen deponiert wurden.

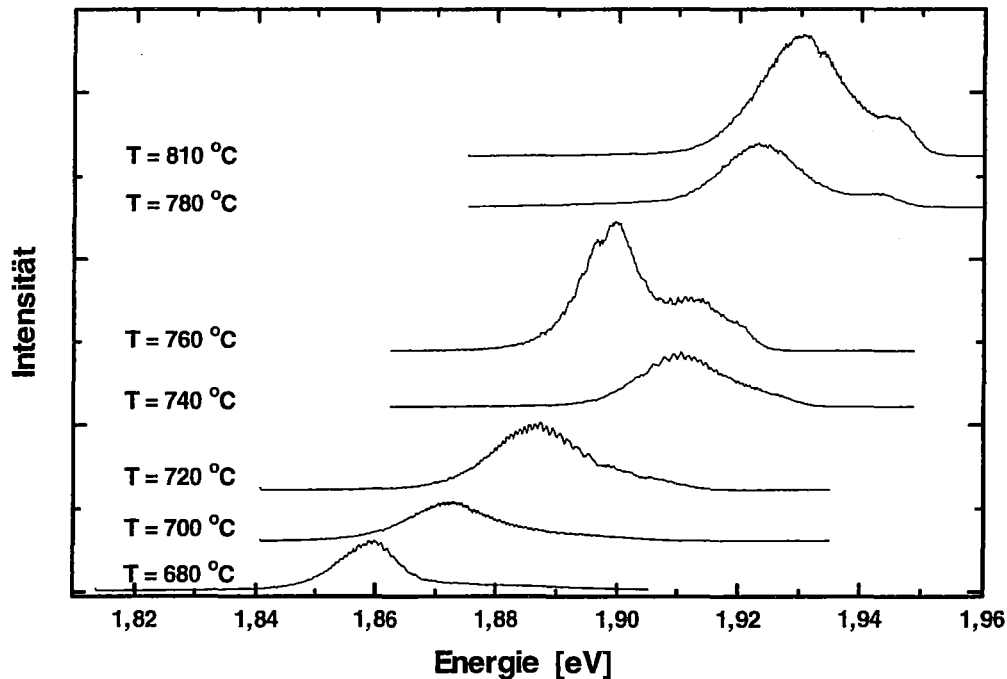


Abb. 5.2: 2K-Photolumineszenz einer GaInP-Temperaturreihe

Man beobachtet mit zunehmender Depositionstemperatur eine Verschiebung der Emission zu höheren Energien. Das ist auf den mit zunehmender Temperatur sinkenden Ordnungsgrad der Schichten und die damit verbundene Zunahme der Bandlückenenergie zurückzuführen. Diese Abhängigkeit der Emissionsenergie von der Depositionstemperatur wurde ebenfalls bei mit Wasserstoff deponierten Schichten beobachtet [Mos94].

Die Entwicklung der Halbwertsbreite und der Intensität der Emissionen ist in Abb. 5.3 dargestellt. Es lassen sich folgende Tendenzen ablesen:

Die Intensität der Emissionen nimmt mit steigender Depositionstemperatur zu. Die Halbwertsbreite des Signals nimmt bis 760 °C auf 11.8 meV ab und steigt danach wieder an.

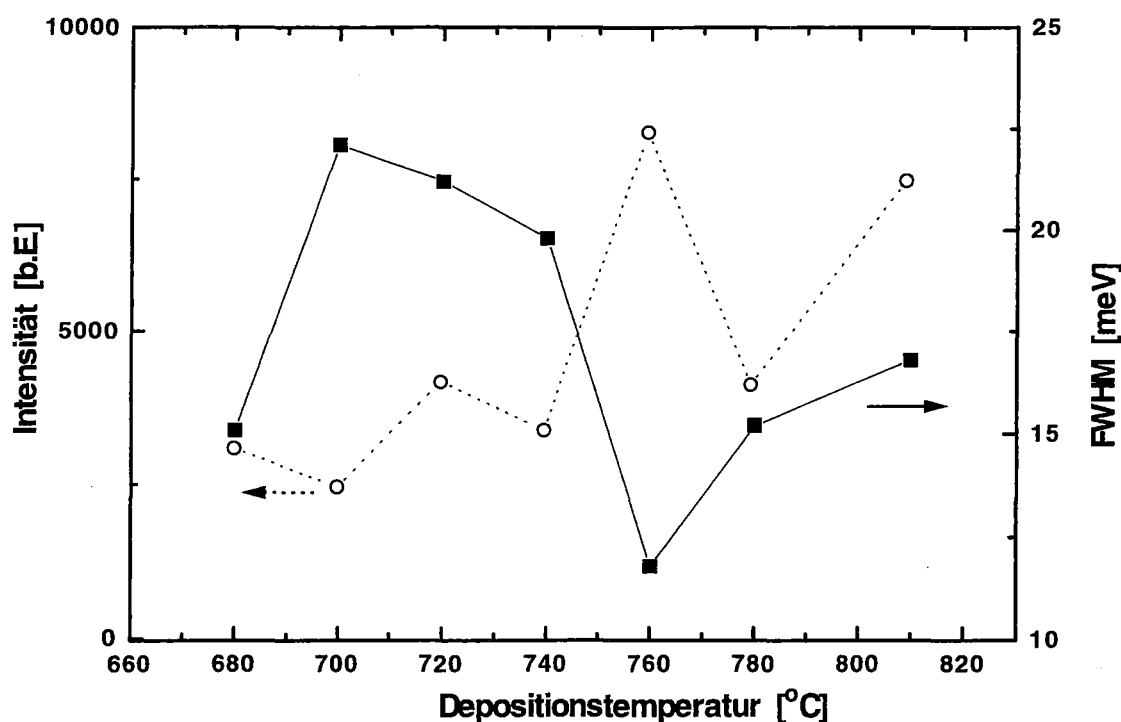


Abb. 5.3: Halbwertsbreiten und Intensität der Photolumineszenzemissionen der GaInP-Temperaturreihe

Durch die bessere Zerlegung der Gruppe-V-Verbindungen bei hohen Temperaturen nimmt die Anzahl der nichtstrahlenden Rekombinationszentren (Mangeldefekte) ab. Dadurch erhöht sich die Intensität der Emission mit steigender Depositionstemperatur. Die Abnahme der Halbwertsbreite ist einerseits durch die Abnahme des Ordnungsgrads bei höheren Depositionstemperaturen zu erklären (siehe Kapitel 6). Andererseits werden durch die bessere Zerlegung der Gruppe-V-Verbindungen weniger Verunreinigungen, wie z.B. Kohlenstoff, eingebaut. Auch das führt zu einer Verringerung der Halbwertsbreite. Die Zunahme der Halbwertsbreite oberhalb von 760 °C läßt auf eine Verringerung der Kristallqualität schließen. In den Spektren der Schichten, die oberhalb von 740 °C deponiert wurden, erkennt man eine Aufspaltung der Emission in zwei Linien. Diese beiden Emissionen sind auf Rekombinationen in Domänen mit unterschiedlichem Ordnungsgrad zurückzuführen. Diese Phänomene werden in Kapitel 6 ausführlich behandelt.

Generell ist die Deposition bei möglichst niedrigen Temperaturen zu bevorzugen, da es aufgrund von Vorreaktionen bei hohen Temperaturen zu einem höheren Verbrauch der Ausgangsverbindungen kommt. Außerdem verbessert sich die Qualität von Grenzflächen in Heterostrukturen aufgrund der schwächeren In-

terdiffusion, sowie der schwächeren Diffusion von Dotierstoffen (speziell p-Dotierstoffe) bei niedrigen Depositionstemperaturen.

Insgesamt lässt sich folgendes Parameterfenster für optimales Wachstum von GaInP-Volumenmaterial bestimmen:

- Depositionstemperatur: 720 °C ~ 780 °C
- V/III-Verhältnis: 100 ~ 350

Als nächstes sollen 2K-Photolumineszenzspektren von AlGaInP analysiert werden.

Abb 5.4 zeigt die 2K-Photolumineszenzspektren von AlGaInP-Schichten, die bei einem konstanten V/III-Verhältnis von 300 und bei verschiedenen Depositionstemperaturen hergestellt wurden. Die Emissionslinien zeigen mit zunehmender Temperatur eine Verschiebung zu höheren Energien. Das ist einerseits auf die bessere Zerlegung von TMAI und den damit verbundenen höheren Aluminiumeinbau bei hohen Temperaturen zurückzuführen. Andererseits nimmt der Ordnungsgrad bei steigender Temperatur ab, was ebenfalls zu einer Erhöhung der Emissionsenergie führt [Suz88].

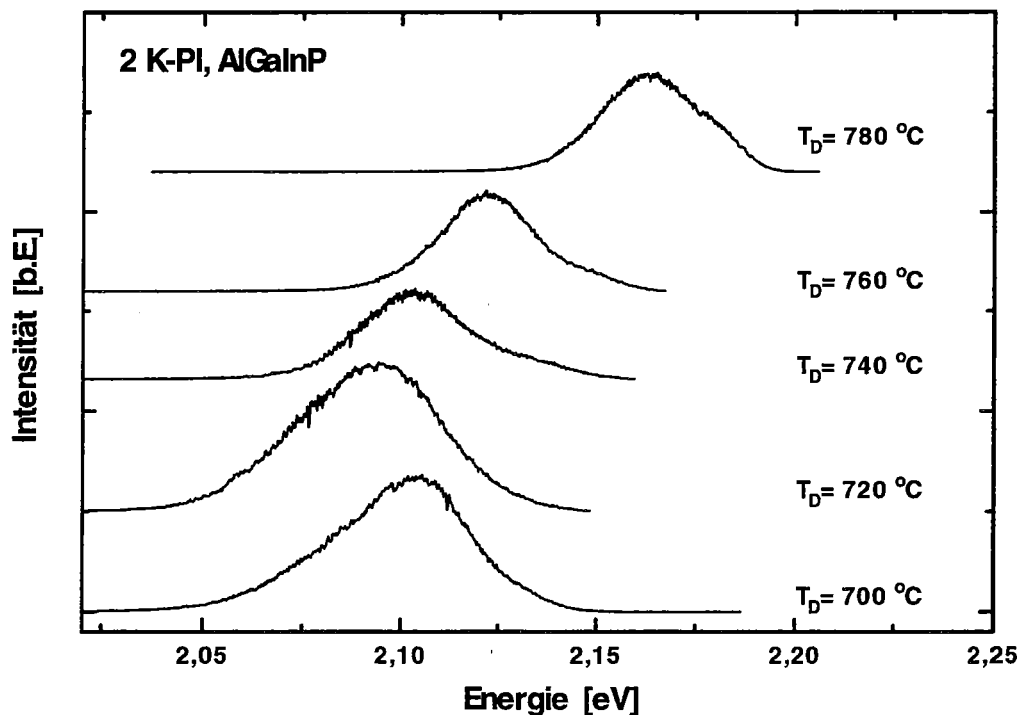


Abb. 5.4: 2K-Photolumineszenzspektren einer AlGaInP-Temperaturreihe

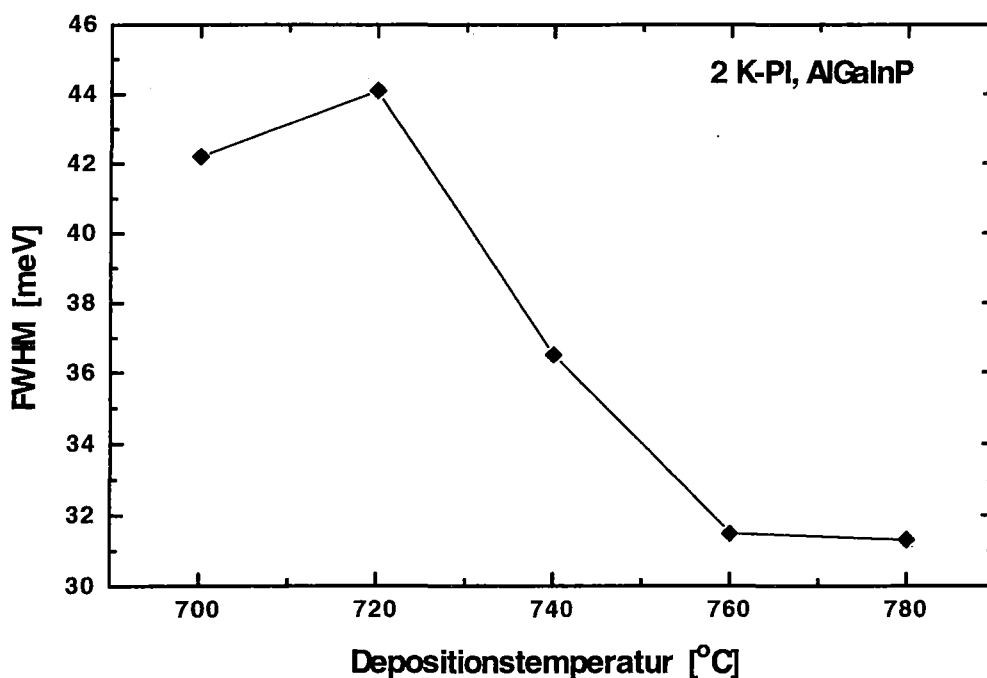


Abb. 5.5: Halbwertsbreiten der 2K-Photolumineszenzspektren aus Abb. 5.4

Abb. 5.5 zeigt die Halbwertsbreiten der Photolumineszenzspektren in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur. Die Halbwertsbreite der Emissionslinien nimmt mit steigender Depositionstemperatur stark ab. Sie variiert zwischen 44,2 meV bei $T=720\text{ °C}$ und 31,3 meV bei $T=780\text{ °C}$. Die schmalere Halbwertsbreite bei Depositionstemperaturen $\geq 740\text{ °C}$ entstehen durch niedrigere Hintergrunddotierung der Schichten. Die Zerlegung der Gruppe-V-Verbindungen verbessert sich mit steigender Temperatur, so daß weniger Störstellen in das Material eingebaut werden.

Abb 5.6 zeigt die Intensitäten und Halbwertsbreiten der 2K-Photolumineszenzmessungen an AlGaInP-Schichten, die bei konstanter Temperatur und verschiedenen V/III-Verhältnissen deponiert wurden.

Über den V/III-Verhältnissbereich zwischen 50 und 300 sind nur geringe Variationen der Intensität und Halbwertsbreite und damit der Kristallqualität zu beobachten.

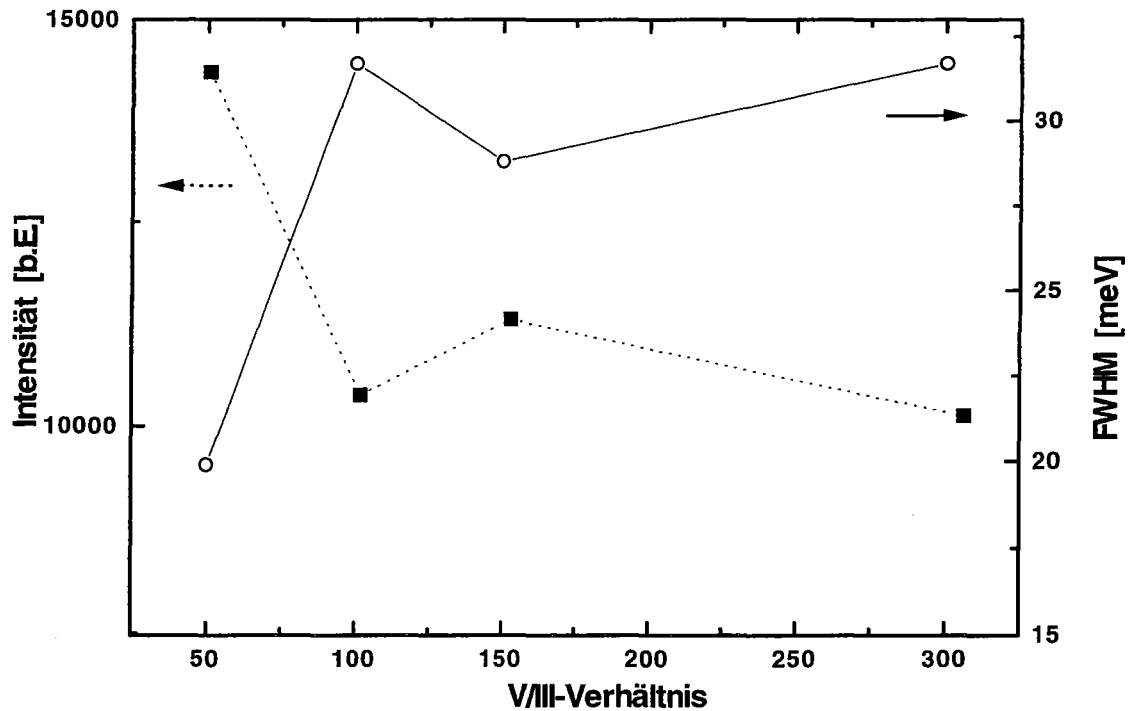


Abb. 5.6 Intensitäten und Halbwertsbreiten der 2K-Photolumineszenzspektren von AlGaInP-Schichten, die bei konstanter Temperatur unter Variation des V/III-Verhältnisses deponiert wurden.

Aus der Variation der Depositionstemperatur und des V/III-Verhältnisses ergibt sich für AlGaInP folgendes Parameterfenster für optimales Wachstum:

- Temperatur: 740 °C ~ 780 °C
- V/III-Verhältnis: 50 ~ 300

5.2.2 Raumtemperaturmessungen

In Zukunft sollen im Materialsystem GaInP/AlGaInP *high brightness LEDs* hergestellt werden. Da Produktionstauglichkeit des Depositionsprozesses angestrebt wird, müssen die Vorgaben der Industrie bezüglich der Standardabweichung der Emissionswellenlänge λ erfüllt werden:

$$\Delta\lambda \leq 1\text{nm}$$

Dieser Wert ergibt sich aus der Tatsache, daß das menschliche Auge eine Wellenlängenänderung von mehr als einem Nanometer als Farbunterschied wahrnimmt. Eine größere Abweichung würde also die Ausbeute pro Wafer herabsetzen.

In diesem Materialsystem wird das Erreichen einer guten Emissionswellenlängenhomogenität durch das Auftreten von Ordnungseffekten erschwert. Diese beeinflussen die Emissionswellenlänge zusätzlich zur Komposition. Zur Überprüfung der Emissionswellenlängenhomogenität über den Wafer wurden 300K-Photolumineszenzmappings an GaInP und AlGaInP durchgeführt.

Abb 5.7 und 5.8 zeigen die Homogenität der Emissionen von GaInP und AlGaInP über einen 2-Zoll-Wafer.

Die Standardabweichungen der Emissionswellenlängen betrugen für GaInP nur 0.26 nm und für AlGaInP nur 0.23 nm.

Die Größenordnung der Fluktuationen liegt bis auf Bereiche am Rand und in der Nähe des Flats unterhalb der Auflösungsgrenze der Messung.

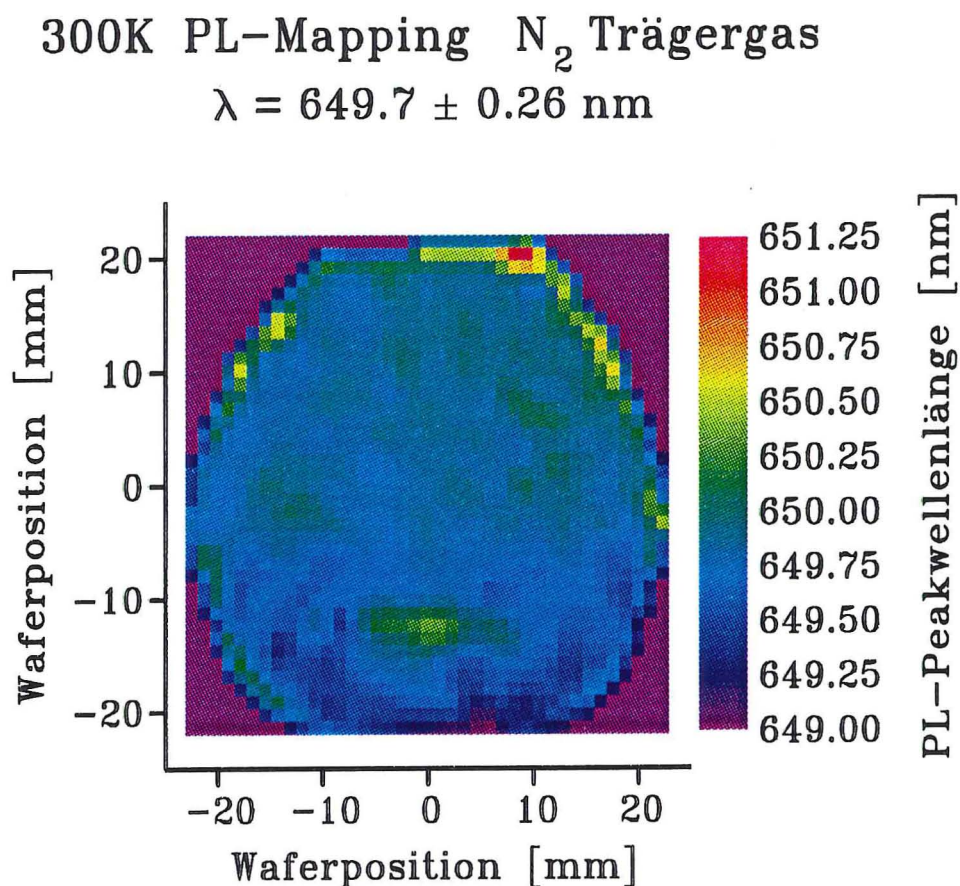


Abb 5.7: 300K PL-mapping von GaInP, 3 mm vom Rand gemessen

300K PL-Mapping N₂ Trägergas

$$\lambda = 596.8 \pm 0.23 \text{ nm}$$

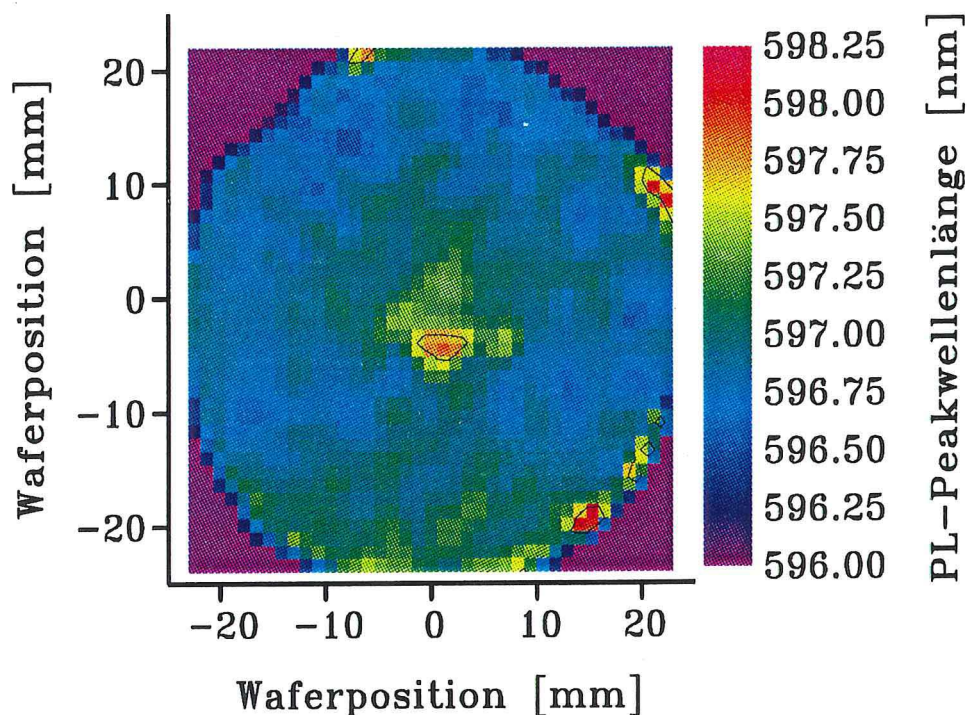


Abb 5.8 : 300 K PL-mapping von AlGaInP, 3 mm vom Rand gemessen

Die Photolumineszenzmessungen bei 2 K und 300 K belegen die hervorragende Kristallqualität und Homogenität des GaInP- und AlGaInP-Bulkmaterials.

Außerdem muß darauf hingewiesen werden, daß so ausgezeichnete Homogenität der Emissionswellenlänge in diesem Reaktortyp unter Wasserstoff als Trägergas noch nicht erreicht wurde. Dort liegt die Standardabweichung bei ca. 2-3 nm. Die unter Stickstoff als Trägergas deponierten GaInP- und AlGaInP-Schichten bilden also eine ausgezeichnete Grunlage für die Deposition einer LED-Schichtstruktur in diesem Materialsystem.

5.3 AlGaInP-Quantentopfstrukturen

Als Bestandteil einer LED-Struktur wurden $(\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7})_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ -Quantentöpfe mit $(\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4})_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ als Barrieren deponiert. Der Aufbau der Schichten ist in Abb. 5.9 dargestellt.

20 nm GaAs-Cap
100 nm $(\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4})\text{InP}$ -Barriere
x nm $(\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7})\text{InP}$ -Topf
200 nm $(\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4})\text{InP}$ -Referenz
GaAs-Substrat + Buffer

Abb 5.9: Aufbau der AlGaInP-Quantentopfstrukturen

Die Dicke der Quantentöpfe betrug 5 nm, 8 nm, 10 nm und 12 nm. Die Schichten wurden bei 760 °C und einem V/III-Verhältnis von 230 deponiert auf einem Substrat deponiert, dessen (001)-Oberfläche um 2° zur $[0\bar{1}1]$ -Richtung fehlorientiert war. Die Quantentopfstrukturen wurden mit 2K-Photolumineszenzmessungen charakterisiert. Abb. 5.10 zeigt die Spektren dieser Messungen.

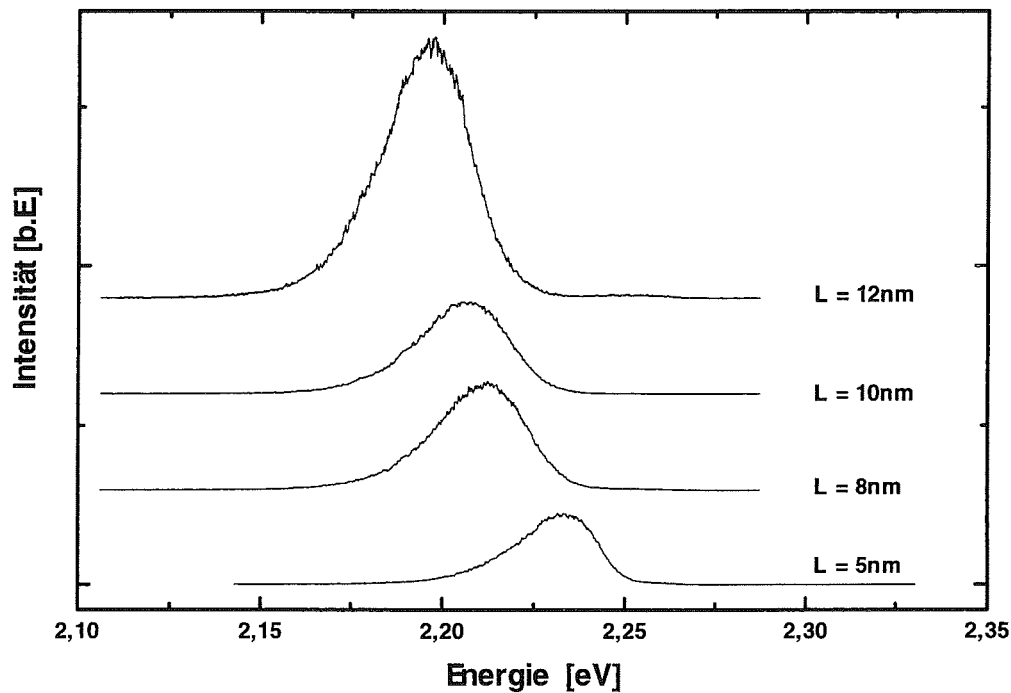


Abb 5.10: 2K-Photolumineszenzspektren der AlGaInP-Quantentöpfe verschiedener Breite L

Mit zunehmender Breite der Quantentöpfe ist eine Verschiebung der Emission zu niedrigeren Energien zu beobachten. Nach dem einfachen Modell des unendlich tiefen Potentialtopfs kann man die Energieniveaus eines Quantentopfes folgendermaßen beschreiben [Ger89]:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m^* a^2}$$

n : Quantenzahl des Energieniveaus; m^* : effektive Masse; a : Breite des Topfes

Diese stark vereinfachte Darstellung, die keinesfalls für quantitative Aussagen geeignet ist, zeigt, daß die Energielage der Emission umgekehrt proportional zur Dicke des Topfes ist. Diese Tatsache verursacht die beobachtete Energieverschiebung.

Die Entwicklung von Halbwertsbreite und Intensität der Emission mit der Breite des Topfes sind in Abb 5.11 dargestellt.

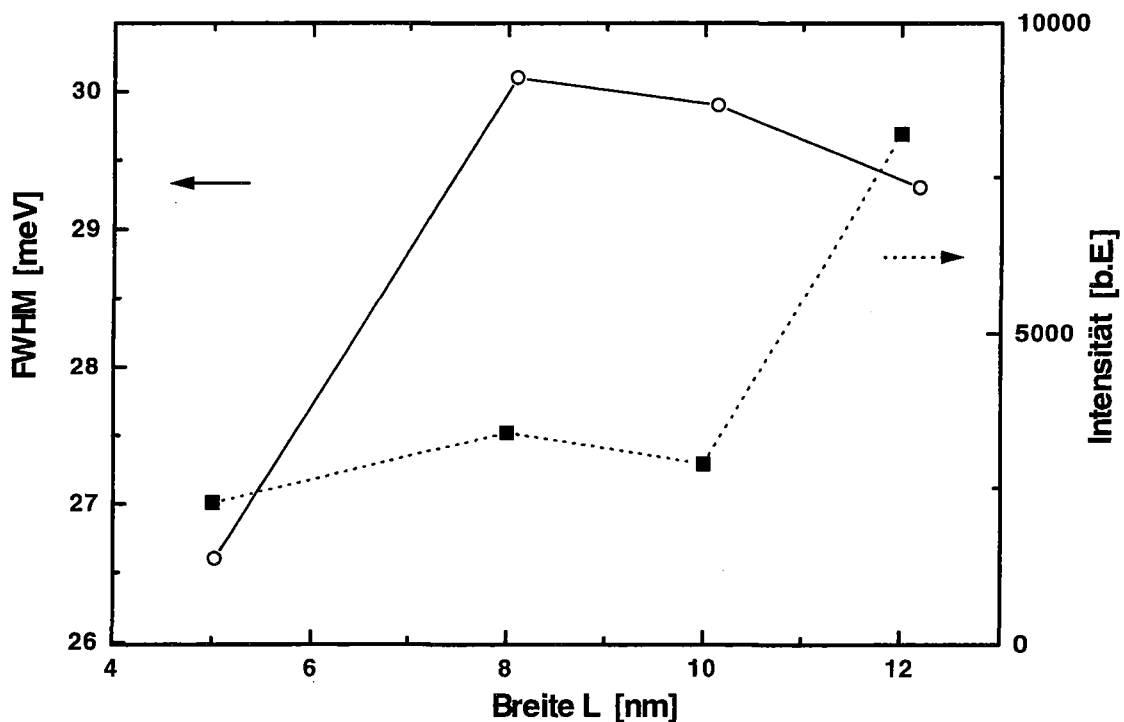


Abb 5.11: Intensitäten und Halbwertsbreiten der 2K-Photolumineszenzspektren in Abhängigkeit von der Quantentopfbreite L

Es ist deutlich eine Zunahme der Halbwertsbreite und der Intensität mit steigender Quantentopfbreite zu erkennen. Die Zunahme der Intensität ist dadurch zu erklären, daß mit steigender Topfbreite die Zustandsdichte zunimmt. Die steigende Halbwertsbreite könnte ein Zeichen für eine Verschlechterung der Grenzflächenschärfe mit zunehmender Topfbreite sein.

Da keine Vergleichswerte in der Literatur über Halbwertsbreiten in $(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/(\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Quantentopfstrukturen vorliegen, ist eine Einordnung der bisher erzielten Ergebnisse nicht möglich.

Für eine LED-Struktur sind hohe Intensität, schmale Halbwertsbreite, sowie die Energielage der Emission von Bedeutung. Es muß also eine Optimierung der Depositionstemperatur und des V/III-Verhältnisses im Hinblick auf die genannten Anforderungen durchgeführt werden. Die oben gezeigten Ergebnisse bilden einen guten Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen.

Kapitel 6

Untersuchung von Ordnungseffekten in GaInP und AlGaInP mittels Photolumineszenz

6.1 Einführung

An GaInP und AlGaInP wurden zur Untersuchung des Ordnungsgrades temperatur- und leistungsabhängige Photolumineszenzmessungen durchgeführt.

Bei temperaturabhängigen Messungen gilt das Auftreten der „*inverted S-shape*“-Anomalie (siehe Kapitel 3.1.3) als Merkmal für geordnete Strukturen [Hor93], [Dri93].

Leistungsabhängige Photolumineszenzmessungen an geordneten Halbleitern zeigen mit zunehmender Anregungsleistung eine Verschiebung der Signale zu höheren Energien, während die Lage der Emission bei ungeordneten Halbleitern konstant bleibt (siehe Kapitel 3.1.3) [Fou93], [Del90].

Auch die U-förmige Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Depositionstemperatur ist für das Auftreten geordneter Strukturen charakteristisch [Del90], [Hor93].

Die „*inverted S-shape*“-Anomalie und die Verschiebung der Emission mit der Anregungsleistung sind auf die Domänenstruktur der Schichten zurückzuführen. Die Bandlücke wird durch geordnete Domänen, in denen die Bandlückenenergie niedriger ist als in der umgebenden ungeordneten Matrix, räumlich moduliert. Das führt zur Lokalisation der Ladungsträger, was für die bei temperatur- und leistungsabhängigen Photolumineszenzmessungen auftretenden Effekte verantwortlich ist.

In der Literatur wird hauptsächlich über Untersuchungen von Ordnungseffekten in GaInP berichtet. In AlGaInP wird die Ausbildung von Übergitterstrukturen durch Al als zusätzliches Gruppe-III-Element gestört, so daß man nur von schwacher Ordnung in AlGaInP ausgeht. Trotzdem werden eine ähnliche Abhängigkeit zwischen Depositionstemperatur und Bandlückenenergie, sowie Übergitterstrukturen beobachtet [Suz88].

Die folgenden Messungen werden untersuchen, ob dieselben Photolumineszenzanomalien wie in GaInP gefunden werden können.

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen wurden an GaInP-Schichten durchgeführt, die mit Wasserstoff als Trägergas deponiert wurden. Da die Ausbildung der geordneten Strukturen ein Oberflächeneffekt ist und das Trägergas die Reaktionen an der Oberfläche beeinflusst, ist ein Einfluß des Trägergases denkbar. Es soll hier untersucht werden, ob sich im Photolumineszenzverhalten der mit Stickstoff als Trägergas deponierten Schichten Unterschiede feststellen lassen.

6.2 Abhängigkeit der Spektren vom Ordnungsgrad

Abb. 6.1 zeigt den Verlauf der 2K-PL-Peakenergie in GaInP mit der Depositionstemperatur.

Die Schichten wurden bei einem V/III-Verhältnis von 250 auf einem Substrat deponiert, dessen Oberfläche um 2° in Richtung $[0\bar{1}1]$ fehlorientiert war.

Bei Depositionstemperaturen zwischen ca. 600°C und 650°C nimmt die Bandlückenenergie stetig ab und bleibt zwischen 650°C und 680°C fast konstant. Oberhalb von 680°C nimmt die Emissionsenergie wieder zu. Dieser U-förmige Zusammenhang zwischen Depositionstemperatur und Bandlückenenergie ist auf verschiedene Ordnungsgrade in den Schichten zurückzuführen. Aufgrund der Domänenstruktur in geordneten Halbleitern sind bei der Bestimmung des Ordnungsgrads die Entwicklung der Domänengröße und des Ordnungsgrads innerhalb der Domänen mit der Temperatur zu berücksichtigen.

Bei Depositionstemperaturen unterhalb von ca. 650°C - 680°C ist die Ordnung innerhalb der Domänen sehr stark ausgeprägt.

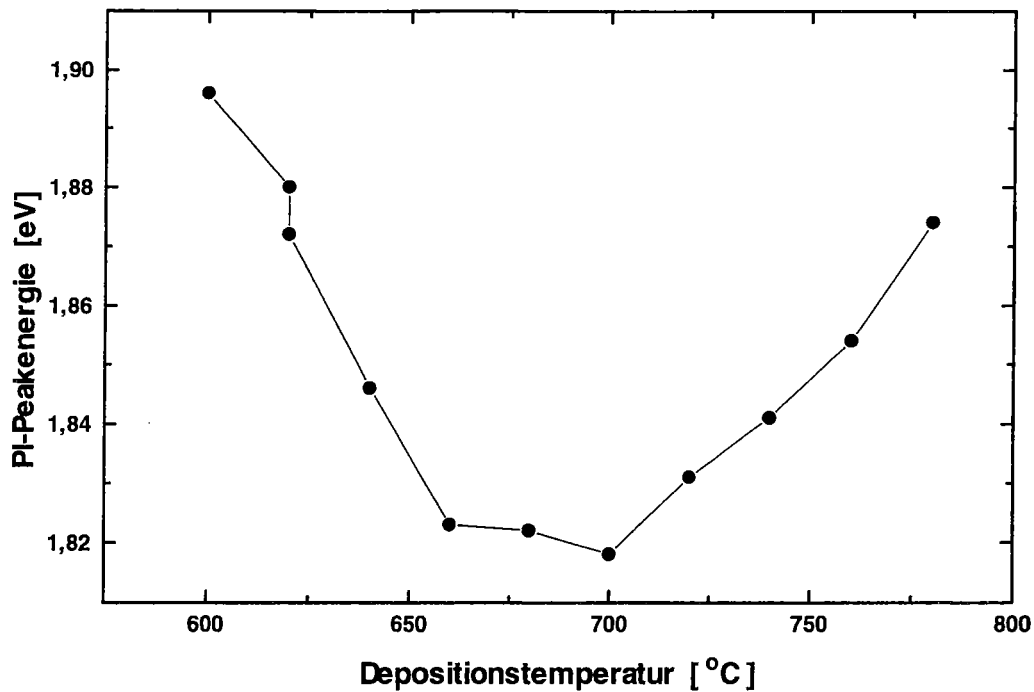


Abb. 6.1: Abhängigkeit der 2K-Photolumineszenzemissionsenergie von der Depositionstemperatur in GaInP

Die Ausdehnung der geordneten Domänen ist jedoch aufgrund der geringen Beweglichkeit der Oberflächenatome sehr klein. Bei höheren Depositionstemperaturen nimmt die Ordnung innerhalb der Domänen ab, während die Domänengröße zunimmt.

Diese beiden gegenläufigen Prozesse führen zum in Abb. 6.1 dargestellten U-förmigen Verhalten. Zwischen 650 °C und 680 °C ergibt sich aus der Größe der Domänen und dem Ordnungsgrad innerhalb der Domänen der höchste „globale“ Ordnungsgrad und damit die kleinste Bandlückenenergie.

Die geordneten Strukturen beeinflussen nicht nur die Energielage der Emission, sondern auch deren Halbwertsbreite. Aufgrund der Domänenstruktur und der damit verbundenen Modulation der Bandlücke sind die Emissionslinien eines geordneten Halbleiters gegenüber denen einer ungeordneten Schicht verbreitert. Abb 6.2 zeigt die Spektren einer teilweise geordneten und einer ungeordneten Schicht.

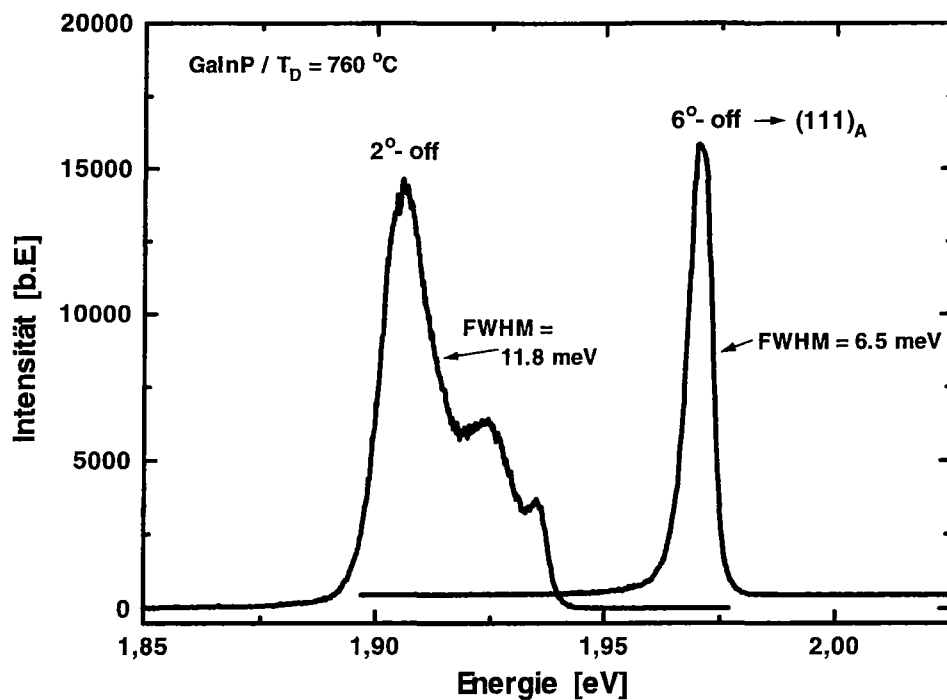


Abb 6.2: Spektren einer teilweise geordneten und einer ungeordneten GaInP-Schicht

Außer dem Einfluß des Ordnungsgrades auf die Energie und die Halbwertsbreite der Emission erkennt man an den Spektren auch den Einfluß der Substratfehlorientierung auf den Ordnungsgrad der Schichten. Beide Proben wurden bei 760 °C hergestellt.

Die teilweise geordnete Schicht wurde auf einem 2° in Richtung $[0\bar{1}1]$ fehlorientierten Substrat deponiert. Die ungeordnete Schicht wurde auf einem 6° in $[111]_A$ -Richtung fehlorientierten Substrat hergestellt.

Da sich die (GaP/InP)-Übergitter hauptsächlich in $[111]_B$ -Richtung ausbilden, kann so die Ausbildung von geordneten Strukturen unterdrückt und stark ungeordnetes Material abgeschieden werden.

Die Emission der teilweise geordneten Schicht zeigt eine Aufspaltung in mehrere Linien. Sie werden auf Rekombinationen in Domänen unterschiedlichen Ordnungsgrads, sowie der ungeordneten Matrix zurückgeführt [Mos94]. Diese Interpretation wird durch leistungsabhängige Photolumineszenzmessungen bestätigt (Kapitel 6.4).

6.3 Temperaturabhängige Messungen

Die temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen wurden an GaInP und AlGaInP zur Untersuchung der „*inverted S-shape*“-Anomalie durchgeführt. Dazu wurden die Schichten ausgewählt, die in Tabelle 1 beschrieben werden.

Aufgrund von Depositionstemperatur und Emissionsenergie lassen die GaInP-Schichten einen stark unterschiedlichen Ordnungsgrad erwarten.

	Substrat	T_d [°C]	2K-PL-Emissionsenergie [eV]
GaInP			
m1839	2° in $[0\bar{1}1]$ -Richtung	650	1.85
m1881	6° in $[111]_A$ -Richtung	760	1.97
AlGaInP			
m1981	2° in $[0\bar{1}1]$ -Richtung	720	2.09
m1977	2° in $[0\bar{1}1]$ -Richtung	780	2.19

Tabelle 1: Depositionstemperatur, Substratorienierung und 2K-PL-Emissionsenergie der für die temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen ausgewählten GaInP- und AlGaInP-Schichten

Bei den AlGaInP-Schichten ist eine Einschätzung des Ordnungsgrades aufgrund der Emissionsenergie schwierig, da der Aluminiumanteil, der die Emissionsenergie ebenfalls stark beeinflusst, nicht genau bestimmt wurde.

Aufgrund der verschiedenen Depositionstemperaturen kann man trotzdem auf einen unterschiedlich starken Ordnungsgrad schließen. Abb. 6.3 zeigt die Spektren der temperaturabhängigen Photolumineszenzmessung der GaInP-Schicht m1881.

Die Entwicklung der Emissionsenergie mit der Temperatur ist in Abb. 6.4 dargestellt.

Die Emissionslinien zeigen mit zunehmender Temperatur eine Verbreiterung, wobei sich ein Hochenergieausläufer bildet. Das ist mit der veränderten Besetzung der Bänder mit zunehmender Temperatur zu erklären.

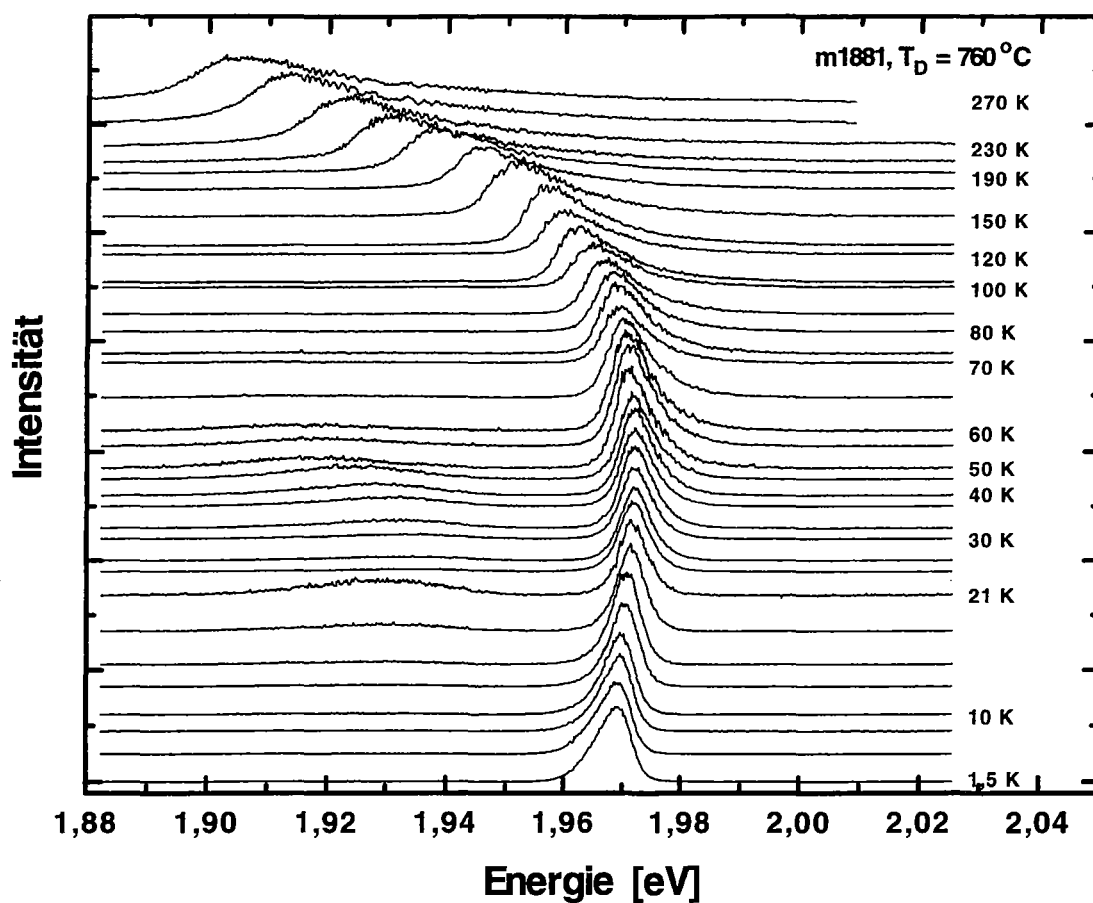


Abb. 6.3: Temperaturabhängige Photolumineszenzmessung an m1881, $T_D = 760^\circ\text{C}$, GaInP

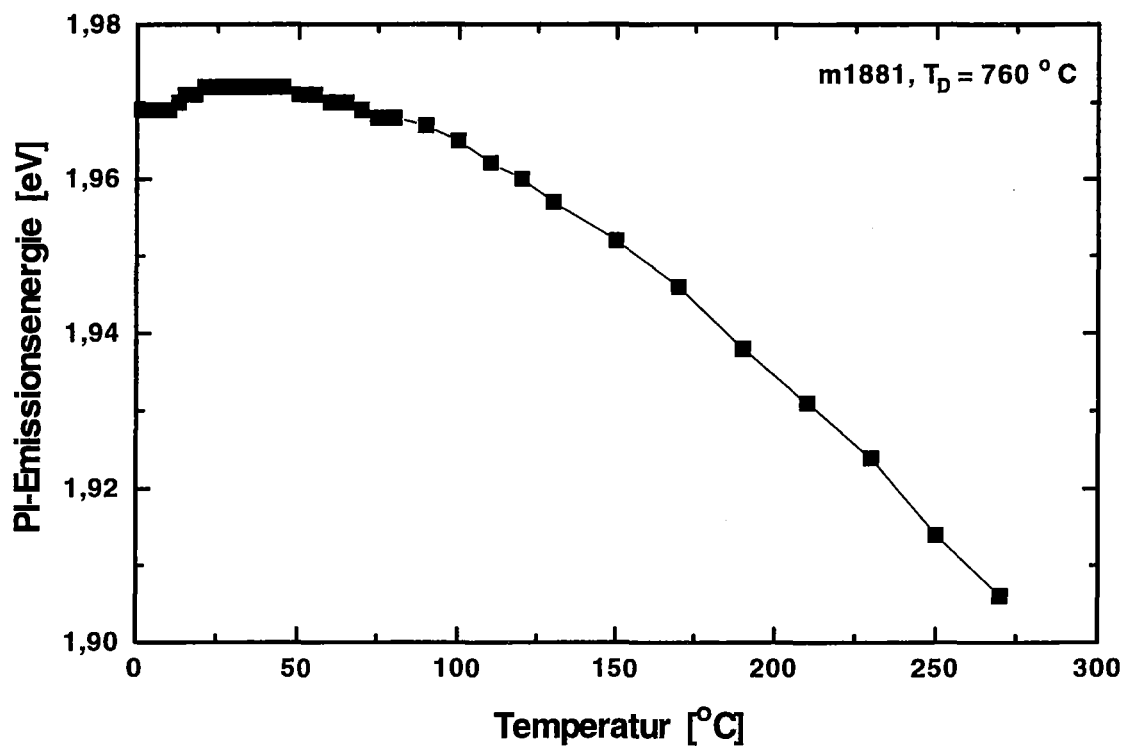


Abb. 6.4: Verlauf der Bandlückenenergie mit der Temperatur

Die Bandlückenenergie nimmt zwischen 10 K und 21 K um ca. 3 meV zu. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung sinkt die Emissionsenergie stetig ab. Der leichte Anstieg der Emissionsenergie ist wahrscheinlich auf die Zunahme der thermischen Energie der Ladungsträger zurückzuführen, die z.B. den Übergang von der BE- zur (X)-Rekombination bewirken könnte. Der weitere Verlauf der Emissionsenergie entspricht der normalen Entwicklung der Bandlücke eines Halbleiters mit steigender Temperatur [Var67]. In dieser Schicht ist kein anomales Verhalten der Bandlücke zu erkennen, was auf einen geringen Ordnungsgrad hinweist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der hohen Depositionstemperatur und der hohen Emissionsenergie von m1881. In dieser Schicht wurde eine Ausbildung des Ordnungsgrades zusätzlich durch die Wahl des Substrates unterdrückt, das um 6° in die $(111)_A$ -Richtung fehlorientiert war.

Abb. 6.5 zeigt die Spektren der temperaturabhängigen Photolumineszenzmessung der GaInP-Schicht m1839, Abb. 6.6 den Verlauf der Emissionsenergie.

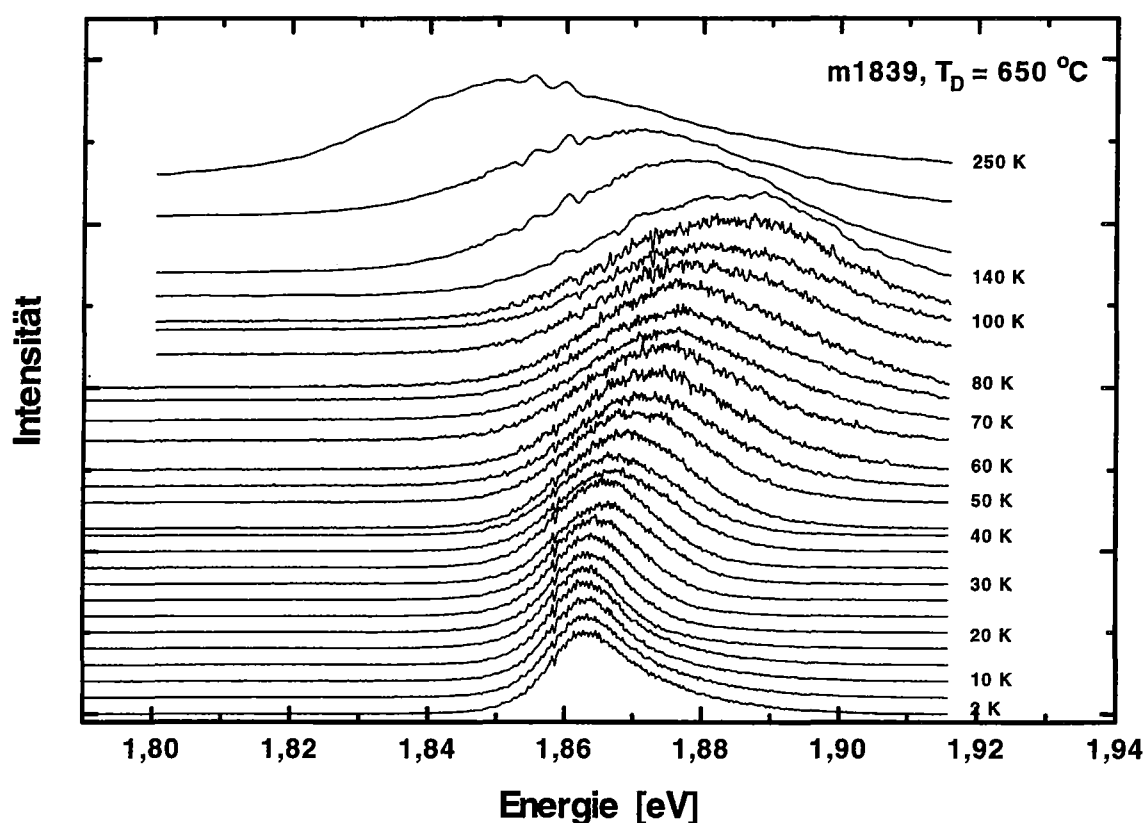


Abb. 6.5: Spektren der temperaturabhängigen Photolumineszenzmessung an der GaInP-Schicht m1839, $T_D = 650^\circ\text{C}$.

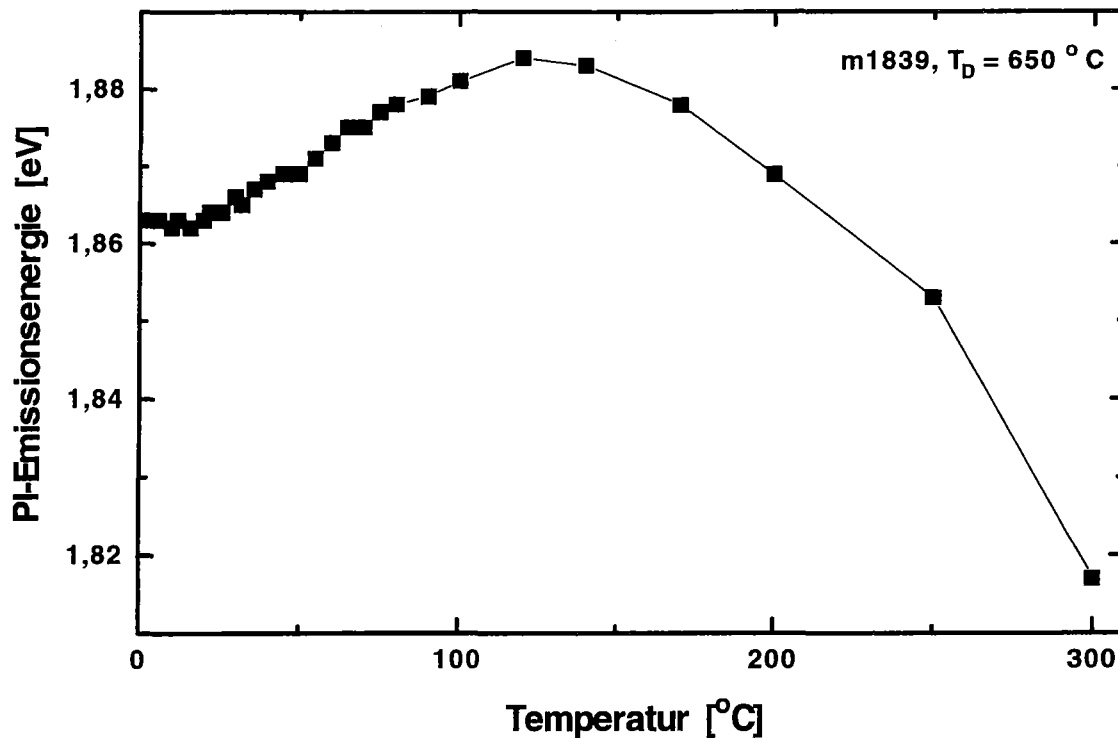


Abb. 6.6: Entwicklung der Emissionsenergie mit der Temperatur in m1839.

Der Verlauf der Emissionsenergie von Probe m1839 unterscheidet sich stark von dem der Probe m1881. Hier steigt die Emissionsenergie zwischen 16 K und 120 K um 22 meV an, um bei höheren Temperaturen gemäß dem normalen Verlauf der Bandlücke wieder abzufallen.

Die Größenordnung der Verschiebung und der Temperaturbereich, in dem die Anomalie auftritt, stimmen mit in der Literatur beschriebenen Messungen überein [Kon89]. Die Entstehung des S-förmigen Verlaufs der Bandlückenenergie mit der Temperatur wurde in Kapitel 3.1.3 genau erläutert. Das ausgeprägte Auftreten der „*inverted S-shape*“-Anomalie als Zeichen für den starken Ordnungsgrad der Schicht ist konsistent mit der niedrigen Depositionstemperatur und der niedrigen Emissionsenergie von m1839.

Die „*inverted S-shape*“-Anomalie lässt sich in GaInP also mit geordneten Strukturen in den Schichten in Verbindung bringen.

Die unter Stickstoff deponierten GaInP-Schichten unterscheiden sich bezüglich des Ordnungsgrades nicht von den mit Wasserstoff als Trägergas hergestellten Proben.

Als nächstes soll untersucht werden, ob sich dieselben Zusammenhänge auch bei AlGaInP beobachten lassen. Abb. 6.7 zeigt die Ergebnisse einer temperaturabhängigen Photolumineszenzmessung an der AlGaInP-Schicht m1977.

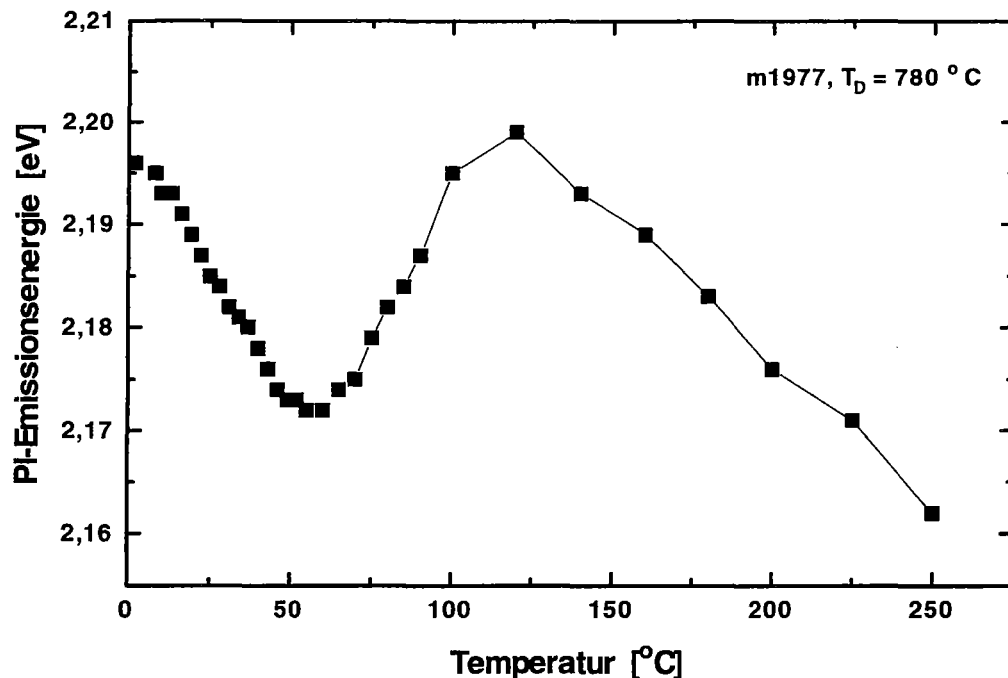


Abb 6.7 : Entwicklung der Bandlückenenergie mit der Temperatur der AlGaInP-Probe m1977

Die Emissionsenergie fällt zwischen 2 K und 50 K um 24 meV ab. Zwischen 50 K und 120 K steigt die Bandlückenenergie um 27 meV an, um danach gemäß dem normalen Verlauf der Bandlückenenergie mit steigender Temperatur wieder abzusinken. M1981 ($T_D = 720^\circ\text{C}$) zeigt ein ganz ähnliches Verhalten, wie in Abb. 6.8 dargestellt ist. Hier fällt die Emissionsenergie zwischen 15 K und 55 K um ca. 22 meV ab, um dann bis 130 K um ca. 30 meV anzusteigen.

Der starke Abfall der Emissionsenergie im Bereich zwischen 2 K und 50 K lässt sich mit der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Theorie nicht erklären. Dieses Verhalten wird in GaInP-Schichten nicht beobachtet und auch in der Literatur gibt es keine Beschreibung von temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen an AlGaInP.

Aufgrund der hier untersuchten Proben lässt sich für AlGaInP keine Korrelation zwischen „inverted S-shape“-Anomalie und der Depositionstemperatur feststellen.

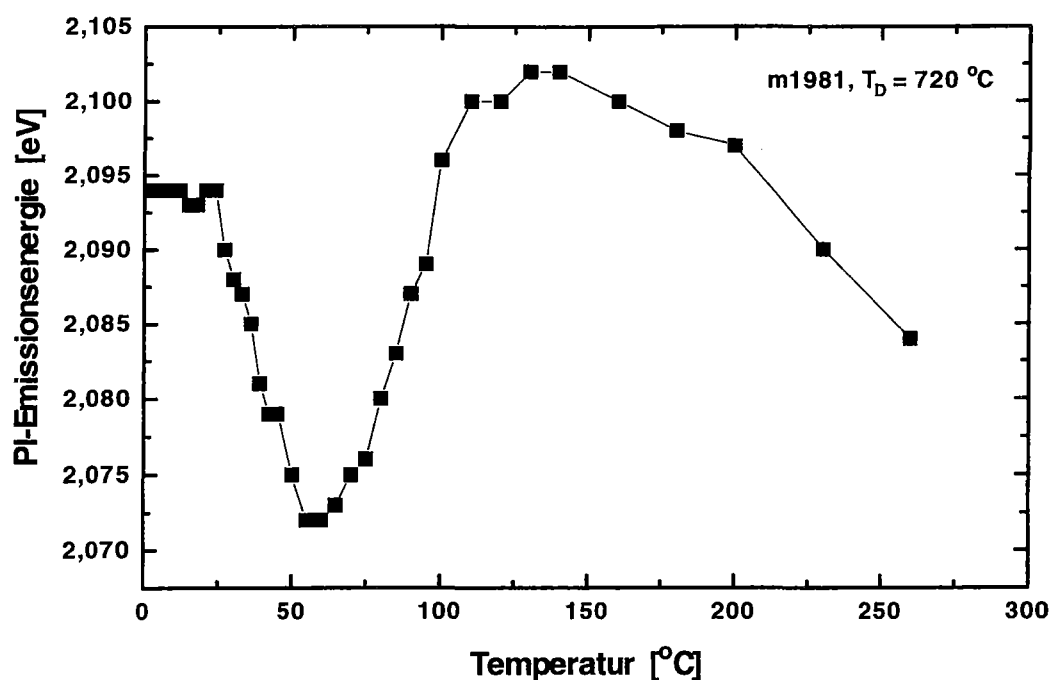


Abb. 6.8: Entwicklung der Bandlückenenergie mit der Temperatur der AlGaInP-Schicht m1981.

Für weitere Untersuchungen müßten zuerst stark geordnete, bzw. ungeordnete AlGaInP-Schichten hergestellt werden, um eindeutige Ergebnisse zu erhalten.

6.4 Leistungsabhängige Messungen

Die leistungsabhängigen Photolumineszenzmessungen wurden durchgeführt, um das Verhalten der Emissionsenergie in Abhängigkeit von der Anregungsleistung zu untersuchen. Es ist bekannt, daß ungeordnete Schichten keine Veränderung der Emissionsenergie bei Variation der Anregungsleistung zeigen. In geordneten Halbleitern wird dagegen eine Verschiebung der Emission zu höheren Energien mit steigender Anregungsleistung beobachtet [Fou90].

In Tabelle 2 sind die GaInP- und AlGaInP-Schichten beschrieben, an denen die leistungsabhängigen Messungen durchgeführt wurden.

Die Anregungsleistung wurde zwischen 5 mW und 0,01 μ W um mehr als 6 Dekaden variiert. In Abb. 6.9 ist der Verlauf der Emissionsenergie bei einer Variation der Anregungsleistung für Schichten mit unterschiedlicher Depositionstemperatur dargestellt.

	Substrat	T_D [°C]	2K-PL-Emissionsenergie
GaInP			
m1839	2° in $[0\bar{1}1]$ -Richtung	650	1.85
m1975	2° in $[0\bar{1}1]$ -Richtung	680	1.87
m1973	2° in $[0\bar{1}1]$ -Richtung	700	1.88
m1969	2° in $[0\bar{1}1]$ -Richtung	740	1.92
m1828	2° in $[0\bar{1}1]$ -Richtung	760	1.90
m1881	6° in $[111]_A$ -Richtung	760	1.97
AlGaInP			
m1981	2° in $[0\bar{1}1]$ -Richtung	720	2.09
m1977	2° in $[0\bar{1}1]$ -Richtung	780	2.19

Tabelle 2: (Al)GaInP-Schichten, an denen leistungsabhängige Photolumineszenzmessungen durchgeführt wurden.

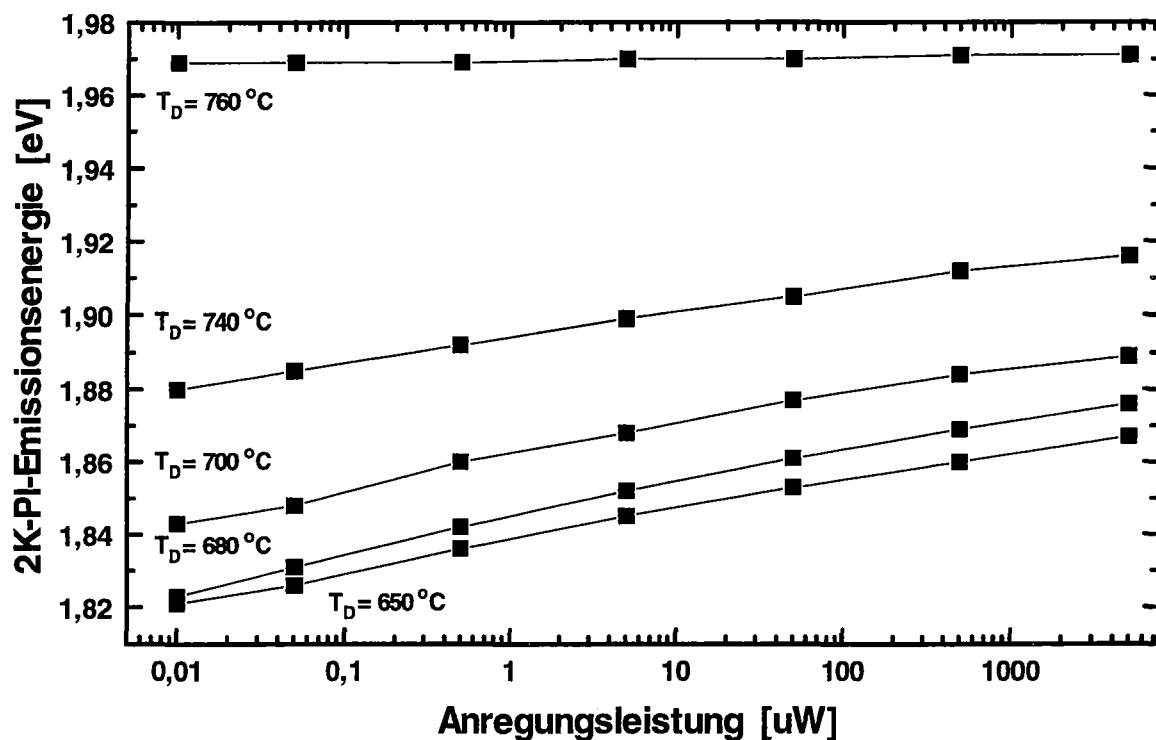


Abb. 6.9: Variation der Emissionsenergie mit der Anregungsleistung von GaInP-Schichten unterschiedlicher Depositionstemperatur

Die Schichten, die bei Temperaturen zwischen 650 °C und 740 °C deponiert wurden, zeigen eine deutliche Zunahme der Emissionsenergie mit der Anregungsleistung. Die Änderung der Emissionsenergie betrug bei allen Schichten ca. 10 meV pro Dekade Anregungsleistung. Die beobachteten Steigungen sind in Abb. 6.10 dargestellt.

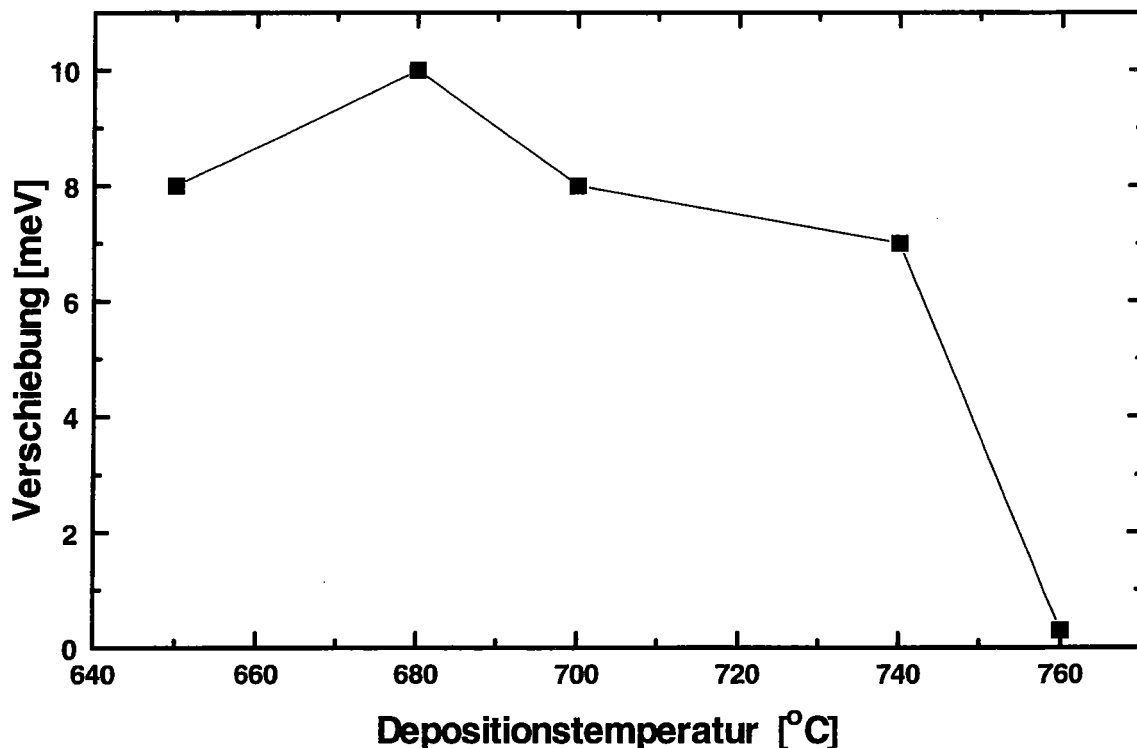


Abb. 6.10: Verschiebung der Emissionsenergie / Dekade Anregungsleistung für GaInP-Schichten verschiedener Depositionstemperatur

Die stärkste Verschiebung zeigt Schicht m1975 ($T_d = 680$ °C), also eine stark geordnete Probe. Zu höheren Depositionstemperaturen nimmt die Stärke der Verschiebung mit dem Ordnungsgrad ab. Die ungeordnete Probe m1881 ($T_d = 760$ °C) zeigt fast keine Variation der Emissionsenergie mit der Anregungsleistung mehr. Die Größenordnung der beobachteten Verschiebung ist konsistent mit in der Literatur beschriebenen Werten [Del90].

In Kapitel 6.2 wurde die Hypothese aufgestellt, daß die in teilweise geordneten Halbleitern beobachtete Aufspaltung der Emission auf Rekombination in Domänen unterschiedlichen Ordnungsgrads, bzw. in der ungeordneten Matrix zurückzuführen ist.

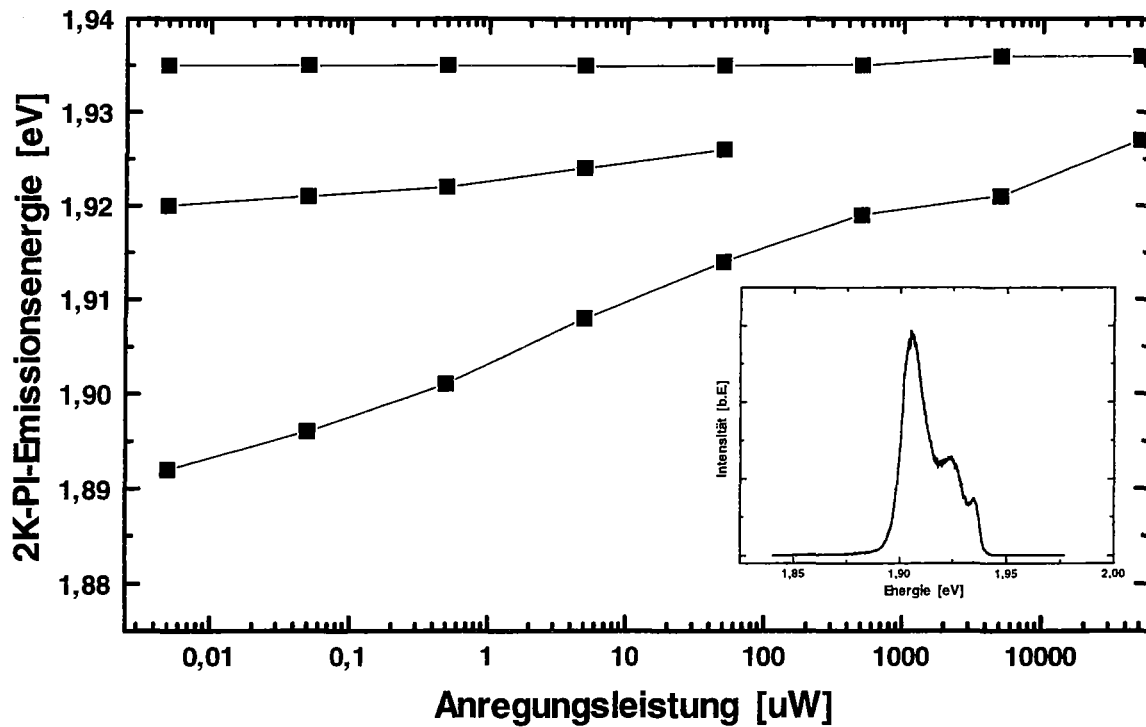


Abb 6.11: Verlauf der Emissionsenergie mit der Anregungsleistung für eine teilweise geordnete GaInP-Schicht

Das soll durch leistungsabhängige Messungen an Probe m1828 überprüft werden. Abb. 6.11 zeigt den Verlauf der Emissionsenergie mit der Anregungsleistung für die verschiedenen Emissionslinien. Die beiden niederenergetischen Emissionen weisen eine unterschiedlich starke Verschiebung mit steigender Anregungsleistung auf. Die niederenergetischste Linie zeigt eine Verschiebung von 5 meV pro Dekade Anregungsleistung, während die Emission mittlerer Energie nur mit 1,5 meV pro Dekade zu höheren Energien schiebt. Das weist darauf hin, daß diese Emissionen auf Rekombinationen in unterschiedlich stark geordneten Domänen zurückzuführen sind. Die höchstenergetische Emission zeigt keine erkennbare Veränderung der Energielage. Daher kann dieser Übergang mit der Rekombination in der ungeordneten Matrix in Zusammenhang gebracht werden.

Die Erhöhung der Emissionsenergie mit steigender Anregungsleistung ist mit der Domänenstruktur in geordneten Halbleitern und der damit verbundenen Lokalisation der Ladungsträger zu erklären (siehe Kapitel 3.1.3). In GaInP ist die Verschiebung der Photolumineszenzemissionen zu höheren Energien mit steigender Anregungsleistung ein Merkmal für geordnete Strukturen in den Schichten.

Die Ergebnisse der leistungsabhängigen Photolumineszenzmessungen an den AlGaInP-Schichten ist in Abb. 6.12 dargestellt.

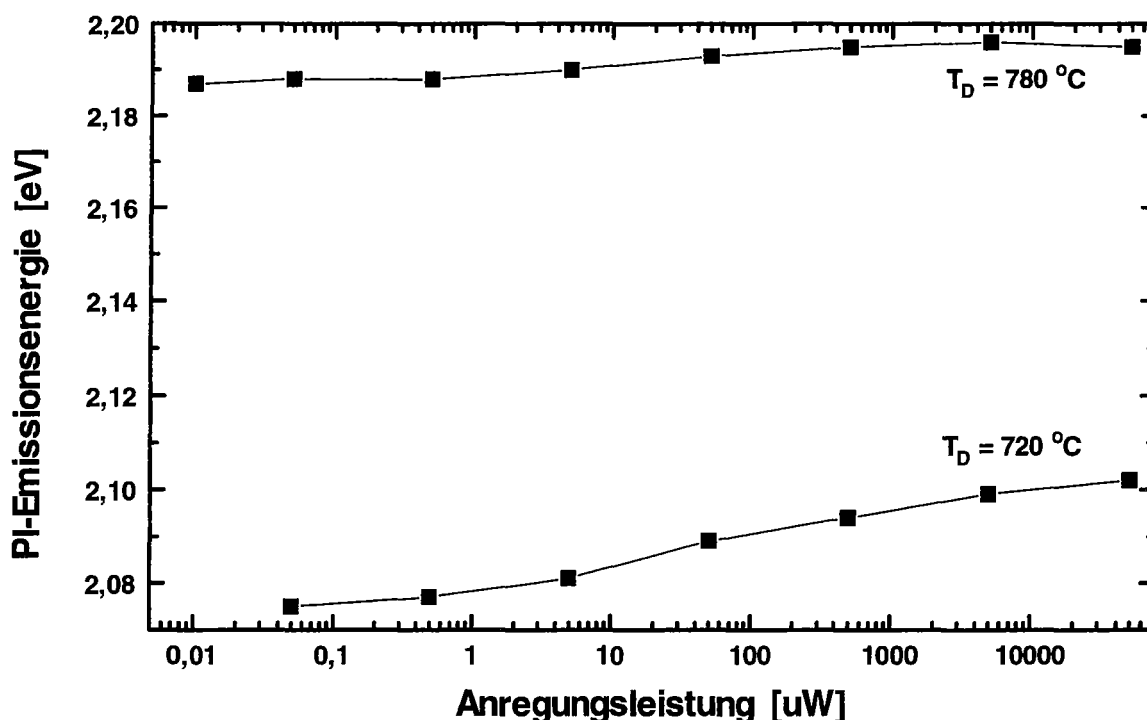


Abb. 6.12: Variation der Emissionsenergie mit der Anregungsleistung von AlGaInP-Schichten unterschiedlicher Depositionstemperatur.

Die AlGaInP-Schichten zeigen ein ähnliches Verhalten wie die GaInP-Proben. Die Emission von Schicht m1977 ($T_D = 780^\circ\text{C}$) schiebt nur um ca. 2 meV pro Dekade Anregungsleistung zu höheren Energien, was für den geringen Ordnungsgrad der Probe spricht. Die bei 720°C deponierte Schicht m1981 zeigt eine Energieverschiebung von ca. 5 meV pro Dekade Anregungsleistung, was auf einen höheren Ordnungsgrad in dieser Schicht hinweist.

In AlGaInP scheinen leistungsabhängige Photolumineszenzmessungen mit der Depositionstemperatur und damit mit dem Ordnungsgrades korreliert zu sein. Trotzdem sollten weitere Untersuchungen an stark geordneten, bzw. ungeordneten Schichten durchgeführt werden, um die oben beobachteten Tendenzen zu bestätigen.

Abschließend lässt sich sagen, daß die Größenordnung der in GaInP beobachteten Effekte mit den in der Literatur beschriebenen Messungen an mit Wasserstoff als Trägergas deponierten Schichten übereinstimmen. Daher konnte kein Ein-

fluß des Trägergases auf die Ausbildung der geordneten Strukturen festgestellt werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Die Deposition von HBLEDs im Materialsystem GaInP/AlGaInP wird in der MOVPE unter Stickstoff als Trägergas angestrebt. Deshalb wurden in dieser Arbeit Photolumineszenzmessungen an GaInP- und AlGaInP-Schichten zur Charakterisierung ihrer optischen Eigenschaften durchgeführt.

Mit Hilfe von 2 K- PL-Messungen wurde die Optimierung der Wachstumparameter unterstützt und folgende Parameterfenster bestimmt:

- GaInP:
 - Depositionstemperatur: 720 °C ~ 780 °C
 - V/III-Verhältnis: 100 ~ 350
- AlGaInP:
 - Depositionstemperatur: 740 °C ~ 780 °C
 - V/III-Verhältnis: 50 ~ 300

Mit 300 K-Photolumineszenzmappings wurde gezeigt, daß mit Stickstoff als Trägergas GaInP- und AlGaInP-Schichten ausgezeichneter Emissionswellenlängenhomogenität deponiert werden können. Es wurden Standardabweichungen der Emissionswellenlänge von 0.26 nm, bzw. 0.23 nm über einen 2-Zoll-Wafer erzielt. Damit wurden die Vorgaben der Industrie von $\Delta\lambda \leq 1\text{nm}$ weit unterboten.

Solche Werte wurden in dieser Reaktorgeometrie unter Wasserstoff als Trägergas noch nicht erreicht. Dort liegen die Standardabweichungen im Bereich von 2 nm - 3nm [Sch96].

Im nächsten Schritt wurden $(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/(\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ -Quanten-töpfe als Bestandteil einer HBLED-Struktur mit Stickstoff als Trägergas deponiert und mit Photolumineszenzmessungen charakterisiert. Die Ergebnisse bilden einen guten Ausgangspunkt für eine weitere Optimierung der Wachstumsparameter im Hinblick auf Intensität, Halbwertsbreite und Energielage der Emission.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Korrelation zwischen dem Auftreten von Photolumineszenzanomalien („*inverted S-shape*“ bei temperaturabhängigen und Verschiebung der Emissionsenergie mit steigender Anregungsleistung bei leistungsabhängigen Photolumineszenzmessungen) und geordneten Strukturen in GaInP und AlGaInP untersucht.

Für GaInP konnte gezeigt werden, daß ein Zusammenhang zwischen Ordnungsgrad und dem anomalen Verhalten bei temperatur- und leistungsabhängigen Photolumineszenzmessungen besteht. Da die Größenordnung der beobachteten Effekte mit den Werten aus der Literatur übereinstimmt, konnte kein Einfluß des Trägergases auf die Ausbildung von geordneten Strukturen nachgewiesen werden.

Für AlGaInP konnte keine Korrelation zwischen „*inverted S-shape*“-Anomalie und der Depositionstemperatur der Schichten festgestellt werden. Insbesondere zeigte der Verlauf der Bandlückenenergie zwischen 2 K und 50 K einen starken Abfall, der in der Literatur nicht erwähnt wird.

Es lassen sich jedoch Tendenzen für einen Zusammenhang zwischen Depositionstemperatur und der Erhöhung der Emissionsenergie mit steigender Anregungsleistung erkennen.

7.2 Ausblick

Nachdem GaInP- und AlGaInP-Volumenmaterial in ausgezeichneter Kristallinität und Homogenität mit Stickstoff als Trägergas in der MOVPE deponiert werden kann, sollen jetzt im Materialsystem GaInP/AlGaInP 590 nm-HBLEDs hergestellt werden. Dazu muß zunächst die n- bzw. p-Dotierung mit Si_2H_6 bzw. Cp_2Mg untersucht werden.

Die Deposition der AlGaInP-Quantentopfstrukturen, die einen wesentlichen Bestandteil der LED bilden, muß durch Variation der Depositionstemperatur und des V/III-Verhältnisses im Hinblick auf die optischen Eigenschaften des Materials optimiert werden.

Weiterhin muß die Ausbildung von Ordnungseffekten in AlGaInP verstärkt untersucht werden. Dazu müssen AlGaInP-Schichten im Hinblick auf die Erzeugung geordneter Strukturen deponiert und der Ordnungsgrad mit geeigneten Charakterisierungsmethoden bestimmt werden (z.B. TEM).

Mit Hilfe von Photolumineszenzmessungen können dann eindeutigere Aussagen über den Zusammenhang zwischen Photolumineszenzanomalien und dem Ordnungsgrad der Schichten erhalten werden.

Literaturverzeichnis :

- [Are93] D.J. Arent, M. Bode, K.A. Bertness, S.R. Kurtz, J.M. Olson, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) p. 1806
- [Ber88] J.E. Bernard, S.-H. Wie, D.M. Wood, A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) p. 311
- [Ber91] J. E. Bernard, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B* Vol **44** (20) p.11178-95, 1991
- [Cal74] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State* (Academic Press) 1974
- [Che90] G.S. Chen, T.Y. Wang, G.B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* **56** (15), 9. April 1990
- [Chr92] J.R. Christen, *Festkörperphysik* (R. Oldenburg Verlag 1992)
- [Dea82] P.J. Dean, in *Progress in Crystal Growth Characterization*, Band 5, 1. Auflage, 1982
- [Del90] M.C. DeLong, P.C. Taylor, J.M. Olson, *Appl. Phys. Lett.* **57** (6), 6. August 1990
- [Din75] R. Dingle, in *Festkörperprobleme, Advances in Solid States Physics*, Vol. XV (Vieweg Braunschweig, 1975) p. 21
- [Dri93] F.J.A.M. Driessen, G.J. Bauhuis, S.M. Olsthoorn, and L.J. Giling, *GaAs and Related Compounds* , 1993
- [Fit87] E.A.Fitzgerald, *Mat. Sci. Rep.* **7** (1991) p. 87
- [Fol95] D.M. Follstaedt, R.P. Schneider, E.D. Jones, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) p. 3077
- [Fou90] J.E. Fourquet, V. Robbins, J. Rosner, O. Blum, *Appl. Phys. Lett.* **57** (15), 8. Oktober 1990
- [Fra94] L. Francesio, P. Franzosi, M. Caldironi, L.Vitali, M. Dellagiovanna, A. Di Paola, F. Vidimari, S. Pellegrino, *Material Science and Engineering* B28 (1994) p. 219-23
- [Gal87] M. Gal, J.M. Viner, P.C. Taylor, J.S. Yuan, and G.B. Stringfellow, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 504 (1987)

-
- [Ger66] M. Gershonzon, in *Semiconductors and Semimetals*, R.K. Willardson, A.C. Beer eds., Vol 2 p. 316 Academic Press, New York, 1966
- [Ger89] Ch. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel, *Physik* (Springer-Verlag, 16. Auflage, 1989)
- [Gil86] L.J. Giling, J. van der Veen, in *Advanced Crystal Growth* (Prentice Hall International (UK) Ltd., 1986)
- [Gom86] A. Gomyo, K. Kobayashi, S. Kawata, I. Hino und T. Suzuki, *J. Crystal Growth* **77**, 367 (1986)
- [Gom87] A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayashi, S. Kawata, I. Hino, T. Yuasa, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1987) p. 1603
- [Hol93] M. Hollfelder, Diplomarbeit, RWTH Aachen, Forschungszentrum Jülich (ISI), 1993
- [Hon96] S.-J. Hon, Diplomarbeit, RWTH Aachen, Forschungszentrum Jülich (ISI), 1996
- [Hop60] J.J. Hopfield, *J. Phys. & Chem. Solids* **15** (1960) p. 97
- [Hor93] G.S. Horner, A. Mascarenhas, R.G. Alonso, S. Froyen, K.A. Bertness, and J.M. Olson, *Phys. Rev. B*, Vol. **49** (3), p.1727-31
- [Iba93] Ibach, Lüth, *Festkörperphysik* (Springerverlag 1993)
- [Ihm79] J. Ihm, A. Zunger, M.L. Cohen, *J. Phys. C* **12** (1979) p. 4409
- [Kon89] M. Kondow, S. Minagawa, Y. Inoue, T. Nishino, and Y. Hamakawa, *Appl. Phys. Lett.* **54** (18), 1. Mai 1989
- [Kri91] M.P.C.M. Krijn, *Semicond. Sci. Techn.* **6** (1991) p. 27-31
- [Kua85] T. S. Kuan, T.F. Kuech, W.I. Wang, E.L. Wilkie, *Phys. Rev. Letters* **85** (1985) p.201
- [Kua87] T.S. Kuan, W.I. Wang, E.L. Wilkie, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) p. 51
- [Kue86] T.F. Kuech, D.J. Welford, E. Veuhoff, V. Deline, P.M. Mooney, R. Potemski, J. Bradley, *J Appl. Phys.* **62** (2), 15. Juli 1987
- [Kur89] T. Kurimoto, N. Hamada, *Phys. Rev. B* **40** (1989) p. 3889
- [Liu95] Q. Liu, Dissertation, Universität Duisburg, 1995
- [Lu92] S.S. Lu und C.C. Huang, *IEEE Elec. Dev. Lett.* **13** (4), (1992) p. 214

-
- [Man68] H.M. Manasiviti, W.I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* **12** (1968) p. 156
- [Mos94] M. Moser, Dissertation, Universität Stuttgart, 1994
- [Nak86] H. Nakayama, H. Fujita, in Proc. 12th Intern. Symp. on GaAs and Related Compounds, Karuizawa, 1985, Inst. Phys. Conf. Ser. 79, Ed. M. Fujimoto (Inst. Phys. London-Bristol 1986), p.289
- [Nel76] R.J. Nelson, N. Holonyak, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 629 (1976)
- [Nor87] A.G. Norrman, R.E. Mallard, I.J. Murgatroyd, G.R. Booker, A.H. Moore, M.D. Scott, in *Microcopy of Semiconducting Materials 1987*, Inst. Phys. Conf. Ser. 87, Ed. A.G. Cullis (Inst. Phys. London-Bristol, 1987), p. 77
- [Ols89] J.M. Olson, R.K. Ahrenkiel, D.J. Dunlavy, Brian Keyes, A.E. Kibbler, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) p. 1208
- [Ols90] J.M. Olson, S.R. Kurtz, A.E. Kibbler, P. Faine, *Appl. Phys. Lett.* **56** (7), 12. Februar 1990
- [Oso92] R. Osório, J.E. Bernard, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **45** (1992) p. 1173
- [Oso92a] R. Osório, J.E. Bernard, S. Froyen, A. Zunger, *J. Vac. Sci. & Techn. B* **10** (1992) p. 1683
- [Per93] S. Perkowitz, *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman and Photoluminescence Spectroscopy* (Academic Press, 1993)
- [Pra94] M. Prasad, O.E. Martinez, C.S. Menoni, J.J. Rocca, J.L.A. Chilla, M.J. Hafich, G.Y. Robinson, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 23, No. 3, 1994
- [Sch84] E.F. Schubert, E.O. Göbel, Y. Horikoshi, K. Ploog, H.J. Queisser, *Phys. Rev. B*, Vol. 20 No. 2, 15. Juli 1984
- [Sch96] D. Schmitz, Fa. AIXTRON, persönliche Gespräche
- [Sha88] M.A. Shahid, S. Mahajan, *Phys. Rev. Lett.* **B38** (1988) p. 1344
- [Sin94] J. Singh, *Semiconductor Devices* (Mac Graw-Hill, 1994)
- [Str89a] G.B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase-Epitaxy* (Academic Press Inc., 1989)
- [Str89b] G.B. Stringfellow, *J. Crystal Growth* **98** (1989) p.108-117

-
- [Su94] L.C. Su, I.H. Ho, and G.B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.* **75** (10) 15. Mai 1994
- [Suz88] T. Suzuki, A. Gomyo, S. Iijima, K. Kobayashi, S. Kawata, I. Hino, T. Yuasa, *Jap. J. Appl. Phys.* Vol. 27, No. 11 (1988) 2098-2106
- [Tho95] R.A.J. Thomeer, F.A.J.M. Driessen, and L.J. Giling, *Appl. Phys. Lett.* **66** (15), 10. April 1995
- [Tin64] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics* (Mac Graw-Hill) 1964
- [Ung94] Ch.Ungermanns, Diplomarbeit, RWTH Aachen, Forschungszentrum Jülich (ISI), 1994
- [Var67] Y.P. Varshni, *Physica* **34** (1967) p. 149
- [Wei89] S.-H. Wei, A.Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **56** (7), 12. Februar 1990
- [Wil72] E.W. Williams, H.B. Bebb, in *Semiconductors and Semimetals*, R.K. Willardson, A.C. Beer eds., (Academic Press 1972)
- [Zun94] A. Zunger, S. Mahajan, in *Handbook on Semiconductors*, T.S. Moss, S. Mahajan eds (North Holland 1994)

Danksagung

Diese Diplomarbeit wurde am Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich angefertigt. Zum Schluß möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während dieser Diplomarbeit unterstützt haben:

Herrn Prof. Dr. H. Lüth, der diese Arbeit vergeben hat,

Herrn Prof. Dr. D. Schmid, der so freundlich war, die Betreuung von Seiten der Universität Düsseldorf zu übernehmen,

Frau Dr. H. Hardtdegen für die Betreuung dieser Arbeit,

Herrn Dipl. Phys. M. Hollfelder für die ständige Bereitschaft, bei allen Schwierigkeiten zu helfen,

Herrn K. Wirtz für die technische Unterstützung und die gute Zusammenarbeit,

Herrn Dr. G. Crecelius, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand, wenn es Probleme mit dem Kryostaten gab,

Herrn Dipl. Phys. S.-J. Hon, Herrn Dipl. Phys. Ch. Ungermanns, Frau Dr. M. von der Ahe und Herrn T. Korst für die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit,

sowie allen am Institut, die jederzeit bereit waren, mir bei Fragen und Problemen beizustehen.

Jül-3271
August 1996
ISSN 0944-2952