

Kontrolle von Spannungsrelaxation und Defektbildung in metamorphen III-V Halbleiterheterostrukturen für hocheffiziente Solarzellen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

der Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Jan Schöne

Kiel
2009

1. Gutachter: Professor W. Jäger

2. Gutachter: Professor H. Föll

Datum der mündlichen Prüfung: 21.07.2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Konzept der Mehrfachsolarzelle	4
2.1	Die GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzelle	4
2.1.1	Wirkungsgradpotential	4
2.1.2	Tripelsolarzellenstruktur	8
2.2	III-V Solarzellen auf Silicium	10
2.2.1	Silicium als alternatives Substratmaterial	10
2.2.2	III-V Epitaxie auf Silicium	11
2.2.3	Waferbonden und Schichttransfer	12
3	Heteroepitaxie von III-V Halbleiterschichtsystemen für Mehrfachsolarzellen - Grundlagen	15
3.1	Defekte in Halbleitern	15
3.1.1	Versetzungen	15
3.1.2	Stapelfehler und Mikrozwillinge	26
3.1.3	Mikrorisse	29
3.1.4	Spannungsrelaxation in komplexen Schichtsystemen	33
4	Experimentelle Methoden	36
4.1	Grundlagen zur Schichtdeposition	36
4.1.1	Metallorganische Gasphasenepitaxie	37
4.2	Methoden zur Schichtcharakterisierung	38
4.2.1	„Reciprocal Space Mapping“ mittels hochauflösender Röntgenbeugung	39
4.2.2	„In-situ“-Krümmungsmessung	41
4.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie	42
5	Neue Pufferkonzepte für die GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzelle	45
5.1	Voruntersuchungen: Pufferkonzepte für komplexe III-V Halbleiterheterostrukturen	45
5.1.1	Konstante Pufferstrukturen	45
5.1.2	Pufferstrukturen mit linearem Gradienten	50
5.1.3	Pufferstrukturen mit gestuftem Gradienten	51
5.2	Mikrostrukturanalyse der Pufferschichtsysteme	52
5.2.1	Restspannungsanalyse für metamorphe Pufferschichtsysteme	53
5.2.2	Krümmungsanalyse für metamorphe Pufferschichtsysteme	65
6	„Defect Engineering“ mit N-legierten GaAs- und GaInAs-Zwischenschichten	80

6.1	Entwicklung einer N-legierten Zwischenschicht zum Abblocken von Versetzungen („Blockerschicht“)	80
6.1.1	Schritt 1: Ermittlung der Stickstoffschwellkonzentration	80
6.1.2	Schritt 2: Herstellung einer tensil verspannten Referenzstruktur	85
6.1.3	Schritt 3: Demonstration des „Versetzungsblockens“	87
6.2	„Blockerschichten“ für die metamorphe Tripelsolarzelle	89
6.2.1	Konstante Pufferstrukturen	90
6.2.2	Pufferstrukturen mit gestuftem Indiumgradienten	91
7	Auswirkung von verschiedenen Defekttypen auf die Solarzellencharakteristik	94
7.1	Pyramidenstrukturen und Schlitzdefekte	94
7.1.1	Gitterangepasste Tripelsolarzelle auf Germanium	95
7.1.2	Metamorphe Tripelsolarzelle auf Germanium	99
7.2	Stapelfehler	101
7.2.1	Metamorphe Tripelsolarzelle 1 (Tripelzelle1)	102
7.2.2	Tunneldiodenteststruktur 1 (TD-Test1)	104
7.2.3	Tunneldiodenteststruktur 2 (TD-Test2)	106
7.2.4	Metamorphe Tripelsolarzelle 3 (Tripelzelle3)	108
8	III-V Solarzellen auf Silicium: Aspekte, Konzepte und Voruntersuchungen	113
8.1	GaAs Solarzelle auf Si	113
8.1.1	Materialaspekte und Entwicklungsansatz	113
8.1.2	Solarzellencharakteristik	117
8.1.3	Optimierungsansatz für die III-V Epitaxie auf Silicium	119
8.1.4	Anwendung des Waferbondens ohne isolierende Schichten	121
9	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	125
10	Literatur	127
11	Veröffentlichungen	134
12	Abkürzungsverzeichnis	138
13	Danksagung	143

1 Einleitung

Der Ausbau und die Entwicklung der Photovoltaik erlebten in Deutschland in den letzten Jahren einen Aufschwung, wie er kaum für möglich gehalten wurde. Mit einem durchschnittlichen jährlichen Wachstum der installierten Photovoltaikleistung von mehr als 30 % wuchs die Photovoltaikindustrie deutlich schneller als die meisten anderen Industriezweige.

Fundament dieses starken Aufschwungs waren und sind indirekte Subventionen, die über den deutschen Stromkunden finanziert werden und staatlich durch das „Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien“ (Erneuerbare-Energien-Gesetz – EEG) [1] geregelt werden. Dieses Gesetz legt einen Vergütungssatz für den in Deutschland in das öffentliche Stromnetz eingespeisten regenerativen Strom fest. Der Stromkunde hat hierbei die Möglichkeit durch den Erwerb einer Photovoltaikanlage oder von Anteilen einer solchen an diesen Subventionen teil zu haben. Das EEG hat zu intensiven Investitionen in deutsche Photovoltaikprojekte und in eine nachhaltige und zukunftsweisende Industrie geführt und bereits zehntausende neuer Arbeitsplätze geschaffen. Das Modell des EEG hat sich als weltweiter Exportschlager entwickelt und wurde bis heute in ähnlicher Form in vielen Ländern verabschiedet [2].

EEG-Kritiker [3] bemängeln besonders eine vermeintlich zu hohe Einspeisevergütung und eine zu geringe Degression, die zu einem künstlichen Aufblähen der deutschen und der weltweiten Solarindustrie mit Deutschland als wichtigstem Absatzmarkt führe. Mit der Novellierung des EEGs vom 25.10.2008 wurde versucht, diesem vermeintlichen Risiko entgegen zu wirken. Ausgehend von einem Vergütungssatz für Freiflächenanlagen von 31.94 Cent/kWh für das Jahr 2009 beträgt die Degression 10 % für das Jahr 2010 und 9 % ab dem Jahr 2011. Bei Über- oder Unterschreitung eines festgelegten Leistungszuwachses erhöhen oder verringern sich die Degressionssätze um jeweils 1 %. Zieht man zum Vergleich die tagesaktuellen Preise für die kWh Strom an der Leipziger Strombörse (European Energy Exchange EEX) heran, schwanken diese zwischen Werten von etwa 2 bis 3 Cent/kWh zur Nachtzeit und etwa 18 bis 20 Cent/kWh zur Hauptlastzeit am Tag. Legt man die in der EEG-Novellierung angepeilte Degression zugrunde, würde die Einspeisevergütung die Strompreise zur Hauptlastzeit bereits in wenigen Jahren unterschreiten (Netzparität, *grid parity*). Eine Preissteigerung für konventionellen Strom und/oder ein Anstieg der Preise für Erdöl und Erdgas, wie es in den letzten Jahren beobachtet wurde, verkürzen diesen Prozess.

Ein aussichtsreiches Konzept für die Reduzierung der Modulpreise ist die Nutzung konzentrierender Systeme (*concentrator photovoltaics*, CPV). Hierbei wird die aktive Solarzellenfläche durch den Einsatz einer kostengünstigen Optik reduziert. Die am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE in Freiburg entwickelten und von der Firma Concentrix Solar GmbH vermarkteten FLATCON[®]-Module verwenden hocheffiziente Mehrfachsolarzellen¹ auf der Basis von III-V Verbindungshalbleitern und Fresnel-Linsensysteme auf Silikonbasis [4]. Für das Jahr 2010 werden in sonnenreichen Regionen wie Südspanien, Arizona oder Nordafrika Stromgestehungskosten von weniger als 20 Cent/kWh für eine 20 MW FLATCON[®]-Produktionslinie erwartet [5]. Eine Reduktion der Stromgestehungskosten kann

¹ Solarzelle, die aus mehreren übereinander gestapelten Solarzellen aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien mit unterschiedlicher Bandlücke besteht. Jede der Teilzellen absorbiert einen spezifischen Teil des Sonnenlichts.

hierbei sowohl durch die Steigerung des Zell- bzw. des Modulwirkungsgrads als auch durch die Verringerung der Fertigungskosten realisiert werden.

Abbildung 1-1 zeigt ein derartiges FLATCON[®]-Konzentratorsystem. Fresnellinsen konzentrieren das direkte Sonnenlicht auf sehr kleine Mehrfachsolarzellen (Konzentrationsfaktor ~ 500). Mehrere dieser Solarzellen werden dann in einem Modul angeordnet und elektrisch miteinander verschaltet. Mit Hilfe einer zweiachsigen Nachführeinheit (Tracker) werden die Module über den Tagesverlauf der Sonne nachgeführt. Die Konzentratortechnologie setzt nur die Direktstrahlung des Sonnenlichts um, d. h. Licht, welches direkt von der Sonne strahlt (Öffnungswinkel 0.25°, d. h. quasiparalleles Sonnenlicht). Dies macht den Einsatz besonders in sonnenreichen Gegenden ökonomisch sinnvoll.

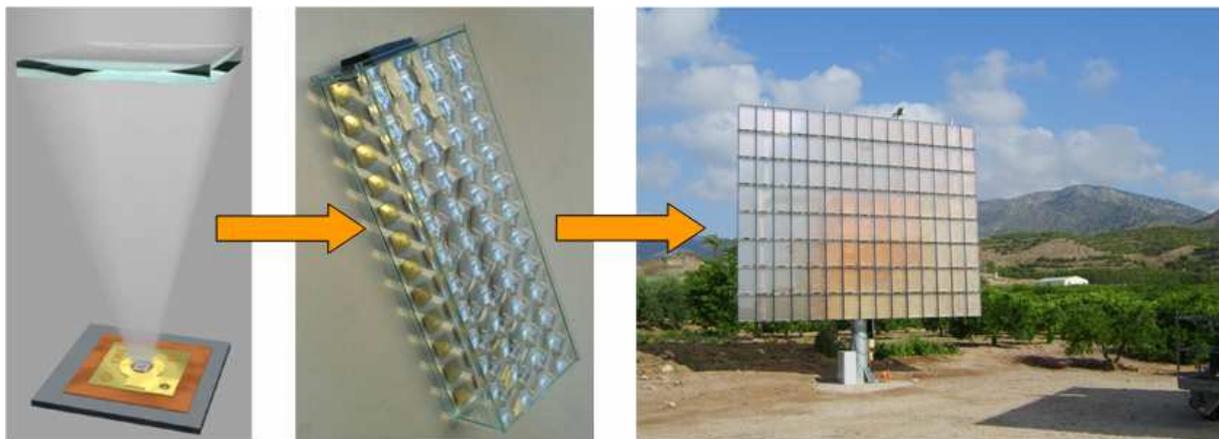


Abbildung 1-1: FLATCON[®]-Konzentratorstechnologie. Fresnellinsen konzentrieren paralleles Sonnenlicht etwa um einen Faktor 500 auf die sehr kleinen III-V Mehrfachsolarzellen. Die Module werden der Sonne nachgeführt (Quelle: Concentrix Solar).

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung von III-V Mehrfachsolarzellen mit drei pn-Übergängen. Diese Tripelsolarzellen (vergleiche Kapitel 2.1) bestehen aus einer GaInP-Oberzelle, einer GaInAs-Mittelzelle und einer Germanium-Unterzelle und erzielen mittlerweile Rekordwirkungsgrade von mehr als 40 % unter konzentriertem Licht [6, 7]. Bei derartigen III-V Hocheffizienz solarzellen sind die Anforderungen an die Materialqualität außerordentlich hoch. Insbesondere bei der metamorphen Tripelsolarzelle, bei der Verbindungshalbleiter mit unterschiedlichen Atomabständen aufeinander abgeschieden werden, treten Kristalldefekte auf, die die Leistungsfähigkeit der Solarzelle sehr stark beeinträchtigen können. Durch Anwendung geeigneter Wachstumskonzepte können die Bildung der Kristalldefekte manipuliert und deren Einfluss auf die Effizienz einer Solarzelle minimiert werden. Die konventionelle sowie die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM und HRTEM) und die hochauflösende Röntgenbeugung (HRXRD) (vergleiche Kapitel 4.2) haben sich als erfolgreich erwiesen, die Bildung von Defekten und die Schichtspannungen zu untersuchen und haben entschieden zum Design hocheffizienter Mehrfachsolarzellen beigetragen.

Schwerpunkt dieser Untersuchungen war die Entwicklung neuartiger MOVPE-Wachstumskonzepte für die Kontrolle von Kristalldefekten in metamorphen Tripelsolarzellen. Die Schichtstrukturen wurden am Fraunhofer ISE in der von Dr. Frank Dimroth und Dr. A. Bett geleiteten Arbeitsgruppe „III-V-Epitaxie und Solarzellen“ hergestellt und dort mittels HRXRD und weiterer prozessbegleitender Charakterisierungsmethoden untersucht. Die Mikro-

strukturuntersuchungen der Schichtsysteme wurden mittels der hochauflösenden Verfahren der TEM in der Arbeitsgruppe Mikrostrukturanalytik der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durchgeführt. Die Arbeit gliedert sich im Detail wie folgt:

- Die Arbeit gibt zunächst einen Überblick über die Theorie der Defektbildung und -wechselwirkung in (metamorphen) III-V Halbleiterschichtsystemen. Hierbei werden die Auswirkungen der Defektbildung auf den Abbau von Schichtspannungen dargestellt.
- Es werden verschiedene auf die Tripelsolarzellenstruktur angepasste Pufferkonzepte zur Kontrolle von Kristalldefekten vorgestellt. Insbesondere werden neue Möglichkeiten zur Manipulation der Spannungsrelaxation und der spannungsinduzierten Substratverbiegung präsentiert.
- Ein neuartiges Verfahren zur Vermeidung von Versetzungsbildung in den aktiven Schichten der metamorphen Tripelsolarzelle durch Blockieren von Versetzungen mittels N-legierter Zwischenschichten wird präsentiert. Hierbei wird die Anwendbarkeit N-legierter GaAs- und GaInAs-Zwischenschichten als „Blockerschichten“ für Versetzungen in metamorphen Mehrfachsolarzellen untersucht.
- Die mittels TEM und HRXRD durchgeführten Mikrostrukturuntersuchungen an der gitterangepassten und vorrangig an der metamorphen Tripelsolarzelle werden diskutiert. Es wird ein neuartiges Konzept zur gezielten Verringerung von Stapelfehlerdefekten in der GaInP-Oberzelle vorgestellt, welches maßgeblich zu einem deutlichen Anstieg des Solarzellenwirkungsgrades von 35.2 % auf einen Weltrekordwirkungsgrad von 41.1 % unter konzentriertem Licht beiträgt.
- Die Arbeit zeigt abschließend erste eigene Voruntersuchungen für die Entwicklung potentieller alternativer Substrate und neuartiger III-V Solarzellenkonzepte auf Silicium. Geringe Verfügbarkeit und hohe Preise von Germaniumsubstraten machen die Entwicklung solcher neuartiger, alternativer Konzepte notwendig.

2 Konzept der Mehrfachsolarzelle

Weltweit werden heute unterschiedlichste Ansätze verfolgt, Solarzellen mit unterschiedlichen Bandlückenenergien zu stapeln. Neben mechanisch gestapelten III-V Mehrfachsolarzellen [8] oder mikromorphen Silicium Tandemsolarzellen [9] existieren eine Reihe weiterer Konzepte [10]. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der monolithisch gestapelten GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzelle [7, 11, 12]. Im Folgenden wird dieser spezielle Solarzellentyp vorgestellt, das Potential in Hinblick auf den Solarzellenwirkungsgrad veranschaulicht und die Herausforderung bei der Materialwahl beschrieben. Hierbei wird auf die besonders beim metamorphen Schichtwachstum zu beobachtende Ausbildung von Kristalldefekten eingegangen.

Die monolithisch gestapelte III-V Mehrfachsolarzelle auf Germanium ist bis heute der erfolgreichste Ansatz zum Erreichen höchster Wirkungsgrade. Mit Germanium als Substratmaterial wird aber eines der seltensten Elemente der Erdkruste verwendet. Abhängig von den Entwicklungen auf dem Rohstoffmarkt gilt es als wahrscheinlich, dass es ab einer Jahres-solarzellenproduktion im Umfang einiger Gigawatt Leistung (~20 GW bei 500facher Lichtkonzentration) vorteilhaft ist, alternative Substratmaterialien zu verwenden. Der zweite Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich daher mit dem Potential von Silicium als ein alternatives Substratmaterial und beschreibt die Problematik der Defektbildung beim III-V Schichtwachstum auf Silicium.

2.1 Die GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzelle

Am Fraunhofer ISE liegt ein aktueller Arbeitsschwerpunkt auf der Entwicklung der monolithischen GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzelle. Hierbei werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Die gitterangepasste Tripelsolarzelle ermöglicht die Realisierung hoher Wirkungsgrade durch nahezu defektfreies Schichtwachstum und hohe Materialqualität. Der gitterfehlangepasste oder auch metamorphe Ansatz verfügt über ein noch höheres Wirkungsgradpotential durch eine optimierte Bandlückenkombination. Nachfolgend werden Prinzip, Wirkungsgradpotential und Struktur der beiden Ansätze dargestellt.

2.1.1 Wirkungsgradpotential

Das von Shockley und Queisser [13] vorausgesagte thermodynamische Limit für den Wirkungsgrad einer Solarzelle mit einem pn-Übergang beträgt etwa 33 %. Hierbei wird das Strahlungsgleichgewicht zwischen Solarzelle und Sonne angenommen. Der einzige berücksichtigte Verlustmechanismus ist die strahlende Rekombination (Rekombination von Elektron und Loch unter Emission eines Photons mit $E \geq E_g$). Verlustmechanismen wie z.B. Transmission, Dissipation (Thermalisierung), nichtstrahlende Rekombination an Kristalldefekten oder ohmsche und optische Verluste bleiben hier als nicht fundamental begrenzende Mechanismen unberücksichtigt. Abbildung 2-1 (links) zeigt den Einfluss der beiden dominierenden Verlustmechanismen auf die Energiekonversion einer Silicium-

Einfachsolarzelle (Solarzelle mit einem pn-Übergang). Bedingt durch die Transmission von Licht mit einer Energie kleiner als die Bandlückenenergie und durch Thermalisierungsverluste bei Licht mit einer Energie größer als die Bandlückenenergie ist eine weitere Erhöhung des Wirkungsgrads einer Einfachsolarzelle auf über 30 % nicht realistisch. Die aktuell höchsten Laborwirkungsgrade bei Solarzellen mit einem pn-Übergang werden von Solarzellen aus kristallinem Silicium (27.3 % bei 93facher Lichtkonzentration) und aus Galliumarsenid (27.8 % bei 216facher Lichtkonzentration) erzielt [10]. Durch Stapeln von Solarzellen aus III-V Halbleitern mit unterschiedlicher Bandlücke werden dagegen bereits Wirkungsgrade von über 40 % unter konzentriertem Licht erreicht. Stand der Technik ist eine Dreifachsolarzelle (Tripelsolarzelle) aus GaInP, GaInAs und Germanium [7, 10-12]. Abbildung 2-1 (rechts) verdeutlicht das Potential der Mehrfachsolarzellen am Beispiel der metamorphen $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}/\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}/\text{Ge}$ -Tripelsolarzelle. Durch Stapeln der drei Solarzellen können die o. g. Verlustmechanismen erheblich eingeschränkt werden. Der hochenergetische sowie der niederenergetische Teil des Sonnenspektrums wird mit dieser Technik deutlich effizienter genutzt als bei einer Einfachsolarzelle.

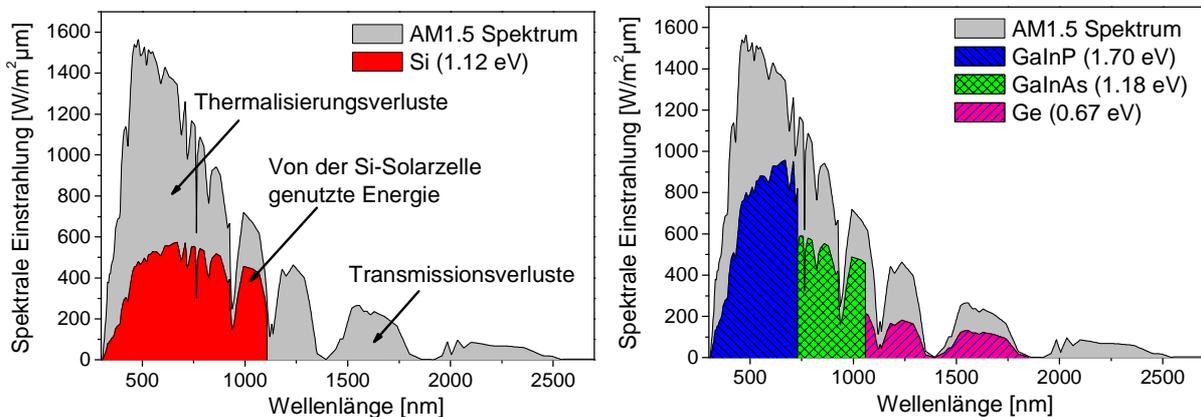


Abbildung 2-1: Darstellung der beiden wichtigsten Verlustmechanismen am Beispiel einer Silicium-Einfachsolarzelle und einer GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzelle. Die beiden Graphen zeigen das Sonnenspektrum und den jeweiligen Teil des Spektrums, der theoretisch in elektrischen Strom umgewandelt werden kann. Durch Stapeln von Solarzellen können Thermalisierungs- und Transmissionsverluste erheblich reduziert werden.

Eine weitere Erhöhung des theoretischen Wirkungsgrads wird durch die Konzentration des eingestrahlt Lichts erreicht. Bei ansteigender eingestrahelter Leistung P_{Licht} d. h. bei ansteigender Lichtkonzentration, steigt die Leerlaufspannung U_{OC} logarithmisch und der Kurzschlussstrom I_{SC} linear mit dem Konzentrationsfaktor an. Nimmt man an, dass der Füllfaktor FF bei steigender Lichtkonzentration konstant bleibt (das ist näherungsweise der Fall, er steigt sogar leicht an), wird aus

$$\eta = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot U_{OC}}{P_{\text{Licht}}} \quad 2-1$$

der logarithmische Anstieg des Wirkungsgrads ersichtlich. Abbildung 2-2 zeigt die von einer Solarzelle unter 1000facher Lichtkonzentration generierte Leistung in Abhängigkeit der Anzahl der pn-Übergänge. Durch Erhöhung der Anzahl der pn-Übergänge können die Transmissions- und Thermalisierungsverluste signifikant verringert werden. Eine

Tripelsolarzelle kann bei optimaler Bandlückenkombination bei 1000facher Lichtkonzentration theoretisch Wirkungsgrade von mehr als 60 % erreichen [14]. Aktuell erzielen die weltweit besten Tripelsolarzellen aus GaInP, GaInAs und Germanium einen Wirkungsgrad von 41.1 % bei 454facher Lichtkonzentration [6]. Wirkungsgrade von bis zu 50 % gelten mit einem derartigen Zellkonzept als realistisch.

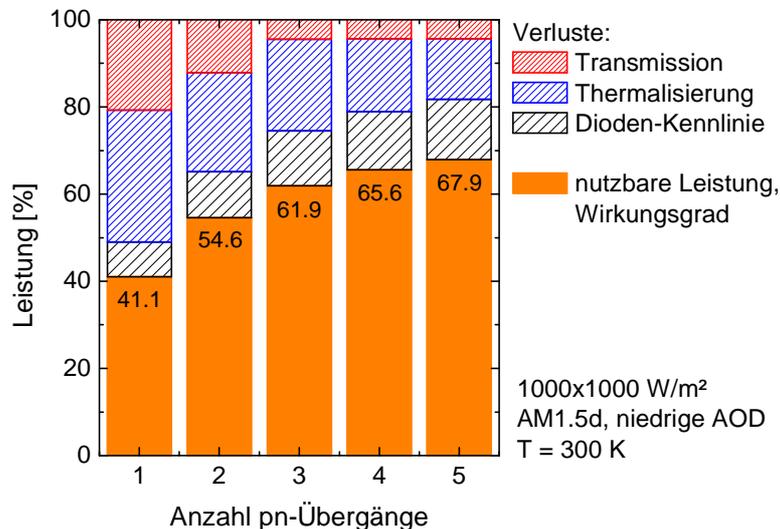


Abbildung 2-2: Theoretisches Wirkungsgradlimit einer Solarzelle in Abhängigkeit von der Anzahl der pn-Übergänge und optimale Bandlückenkombination. Transmissionsverluste und Thermalisierungsverluste verringern sich mit zunehmender Anzahl der pn-Übergänge. Die Kennlinienverluste (Füllfaktor) erhöhen sich dagegen leicht mit zunehmender Anzahl der pn-Übergänge [14].

Weltweit werden derzeit intensive Forschungsarbeiten durchgeführt, um den Wirkungsgrad der Tripelsolarzelle weiter zu erhöhen [7, 11, 12, 15, 16]. Am Fraunhofer ISE werden zurzeit zwei verschiedene Konzepte verfolgt – das der gitterangepassten und das der metamorphen (gitterfehlangepassten) Tripelsolarzelle. Beim gitterangepassten Ansatz werden $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ und $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$ und beim metamorphen Ansatz $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}$ und $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$ mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE, siehe Kapitel 4.1) auf einem aktiven Germaniumsubstrat (Germanium-Unterzelle) abgeschieden. Abbildung 2-3 veranschaulicht den fundamentalen Unterschied zwischen diesen beiden Konzepten. Beim gitterangepassten Ansatz haben die GaInP-Oberzelle und die GaInAs-Mittelzelle die gleiche Gitterkonstante wie die Germanium-Unterzelle und können somit nahezu defektfrei aufeinander abgeschieden werden. Beim metamorphen Ansatz sind Ober- und Mittelzelle gitterfehlangepasst zur Germanium-Unterzelle. Die Gitterfehlanpassung von etwa 1.1 % führt beim Schichtwachstum zur Bildung spannungsinduzierter Defekte und macht damit ein geeignetes Pufferkonzept erforderlich (siehe Kapitel 5.1 und 5.2).

Der Vorteil des metamorphen Tripelsolarzellenansatzes wird unmittelbar aus Abbildung 2-4 deutlich. Die Grafik zeigt das Ergebnis einer thermodynamischen Rechnung [14, 17]. Die Rechnung liefert das theoretische Wirkungsgradlimit einer Tripelsolarzelle (auf aktivem Germanium) in Abhängigkeit von der Bandlücke der Ober- und der Mittelzelle. Bei 500facher Lichtkonzentration liegt das theoretische Limit der gitterangepassten Solarzelle bei etwa 50 %. Ein Absenken der Bandlücke von Ober- und Mittelzelle durch die Zugabe von Indium führt zu einer Erhöhung dieses Limits. Demnach erreicht eine metamorphe Tripelsolarzelle

aus $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}$, $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$ und Germanium theoretisch Wirkungsgrade von über 60 %. Die Weiterentwicklung der metamorphen Tripelsolarzelle gilt zurzeit als eines der aussichtsreichsten Konzepte, um Wirkungsgrade im Bereich von 50 % zu ermöglichen. Um derartig hohe Wirkungsgrade erzielen zu können, ist es eine Grundvoraussetzung, die Generation von Kristalldefekten in den metamorphen Schichten zu verstehen und zu unterdrücken. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse und Untersuchungen haben hierzu einen Beitrag geleistet.

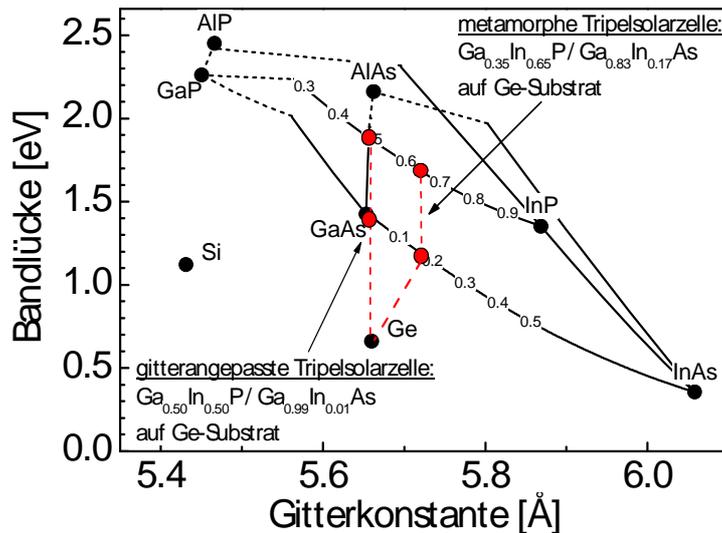


Abbildung 2-3: Bandlücke in Abhängigkeit der Gitterkonstante einiger ausgewählter III-V Halbleiter und Germanium und Silicium. Die Materialkombinationen der gitterangepassten und der metamorphen Tripelsolarzelle sind hervorgehoben. Die Gitterfehlpassung bei der metamorphen Materialkombination beträgt etwa 1.1 %.

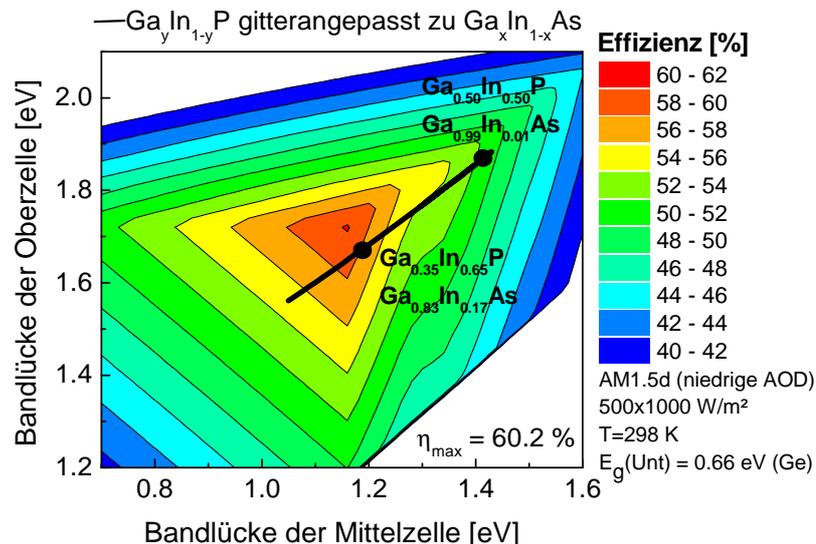


Abbildung 2-4: Grafische Darstellung einer thermodynamischen Simulation [14, 17]. Das theoretische Wirkungsgradlimit einer Tripelsolarzelle auf Germanium in Abhängigkeit der Bandlücke von Ober- und der Mittelzelle. Die Bandlückenkombinationen der gitterangepassten und der metamorphen Tripelsolarzelle sind hervorgehoben. Die schwarze Linie markiert Gitteranpassung zwischen Ober- und Mittelzelle.

2.1.2 Tripelsolarzellenstruktur

Im vorherigen Abschnitt wurden die einzelnen Teilzellen der Tripelsolarzelle (Oberzelle, Mittelzelle und Unterzelle) erwähnt. Eine komplette Tripelsolarzelle besteht aus etwa 30 Einzelschichten. In Abbildung 2-5 ist eine solche komplexe Struktur schematisch dargestellt. Neben den Teilzellen, bestehend aus Basis, intrinsischer (undotierter) Schicht und Emitter, spielen die beiden Tunnelioden und der Puffer einschließlich Anwachsschicht eine entscheidende Rolle. Weitere Elemente einer derartigen Solarzelle sind Barriere- und Fensterschichten sowie eine Deckschicht. Im folgenden Abschnitt wird die Funktionsweise der einzelnen Elemente einer solchen Mehrfachsolarzelle kurz dargestellt.

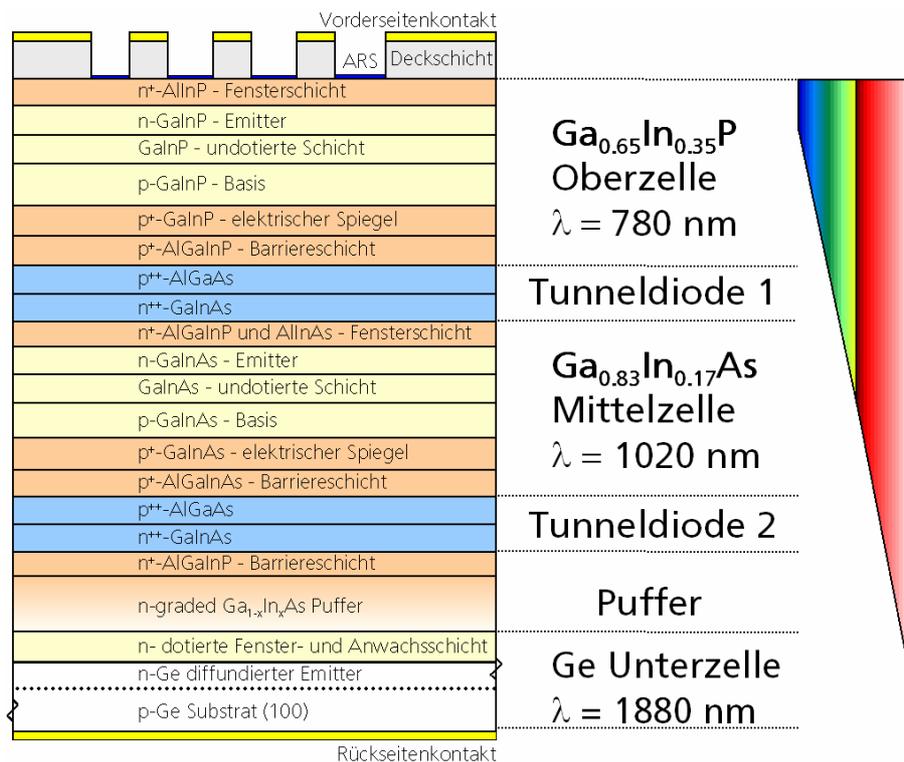


Abbildung 2-5: Schematischer Aufbau einer Tripelsolarzelle. Eine derartige Mehrfachsolarzelle besteht aus etwa 30 Einzelschichten. Die drei Teilzellen sind durch elektrisch leitende, optisch transparente Esaki-Tunnelioden [18] verbunden. Der Puffer ermöglicht das Abscheiden qualitativ hochwertiger Halbleiterschichten.

Oberzelle, Mittelzelle und Unterzelle

Die Tripelsolarzelle besteht aus drei übereinander gestapelten Teilzellen. Die drei Teilzellen absorbieren jeweils Licht mit einer Energie größer als die Bandlückenenergie des jeweiligen Materials (entspricht kleinerer Wellenlänge). Bei der metamorphen Tripelsolarzelle absorbiert die GalnP-Oberzelle Licht mit einer Wellenlänge unterhalb von etwa 780 nm und die GalnAs-Mittelzelle Licht mit einer Wellenlänge oberhalb von etwa 780 nm und unterhalb von etwa 1020 nm. Bei der gitterangepassten Tripelsolarzelle sind diese Werte wegen der größeren Bandlücken jeweils um etwa 100 bis 150 nm nach unten (d. h. zu höheren Energiebereichen) verschoben. Die Germanium-Unterzelle absorbiert bei beiden Zelltypen den infraroten Bereich des Spektrums bis 1880 nm Wellenlänge.

Die GaInP-Oberzelle und die GaInAs-Mittelzelle bestehen aus einer dicken p-dotierten Basis (Schichtdicke ~ 500 nm bis 2000 nm), einer undotierten Zwischenschicht und einem dünnen n-dotierten Emitter (Schichtdicke ~ 100 nm bis 200 nm). Der dünne Emitter absorbiert den höherenergetischen Bereich und die dickere Basis den bandkantennahen, niederenergetischen Bereich des Sonnenspektrums. Die undotierte Zwischenschicht sorgt für eine Verbreiterung der Raumladungszone und damit für eine effizientere Ladungsträgertrennung. Die Germanium-Unterzelle besteht aus einem mittels Phosphordiffusion aktivierten Germaniumsubstrat.

Puffer und Anwachsschicht

Die aktiven Solarzellenschichten werden auf qualitativ sehr hochwertigen polierten Germaniumsubstraten, sogenannten „epi-ready“-Substraten abgeschieden. Trotz der hohen Substratqualität sorgen Verunreinigungen im MOVPE-Reaktor und vorhandene Kristalldefekte für Inhomogenitäten in den Epitaxieschichten. Darüber hinaus lassen sich nicht alle Schichtsysteme problemlos auf Germanium abscheiden. Eine dünne Anwachsschicht aus einem geeigneten Material sorgt beim Übergang vom singulären Germanium zum binären GaAs zum einen für eine Verringerung der Versetzungsdichte in der Schicht und zum anderen für eine homogene, zweidimensionale Schichtabscheidung. Im Falle der GaInP-Anwachsschicht auf Germanium dient die Anwachsschicht gleichzeitig als Phosphorquelle für die Aktivierung der Germanium-Unterzelle mittels Phosphordiffusion und als Fenster-schicht (vergleiche nachfolgenden Abschnitt).

Der hier verwendete GaInAs-Puffer dient dann der weiteren Reduktion von Defekten und im Falle der metamorphen Tripelsolarzelle dem gezielten Anpassen der Substrat-Gitterkonstante an die Gitterkonstante der Solarzellenschichten (vergleiche Kapitel 5.1 und 5.2). Die Bildung von Kristalldefekten wie Versetzungen kann hierbei weitestgehend auf den Pufferbereich begrenzt werden.

Tunneldioden und Barrierschichten

Die einzelnen Teilzellen werden seriell verschaltet. Optisch transparente und elektrisch leitende Esaki-Tunneldioden [19] dienen hierbei als Interzellkontakt. Die Tunneldioden müssen sehr hohe Stromdichten von mehreren A/cm^2 leiten. Eine Tunneldiode besteht aus einem pn-Übergang mit sehr hoch dotierten ($> 10^{20} cm^{-2}$) entarteten Halbleitern. Die in den hier untersuchten Solarzellen verwendeten Tunneldioden bestehen aus p^{++} -GaInAs- und n^{++} -AlGa(In)As-Schichten ($^{++}$ bedeutet bis zur Entartung dotiert). Jeweils zwei Barrierschichten verringern die Diffusion der Dotierstoffe aus den Tunneldioden in die Solarzellenschichten.

Fensterschichten und elektrische Spiegel

Fensterschichten (*FSF*, *front surface field*) und elektrische Spiegel (*BSF*, *back surface field*) dienen als transparente elektrische Passivierungsschichten der oberen Solarzellenseite (FSF) bzw. als Rückseitenpassivierung (BSF) des unteren Solarzellenbereichs. Als Fenster dienen bei der hier untersuchten Struktur dünne, hoch dotierte n^+ -AlInP- (Oberzelle) und n^+ -AlInAs-Schichten (Mittelzelle) und als elektrische Rückseitenpiegel, dünne, hoch dotierte p^+ -GaInP- (Oberzelle) und p^+ -GaInAs-Schichten (Mittelzelle). Die Passivierungsschichten

weisen hohe Bandlückenenergien auf, um optische Verluste (Absorption) zu minimieren und um Potentialbarrieren für Elektronen bzw. Löcher zu erzeugen.

Deckschicht

Deckschichten sind hoch dotierte Schichten, die als Verbindungsschichten zwischen den Vorderseitenkontakten und dem Halbleitermaterial der Solarzelle dienen und dort einen ohmschen Kontakt erzeugen. Hierbei handelt es sich um hoch dotierte Ga(In)As-Schichten mit einer Dicke von etwa 100 nm bis 200 nm.

2.2 III-V Solarzellen auf Silicium

Die Verwendung von Germanium als Substratmaterial für die Tripelsolarzelle hat diverse Vorteile. Zum einen erlaubt die Gitteranpassung zu $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$ ein nahezu defektfreies Aufwachsen der gitterangepassten Solarzellenschichten und zum anderen sorgen gute Nukleationseigenschaften der III-V Halbleiter auf Germanium (störende Oxide lassen sich leicht desorbieren) und sehr ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten für homogene, rissfreie Oberflächen. Die geringe Verfügbarkeit von Germanium als eines der seltensten Elemente der Erdkruste und der relativ hohe Marktpreis begründen das Interesse an der Erforschung alternativer Substratmaterialien. Substratmaterialien wie GaAs oder InP bieten wegen ähnlicher Marktpreise keine wesentlichen Vorteile. Wegen geringerer Kosten und hoher Verfügbarkeit erscheint hier besonders die Verwendung von monokristallinen Siliciumsubstraten als sinnvoll. Nachfolgend werden die Vor- und Nachteile von Silicium als Substratmaterial von III-V Mehrfachsolarzellen erläutert.

2.2.1 Silicium als alternatives Substratmaterial

Die Vorteile von Silicium gegenüber Germanium als Substratmaterial für III-V Solarzellen liegen im Wesentlichen in der höheren Verfügbarkeit und den deutlich geringeren Kosten pro Wafer. In den letzten Jahren hat sich der Kostenvorteil für einen 4"-Siliciumwafer gegenüber einem vergleichbaren Germaniumsubstrat wegen der andauernden Siliciumknappheit etwas relativiert, liegt aber immer noch im Bereich von einem Faktor 3. Es ist davon auszugehen, dass die Marktpreise für Silicium in den folgenden Jahren aufgrund des Anstiegs der Produktionskapazitäten wieder zurückgehen werden [20].

Darüber hinaus bietet Silicium weitere nützliche Eigenschaften. Silicium besitzt z. B. eine höhere Bruchfestigkeit und eine höhere Kristallhärte als Germanium und GaAs [21]. Hierdurch ergeben sich Vorteile bei der Handhabung der Solarzellen. Die hohe thermische Leitfähigkeit von Silicium ermöglicht darüber hinaus einen effizienten Abtransport der in der Solarzelle generierten Wärme [21]. Das geringere Gewicht bietet insbesondere bei Weltraumanwendungen einen hohen Kostenvorteil gegenüber Solarzellen auf Germanium oder GaAs-Substraten. Ferner sind die jahrzehntelange Erfahrung in der Siliciumtechnologie und die Verfügbarkeit von 300 mm Siliciumwafern sehr vorteilhaft.

Für den Einsatz als aktives Substratmaterial bietet Silicium mit einer Bandlückenenergie von 1.12 eV nahezu optimale elektrische Eigenschaften. Abbildung 2-6 vergleicht die Ergebnisse der EtaOpt-Simulation [14] für eine $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$ -Solarzelle auf einem aktivem Germanium- bzw. Siliciumsubstrat. Bei Silicium als Substratmaterial ergeben sich bei

identischer Materialkombination der beiden oberen Zellen ein etwa 2-3 % höherer theoretischer Wirkungsgrad und damit ein weiterer Vorteil gegenüber Germanium.

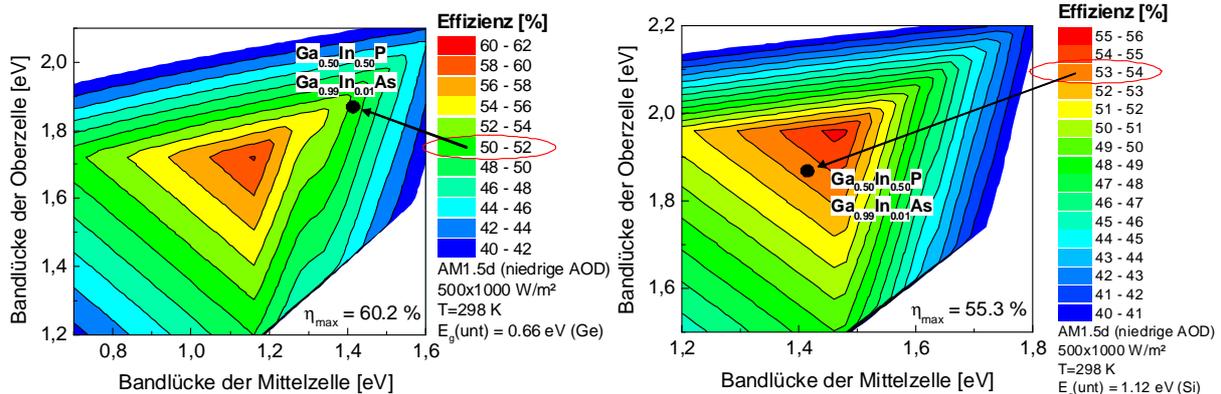


Abbildung 2-6: Vergleich der mittels EtaOpt [14] generierten Simulationsergebnisse für eine Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Si-Tripelsolarzelle (rechts) und für eine Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge-Tripelsolarzelle (links). Die Solarzelle auf aktivem Silicium besitzt ein etwas höheres Wirkungsgradlimit als eine Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As-Materialkombination auf aktivem Germanium.

2.2.2 III-V Epitaxie auf Silicium

Ga_{0.99}In_{0.01}As kann gitterangepasst auf Germanium abgeschieden werden. Beide Materialien besitzen dazu ähnliche thermische Eigenschaften, wodurch sich enorme Vorteile beim Abscheiden von III-V Solarzellen auf Germanium ergeben.

Dagegen ist die Gitterfehlpassung zwischen GaAs (bzw. Germanium) und Silicium mit etwa 4 % sehr hoch (Abbildung 2-7). Auch die hohe thermische Fehlanpassung von über 100 % ist hier zwingend zu berücksichtigen (thermische Ausdehnungskoeffizienten: α_{Si} = 2.6x10⁻⁶ °C⁻¹, α_{Ge} = 5.9x10⁻⁶ °C⁻¹, α_{GaAs} = 5.73x10⁻⁶ °C⁻¹). Diese prägnanten Materialunterschiede führen zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Epitaxie von III-V Halbleitern auf Silicium. Die starken kompressiven Schichtspannungen verursachen beim Schichtwachstum die intensive Ausbildung von Defekten und hohe Versetzungsdichten (vergleiche Kapitel 3.1.1). Neben unterschiedlicher thermischer Ausheilverfahren und der Integration verspannter Übergitter [22-27] kommen auch metamorphe Pufferstrukturen aus Si_{1-x}Ge_x oder GaP_{1-x}As_x zum Einsatz, um die Versetzungsdichten zu reduzieren [28, 29]. Darüber hinaus führt die hohe Gitterfehlpassung zu dreidimensionalem Schichtwachstum (Inselbildung) und damit zu inhomogenen Oberflächen. Durch den Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen kann eine derartige Inselbildung unterdrückt werden [22, 23, 30, 31].

Die thermische Fehlanpassung hat zur Folge, dass Germanium oder GaAs beim Abkühlprozess doppelt so schnell kontrahiert wie Silicium. Die daraus resultierende tensile Schichtspannung führt zu einem Aufreißen der aufgewachsenen Schicht (vergleiche Kapitel 3.1.3). Die entstandenen Mikrorisse relaxieren nur einen sehr kleinen Teil der Spannungen. Neben Problemen bei der Solarzellenprozessierung durch die Generation von Kurzschlüssen (*shunts*) oder durch ein Ablösen der Epitaxieschichten können Mikrorisse auch als Nukleationszentren für weitere elektrisch aktive Defekte fungieren. Hierbei können Versetzungen ausgehend von der Risspitze in das Material hineingleiten [32]. Bisher wurden keine konkreten Methoden zur Vermeidung der Rissbildung publiziert. Die Integration

kompressiv verspannter Schichten zur Spannungskompensation [28] oder eine Verringerung der Wachstumstemperatur [33] konnten bisher keine insgesamt zufriedenstellende Lösung liefern.

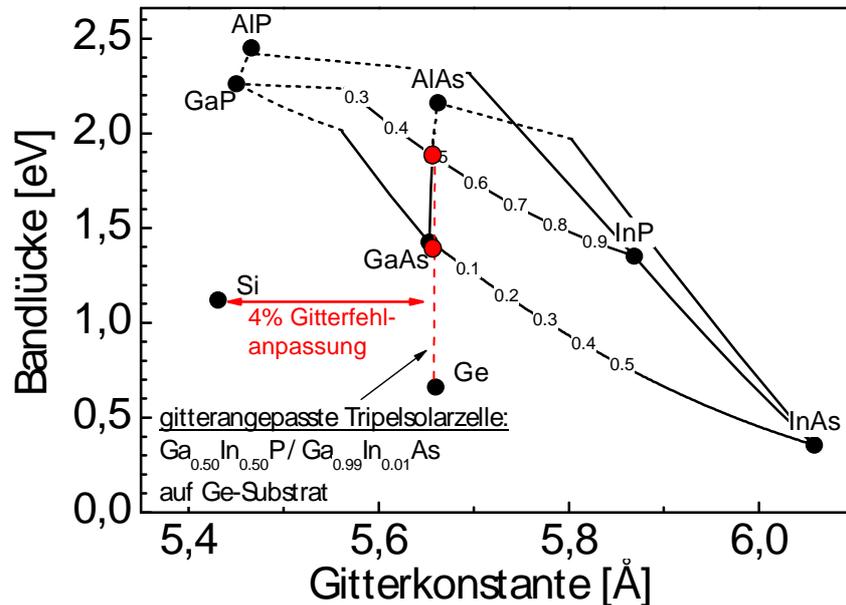


Abbildung 2-7: Bandlücke gegen Gitterkonstante für einige ausgewählte III-V Halbleiter sowie Germanium und Silicium. Die Materialkombination der gitterangepassten Tripelsolarzelle auf Germanium ist hervorgehoben. Die Gitterfehlanpassung zwischen Silicium und Germanium (bzw. GaAs) beträgt etwa 4 %.

2.2.3 Waferbonden und Schichttransfer

Das Waferbonden ist ein Prozess, bei dem zwei saubere und sehr glatte Waferoberflächen direkt miteinander verbunden werden. Die Waferoberflächen werden dabei durch Adhäsionskräfte zusammen gehalten, Ausheizverfahren erzeugen schließlich eine Umstrukturierung der Grenzflächenbindungen in kovalente Bindungen [34]. Es werden zwei Arten von Waferbonden unterschieden. Beim hydrophilen Waferbonden findet der Bindungsprozess über Wasserstoffbrückenbindungen statt, die ihrerseits durch Adsorption von atmosphärischen Wassermolekülen ermöglicht wird. Ein derartiger hydrophiler Bond-Prozess setzt die Präsenz einer hydrophilen Oberfläche voraus (z. B. SiO_2 auf Silicium). Beim hydrophoben Waferbonden werden Oxide vor dem Bonden entfernt, so dass die Oberfläche dann stark wasserabweisend ist. Das Waferbonden ist ein effektives Verfahren, um insbesondere die hohe Gitterfehlanpassung zwischen Germanium (bzw. GaAs) und Silicium zu überwinden. Besonders das von Bruel Mitte der Neunziger ursprünglich für den SOI-Prozess (*Silicon On Insulator*) entwickelte SmartCut™ Verfahren [35, 36] ist für die Integration von III-V Halbleitern auf Silicium hervorragend geeignet. Abbildung 2-8 zeigt die einzelnen Schritte dieses Verfahrens exemplarisch für GaAs auf Silicium. Das Ziel beim SmartCut™ Prozess ist der Transfer einer dünnen defektfreien Halbleiterschicht (hier: GaAs) auf einen zweiten Wafer (hier: Silicium) mittels hydrophilem Waferbonden und anschließendem partiellen Abtrennen des gebondeten Wafers. Hierzu wird durch H^+ -Ionenimplantation innerhalb des mit $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ beschichteten GaAs-Wafers eine poröse Schicht aus wasserstoffgefüllten Hohlräumen generiert. Diese implantierte Schicht dient im weiteren

Prozessverlauf als „Sollbruchstelle“ beim Abtrennen des gebondeten GaAs-Wafers. Der zweite Wafer wird nur mit SiO_2 beschichtet. Die Waferoberflächen werden gegebenenfalls mittels CMP (*Chemical Mechanical Polishing*) poliert und beim abschließenden Waferbond-Prozess miteinander verbunden. Beim finalen Ausheizprozess vergrößern sich die Hohlräume in der implantierten Schicht, der GaAs-Wafer platzt ab und kann wiederverwendet werden. Die dünne transferierte Schicht wird schließlich poliert und „epi-ready“ aufbereitet. Der SmartCut™ Prozess kann sehr flexibel für verschiedene Mehrfachsolarzellenkonzepte eingesetzt werden, auch das klassische Waferbonden kommt hierbei verbreitet zur Anwendung [37-39].

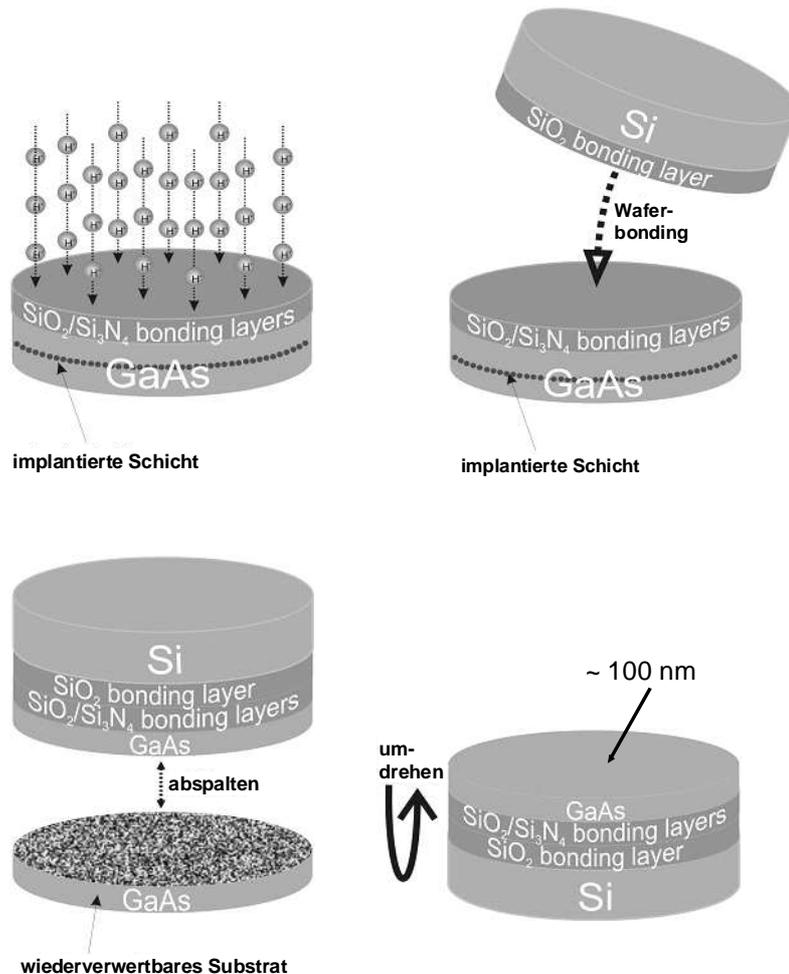


Abbildung 2-8: Fig. 1: Illustration der SmartCut™ Technologie [36]. Im ersten Schritt werden Verbindungsschichten (bonding layer) auf die beiden Wafer aufgetragen und durch Ionenimplantation eine poröse Schicht im GaAs-Wafer generiert. Die Oberflächen beider Wafer werden poliert und dann miteinander verbunden. Der GaAs-Wafer wird durch thermische Behandlung entlang der porösen Schicht abgetrennt. Die transferierte Schicht wird durch Polieren für den folgenden Epitaxieprozess vorbereitet.

Ein elementarer Teil der SmartCut™ Prozedur ist die Implantation von leichten Ionen wie Wasserstoff oder Helium. Diese leichten Ionen sind in den meisten Materialien schwer löslich. Bei der Implantation von Wasserstoff in Silicium oder GaAs neigt der Wasserstoff ab einer bestimmten Dosis dazu, sich in Hohlräumen anzusammeln. Bei hohen Temperaturen entstehen dabei Wasserstoffeinlagerungen oder sogenannte Plättchen (*platelets*), die unter

Umständen auch zu Bläschenbildung (*blistering*) an der Oberfläche führen können. Abbildung 2-9 zeigt die minimale und maximale Dosis bzw. den prozentualen Anteil an Wasserstoff, ober- und unterhalb derer bei einer bestimmten Ionenenergie Bläschenbildung auftritt. Es ergibt sich ein sogenanntes „blistering“ Fenster. Um Bläschenbildung bei der Ionenimplantation zu vermeiden, sind Ionendosis und Ionenenergie aus dem Bereich dieses Fensters zu wählen (vergleiche Kapitel 8.1.3).

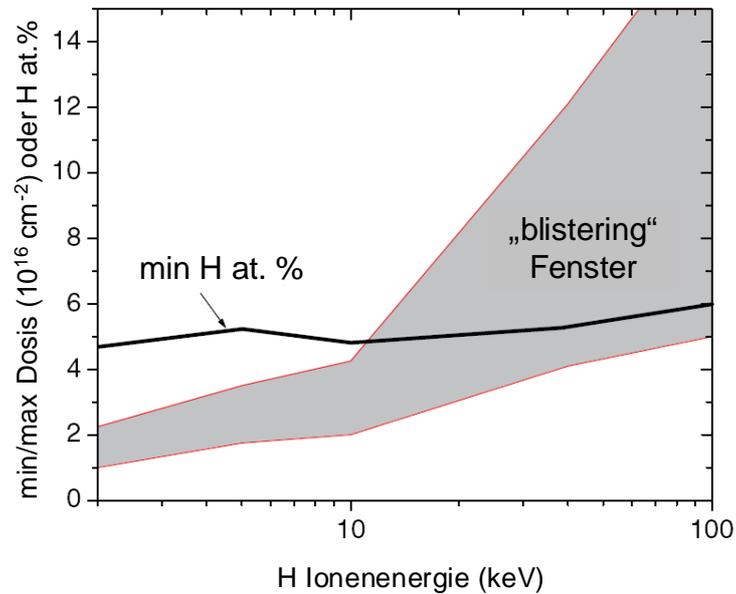


Abbildung 2-9: Minimale und maximale Wasserstoffionendosis für bläschenfreie Ionenimplantation bei gegebener Ionenenergie [40].

3 Heteroepitaxie von III-V Halbleiterschichtsystemen für Mehrfachsolarzellen - Grundlagen

Die Mechanismen der Bildung und Multiplikation von Versetzungen beim Wachstum epitaktischer Halbleiterschichten sind bis heute quantitativ nicht vollständig verstanden. Seit Beginn der 50er Jahre wurden eine Vielzahl von Theorien und Modellen zur Versetzungsbildung und zur –wechselwirkung in gitterfehlangepassten Halbleiterheterostrukturen veröffentlicht [41-54].

Wegen ihrer Relevanz für unsere Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt die bekanntesten und wichtigsten dieser Modelle vorgestellt. Hierbei wird im Einzelnen auf die Bildung und Wechselwirkung von Versetzungen in kompressiv verspannten Schichtstrukturen und auf die Entstehung von Stapelfehlern, Mikrozwillingen und Rissen in tensil verspannten Schichtsystemen eingegangen. Weiter wird ein empirisches Modell vorgestellt, das eine Beschreibung der Restverzerrung in komplexen Schichtstrukturen ermöglicht.

3.1 Defekte in Halbleitern

Die Spannungsrelaxation in verspannten Halbleiterheterostrukturen erfolgt im Wesentlichen durch die Bildung von Versetzungen. Im folgenden Unterkapitel werden die Mechanismen der Versetzungsbildung und der -wechselwirkung in gitterfehlangepassten (metamorphen) Halbleiterschichtsystemen behandelt. Darüber hinaus wird ergänzend auf die Bildung weiterer ausgedehnter Defekte eingegangen. Exemplarisch werden dabei die Entstehung von Fadenversetzungen (*threading dislocation*) und Fehlanpassungsversetzungen (*misfit dislocation*), von Stapelfehlern (*stacking fault*) und Mikrozwillingen (*microtwin*) und von Mikrorissen (*microcrack*) sowie die Wechselwirkung von Kristalldefekten anhand gängiger Modelle behandelt. Die hier vorgestellten Modelle beschreiben im Wesentlichen die Entstehung von Defekten in metamorphen Zinkblende- und Diamantstruktursystemen, wie sie ausschließlich im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

3.1.1 Versetzungen

Versetzungen sind eindimensionale Gitterfehler, sogenannte Liniendefekte, die durch ihren Burgersvektor \mathbf{b} und ihren Linienvektor \mathbf{u} eindeutig beschrieben werden. Der in verspannten Halbleiterschichtstrukturen mit Zinkblende- oder Diamantstruktur energetisch günstigste Versetzungstyp, die 60° -Fehlanpassungsversetzung, ist eine Mischform einer perfekten Stufen- und einer perfekten Schraubenversetzung. 60° -Fehlanpassungsversetzungen beschreiben einen Winkel von 60° zwischen Burgersvektor und Linienvektor und gleiten auf den $\{111\}$ -Kristallebenen entlang der $\langle 110 \rangle$ -Kristallrichtungen. Ein derartiges Gleitsystem (Abbildung 3-1) ermöglicht ein Versetzungsgleiten bis direkt an die Grenzfläche zwischen verspannter Schicht und Substrat. Die Stufenkomponente (\mathbf{b}_F) der 60° -Versetzung sorgt dort für eine Relaxation der fehlanpassungsbedingten Schichtspannung, die Verkippungskomponente (\mathbf{b}_V) für eine Verkippung der Schicht und die Schraubenkomponente (\mathbf{b}_S) für

eine Drehung der Schicht relativ zum Substrat. In der Zinkblendestruktur existieren 16 derartige Gleitsysteme.

In den Zinkblendehalbleitern liegen Fehlanpassungsversetzungen generell in zwei unterschiedlichen Konfigurationen vor, als α - oder als β -Versetzung. Bei einem in [001]-Richtung orientiertem Schichtwachstum, verlaufen die α -Versetzungen in kompressiv verspannten Schichten in der „glide-set“ Konfiguration parallel zur [1-10]- und die β -Versetzungen parallel zur [110]-Richtung, in tensil verspannten Schichten ist es umgekehrt. Die α -Versetzungen besitzen eine größere Mobilität als die β -Versetzungen, dies kann in der Praxis zu einer asymmetrischen Versetzungsausbildung führen. Diese Asymmetrie erzeugt schließlich eine asymmetrische Spannungsrelaxation in der Schicht (vergleiche Kapitel 5.2 und Kapitel 6).

Darüber hinaus bilden sich in derartigen Schichtstrukturen Fadenversetzungen, die die Halbleiterschichten von der Heterogrenzfläche bis zur Oberfläche durchdringen. Fadenversetzungen treten in verspannten und relaxierten Schichtstrukturen sowohl in Mischformen als auch in Form von reinen Schrauben- oder Stufenversetzungen auf [55].

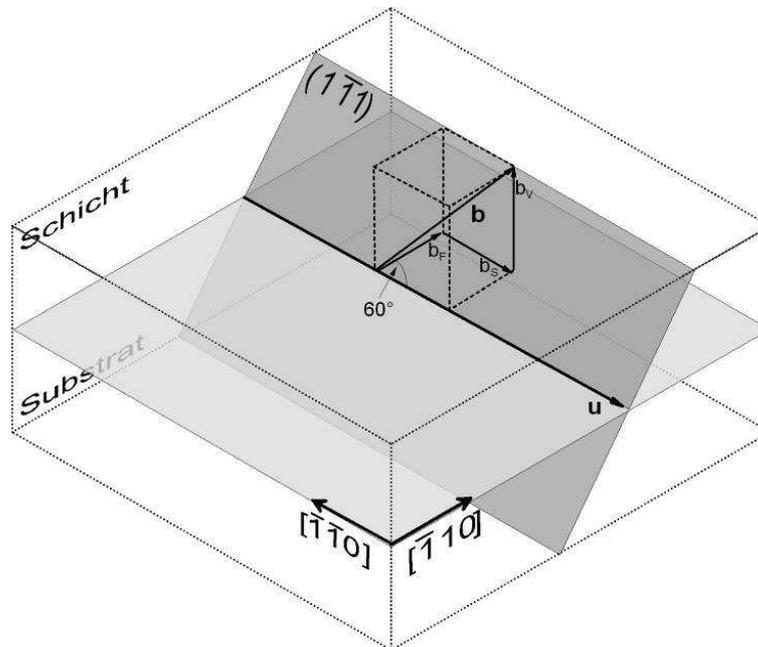


Abbildung 3-1: Burgersvektor $\mathbf{b} = a/2 [011]$ und Linienvektor \mathbf{u} einer 60° -Versetzung. Der Burgersvektor setzt sich aus drei verschiedenen Komponenten zusammen, der Fehlanpassungskomponente $\mathbf{b}_F = a/4 [-110]$, der Schraubenkomponente $\mathbf{b}_S = a/4 [110]$ und der Verkippskomponente $\mathbf{b}_V = a/2 [001]$.

Versetzungsnukleation in Halbleiterschichtsystemen

Matthews und Blakeslee [44-46] entwickelten ein Modell, das die Ausbildung von Fehlanpassungsversetzungen durch Umbiegen von bereits im Substrat vorhandenen Versetzungen (Substratversetzungen), die mit der epitaktischen Schicht in Form von Fadenversetzungen mitwachsen, beschreibt. Nach Matthews et al. [56] können sich Versetzungshalbringe überdies direkt an der Schichtoberfläche ausbilden und bis zur Grenzfläche von Schicht und Substrat gleiten. Perovic und Houghton [57] berichten von einer heterogenen Ausbildung von Versetzungshalbringern und V-förmigen Defekten an Störstellen in der Grenzfläche zum

Substrat. Ein weiterer Nukleationsmechanismus an sogenannten Diamantdefekten (spezielle Stapelfehlerdefekte) wurde von Eaglesham et al. vorgestellt [58, 59].

Im Folgenden Abschnitt werden diese wichtigsten und in der Literatur bekanntesten Modelle für die Versetzungsbildung in Zinkblende- und Diamantstruktur-Halbleitern vorgestellt und diskutiert.

Versetzungsbildung durch Abbiegen von Substratversetzungen

In der Literatur werden zwei grundsätzliche Arten der Versetzungsbildung unterschieden, die heterogene und die homogene. Bilden sich Versetzungen an Ausscheidungen, kleinen Partikeln oder anderen Kristalldefekten, spricht man von einer heterogenen Nukleation. Bilden sich Versetzungen ohne die Einwirkung von Nukleationskeimen, z.B. an einer perfekten Oberfläche, spricht man dagegen von einer homogenen Nukleation.

Für gitterfehlangepasste Materialsysteme (mit Gitterfehlangepassung f) haben Matthews und Blakeslee [44] einen Mechanismus vorgestellt, der eine homogene Generation von Fehlanpassungsversetzungen beschreibt. Hierbei verursacht die fehlangepassungsbedingte Gleitkraft ein Abbiegen von Substratversetzungen, die mit der Schicht mitwachsen. Abbildung 3-2 verdeutlicht diesen Vorgang schematisch. Beim Aufwachsen einer gitterfehlangepassten Schicht wächst eine bereits vorhandene Fadenversetzung solange mit der epitaktischen Schicht mit, bis eine kritische Schichtdicke $h_{c,Matthews}$ erreicht ist (Teilbild 1). Die kritische Schichtdicke ist definiert durch [44]

$$h_{c,Matthews} = \frac{b \cdot (1 - \nu \cdot \cos^2 \Theta_V)}{8 \cdot \pi \cdot (1 + \nu) \cdot \varepsilon \cdot \cos \lambda} \cdot \ln \left(\frac{\alpha_c \cdot h_{c,Matthews}}{b} \right) \quad 3-1$$

Hierbei ist b die Länge des Burgersvektors, ν die Poissonzahl der Schicht, Θ_V der Winkel zwischen Burgersvektor und Versetzungslinie, $\varepsilon = -f$ die lineare Schichtverzerrung in der Grenzfläche, λ der Winkel zwischen Burgersvektor und Grenzflächennormale und α_c ein Faktor der Größenordnung 1, der die Energie des Versetzungskerns berücksichtigt. Oberhalb der kritischen Schichtdicke übersteigt die Gleitkraft auf das Fadensegment $|\mathbf{F}_{\text{gleit}}|$ die rücktreibende Kraft $|\mathbf{F}_{\text{rück}}|$, was zu einem Abbiegen der Fadenversetzung und der Ausbildung eines Fehlanpassungssegments entlang einer der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen führt (Teilbild 2). Die rücktreibende Kraft wird durch die Linienenergie der Versetzung hervorgerufen. Mit zunehmender Schichtdicke vergrößert sich das Fehlanpassungssegment immer weiter (Teilbild 3) und lässt die Fadenversetzung letztendlich seitlich aus der aufgewachsenen Schicht herausgleiten [60]. Der hier beschriebene Mechanismus führt demnach im idealisierten Fall zu einem Abbau der fehlangepassungsbedingten Schichtspannung und gleichzeitig zu einer Reduktion der Fadenversetzungsdichte. Weitere homogene oder heterogene Nukleationsprozesse und v. a. die Multiplikation der Versetzungen lassen in der Praxis jedoch die Fadenversetzungsdichte ansteigen.

Für einen kompletten Abbau selbst von moderaten Schichtspannungen ($> 0.1\%$) sind sehr defektreiche Substrate mit hoher Versetzungsdichte nötig. Heutige Halbleitersubstrate weisen in der Regel Versetzungsdichten von weniger als 10^3 cm^{-2} auf [61], der hier beschriebene Mechanismus kann bei derartigen Substratversetzungsdichten also nicht dominierend sein [62]. Weitere und effizientere Mechanismen werden in den folgenden

Abschnitten vorgestellt.

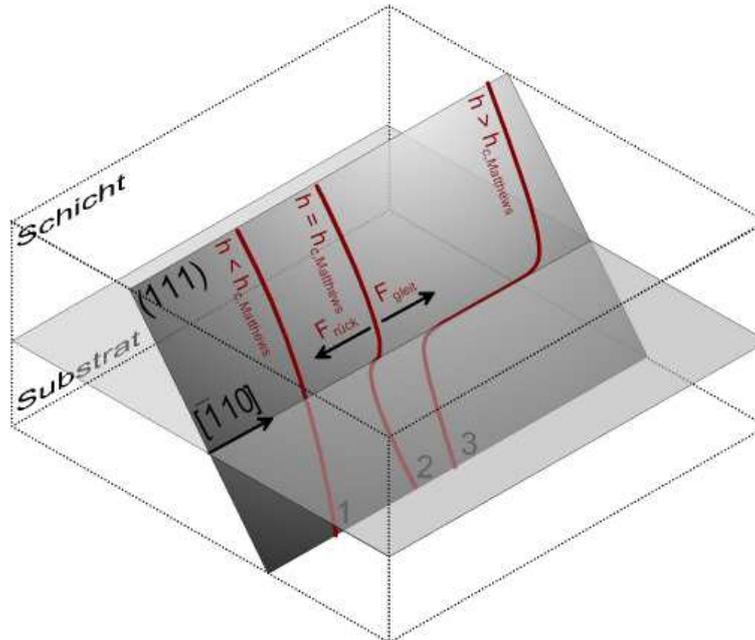


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der Versetzungsbildung nach dem Modell von Matthews und Blakeslee [44]. Bedingt durch die Gitterfehlpassung bildet sich mit zunehmender Schichtdicke ein Fehlanpassungssegment aus. Die Grafik zeigt schematisch in drei Schritten den Ablauf der Versetzungsnukleation mit zunehmender Schichtdicke.

Homogene Nukleation eines Versetzungshalbringes

In Materialsystemen mit hoher Gitterfehlpassung (i.d.R. $> 2\%$ [58]) können Versetzungen auch ohne die Existenz von Substratversetzungen homogen nukleieren. Ein von Matthews et al. [56] publiziertes Modell beschreibt, wie Versetzungshalbringe an einer perfekten Schichtoberfläche homogen gebildet werden können. Der Nukleationsprozess eines Versetzungshalbringes an einer perfekten Oberfläche bedarf dabei einer hohen Aktivierungsenergie wie sie z.B. bei hoher Gitterfehlpassung auftritt. Alternativ kann eine hohe thermische Energie bewirken, dass die in Zinkblendehalbleitern vergleichsweise hohe Peierls-Nabarro-Spannung überwunden wird. Die Peierls-Nabarro-Spannung [63] beschreibt die Kraft, die notwendig ist, um eine Versetzung durch den Kristall (um die Länge eines Burgersvektors) zu bewegen. Die Kraft variiert periodisch über das Kristallgitter. Die Peierls-Nabarro-Spannung hängt unter anderem vom Abstand der Kristallebenen ab, ein erhöhter Ebenenabstand führt zu einer Verringerung der Barriere. Hohe Temperaturen und hohe atomare Packungsdichten bewirken einen Anstieg der Ebenenabstände und somit auch ein Absenken der Energiebarriere. Dies erzeugt letztendlich eine hohe Mobilität von Versetzungen entlang dicht gepackter Ebenen und bei hohen Temperaturen. In Abbildung 3-3 wird schematisch veranschaulicht, wie ein solcher Versetzungshalbring an der Oberfläche einer epitaktisch gewachsenen Schicht entsteht und auf den $\{111\}$ -Ebenen bis zur Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat gleitet. Mit fortschreitendem Schichtwachstum bildet sich an der Grenzfläche entlang einer der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen ein Fehlanpassungssegment aus, welches dann die Schichtspannungen, die durch die Gitterfehlpassung generiert werden, kompensiert.

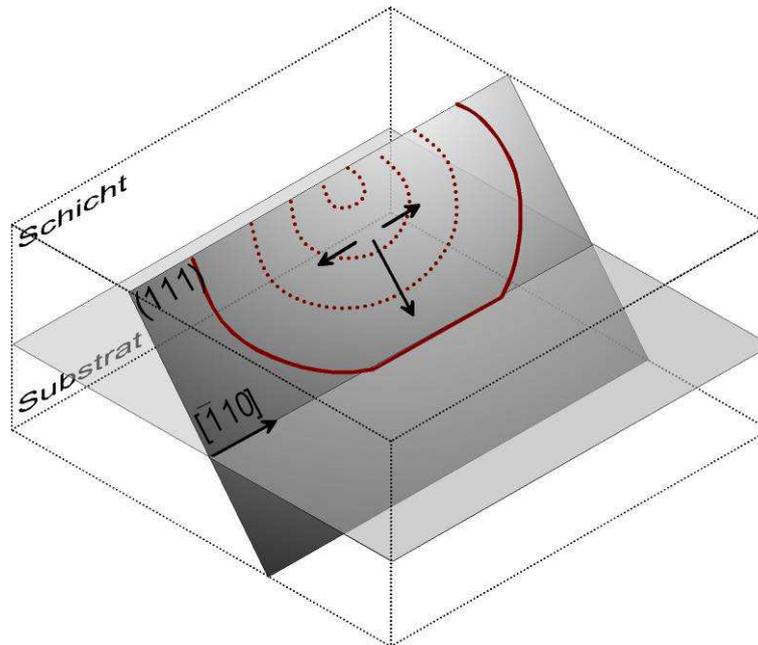


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der homogenen Generation von Versetzungen nach dem Modell von Matthews et al. [56]. Ein Versetzungshalbring gleitet auf der (111)-Ebene bis zur Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat, wo sich ein Fehlanpassungssegment ausbildet, das die Spannungen abbaut.

Heterogene Nukleation eines Versetzungshalbringes

Die beiden vorgestellten Mechanismen erfordern besondere Voraussetzungen an das Material bzw. das Materialsystem, um einen relevanten Beitrag zur Spannungsrelaxation in den verspannten Schichten zu leisten. So bedarf es sehr hoher Substrat-Versetzungsdichten, um durch Umbiegen dieser Substratversetzungen eine signifikante Anzahl an Fehlanpassungsversetzungen zu erzeugen. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Germanium-, GaAs- oder Siliciumsubstrate mit Versetzungsdichten von weniger als 10^3 cm^{-2} [61] besitzen zu wenig Nukleationszentren, um eine hinreichende Generation von Fehlanpassungsversetzungen für die Relaxation einer moderaten Schichtspannung ($> 0.1 \%$) zu ermöglichen [62]. Experimentell ermittelte kritische Schichtdicken weisen ebenfalls deutlich größere Werte auf, als von Matthews und Blakeslee prognostiziert wurde [44]. Des Weiteren erfordert die homogene Nukleation eines Versetzungshalbringes an einer perfekten Oberfläche unabhängig von der Schichtdicke die Überwindung einer hohen Energiebarriere [63], die z.B. bei typischen Wachstumstemperaturen erst durch eine starke Gitterfehlanpassung von mehr als 2 % zwischen Schicht und Substrat überwunden werden kann [58]. Dieser Mechanismus ist daher in den meisten der hier untersuchten, überwiegend nur leicht gitterfehlangepassten Materialsystemen ($< 2 \%$) nicht der dominierende Mechanismus. Für Materialsysteme mit geringer Gitterfehlanpassung müssen demnach zusätzliche Nukleationsmechanismen existieren. Einige der gängigsten Mechanismen werden im Folgenden vorgestellt.

Perovic und Houghton haben ein Modell veröffentlicht [57], das einen heterogenen Nukleationsmechanismus für Versetzungen in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ -Heterostrukturen mit $0.03 < x < 0.25$, d.h. mit geringer Gitterfehlanpassung ($< 1 \%$), beschreibt. Abbildung 3-4 verdeutlicht den heterogenen Nukleationsprozess. Eine Gitterstörung (z.B. eine Materialausscheidung) in der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat kann bei Überschreiten eines kritischen

Radius seine Energie durch Verringerung der Kohärenz zur Matrix und durch Bildung einer prismatischen Versetzungsschleife auf einer $\{100\}$ -Ebene absenken. Bei sehr geringer Gitterfehlpassung ist hierfür eine externe Antriebskraft (z.B. hohe Wachstumstemperatur, nachträgliche Ausheilverfahren) erforderlich. Es ist möglich, dass eine derartige Versetzungsschleife durch Quergleitprozesse eine auf den $\{111\}$ -Ebenen gleitende 60° -Versetzungsschleife ausbildet, die sich bis zur Oberfläche ausbreitet. Bei diesem Vorgang, ähnlich dem Frank-Read-Mechanismus, wird ein Versetzungshalbring aus Faden- und Fehlanpassungssegmenten generiert. Finden mehrere dieser Prozesse in unmittelbarer Nähe auf der gleichen Gleitebene statt, können abstoßende Kräfte auch ein Versetzungsgleiten in das Substrat erzwingen. Neben dem hier vorgestellten Modell existieren weitere Modelle und Theorien, die ähnliche heterogene Nukleationsprozesse an gestörten Oberflächen prognostizieren [64].

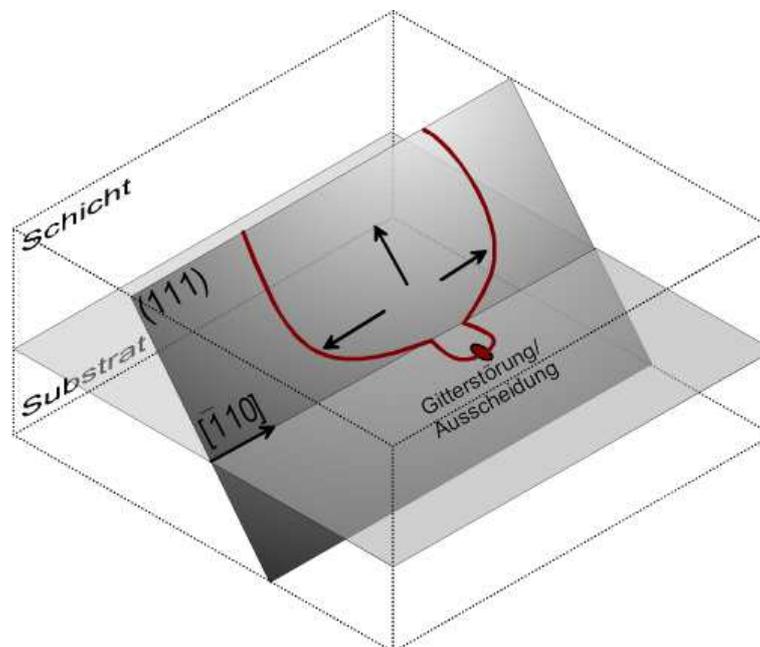


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung einer heterogenen Generation von Versetzungen nach dem Modell von Perovic und Houghton [57]. Versetzungsringe nukleieren dabei an Gitterstörungen in der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat und gleiten bis zur Oberfläche.

Heterogene Nukleation von V-förmigen Fadenversetzungen

Perovic und Houghton [65] haben ein weiteres Modell entwickelt, das die heterogene Nukleation V-förmiger Fadenversetzungen beschreibt. Die Autoren begründen die Existenz der im Materialsystem $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ auftretenden Fadenversetzungen, ähnlich wie im vorhergehend beschriebenen Fall, mit der Bildung von kleinen Versetzungsringen an SiC-Ausscheidungen in der Grenzfläche zum Substrat. Beim Überschreiten einer kritischen SiC-Partikelgröße (~ 1.5 nm für SiC/Si) geht die Kohärenz zwischen Ausscheidung und (Silicium-)Matrix verloren und es bildet sich ein kleiner Versetzungsring. In Abbildung 3-5 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt (1). Die Bildkraft der Oberfläche (*image force*), die auf den Versetzungsring wirkt, erzeugt einen Versetzungshalbring. Die beiden Fadensegmente des Halbrings wachsen mit der epitaktischen Schicht in Wachstumsrichtung mit (*grown-in*

defects) und erzeugen so zwei V-förmige Fadenversetzungen mit antiparallelem Burgersvektor (2). Die Fadenversetzungen gleiten nicht wie die Versetzungsringe im vorhergehenden Fall auf den {111}-Ebenen, sondern liegen unbeweglich auf den {110}-Ebenen. Demnach tragen derartige Fadenversetzungen gewöhnlich nicht zur Spannungsrelaxation einer verspannten Schicht bei.

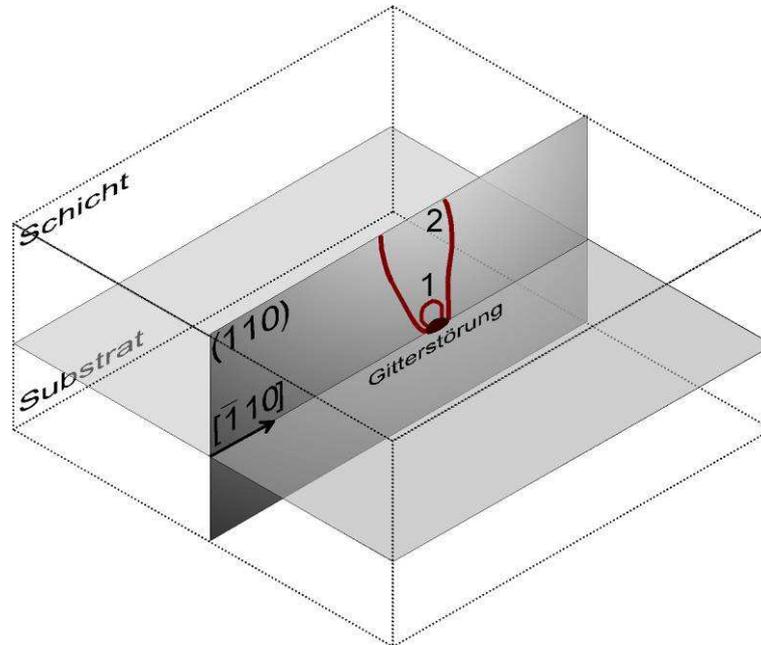


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung einer heterogenen Generation von Fadenversetzungen nach einem Modell von Perovic und Houghton [65]. An einer Ausscheidung in der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat bildet sich ein in der (110)-Ebene liegender Versetzungsring (1). Die Bildkraft der Oberfläche verursacht die Umbildung in einen Versetzungshalbring, der mit der Schicht mitwächst. Die Fadensegmente des Halbrings bilden eine V-förmige Struktur aus (2).

Heterogene Versetzungsnukleation an einem Diamantdefekt

Bei den beiden vorhergehenden Mechanismen wirken bevorzugt Materialausscheidungen als Nukleationszentren für Versetzungen. In dem von Eaglesham et al. am Beispiel von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ [58, 59] vorgestellten Nukleationsmechanismus beschreiben die Autoren einen diamantförmigen Stapelfehlerdefekt, der in leicht gitterfehlangepassten Materialsystemen (< 2 %) als heterogene Quelle von Versetzungshalbringen wirken kann. Der Diamantdefekt ist durch eine $a/6 \langle 114 \rangle$ Partialversetzung begrenzt. Der Nukleationsprozess kann prinzipiell durch Auflösung (*unfaulting*) oder durch Dissoziation der Partialversetzung erfolgen. Die Auflösung des Defekts ist energetisch günstiger als die Dissoziation des Defekts, sie erfolgt z. B. durch die Versetzungsreaktion $a/6 [114] + a/6 [-12-1] = a/2 [011]$. Durch Gleitprozesse auf den {111}-Ebenen kann sich die resultierende $a/2 \langle 110 \rangle$ Versetzungsschleife im Kristall ausbreiten. Es wird jedoch beobachtet, dass sich der Diamantdefekt in der Regel nicht auflöst sondern dissoziiert. Dabei ist der Diamantdefekt in der Lage, ganze Sequenzen von Versetzungsringen zu erzeugen. Bei diesem Vorgang spaltet sich die Partialversetzung z.B. entsprechend der Versetzungsreaktion $a/6 [114] \rightarrow a/2 [011] + a/6 [1-21]$ auf. Abbildung 3-6 verdeutlicht diesen Mechanismus schematisch. Ein $a/2 \langle 110 \rangle$ Versetzungssegment dehnt

sich durch Gleiten auf einer senkrecht zum Diamantdefekt orientierten $\{111\}$ -Ebene aus und formt einen Versetzungshalbring (1). Ähnlich wie beim Frank-Read Prozess (vergleiche nachfolgenden Abschnitt) kann sich der Halbring schließen und rekombiniert dabei mit einer $a/6 \langle 112 \rangle$ Partialversetzung. Der $a/2 \langle 110 \rangle$ Versetzungsring dehnt sich weiter aus und propagiert schließlich unter der Bildung von Fadensegmenten bis zur Kristalloberfläche (2). Der $a/6 \langle 114 \rangle$ Diamantdefekt verbleibt auf der ursprünglichen $\{111\}$ -Ebene und wirkt als erneute Nukleationsquelle für weitere Versetzungsringe.

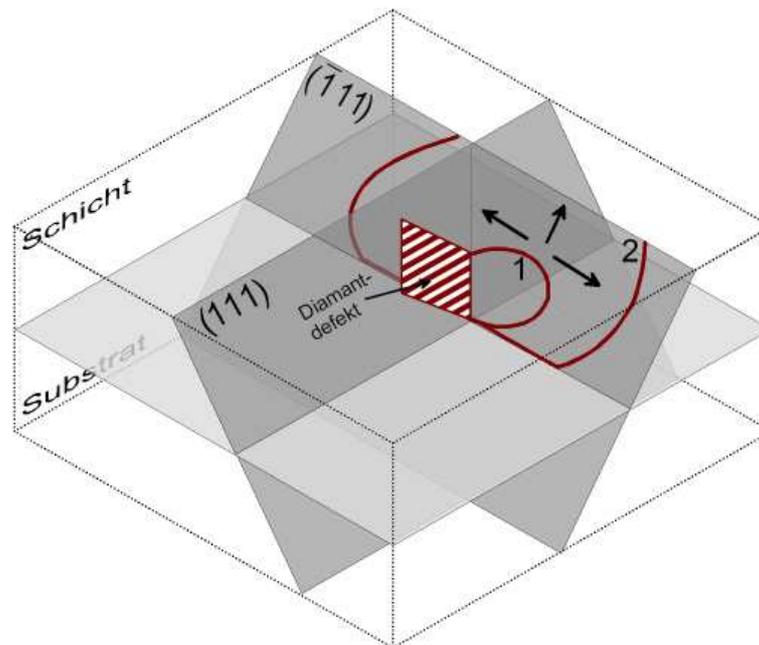


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung einer heterogenen Generation von Versetzungen nach dem Modell von Eaglesham et al. [58, 59]. Ein sogenannter Diamantdefekt dient als heterogene Nukleationsquelle für die Bildung von Versetzungsringen (siehe Text)

Versetzungsmultiplikation in Halbleiterschichtsystemen

Die in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Modelle zeigen Mechanismen, wie einzelne Versetzungen, d. h. relativ geringe Versetzungsdichten, in gitterfehlangepassten epitaktischen Schichtsystemen generiert werden können. Hohe Versetzungsdichten können mit Hilfe dieser Modelle nicht hinreichend erklärt werden. In der Literatur werden eine Vielzahl von Theorien vorgestellt, die Wechselwirkungen (Multiplikation, Verankerung (*pinning*) oder Auslöschung) von Versetzungen beschreiben und somit auch hohe Versetzungsdichten erklären können. Im folgenden Abschnitt werden einige dieser Mechanismen vorgestellt. Der wohl bekannteste Mechanismus der Vervielfachung von Versetzungen in verspannten oder verformten Halbleitern ist der Multiplikationsmechanismus von Frank und Read [66, 67]. Der Frank-Read Mechanismus beschreibt die Ausbildung von Versetzungsringen durch die Einwirkung einer externen Kraft auf ein an Punktdefekten verankertes Versetzungssegment. Ein weiteres bekanntes Modell wurde von Hagen und Strunk [54] vorgeschlagen. Das Modell beschreibt die Reaktion zweier senkrecht zueinander verlaufender Fehlanpassungssegmente, die schließlich zu einer Anhäufung (*pile-up*, *bunching*) von parallelen Versetzungen führt. Ein modifizierter Frank-Read Mechanismus in

Verbindung mit der Reaktion zweier senkrecht zueinander verlaufender Fehlanpassungs-segmente wird von LeGoues et al. [68] vorgeschlagen.

Die Frank-Read Quelle

Einer der bekanntesten Mechanismen, der zur Ausbildung von Versetzungen in Halbleiterstrukturen führt, ist der Frank-Read Mechanismus [66, 67]. Die einzelnen Prozessschritte sind in der Abbildung 3-7 schematisch dargestellt. Ein an beiden Enden (A und B) an Störstellen verankertes Versetzungssegment wird durch den Einfluss einer Gleitkraft (bedingt durch die Fehlanpassung) entlang seiner Gleitebene aufgebaucht (1). Mit zunehmender Krümmung des Versetzungsbogens steigt auch die rücktreibende Kraft auf die Versetzungslinie (bedingt durch die Linienenergie der Versetzung) an. Mit einer Halbkreisform erreicht die Linienenergie ihr Maximum und der Bogen wird instabil (Orowanspannung). Wirkt die Gleitkraft weiterhin auf das Versetzungssegment, dehnt es sich immer weiter aus. Die effektive Gleitkraft (Peach-Köhler-Kraft) wirkt dabei immer senkrecht auf das gebogene Versetzungssegment, wodurch sich dessen Enden um die Verankerungspunkte herum wickeln (2, 3). Die Enden laufen rückseitig wieder zusammen und annihilieren sich teilweise. Es entsteht ein kompletter Versetzungsring der sich weiter ausdehnt und Fehlanpassungs- sowie Fadensegmente generiert, wobei das ursprüngliche Segment fortbesteht (4). Wirkt die äußere Kraft weiter, wiederholt sich der gesamte Nukleationsprozess mehrmals.

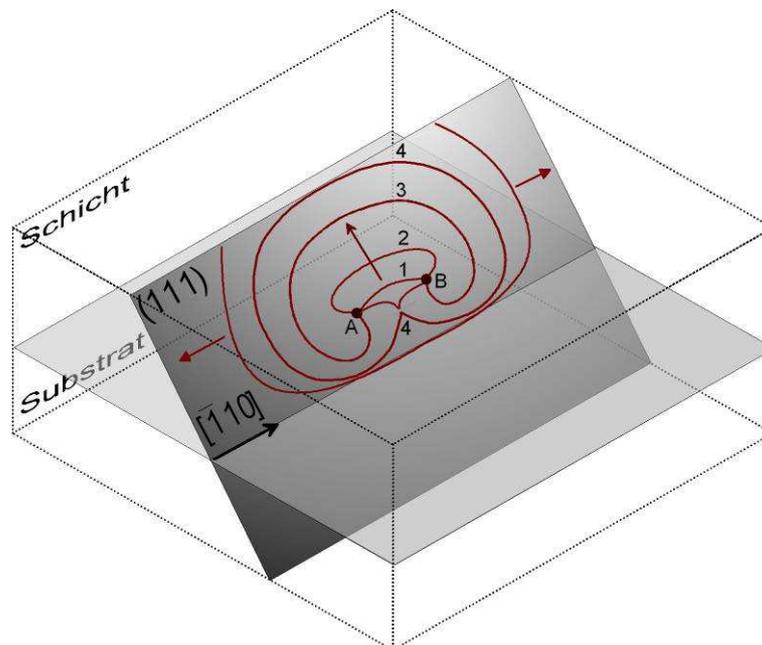


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung des Frank-Read-Mechanismus. Ein im Kristall an Störstellen verankertes Versetzungssegment dehnt sich unter Einfluss einer Kraft aus und formt einen Versetzungsring. Dieser Vorgang wiederholt sich bei anhaltender externer Kraft-einwirkung.

Das Modell von Hagen und Strunk

Das von Hagen und Strunk [54] entwickelte Modell für die Multiplikation von Fehlanpassungsversetzungen gilt speziell für dünne gitterfehlangepasste epitaktische Schichten.

Die chronologische Sequenz in Abbildung 3-8 veranschaulicht die verschiedenen Phasen einer solchen Reaktion.

Auf die zwei in der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht zueinander senkrecht verlaufenden Fehlanpassungsversetzungen (1 und 2) mit gleichem Burgersvektor wirkt eine abstoßende Kraft (a). Die daraus resultierende Wechselwirkung bewirkt eine Aufspaltung in zwei senkrechte asymmetrische Versetzungssegmente (b). Eines dieser Segmente (hier: 1A-2A) dehnt sich durch Gleiten auf einer $\{111\}$ -Ebene in Wachstumsrichtung bis zur Oberfläche aus und erzeugt zwei frei stehende Fadensegmente (c). Das zweite Versetzungssegment (hier: 1-2) bleibt in der Grenzfläche. Die Gitterfehlanpassung bewirkt ein Auseinanderdriften der beiden Fadensegmente; dieser Vorgang wird schließlich durch die Wechselwirkung mit benachbarten Versetzungen limitiert. Durch einen Quergleitprozess (*cross-slip*) von Segment 1A auf einer angrenzenden $\{111\}$ -Ebenen entstehen wiederum zwei senkrecht zueinander orientierte Versetzungssegmente, die eine erneute Versetzungsmultiplikation auslösen können. Doppelte Quergleitprozesse der Segmente (hier: 2A) resultieren schließlich in der Ansammlung paralleler Versetzungen (*bunching*).

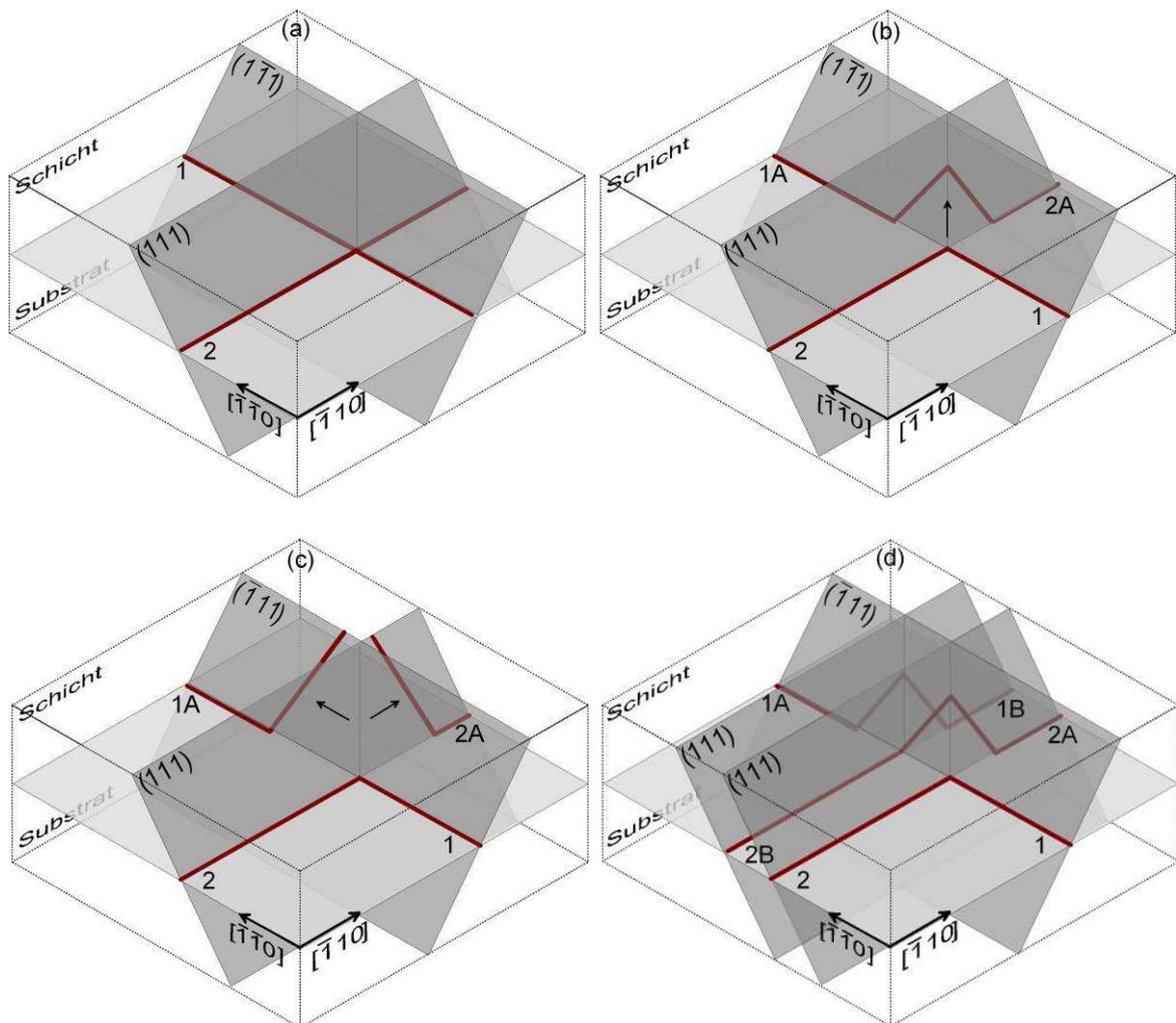
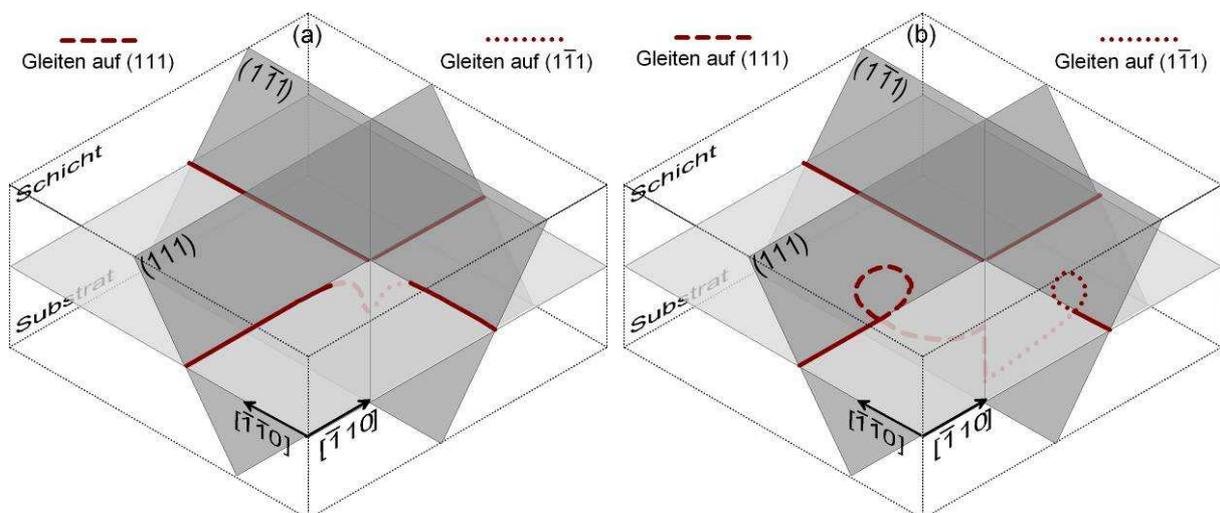


Abbildung 3-8: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von zwei senkrechten Versetzungen nach dem Modell von Hagen und Strunk [54]. Abstoßende Kräfte und Quergleitprozesse sorgen für eine Multiplikation der Versetzungen (siehe Text).

Der modifizierte Frank-Read Mechanismus nach LeGoues

LeGoues et al. [68] beschreiben in ihrer Publikation ein Modell für die Versetzungsmultiplikation in verspannten $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ Schichten, welches auf einem modifizierten Frank-Read Mechanismus basiert (Abbildung 3-9). Ähnlich wie bei dem Modell von Hagen und Strunk [54] gehen die Autoren von einer instabilen Versetzungskonstellation aus, bei der sich zwei 60° -Fehlanpassungsversetzungen mit identischem Burgersvektor in der Grenzfläche zum Substrat in einem Winkel von 90° schneiden. Beide Versetzungen gleiten auf unterschiedlichen $\{111\}$ -Ebenen und stoßen sich gegenseitig ab. Eines der beiden „Ecksegmente“ wird in das Substrat hinein gedrückt, während das zweite Segment bedingt durch die abstoßende Wechselwirkung und die kompressive Schichtspannung fixiert bleibt (a). Die in das Substrat hinein gedrückte „Spitze“ bildet schließlich das Ausgangssegment für den o. g. modifizierten Frank-Read-Mechanismus. Hierbei gleitet ein Versetzungshalbring auf zwei unterschiedlichen $\{111\}$ -Ebenen – jedes Segment auf seiner „eigenen“ – tief in das Substrat hinein (b). Beim Schließen des Halbringes bildet sich neben einem kompletten Versetzungsring eine weitere „Spitze“, die wiederum als modifizierte Frank-Read-Quelle dient. Der Versetzungsring gleitet weiter bis zur Schichtoberfläche, wo er zwei freistehende Fadensegmente bildet (c). Wirkt die spannungsinduzierte Gleitkraft weiterhin, gleiten diese Fadensegmente weiter zu den Substratkanten und erzeugen dabei jeweils ein Fehlanpassungssegment durch Abbiegen der Fadensegmente, ähnlich wie beim Modell von Matthews und Blakeslee (vergleiche 3.1.1). Die gebildeten Fehlanpassungssegmente relaxieren dabei die Schichtspannung. Ähnlich wie beim klassischen Frank-Read-Mechanismus kann sich dieser Vorgang so lange wiederholen, bis die gesamte Schichtspannung abgebaut ist (d). Bei Schichtsystemen mit Konzentrationsgradienten ordnen sich die Fehlanpassungssegmente auf unterschiedlichen Ebenen an und erzeugen so das typische Versetzungsnetzwerk einer gestuften Pufferstruktur mit nahezu defektfreier Deckschicht (vergleiche Kapitel 5). Auch in dem für diese Arbeit besonders interessanten Materialsystem $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{GaAs}$ konnten die Autoren einen vergleichbaren Multiplikationsmechanismus beobachten [69].



Entstehung von Stapelfehlern

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien kristallisieren größtenteils in der Zinkblendestruktur (Abbildung 3-11, links). Diese Kristallstruktur besteht aus zwei um den Vektor $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$ -verschobene, kubisch-flächenzentrierten (kfz) Gitter. In beiden Gittertypen sind die hier grau unterlegten $\{111\}$ -Ebenen die dichtest gepackten Ebenen. Abbildung 3-11a (rechts) zeigt exemplarisch für ein kfz-Gitter die optimale A-B-C-A-B-C-Stapelfolge der $\{111\}$ -Ebenen in $[111]$ -Projektion. A, B und C beschreiben hier jeweils eine $\{111\}$ -Ebene. Unter Einwirkung einer externen Kraft können die Ebenen gegeneinander abgleiten und Versetzungen generieren (vergleiche Kapitel 3.1). Eine perfekte Fehlanpassungsversetzung mit einem Burgersvektor des Typs $\mathbf{b} = a/2 [101]$ kann ihre Energie durch Aufspaltung in zwei Partialversetzungen absenken. Nach der Regel von Frank [47] spaltet sich die Versetzung entsprechend einer Versetzungsreaktion vom Typ $a/2 [101] \rightarrow a/6 [112] + a/6 [2-11]$ auf. Die resultierenden Partialversetzungen mit den jeweiligen Burgersvektoren vom Typ $\mathbf{b}_1 = a/6 [112]$ und $\mathbf{b}_2 = a/6 [2-11]$ weisen jeweils einen Winkel von 30° und 90° zwischen Burgersvektor und Versetzungslinie auf (Abbildung 3-11). Für tensil und kompressiv verspannte Schichten ergeben sich unterschiedliche Konstellationen [70, 71]. In kompressiv verspannten Schichten nukleiert die 30° -Versetzung vor der 90° -Versetzung und generiert dabei einen Stapelfehler. Da die Gleitkraft auf die 90° -Versetzung doppelt so groß ist wie auf die 30° -Versetzung, wird der Stapelfehler umgehend wieder durch Nukleation der 90° -Versetzung aufgelöst. Hierbei bildet sich wiederum eine perfekte 60° -Versetzung.

In tensil verspannten Schichten läuft der Vorgang unter Bildung eines stabilen Stapelfehlers genau entgegengesetzt ab. Hier bildet sich zuerst die 90° -Versetzung aus und erzeugt beim Gleiten durch den Kristall einen Stapelfehler. Da die Kraft auf die 30° -Versetzung nur halb so groß ist wie die Kraft auf die 90° -Versetzung, nukleiert die 30° -Versetzung erst mit zunehmender Schichtdicke und hinterlässt dabei einen ausgedehnten Stapelfehler. Man unterscheidet dabei zwischen intrinsischen und extrinsischen Stapelfehlern. Ein intrinsischer Stapelfehler liegt bei der Stapelfolge A-B-C-A-B | A-B-C vor. Ein extrinsischer Stapelfehler weist dagegen eine eingeschobene Ebene und somit die Stapelfolge A-B-C-B-A-B-C auf.

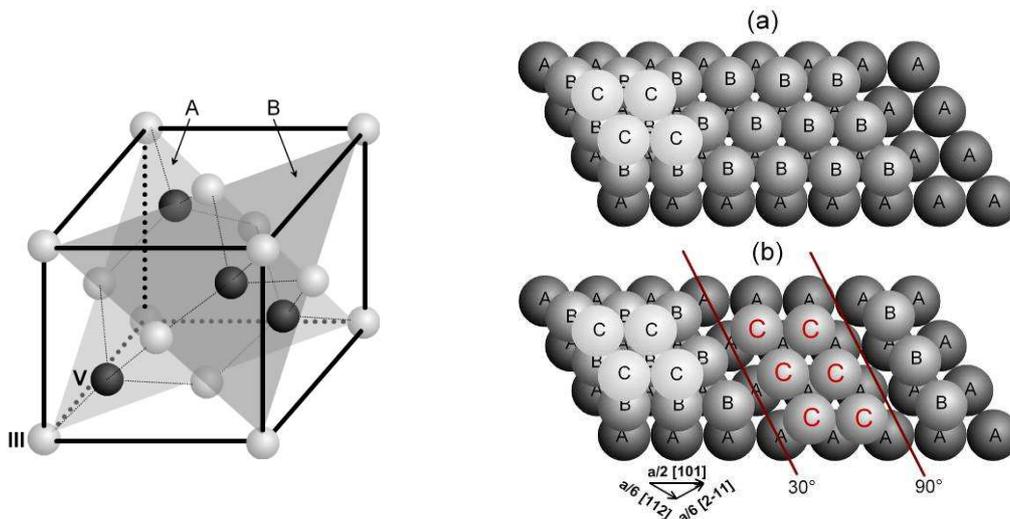
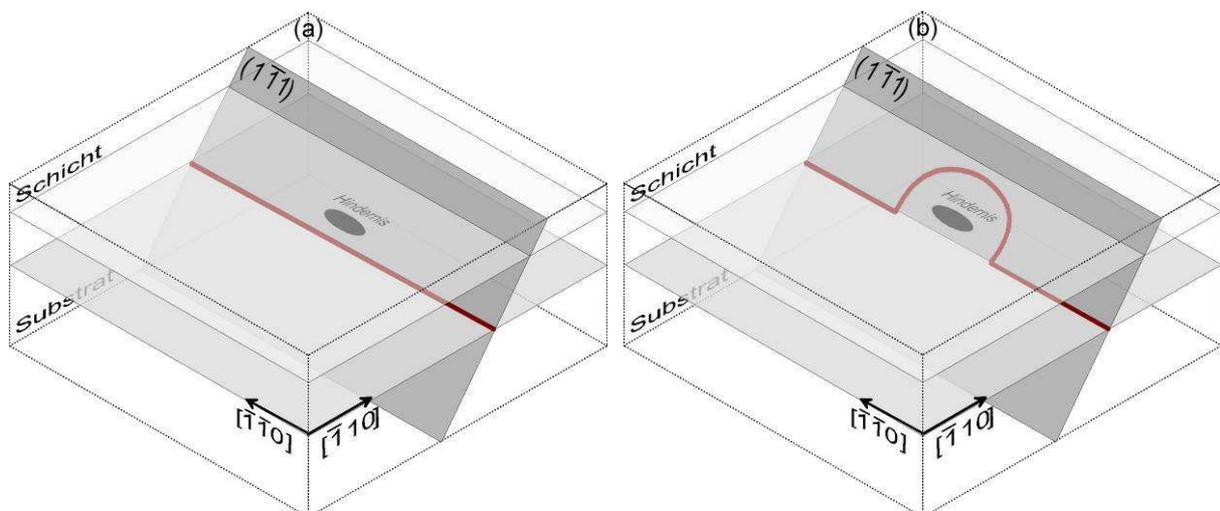


Abbildung 3-11: Die Elementarzelle eines Halbleiters mit Zinkblendestruktur (links) zeigt grau unterlegt die dichtest gepackten $\{111\}$ -Gleitebenen. Die ideale Stapelfolge der $\{111\}$ -Ebenen in der Zinkblendestruktur ist die sogenannte A-B-C-Stapelfolge (rechts, a). Durch Bildung und Gleiten von Partialversetzungen können sich Stapelfehler ausbilden (rechts, b) [47].

Generation von Mikrozwillingen

Unter Einfluss einer externen Kraft treten in Materialien mit sehr niedriger Stapelfehlerenergie (Energie, um einen Stapelfehler zu bilden) anstelle von Stapelfehlern bevorzugt Zwillinge oder Mikrozwillinge auf. Die Stapelfolge der $\{111\}$ -Ebenen ist bei einem Zwillingsfehler ab der Zwillingsgrenze genau spiegelverkehrt zur ursprünglichen Stapelfolge. Die ursprüngliche Stapelfolge wird beim Durchlaufen einer $1/6 \langle 112 \rangle$ Partialversetzung durch einen Stapelfehler gestört, aus A-B-C-A-B-C-A-B-C wird A-B-C-A-B | A-B-C-A-B. Eine zweite Partialversetzung in der nächsten Ebene generiert die Struktur A-B-C-A-B | A | C-A-B-C, eine weitere die Stapelfolge A-B-C-A-B | A | C | B-C-A, die nächste A-B-C-A-B | A | C | B | A-B usw. Der gestörte, gespiegelte Bereich wird Zwilling oder bei einer Ausdehnung von nur wenigen Stapelebenen auch Mikrozwilling genannt.

Es existiert eine Reihe von Modellen für die Bildung eines Zwillingsdefekts. Exemplarisch ist der sogenannte Doppelquergleitmechanismus (*double-cross-slip*) in Abbildung 3-12 schematisch dargestellt [47, 72]. Eine „gepinnte“ Versetzung in Schraubenorientierung (a) kann sich in Materialien mit niedrigerer Stapelfehlerenergie in zwei Shockley Partialversetzungen aufspalten, eine führende (*twinning partial*) und eine stationäre (*stationary partial*). Die führende baucht sich durch Gleiten auf einer $\{111\}$ -Ebene auf, und formt dabei einen expandierenden Versetzungsring, ähnlich wie beim Frank-Read-Prozess, die zweite Partialversetzung bleibt stationär (b). Durch Doppelquergleiten der führenden Partialversetzung auf eine benachbarte Ebene wird ein Zwillingsdefekt generiert (c, d). Das Versetzungssegment kann erneut in zwei Partialversetzungen dissoziieren. Die führende kann dann einen zweiten Versetzungsring bilden und anschließend erneut quergleiten (vertikales Zwillingswachstum), der untere Versetzungsring breitet sich weiter aus (laterales Zwillingswachstum); dieser Vorgang kann sich mehrmals wiederholen, so dass ein ausgedehnter Zwilling generiert wird [72].



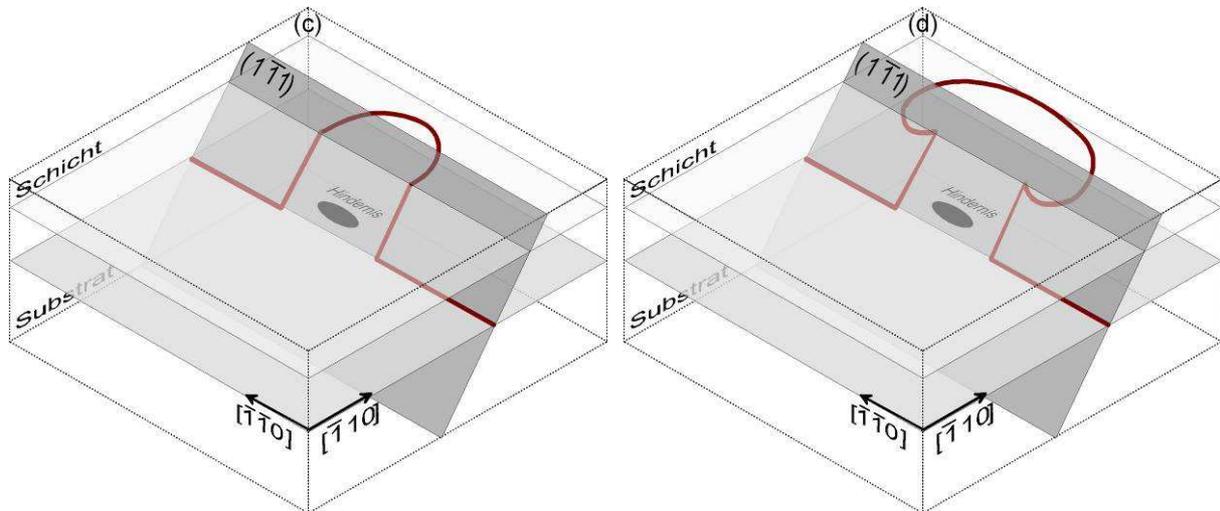


Abbildung 3-12: Schematische Darstellung der Ausbildung eines Zwillingsdefekts bei Einwirkung einer externen Kraft. Ein an einem Hindernis verankertes Versetzungssegment (a) spaltet beim Überwinden des Hindernisses in zwei Partialversetzungen auf (b). Die führende generiert über einen Doppelquergleitprozess einen Fehler in der Stapelfolge (c, d). Der Vorgang kann sich mehrmals wiederholen, so dass ein ausgedehnter Zwillingsfehler entsteht [72].

3.1.3 Mikrorisse

Mikrorisse sind Kristalldefekte, die überwiegend in spröden, tensil verspannten Schichtstrukturen auftreten. Durch den Einfluss einer tensilen Schichtspannung, die sowohl aus einer negativen Gitterfehlpassung (Gitterkonstante: $a_{\text{Schicht}} < a_{\text{Substrat}}$) als auch aus einer thermischen Fehlanpassung (thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{T,\text{Schicht}} > \alpha_{T,\text{Substrat}}$) resultieren kann, kann eine epitaktische Schicht senkrecht zur Oberfläche entlang der beiden „in plane“ $\langle 110 \rangle$ -Richtungen aufreißen. Abbildung 3-13 zeigt vereinfacht die Rissanordnung in einer tensil verspannten Schicht, wobei sich die Risse generell V-förmig durch die gesamte Schicht bis in das Substrat ausbreiten und dort in einer Risspitze in $\langle 111 \rangle$ -Richtung enden. Risse relaxieren Schichtspannungen ausschließlich lokal. Für das Materialsystem GaAs/Ge/Si wurde ein Wirkungsradius von maximal 30-35 μm ermittelt [73].

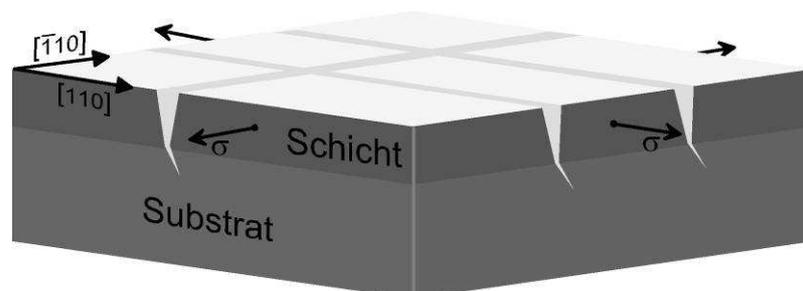


Abbildung 3-13: Schematische Darstellung der Rissbildung einer tensil verspannten Halbleiterheterostruktur. Die Risse verlaufen V-förmig durch die Schicht und terminieren in einer Risspitze in $\langle 111 \rangle$ -Richtung.

Generation von Mikrorissen

Der folgende Abschnitt behandelt die Entstehung von Mikrorissen in tensil verspannten epitaktischen Halbleiterschichten. Hierzu haben Matthews und Klokholm [74] ein Modell für die Rissbildung in dünnen gitterfehlangepassten Keramischichten entwickelt, das von Murray et al. [75, 76] für epitaktische III-V Halbleiterschichten auf (001) orientierten Substraten weiterentwickelt wurde. Für Materialsysteme mit thermischer Fehlanpassung (wie bei GaAs/Si) haben Yang et al. [33] ein mathematisches Modell vorgestellt, das die kritische Schichtdicke für Rissbildung in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur beschreibt. Die hier vorgestellten Modelle setzen allesamt zweidimensionales Schichtwachstum voraus. Bei dreidimensionalem Schichtwachstum erfolgt die Spannungsrelaxation im Wesentlichen über die Generation von 90°-Fehlanpassungsversetzungen in der Grenzfläche.

Rissbildung in dünnen keramischen Schichtstrukturen

Unter Einfluss von Zugspannung neigen dünne keramische Epitaxieschichten zur Rissbildung. Matthews und Klokholm [74] unterscheiden in ihrem Modell eine notwendige und eine ausreichende Bedingungen für die Bildung von Mikrorissen in spröden keramischen Materialsystemen mit negativer Gitterfehlangepassung. Die notwendige Bedingung für die Rissbildung ist das Überschreiten einer kritischen Schichtdicke, bei der die tensile Schichtspannung gerade ausreicht, um eine freie Rissoberfläche zu generieren. Diese notwendige Bedingung setzt die Existenz von Nukleationszentren wie z. B. von Haarrissen oder anderen Defekten voraus. Die kritische Schichtdicke ergibt sich zu

$$t_{c,notwendig,Matthews} = \frac{2 \cdot \Gamma \cdot (1 - \nu)^2}{\pi \cdot E_{Schicht} \cdot f^2} \quad 3-2$$

Hierbei ist ν das Poissonverhältnis, Γ die Energie der Rissoberfläche, $E_{Schicht}$ der biaxiale Elastizitätsmodul (*Young's modulus*) und f die Gitterfehlangepassung der Schicht relativ zum Substrat. Nimmt man an [77, 78], dass

$$\Gamma = \frac{E_{Schicht} \cdot a_{Schicht}}{\pi^2} \approx \frac{E_{Schicht} \cdot a_{Schicht}}{10}, \quad 3-3$$

wobei $a_{Schicht}$ die relaxierte Gitterkonstante der Schicht in Richtung der angelegten Spannung beschreibt, vereinfacht sich die Darstellung der kritischen Schichtdicke auf

$$t_{c,notwendig,Matthews} = \frac{a_{Schicht} \cdot (1 - \nu_{Schicht})^2}{5 \cdot \pi \cdot f^2} \quad 3-4$$

Die ausreichende Bedingung für die Rissbildung setzt voraus, dass die Gitterfehlangepassung der Schicht gegenüber dem Substrat den kritischen Wert

$$f_{c,ausreichend,Matthews} = \frac{1 - \nu_{Schicht}}{10} \quad 3-5$$

übersteigt [77, 78]. Die durch die Gitterfehlangepassung generierte tensile Spannung überwiegt dann näherungsweise die Bruchfestigkeit des Schichtmaterials und bewirkt so ein spontanes Aufreißen der Schicht.

Rissbildung in gitterfehlangepassten III-V Halbleiterheterostrukturen

Das von Matthews und Klokholm [74] entwickelte Modell für die Rissbildung in tensil verspannten keramischen Schichten wurde von Murray et al. [75] für die Anwendung in zugverspannten III-V Halbleiterschichten auf (001) orientierten Halbleitersubstraten weiterentwickelt. In ihrer Arbeit leiten die Autoren auf der Basis der energetischen Betrachtung von Matthews und Klokholm die kritische Schichtdicke

$$t_{c,Murray} = \frac{\Gamma \cdot (1 - \nu_{Schicht})}{G_{Schicht} \cdot (1 + \nu_{Schicht}) \cdot f^2 \cdot (1 - \chi)} \quad 3-6$$

her. Hierbei ist $G_{Schicht}$ der Schermodul und χ der durch Fehlanpassungsversetzungen bereits relaxierte Anteil der Schichtspannung.

Rissbildung in thermisch fehlangepassten Halbleiterheterostrukturen

Neben einer negativen Gitterfehlانpassung kann auch ein deutlicher Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht- und Substratmaterial das Aufreißen einer epitaktischen Schicht verursachen. Auf GaAs basierende III-V Halbleiter haben einen um den Faktor 2 größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Silicium. Werden III-V Halbleiter daher bei hohen Temperaturen auf Silicium abgeschieden, so kontrahiert während des Abkühlprozesses eine die III-V Halbleiterschicht etwa doppelt so schnell wie Silicium. Oberhalb einer kritischen Schichtdicke kann die resultierende tensile Verspannung schließlich zu Rissbildung führen.

Hutchinson und Suo haben eine generelle Formulierung für die kritische Schichtdicke vorgestellt [79]. Yang et al [33] haben diese Überlegungen auf das Materialsystem GaAs auf Silicium- bzw. SiGe angepasst. Bei diesem Modell wird eine ähnliche energetische Betrachtungsweise zu Grunde gelegt wie bei der Gleichgewichtsbetrachtung von Matthews und Blakeslee [44]. Angepasst auf die Problematik der thermischen Fehlanpassung ergibt sich für die kritische Schichtdicke für Rissbildung der Zusammenhang

$$t_{c,Yang} = \frac{\Gamma \cdot \bar{E}_{Schicht,eben}}{Z \cdot \sigma^2} \quad 3-7$$

Hierbei ist Γ die Energie der Rissoberfläche, $\bar{E}_{Schicht,eben}$ der ebene (*plane strain*) Elastizitätsmodul, Z eine dimensionslose Zahl, die die treibende Kraft beschreibt und σ die (tensile) thermische Spannung in der Schicht. Hierbei gilt

$$\sigma = \bar{E}_{Schicht,eben} (\alpha_{Schicht} - \alpha_{Substrat}) \cdot \Delta T \quad 3-8$$

mit $\alpha_{Schicht}$ und $\alpha_{Substrat}$ den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat und ΔT der Temperaturdifferenz beim Abkühlprozess von Wachstums- zu Raumtemperatur. Für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien wie GaAs/Si ist der Wert von Z jedoch nicht bekannt, so dass Gleichung 3-7 nicht ohne weiteres angewendet werden kann.

Dahingegen haben Beuth et al [80] ein weiteres Modell vorgestellt, das die Unterschiede der Materialkennwerte von Schicht und Substrat (Elastizitätsmodul, Schermodul und Poissonzahl) berücksichtigt und universell angewendet werden kann. Hierbei leiten sie die kritische Schichtdicke in Abhängigkeit der beiden Dundursparameter α_D und β_D her. Hierbei ist

$$\alpha_D = \frac{\bar{E}_{Schicht,eben} - \bar{E}_{Substrat,eben}}{\bar{E}_{Schicht,eben} + \bar{E}_{Substrat,eben}}, \quad 3-9$$

mit

$$\bar{E}_{Schicht,eben/Substrat,eben} = \frac{E_{Schicht/Substrat}}{1-\nu^2} \quad 3-10$$

dem ebenen (*plane strain*) Zugmodul von Schicht und Substrat und

$$\beta_D = \frac{\mu_{Schicht} \cdot (1-2\nu_{Substrat}) - \mu_{Substrat} \cdot (1-2\nu_{Schicht})}{2\mu_{Schicht} \cdot (1-\nu_{Substrat}) + 2\mu_{Substrat} \cdot (1-\nu_{Schicht})}. \quad 3-11$$

mit $\mu_{Schicht}$ und $\mu_{Substrat}$ den Schermodulen von Schicht und Substrat. $E_{Schicht/Substrat}$ beschreiben die biaxialen Zugmodule von Schicht und Substrat. Für die kritische Schichtdicke gilt schließlich

$$t_{c,Beuth} = \frac{2 \cdot \bar{E}_{Schicht,eben/Substrat,eben} \cdot E_{R,Schicht}}{\sigma^2 \cdot \pi \cdot g(\alpha_D, \beta_D)}, \quad 3-12$$

wobei $g(\alpha_D, \beta_D)$ eine dimensionslose Funktion der beiden Dundursparameter beschreibt [80]. $E_{R,Schicht}$ ist die freiwerdende Energie pro Einheitsfläche bei der Rissausbreitung (*strain energy release*).

Asymmetrische Rissbildung

Die Risse bilden sich in der Regel in [110] und [-110]-Richtung aus. Hierbei kann es zu einer asymmetrischen Rissausbildung kommen. Mögliche Gründe für eine derartige Asymmetrie sind vielfältig [75] und werden im Folgenden erläutert.

Durch die Reaktion zweier 60°-Versetzungslinien auf sich schneidenden {111}-Ebenen können sich Segmente von sogenannten 90°-Lomerversetzungen in der Grenzfläche einer tensil verspannten Heterostruktur bilden. Lomerversetzungen verursachen lokale Spannungskonzentrationen, die als Nukleationszentren für Risse wirken können [81]. Die Ursache für eine asymmetrische Rissausbildung kann dann wiederum auf eine asymmetrische Ausbildung von α - und β -Versetzungslinien zurückgeführt werden.

Fehlorientierte Substrate bilden Kristallstufen entlang der beiden „in plane“ <110>-Richtungen aus. Entlang der Stufenkanten erfährt eine tetragonal verspannte Schicht eine weitere leichte Gitterfehlpassung, die eine lokale Spannungskonzentration entlang der Stufenkanten erzeugt. Asymmetrien in der Stufendichte durch nicht exakt in [110]- oder [-110]-Richtung fehlorientierte Substrate können zu einer asymmetrischen Rissbildung führen.

Eine dritte Ursache kann erneut aus der asymmetrischen Population von α - und β -Versetzungslinien resultieren. Verursacht die höhere Mobilität der α -Versetzungslinien eine stärkere Spannungsrelaxation in [-110]-Richtung als in [110]-Richtung bevor Rissbildung einsetzt, führt dies zu einer Asymmetrie des Korrekturfaktors χ aus Gleichung 3-6. Der Korrekturfaktor ist für die [110]-Richtung kleiner als für die [-110]-Richtung. Die kritische Schichtdicke für Rissbildung ist dann für die [110]-Richtung ebenfalls kleiner, wodurch die resultierende Rissdichte in dieser Richtung größer ist.

3.1.4 Spannungsrelaxation in komplexen Schichtsystemen

Bisher wurden in Kapitel 3.1 nur Modelle vorgestellt, die das Verhalten einzelner Defekte in gitterfehlangepassten Halbleiterheterostrukturen beschreiben. Diese Modelle können nicht unmittelbar auf das globale Relaxationsverhalten komplexerer Halbleiterheterostrukturen angewendet und übertragen werden, da sich die verschiedenen Relaxationsvorgänge überlagern. Es ist daher sinnvoll, mit Hilfe integraler Messmethoden wie z.B. der hochauflösenden Röntgenbeugung, den makroskopischen Spannungszustand einer Halbleiterheterostruktur zu ermitteln, um geeignete Relaxationsmodelle generieren zu können. Bis heute kann man sowohl die theoretischen als auch die praktischen Untersuchungen der plastischen Spannungsrelaxation in einfachen und komplexen Halbleiterheterostrukturen als nicht ausgereift bezeichnen. Um komplett spannungsrelaxierte Pufferstrukturen zu entwickeln, ist aber zumindest eine geeignete Abschätzung der mittleren Restspannung in den einzelnen Teilschichten hilfreich. Ein solches Verfahren wird im Folgenden vorgestellt.

Spannungsrelaxation in Pufferschichtsystemen

Einen interessanten empirischen Modellansatz für das Verhalten der Restspannung in gitterfehlangepassten GaInAs/GaAs Heterostrukturen liefern Dunstan et al. [82, 83]. Die Autoren unterscheiden in ihrer Arbeit zwischen der bereits in Kapitel 3.1.1 eingeführten kritischen Schichtdicke für die Entstehung von ersten Versetzungen [44] und der kritischen Relaxationsschichtdicke (*relaxation critical thickness*), oberhalb der eine messbare Spannungsrelaxation einsetzt. Diese kritische Relaxationsschichtdicke wird definiert durch

$$t_{cr,rel} = \frac{k}{\varepsilon_0} \quad 3-13$$

mit der Ausgangsverzerrung ε_0 (entspricht der Gitterfehlangepassung, d. h. $\varepsilon_0 = -f$) und der empirisch ermittelten Proportionalitätskonstante k . Für Materialsysteme, die in der Zinkblendestruktur kristallisieren und primär durch den Einbau von 60°-Fehlangepassungsversetzungen relaxieren, ergibt sich für k (Verzerrungs-Schichtdicke Produkt) ein Wert von etwa $0.8 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$. Die Schichtdickenabhängigkeit der Verzerrung ε oberhalb der kritischen Relaxationsschichtdicke $t_{cr,rel}$, d.h. die Restverzerrung $\varepsilon(d)$ bei einer Schichtdicke $d > t_{cr,rel}$, ergibt sich aus

$$\varepsilon(d) = \frac{k}{d} \quad 3-14$$

Oberhalb einer Schichtdicke von $d \approx 10 \cdot t_{cr,rel}$ verfestigt sich das Material (*work hardening*) signifikant; das Relaxationsverhalten der Schicht weicht dann deutlich vom oben beschriebenen Modell ab.

Abbildung 3-14 zeigt eine graphische Darstellung von Gleichung 3-14 für eine Einfachschicht der Dicke d mit konstanter Zusammensetzung. Hierbei beschreibt die gestrichelte Linie die Gitterfehlangepassung der Struktur relativ zum Substrat und die durchgezogene Linie die Restverzerrung. Der schraffierte Bereich unter der durchgezogenen Linie ist das Produkt aus Restverzerrung und Schichtdicke. Für eine komplett verspannte Schicht unterhalb der kritischen Relaxationsschichtdicke ist das Produkt kleiner als k , ab der kritischen Relaxationsschichtdicke wird die Verzerrung mit zunehmender Schichtdicke nach und nach abgebaut und die Restverzerrung verringert sich kontinuierlich. Auch für $d \gg t_{cr,rel}$ geht die

Restverzerrung nicht auf Null, es gilt immer $\varepsilon(d) \cdot d = k$.

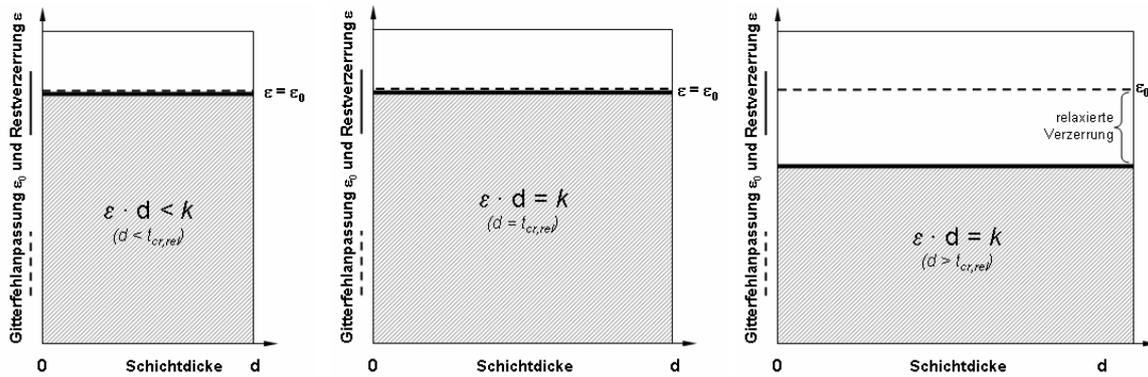


Abbildung 3-14: Graphische Darstellung zu Gleichung 3-14. Der schraffierte Bereich unter der Restverzerrungskurve beschreibt das Produkt aus Restverzerrung und Schichtdicke. Für eine (teil-)relaxierte Schicht ist das Produkt immer gleich k .

Das von Dunstan et al. vorgeschlagene Modell kann auch auf komplexere Strukturen und auf Multilagenstrukturen übertragen werden. Hierfür führen die Autoren zunächst eine mittlere Verzerrung ε_{av} ein. Diese ist definiert durch

$$\varepsilon_{av} = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i \cdot d_i}{\sum_{i=1}^n d_i}, \quad 3-15$$

wobei ε_i die individuelle Schichtverzerrung und d_i die individuelle Schichtdicke der i -ten Schicht beschreibt. Nimmt man weiter an, dass die mittlere Verzerrung und Schichtdicke der Gleichung 3-14 folgen, gilt

$$\varepsilon_{av} = \frac{k}{\sum_{i=1}^n d_i} \text{ oder } \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \cdot d_i = k. \quad 3-16$$

Für k (hier: Verzerrungs-Schichtdicke Integral) ergibt sich hier ebenfalls, wie bei Einfachschichtstrukturen, ein empirischer Wert von etwa $0.8 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$. Die Autoren gehen nun davon aus, dass sich auch die oberste Schicht einer Multilagenstruktur entsprechend Gleichung 3-14 verhält, d.h. das Produkt aus Schichtdicke und Restverzerrung oberhalb der kritischen Relaxationsschichtdicke ist gleich k . Aus Gleichung 3-16 ergibt sich folglich eine Restverzerrung von Null für sämtliche darunter liegenden Schichten, wenn das Produkt von ε und d der obersten Schicht k ist. Demnach kann die oberste Schicht die Verzerrungen in den darunter liegende Schichten komplett relaxieren. Die Schichten müssen dabei folglich aber keine, entsprechend Gleichung 3-14 sehr großen (theoretisch unendlichen) Schichtdicken aufweisen, bei der dann Materialverfestigung und Materialdegradation auftreten würde.

Abbildung 3-15 zeigt exemplarisch für einen linearen (links) und einen gestuften (rechts) Gradienten den Verzerrungsverlauf über die Schichtdicke. Die Schichtdicke liegt dabei oberhalb der kritischen Relaxationsschichtdicke. Die schraffierte Fläche unterhalb der durchgezogenen Linie, d. h. das Verzerrungs-Schichtdicke Integral aus Gleichung 3-16, entspricht dem Wert von k . Für ausreichend dicke Deckschichten ist der gesamte Gradient verzerrungsfrei, die Deckschicht bleibt dagegen leicht verzerrt. Ein Schichtspannungsabbau

in der oberen Schicht kann schließlich durch gezielte Schichtwachstumskonzepte realisiert werden (vergleiche Kapitel 5.2).

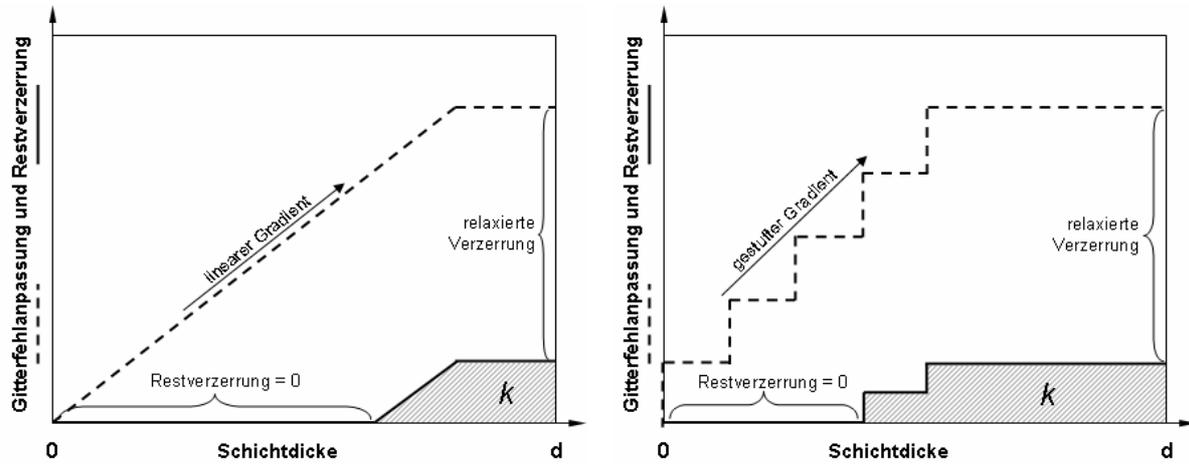


Abbildung 3-15: Graphische Darstellung zu Gleichung 3-16 für einen Puffer mit linearem (links) und gestuftem (rechts) Gradienten. Der schraffierte Bereich unter der Restverzerrungskurve beschreibt das Integral der Restverzerrung über die Schichtdicke. Die Restverzerrung im Pufferbereich unter einer Deckschicht ist schließlich, bei ausreichender Schichtdicke, komplett relaxiert.

4 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der für diese Arbeit wichtigsten experimentellen Methoden vorgestellt. Die Metallorganische Gasphasenepitaxie, die für die Herstellung der Halbleiterschichtsysteme angewendet wird, wird im ersten Abschnitt eingeführt.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die relevanten Methoden zur Schichtcharakterisierung vorgestellt. Hierbei wird das sogenannte „Reciprocal Space Mapping“ als spezielle Technik der hochauflösenden Röntgenbeugung zur Untersuchung der Schichtverspannungen in den Halbleiterheterostrukturen beschrieben.

Des Weiteren wird eine Methode zur in-situ Krümmungsmessung mittels des EpiCurveTT-Krümmungssensors vorgestellt. Der Sensor wird angewendet, um die aus den Schichtspannungen resultierende Krümmung der Pufferschichtsysteme zu untersuchen.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der Grenzflächen, der Defekte und ihrer Beiträge zur Spannungsrelaxation der Schichten, sowie der Schichtverzerrungen von Tunneliodenschichten bilden einen weiteren Schwerpunkt. Im Einzelnen werden Beugungs-kontrastexperimente für die Defektcharakterisierung und die Defektkontrolle durchgeführt und die HRTEM-Nanocharakterisierung von Probenquerschnitten zur Bestimmung der Schichtverzerrungen der Tunneliodenschichten angewendet. Hierbei wird die Methode der geometrischen Phasenanalyse zur quantitativen Ermittlung der Schichtverzerrungen verwendet.

Weitere, in der Arbeit verwendete Methoden sind die Rasterkraftmikroskopie [84] zur Charakterisierung der Oberflächenrauigkeit und zur Untersuchung möglicher Korrelationen von Oberflächenstruktur und Mikrostruktur, die Lichtmikroskopie als Methode zur großflächigen Charakterisierung der Strukturoberfläche, die optische Photolumineszenz [85] zur quantitativen Bestimmung der Materialqualität der Schichtstrukturen, die Sekundärionenmassenspektroskopie [86] zur Untersuchung von Implantationsprofilen und die ECV-Analyse [87] als Methode zur Ermittlung der Schichtdotierung. Diese Methoden, sowie die Methoden zur elektrischen Charakterisierung der Solarzellen in Hinblick auf den Wirkungsgrad, werden hier nicht näher beschrieben.

4.1 Grundlagen zur Schichtdeposition

Flüssigphasenepitaxie (LPE), Molekularstrahlepitaxie (MBE) und Chemische sowie Physikalische Gasphasenepitaxie (CVD und PVD) gehören neben der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) zu den etablierten Depositionsverfahren. In der Optoelektronik bei LEDs und Bauelementen mit großer Fläche und in der Photovoltaik hat sich wegen der geringeren Betriebskosten bei der Herstellung komplexer Schichten besonders die MOVPE-Technologie für die Abscheidung monokristalliner III-V Halbleiterfilme etabliert. Im Folgenden wird das Prinzip dieses Verfahrens vorgestellt.

4.1.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

mit dem Aixtron AIX2600-G3 MOVPE-Reaktor (8x4" bzw. 24x2" Konfiguration)

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichtstrukturen wurden mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie hergestellt. Beim MOVPE-Schichtwachstum werden dünne Kristallschichten epitaktisch (geordnet, orientiert) aus der Gasphase auf einem monokristallinen Substrat abgeschieden. Grundsätzlich können mittels MOVPE alle gängigen III-V-, II-VI- und IV-IV-Verbindungshalbleiter hergestellt werden. Für die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten III-V-Halbleiter dienen metallorganische Verbindungen (Metallorganika) sowie Hydride als gasförmige Ausgangsstoffe. Die Funktionsweise einer MOVPE-Anlage soll mit Hilfe von Abbildung 4-1 erläutert werden: Die Trägergase H_2 und N_2 werden durch die Quelle geleitet und werden dabei mit den Ausgangsstoffen angereichert. Die Hydride stehen als gasförmige Ausgangsstoffe zur Verfügung und die Metallorganika in flüssiger Form in den sogenannten Bubbler. Massenflussregler steuern die Durchmischung der angereicherten Trägergase. Im Reaktor werden die Verbindungen über dem geheizten Substrat, typischerweise im Bereich von 500 °C bis 800 °C , teilweise thermisch zerlegt. Die teilzerlegten Edukte diffundieren zur Substratoberfläche, wo sie adsorbiert und vollständig zerlegt werden. Die organischen Reste desorbieren. Durch Oberflächendiffusion gelangen die Atome an die Stufenkanten, wo sie sich anlagern können oder sie desorbieren wieder in die Gasphase. Bei diesem Prozess wird nach und nach eine im Idealfall monokristalline und homogene Schicht aufgewachsen (Abbildung 4-2). Die Reststoffe werden über ein Abgasreinigungssystem gereinigt und verdünnt in die Abluft geleitet.

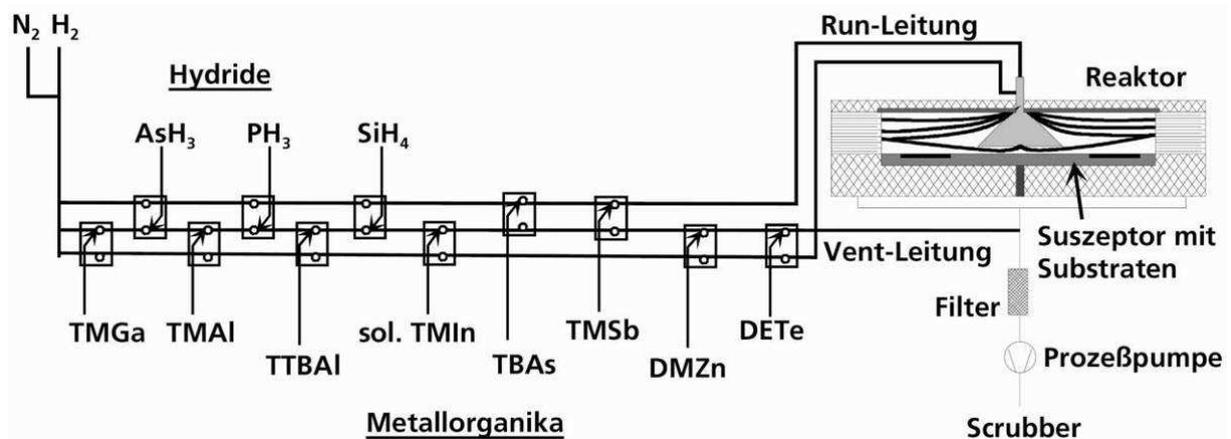


Abbildung 4-1: Prinzipskizze eines MOVPE-Reaktors. Die Ausgangsstoffe (Hydride und Metallorganika) werden über ein Trägergas durch ein Leitungssystem in den Reaktor geleitet. Thermische Zerlegung der Ausgangsstoffe und Diffusion zum geheizten Substrat führen zum Aufwachsen einer monokristallinen Schicht [88].

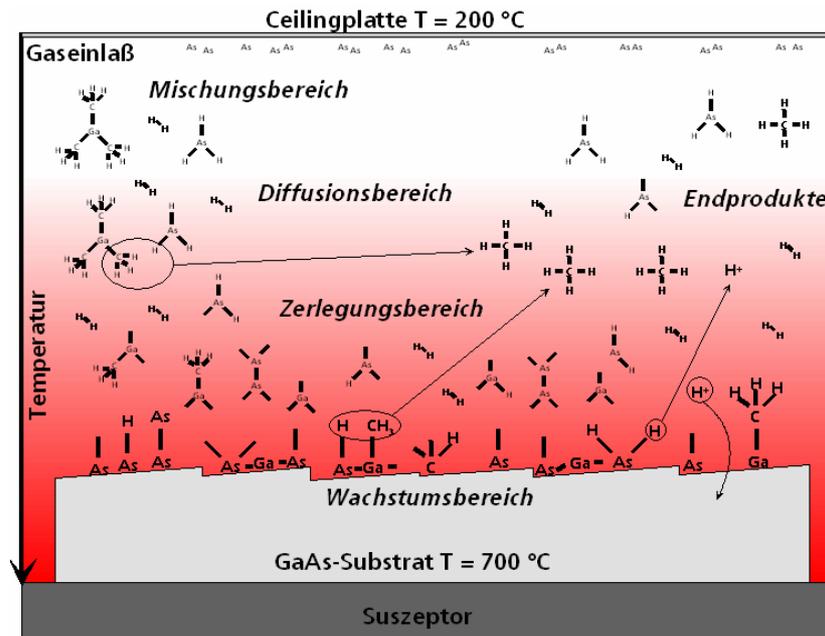


Abbildung 4-2: Schematische Darstellung des MOVPE-Wachstumsprozesses. Die Ausgangsstoffe werden oberhalb des Substrats gemischt, teilweise zerlegt und diffundieren dann zur Substratoberfläche. Die Atome lagern sich hier bevorzugt an Stufenkanten an oder desorbieren wieder. Die Endprodukte werden über ein Abgassystem entsorgt [88].



Abbildung 4-3: Photo des (links) und Photo des Suszeptors mit acht 4“-Satelliten (rotierende Substratträger) inklusive 4“-Substraten (rechts). Suszeptor und Satelliten drehen sich während des Wachstumsprozesses mit definierten Geschwindigkeiten.

4.2 Methoden zur Schichtcharakterisierung

Das übergeordnete Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist die Weiterentwicklung der metamorphen GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzelle. Basis hoher Solarzellenwirkungsgrade ist neben dem grundlegenden Zellkonzept eine exzellente Materialqualität. Mikrostrukturuntersuchungen mittels hochauflösender Röntgenbeugung (HRXRD), in-situ Krümmungsmessung und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sind die

Grundlage der hier durchgeführten Materialentwicklung. Ergänzt werden diese Methoden durch die Rasterkraftmikroskopie (AFM), die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die konventionelle Lichtmikroskopie und die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS). Im Folgenden werden einige relevante Grundlagen zu den wichtigsten Methoden vorgestellt.

4.2.1 „Reciprocal Space Mapping“ mittels hochauflösender Röntgenbeugung

mit dem Philips X'Pert Pro Röntgendiffraktometer

Die hochauflösende Röntgendiffraktometrie ermöglicht die Analyse sowohl von verspannten als auch (teil)relaxierten epitaktischen Schichtsystemen, von komplexen Heterostrukturen und Übergittern. Sie liefert u. a. detaillierte Informationen über die Zusammensetzung von epitaktischen Schichtsystemen, über Schichtdicken, Schichtspannungen und Relaxationsgrade und über Versetzungsdichten. Eine spezielle Methode, das Erstellen sogenannter reziproker Gitterkarten oder auch „Reciprocal Space Mapping“ (RSM) [89, 90], misst die Intensitätsverteilung um einen Beugungsreflex. Hierbei wird eine Folge von „ ω -2 θ “-Scans mit leicht variierendem ω aufgenommen. Eine einzelne (asymmetrische) RSM-Messung liefert dann bereits Informationen über den Relaxationsgrad einer metamorphen Schichtstruktur. Um etwaige Schichtverkipnungen zu korrigieren, verwendet man eine zweite symmetrische RSM-Messung. Für weitere Korrekturen z. B. von asymmetrischen Relaxationszuständen oder bei monoklin verspannten Elementarzellen sind weitere symmetrische und asymmetrische RSM-Messungen in unterschiedlichen Richtungen durchzuführen. Abbildung 4-4 zeigt schematisch eine asymmetrische (2-24) RSM-Messung und eine symmetrische (004) RSM-Messung für den Fall eines kompressiv verspannten, leicht verkippten Halbleiterschichtsystems. Die asymmetrische Messung zeigt den Substratpeak und den Schichtpeak exemplarisch für eine komplett verspannte und eine komplett relaxierte Schicht. Die verspannte Schicht produziert einen Peak direkt unterhalb des Substratpeaks, d. h. beide Gitter besitzen die gleiche „in plane“ (parallel zur Oberfläche), aber eine unterschiedliche „out of plane“ (senkrecht zur Oberfläche) Gitterkonstante. Die relaxierte Schicht generiert einen Peak auf der „100 % Relaxationslinie“; Peaks auf dieser Linie durch den Ursprung des reziproken Gitters beschreiben komplett relaxierte (kubische) Schichten. Teilrelaxierte Schichten produzieren einen Intensitätspeak auf der Relaxationslinie zwischen den beiden Extrempositionen. Die relative Schichtverkipfung erzeugt eine leichte Verschiebung der Peaks in Q_x -Richtung. Diese leichte Verschiebung wird in der symmetrischen Messung isoliert sichtbar, die symmetrische (004)-Messung ermöglicht somit eine Korrektur der Schichtverkipfung.

Eine derartige Röntgenanalyse liefert u. a. Informationen über den Spannungszustand, über die Gitterkonstante und die Zusammensetzung und über die Verkipfung einer Schicht.

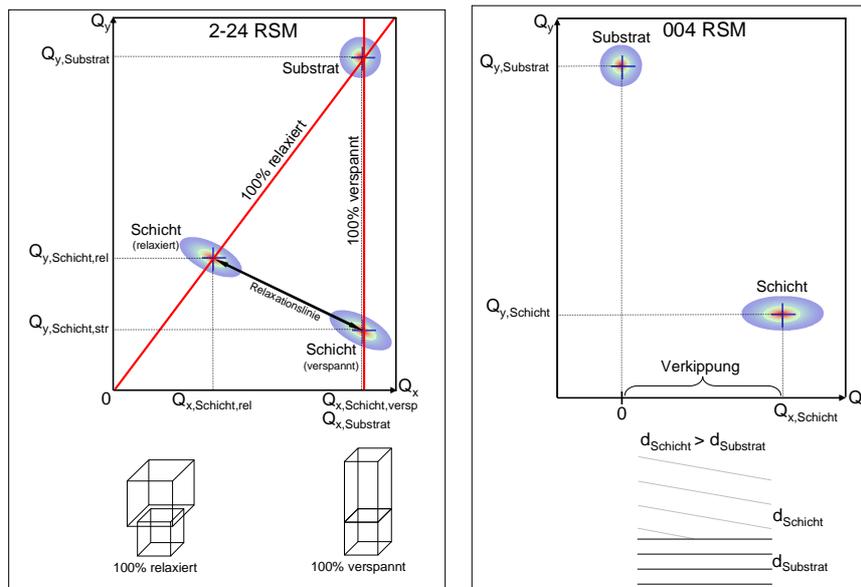


Abbildung 4-4: Schema einer asymmetrischen (2-24) RSM- (links) und einer symmetrischen (004) RSM-Messung. Eine derartige Analyse ermöglicht z. B. die Bestimmung des Relaxationszustands und der Zusammensetzung einer Schicht (siehe Text).

Um den „in plane“ Relaxationsgrad und die Zusammensetzung einer Schicht zu ermitteln, benötigt man die aktuelle ($a_{\text{Schicht,par}}$) und die relaxierte ($a_{\text{Schicht,rel}}$) „in plane“ Gitterkonstante der Schicht. Die aktuelle „in plane“ Gitterkonstante von Schicht und Substrat kann durch Transformation der reziproken Gitterkonstanten in den Realraum ermittelt werden. Abbildung 4-5 zeigt schematisch die Orientierung der Gittervektoren \mathbf{G} im reziproken Raum exemplarisch für die in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten (004) und (2-24) Karten. Durch Anwendung einer asymmetrischen und einer symmetrischen Messung wird die relative Schichtverkipfung mit berücksichtigt.

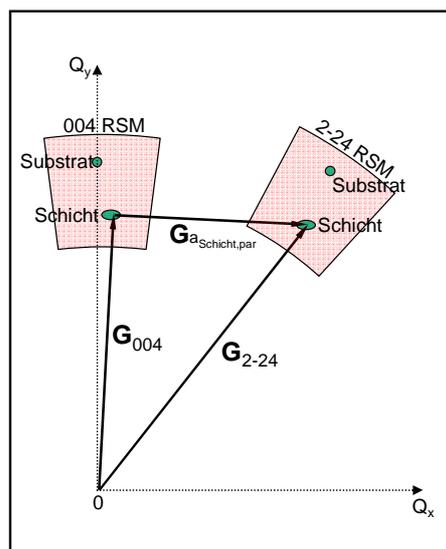


Abbildung 4-5: Schematische Darstellung der Gittervektoren im reziproken Raum, exemplarisch für eine (004) und (2-24) RSM-Messung. Die (004) RSM-Messung dient zur Korrektur einer relativen Schichtverkipfung. Die realen Gitterkonstanten von Schicht und Substrat können durch geometrische Betrachtungen ermittelt werden.

Die reziproken Gittervektoren, sowohl für das Substrat als auch für die Schicht, werden durch die geometrische Betrachtung entsprechend Gleichung 4-1 und 4-2 bestimmt. Q_x und Q_y sind jeweils die reziproken Gittereinheiten von Schicht und Substrat parallel und senkrecht zur Oberfläche.

$$\vec{G}_{004} = \vec{Q}_{x,004} + \vec{Q}_{y,004} \quad 4-1$$

$$\vec{G}_{2-24} = \vec{Q}_{x,2-24} + \vec{Q}_{y,2-24} \quad 4-2$$

Aus Gleichung 4-3 und 4-4 erhält man dann die aktuellen realen Gitterkonstanten von Schicht und Substrat parallel und senkrecht zur Oberfläche. Hierbei ist $\lambda_{Cu,K\alpha}$ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ($\lambda_{Cu,K\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$).

$$a_{Schicht,Substrat,par[2-20]} = \frac{\sqrt{8} \cdot \lambda_{Cu,K\alpha}}{2 \cdot |\vec{G}_{2-24} - \vec{G}_{004}|} \quad 4-3$$

$$a_{Schicht,Substrat,senk[004]} = \frac{4 \cdot \lambda_{Cu,K\alpha}}{2 \cdot |\vec{G}_{004}|} \quad 4-4$$

Der Spannungszustand der Schicht wurde bisher nicht berücksichtigt. In der Regel sind derartige Schichten komplett tetragonal verspannt oder teilrelaxiert. Die Anwendung der Elastizitätstheorie [47] erlaubt die Berechnung der Schichtgitterkonstante im komplett relaxierten Zustand (Gleichung 4-5), c_{11} und c_{12} sind dabei die elastischen Konstanten des Schichtmaterials.

$$a_{Schicht,rel} = \frac{c_{11}}{c_{11} + 2 \cdot c_{12}} \cdot [a_{Schicht,senk} - a_{Schicht,par}] + a_{Schicht,par} \quad 4-5$$

Der Grad der Schichtrelaxation R wird durch Gleichung 4-6 ermittelt. Hierbei ist $a_{Substrat}$ die Gitterkonstante des Substrats. Die Restspannung (*residual strain*) ist dann $1-R$.

$$R = \frac{a_{Schicht,par} - a_{Substrat}}{a_{Schicht,rel} - a_{Substrat}} \quad 4-6$$

Die beschriebene Methode wird in den Kapiteln 5 und 6 primär für die Ermittlung von Schichtspannungen in metamorphen Pufferschichtsystemen angewendet.

4.2.2 „In-situ“-Krümmungsmessung

mit dem Laytec EpiCurveTT in-situ Krümmungssensor

Die hochauflösende Röntgenbeugung, speziell die Messung von „Reciprocal Space Maps“, bietet exzellente Möglichkeiten, um Spannungszustände einer metamorphen Halbleiter-

heterostruktur zu ermitteln. Die Röntgenanalyse ist aber nicht geeignet, um den Entstehungsprozess der Schichtverspannung zu untersuchen. Der EpiCurveTT in-situ Krümmungssensor ermöglicht neben der Messung der realen Wachstumstemperatur und der Reflexionswerte auch die Messung der Krümmung der gesamten Schichtstruktur während des MOVPE-Schichtwachstums. Besonders für stark verspannte und metamorphe Halbleiterheterostrukturen liefert der Sensor einen guten Einblick in den zeitlichen Verlauf der Schichtspannungsbildung. Abbildung 4-6 zeigt schematisch das Funktionsprinzip des Sensors. Die Reflexion wird durch einen senkrecht zur Oberfläche eingestrahlten Laser ($\lambda_{\text{Laser}} = 635 \text{ nm}$) mittels Fabry-Pérot-Interferenzmessung [91] bestimmt. Ein emissionskorrigiertes Pyrometer misst die aktuelle Oberflächentemperatur. Die Krümmungsmessung erfolgt durch zwei parallele Laserstrahlen, über deren krümmungsbedingte Abstandsänderung (Δx) wird die Biegung des Substrats berechnet. Die Krümmung wird dabei als reziproker (Kugel-) Radius in m^{-1} angegeben. Diese Methode kommt in Kapitel 5.2.2 zur Anwendung, mit dem Ziel, die in den Schichtstrukturen auftretende Krümmung zu minimieren.

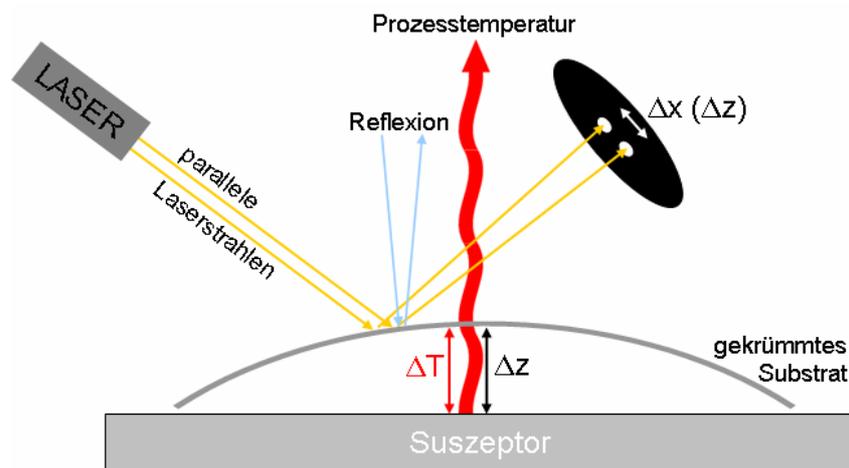


Abbildung 4-6: Prinzipskizze des EpiCurveTT in-situ Krümmungssensors der Firma Laytec. Neben der Krümmungsmessung, die über die den krümmungsabhängigen Abstand zweier Laserstrahlen realisiert wird, ermöglicht ein Pyrometer die Messung der realen Substrattemperatur und ein Fabry-Pérot-Interferometer die Bestimmung der Oberflächenreflexion.

4.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

mit dem Philips CM30 und FEI TECNAI F30 Elektronenmikroskop

Der Schwerpunkt der durchgeführten TEM-Untersuchungen liegt bei der Nutzung konventioneller Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie. Hierbei liefern insbesondere TEM-Querschnittsaufnahmen die für die erfolgreiche Umsetzung neuer Schichtwachstumskonzepte notwendigen Informationen über die Mikrostruktur eines metamorphen Schichtsystems. Die Methoden der konventionellen Transmissionselektronenmikroskopie werden als bekannte Methoden vorausgesetzt und nicht weiter erläutert [92].

Das Transmissionselektronenmikroskop [92] besteht im Wesentlichen aus einer Elektronen-

quelle, einem Elektronenlinsensystem (Kondensorlinsen, Objektivlinse, Zwischenlinsen und Projektorlinse), Blenden und einer Projektionsfläche. Bei den verwendeten Mikroskopen wird der Elektronenstrahl durch thermische Emission aus einer LaB_6 -Kathode (für das Philips CM30) bzw. durch Emission eines Schottky-Emitters (für das TECNAI F30) erzeugt und anschließend mit 300 kV in einem Hochvakuum beschleunigt. Die Abbildung 4-7 zeigt schematisch den Strahlengang der Elektronen für die unterschiedlichen Betriebsmodi, den Mikroskopie- oder Abbildungsmodus (siehe Abbildung 4-7a) und den Beugungsmodus (siehe Abbildung 4-7b). In beiden Modi wird im Beleuchtungssystem des Mikroskops der divergente Elektronenstrahl in einer Anordnung von Kondensorlinsen parallelisiert. Die Elektronen werden beim Durchtritt durch den Probenkristall gebeugt, die Objektivlinse erzeugt anschließend in ihrer hinteren Brennebene ein Beugungsbild und in ihrer Bildebene ein erstes Zwischenbild. Beugungsbild bzw. Zwischenbild werden je nach Betriebsmodus mit der Zwischenlinse vergrößert und anschließend mit der Projektorlinse weiter nachvergrößert und auf der Projektionsfläche, einem Leuchtschirm oder einer CCD-Kamera, abgebildet. Im Abbildungsmodus kann entweder der ungebeugte Direktstrahl zur Darstellung eines Bildes genutzt werden - man erhält dann ein sogenanntes Hellfeldbild (*bright field*) - oder einer der abgebeugten, der ein Dunkelfeldbild (*dark field*) generiert. Abbildung 4-7 zeigt zur Illustration Beispielaufnahmen der unterschiedlichen Modi.

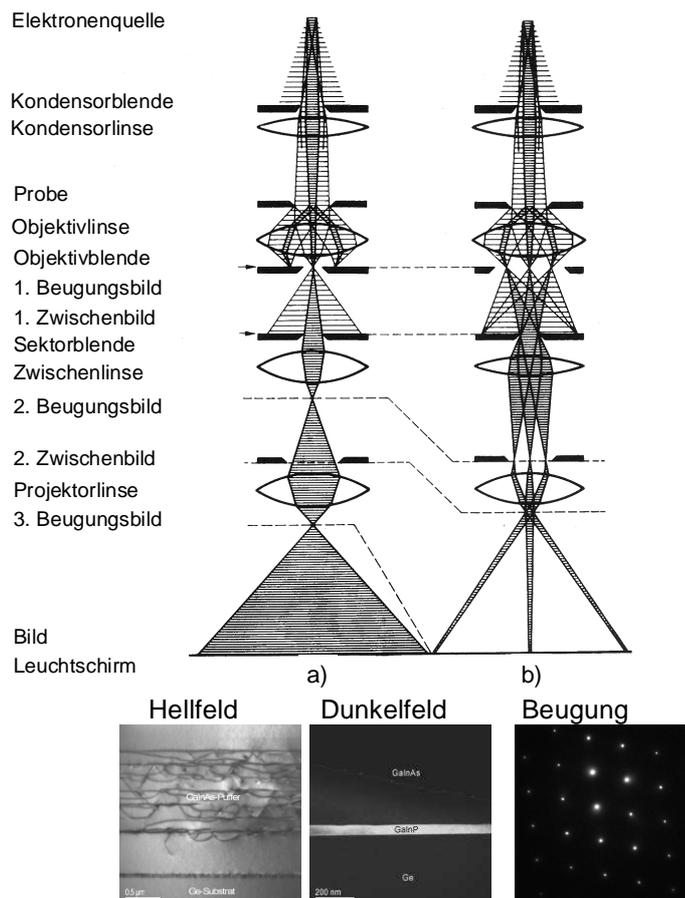


Abbildung 4-7: Strahlengang des TEMs. Das Mikroskop kann sowohl im Abbildungsmodus (a) als auch im Beugungsmodus (b) betrieben werden [92]. Die Bilder unter der Schemazeichnung zeigen Beispiele von Abbildungen im Hellfeld- und im Dunkelfeldmodus sowie ein Elektronenbeugungsbild.

Geometrische Phasenanalyse

Eine weitere im Rahmen dieser Arbeit angewandte Methode auf Basis der konventionellen oder der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HTREM), die geometrische Phasenanalyse (*geometric phase analysis method*), ermöglicht die Untersuchung von Spannungszuständen und atomaren Verschiebungsfeldern in kristallinen Festkörpern [93].

Die Bildintensität in einer HRTEM-Abbildung einer leicht verzerrten Struktur lässt sich als Fouriersumme schreiben, wobei die Fourierkomponenten $H_g(\mathbf{r})$ (als Folge der Verzerrung) langsam variierende Funktionen vom Ort \mathbf{r} sind. Die Fourierkomponenten sind komplex und lassen sich somit als Amplitude $A_g(\mathbf{r})$ und (geometrische) Phase $P_g(\mathbf{r})$ darstellen. Als Bild dargestellt ist $P_g(\mathbf{r})$ ein Phasenbild (vergleiche Kapitel 7.2.4 und Abbildung 7-20). $P_g(\mathbf{r}) = -2\pi \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})$ hängt direkt mit dem Verschiebungsfeld $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ zusammen, \mathbf{G} ist hierbei der reziproke Gittervektor. Die Gleichung lässt sich nach $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ auflösen. Man erhält die Verzerrungsmatrix $\mathbf{e}(\mathbf{r})$ durch die Ableitungen des Verschiebungsvektors $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ nach den Ortskoordinaten.

5 Neue Pufferkonzepte für die GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzelle

Im folgenden Kapitel werden Wachstumskonzepte und Mikrostrukturuntersuchungen von metamorphen Pufferstrukturen für die Anwendung in der metamorphen GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzelle vorgestellt.

Untersuchungen mittels TEM und RSM bilden den Schwerpunkt der Schichtspannungsanalysen. In-situ Krümmungsmessungen mittels EpiCurveTT-Krümmungssensor für die Untersuchung von Substratkrümmungen und AFM-Analysen der Oberflächenrauigkeit ergänzen die Mikrostrukturuntersuchungen, um für ausgewählte Depositionsbedingungen den Einfluss der Mikrostruktur der Schichten auf die Oberfläche zu charakterisieren und zu verstehen

Zunächst werden im ersten Abschnitt die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen für verschiedene Pufferkonzepte beschrieben. Wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen ist es, dass die Eignung von metamorphen GaInAs-Pufferstrukturen als Versetzungsfiler in der (metamorphen) Tripelsolarzelle bestätigt wird. Danach werden die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen von neuartigen Pufferschichtsystemen mit Stufengradienten präsentiert. Hierbei werden der Einfluss von Pufferdesign und der Wachstumsbedingungen auf den Abbau von Schichtspannungen und auf die auftretende Substratkrümmung untersucht. Ziel dieser Untersuchungen ist das „defect engineering“, um die Bildung von Versetzungen in den elektrisch aktiven Bereichen der Solarzelle erfolgreich zu unterdrücken

5.1 Voruntersuchungen: Pufferkonzepte für komplexe III-V Halbleiterheterostrukturen

Im folgenden Teilkapitel werden Konzepte vorgestellt, die die Kontrolle und die Manipulation von Versetzungen in komplexen Halbleiterstrukturen ermöglichen, wie z.B. Pufferstrukturen mit Gradienten oder verspannte Übergitter (*strained layer superlattices, SLS*). Aus der Literatur sind verschiedene Pufferkonzepte bekannt, die sehr wirksam sowohl die Versetzungsdichten als auch die auftretenden Schichtspannungen in metamorphen Halbleiterheterostrukturen reduzieren können. Die bekanntesten Konzepte sind der Einsatz von Pufferschichten ohne Gradient oder von Pufferstrukturen mit linearem oder gestuftem Gradienten (*linear graded, step graded*). Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Strukturen wurden gezielt auf das Materialsystem $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}/\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$ auf Germanium oder GaAs angepasst. Im Folgenden werden die Mikrostrukturuntersuchungen für die angepassten Pufferkonzepten vorgestellt.

5.1.1 Konstante Pufferstrukturen

Das einfachste und gängigste Pufferkonzept ist das Aufwachsen einer gitterfehlangepassten Schicht mit konstanter Zusammensetzung. Je nach Schichtdicke werden hierbei Schichtspannungen effektiv abgebaut und Versetzungen wirksam in der Grenzfläche zwischen

Substrat und Pufferschicht lokalisiert. Die TEM-Hellfeldabbildung (Abbildung 5-1, rechts) zeigt eine etwa 2.5 μm dicke $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$ -Schicht auf einem GaAs-Substrat mit 6° Fehlorientierung in $[111]\text{A}$ -Kristallrichtung. Die Schicht wurde bei einer Wachstumstemperatur von 660°C und einem Reaktordruck von 100 mbar hergestellt. In der Grenzfläche zwischen GaAs-Substrat und Pufferschicht hat sich eine große Zahl von Fehlanpassungsversetzungen gebildet, die die Schichtspannungen relaxieren. Infolge von Wechselwirkungen haben sich Versetzungen bis in das GaAs-Substrat ausgebreitet (vergleiche Kapitel 3.1.1). Zugleich konnte die Ausbildung von Fadenversetzungen nicht hinreichend gut unterdrückt werden. Bereits eine Fadenversetzung im elektronentransparenten Bereich einer TEM-Querschnittsprobe deutet auf eine Versetzungsdichte von ungefähr $10^6\text{ cm}^{-2} - 10^7\text{ cm}^{-2}$ und damit für photovoltaische Anwendungen auf eine bereits zu hohe Versetzungsdichte hin [94]. Röntgenmessungen bestätigen eine obere Grenze der Versetzungsdichte von etwa $1-2 \times 10^6\text{ cm}^{-2}$. Eine RSM-Analyse liefert den Grad der Spannungsrelaxation. Die asymmetrische (2-24) RSM-Messung (Abbildung 5-1, links) liefert zusammen mit der symmetrischen (004) RSM-Messung (hier und im Folgenden jeweils nicht abgebildet) eine Restspannung in der Pufferschicht von etwa 12 %. Die symmetrische Messung dient dabei zur Korrektur einer etwaigen Schichtverkipfung. Die Schichtverkipfung entsteht durch eine asymmetrische Population von Burgersvektoren in α - oder β -Richtung (vergleiche Kapitel 3.1.1). Eine Restspannung von nur 12 % kennzeichnet eine ausgeprägte Spannungsrelaxation durch die Bildung von Fehlanpassungsversetzungen, nicht zuletzt begünstigt durch die große Pufferschichtdicke.

Das Aufwachsen einer konstanten, gitterfehlangepassten Pufferschicht ermöglicht somit auf unkomplizierte Weise die Realisierung einer relativ hohen Spannungsrelaxation bei geringen Versetzungsdichten.

Struktur 2321qja

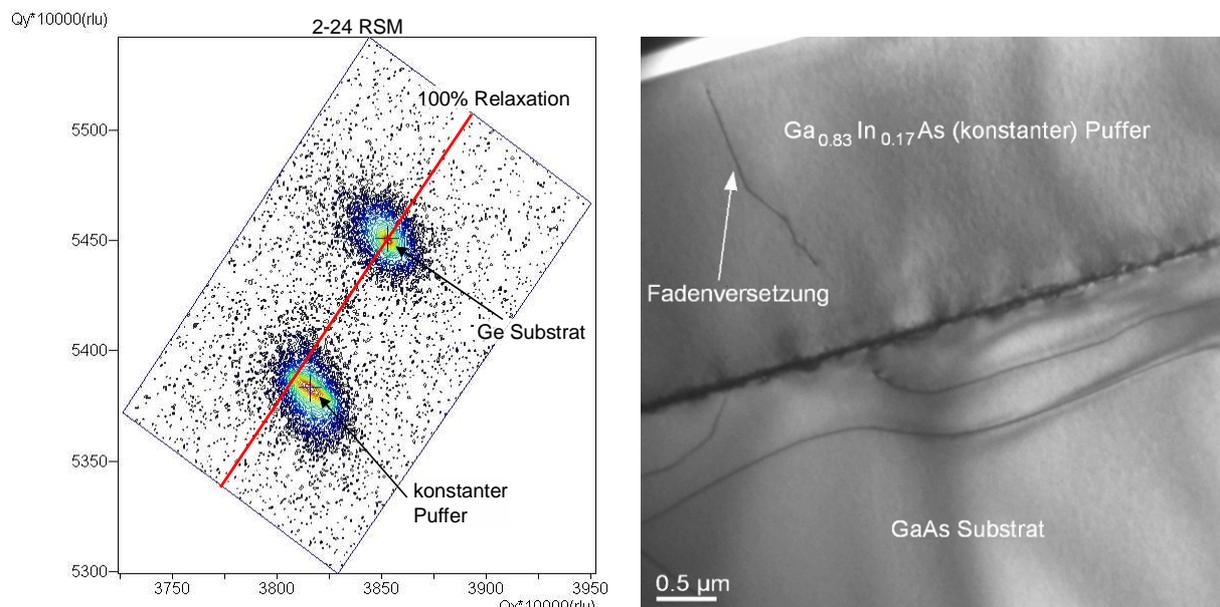


Abbildung 5-1: TEM-Hellfeldabbildung (rechts) und asymmetrische (2-24) RSM-Messung (links) einer konstanten Pufferschicht auf einem GaAs-Substrat. Die TEM-Querschnittsabbildung zeigt ein ausgeprägtes Versetzungsnetzwerk in der Grenzfläche zwischen Pufferschicht und Substrat. Dabei hat sich eine Fadenversetzung gebildet. Die RSM-Analyse liefert eine geringe Restspannung von nur etwa 12 %.

Die Untersuchung der Oberfläche der konstanten Pufferschicht mittels AFM (Abbildung 5-2) ergibt eine RMS-Rauhigkeit (*root mean square roughness*) von etwa 5 nm und eine maximale Rauigkeiten (R_{\max}) von etwa 37 nm. Die geringe Oberflächenrauhigkeit ist zum einen auf die große Dicke der GaInAs-Pufferschicht von etwa 2.5 μm zurückzuführen, deutet aber ebenfalls auf eine effektive Lokalisierung der Fehlanpassungsversetzungen in der Grenzfläche zum Substrat hin. Eine intensive Bildung von Fadenversetzungen (mehr als die hier mittels TEM abgeschätzten 10^6 cm^{-2} - 10^7 cm^{-2}) führt in der Regel zu größeren Rauigkeitswerten als hier gemessenen wird. Die weiteren in der Abbildung gezeigten Daten werden hier und im Folgenden nicht für die Auswertung verwendet.

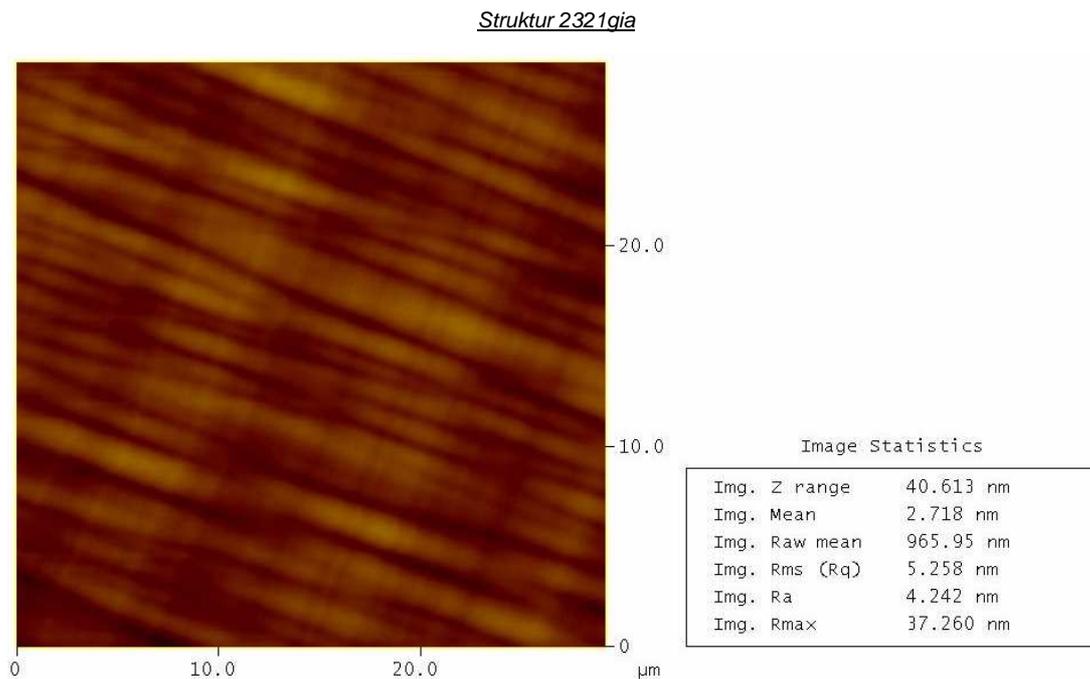


Abbildung 5-2: AFM-Messung und Kenngrößen der Rauigkeitsanalyse an der konstanten Pufferstruktur. Die Struktur zeigt eine RMS-Wert von etwa 5.3 nm. Eine derartige geringe Oberflächenrauhigkeit deutet auf die Ausbildung eines homogenen Versetzungsnetzwerks in der Grenzfläche zum Substrat hin.

Es existieren Methoden, die ergänzend zu den in diesem Teilkapitel vorgestellten Pufferkonzepten angewendet werden können, um die Versetzungsdichte zu reduzieren. Bekannte Methoden sind Temperaturbehandlungen wie das thermische Ausheilen (*thermal annealing*) und die Anwendung thermischer Zyklen (*thermal cycle annealing, TCA*) oder schneller thermischer Ausheilverfahren (*rapid thermal annealing, RTA*). Diese Methoden verringern die Versetzungsdichte, indem sie Gleitprozesse von Versetzungen thermisch aktivieren und somit die gegenseitige Auslöschung der Versetzungen beschleunigen. Eine weitere häufig verwendete Methode zur Reduktion von Versetzungsdichten ist die Integration von verspannten Übergittern. Abbildung 5-3 (links) zeigt eine TEM-Dunkelfeldabbildung eines verspannten GaInAs-Übergitters, welches in einen konstanten 2.5 μm dicken $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$ -Puffer integriert wurde. Man erkennt, wie eine im unteren Pufferbereich entstandene Fadenversetzung im verspannten Übergitter abgelenkt wird. Ein möglicher Verlauf der Versetzung ist schematisch dargestellt. Der Pfeil beschreibt die Probenorientierung im TEM. Abbildung 5-3 (rechts) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des

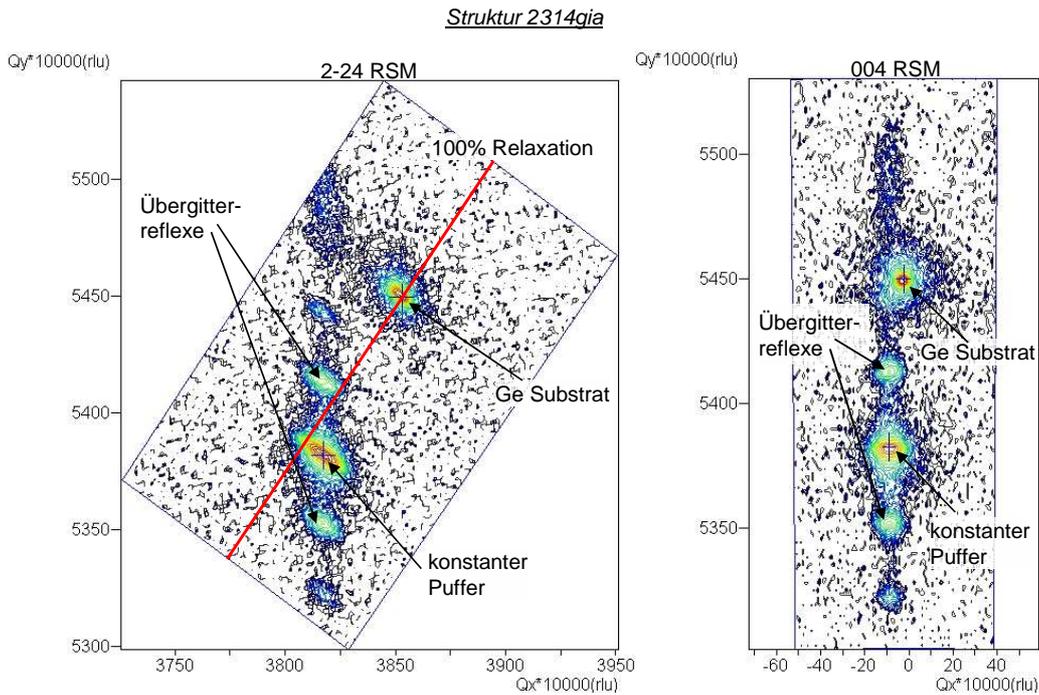


Abbildung 5-4: Asymmetrische (2-24) und symmetrische (004) RSM-Messungen vom konstanten Puffer mit integriertem Übergitter. Die Messungen weisen die typischen Übergitterreflexe auf. Die Spannungsanalyse ergibt einen Restspannungswert von etwa 15 %, d. h. nur geringfügig mehr als bei der separaten Pufferschicht beobachtet wird.

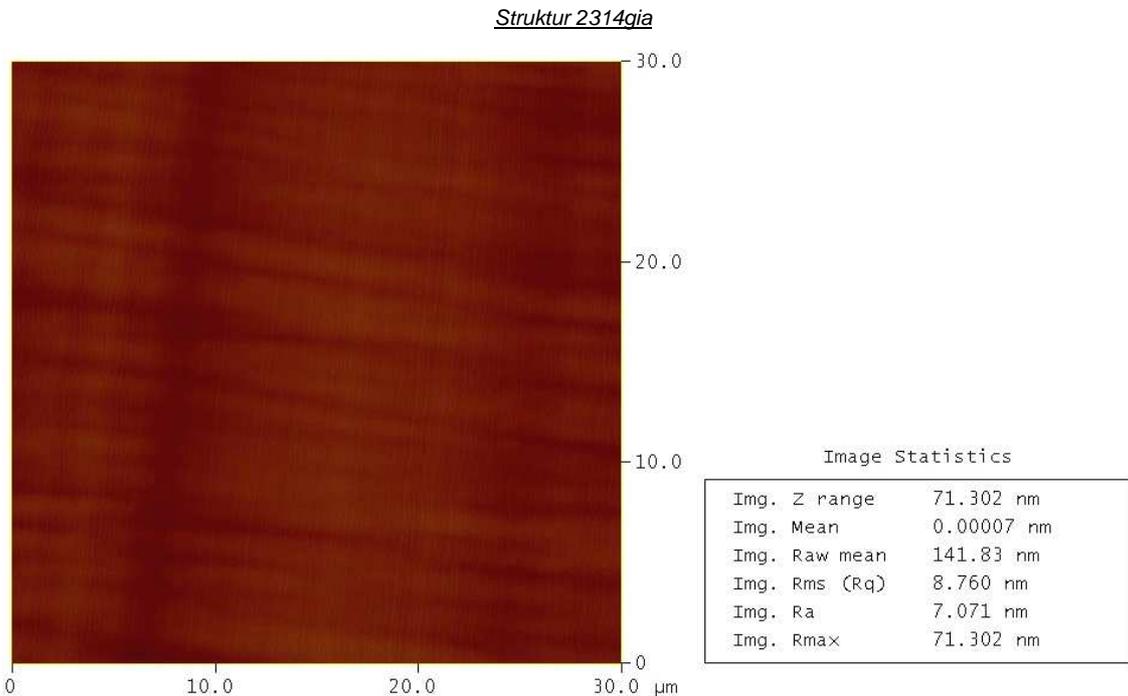


Abbildung 5-5: AFM-Messung und Kenngrößen der Rauheitsanalyse an der konstanten Pufferstruktur. Die Struktur weist einen im Vergleich zum konstanten Puffer etwas erhöhten RMS-Wert von etwa 8.8 nm und eine maximale Rauigkeit von etwa 71 nm auf.

5.1.2 Pufferstrukturen mit linearem Gradienten

Ein weiteres, etwas aufwendigeres Pufferkonzept, welches in gitterfehlangepassten Halbleiterheterostrukturen häufig zur Anwendung kommt, ist der Einsatz linearer Gradienten [68]. Hierbei wird die Substrat-Gitterkonstante linear an die Gitterkonstante der (aktiven) Schichten angepasst. Dies geschieht durch das gleichmäßige Erhöhen des Indiumgehalts in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ bis zur gewünschten Zusammensetzung bzw. Gitterkonstante. Die Struktur wurde wie die vorherige bei 660 °C und 100 mbar, hier allerdings auf Germanium, abgeschieden

Abbildung 5-6 (rechts) zeigt eine TEM-Hellfeldabbildung einer derartigen linearen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Pufferstruktur. Die Struktur weist ein homogenes Versetzungsnetzwerk auf, bis zur oberen Pufferschicht sind die Versetzungen sehr gleichmäßig über die gesamte Pufferstruktur verteilt, im oberen Pufferbereich werden keine Versetzungen mehr lokalisiert. Fadenversetzungen können im oberen Pufferbereich mittels TEM ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Die Schichtspannungsanalyse mittels RSM-Messungen (Abbildung 5-6, links) liefert eine Restspannung in der oberen Pufferschicht von mehr als 30 %. Diese sehr hohe Restspannung wird vornehmlich im oberen Pufferbereich erzeugt. Hier weicht der RSM-Intensitätsverlauf von der durch das Substrat verlaufenden Linie ab und führt dann einen senkrechten Verlauf fort. Die beschriebene Linie kennzeichnet den Intensitätsverlauf für komplett relaxierte Schichten mit einem komplett unverspannten kubischen Kristallgitter. Ein senkrechter Intensitätsverlauf beschreibt eine komplett verspannte Schicht (vergleiche Kapitel 4.2.1).

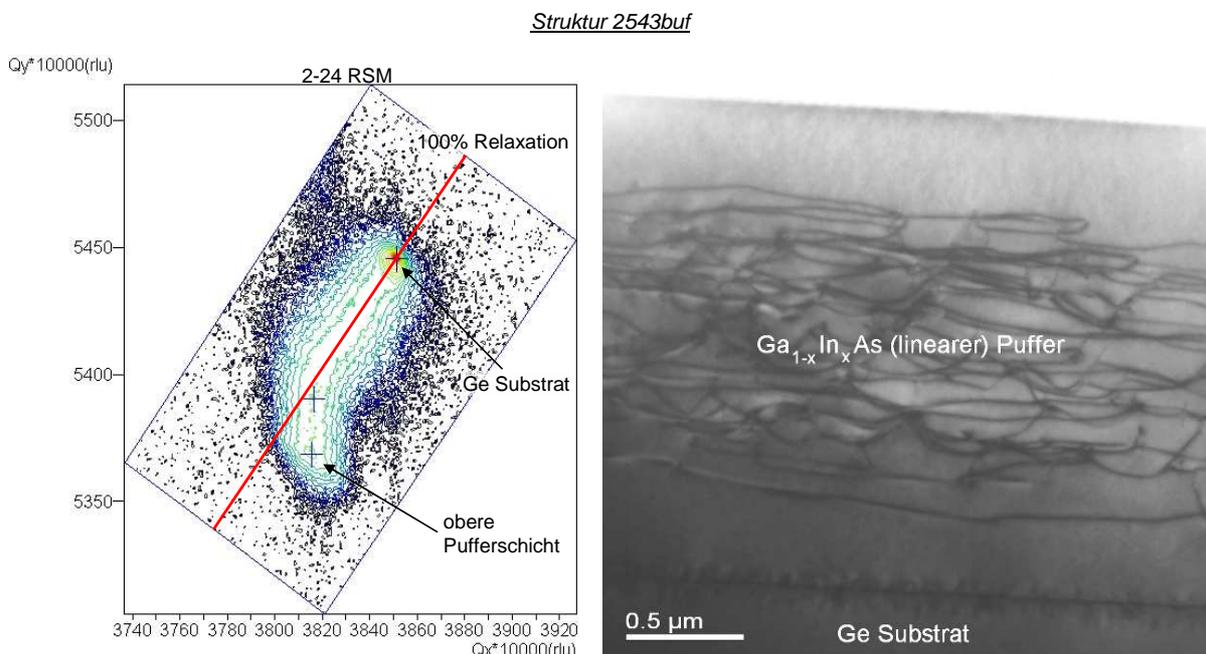


Abbildung 5-6: TEM-Hellfeldabbildung (rechts) und asymmetrische (2-24) RSM-Messung (links) einer $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Pufferschicht mit linearem Indiumgradienten auf einem Germaniumsubstrat. Die TEM-Abbildung zeigt ein homogenes Versetzungsnetzwerk ohne klar definierte Versetzungskonstellation. Die Röntgenmessungen liefern einen Restspannungswert von über 30 %, besonders im oberen Pufferbereich werden fast keine Schichtspannungen mehr abgebaut.

Das hier beschriebene Konzept mit linearem Indiumgradienten ermöglicht eine gute Kontrolle der durch die Gitterfehlانpassung induzierten Versetzungen. Die Schichtspannung wird bei einem einfachen linearen Puffer jedoch deutlich schlechter abgebaut als bei einem Puffer ohne Gradienten.

5.1.3 Pufferstrukturen mit gestuftem Gradienten

Das wohl bekannteste und am weitesten verbreitete Pufferkonzept ist der Stufengradient [96]. Hierbei wird die Gitterkonstante z. B. durch die sukzessive Zugabe von Indium zu $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, schrittweise an die gewünschte Gitterkonstante angepasst. Die Schichten wurden unter identischen Wachstumsbedingungen wie die vorherige Struktur abgeschieden (660 °C, 100 mbar). Die Pufferstruktur wurde erneut auf einem Germaniumsubstrat aufgewachsen, um die Vergleichbarkeit mit der vorherigen Pufferstruktur mit linearem Gradienten gewährleisten zu können.

Vorteil dieser Methode ist die ausgeprägte Lokalisierung der Versetzungen in den Grenzflächen zwischen den einzelnen Pufferschichten. Hierdurch kann die Versetzungsbildung gezielt auf den Pufferbereich begrenzt werden. Abbildung 5-7 (rechts) zeigt eine TEM-Hellfeldabbildung einer solchen gestuften $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Pufferstruktur auf Germanium. Die Grenzflächen der einzelnen Pufferschichten sind durch die parallel zur Oberfläche ausgerichteten Versetzungen deutlich zu erkennen. Im oberen Pufferbereich sind die Versetzungen nicht mehr derart deutlich an den Grenzflächen lokalisiert und deren Dichte nimmt im Vergleich zum unteren Pufferbereich deutlich ab.

Die asymmetrische (2-24) RSM-Messung (Abbildung 5-7, links) bestätigt dieses inhomogene Nukleationsverhalten: der untere Pufferbereich erzeugt einen diffusen Kontrastverlauf entlang der eingezeichneten Linie (entspricht 100 % Relaxation); ähnlich wie beim vorhergehenden linear Puffer verläuft dann der vom oberen verspannten Pufferbereich generierte Röntgenkontrast senkrecht in [001]-Richtung. Dieser Verlauf entspricht der beobachteten starken Versetzungsausbildung im unteren Pufferbereich und der deutlich geringeren Nukleationsrate im oberen Pufferbereich. Die Schichtspannungsanalyse ergibt eine Restspannung von knapp 30 % für die obere Pufferschicht.

Ähnlich wie das lineare Pufferkonzept bietet das gestufte Pufferkonzept die Möglichkeit, die Versetzungsnukleation gezielt auf die Pufferschichten zu beschränken. Hierdurch können sehr geringe Versetzungsdichten in den (aktiven) Schichten einer metamorphen Heterostruktur generiert werden. Im Gegensatz zu Pufferstrukturen ohne Gradienten können hierbei Schichtspannungen nicht ohne weiteres durch Aufwachsen ausreichend dicker Schichten abgebaut werden. Mit dem Abbau von Schichtspannungen in Pufferstrukturen mit Gradienten beschäftigt sich das nachfolgende Teilkapitel 5.2 ausführlich. Hier wird ausschließlich das in der metamorphen $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}/\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}/\text{Ge}$ -Tripelsolarzelle eingesetzte Pufferkonzept mit gestuften Gradienten ausgeführt.

Struktur 2496buf

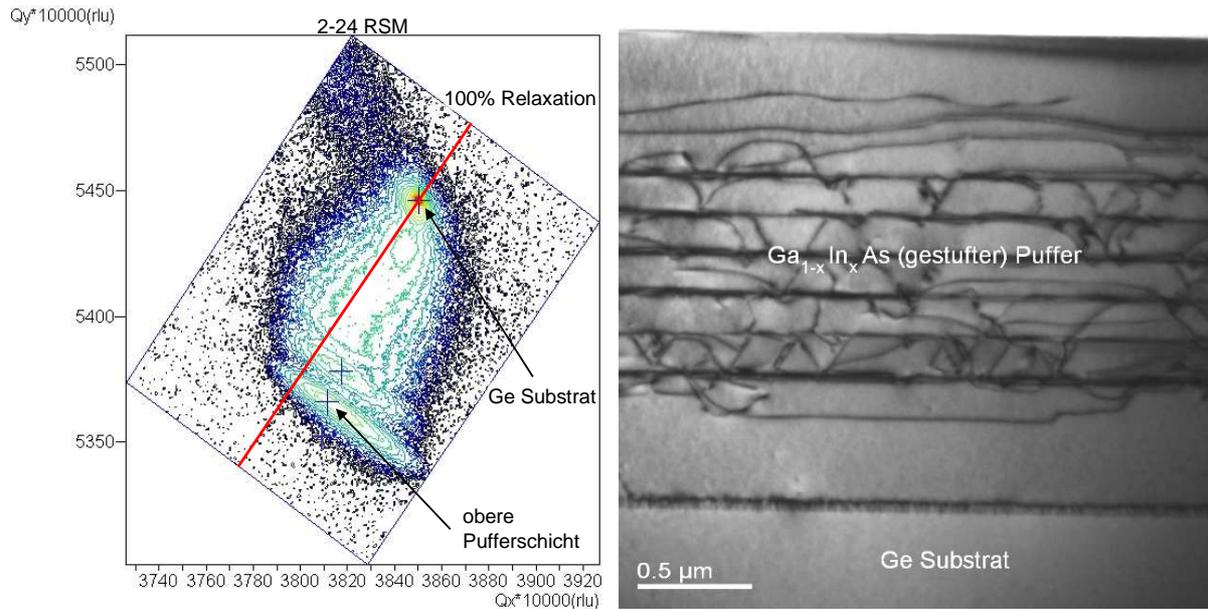


Abbildung 5-7: TEM-Hellfeldabbildung (rechts) und asymmetrische (2-24) RSM-Messung (links) einer $Ga_{1-x}In_xAs$ -Pufferschicht mit gestuftem Indiumgradienten auf einem Germaniumsubstrat. Im unteren Pufferbereich sind die Versetzungen sehr homogen an den Grenzflächen lokalisiert, im oberen Pufferbereich verringert sich die Nukleationsrate der Versetzungen. Folglich erhöht sich hier auch die gemessene Restspannung. Die Röntgenanalyse liefert eine Restspannung von knapp 30 % in der oberen Pufferschicht.

5.2 Mikrostrukturanalyse der Pufferschichtsysteme

Beim gitterfehlangepassten metamorphen Schichtwachstum werden Kristalldefekte wie Versetzungen erzeugt, die in den aktiven Solarzellenbereichen als Rekombinationszentren wirken können [26]. In Kapitel 5.1 wurden Methoden vorgestellt, wie derartige Defekte kontrolliert werden können. In der hier untersuchten metamorphen GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzelle werden zu diesem Zweck $Ga_{1-x}In_xAs$ -Puffer mit einem gestuftem Indiumgradienten verwendet. Es wurde gezeigt, dass derartige Strukturen Vorteile gegenüber Pufferstrukturen mit einem linearem Gradienten oder Pufferstrukturen aus $Ga_{1-x}In_xP$ aufweisen und homogenere Versetzungsnetzwerke ausbilden bzw. Versetzungen effizienter abblocken [97]. Auch Pufferstrukturen ohne Gradienten liefern nicht derartig niedrige Versetzungsdichten, wie sie für photovoltaische Zellen erforderlich sind (Kapitel 5.1)

Durch schrittweise Erhöhung der Indiumkonzentration wird die Gitterkonstante im $Ga_{1-x}In_xAs$ -Puffer stufenweise vergrößert, bis die gewünschte Gitterkonstante – die der aktiven Solarzellenschichten – erreicht wurde. Restspannungen in den oberen Pufferschichten bewirken ein verspanntes Aufwachsen der Solarzellenschichten und etwaige Defektbildung. Im folgenden Abschnitt werden Konzepte vorgestellt, wie die Restspannung in $Ga_{1-x}In_xAs$ -Pufferstrukturen mit gestuftem Indiumgradienten gezielt beeinflusst und kontrolliert werden kann.

Des Weiteren sorgen verspannt aufgewachsene Schichten für eine Substratverbiegung, die eine inhomogene Temperaturverteilung während des Abscheidungsprozesses verursachen sowie die Solarzellenprozessierung aber auch die Defektbildung während des Schichtwachstums beeinflussen kann. Im nachfolgenden Abschnitt werden verschiedene

Pufferkonzepte vorgestellt und der Einfluss der Schichtspannungen auf die Krümmung des Substrats mittels in-situ Krümmungssensors untersucht.

5.2.1 Restspannungsanalyse für metamorphe Pufferschichtsysteme

Die grundlegende Idee beim metamorphen Schichtwachstum ist, die entstehende Gitterverspannung durch die gezielte Generation von Fehlanpassungsversetzungen innerhalb einer Pufferstruktur derart abzubauen, dass ein nachfolgendes Schichtsystem gitterangepasst zur oberen Pufferschicht und defektfrei abgeschieden werden kann. Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Arbeiten ist es somit, die Restspannung in der oberen Pufferschicht zu minimieren, um die aktiven Schichten der metamorphen Tripelsolarzelle nahezu spannungsfrei abscheiden zu können. So kann die Generation von Fehlanpassungsversetzungen aufgrund verbleibender Restspannung in den aktiven Solarzellenschichten ausgeschlossen werden. Als Ausgangsstruktur dient eine in Vorarbeiten [98] bereits ausführlich untersuchte $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Pufferstruktur (Puffer1). Alle in diesem Abschnitt untersuchten Pufferstrukturen wurden auf 6° in $[111]$ -Kristallrichtung fehlorientierten Germaniumsubstraten abgeschieden. Die Substratfehlorientierung führt zu einer asymmetrischen Ausbildung von α - und β -Versetzungen und zu einer Verkippung der oberen Schichten relativ zum Substrat. Es wurde gezeigt [98], dass diese Asymmetrie keinen signifikanten Einfluss auf den Grad der Spannungsrelaxation in beiden in plane $\langle 110 \rangle$ -Kristallrichtungen hat. Nachfolgend werden somit nur die senkrecht zur Substratfehlorientierung aufgenommen Röntgenmessungen zur Restspannungsanalyse verwendet. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgestellt, Tabelle 1 fasst die Ergebnisse zusammen.

Puffer1 (1776buf)	Puffer2 (2131buf)	Puffer3 (2134buf)	Puffer4 (2137buf)	Puffer5 (2152buf)	Puffer6 (2153buf)
$T_W = 600^\circ\text{C}$	$T_W = 660^\circ\text{C}$	$T_W = 600^\circ\text{C}$	$T_W = 600^\circ\text{C}$	$T_W = 600^\circ\text{C}$	$T_W = 600^\circ\text{C}$
$t_{S1-7} = 200\text{nm}$	$t_{S1-7} = 200\text{nm}$	$t_{S1-7} = 200\text{nm}$	$t_{S1-7} = 200\text{nm}$	$t_{S1-7} = 200\text{nm}$	$t_{S1-7} = 100\text{nm}$
$t_{\text{ÜS}} = 200\text{nm}$	$t_{\text{ÜS}} = 200\text{nm}$	$t_{\text{ÜS}} = 600\text{nm}$	$t_{\text{ÜS}} = 600\text{nm}$	$t_{\text{ÜS}} = 600\text{nm}$	$t_{\text{ÜS}} = 600\text{nm}$
$x_{\text{In,ÜS}} = 19.4\%$	$x_{\text{In,ÜS}} = 19.4\%$	$x_{\text{In,ÜS}} = 19.4\%$	$x_{\text{In,ÜS}} = 23.1\%$	$x_{\text{In,ÜS}} = 23.1\%$	$x_{\text{In,ÜS}} = 23.1\%$
$R_{S9} = 84\% \pm 1\%$	$R_{S9} = 81\% \pm 1\%$	$R_{S9} = 91\% \pm 1\%$	$R_{S9} = 93\% \pm 1\%$	$R_{S9} = 108\% \pm 1\%$	$R_{S9} = 111\% \pm 1\%$

Tabelle 1: Ergebnisse der Restspannungsanalysen für verschiedene Pufferstrukturen. Die wichtigsten Änderungen im nominellen Aufbau in Bezug auf die Referenzstruktur (Puffer1) sind in Fettdruck angegeben. T_W ist dabei die Wachstumstemperatur, $t_{\text{ÜS}}$ die Dicke der „übergeschossenen“ Schicht, $x_{\text{In,ÜS}}$ der Indiumgehalt der „übergeschossenen“ Schicht und t_S die Dicke der Pufferschichten S1 bis S7. R bezeichnet die gemessene Restspannung.

Puffer1

Puffer 1 dient als Referenzstruktur für die nachfolgenden Experimente. In Abbildung 5-8 (links) ist die Ausgangsstruktur schematisch dargestellt. Der Indiumgehalt wird in sieben Stufen (S1 bis S7) schrittweise bis zur gewünschten Konzentration von nominell $x_{\text{In}} = 17.1\%$ erhöht. Stufe 8 (S8) ist eine übergeschossene GaInAs-Schicht mit einer nominellen Indiumkonzentration von $x_{\text{In}} = 19.4\%$, die die Spannungsrelaxation in den darunter liegenden Schichten erhöhen soll. Stufe 9 (S9) besitzt wieder die gewünschte Indium-

konzentration. Die Schichtdicken der ersten acht Stufen (S1 bis S8) betragen nominell 200 nm, die von Stufe 9 (S9) beträgt nominell 400 nm (Abbildung 5-8, links). Die TEM-Hellfeldabbildung (Abbildung 5-8, rechts) zeigt deutlich, dass Schichtspannung in den ersten sieben Stufen durch die Generation von Fehlanpassungsversetzungen relaxiert ist. Die Versetzungen sind relativ homogen an den jeweiligen Grenzflächen lokalisiert. In der TEM-Abbildung sind oberhalb von der Stufe 7 keine Fehlanpassungsversetzungen mehr sichtbar, was auf eine signifikante Restspannung in diesen Schichten hindeutet. Tatsächlich ergibt die Analyse der symmetrischen und asymmetrischen RSM-Messung (Abbildung 5-9) eine Restspannung von etwa 16 %. Die Verkipfung der Schichten relativ zum Substrat wurde mit Hilfe der symmetrischen (004) RSM-Messung korrigiert. Die AFM-Analyse (Abbildung 5-10) der Oberfläche ergibt eine mittlere quadratische Rauigkeit von etwa 5.5 nm und eine maximale Rauigkeit von etwa 36 nm. Die Werte dienen als Basiswerte für die Rauigkeitsanalyse der nachfolgenden Strukturen. Das homogene Versetzungsnetzwerk und ein relativ hoher Relaxationsgrad kennzeichnen eine sehr wirksame Pufferstruktur. Diese Struktur wurde bereits erfolgreich in metamorphe Tripelsolarzellen integriert (vergleiche Kapitel 7.2). Im Folgenden werden Konzepte vorgestellt, wie durch gezielte Modifikation der Schichtstruktur und der Wachstumsbedingungen die Spannungsrelaxation kontrolliert werden kann, ohne dabei die Qualität der Mikrostruktur zu mindern.

Struktur 1776buf

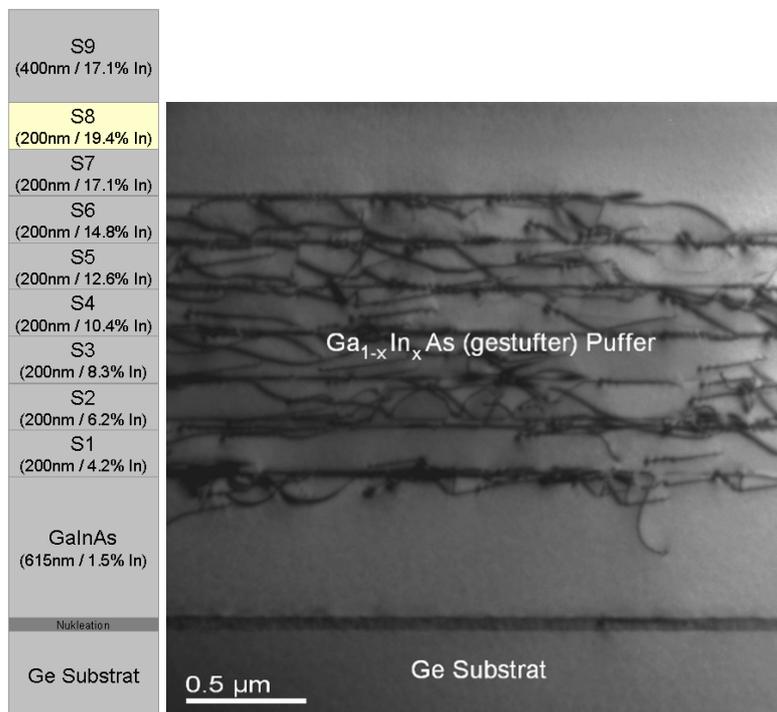


Abbildung 5-8: TEM-Hellfeldabbildung und schematischer Aufbau von Puffer1. Die TEM-Abbildung zeigt ein homogenes Versetzungsnetzwerk. Fadenversetzungen wurden bei den TEM-Untersuchungen dieser Struktur nicht nachgewiesen. Im oberen Pufferbereich sind keine Versetzungen sichtbar, was auf eine starke Schichtverspannung in diesem Pufferbereich schließen lässt.

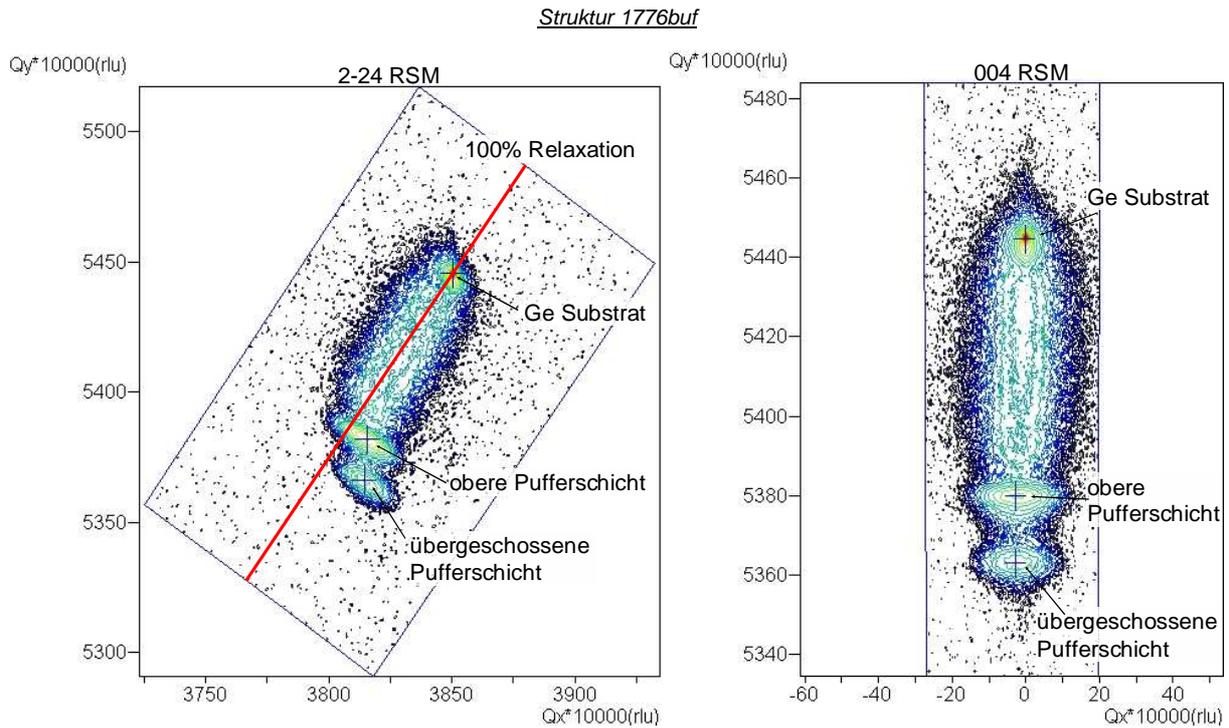


Abbildung 5-9: Asymmetrische (2-24) und symmetrische (004) RSM-Messungen von Puffer1. Die Messungen liefern einen Restspannungswert von etwa 16 % in der oberen Pufferschicht. Die symmetrische Messung dient zur Korrektur etwaiger Schichtverkipnungen relativ zum Substrat.

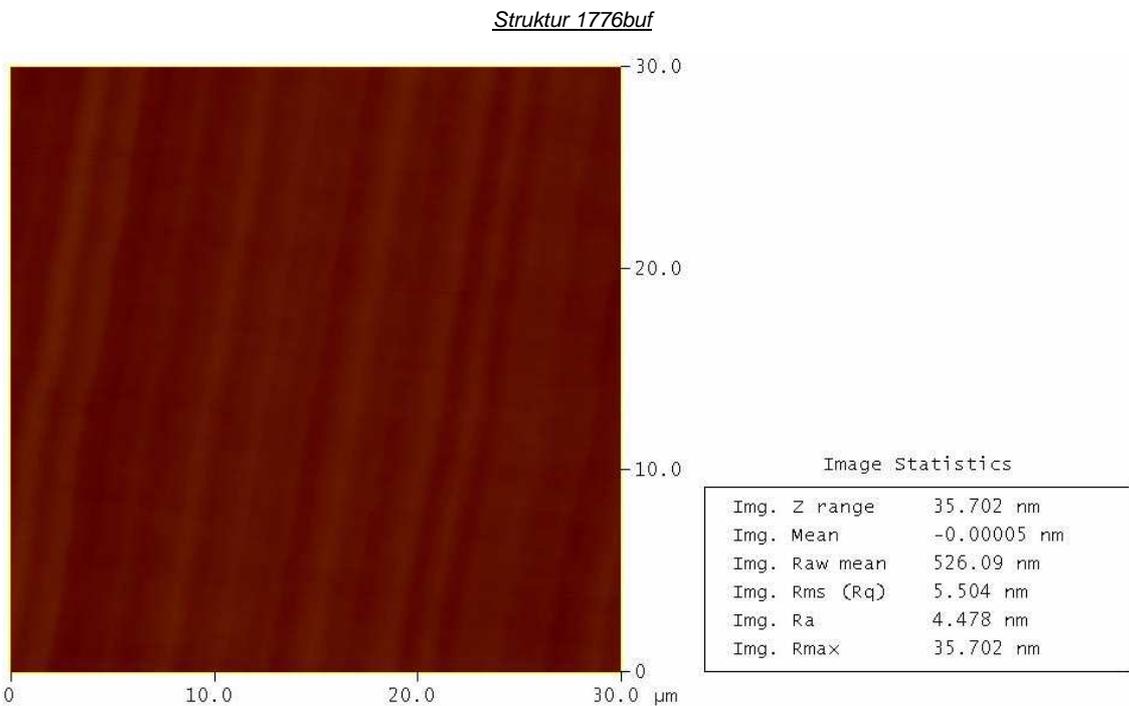


Abbildung 5-10: AFM-Messung und Kenngrößen der Rauheitsanalyse an Puffer1. Die Struktur weist einen RMS-Wert von etwa 5.5 nm und eine maximale Rauigkeit von etwa 36 nm auf.

Puffer2

Es ist bekannt, dass geringe Wachstumstemperaturen die Generation von Fehlanpassungsversetzungen besonders im unteren Pufferbereich hemmen können. Dies führt zu erhöhten Schichtverspannungen und zur Bildung von Fadenversetzungen [99]. Um die Nukleation von Fehlanpassungsversetzungen und damit die Spannungsrelaxation im unteren Pufferbereich zu erhöhen wurde Puffer2 bei höherer Wachstumstemperatur abgeschieden. Die Wachstumstemperatur wurde von 600 °C auf 660 °C erhöht. Die gesamte Struktur bleibt unverändert im Vergleich zu Puffer1 (Abbildung 5-11, links).

Die TEM-Hellfeldabbildung (Abbildung 5-11, rechts) deutet darauf hin, dass die Erhöhung der Wachstumstemperatur um 60 K keinen unmittelbar sichtbaren Einfluss auf die Mikrostruktur hat. Wieder sind in den ersten sieben Stufen Fehlanpassungsversetzungen entstanden. In den oberen Schichten sind keine Versetzungen mehr zu identifizieren. Wie in der vorherigen Struktur können mittels TEM keine Fadenversetzungen beobachtet werden. Die Röntgenanalyse mittels RSM-Messungen (Abbildung 5-12) liefert sogar eine etwas höhere Restspannung als bei Puffer1. Die Restspannung in der oberen Pufferschicht beträgt ungefähr 19 %.

Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur um 60 K erzeugt hier nicht den gewünschten Effekt. Der erhoffte Anstieg der Spannungsrelaxation konnte nicht beobachtet werden.

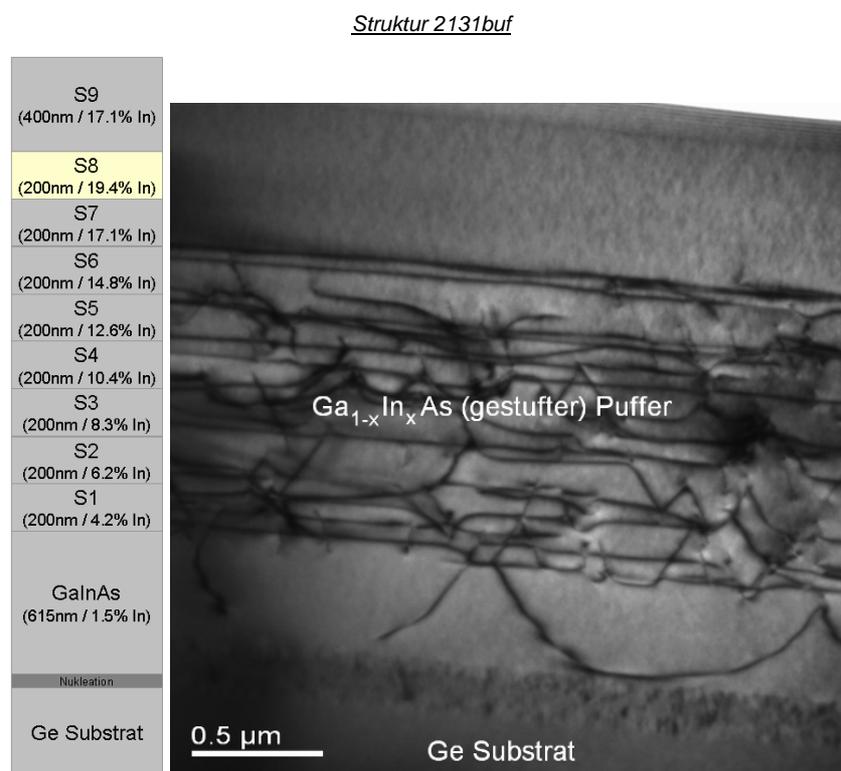


Abbildung 5-11: TEM-Hellfeldabbildung und schematischer Aufbau von Puffer2. Die TEM-Abbildung zeigt ein ähnlich homogenes Versetzungsnetzwerk wie bei Puffer1 beobachtet wurde. Fadenversetzungen können hier ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

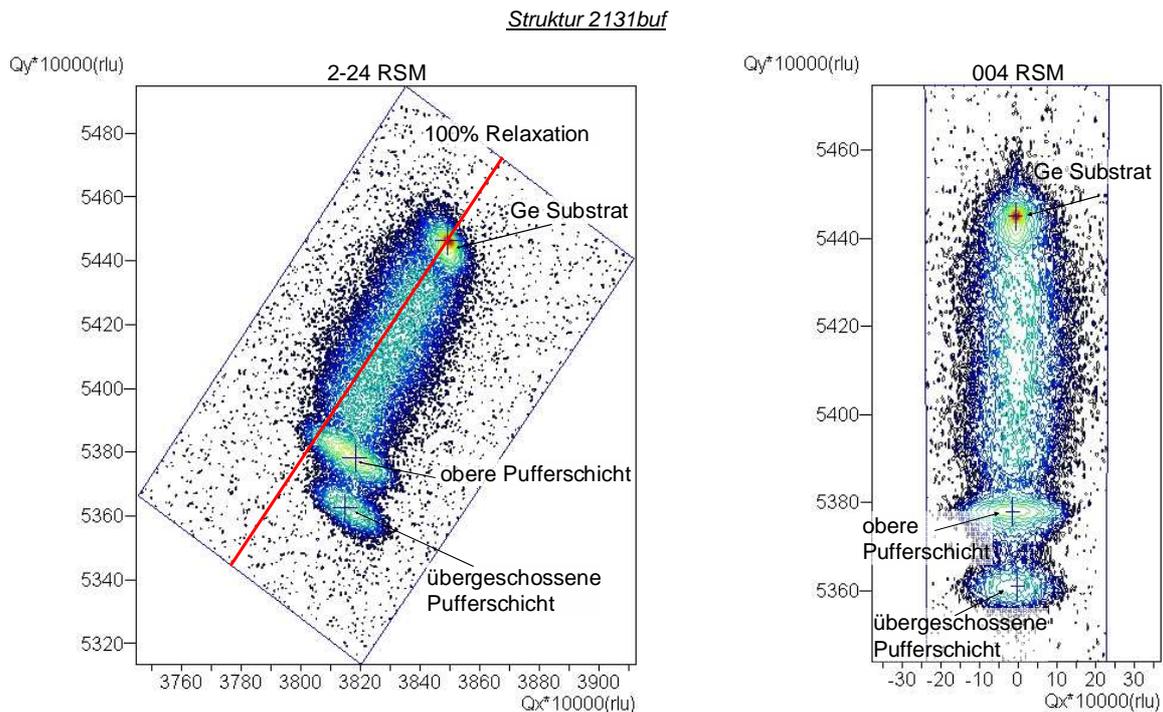


Abbildung 5-12: Asymmetrische (2-24) und symmetrische (004) RSM-Messungen von Puffer2. Die Messungen liefern hier einen um etwa 3 % höheren Restspannungswert in der oberen Pufferschicht als bei Puffer1. Die Korrektur der Schichtverkipnungen wird mit Hilfe der symmetrischen Messung durchgeführt.

Puffer3

In Kapitel 3.1.4 wurde beschrieben, welchen Einfluss eine gitterfehlangepasste Schicht auf die darunter liegenden Schichten in einer Mehrlagenstruktur ausübt. Entsprechend dem Modell von Dunstan et al [82, 83] kann die Restspannung im unteren Strukturbereich durch eine darüberliegende Schicht stark beeinflusst und theoretisch auf Null reduziert werden. Puffer3 basiert wieder auf der Referenzstruktur. Bei gleichbleibenden Wachstumsbedingungen wurde die Dicke der übergeschossenen Pufferschicht (S8) von 200 nm auf 600 nm erhöht (Abbildung 5-13, links).

Die TEM-Hellfeldabbildung (Abbildung 5-13, rechts) deutet wieder auf ein vergleichbares Nukleationsverhalten der Fehlanpassungsversetzungen innerhalb der Pufferstruktur hin, wie es bei Puffer1 und Puffer2 beobachtet wurde. Die Röntgenanalyse (Abbildung 5-14) zeigt dagegen einen Anstieg der Spannungsrelaxation in den unteren Pufferschichten. Der diffuse Intensitätsbereich der asymmetrischen (2-24) RSM-Messung verläuft hier entlang bzw. sogar leicht oberhalb der Linie kompletter Relaxation (100 % Relaxation). Hierbei handelt es sich um keine tensile Schichtverspannung. Durch die Korrektur der Schichtverkipfung mit der symmetrischen (004) RSM-Messung verschiebt sich der Peak der oberen Pufferschicht wieder leicht nach unten rechts; die Spannungsanalyse liefert dann eine Spannungsrelaxation in der oberen Pufferschicht von etwa 91 %.

Eine Erhöhung der Schichtdicke der übergeschossenen Schicht führt demnach zum erhofften Anstieg der Spannungsrelaxation in den darunter liegenden Schichten. Die obere, für die weitere Struktur relevante Pufferschicht kann dann fast spannungsfrei abgeschieden werden, ohne dass in der Grenzfläche neue Fehlanpassungsversetzungen generiert werden.

Struktur 2134buf

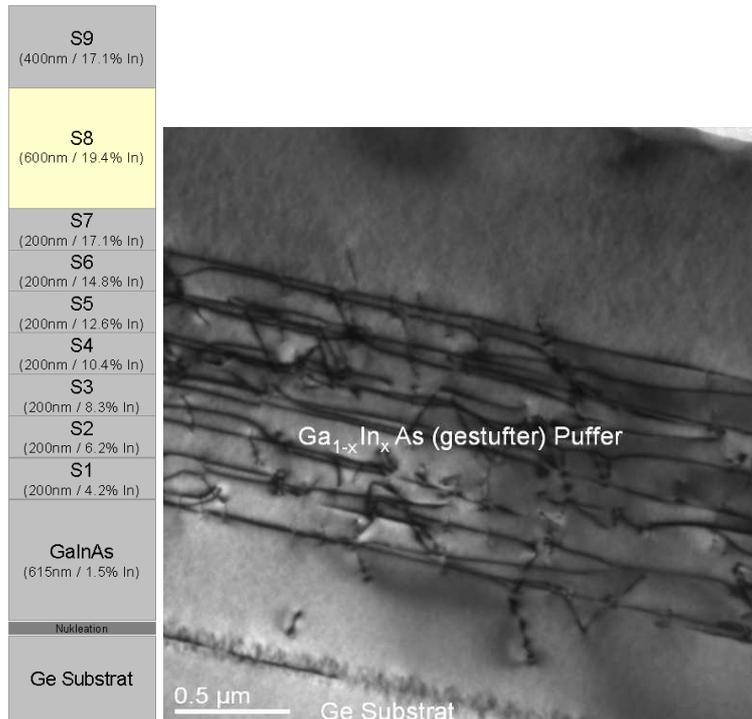


Abbildung 5-13: TEM-Hellfeldabbildung und schematischer Aufbau von Puffer3. Die TEM-Hellfeldabbildung zeigt ein ähnlich homogenes Versetzungsnetzwerk, wie es bei Puffer 1 und Puffer2 gefunden wurde. Fadensversetzungen wurden bei den TEM-Untersuchungen des oberen Pufferbereichs nicht beobachtet.

Struktur 2134buf

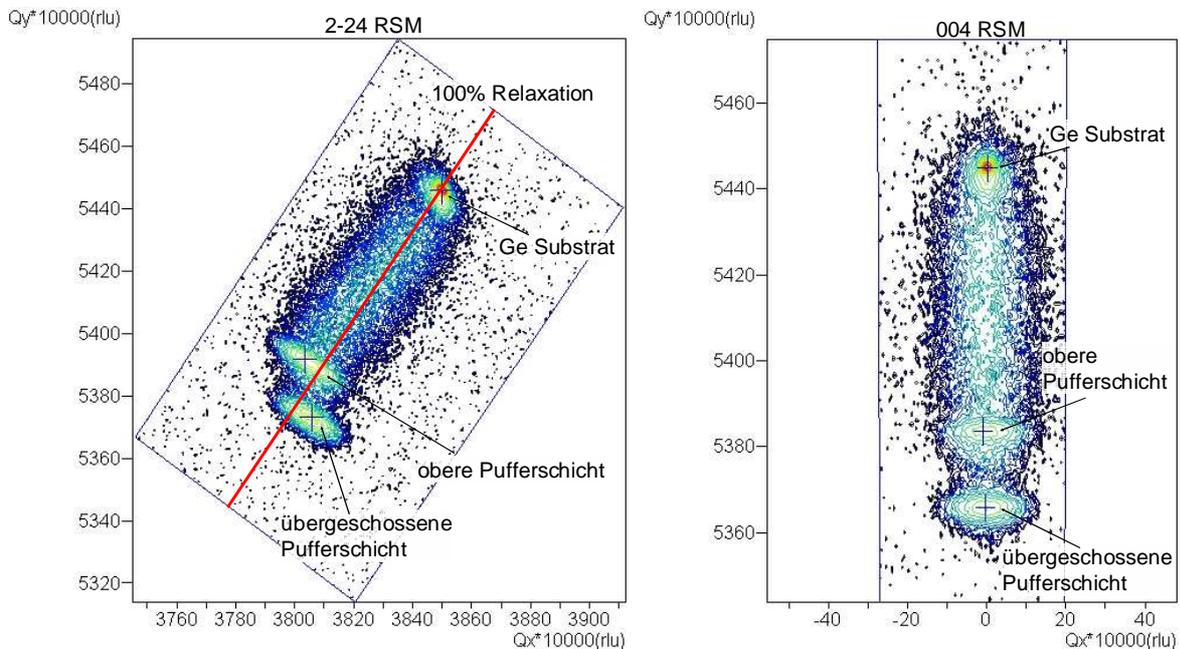


Abbildung 5-14: Asymmetrische (2-24) und symmetrische (004) RSM-Messungen von Puffer3. Man erkennt, wie der diffuse Kontrastbereich entlang der eingezeichneten Linie verläuft (100 % Relaxation) und damit einen sehr hohen Relaxationsgrad andeutet. Nach der Korrektur der Schichtverkipfung liefern die Messungen einen Restspannungswert in der oberen Pufferschicht von nur 9 % und damit deutlich weniger als bei Puffer2.

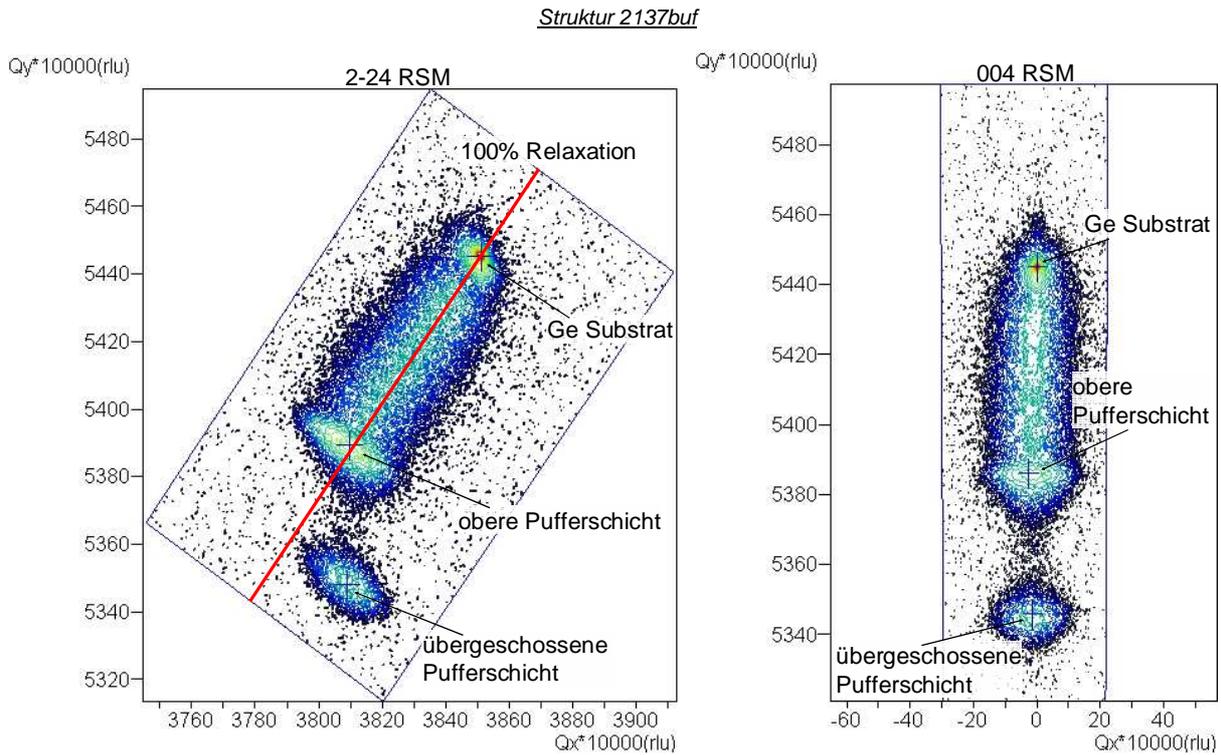


Abbildung 5-16: Asymmetrische (2-24) und symmetrische (004) RSM-Messungen von Puffer4. Die Messungen liefern einen Restspannungswert von lediglich 7%. Die symmetrische Messung ermöglicht eine Korrektur etwaiger Schichtverkipungen.

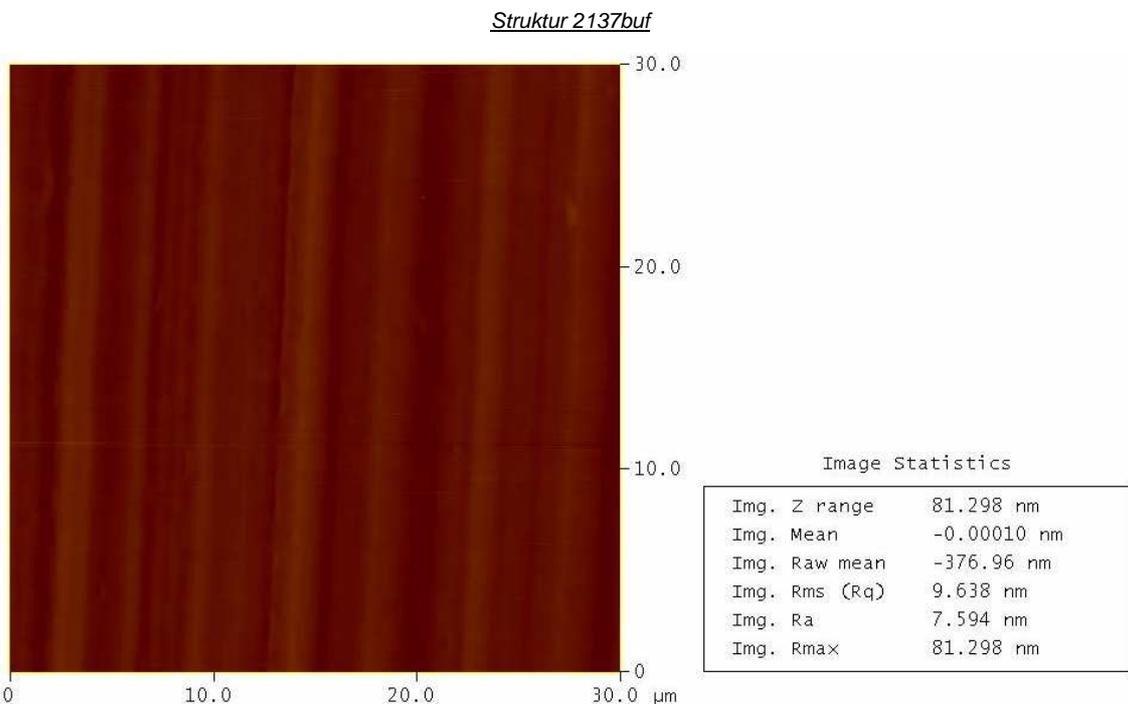


Abbildung 5-17: AFM-Messung und Kenngrößen der Rauheitsanalyse an Puffer4. Die Struktur weist einen RMS-Wert von etwa 9.6 nm und eine maximale Rauigkeit von etwa 81 nm auf.

Puffer5

Mit Puffer3 und Puffer4 wurde demonstriert wie die Gitterspannungen in der metamorphen Pufferstruktur durch gezielte Modifikation der übergeschossenen Schicht S8 kontrolliert werden können. Puffer5 kombiniert die beiden Modifikationen. Die Dicke der übergeschossenen Schicht wurde auf nominell 600 nm und der Indiumgehalt auf nominell 23.1 % angepasst (Abbildung 5-18, links).

Das homogene Versetzungsnetzwerk mit hoher Versetzungsdichte in der TEM-Hellfeldabbildung (Abbildung 5-18, rechts) deutet auf eine ausgeprägte Spannungsrelaxation durch Versetzungen hin. Auch hier können im TEM keine Fadenversetzungen in der oberen Pufferschicht beobachtet werden. Die Röntgenmessungen (Abbildung 5-19) liefern einen Relaxationsgrad in der oberen Pufferschicht von etwa 108 %. Ein Relaxationsgrad von mehr als 100 % deutet auf eine „überrelaxierte“ Schicht hin, das heißt, die Schicht S9 ist leicht tensil verspannt.

Struktur 2152buf

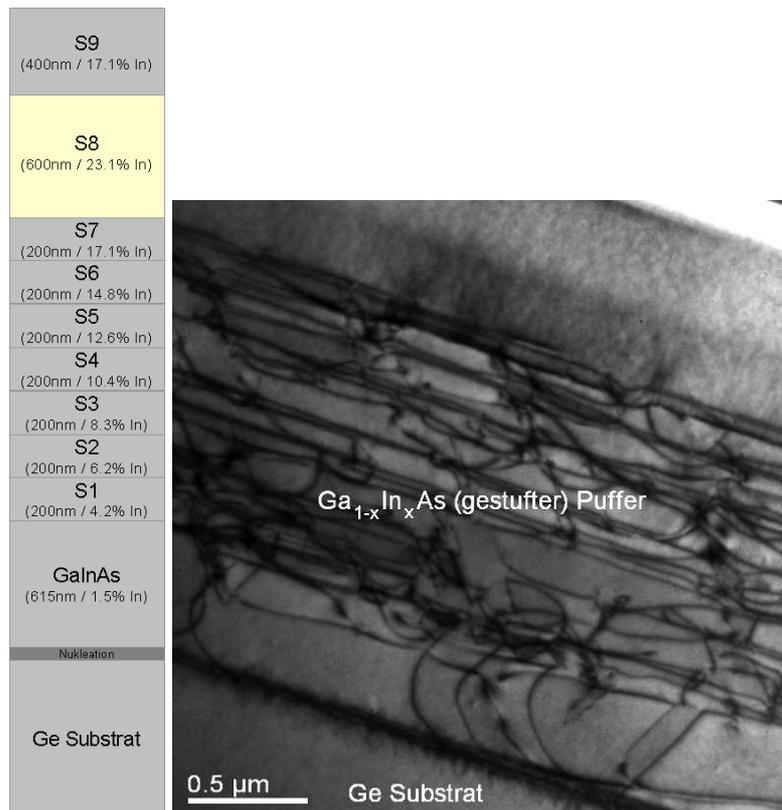


Abbildung 5-18: TEM-Hellfeldabbildung und schematischer Aufbau von Puffer5. Die TEM-Abbildung wurde in einem relativ dicken Probenbereich aufgenommen, was zu einer Überlagerung der Kontraste von Versetzungslinien führt. Hierdurch erscheint das Versetzungsnetzwerk dichter als bei den vorherigen TEM-Abbildungen. Fadenversetzungen konnten bei den TEM-Untersuchungen der oberen Pufferbereiche der Pufferstruktur nicht beobachtet werden.

Struktur 2152buf

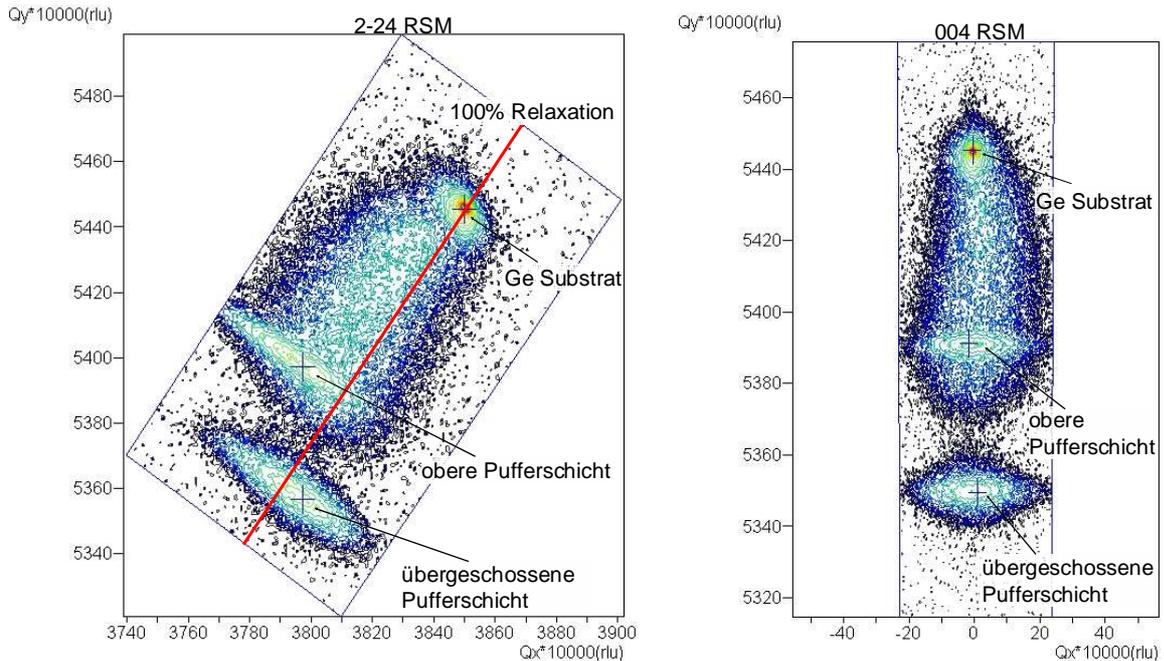


Abbildung 5-19: Asymmetrische (2-24) und symmetrische (004) RSM-Messungen von Puffer5. Die Auswertung der RSM-Messungen liefert einen Relaxationsgrad der oberen Pufferschicht von etwa 108 %. Dies entspricht einer „Überrelaxation“ (siehe Text).

Eine solche „Überrelaxation“ kann entstehen, weil die „in plane“ Gitterkonstante der übergeschossenen Schicht (Gitterkonstante parallel zur Oberfläche) größer ist als die Zielgitterkonstante. Dann wächst die obere Pufferschicht leicht zugverspannt auf der übergeschossenen Schicht auf. Dies führt gleichzeitig zu einer Stauchung der Elementarzelle senkrecht zur Oberfläche (Abbildung 5-20). Man misst schließlich eine „Überrelaxation“ der oberen Pufferschicht, eben die oben genannten 108 %.

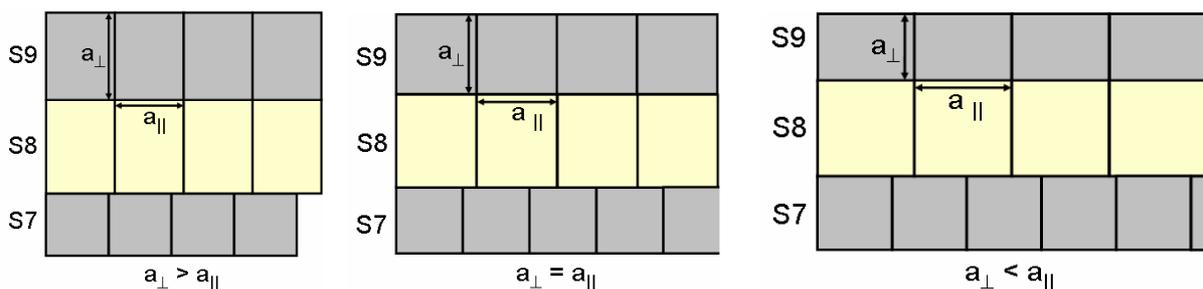


Abbildung 5-20: Schematische Erläuterung des Relaxationsgrades einer epitaktischen Schicht am Beispiel einer Pufferstruktur. Ist $a_{\perp} > a_{\parallel}$ ist die Schicht S9 unterrelaxiert (links), ist $a_{\perp} = a_{\parallel}$ ist die Schicht S9 komplett relaxiert (Mitte), und ist $a_{\perp} < a_{\parallel}$ spricht man von einer „überrelaxierten“ Schicht S9 (rechts).

Puffer6

Die Schichtabscheidung mittels MOVPE ist ein sehr kostenintensives Verfahren zur Herstellung von komplexen Schichtstrukturen. In Hinblick auf die industrielle Fertigung von III-V Mehrfachsolarzellen stellt die Möglichkeit zur Materialeinsparung einen sehr wichtigen

Aspekt der Untersuchungen dar. Durch das Aufwachsen dünnerer Schichten kann Material eingespart werden und darüber hinaus die Wachstumszeit der Schichtstruktur verringert werden. In Puffer6 wurde versucht, den Materialverbrauch bei der Herstellung der Schichtstruktur durch das Aufwachsen dünnerer Pufferschichten zu reduzieren. Die Schichtdicken der ersten sieben Pufferschichten (S1 bis S7) wurden auf die halbe Schichtdicke, d.h. 100 nm, reduziert (Abbildung 5-21, links).

Die TEM-Hellfeldabbildung (Abbildung 5-21, rechts) zeigt auch bei dieser Struktur die Ausbildung eines sehr homogenen Versetzungsnetzwerks. Die dünneren Schichten haben keine offensichtlichen negativen Auswirkungen auf die Versetzungsbildung. Die Generation von Fadenversetzungen konnte in den oberen Pufferbereichen wiederum nicht beobachtet werden. Die RSM-Messungen (Abbildung 5-22) liefern einen Relaxationsgrad in der oberen Pufferschicht von 111 %, d.h. nur geringfügig mehr als der bei Puffer5 ermittelte Wert. Eine Reduktion der Schichtdicke auf 100 nm hat demnach keinen unmittelbaren Einfluss auf die Mikrostruktur und auf die Spannungsrelaxation in den Schichten.

Struktur 2153buf

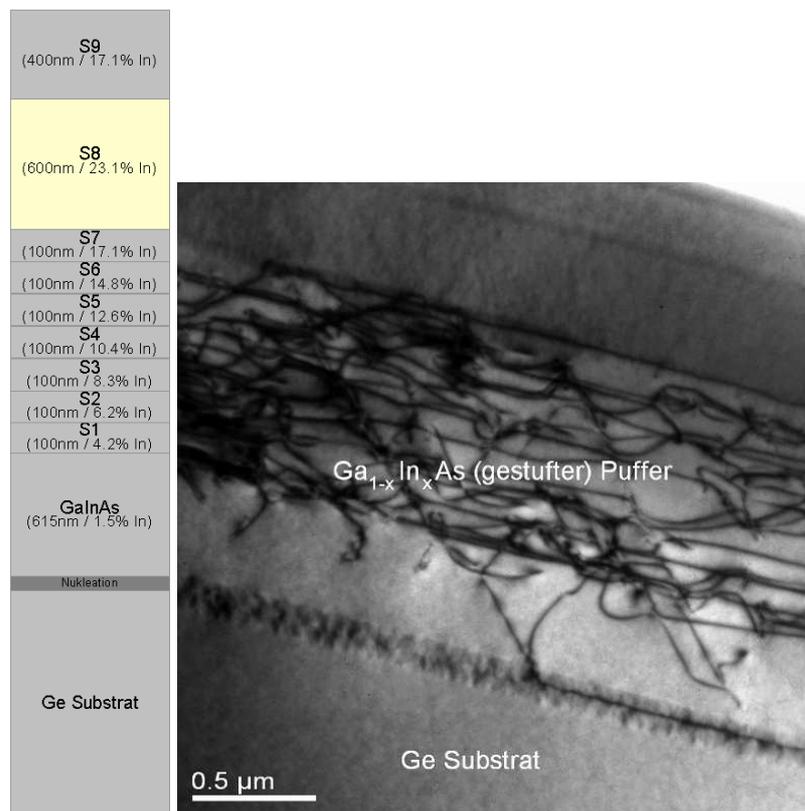


Abbildung 5-21: TEM-Hellfeldabbildung und schematischer Aufbau von Puffer6. Die Mikrostruktur weist gegenüber der vorherigen Struktur keine wesentliche Veränderung auf. Eine deutliche Reduktion der Pufferschichtdicken auf 100 nm hat demnach keine direkte Auswirkung auf die Spannungsrelaxation. Bei den TEM-Untersuchungen der gezeigten Struktur wurden in den oberen Pufferbereichen erneut keine Fadenversetzungen beobachtet.

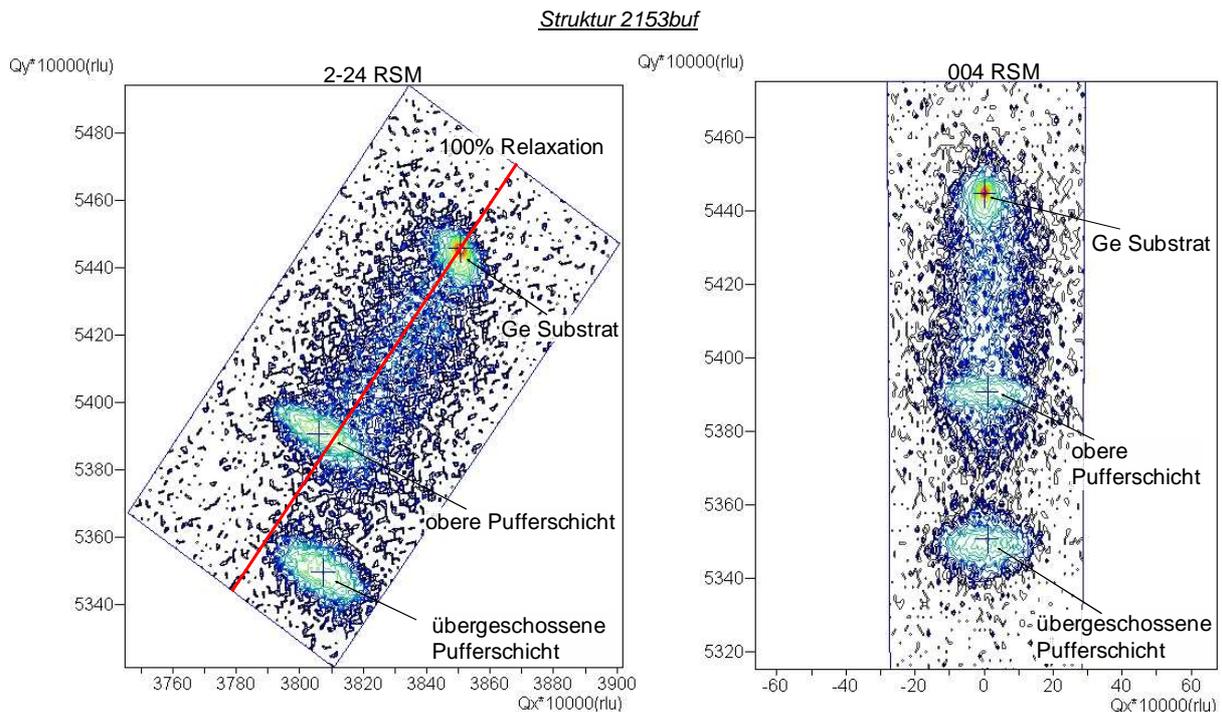


Abbildung 5-22: Asymmetrische (2-24) und symmetrische (004) RSM-Messungen von Puffer6. Die Auswertung der RSM-Messungen liefert einen Relaxationsgrad der oberen Pufferschicht von etwa 111 %, also einen vergleichbaren Wert wie bei Puffer5.

Es wurde gezeigt, dass das Relaxationsverhalten der metamorphen Pufferstrukturen sehr effektiv durch die Modifikation der übergeschossenen Pufferschicht S8 kontrolliert werden kann. Eine dickere oder eine stärker fehlangepasste übergeschossene Schicht sorgt für eine geringere Restspannung. Dabei muss beachtet werden, dass eine zu intensive Spannungsrelaxation zu einer „Überrelaxation“ führen kann, d. h. die obere Pufferschicht ist in diesem Fall leicht tensil verspannt. Nimmt man die in Kapitel 5.2.1 generierten Ergebnisse als Argumentationsgrundlage, ist Puffer4 von den bisher untersuchten Pufferstrukturen am besten geeignet, um in der metamorphen Tripelsolarzelle verwendet zu werden. Mit einer Restspannung von nur 7 % und einem sehr homogenen Versetzungsnetzwerk weist sie hervorragende strukturelle Merkmale auf.

Im folgenden Teilkapitel wird der Einfluss des Relaxationsverhaltens auf die Substratkrümmung untersucht. Puffer4 dient dabei als Referenzstruktur.

5.2.2 Krümmungsanalyse für metamorphe Pufferschichtsysteme

Schichtspannungen, wie sie im vorangegangenen Abschnitt untersucht wurden, können auf verschiedene Weise kompensiert werden. Durch die Bildung von Versetzungen oder anderer Gitterdefekte können Spannungen relaxiert werden. Ferner können Spannungen durch die elastische Verformung des Materials kompensiert werden. Beim MOVPE-Wachstum auf relativ dünnen Substraten (ca. 150 μm bis 300 μm) kann es daraus resultierend zu einer Krümmung der gesamten Struktur kommen. Eine solche Krümmung kann Schichtspannungen im Material absorbieren. Ist die Krümmung zu stark ausgeprägt, kann dies zu einer inhomogenen Temperaturverteilung über den Wafer und zu inhomogenem Schichtwachstum führen. Starke Krümmungen können überdies Schwierigkeiten bei der Solarzellenprozessierung generieren. Im folgenden Abschnitt wird das Krümmungsverhalten am Beispiel der metamorphen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Pufferstruktur untersucht. Die Messungen wurden mit Hilfe des EpiCurveTT in-situ Krümmungssensors der Firma Laytec (siehe Kapitel 4.2.2) durchgeführt. Abbildung 5-23 zeigt exemplarisch die Krümmungsdaten gegenüber der Wachstumszeit einer kompressiv verspannten $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Pufferstruktur (Puffer4) und einer vergleichbaren tensil verspannten $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ -Pufferstruktur. Bei beiden Strukturen setzt mit Beginn des gitterfehlangepassten Schichtwachstums eine deutliche Verbiegung des Substrats ein. Eine kompressive Schichtspannung führt dabei zu einer konvexen Substratverbiegung, eine tensile Schichtspannung dagegen zu einer konkaven.

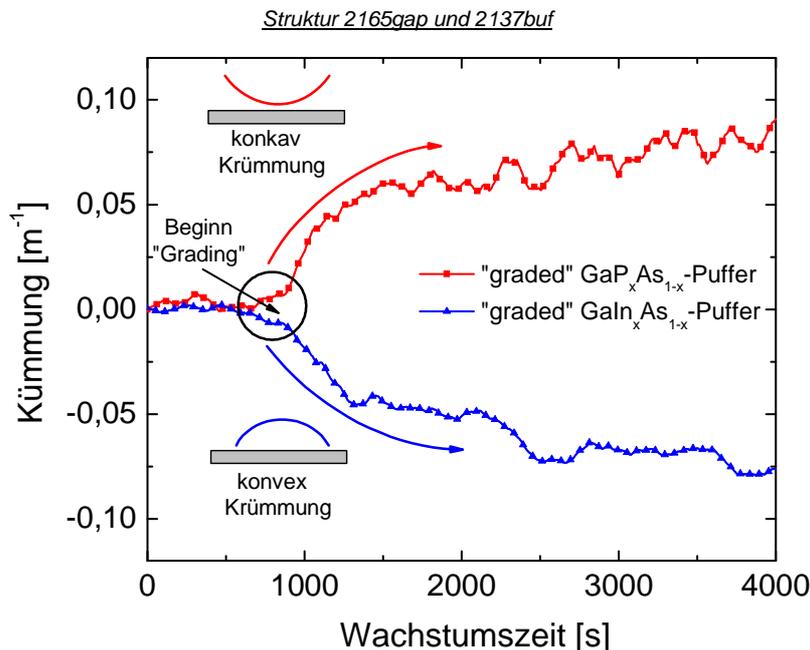


Abbildung 5-23: Gemessene Krümmung eines tensil und eines kompressiv verspannten Pufferschichtsystems mit Stufengradienten als Funktion der Schichtwachstumsdauer. Mit Beginn des gitterfehlangepassten Schichtwachstums setzt eine deutliche Verbiegung des Substrat-Schichtsystems ein. Dies führt bei kompressiver Schichtspannung zu einer konvexen und bei tensiler Schichtspannung zu einer konkaven Krümmung.

In Abbildung 5-24 sind die Krümmungsdaten der kompressiv verspannten $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Pufferstruktur separat aufgetragen. Neben den Krümmungsdaten sind ebenfalls die Prozess-

temperatur und die reale Substrattemperatur angegeben. Die Wachstumszeit und die Prozesstemperatur erlauben schließlich eine relativ genaue Zuordnung der einzelnen Wachstumsphasen. Man erkennt, dass mit Beginn des gitterfehlangepassten Schichtwachstums nach etwa 1000 s eine deutliche Krümmung des Substrats auftritt. Der negative Krümmungswert beschreibt hierbei eine konvexe Substratkrümmung, d.h. die Substratmitte ist nach oben gewölbt. Ab etwa 1500 s bleibt die Krümmung näherungsweise konstant bzw. erhöht sich deutlich langsamer und das „Rauschen“ der Krümmungskurve verstärkt sich. Beides lässt auf ein Einsetzen der Spannungsrelaxation durch signifikante Versetzungsgeneration, d.h. auf ein Erreichen der kritischen Relaxationsschichtdicke (vergleiche Kapitel 3.1.4) schließen. Diesem Zeitpunkt kann der Wachstumsbeginn der Pufferschicht S4 zugeordnet werden. Eine weitere Zunahme der Substratkrümmung setzt mit dem Herabsenken der Prozesstemperatur ein, da das Germaniumsubstrat einen etwas größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt als GaInAs. Germanium kontrahiert folglich beim Abkühlen schneller als GaInAs, was zu einer zusätzlichen konvexen Krümmung führt. Der Sprung in der Krümmungskurve, d.h. die abrupte Abnahme der absoluten Krümmung ab einer Wachstumszeit von etwas 3000 s ist auf die Änderung des Trägergases von Wasserstoff zu Stickstoff während des Abkühlprozesses zurück zu führen. Stickstoff besitzt eine etwa um den Faktor zehn kleinere Wärmekapazität als Wasserstoff. Hierdurch kann die Wärme über dem Wafer weniger effektiv abgeführt werden, was zu einer Verkleinerung des Temperaturgradienten innerhalb der Struktur und damit zu einer spontanen Abnahme der Krümmung führt. Dies verursacht letztendlich den Sprung in der Kurve. Anschließend nimmt die Krümmung nur noch leicht zu, dies liegt zum einen an der Abnahme der Abkühlgeschwindigkeit im MOVPE-Reaktor und zum anderen an der bereits angesprochenen geringen Wärmekapazität des Stickstoffs.

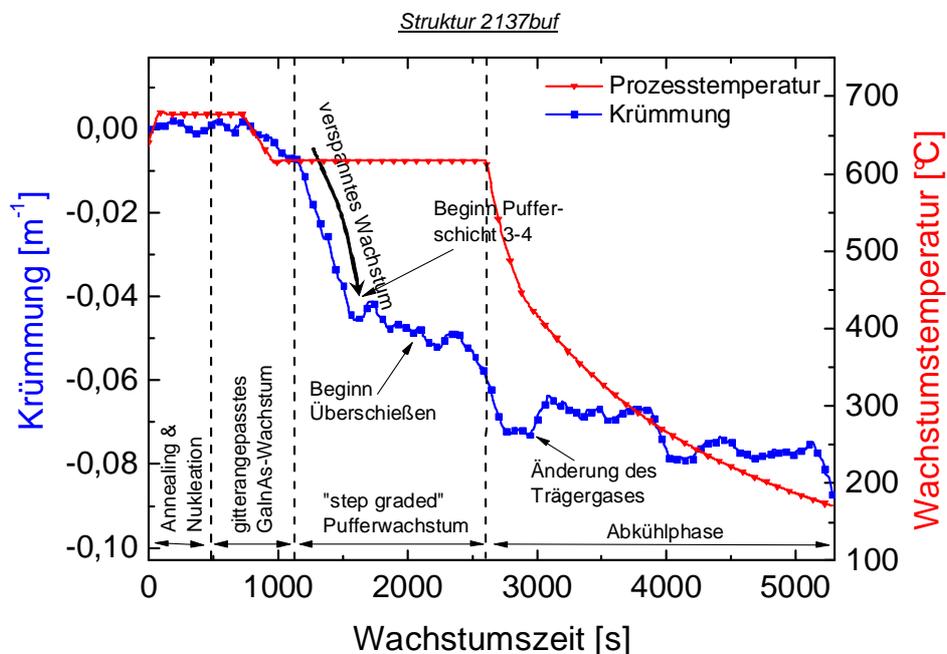


Abbildung 5-24: Krümmungsdaten und Verlauf der Wachstumstemperatur von Puffer4. Die Kurve zeigt zu Beginn des gitterfehlangepassten Schichtwachstums einen starken Krümmungsanstieg. Oberhalb der kritischen Relaxationsschichtdicke setzt messbare Spannungsrelaxation ein, so dass die Krümmung nur noch langsam ansteigt.

Vergleicht man die Krümmungskurven der drei Pufferstrukturen Puffer2, Puffer3 und Puffer4 aus dem vorherigen Abschnitt innerhalb eines Diagramms (Abbildung 5-25), wird der Einfluss der Spannungsrelaxation auf die Substratkrümmung deutlich. Die einzelnen Kurven sind hierbei auf den gleichen Krümmungswert (0 m^{-1}) normiert, da lediglich der Absolutwert der Krümmung relevant ist. Man erkennt, dass die am stärksten relaxierte Pufferstruktur (Puffer4) mit der geringsten Restspannung auch die geringste absolute Krümmung aufweist. Die eingezeichneten Linien im Bild rechts kennzeichnen den mittleren Krümmungsverlauf der drei Strukturen während der Abkühlphase. $\Delta_{\text{Krümm}}$ beschreibt den absoluten Unterschied der Krümmung von Puffer2 und Puffer4. Dieses Ergebnis ist intuitiv verständlich, da im Wesentlichen die Restspannung in den Schichten für die resultierende Krümmung verantwortlich ist. Es ist aber davon auszugehen, dass auch bei einer Komplettrelaxation der oberen Pufferschichten die Krümmung nicht komplett zurückgeht. Vielmehr hat es den Anschein, dass eine einmal induzierte Krümmung nachträglich nicht mehr durch eine Reduktion der Schichtspannungen in den Pufferschichten eliminiert werden kann. Dieser These wird im folgenden Abschnitt nachgegangen. Anhand verschiedener Pufferstrukturen (Puffer7 bis Puffer12) wird untersucht, ob eine Variation der Wachstumsbedingungen und/oder der Schichtstruktur eine signifikante Reduktion der gesamten Krümmung bewirken kann.

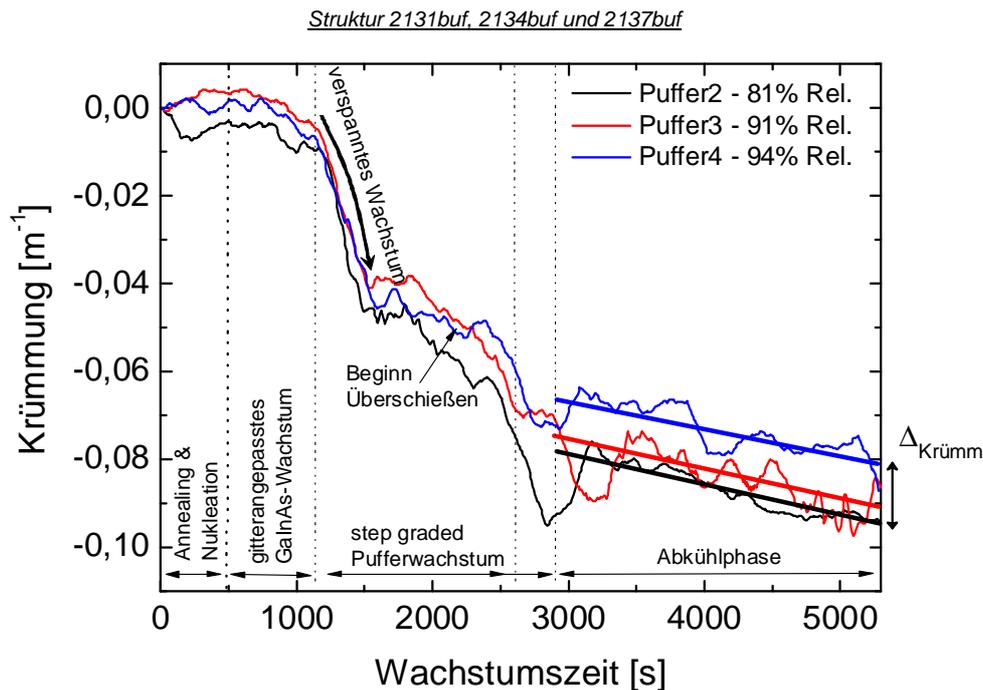


Abbildung 5-25: Vergleich der Krümmungsdaten von Puffer2, Puffer3 und Puffer4. Die Struktur mit der am stärksten relaxierten oberen Pufferschicht (Puffer4) weist auch die geringste absolute Krümmung auf. $\Delta_{\text{Krümm}}$ beschreibt den Unterschied in der Krümmung von Puffer2 und Puffer4. Puffer4 dient im Folgenden als Referenzstruktur.

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Modifikationen der weiteren Pufferstrukturen zusammengefasst. Im Wesentlichen wurde untersucht, ob die zu Beginn des gitterfehlangepassten Schichtwachstums induzierte Substratkrümmung beeinflusst werden kann. Zu diesem Zweck

wurde vornehmlich der untere Pufferbereich modifiziert, um eine unmittelbare Spannungsrelaxation in den unteren Pufferschichten zu ermöglichen.

Puffer7 (2226buf)	Puffer8 (2320buf)	Puffer9 (2324buf)	Puffer10 (2325buf)	Puffer11 (2335buf)	Puffer12 (2392buf)
- Basis: Puffer4 - $T_W = 600^\circ\text{C}$	- Basis: Puffer7 - $T_W = 600^\circ\text{C}$	- Basis: Puffer8 - $T_W = 660^\circ\text{C}$	- Basis: Puffer9 - $T_W = 660^\circ\text{C}$	- Basis: Puffer10 - $T_W = 660^\circ\text{C}$	- Basis: Puffer3 - $T_W = 600^\circ\text{C}$
<u>Pufferschichten</u>	<u>Pufferschichten</u>	<u>Pufferschichten</u>	<u>Pufferschichten</u>	<u>Pufferschichten</u>	<u>Pufferschichten</u>
S1: $t_{S1}=300\text{nm}$ $x_{In,S1}=6.3\%$ S2: $t_{S2}=300\text{nm}$ $x_{In,S2}=8.0\%$ S3: $t_{S3}=300\text{nm}$ $x_{In,S3}=9.3\%$ S4: $t_{S4}=100\text{nm}$ $x_{In,S4}=10.1\%$ S5: $t_{S5}=100\text{nm}$ $x_{In,S5}=12.1\%$ S6: $t_{S6}=100\text{nm}$ $x_{In,S6}=14.5\%$ S7: $t_{S7}=100\text{nm}$ $x_{In,S7}=17.1\%$ S8: $t_{S8}=100\text{nm}$ $x_{In,S8}=23.1\%$ S9: $t_{S9}=400\text{nm}$ $x_{In,S9}=17.1\%$	S1: nicht gewachsen S2: nicht gewachsen S3: $t_{S3}=600\text{nm}$ $x_{In,S3}=9.3\%$ S4: $t_{S4}=100\text{nm}$ $x_{In,S4}=10.1\%$ S5: $t_{S5}=100\text{nm}$ $x_{In,S5}=12.1\%$ S6: $t_{S6}=100\text{nm}$ $x_{In,S6}=14.5\%$ S7: $t_{S7}=100\text{nm}$ $x_{In,S7}=17.1\%$ S8: $t_{S8}=600\text{nm}$ $x_{In,S8}=23.1\%$ S9: $t_{S9}=400\text{nm}$ $x_{In,S9}=17.1\%$	S1: nicht gewachsen S2: nicht gewachsen S3: $t_{S3}=600\text{nm}$ $x_{In,S3}=9.3\%$ S4: $t_{S4}=100\text{nm}$ $x_{In,S4}=10.1\%$ S5: $t_{S5}=100\text{nm}$ $x_{In,S5}=12.1\%$ S6: $t_{S6}=100\text{nm}$ $x_{In,S6}=14.5\%$ S7: $t_{S7}=100\text{nm}$ $x_{In,S7}=17.1\%$ S8: $t_{S8}=600\text{nm}$ $x_{In,S8}=23.1\%$ S9: $t_{S9}=400\text{nm}$ $x_{In,S9}=17.1\%$	S1: nicht gewachsen S2: nicht gewachsen S3: $t_{S3}=600\text{nm}$ $x_{In,S3}=9.3\%$ S4: $t_{S4}=100\text{nm}$ $x_{In,S4}=10.1\%$ S5: $t_{S5}=100\text{nm}$ $x_{In,S5}=12.1\%$ S6: $t_{S6}=100\text{nm}$ $x_{In,S6}=14.5\%$ S7: $t_{S7}=100\text{nm}$ $x_{In,S7}=17.1\%$ S8: $t_{S8}=600\text{nm}$ $x_{In,S8}=23.1\%$ S9: $t_{S9}=400\text{nm}$ $x_{In,S9}=17.1\%$	S1: nicht gewachsen S2: nicht gewachsen S3: $t_{S3}=600\text{nm}$ $x_{In,S3}=17.1\%$ S4: $t_{S4}=100\text{nm}$ $x_{In,S4}=10.1\%$ S5: $t_{S5}=100\text{nm}$ $x_{In,S5}=12.1\%$ S6: $t_{S6}=100\text{nm}$ $x_{In,S6}=14.5\%$ S7: $t_{S7}=100\text{nm}$ $x_{In,S7}=17.1\%$ S8: $t_{S8}=600\text{nm}$ $x_{In,S8}=23.1\%$ S9: $t_{S9}=400\text{nm}$ $x_{In,S9}=17.1\%$	S1: $t_{S1}=200\text{nm}$ $x_{In,S1}=4.2\%$ S2: $t_{S2}=200\text{nm}$ $x_{In,S2}=6.2\%$ S3: $t_{S3}=200\text{nm}$ $x_{In,S3}=8.3\%$ S3a: $t_{S3a}=200\text{nm}$ $x_{In,S3a}=1.5\%$ S4: $t_{S4}=200\text{nm}$ $x_{In,S4}=10.4\%$ S5: $t_{S5}=200\text{nm}$ $x_{In,S5}=12.6\%$ S6: $t_{S6}=200\text{nm}$ $x_{In,S6}=14.8\%$ S7: $t_{S7}=200\text{nm}$ $x_{In,S7}=17.1\%$ S8: $t_{S8}=600\text{nm}$ $x_{In,S8}=19.4\%$ S9: $t_{S9}=400\text{nm}$ $x_{In,S9}=17.1\%$
<u>Zusatz:</u> Sb-“Surfactant ² “ in S1-S9 und der GaInAs-Schicht	<u>Zusatz:</u> Sb-“Surfactant ² “ in S1-S9 und der GaInAs-Schicht	<u>Zusatz:</u> Sb-“Surfactant ² “ in S1-S9 und der GaInAs-Schicht	<u>Zusatz:</u> Sb-“Surfactant ² “ nur in S4-S9	<u>Zusatz:</u> Sb-“Surfactant ² “ nur in S4-S9	<u>Zusatz:</u> Sb-“Surfactant ² “ in S1-S9 und der GaInAs-Schicht

Tabelle 2: Wichtigste Modifikationen der untersuchten Pufferstrukturen (Puffer7 bis Puffer12). Die wichtigsten Änderungen sind in Fettdruck abgebildet. S1 bis S9 sind die Schichten 1 bis 9, t_S ist die jeweilige Schichtdicke, $x_{In,S}$ der jeweilige Indiumgehalt der Schicht und T_W die Wachstumstemperatur.

Puffer7

Als Ausgangsstruktur für die Krümmungsanalyse wird Puffer4 gewählt. Dieser weist bereits eine relativ geringe Substratkrümmung und einen stark relaxierten oberen Pufferbereich auf. Die einzelnen Stufen von Puffer7 wurden in den Dicken und im Indiumgehalt modifiziert. Die

² Oberflächenaktive Substanz (*surface-active agent, surfactant*): senkt die freie Oberflächenenergie einer Schicht durch Passivierung der freien Oberflächenbindungen.

Schichtdicke der ersten drei Stufen (S1, S2 und S3) wurde jeweils auf 300 nm erhöht und der Indiumgehalt jeweils etwas angehoben. Ziel dieser Modifikation war, die kritische Relaxationsschichtdicke (vergleiche Kapitel 3.1.4) schneller zu erreichen und so die Krümmung in der Anfangsphase des metamorphen Schichtwachstums zu reduzieren. Stufe 4 bis Stufe 8 (S4 bis S8) wurden jeweils mit einer Dicke von 100 nm aufgewachsen, während der Indiumgehalt unverändert blieb. Die obere Pufferschicht (S9) bleibt ebenfalls unverändert (Abbildung 5-26, rechts).

Die TEM-Hellfeldabbildung (Abbildung 5-26, Mitte) zeigt eine hohe Versetzungsdichte an der Grenzfläche zu S1. In den beiden darüberliegenden Schichten sind dagegen signifikant weniger Versetzungen entstanden, was darauf schließen lässt, dass ein hoher Anteil der Schichtspannung bereits in der Grenzfläche zu S1 abgebaut wird. Oberhalb von S3 erhöht sich die Versetzungsdichte wieder. Fadenversetzungen im oberen Pufferbereich können mittels TEM nicht identifiziert werden. Die asymmetrische (2-24) RSM-Messung (Abbildung 5-26, links) liefert den Relaxationsgrad der individuellen Pufferschichten S1 und S9, die symmetrische (004) RSM-Messung (hier und auch im Folgenden nicht abgebildet) korrigiert dabei eine etwaige Schichtverkipfung. Die Schicht S1 ist zu etwa 89 % und die Schicht S9 zu etwa 82 % relaxiert. Insgesamt weist Puffer7 damit eine etwas geringere Spannungsrelaxation auf als die Referenzstruktur Puffer4.

Nach wie vor zeigen die Krümmungsdaten (Abbildung 5-27) eine starke Substratkrümmung zu Beginn des gitterfehlangepassten Wachstums. Ein exakter quantitativer Vergleich der beiden gemessenen Krümmungswerte ist wegen der zu geringen Auflösung des Krümmungssensors nicht sinnvoll. Die Abweichungen zwischen den Krümmungswerten sind zu gering und liegen im Bereich der Messungenauigkeit.

Struktur 2226buf

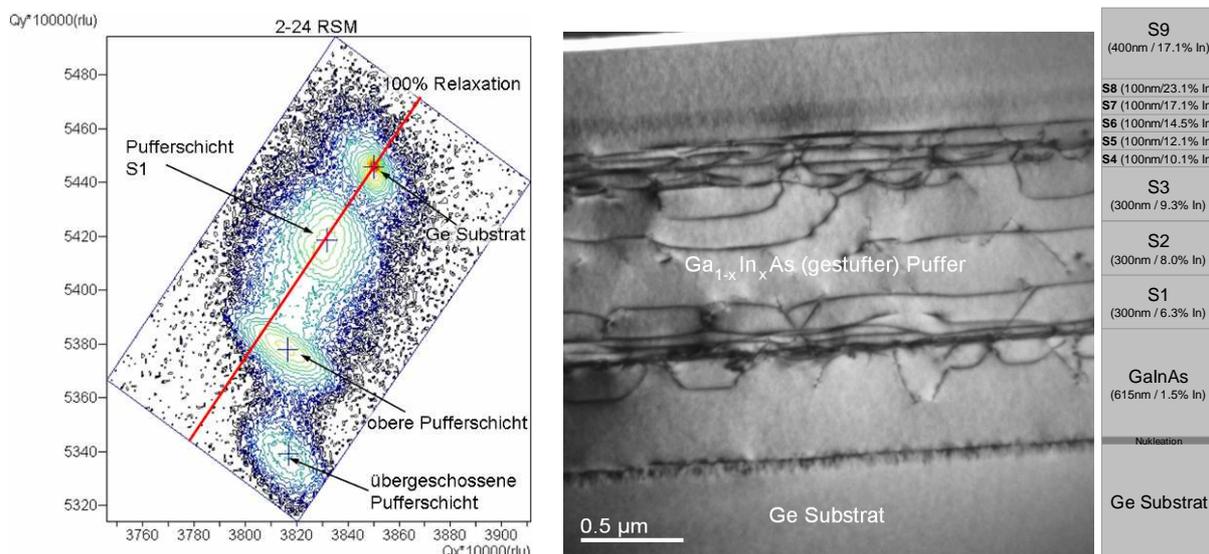


Abbildung 5-26: TEM-Hellfeldabbildung und schematischer Aufbau (Mitte und rechts) sowie asymmetrische (2-24) RSM-Messung (links) von Puffer7. Die durchgeführte Restspannungsanalyse ergibt eine etwas größere Restspannung im Vergleich zur Referenzstruktur. Fadenversetzungen wurden bei den TEM-Analysen der oberen Pufferbereiche nicht beobachtet.

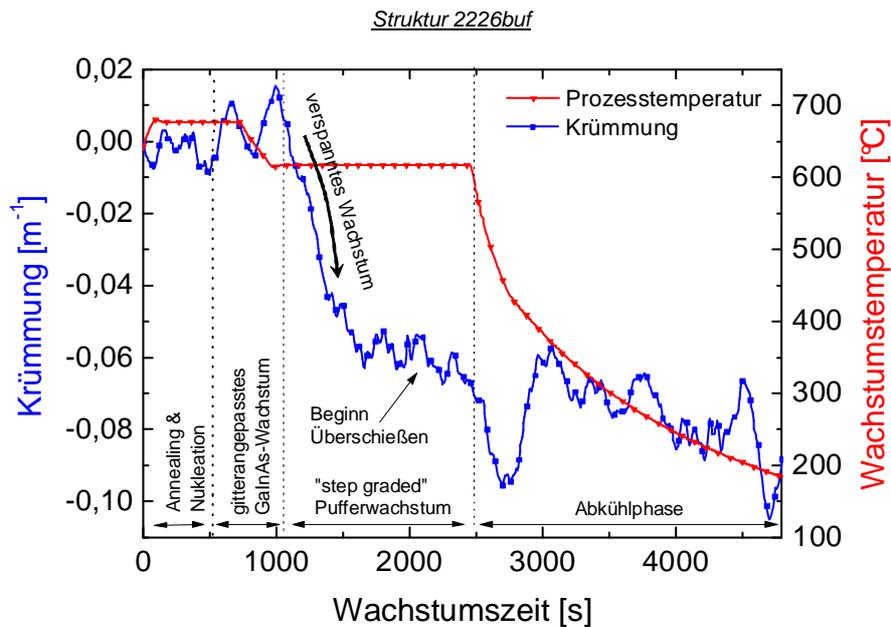


Abbildung 5-27: Krümmungsdaten und Verlauf der Wachstumstemperatur von Puffer7. Die starke Substratkrümmung zu Beginn des gitterfehlangepassten Wachstums zeigt keine signifikante Reduktion gegenüber der Referenzstruktur.

Puffer8

Bei den vorhergehenden Strukturen resultiert die ausgeprägte Krümmung bei Einsetzen des gitterfehlangepassten Schichtwachstums aus einer starken kompressiven Schichtspannung. Ein signifikanter Abbau der Schichtspannung erfolgt erst bei Erreichen der kritischen Relaxationsschichtdicke. Diese Schichtdicke hängt von der Gitterfehlانpassung zwischen Schicht und Substrat ab (vergleiche Kapitel 3.1.4). Um die Spannungsrelaxation in der Grenzfläche zur ersten Stufe zu beschleunigen, wurden in Puffer8 die erste beiden Stufen (S1 und S2) ausgelassen und unmittelbar mit der dritten, stärker gitterfehlangepassten Stufe (S3) gestartet. Zusätzlich wurde die Dicke der Schicht S3 auf 600 nm erhöht, die übergeschossene Schicht (S8) wurde aus Puffer3 übernommen (Abbildung 5-28, rechts).

Die TEM-Hellfeldabbildung (Abbildung 5-28, Mitte) verdeutlicht, dass sich wiederum eine hohe Anzahl an Fehlanpassungsversetzungen in der Grenzfläche zu S3 gebildet hat. Einige Versetzungen wachsen als Fadenversetzungen in [001]-Wachstumsrichtung bis zur Oberfläche, ohne in den Pufferschichten umgebogen zu werden. Offenbar reicht die in den Schichten S4 bis S9 generierte Gleitkraft auf die Fadenversetzungen hier nicht aus, um die in Wachstumsrichtung orientierten Versetzungen abzubiegen (vergleicht Kapitel 3.1.1). In dünneren Pufferschichten verlaufen die Fadensegmente dagegen in der Regel bereits schräg zur Wachstumsrichtung und können somit leichter abgelenkt werden. Die Restspannungsanalyse (Abbildung 5-28, links) ergibt eine Restspannung von näherungsweise 13 % für S3 und nur etwa 8 % für S8.

Erneut beobachtet man unmittelbar nach Einsetzen des gitterfehlangepassten Wachstums einen starken Anstieg der Substratkrümmung (Abbildung 5-29). Zwar scheint die Krümmung bei Puffer8 etwas geringer zu sein als bei Puffer7, von einer signifikanten Reduktion der Krümmung kann man hier dennoch nicht sprechen. Geht man von einer Abscheidungsrate von etwa 1.3 nm/s aus ergeben sich für beide Strukturen experimentell ermittelte kritische

Relaxationsschichtdicken von ungefähr 400 nm bis 500 nm (Dauer verspanntes Wachstum ~300 s bis ~400 s). Die theoretischen kritischen Relaxationsschichtdicken liegen für derartige Strukturen entsprechend Gleichung 3-13 im Bereich zwischen 100 nm und 250 nm, also signifikant niedriger als die experimentellen Werte.

Die vorgenommenen Modifikationen an der Schichtstruktur bewirken insofern weder die erwünschte messbare Verringerung der Substratkrümmung noch eine Absenkung der experimentellen kritischen Relaxationsschichtdicke auf den theoretischen Wert.

Struktur 2320buf

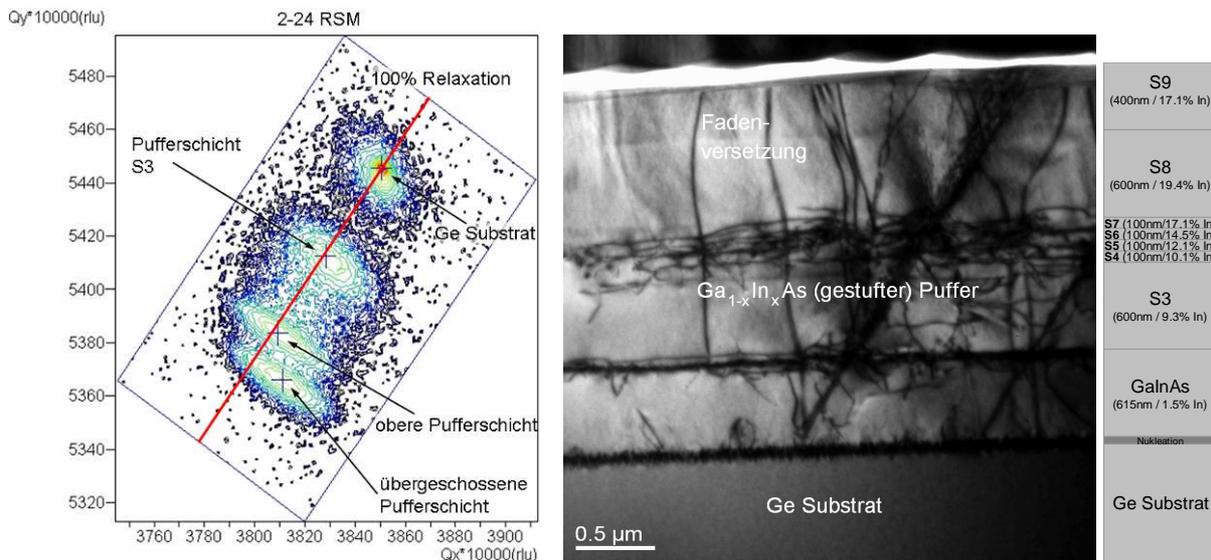


Abbildung 5-28: TEM-Hellfeldabbildung und schematischer Aufbau (Mitte und rechts) sowie asymmetrische (2-24) RSM-Messung (links) von Puffer8. Neben den Fehlanpassungsversetzungen haben sich Fadenversetzungen gebildet, die durch die gesamte Struktur bis in den oberen Pufferbereich reichen. Die obere Pufferschicht S8 ist zu 92 % relaxiert.

Struktur 2320buf

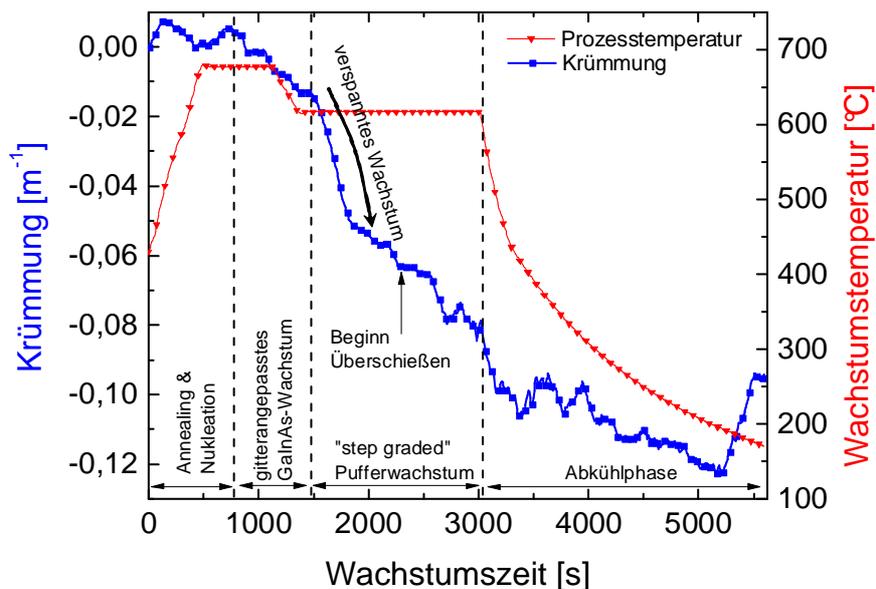


Abbildung 5-29: Krümmungsdaten und Verlauf der Wachstumstemperatur von Puffer8. Es wird keine deutliche Reduktion der Krümmung beobachtet werden. Die experimentelle kritische Relaxationsschichtdicke ist deutlich größer als der theoretische Wert (siehe Text).

Puffer9

Der Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Bildung von Kristalldefekten in Pufferstrukturen wurde bereits in vielen Arbeiten untersucht [99]. Bei höheren Wachstumstemperaturen können Versetzungen leichter nukleieren und durch den Kristall gleiten als bei tiefen Temperaturen. Um die Ausbildung von Versetzungen im unteren Pufferbereich und damit den Spannungsabbau zu erhöhen, wurde Puffer9 bei einer um 60 K erhöhten Temperatur gewachsen als Puffer8. Die zugrunde liegende Struktur ist unverändert (Abbildung 5-30, rechts).

Ähnlich wie bei Puffer8 bildet sich ein stark ausgeprägtes Versetzungsnetzwerk an der Grenzfläche zur ersten Stufe (S3); die Bildung von Fadenversetzungen kann hierbei im Gegensatz zur vorherigen Struktur nicht beobachtet werden (Abbildung 5-30, Mitte). Ursachen hierfür sind vermutlich die höhere Nukleationsrate von Fehlanpassungsversetzungen als auch die gegenseitige Auslöschung von Fadenversetzungen bedingt durch die höhere Wachstumstemperatur. Die Röntgenanalyse (Abbildung 5-30, links) liefert etwas höhere Restspannungswerte als bei Puffer8, was u. a. mit der geringeren Anzahl von Versetzungen zusammenhängen kann. Die beiden Pufferschichten S3 und S9 weisen Restspannungen von jeweils etwa 17 % und etwa 13 % auf. Die gemessenen Krümmungswerte (Abbildung 5-31) haben einen ähnlichen Verlauf wie die bei Puffer8. Wieder beobachtet man die charakteristische signifikante Zunahme der Substratkrümmung zu Beginn des gitterfehlangepassten Schichtwachstums. Auch der übrige Verlauf der beiden Messkurven ist sehr ähnlich. Die AFM-Analyse der Oberfläche (Abbildung 5-32) liefert eine mittlere quadratische Rauigkeit von etwa 4.9 nm und eine maximale Rauigkeit von etwa 177 nm.

Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur um 60 K hat demnach weder einen unmittelbar sichtbaren Einfluss auf die Relaxation der Schichtspannungen noch auf die Substratkrümmung. Der Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Oberflächenmorphologie ist innerhalb des untersuchten Bereichs ebenfalls gering. Die noch zuvor bei Puffer8 beobachteten Fadenversetzungen sind dagegen verschwunden

Struktur 2324buf

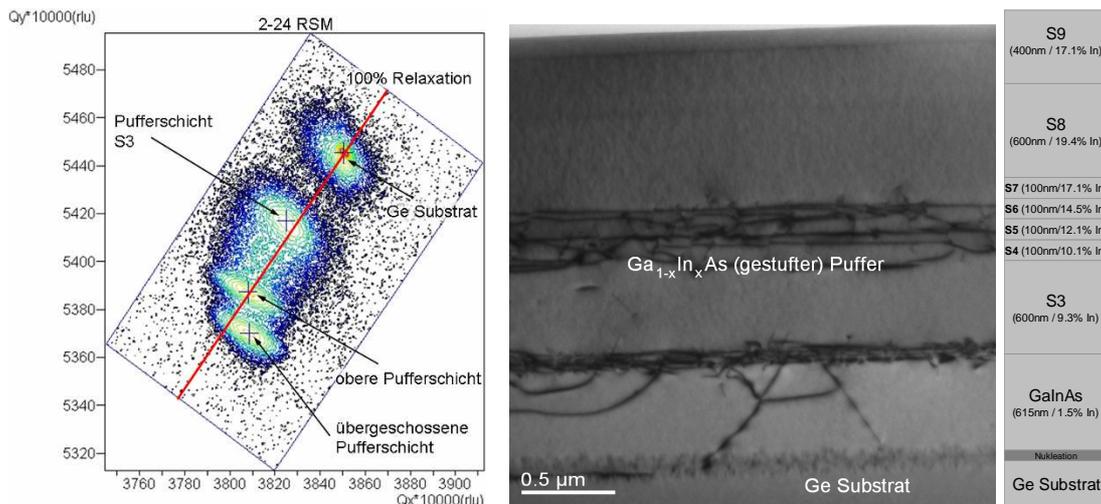


Abbildung 5-30: TEM-Hellfeldabbildung und schematischer Aufbau (Mitte und rechts) sowie asymmetrische (2-24) RSM-Messung (links) von Puffer9. Die Erhöhung der Wachstumstemperatur um 60 K führt im oberen Pufferbereich zu einer leicht erhöhten Restspannung (im Vergleich zu Puffer7). Fadenversetzungen werden bei den TEM-Untersuchungen der oberen Pufferbereiche nicht mehr beobachtet.

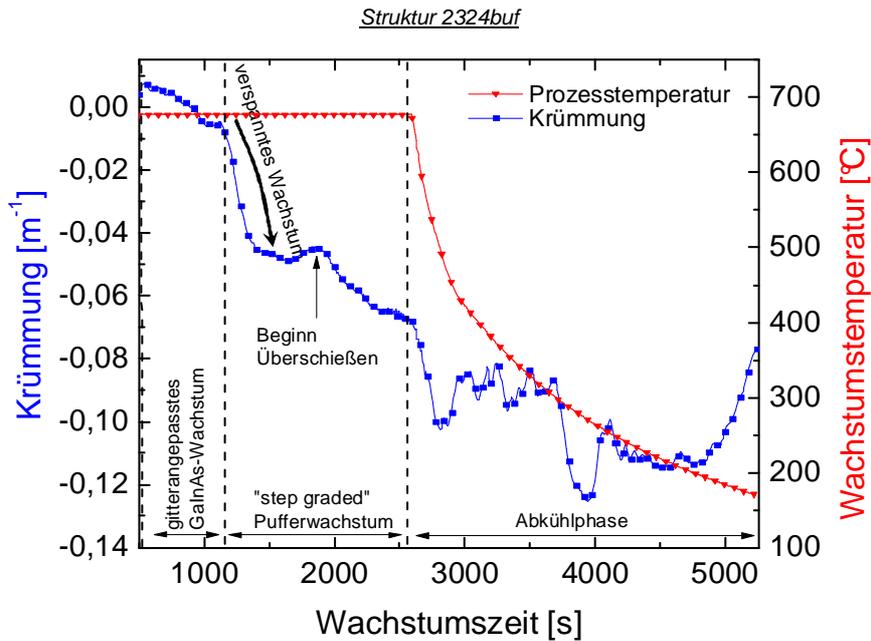


Abbildung 5-31: Krümmungsdaten und Verlauf der Wachstumstemperatur von Puffer9. Der Einfluss der Temperaturerhöhung um 60 K auf die Krümmung ist gering, der Krümmungsverlauf unterscheidet sich kaum vom Verlauf von Puffer8.

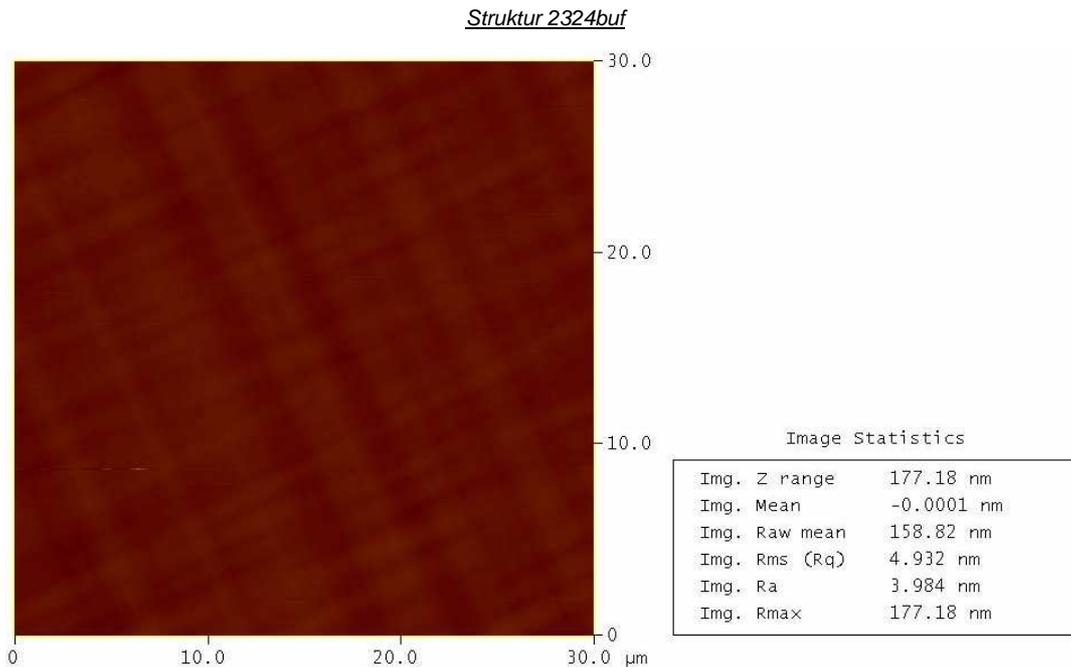


Abbildung 5-32: AFM-Messung und Kenngrößen der Rauheitsanalyse an Puffer9. Die Struktur weist einen RMS-Wert von etwa 5.9 nm und eine maximale Rauheit von etwa 177 nm auf.

Puffer10

In den bisher in Kapitel 5.2 untersuchten Pufferstrukturen (Puffer1 bis Puffer9) wurde Antimon als oberflächenaktive Substanz (Surfactant) verwendet. Derartige Substanzen senken die freie Oberflächenenergie einer Schicht durch die Passivierung der freien

Oberflächenbindungen. So kann bei der Herstellung von Germanium-Schichten auf Silicium durch den Einsatz von „Surfactants“ ein zweidimensionales Schichtwachstum erzwungen und damit Inselbildung vermieden werden [30]. Darüber hinaus sorgen „Surfactants“ für eine Erhöhung der kritischen Schichtdicke, indem sie den Gleitprozess von Versetzungen behindern. Der Einsatz von „Surfactants“ ist weit verbreitet, um morphologisch hochwertige Schichtsysteme herzustellen. Bei Puffer10 wurde versucht, durch den Verzicht auf „Surfactants“ im unteren Pufferbereich, die Nukleationsrate von Versetzungen zu erhöhen und dadurch sowohl die Restspannung als auch die Substratkrümmung zu verringern. Puffer10 besitzt die identische Struktur wie Puffer9, jedoch wurde im unteren Pufferbereich (GaInAs und S3) kein Antimon verwendet (Abbildung 5-33, rechts). Die TEM-Hellfeldabbildung (Abbildung 5-33, Mitte) zeigt keine wesentliche Veränderung der Mikrostruktur im Vergleich zur vorhergehenden Struktur Puffer9. Wieder weist die Grenzfläche zu ersten Stufe (S3) ein dichtes Versetzungsnetzwerk auf. Die folgenden Stufen (S4 bis S7) erzeugen erneut ein homogenes Netzwerk von Fehlanpassungsversetzungen. Die Ausbildung von Fadenversetzungen wurde nicht beobachtet. Die RSM-Messungen (Abbildung 5-33, links) ergeben Restspannungen von etwa 7 % für S3 und etwa 12 % für die obere Pufferschicht (S9), d.h. eine Restspannungsabnahme von annähernd 10 % für S3 im Vergleich zu Puffer9. Die AFM-Messung (Abbildung 5-35) ergibt eine mittlere quadratische Rauigkeit von etwa 4.8 nm und eine maximale Rauigkeit von etwa 45 nm

Die Krümmungsanalyse deutet den direkten Zusammenhang zwischen Restspannung und Substratkrümmung an. Die Krümmungsdaten von Puffer10 (Abbildung 5-34) zeigen eine messbare Verringerung der zu Beginn des gitterfehlangepassten Schichtwachstums erzeugten Krümmung. Entsprechend der Messung verringert sich die Krümmung auf etwa 0.025 m^{-1} und die daraus resultierende experimentelle kritische Relaxationsschichtdicke auf gut 300 nm. Die Oberflächenmorphologie zeigt im Vergleich zu den vorherigen Pufferstrukturen keine große Veränderung. Die Rauigkeit ist ähnlich gering wie die der Referenzstruktur Puffer1

Struktur 2325buf

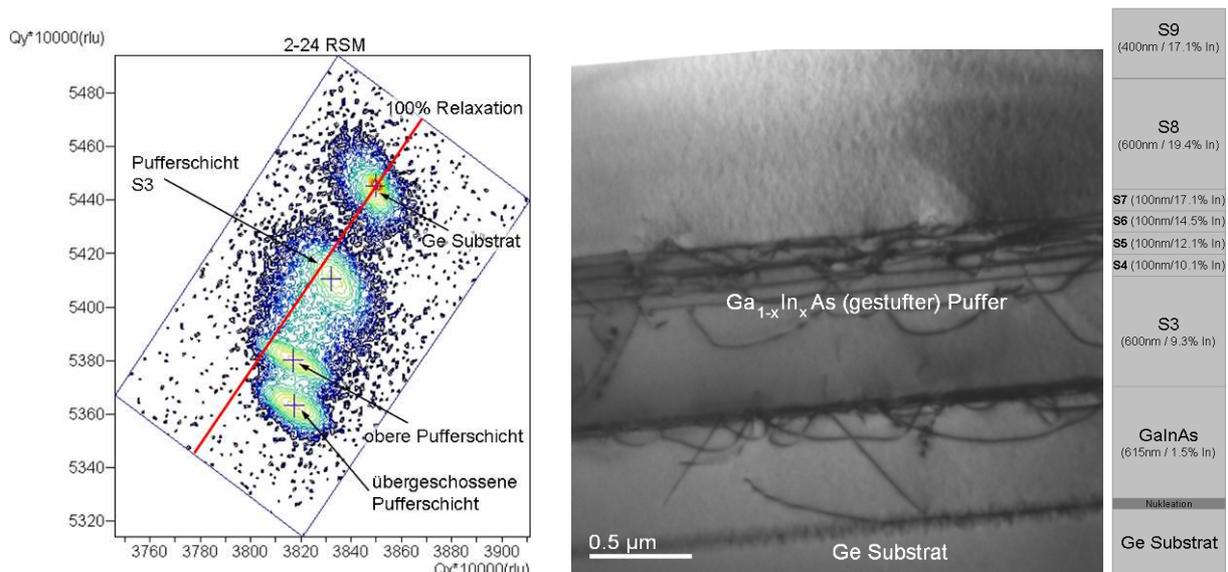


Abbildung 5-33: TEM-Hellfeldabbildung und schematischer Aufbau (Mitte und rechts) sowie asymmetrische (2-24) RSM-Messung (links) von Puffer10. Der Verzicht auf „Surfactants“ im unteren Pufferbereich hat keine unmittelbar beobachtbaren Auswirkungen auf die Versetzungsstruktur, bewirkt aber eine erhöhte Spannungsrelaxation in der Pufferschicht S3.

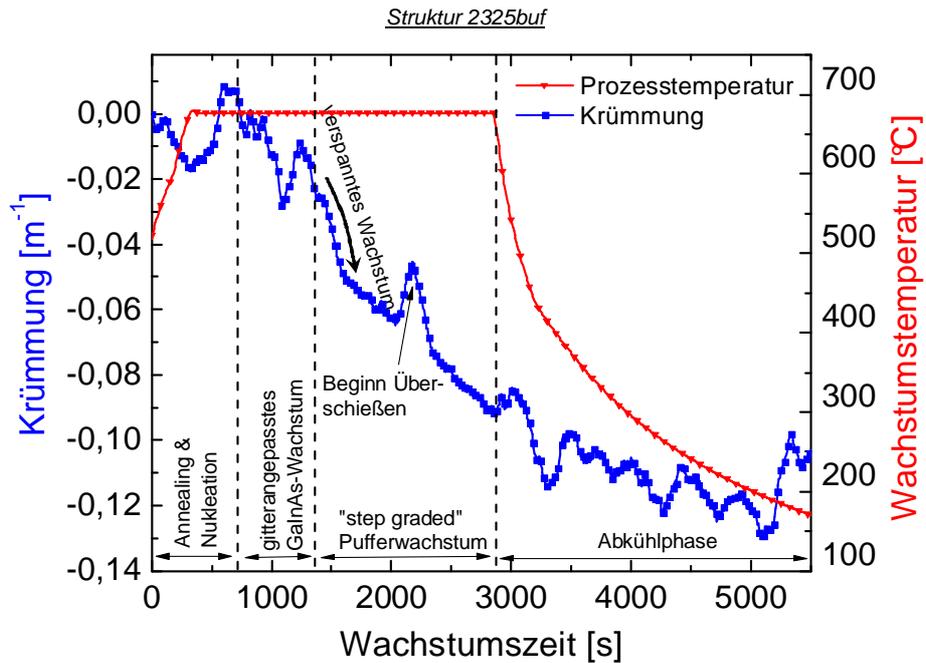


Abbildung 5-34: Krümmungsdaten und Verlauf der Wachstumstemperatur von Puffer10. Ohne „Surfactants“ im unteren Pufferbereich verringert sich die Substratkrümmung zu Beginn des gitterfehlangepassten Wachstums gegenüber Puffer9.

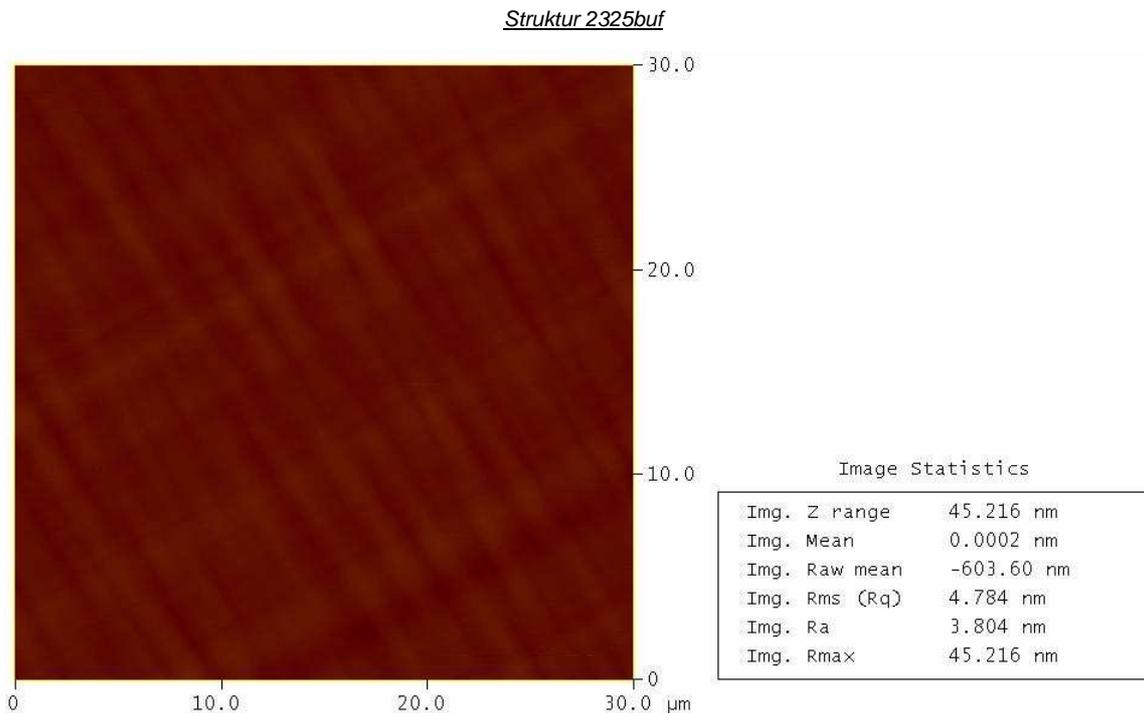


Abbildung 5-35: AFM-Messung und Kenngrößen der Rauigkeitsanalyse an Puffer10. Die Struktur weist einen RMS-Wert von etwa 4.8 nm und eine maximale Rauigkeit von etwa 45 nm auf.

Puffer11

Puffer11 kombiniert alle bisher durchgeführten Modifikationen. Zusätzlich wurde der Indiumgehalt der ersten Stufe (S3) deutlich auf nominell 17.1 % erhöht. Dies entspricht dem Indiumgehalt der oberen Pufferschicht S9 und einer Gitterfehlpassung zum Substrat von gut 1.1 % (Abbildung 5-36, rechts). Auf diesem Weg soll wiederum die kritische Relaxationsschichtdicke schneller erreicht werden. Bedingt durch die hohe Gitterfehlpassung der aufgewachsenen Pufferschicht S3 bilden sich Fadenversetzungen die bis zur Oberfläche durchstoßen (Abbildung 5-36, Mitte). Die fehlpassungsbedingte Gleitkraft in den nachfolgenden Schichten (S4 bis S9) reicht schließlich nicht mehr aus, um die Versetzungen noch abzubiegen. Dieser Effekt wurde bereits bei Puffer8 beobachtet. Die erhöhte Wachstumstemperatur hat hier keine hinreichend große Wirkung mehr, um die Generation von Fadenversetzungen effektiv einzudämmen. Die asymmetrische (2-24) RSM-Messung (Abbildung 5-36, links) zeigt einen ungewöhnlichen Verlauf. Die stark fehlangepasste Schicht S3 erzeugt einen separaten Peak im unteren Bereich der RSM-Messung. Die nachfolgenden Schichten, ausgehend von Schicht S4, wachsen anfangs stark verspannt auf der Schicht S3 auf, der Röntgenkontrast verläuft entsprechend fast senkrecht in [001]-Kristallrichtung. Der diffuse Röntgenkontrast nähert sich anschließend nur sehr langsam an den Verlauf einer komplett relaxierten Schichtstruktur an (angedeutet durch die gestrichelten Pfeile). Die obere Pufferschicht wächst schließlich ganz leicht verspannt (Restspannung etwa 8 %) auf der übergeschossenen Schicht auf.

Die Krümmungsmessung (Abbildung 5-37) zeigt wieder den anfänglichen starken Anstieg der Substratkrümmung. Der zuvor bei Puffer10 beobachtete „positive“ Einfluss der fehlenden „Surfactants“ kann hier nicht bestätigt werden, eine messbare Abnahme des Krümmungsanstiegs setzt wieder deutlich später ein.

Struktur 2335buf

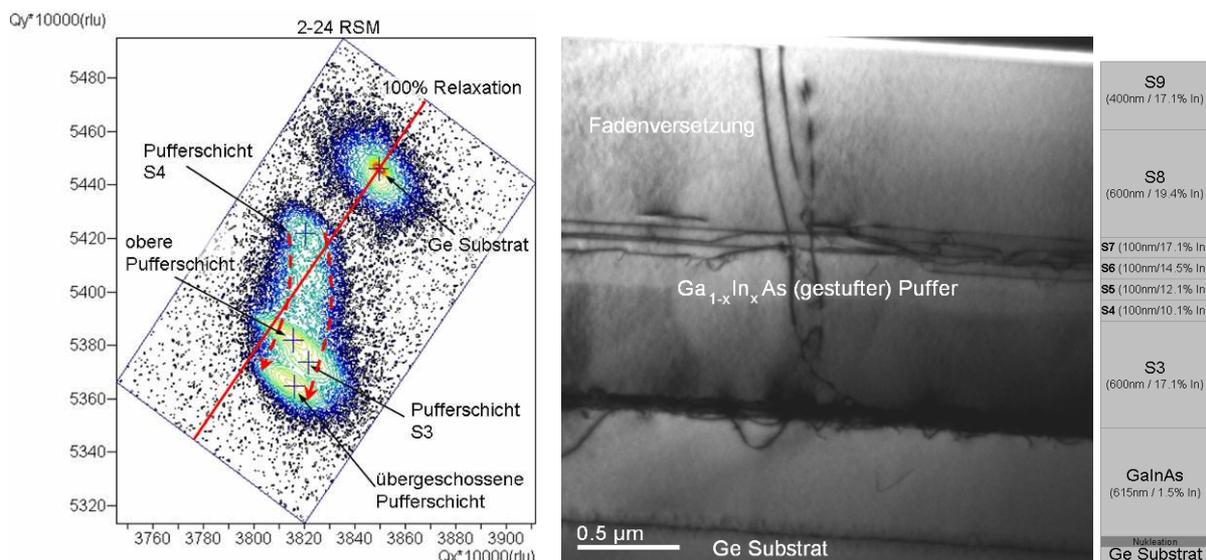


Abbildung 5-36: TEM-Hellfeldabbildung und schematischer Aufbau (Mitte und rechts) sowie asymmetrische (2-24) RSM-Messung (links) von Puffer11. Ähnlich wie bei Puffer8 haben sich Fadenversetzungen gebildet, die sich durch die gesamte Pufferstruktur bis zur Oberfläche erstrecken. Das Ergebnis der asymmetrischen Röntgenmessung deutet auf starke Schichtspannungen innerhalb der Struktur hin (siehe Text).

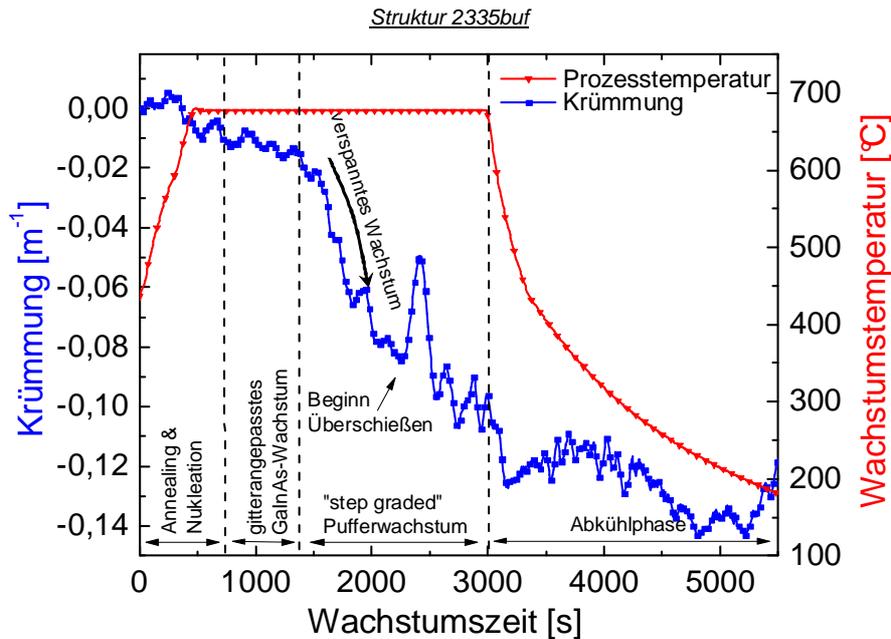


Abbildung 5-37: Krümmungsdaten und Verlauf der Wachstumstemperatur von Puffer11. Die zuvor bei Puffer10 beobachtete Reduktion der Krümmung zu Beginn des gitterfehl-angepassten Wachstums wird für dieses Puffersystem nicht gefunden.

Puffer12

Wachstumstemperatur, Gitterfehl-anpassung und „Surfactants“ haben einen nur geringen Einfluss auf die Krümmung des Germaniumsubstrats. Die anfängliche starke Krümmungszunahme kann mit den hier untersuchten Methoden nicht unterbunden werden. Dass eine einmal induzierte Krümmung selbst durch den Abbau sämtlicher Schichtspannungen nicht mehr komplett abgebaut werden kann, scheint sich zu bestätigen. Bei der Wachstumstemperatur von mehr als 600 °C (Schmelzpunkt von Germanium 938.3 °C) weist das Germaniumsubstrat bereits kein ideales elastisches Verhalten mehr auf, die induzierte Krümmung kann eigenständig nicht wieder ausgeglichen werden. Mit Puffer12 (Abbildung 5-38, rechts) wird versucht, dieses Substratverhalten zu überwinden, indem eine tensil verspannte Schicht (S3a) in den Puffer eingebaut wird. Diese Schicht soll die bereits induzierte konvexe Krümmung neutralisieren. Die TEM-Hellfeldabbildung (Abbildung 5-38, Mitte) zeigt eine im Vergleich zur Ausgangsstruktur Puffer3 geringere Versetzungs-genera-tion im unteren Pufferbereich. Die integrierte tensil verspannte Schicht S3a unterdrückt demnach die Nukleation von Fehlanpassungsversetzungen. Darüber hinaus wird hier sehr deutlich, dass sich die Versetzungen gewöhnlich erst „nachträglich“, d. h. nach Erreichen der kritischen Relaxationsschichtdicke im unteren Pufferbereich einbauen. Die Schicht S3a unterdrückt diesen Prozess. Die asymmetrische (2-24) RSM-Messung (Abbildung 5-38, links) verdeutlicht das verspannte Aufwachsen der unteren Pufferschichten S1 bis S3. Die entsprechenden Röntgenpeaks sind nahezu senkrecht unterhalb des Substratpeaks angeordnet. Die nachfolgenden Pufferschichten erzeugen einen zweigeteilten Intensitätsverlauf. Die gestrichelten Pfeile verdeutlichen diesen untypischen Verlauf, der aus einer vermeintlich lokalen Schichtverkip-pung resultiert, wahrscheinlich induziert durch die tensil verspannte Schicht S3a. Die symmetrische (004) RSM-Messung (hier nicht gezeigt) bestätigt eine derartige partielle Schichtverkip-pung. Eine Bestimmung der Restspannung ist hier nicht sinnvoll. Der Verlauf der Substratkrümmung (Abbildung 5-39) zeigt ein ähnliches Bild wie bei

den vorherigen Pufferstrukturen. Die tensil verspannte Schicht S3a sorgt für einen kurzzeitigen leichten Rückgang der Substratkrümmung, anschließend steigt die Krümmung weiter an.

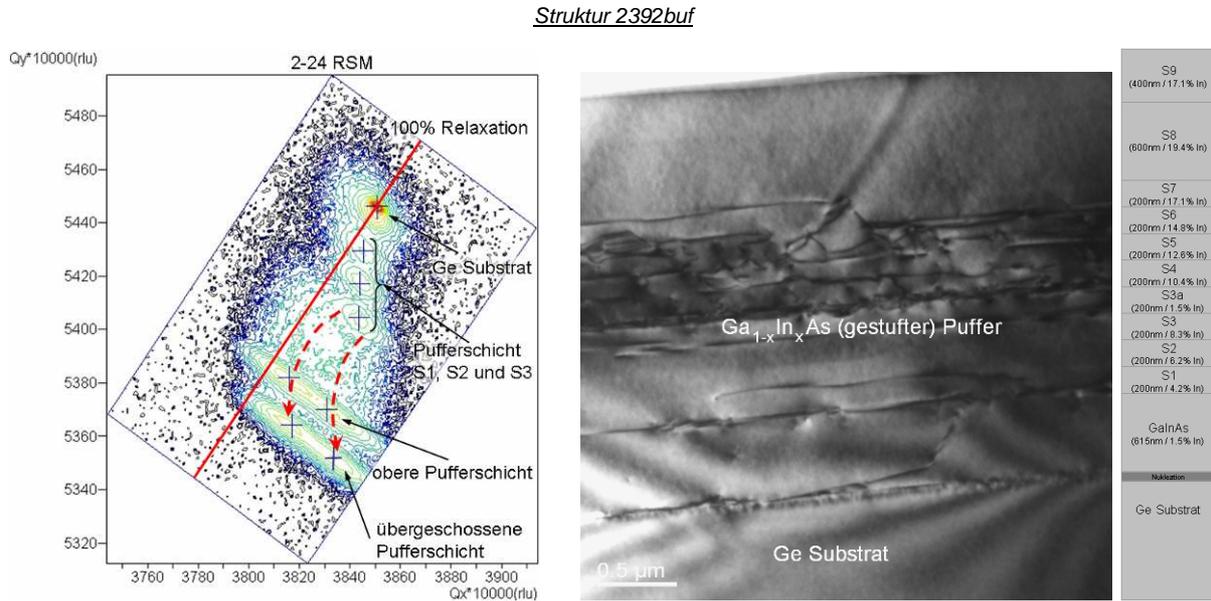


Abbildung 5-38: TEM-Hellfeldabbildung und schematischer Aufbau (Mitte und rechts) sowie asymmetrische (2-24) RSM-Messung (links) von Puffer12. Die tensil verspannte Schicht S3a unterdrückt die Versetzungsbildung im unteren Pufferbereich. Oberhalb von Schicht S3a setzt lokale Schichtverkipfung ein, die einen zweigeteilten RSM-Intensitätsverlauf erzeugt.

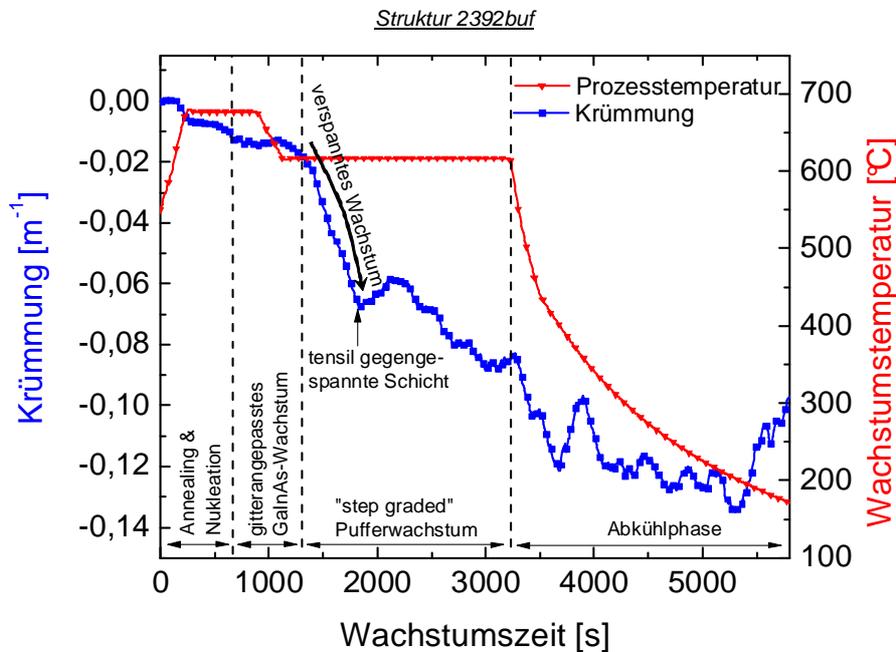


Abbildung 5-39: Krümmungsdaten und Verlauf der Wachstumstemperatur von Puffer12. Die Krümmungsdaten zeigen keine signifikante Änderung gegenüber den vorherigen Strukturen. Der leichte Rückgang der Krümmung mit Beginn des tensilen Gegenspannens ist nur als ein temporärer Effekt zu beobachten.

Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse verdeutlichen, dass eine beim verspannten Schichtwachstum induzierte Substratkrümmung nicht ohne weiteres eliminiert werden kann. Abbildung 5-40 zeigt zusammengefasst alle in diesem Abschnitt untersuchten Krümmungskurven. Die Kurven wurden hierbei auf den Ausgangspunkt des gitterfehlangepassten Wachstums normiert. Man erkennt deutlich einen sehr ähnlichen Verlauf aller untersuchten Kurven. Einzig Puffer10 zeigt eine etwas geringere Anfangskrümmung. Die Referenzstruktur Puffer7 weist die geringste Gesamtkrümmung auf.

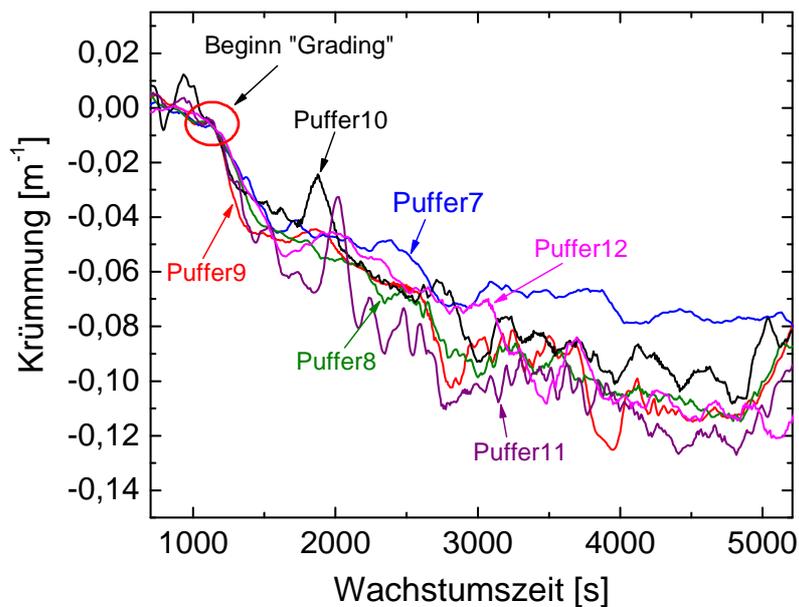


Abbildung 5-40: Zusammenfassung der Krümmungsdaten von Puffer7 bis Puffer12. Puffer7, die Referenzstruktur, weist die geringste Gesamtkrümmung auf. Die hier durchgeführten Veränderungen haben keine unmittelbare Auswirkung auf die Krümmung des Substrats.

6 „Defect Engineering“ mit N-legierten GaAs- und GaInAs-Zwischenschichten

Versetzungen wirken als Rekombinationszentren für Minoritätsladungsträger in Solarzellen. Das Ziel der Entwicklungen ist die Vermeidung von Versetzungen in den elektrisch aktiven Bereichen der Solarzellen. In diesem Kapitel wird eine Methode vorgestellt, wie Versetzungsbildung in den aktiven Bereichen der Mehrfachsolarzellen mit Hilfe von N-legierten Zwischenschichten unterdrückt werden kann [100]. Die Zugabe von geringen Mengen Stickstoff zu einem III-V Verbindungshalbleiter führt sowohl zu einem starken Absenken der Bandlückenenergie (bandgap bowing) als auch zu einem deutlichen Anstieg der Härte der kristallinen Schichten. Ein Anstieg der Härte verursacht schließlich eine verringerte Versetzungsmobilität innerhalb der Schichten des Halbleiters. Oberhalb einer Stickstoffschwellkonzentration $x_{N,thresh}$ unterdrückt dieser Effekt die Neubildung von Versetzungen. Versetzungen im unteren Strukturbereich werden am Durchstoßen durch die N-legierte Schicht gehindert [101].

Mikrostrukturuntersuchungen mittels TEM und Schichtspannungsanalysen mittels RSM liefern die notwendigen Informationen für die Ermittlung der Stickstoffschwellkonzentration und für die Herstellung der Halbleiterschichtstrukturen.

Die Untersuchungen bestätigen die Eignung von N-legierten Materialien für das „defect engineering“ in metamorphen Heterostrukturen für Solarzellenanwendungen.

6.1 Entwicklung einer N-legierten Zwischenschicht zum Abblocken von Versetzungen („Blockerschicht“)

Der Prozess zur Entwicklung der N-legierten Blockerschichten gliedert sich im Wesentlichen in drei Abschnitte. Im ersten Schritt wird eine $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ -Pufferstruktur (Puffer A, Abbildung 6-2) hergestellt, die die Ermittlung der Stickstoffschwellkonzentration ermöglicht. Die im zweiten Schritt angefertigte $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ -Pufferstruktur (Puffer B, Abbildung 6-6) dient als Referenzstruktur. Im dritten Schritt werden $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Zwischenschichten mit Stickstoffkonzentrationen oberhalb der Schwellkonzentration in die Referenzstruktur eingebaut (Puffer C, Abbildung 6-9), um hier das Abblocken von Versetzungen zu demonstrieren.

6.1.1 Schritt 1: Ermittlung der Stickstoffschwellkonzentration

Die Stickstoffkonzentration, ab der die Beweglichkeit von Versetzungen in einer verspannten N-legierten Halbleiterheterostruktur soweit beeinträchtigt ist, dass hier keine Versetzungsneubildung auftritt, wird mit Hilfe einer gestuften $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ -Pufferstruktur ermittelt. Hierbei wird der Stickstoffgehalt schrittweise bis zu einer Konzentration von etwa 5 % erhöht. Um beim Pufferwachstum geeignete Gasflüsse wählen zu können, wird das Einbauverhalten von Stickstoff in den Festkörper untersucht. Hierzu werden verspannte $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ -

Testschichten hergestellt, mittels RSM-Analyse werden dann die Gitterkonstante und der Stickstoffgehalt der jeweiligen $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Schicht ermittelt. Hierbei nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante [102, 103] sowie dem Poissonverhältnis [104] und der Stickstoffkonzentration von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ mit $x < 3\%$ an (d. h. Anwendung von Vegards Gesetz). An die Stickstoffkonzentrationen im Festkörper und in der Gasphase wird schließlich die Funktion

$$x_{N,vap} = \frac{1}{1 + k_{Ver} \cdot \frac{1 - x_{N,solid}}{x_{N,solid}}} \quad 6-1$$

angepasst [105]. Hierbei ist $x_{N,vap}$ die Stickstoffkonzentration in der Gasphase, $x_{N,solid}$ die Stickstoffkonzentration im Festkörper und k_{Ver} der Verteilungskoeffizient. Die angepasste Funktion (Abbildung 6-1) beschreibt das Einbauverhalten für Stickstoff in den GaAs-Festkörper in Abhängigkeit vom Flussverhältnis $\text{DMHy}/\text{DMHy}+\text{TBA}$ s.

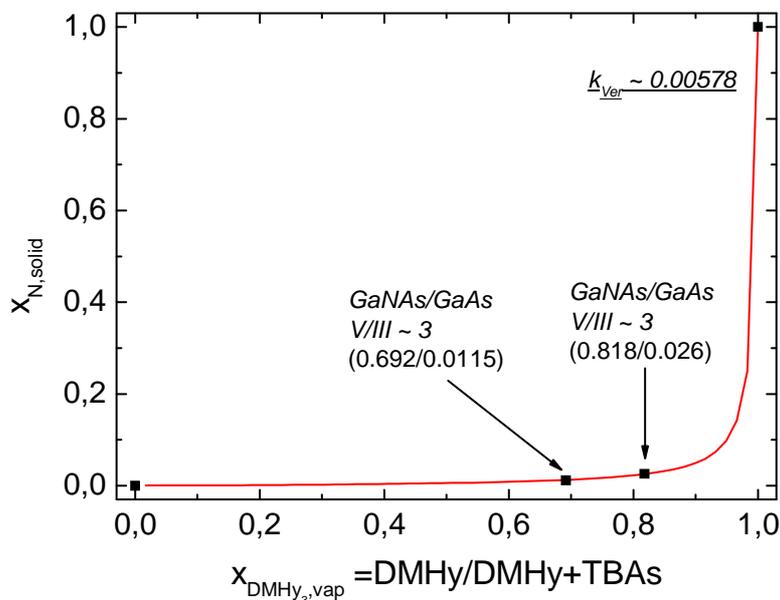


Abbildung 6-1: Einbaukurve für Stickstoff in den GaAs-Festkörper. Der Kurvenverlauf beschreibt das Einbauverhalten von Stickstoff aus der Gasphase in den GaAs-Festkörper. Das Verhältnis $\text{DMHy}/\text{DMHy}+\text{TBA}$ s beschreibt dabei den relativen Anteil der stickstoffhaltigen Verbindung DMHy im Gasgemisch im MOVPE-Reaktor. Der Funktionsverlauf wird durch Anpassung von Gleichung 6-1 an die experimentell ermittelten Werte ermittelt.

Mit Hilfe der gewonnenen Daten kann eine $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ -Pufferstruktur (Puffer A) entworfen werden, bei der der Stickstoffgehalt x in neun Konzentrationsstufen schrittweise von 0 % auf nominell 5.4 % angehoben und in der zehnten Stufe wieder auf nominell 4.8 % verringert wird. Abbildung 6-2 (links) zeigt den schematischen Aufbau der Pufferstruktur. Die Schichtstruktur wurde bei einer Wachstumstemperatur von 573 °C und einem Reaktordruck von 70 mbar auf 6° in [110]-Richtung fehlorientiert em (001) GaAs-Substrat abgeschieden. Dimethylhydrazin (DMHy) wurde als Stickstoffquelle verwendet.

Des Weiteren sind in Abbildung 6-2 zwei TEM-Dunkelfeldaufnahmen von Puffer A gezeigt, eine Projektion parallel zu den Stufenkanten in [1-10]-Richtung (Mitte) und eine senkrecht zu

diesen in [110]-Richtung (rechts). Innerhalb der ersten zwei bis drei Konzentrationsstufen bis zu einer Stickstoffkonzentration von etwa 2 % wird in beiden Richtungen die Bildung von Fehlanpassungsversetzungen beobachtet. Oberhalb dieser Schwellkonzentration nukleieren fast keine Versetzungen mehr. Der progressive Anstieg der Stickstoffkonzentration in den nachfolgenden Pufferschichten führt dann zu einer kumulierten tensilen Spannung, die letztendlich ein Aufreißen der Schicht sowohl in [110]- als auch in [1-10]-Richtung verursacht. Der Schwellwert von 2 % beschreibt gleichzeitig die thermodynamische Löslichkeitsgrenze für Stickstoff in GaAs [103]. Für höhere Konzentrationen verändern sich auch die physikalischen Eigenschaften von GaNAs signifikant. Da der MOVPE-Wachstumsprozess ein kinetisch limitierter Prozess ist, ist das Abscheiden von thermodynamisch metastabilen Verbindungen oberhalb der Löslichkeitsgrenze prinzipiell dennoch möglich.

Struktur 2541gan

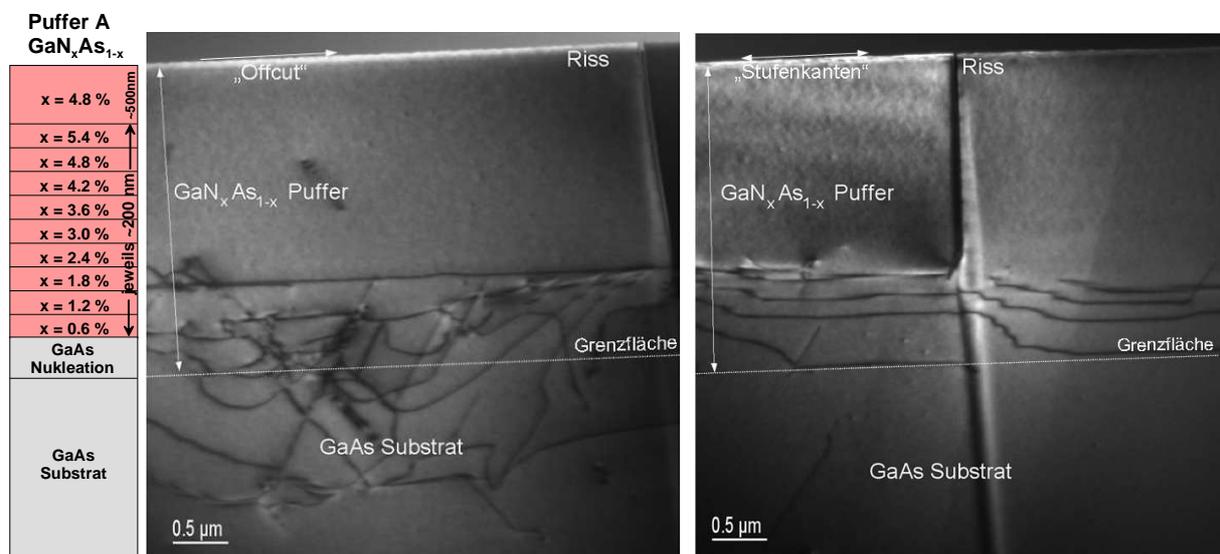


Abbildung 6-2: Schematischer Aufbau (links) der $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ -Pufferstruktur (Puffer A) und TEM-Dunkelfeldabbildungen von Puffer A in Richtung parallel zu den Stufenkanten (Mitte) und senkrecht zu den Stufenkanten (rechts). Bis zu einer Schwellkonzentration von $x \sim 2\%$ Stickstoff bilden sich Fehlanpassungsversetzungen aus, welche die Schichtspannung teilweise relaxieren. Oberhalb dieser Schwellkonzentration stoppt die Versetzungsbildung, die kumulierte tensile Schichtspannung sorgt für die Generation von Rissen im oberen Pufferbereich.

Eine mögliche Erklärung für ein derartiges Materialverhalten liegt in der hohen Kristallhärte von N-haltigen Materialien. Abbildung 6-3 (links) zeigt die Bandlücke einiger ausgewählter III-V Verbindungshalbleiter in Abhängigkeit der Gitterkonstante. Die für die hier durchgeführten Untersuchungen relevanten III-V Verbindungen GaAs, GaP und GaN sind hervorgehoben. GaN und GaAs sind sehr stark gitterfehlangepasst, die Fehlanpassung liegt bei etwa 25 %. Bei den für die Referenzstruktur (Puffer B) verwendeten Verbindungen GaP und GaAs ist der Unterschied in der Gitterkonstante deutlich geringer, die Fehlanpassung beträgt hier lediglich weniger als 4 %. Abbildung 6-3 (rechts) zeigt schematisch das Verzerrungsfeld, das beim Einbau der sehr kleinen Stickstoffatome in das GaAs Kristallgitter entsteht. Eine derartige Kristallstörung beeinflusst das Gleitverhalten der Gitterebenen und damit die Mobilität von Versetzungen, was zu einem Anstieg der Kristallhärte führt. Dieser Vorgang ist vergleichbar

mit dem Anstieg der Härte von Eisen durch die Zugabe von Kohlenstoff (Legierungshärten bei Stahl). Des Weiteren ist die atomare Bindungskraft zwischen Gallium und Stickstoff deutlich größer als die Bindungskraft zwischen Gallium und Arsen; das Poissonverhältnis von GaN, welches die elastischen Eigenschaften der Verbindung beschreibt, ist ebenso größer als das von GaAs [106]. Verschiedene Autoren [45, 107] bekräftigen, dass es für Versetzungen energetisch günstiger ist, in weicheren Materialien zu gleiten als in harten Materialien, wo sie höhere Selbstenergien besitzen. Dies führt zu einem Abblocken von Versetzungen, d. h. zu einer Unterdrückung der Versetzungsneubildung, an der Grenzfläche zum härteren Material [53].

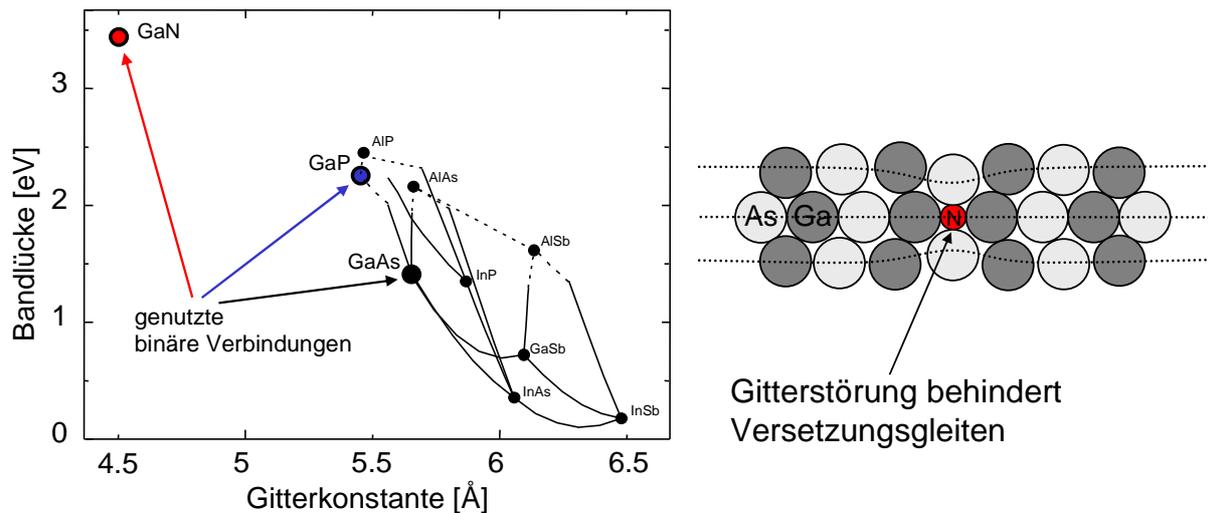


Abbildung 6-3: Bandlücke gegen Gitterkonstante (links) für einige ausgewählte binäre III-V Verbindungen und schematische Darstellung des Verzerrungsfeldes eines N-legierten GaAs-Kristalls (rechts). Der große Unterschied zwischen den Gitterkonstanten von GaN und GaAs sorgt für einen Anstieg der Kristallhärte bei N-haltigen Materialien, ähnlich dem Legierungshärten bei der Stahlproduktion.

Die TEM-Abbildungen verdeutlichen sehr anschaulich das Relaxationsverhalten dieser komplexen Schichtstruktur durch die Bildung von Versetzungen. Die Röntgenmessungen in Abbildung 6-4 liefern die entsprechenden räumlich gemittelten Relaxationsdaten. Die asymmetrische (2-24) RSM-Messung parallel zu den Stufenkanten (links) und die dazugehörigen TEM-Abbildungen lassen sich auf ähnliche Weise interpretieren. Die beiden unteren Schichtpeaks verlaufen entlang der eingezeichneten Linie resultieren demnach aus (teil)relaxierten Schichten. Der weitere Intensitätsverlauf der RSM-Messung erfolgt dann in Richtung senkrecht zur Oberfläche, d. h. die oberen Pufferschichten sind stark verspannt; so ist die oberste Pufferschicht nur zu etwa 14 % relaxiert. Die auftretenden Risse (vergleiche Kapitel 3.1.3) relaxieren ausschließlich lokal einen nur sehr geringen Anteil der Schichtspannung. Die diffuse Streuung resultiert wahrscheinlich aus einer ausgeprägten Mosaizität (lokale Schichtverkipfung) bedingt durch Rissbildung und die starke Verbreiterung der Peaks (besonders des Substratpeaks) aus einer prägnanten Substratverbiegung. Die RSM-Messung senkrecht zu den Stufenkanten zeigt einen ähnlichen Intensitätsverlauf jedoch eine weniger ausgeprägte diffuse Streuung. Die lokale Schichtverkipfung und die Verbiegung des Substrats sind in dieser Richtung demnach weniger stark ausgeprägt. Ähnlich wie im vorhergehenden Fall liegt hier (nur) der Intensitätspeak der unteren Pufferschicht in der

Nähe der eingezeichneten Linie (100 % Relaxation), während alle weiteren Peaks aus fast komplett verspannten Schichten resultieren und senkrecht in [001]-Kristallrichtung verlaufen. Die obere Pufferschicht ist in [110]-Richtung, senkrecht zu den Stufenkanten, zu etwa 23 % relaxiert, d. h. geringfügig stärker als in Richtung parallel zu den Stufenkanten. Diese leichte Asymmetrie folgt vermutlich aus dem unterschiedlichen Nukleationsverhalten von α - und β -Versetzungen oder aus der 6° Fehlorientierung des Substrats. Letztendlich bestätigen die Röntgenmessungen die signifikante Veränderung des Relaxationsverhaltens oberhalb einer Stickstoffkonzentration von etwa 2 % im Festkörper. Oberhalb dieser Schwellkonzentration wird nahezu keine Schichtspannung mehr abgebaut.

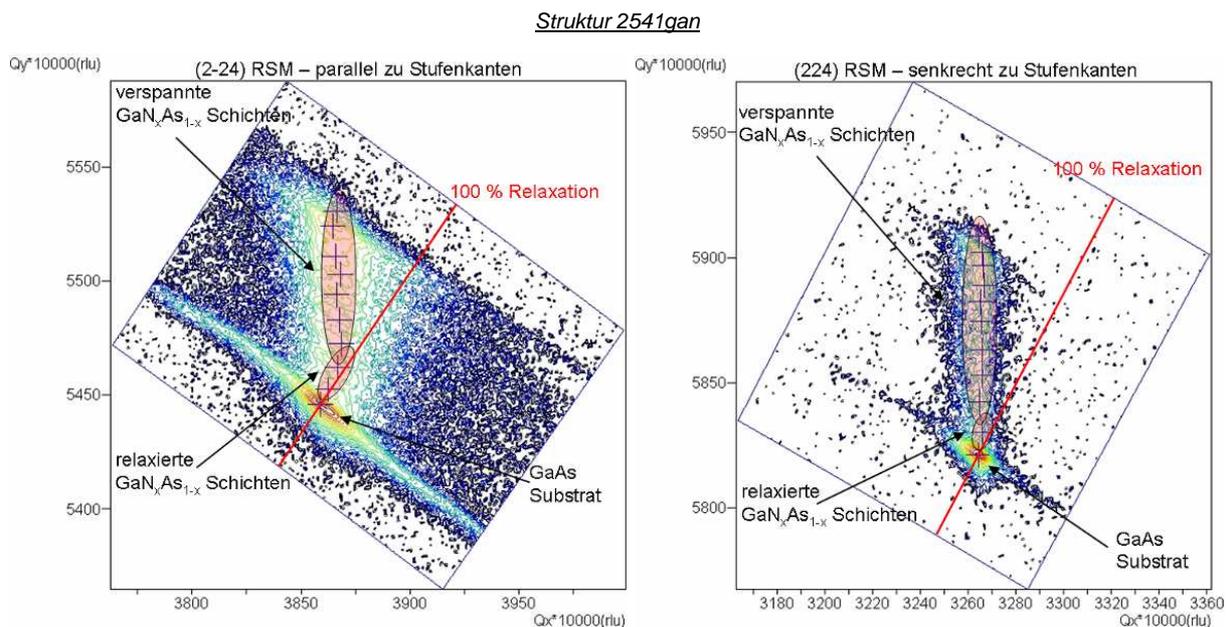


Abbildung 6-4: Asymmetrische RSM-Messungen parallel (links) und senkrecht (rechts) zu den Stufenkanten. Beide Messungen bestätigen die leichte Spannungsrelaxation im unteren Pufferbereich und die nahezu komplette Verspannung in den oberen Pufferschichten. Die beiden Messungen bekräftigen die Existenz einer Schwellkonzentration x in GaN_xAs_{1-x}, oberhalb der sich das Relaxationsverhalten grundlegend ändert und fast keine Schichtspannungen mehr abgebaut werden.

Die Lichtmikroskopieaufnahme (Abbildung 6-5) zeigt die starke Rissbildung im GaN_xAs_{1-x}-Puffer, die bevorzugt in [110]-Richtung senkrecht zu den Stufenkanten auftritt. Die Risse in [110]-Richtung verursachen eine leichte Verkipfung der Schicht in [1-10]- bzw. [-110]-Richtung und generieren somit wahrscheinlich die diffuse Streuung in der asymmetrischen RSM-Messung parallel zu den Stufenkanten. Zwischen den Rissen ist ein sehr schwaches Kreuzmuster der Fehlanpassungsversetzungen zu erkennen. Die Kontrastlinien stoppen zumeist direkt an den Rissen, die demnach als Barriere für Versetzungen wirken können. Dieses eingeschränkte Gleitverhalten begünstigt die schwache Spannungsrelaxation besonders in Richtung senkrecht zu den Stufenkanten. Ergänzend zur TEM-Messung liefert die Lichtmikroskopie die großflächige laterale Verteilung der Rissbildung und bestätigt das schwach asymmetrische Relaxationsverhalten.

Struktur 2541gan

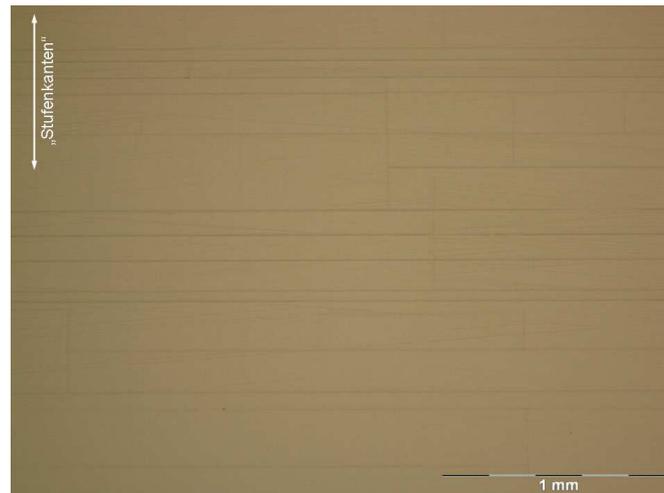


Abbildung 6-5: Lichtmikroskopische Aufnahme der Pufferoberfläche. Die Aufnahme zeigt eine leicht asymmetrische Rissbildung im $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Puffer. Die Rissbildung in Richtung senkrecht zu den Stufenkanten ist etwas stärker ausgeprägt.

6.1.2 Schritt 2: Herstellung einer tensil verspannten

Referenzstruktur

Für die Herstellung einer gestuften $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ -Referenzstruktur (Puffer B), an der nachfolgend das Abblocken von Versetzungen demonstriert werden soll, wird ähnlich wie im ersten Schritt die Einbaukurve für den Einbau von Phosphor in GaAs-Kristall hergeleitet. Hierzu werden erneut verspannte $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten abgeschieden, der Phosphorgehalt per Röntgenanalyse ermittelt und dann Gleichung 6-1 an die Daten angepasst. Abbildung 6-6 (links) zeigt schematisch den Aufbau der Referenzstruktur. Die Struktur ist ähnlich aufgebaut wie die von Puffer A. Es wurde versucht, ähnliche Schichtdicken und ähnliche Gitterfehlanelanpassungen (hier nicht explizit aufgeführt) wie bei Puffer A zu verwenden. Es wurden hier etwas geringere Wachstumsraten verwendet als bei Puffer A. Puffer B wurde bei $580\text{ }^\circ\text{C}$ und 70 mbar auf 6° in $[110]$ -Richtung fehlori entiertem (001) GaAs-Substrat abgeschieden, Tertiärbutylphosphin (TBP) wurde als Phosphor-Ausgangsstoff verwendet.

Die beiden TEM-Hellfeldabbildungen (Abbildung 6-6, Mitte und rechts) zeigen ein ausgeprägtes Versetzungsnetzwerk sowohl in Richtung parallel (Mitte) als auch senkrecht (rechts) zu den Stufenkanten. Im oberen Pufferbereich nimmt die Versetzungsdichte deutlich ab, nur vereinzelt werden hier noch Versetzungen gebildet und Spannungen abgebaut. In Richtung parallel zu den Stufenkanten treten zusätzlich einige Risse und Mikrozwillinge auf, in Richtung senkrecht zu den Stufenkanten werden nur Mikrozwillinge beobachtet. Vergleicht man die beiden asymmetrischen RSM-Messungen (Abbildung 6-7) parallel (links) und senkrecht (rechts) zu den Stufenkanten, misst man sehr ähnliche Relaxationswerte R . Nach Korrektur der relativen Schichtverkipfung zwischen Schicht und Substrat durch die symmetrischen RSM-Messungen, erhält man beinahe identische Werte von $R \sim 70\%$ für die Messung parallel zu den Stufenkanten und $R \sim 68\%$ für die Messung senkrecht zu den Stufenkanten. Puffer B zeigt trotz der sehr ähnlichen Konfiguration ein grundsätzlich anderes Relaxationsverhalten als Puffer A. Der moderate Unterschied in der Gitterkonstante von

GaAs und GaP hat demzufolge einen geringen Einfluss auf das plastische Verhalten von GaPAs, anders als dies bei GaNAs beobachtet wurde.

Struktur 2544gap

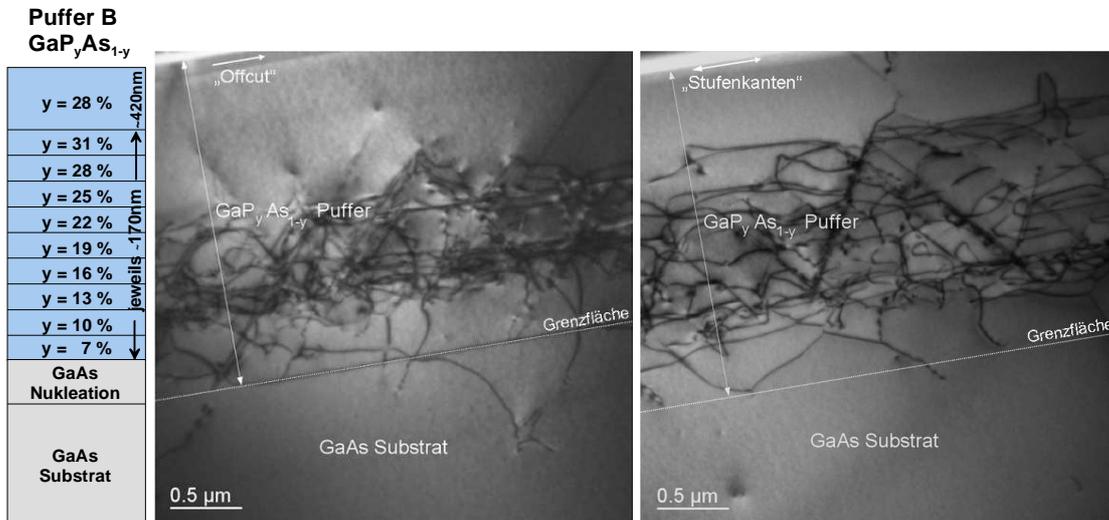


Abbildung 6-6: Schematischer Aufbau (links) der $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ -Pufferstruktur (Puffer B) und TEM-Dunkelfeldabbildungen von Puffer B in Richtung parallel zu den Stufenkanten (Mitte) und senkrecht zu den Stufenkanten (rechts). In beiden Richtungen wird eine moderate Spannungsrelaxation durch die Ausbildung eines komplexen Versetzungsnetzwerks beobachtet. Im oberen Bereich verringert sich die Generation von Versetzungen deutlich.

Struktur 2544gap

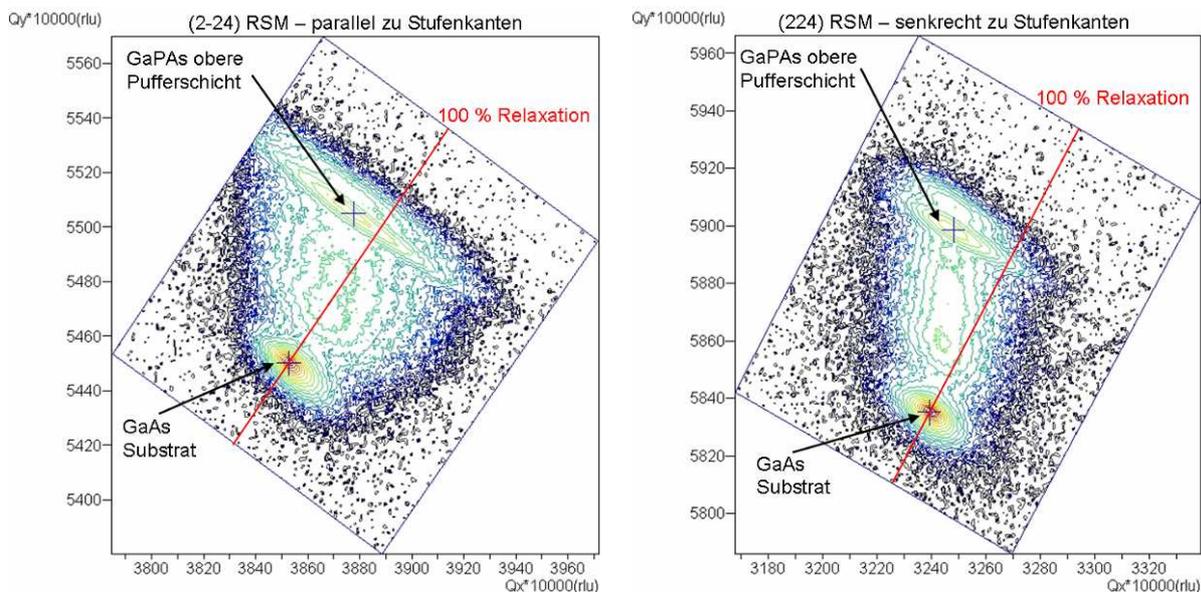


Abbildung 6-7: Asymmetrische RSM-Messungen parallel (links) und senkrecht (rechts) zu den Stufenkanten. In beiden Richtungen wird eine ähnlich hohe Spannungsrelaxation von etwa 70 % gemessen. Bei den Messungen senkrecht zu den Stufenkanten muss dabei eine im Vergleich etwas stärkere relative Schichtverkipfung berücksichtigt und durch Anwendung der symmetrischen (004) RSM-Messung korrigiert werden, wodurch der obere Peak etwas näher an die eingezeichnete Linie heranrückt.

Die lichtmikroskopische Aufnahme (Abbildung 6-8) zeigt eine Anzahl von Rissen, die parallel zu den Stufenkanten verlaufen, in der senkrechten Richtung werden keine Risse beobachtet. Das Kreuzmuster der Versetzungen ist hier deutlich ausgeprägter als beim vergleichbaren Puffer A. In einigen Bereichen scheinen die Versetzungslinien direkt an einem Riss zu enden.



Abbildung 6-8: Lichtmikroskopie der Oberfläche von Puffer B. Vereinzelt Risse in Richtung parallel zu den Stufenkanten sind deutlich sichtbar. Die Risse haben einen mittleren Abstand von etwa 500 μm .

6.1.3 Schritt 3: Demonstration des „Versetzungsblockens“

Im dritten Schritt werden zwei N-haltige $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Zwischenschichten mit Stickstoffkonzentrationen oberhalb der Schwellkonzentration von etwa 2 % ($x_1 = 2.4\%$ und $x_2 = 4.2\%$) in die $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ -Referenzstruktur Puffer B integriert. Wachstumsbedingungen, Substrat und Ausgangsstoffe werden im Vergleich zu Puffer A und Puffer B für die entsprechenden Schichten nicht abgeändert. Der schematische Aufbau von Puffer C ist in Abbildung 6-9 (links) dargestellt. Jeweils eine Zwischenschicht wird nach der dritten und nach der sechsten Stufe eingefügt, der Rest bleibt unverändert.

Abbildung 6-9 (Mitte und rechts) zeigt TEM-Hellfeldaufnahmen von Puffer C jeweils in Richtung parallel und senkrecht zu den Stufenkanten. In beiden $\langle 110 \rangle$ -Orientierungen wird ein Großteil der Versetzungen bereits von der unteren Zwischenschicht abgeblockt, nur vereinzelt stoßen die Versetzungen durch die stickstoffhaltige Zwischenschicht in den oberen Pufferbereich. Die kumulierte tensile Schichtspannung in den oberen Pufferschichten führt zur Generation von Rissen sowohl parallel als auch senkrecht zu den Stufenkanten. Die Risspitzen wirken als Nukleationszentren für Versetzungen. Die neu entstandenen Versetzungen werden von der oberen Zwischenschicht zurück gehalten. Vereinzelt auftretende Mikrozwillinge (typisch in tensil verspannten Strukturen; in den gezeigten TEM-Abbildungen nicht sichtbar) werden von den Zwischenschichten nicht beeinflusst.

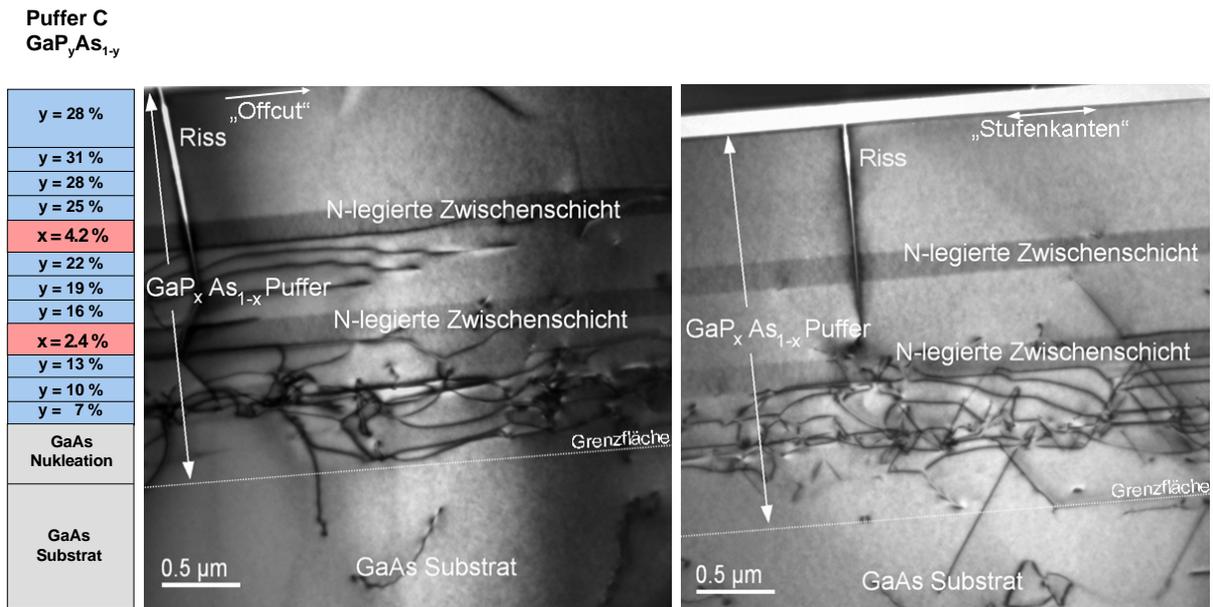


Abbildung 6-9: Schematischer Aufbau (links) der $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ -Pufferstruktur mit integrierten N-legierten Schichten (Puffer C) und TEM-Dunkelfeldabbildungen von Puffer C in Richtung parallel zu den Stufenkanten (Mitte) und senkrecht zu den Stufenkanten (rechts). Versetzungen werden in beiden Richtungen größtenteils bereits in der unteren N-haltigen Schicht abgelenkt. Die kumulierte tensile Spannung im oberen Pufferbereich verursacht Rissbildung. Die Risspitzen wirken wiederum als Nukleationszentren für Versetzungen.

Ähnlich wie bei den beiden vorhergehenden Strukturen Puffer A und Puffer B kann auch der Relaxationspfad von Puffer C durch die Erstellung reziproker Raumkarten interpretiert werden. Abbildung 6-10 zeigt die beiden entsprechenden asymmetrischen RSM-Messungen. Die Messungen parallel zu den Stufenkanten (links) und senkrecht zu den Stufenkanten (rechts) zeigen beide einen zweigeteilten Intensitätsverlauf. Der untere, durch Versetzungen relaxierte Pufferbereich erzeugt einen Intensitätsverlauf entlang der 100 % Relaxationslinie (1). Oberhalb der N-legierten Zwischenschicht werden nur noch wenige Versetzungen gebildet, dies führt zu einem Abknicken des Intensitätsverlaufs (2). Die obere Pufferschicht ist entlang beider $\langle 110 \rangle$ -Richtungen nur noch zu etwa 60 % relaxiert, hierbei ist lediglich eine sehr geringe Asymmetrie zu beobachten. Im Vergleich zu Puffer B verringert sich die Spannungsrelaxation in der oberen Pufferschicht um etwa 15 %, was auf eine Reduktion der Versetzungsdichte in diesem Pufferbereich zurückzuführen ist. Die Lichtmikroskopie (Abbildung 6-11) weist ein sehr ausgeprägtes Kreuzmuster auf, ansonsten sind keine signifikanten Veränderungen gegenüber Puffer B zu erkennen.

Struktur 1973gap

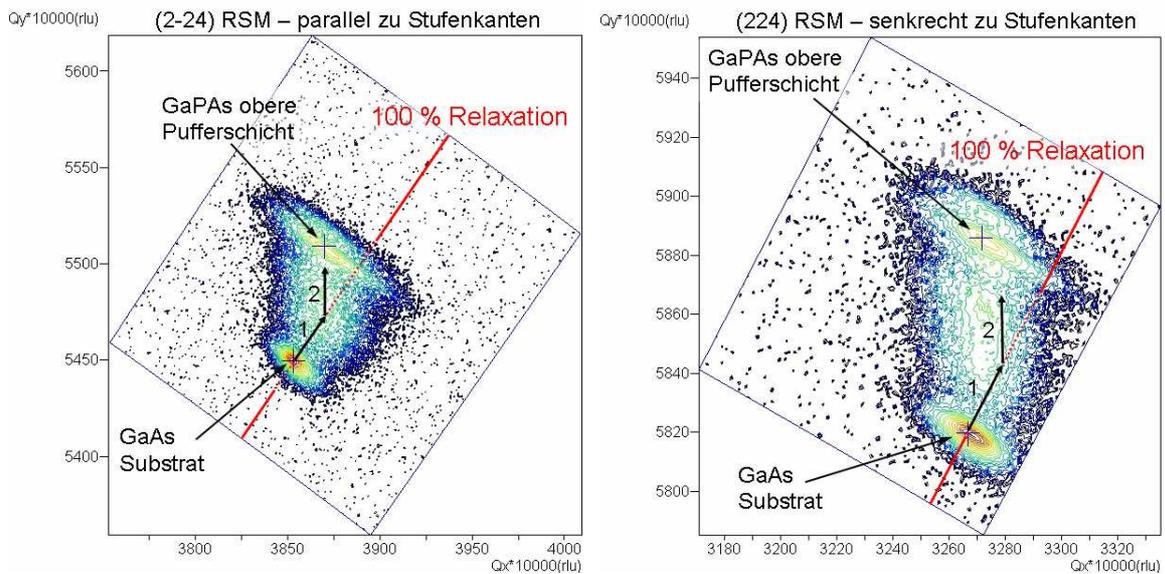


Abbildung 6-10: Asymmetrische RSM-Messungen parallel (links) und senkrecht (rechts) zu den Stufenkanten. Der durch die Pfeile markierte Verlauf der Spannungsrelaxation in der Struktur deutet auf einen relaxierten unteren Pufferbereich (1) und auf einen verspannten oberen Pufferbereich (2) hin. Das Relaxationsverhalten stimmt mit dem im TEM beobachteten nahezu versetzungsfreien oberen Pufferbereich überein. Die integrierten N-haltigen Schichten blocken die im unteren Pufferbereich entstandenen Versetzungen und verhindern darüber hinaus die Bildung von weiteren Versetzungen und den damit verbundenen Spannungsabbau im oberen Pufferbereich.

Struktur 1973gap

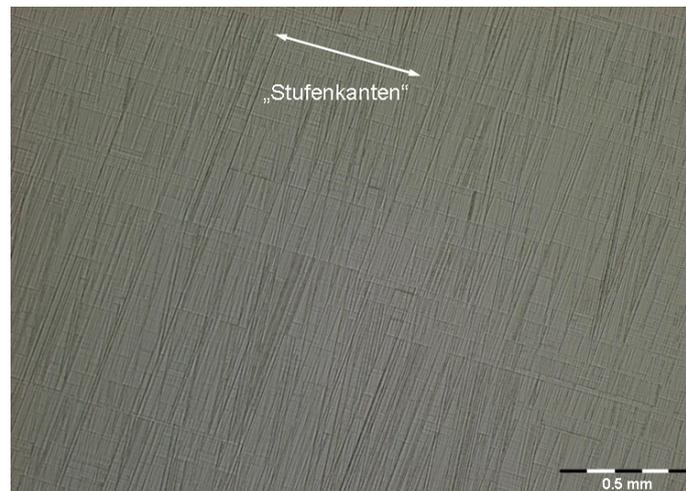


Abbildung 6-11: Lichtmikroskopie der Oberfläche von Puffer C. Vereinzelt Risse treten wie bei Puffer B bevorzugt parallel zu den Stufenkanten auf. Das Kreuzmuster ist deutlich ausgeprägter als bei Puffer B.

6.2 „Blockerschichten“ für die metamorphe Tripelsolarzelle

Die vorausgehenden Untersuchungen basieren alle auf tensil verspannten Schichtsystemen. Um die Anwendung von stickstoffhaltigen Blockerschichten auch für die in der Regel

kompressiv verspannten GaInAs Mehrfachsolarzellen interessant zu machen, ist es notwendig, die chemische Zusammensetzung der Zwischenschichten anzupassen. Durch die Zugabe von Indium zu GaInAs kann die Gitterkonstante der Blockerschichten an die Gitterkonstante der metamorphen Tripelsolarzelle angepasst werden (vergleiche Kapitel 2.1). Nachfolgend wird die Wirksamkeit dieses Konzepts anhand von Blockerschichten aus GaInAs in GaInAs Pufferschichten demonstriert.

6.2.1 Konstante Pufferstrukturen

Bisher wurde das Abblocken von Versetzungen ausschließlich in gestuften Gradientenstrukturen demonstriert. In diesen Strukturen treten im Wesentlichen Fehlanpassungsversetzungen auf, Fadenversetzungen werden in den einzelnen Pufferschichten bereits effektiv abgebogen. In konstanten Pufferstrukturen können Substratversetzungen ungestört mit der Schicht mitwachsen, ohne abgebogen zu werden (vergleiche Kapitel 3.1.1 und 5.1). Abbildung 6-12 zeigt einen konstanten $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$ -Puffer auf Germanium mit integrierter GaInAs-Zwischenschicht. Die Struktur weist eine sehr hohe Fadenversetzungsdichte auf, deren Ursache vielfältig sein kann. Defekte im Germaniumsubstrat oder Inhomogenitäten in der Nukleationsschicht wären denkbar.

Die Untersuchungen zeigen, dass das Abblocken von Fadenversetzungen nicht wie erhofft realisiert worden ist. Die meisten der Fadenversetzungen stoßen geradlinig durch die N-legierte Zwischenschicht hindurch, ohne zurückgehalten zu werden. Nur vereinzelt werden Fadenversetzungen zurückgehalten.

Struktur 2382qian

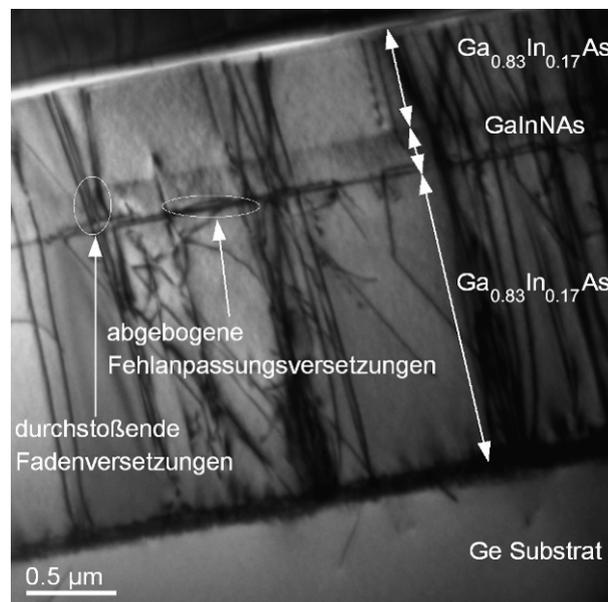


Abbildung 6-12: Konstanter $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}/\text{Ge}$ -Puffer mit integrierter GaInAs-Zwischenschicht mit einem Stickstoffgehalt oberhalb der Schwellkonzentration. Beim direkten Wachstum einer dicken, fehlangepassten $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$ -Schicht auf Germanium wachsen unzählige Fadenversetzungen mit der Schicht mit. Die Fadenversetzungen stoßen fast ausnahmslos durch die stickstoffhaltige Zwischenschicht hindurch, nur wenige der Fadenversetzungen werden abgebogen. Das direkte Abblocken von Fadenversetzungen ist mit dieser Technik faktisch nicht möglich.

6.2.2 Pufferstrukturen mit gestuftem Indiumgradienten

Weitaus vielversprechender sind die Ergebnisse des direkten Einbaus einer nominell 200 nm dicken N-legierten Blockerschicht in die gestufte $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Pufferstruktur, wie sie in der metamorphen $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}/\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}/\text{Ge}$ -Tripelsolarzelle verwendet wird (vergleiche Kapitel 2.1). Ähnlich wie bei Puffer C im vorherigen Abschnitt müssen hierbei fast ausschließlich Fehlanpassungsversetzungen oder „schräg“ verlaufende Fadensegmente abgeblockt werden. Abbildung 6-13 zeigt zwei TEM-Hellfeldabbildungen der metamorphen Pufferstruktur einmal ohne (links) und einmal mit (rechts) integrierter GaInNAs-Blockerschicht. Die TEM-Abbildung der Struktur ohne Zwischenschicht zeigt exemplarisch eine Fadenversetzung, die durch den oberen Pufferbereich bis zur Oberfläche durchgestoßen ist. Mit integrierter GaInNAs-Zwischenschicht kann dagegen keine Fadenversetzung im oberen Pufferbereich beobachtet werden. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass eine einzelne konventionelle TEM-Querschnittsabbildung keine ausreichende statistische Versetzungsanalyse zulässt. Die hier vorgestellten TEM-Abbildungen verdeutlichen aber die homogene und problemlose Integration N-legierter Zwischenschichten in den metamorphen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Puffer für die Anwendung in der Tripelsolarzelle. Es muss weiter untersucht werden, wie sich der Einbau der GaInNAs-Zwischenschichten auf die Materialqualität von Schichten auswirkt, die auf den Puffer aufgewachsen wurden.

Struktur 2496buf und 2497buf

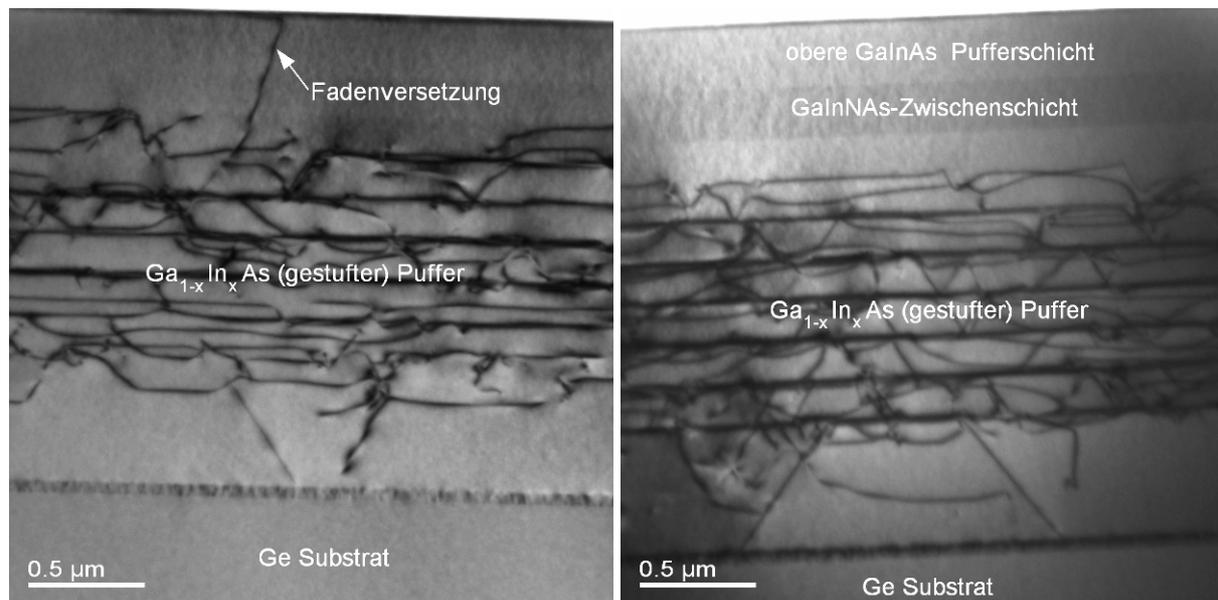


Abbildung 6-13: Gestufter $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{Ge}$ -Puffer ohne (links) und mit (rechts) integrierter GaInNAs-Zwischenschicht. Die Zwischenschicht ist nominell gitterangepasst in die obere Pufferschicht integriert. Die Zwischenschicht weist eine sehr homogene, defektfreie Mikrostruktur auf, Versetzungen können im oberen Pufferbereich nicht detektiert werden. Der Puffer ohne N-haltige Zwischenschicht zeigt (exemplarisch) eine Fadenversetzung im oberen Pufferbereich.

Beide Pufferstrukturen weisen eine ähnlich homogene Oberflächenstruktur auf. Die Lichtmikroskopieaufnahmen (Abbildung 6-14) zeigen das typische Kreuzmuster. Risse oder

Stapelfehler sind nicht sichtbar. Die integrierte Zwischenschicht verursacht demnach keinerlei Störungen an der Oberfläche der Strukturen.

Struktur 2496buf und 2497buf

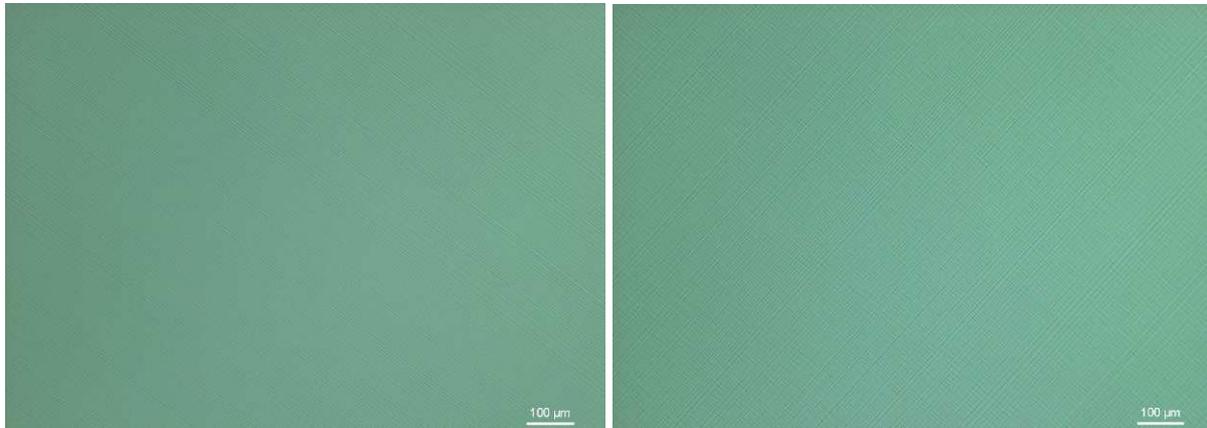


Abbildung 6-14: Lichtmikroskopische Aufnahme von der Oberfläche des $Ga_{1-x}In_xAs/Ge$ -Puffers mit (rechts) und ohne (links) GaInNAs-Zwischenschicht. Beide Schichten weisen eine ähnlich homogene Oberflächenstruktur auf. Das durch Fehlanpassungsverstetzungen verursachte Kreuzmuster ist in beiden Aufnahmen nur sehr schwach zu erkennen.

Die vorangehenden Mikrostrukturuntersuchungen zeigen, dass sich die Integration einer dünnen GaInNAs-Zwischenschicht in den metamorphen $Ga_{1-x}In_xAs$ -Puffer nicht unmittelbar nachteilig auf die Kristallqualität der Schichten auswirkt. Die TEM-Beobachtungen deuten auf eine leichte Reduktion der Versetzungsdichte im oberen Pufferbereich hin. Tatsächlich deuten hochauflösende Röntgenmessungen (Abbildung 6-15) auf eine leicht verringerte Halbwertsbreite der oberen Pufferschicht. Ohne integrierte Zwischenschicht weist der Peak der oberen Pufferschicht eine Halbwertsbreite von etwa $102''$ auf, mit integrierter Schicht dagegen eine Halbwertsbreite von nur etwa $85''$. Bis auf die Zwischenschicht sind beide Strukturen identisch, die Zwischenschicht wurde gitterangepasst auf die darunter liegende Pufferschicht abgeschieden, so dass der Peak der oberen Pufferschicht jeweils separat dargestellt werden kann. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der Halbwertsbreiten der Peaks der oberen Pufferschichten von beiden Strukturen. Geht man davon aus, dass beide Strukturen eine vergleichbare Substratkrümmung aufweisen, dann ist die Halbwertsbreite ein Maß für die Materialqualität der oberen Schicht. Sie ermöglicht die Abschätzung einer oberen Grenze für die Versetzungsdichte anhand der Ungleichung [108]

$$D < 410 \cdot \beta_m^2. \quad 6-2$$

D ist hierbei die obere Grenze der Versetzungsdichte einer Schicht und β_m die gemessene Halbwertsbreite des Peaks der Schicht. Es ergibt sich eine obere Grenze der Versetzungsdichte von $\sim 4 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ für die Pufferstruktur ohne Zwischenschicht und eine obere Grenze von $\sim 3 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ für die Pufferstruktur mit integrierter Zwischenschicht.

Die Röntgenmessungen deuten darauf hin, dass der Einbau einer dünnen N-haltigen GaInNAs-Zwischenschicht in einen metamorphen $Ga_{1-x}In_xAs$ -Puffer eine Verringerung der Versetzungsdichte im oberen Pufferbereich um mehr als 15 % ermöglicht. Ob die Zwischenschicht die Nukleation neuer Versetzungen oberhalb der Schicht verhindert, wie es bei Puffer

A und Puffer C beobachtet wurde oder ob Versetzungen tatsächlich abgeblockt werden, konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Für zukünftige Untersuchungen ist geplant, eine solche Zwischenschicht in eine komplette metamorphe Tripelsolarzelle zu integrieren. Hierbei muss untersucht werden, wie sich die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle verändern. Des Weiteren muss überprüft werden, welchen Einfluss die Lichtabsorption in der GaInNAs-Schicht auf den Strom der Germanium Teilzelle hat. Bedingt durch ein starkes Absenken der Bandlücke durch die Zugabe von bereits sehr kleinen Mengen Stickstoff zu GaAs, kann ein Teil des Sonnenlichts in der N-legierten Schicht absorbiert werden und den in der Germanium-Unterzelle generierten Strom reduzieren.

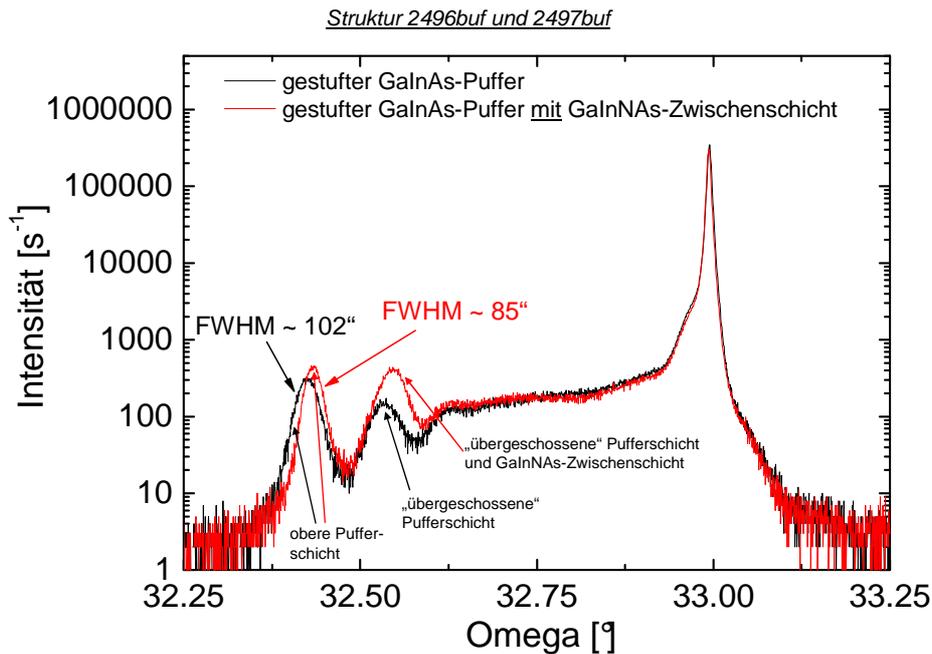


Abbildung 6-15: Vergleich der (004) Rocking-Kurven aus hochauflösenden Röntgenbeugungsmessungen für die beiden Pufferstrukturen. Die Halbwertsbreite (full width half maximum, FWHM) eines Peaks einer Schicht ist ein Maß für die Verteilung der Netzebenenabstände und damit für die Schichtverspannung und Schichtrelaxation, z. B. durch Versetzungen. Omega ist der Winkel zwischen dem eingestrahlenen Röntgenstrahl und der untersuchten Netzebenen (hier: Oberfläche der Struktur). Die obere Pufferschicht der Pufferstruktur ohne integrierte GaInNAs-Zwischenschicht hat eine gemessenen Halbwertsbreite von etwa 102'', die der Struktur mit integrierter GaInNAs-Zwischenschicht eine Halbwertsbreite von etwa 85'', d. h. eine Reduktion der Halbwertsbreiten um etwa 17%. Diese Reduktion deutet auf eine messbare Verringerung der Versetzungsdichte im oberen Pufferbereich hin.

7 Auswirkung von verschiedenen Defekttypen auf die Solarzellencharakteristik

Kristalldefekte wie Versetzungen oder Stapelfehler beeinflussen die elektrischen Eigenschaften einer Solarzelle. Sie können als Rekombinationszentren für Elektron-Loch-Paare wirken [109-111] oder die Oberflächenrauigkeit erhöhen, was sich auf die Effizienz der Lichtabsorption auswirken kann [112] (vergleiche Kapitel 5, 7.1 und 7.2). Für das Erreichen höchster Solarzellenwirkungsgrade sind die Kontrolle und die Manipulation derartiger Defekte erforderlich.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen und der Konzeptentwicklung zur Defektkontrolle von unterschiedlichen Defekten wie Pyramiden- und Spaltdefekten sowie Stapelfehlern in den III-V Mehrfachsolarzellenstrukturen vorgestellt. Konventionelle und hochauflösende Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie bilden den Schwerpunkt der Mikrostrukturuntersuchungen zur Ermittlung der Defektkonfigurationen. Darüber hinaus liefern Untersuchungen mittels AFM Informationen über die Oberflächenmorphologie der Schichten, in-situ Reflexionsmessungen Informationen über den zeitlichen Ablauf der Entstehung der Pyramidendefekte und die Lichtmikroskopie ergänzende Informationen über die laterale Verteilung der Defekte. Kontrastanalysen mittels REM ergänzen die Untersuchungen zur Entstehung der Pyramidendefekte

Es wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem die Stapelfehler im aktiven Solarzellenbereich der metamorphen Tripelsolarzelle wirksam kontrolliert werden können. Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren hat wesentlich zum Erreichen des aktuell weltbesten Solarzellenwirkungsgrads von 41.1 % bei 454facher Lichtkonzentration beigetragen. Das Verfahren basiert auf der Kompensation von Schichtspannungen durch die Variation des Spannungszustands in den dünnen Schichten der Tunnelndioden. Die hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie und die Anwendung der geometrischen Phasenanalyse zur Analyse der Daten liefern hierbei quantitative Informationen über den Spannungszustand der ultradünnen Diodenschichten, die mit keinem anderen Verfahren erhalten werden können.

7.1 Pyramidenstrukturen und Schlitzdefekte

Der Schwerpunkt der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen liegt auf den metamorphen Schichtstrukturen. Neben diesen in der Regel defektreicheren Strukturen werden aber auch gitterangepasste, in der Regel nahezu defektfreie Strukturen untersucht. In diesem Abschnitt werden zwei Defekttypen betrachtet, die in dieser Form in der gängigen Literatur weitestgehend unberücksichtigt sind.

In den gitterangepassten Tripelsolarzellenstrukturen treten pyramidenförmige Defekte auf, die bevorzugt in GaInP-basierenden Schichten vorkommen und starke Oberflächen-

störungen hervorrufen. In den metamorphen Tripelsolarzellenstrukturen treten diese Pyramidendefekte nur vereinzelt in den Randbereichen der Solarzellenwafer auf. Bei diesen Solarzellen treten dagegen vermehrt schlitzförmige Defekte auf, die ihren Ursprung im oberen Pufferbereich haben und ein Aufreißen der oberen Solarzellenschichten hervorrufen.

7.1.1 Gitterangepasste Tripelsolarzelle auf Germanium

In gitterfehlangepassten Strukturen können Stapelfehler oder Mikrozwillinge entstehen, die die Bildung von Dachstrukturen bewirken. In gitterangepassten Strukturen wird dieses Phänomen für gewöhnlich nicht beobachtet. Abbildung 7-1 zeigt exemplarisch eine Auswahl verschiedener Mikroskopieaufnahmen, die das Auftreten pyramidenförmiger Defektstrukturen in der gitterangepassten Tripelsolarzelle dokumentieren. Die Lichtmikroskopie macht deutlich, dass die Pyramidenstrukturen in unterschiedlichen Stadien existieren. Die Defekte treten sowohl als flache, schuppenförmige als auch als erhabene, großflächige Oberflächenstörungen auf. Die TEM-Abbildungen verdeutlichen, dass die flachen Oberflächenstörungen als Agglomeration einer Vielzahl unterschiedlicher Defekte wie Zwillinge und Versetzungen die gesamte GaInP-Oberzelle durchlaufen. Die Oberfläche wird von diesen kleineren Pyramiden nur wenig beeinflusst. Die großflächigen Pyramiden erzeugen dagegen eine starke Störung der Oberfläche und des gesamten oberen Schichtsystems. Die Rasterkraftmikroskopie zeigt eine Erhöhung der Oberfläche um mehr als 500 nm.

Struktur 2113tripc und 2403tripc

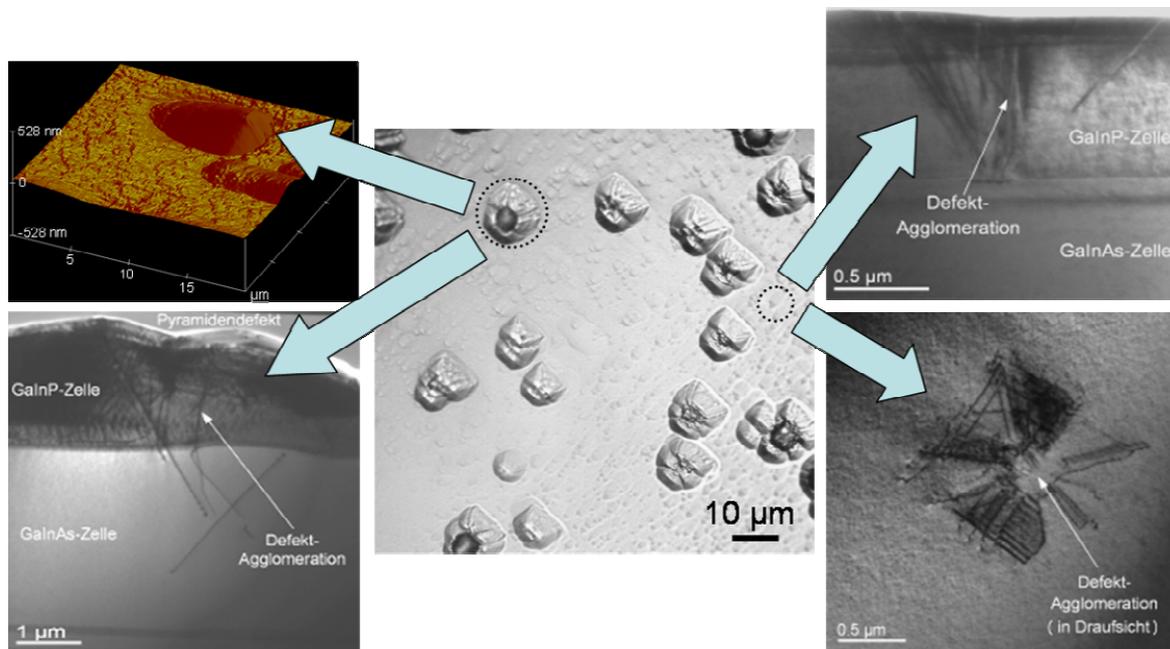


Abbildung 7-1: Zusammenstellung verschiedener Mikroskopieaufnahmen von Pyramidenstrukturen. Die Lichtmikroskopie (Mitte) zeigt Pyramidenstrukturen in unterschiedlichen Stadien, von kleinen, schuppenartigen bis hin zu sehr großen, vulkanartigen. Die TEM-Hellfeldabbildungen der kleineren Strukturen (Querschnitt: oben rechts, Draufsicht: unten rechts) zeigen eine Ansammlung von Mikrozwillingen und Fadenversetzungen. Die großen Strukturen erzeugen eine massive Störung der Oberfläche (AFM: oben links, TEM-Querschnitt: unten links).

Die beobachteten Defektagglomerationen werden von Mikrozwillingen berandet. Die hochauflösende TEM-Aufnahme in Abbildung 7-2 zeigt einen solchen Mikrozwilling in atomarer Auflösung.

Aus den bisherigen Untersuchungen kann die genaue Ursache der Entstehung der Pyramidenstrukturen nicht erschlossen werden. Einige der Pyramidenstrukturen scheinen ihren Ursprung in der oberen Tunnelodiode zu haben, andere scheinen bereits im unteren Teil der Schichtstruktur zu entstehen. Dabei besteht aber auch die Möglichkeit, dass die Pyramidendefekte nicht im unteren Teil entstanden sind, sondern erst nach der Nukleation in diesen Bereich der Struktur zurück wachsen.

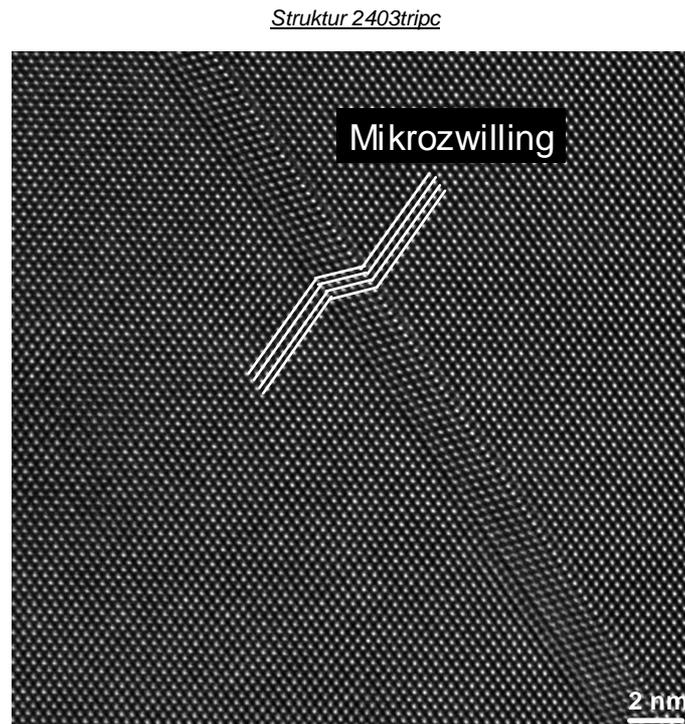


Abbildung 7-2: Hochauflösende TEM-Abbildung eines Mikrozwillings in einer der großen Pyramidenstrukturen. Die Linien verdeutlichen die gestörte Stapelfolge der Gitterebenen.

Diese komplexen Defektstrukturen werden vornehmlich in gitterangepassten GaInP/GaInAs/Ge-Schichtsystemen beobachtet. Einfachere, weniger komplexe Pyramidendefekte wurden darüber hinaus auch in anderen Teststrukturen entdeckt. Abbildung 7-3 zeigt eine ähnliche, nur schwach ausgeprägte Defektstruktur in einer gitterangepassten $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}/\text{Ge}$ -Schichtstruktur. Hier scheinen die einzelnen Defekte ihren Ursprung direkt oberhalb des Substrats zu haben. Die die Defektstruktur berandenden Mikrozwillinge laufen hierbei jedoch nicht wie die in der Tripelsolarzelle beobachteten komplexeren Defektstrukturen in einem Punkt zusammen. Es besteht die Möglichkeit, dass in der TEM-Querschnittsabbildung nur ein Teil der Defektstruktur sichtbar ist, d. h. dass nur ein Schnitt durch den Pyramidendefekt zu erkennen ist. Möglicher Entstehungsort solcher Pyramidendefekte könnten auch Störstellen im Germaniumsubstrat sein. Auch Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM) können den Ursprung der Defektstrukturen nicht eindeutig bestimmen. Aus Abbildung 7-4 wird aber ersichtlich, dass sich bereits unmittelbar nach Wachstumsbeginn, oberhalb des Germaniumsubstrats im GaInAs-

Puffer Kristallstörungen entwickeln können, die dann im GaInP weiter verstärkt werden. Diese Beobachtung stärkt die Vermutung, dass Kristallfehler in den Substraten die Bildung der Pyramidendefekte unterstützen. Diese Kristallfehler erzeugen dann ein leicht gestörtes GaInAs-Schichtwachstum, bevor das anschließende Aufwachsen einer GaInP-Deckschicht die Generation der beobachteten Pyramidendefekte induziert.

Struktur 2225g.jp

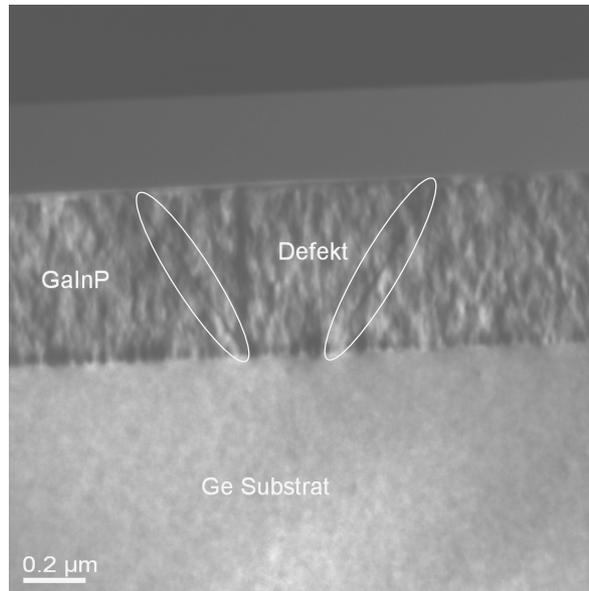


Abbildung 7-3: Schwach ausgeprägte Pyramidenstruktur in einer gitterangepassten $Ga_{0,50}In_{0,50}P$ Schicht auf Germanium. Die den Defekt berandenden Mikrozwillinge sind durch die beiden Ellipsen hervorgehoben. Die Mikrozwillinge laufen hier nicht in einem Punkt zusammen. Die TEM-Abbildung zeigt einen Querschnitt durch den Pyramidendefekt.

Struktur 2601g.jp

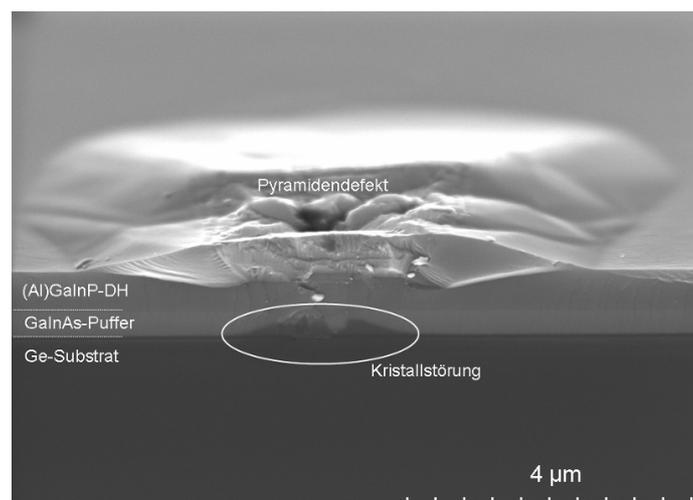


Abbildung 7-4: REM-Abbildung einer mehr als 5 µm breiten Pyramidenstruktur. Im unteren Bereich der untersuchten GaInP-Teststruktur, im GaInAs-Puffer, ist ein gestörter Kristallbereich als dunkler Kontrast zu erkennen. Dieser gestörte Bereich scheint sich durch Aufwachsen der oberen (Al)GaInP-Schichten weiter zu verstärken und erzeugt eine großflächige Pyramidenstruktur.

Auffällig ist darüber hinaus die sehr inhomogene Verteilung dieser Pyramidendefekte über die verschiedenen Waferpositionen eines MOVPE-Durchlaufs. Abbildung 7-5 zeigt entsprechend Lichtmikroskopaufnahmen von drei verschiedenen gitterangepassten GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzellenstrukturen eines Durchlaufs. Die Oberflächen der untersuchten Strukturen weisen signifikant unterschiedliche Defektdichten auf. So variiert die Defektdichte mit der Satellitenposition (Waferpositionen) im MOVPE-Reaktor um mehr als eine Größenordnung.

Betrachtet man den Verlauf der während der Schichtabscheidung aufgenommenen Reflexionswerte der Waferoberflächen (Abbildung 7-6), wird mit Wachstumsbeginn der GaInP-Oberzelle eine deutliche Abnahme der mittleren Reflexion erkennbar. Die Ergebnisse stützen die Vermutung, dass die Pyramidendefekte erst in der GaInP-Oberzelle sichtbar werden und dann, bei weiterer Expansion, bis in die GaInAs-Mittelzelle zurück wachsen.

Bis zum jetzigen Zeitpunkt konnte die Ursache für die Defektbildung nicht eindeutig geklärt werden. Die bisher, im Rahmen von Voruntersuchungen hervorgebrachten Erkenntnisse deuten aber alle auf einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Pyramidendefekten und der Beschaffenheit der Germaniumsubstrate hin. Die Qualität der Germaniumsubstrate (z. B. das Auftreten von kleinen Hohlräumen, sogenannte Mikrolunker) oder die Rauigkeit der abgeschiedenen Schichten (z. B. eine raue GaInP-Nukleationsschicht) scheinen die Bildung derartiger Pyramidendefekte zu beeinflussen. Das Aufwachsen von GaInP auf eine Struktur verstärkt dann die bereits existierenden Defekte.

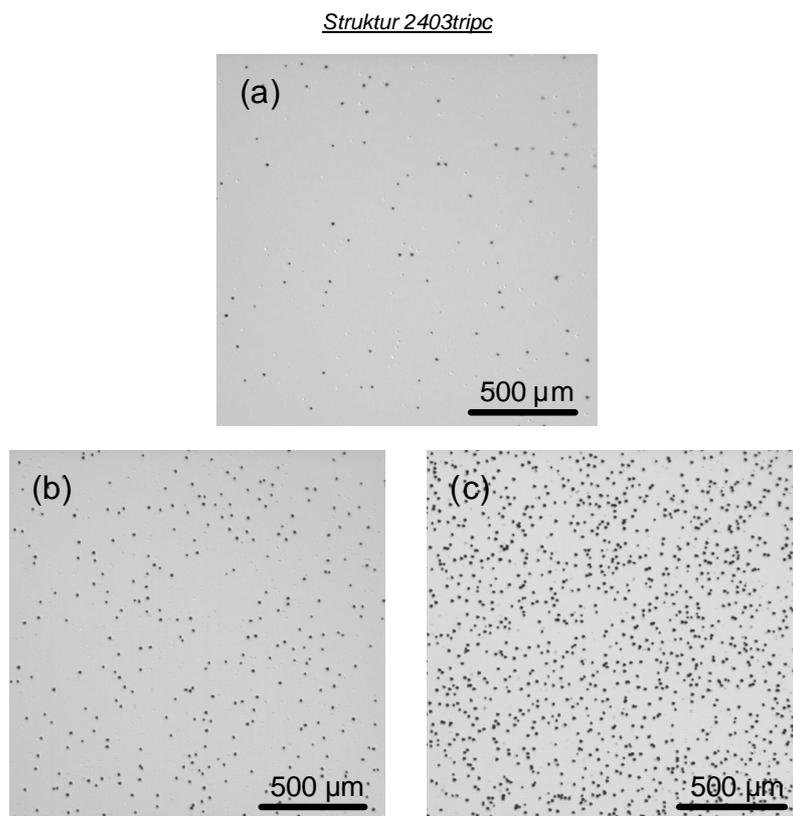


Abbildung 7-5: Lichtmikroskopische Aufnahmen von drei verschiedenen, gitterangepassten Tripelsolarzellenstrukturen, alle aus einem MOVPE-Durchlauf. Die Strukturen weisen von Wafer zu Wafer stark variierende Defektdichten auf: (a) $D_{Pyr} \sim 2.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$, (b): $\sim 1.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, (c): $\sim 3.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

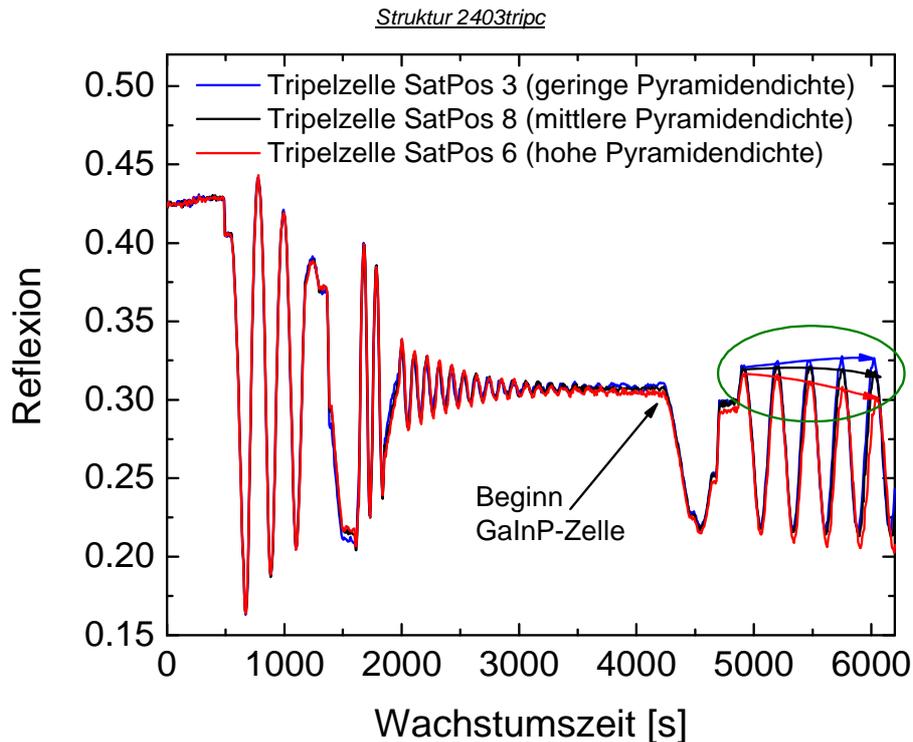


Abbildung 7-6: Reflexionswerte aufgetragen gegen die Wachstumszeit. Bis zum Übergang von GaInAs zu GaInP weisen alle drei Strukturen einen nahezu identischen Reflexionswert auf, hier ist die Oberfläche noch spiegelnd. Beim Wachstum der GaInP-Oberzelle sinkt der Reflexionswert, d. h. die Oberfläche der Schichtstruktur wird matter. Je defektreicher die Struktur, desto größer ist die Oberflächenrauhigkeit und desto stärker ist die Abnahme der Reflexion.

7.1.2 Metamorphe Tripelsolarzelle auf Germanium

Auch in den metamorphen Tripelsolarzellen wurden vereinzelt Kristalldefekte beobachtet, die für derartige Strukturen eher untypisch sind. Dabei handelt es sich um schlitzförmige Defekte oder Schlitzdefekte. Anders als bei konventionellen Mikrorissen reißt die Schicht hier nur lokal auf, ohne dass ausgedehnte Risse entstehen. Charakteristisch für diese Schlitzdefekte ist auch ein Aufklappen der Oberfläche. Abbildung 7-7 fasst unterschiedliche Mikroskopieaufnahmen zusammen. Die AFM-Aufnahme und die Lichtmikroskopie dokumentieren, wie die Schicht lokal aufklappt. Aus der TEM-Abbildung wird deutlich, dass der schlitzförmige Defekt aus einem zweiten bogenförmigen Defekt unter der Schichtoberfläche hervorgeht. Dieser bogenförmige Defekt hat seinen Ursprung im oberen Pufferbereich in der Grenzfläche zwischen oberer und übergeschossener Pufferschicht.

Ähnlich wie die pyramidenförmigen Defekte treten die schlitzförmigen Defekte bei unterschiedlichsten Wachstumsbedingungen und ohne bisher erkennbare Gesetzmäßigkeit auf. Die Defektdichten variieren nur unwesentlich innerhalb eines MOVPE-Durchlaufs, variieren jedoch sehr deutlich zwischen unterschiedlichen Strukturen. So weist die metamorphe Tripelsolarzellenstruktur in Abbildung 7-8a eine sehr geringe Defektdichte auf, während die vergleichbare Struktur in Abbildung 7-8b eine sehr hohe Defektdichte aufweist.

Die Ursachen für die Entstehung derartiger Defekte konnten im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen nicht ermittelt werden. Es ist wahrscheinlich, dass lokale

tensile Restspannungen Defekte im oberen Pufferbereich erzeugen, die ein lokales Aufreißen der Solarzellenschichten hervorrufen.

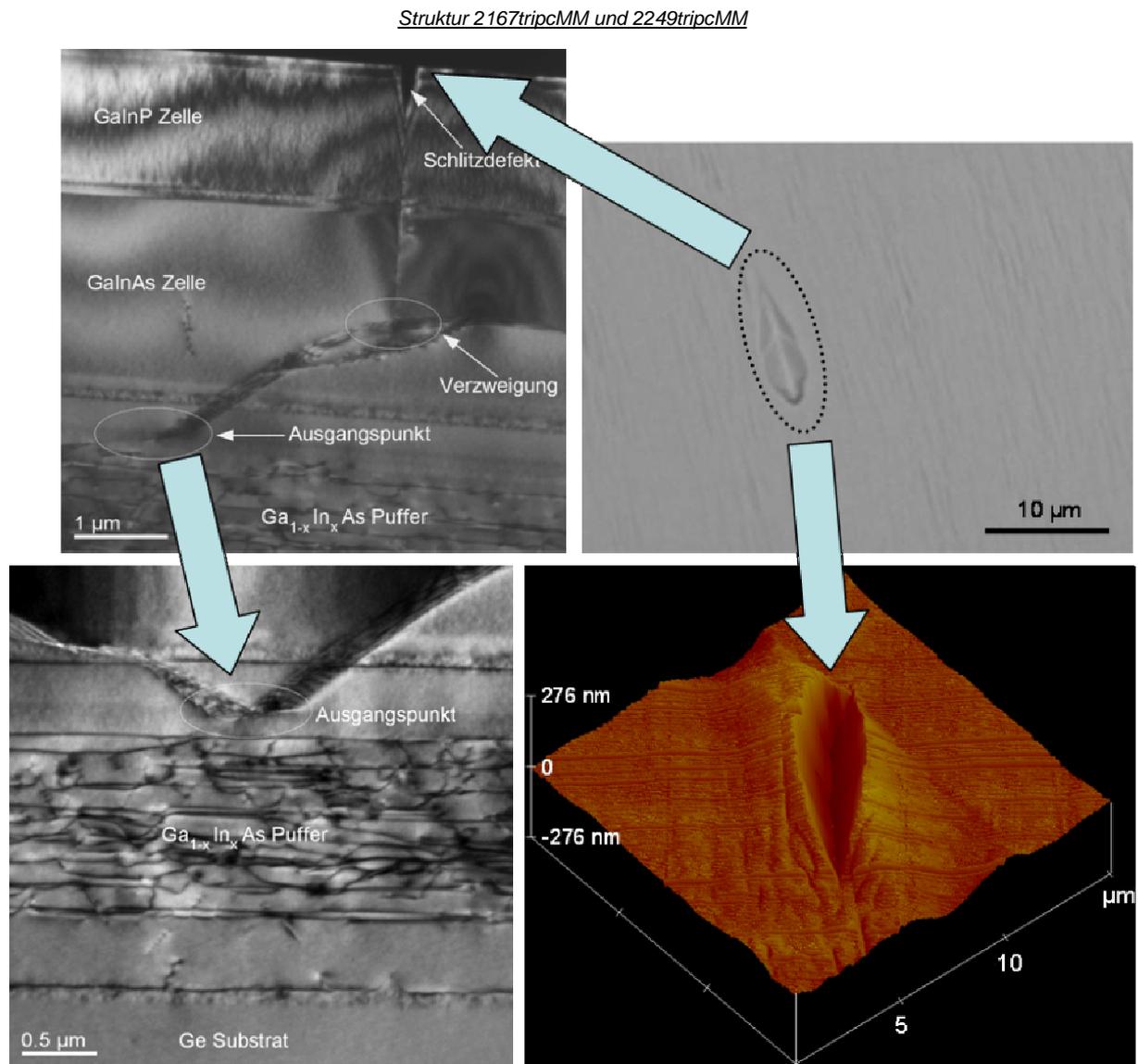


Abbildung 7-7: Zusammenstellung verschiedener Mikroskopieaufnahmen der Schlitzdefekte. Die Lichtmikroskopie (oben rechts) zeigt einen schlitzförmigen Defekt von etwa 10 µm Länge und einer Breite von etwa 2-3 µm. Die AFM-Messung (unten rechts) verdeutlicht die generierte Oberflächenstörung und die Einkerbung der oberen Schicht. Im TEM-Querschnitt (oben links) wird ein Aufreißen des oberen Zellbereichs ausgehend von einem bogenförmigen Defekt sichtbar. Dieser bogenförmige Defekt hat seinen Ursprung im oberen (teilverspannten) Pufferbereich.

Struktur 2249tripcMM und 2422tripcMM

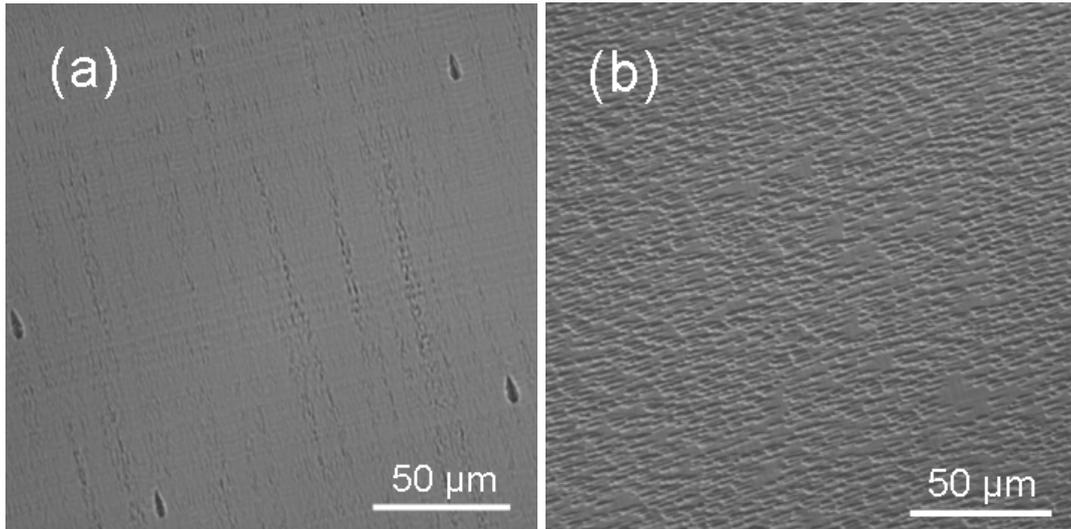


Abbildung 7-8: Lichtmikroskopische Aufnahmen zweier ähnlicher metamorpher Tripelsolarzellenstrukturen aus unterschiedlichen MOVPE-Durchläufen. Die Strukturen weisen stark unterschiedliche Defektdichten auf.

7.2 Stapelfehler

Stapelfehler bilden sich bevorzugt in tensil verspannten Halbleiterschichten durch die Nukleation von Partialversetzungen (vergleiche Kapitel 3.1.2). In der metamorphen Tripelsolarzelle wurden ursprünglich Tunnelndioden verwendet, die auf der Basis der gitterangepassten Tripelsolarzelle entwickelt d. h. gitterangepasst zu Germanium abgeschieden wurden. Derartige Tunnelndioden erzeugen in der metamorphen Solarzellenstruktur tensile Schichtspannungen, die zur Bildung von Stapelfehlern führen. Im Folgenden wird der Entwicklungsprozess eines Wachstumskonzepts vorgestellt, das zu einer signifikanten Stapelfehlerreduktion in der metamorphen Tripelsolarzelle führt, ohne die elektrischen Eigenschaften der Tunnelndiode zu beeinträchtigen. Die wichtigsten Teststrukturen und die jeweiligen entscheidenden Modifikationen, die diesen Entwicklungsprozess beschreiben, sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tripelzelle1 (1779tripcMM)	Tripelzelle2 (1964tripcMM)	Tripelzelle3 (2500tripcMM)	TD-Test1 (1930agac)	TD-Test2 (1938agac)
- verspannte Tunnelndioden	- angepasste Tunnelndioden	- spannungskompensierte Tunnelndioden	- intrinsisch dotiert $\sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	- CBr_4 dotiert $\sim 9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
→ viele Stapelfehler	→ keine Stapelfehler	→ wenig Stapelfehler	→ niedrige C-Dotierung	→ hohe C-Dotierung
→ $\eta = 35.2\%$ C = 640	→ niedriger Tunnelstrom	→ $\eta = 41.1\%$ C = 454		→ Rissbildung

Tabelle 3: Wichtigste Modifikationen der untersuchten Tripelsolarzellen- und Tunnelndiodenteststrukturen. Die Tripelzelle1 ist die Ausgangsstruktur, hierbei ist η der Wirkungsgrad und C die Lichtkonzentration. Es gilt zu beachten, dass die angegebenen Wirkungsgrade nicht nur von der Materialqualität sondern auch von der weitergehenden Prozesstechnologie beeinflusst werden.

7.2.1 Metamorphe Tripelsolarzelle 1 (Tripelzelle1)

Als Ausgangsstruktur für den o. g. Entwicklungsprozess dient eine bereits in Vorarbeiten [98] untersuchte metamorphe Solarzellenstruktur (Tripelzelle1). Abbildung 7-9 zeigt jeweils eine TEM-Dunkelfeldabbildung der unteren (links) und der oberen (rechts) Tunneldiode. Die gesamte Tunneldiodenstruktur besteht aus vier dünnen hochdotierten Schichten, zwei Tunneldiodenschichten und zwei Barrierschichten (vergleiche Kapitel 2). Die kritische Schicht innerhalb der beiden Tunneldioden ist die in den Schemazeichnungen jeweils hervorgehobene AlGaAs(C)-Tunneldiodenschicht. Diese mit Kohlenstoff hoch p-dotierte Schicht ist die einzige der vier Schichten, die nicht ohne weiteres an die Gitterkonstante der gesamten Struktur angepasst werden kann, ohne die elektrischen Eigenschaften zu beeinträchtigen. Diese etwa 15 nm dicke Schicht wird deshalb mit tensiler Verspannung auf die darunter liegenden Schichten aufgewachsen. Man erkennt, dass sich innerhalb der AlGaAs(C)-Tunneldiodenschicht Stapelfehler gebildet haben, die im Fall der oberen Tunneldiode durch die gesamte GaInP-Oberzelle bis zur Oberfläche verlaufen.

Struktur 1779tripcMM

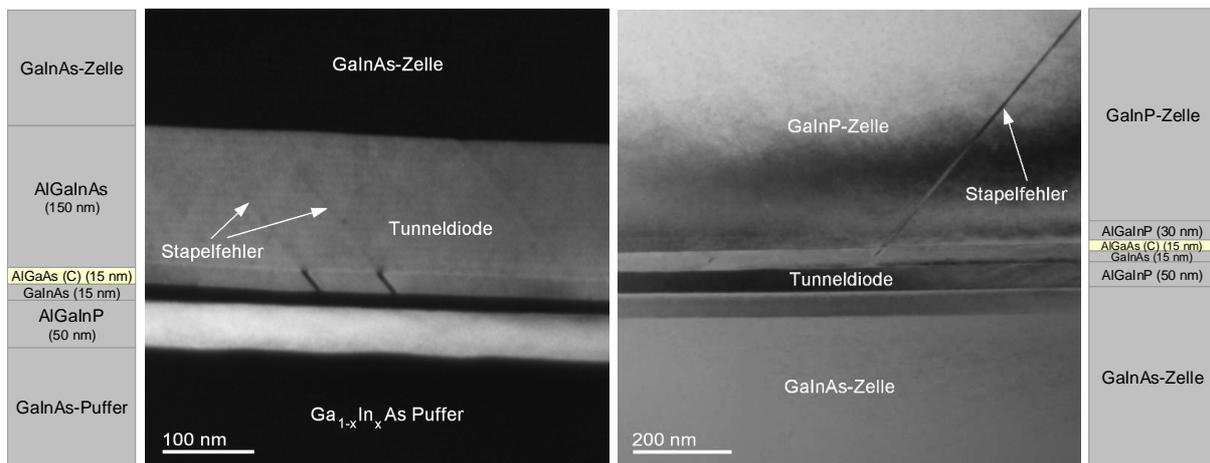


Abbildung 7-9: TEM-Dunkelfeldaufnahmen der aktiven Solarzellenbereiche von Tripelzelle1. In der GaInP-Oberzelle und in den Tunneldioden treten Stapelfehler auf. Diese Defekte haben ihren Ursprung in den tensil verspannten Tunneldiodenschichten.

In der großflächigen Lichtmikroskopieaufnahme der Oberfläche (Abbildung 7-10) wird eine hohe Dichte von Stapelfehlern sichtbar, die als dunkle Linienkontraste erscheinen. Diese Defekte mit einer Länge von bis zu 100µm verlaufen fast ausschließlich in Richtung der Fehlorientierung entlang der Schnittgeraden der entsprechenden {111}-Flächen mit der Oberfläche.

Struktur 1779tripcMM

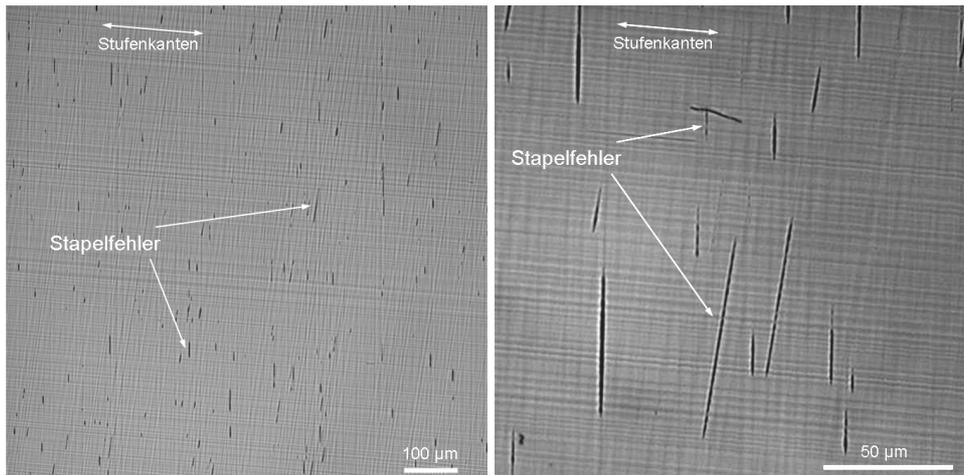


Abbildung 7-10: Lichtmikroskopabbildungen von Tripelzelle1. Stapelfehler erscheinen als dunkle Linienkontraste. Die Stapelfehler verlaufen fast ausschließlich in Richtung der Substratfehlorientierung, senkrecht zu den Stufenkanten.

Trotz der hohen Stapelfehlerdichte erreicht die Solarzelle bei etwa 640-facher Lichtkonzentration einen Wirkungsgrad von über 35 %. Abbildung 7-11 verdeutlicht den Anstieg des Wirkungsgrads mit zunehmender Lichtkonzentration (vergleiche Kapitel 2). Oberhalb einer 640-fachen Lichtkonzentration brechen die Tunneldioden ein, hier hat die Kurve ihr Maximum.

Struktur 1779tripcMM

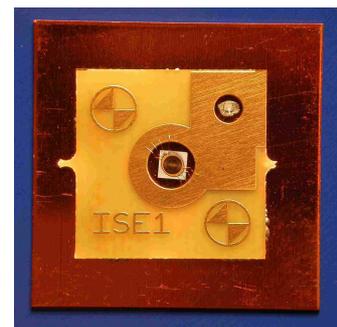
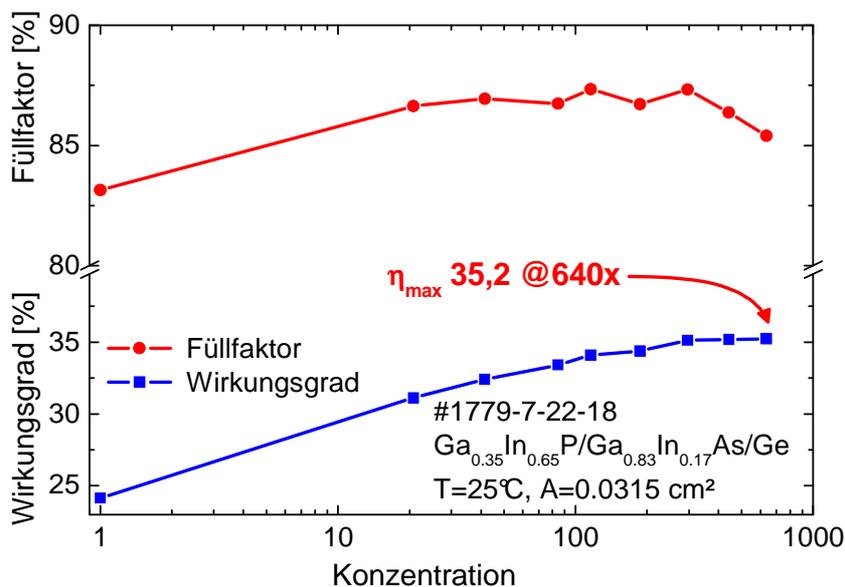


Abbildung 7-11: Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom Konzentrationsfaktor für Tripelzelle1. Die Solarzelle erzielt einen Wirkungsgrad von über 35 % bei 640-facher Lichtkonzentration.

7.2.2 Tunneldiodenteststruktur 1 (TD-Test1)

Um die Stapelfehlerdichte in den Tunneldioden und der oberen GaInP-Solarzelle zu reduzieren, muss die Gitterkonstante der AlGaAs(C)-Tunneldiodenschicht ebenfalls an die der gesamten Solarzellenstruktur angepasst werden. Zu Testzwecken wurden auf einem metamorphen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Puffer die jeweils ersten drei Schichten der Tunneldiodenstruktur abgeschieden. Die für die Untersuchungen interessante oberste AlGaAs(C)-Tunneldiodenschicht wird durch die Zugabe von Indium an die Gitterkonstante der darunter liegenden Schichten angepasst. Die Schichtdicke der AlGaInAs(C)-Tunneldiodenschicht wird für weiterführende Röntgenuntersuchungen auf etwa 500 nm erhöht.

Abbildung 7-12 (links) zeigt eine asymmetrische RSM-Messung. Diese macht deutlich, dass eine etwas zu große Menge Indium in die Tunneldiodenschicht eingebaut wurde. Im Idealfall liegt der Röntgenpeak der AlGaInAs(C)-Tunneldiodenschicht direkt auf dem Röntgenpeak der oberen Pufferschicht, die AlGaInAs(C)-Tunneldiodenschicht ist zu dieser dann exakt gitterangepasst. Die Oberfläche weist eine sehr homogene Morphologie auf. In Abbildung 7-12 (rechts) ist neben einigen wenigen Partikeln nur das typische Kreuzmuster der Fehlanpassungsversetzungen aus dem Puffer zu erkennen. Die AlGaInAs(C)-Tunneldiodenschicht wurde intrinsisch dotiert. Hierzu wurde diese Schicht bei niedriger Wachstumstemperatur abgeschieden, bei der sich die Metallorganika nicht komplett zerlegen. Der Kohlenstoff aus den metallorganischen Verbindungen wird dann teilweise mit in die Schicht eingebaut, d. h. die Schicht wird intrinsisch dotiert. Die mittels C-V-Messung bestimmte intrinsische Dotierung der indiumhaltigen Schicht liegt bei etwa $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Für die benötigten hohen Tunnelstromdichten ist diese Dotierung nicht ausreichend.

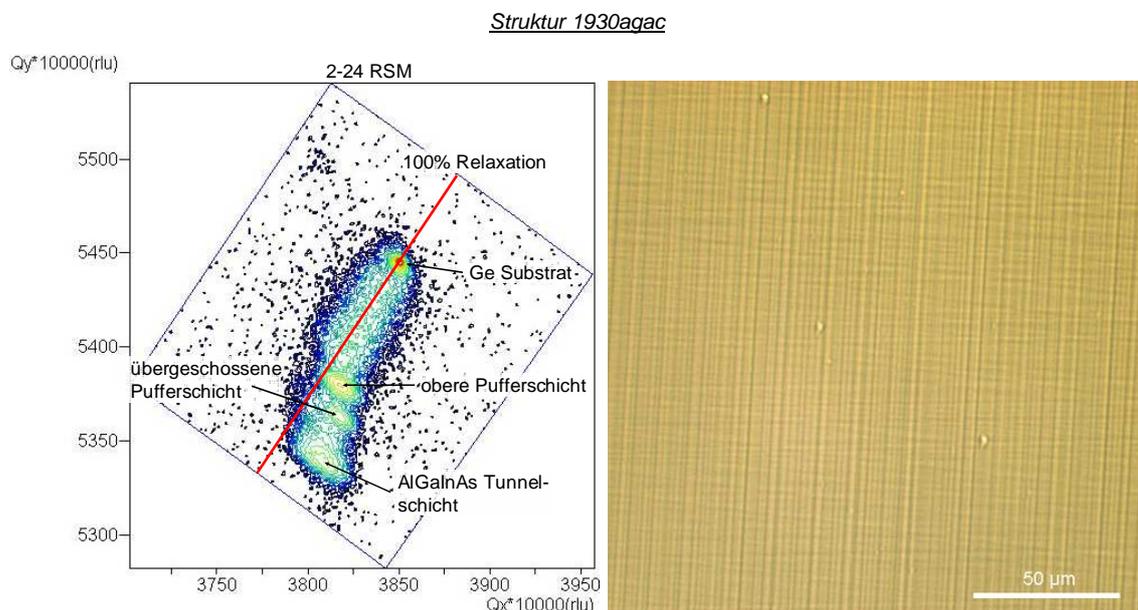


Abbildung 7-12: Asymmetrische (2-24) RSM-Messung (links) und Lichtmikroskopaufnahme (rechts) der Teststruktur TD-Test1. Die Oberfläche weist eine homogene Morphologie ohne Stapelfehler auf, das durch Fehlanpassungsversetzungen verursachte typische Kreuzmuster ist deutlich sichtbar.

Dennoch wurden zwei derartige intrinsisch dotierte AlGaInAs(C)-Tunneldiodenschichten in die metamorphe Tripelzelle2 integriert. Sie sorgen letztendlich dafür, dass keine Stapelfehler in den Tunneldioden und der GaInP-Oberzelle auftreten. Sowohl bei TEM-Untersuchungen von Probenquerschnitten (Abbildung 7-13) als auch aus lichtmikroskopischen Abbildungen der Oberfläche (Abbildung 7-14) können keine Stapelfehler identifiziert werden (vergleiche Abbildung 7-9 und Abbildung 7-10). Bedingt durch die geringe Dotierung der AlGaInAs(C)-Tunneldiodenschicht besitzen die Tunneldioden aber unzureichende elektrische Eigenschaften und führen zu keiner Effizienzsteigerung der Solarzelle. Die Tunnelströme brechen bereits unter geringer Lichtkonzentration ein (hier nicht gezeigt).

Struktur 1964tripcMM

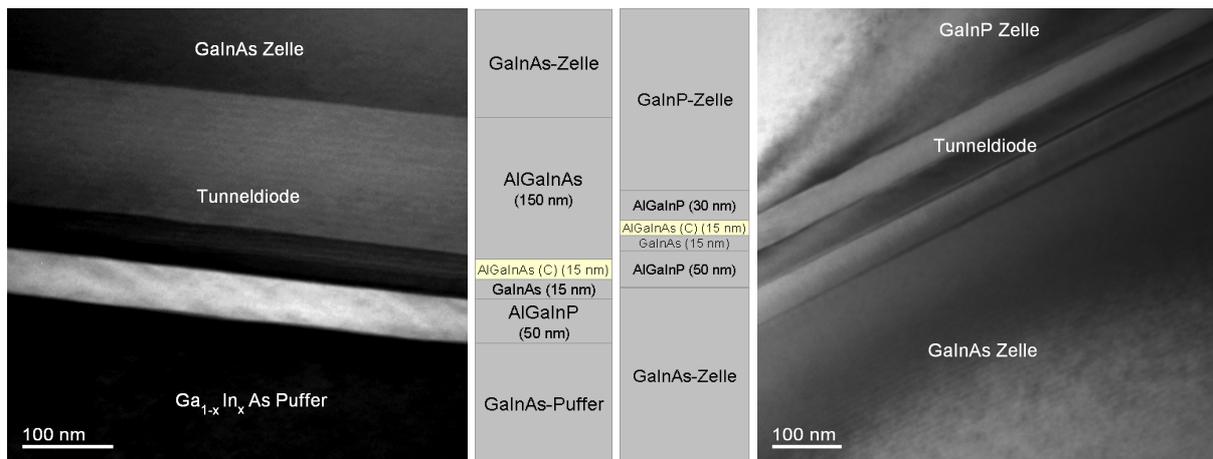


Abbildung 7-13: TEM-Dunkelfeldaufnahmen der aktiven Solarzellenbereiche von Tripelzelle2 mit intrinsisch dotierten AlGaInAs-Tunneldiodenschichten. Die Zugabe von Indium sorgt für gitterangepasste Tunneldioden aber auch gleichzeitig für eine geringe Kohlenstoffdotierung. Stapelfehler werden nicht generiert.

Struktur 1964tripcMM

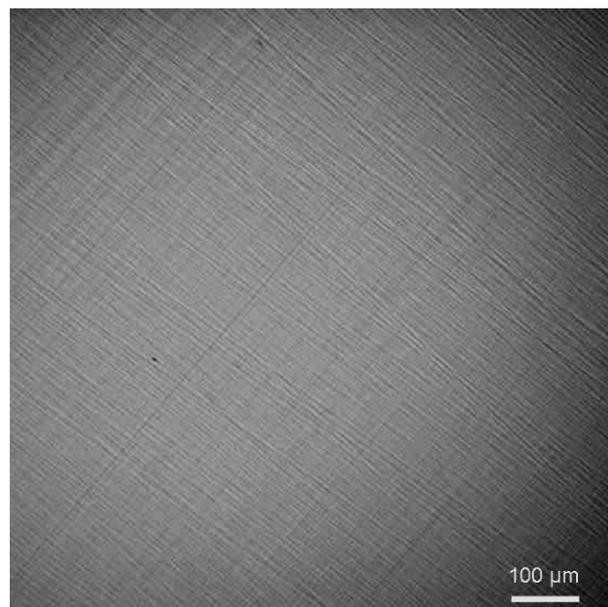


Abbildung 7-14: Lichtmikroskopische Aufnahme von Tripelzelle2. Die Abbildung zeigt eine sehr homogene Solarzellenoberfläche, Stapelfehler sind hier nicht zu erkennen.

7.2.3 Tunneldiodenteststruktur 2 (TD-Test2)

Eine Dotierung von ungefähr $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, wie sie die AlGaInAs(C)-Tunneldiodenschicht der vorhergehenden Teststruktur aufweist, reicht nicht aus, um hinreichend hohe Tunnelstromdichten zu generieren. Die Tunneldiodenschichten müssen derart hoch dotiert sein, weil die maximale Tunnelstromdichte J_{peak} beim konventionellen „Band-zu-Band“ Tunneln exponentiell mit der Dotierung anwächst. Die für ausreichend hohe Tunnelstromdichten erforderliche und gleichzeitig realisierbare Dotierung liegt in der Größenordnung von $1\text{-}5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [113]. Eine Alternative zur intrinsischen Dotierung ist die aktive Kohlenstoffdotierung mit Hilfe von CBr_4 (Kohlenstofftetrabromid). Durch das Einleiten von CBr_4 in den MOVPE-Reaktor kann prinzipiell eine sehr hohe Kohlenstoffdotierung erzielt werden. Dabei wird der Kohlenstoff aus der Bromidverbindung gelöst und in den Kristall eingebaut. Darüber hinaus besitzt CBr_4 die Eigenschaft, dass es den Einbau von Indium in das Kristallgitter hemmt und dabei Indium-Brom-Verbindungen eingeht. Die Röntgenmessung in Abbildung 7-15 (links) verdeutlicht, dass sich nicht die gewünschte Menge Indium in den Kristall eingebaut hat. Das Fehlen von Indium in der AlGa(In)As(C)-Tunneldiodenschicht erzeugt eine tensile Spannung, die zu einem Aufreißen der Schicht führt. Die Linienkontraste in der Lichtmikroskopaufnahme in Abbildung 7-15 (rechts) entlang der Stufenkanten (senkrecht zur Fehlorientierung) belegen die Rissbildung. C-V-Messungen ergeben eine p-Dotierung in der AlGa(In)As(C)-Schicht von etwa $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 7-16 zeigen die aufgerissenen Tunneldiodenschichten. Die Risse reichen durch die Tunneldiodenschicht bis in den oberen Bereich der Pufferstruktur. Die Risse verlaufen senkrecht zur Fehlorientierung des Substrats entlang der Stufenkanten. Die 6° Fehlorientierung des Substrats hat zur Folge, dass die Risse nicht exakt senkrecht zur Oberfläche in das Material hinein laufen, sondern einen Winkel von etwa 84° mit der Oberfläche einschließen. Die Risspitze knickt schließlich auf eine $\{111\}$ -Kristallebene um.

Struktur 1938agac

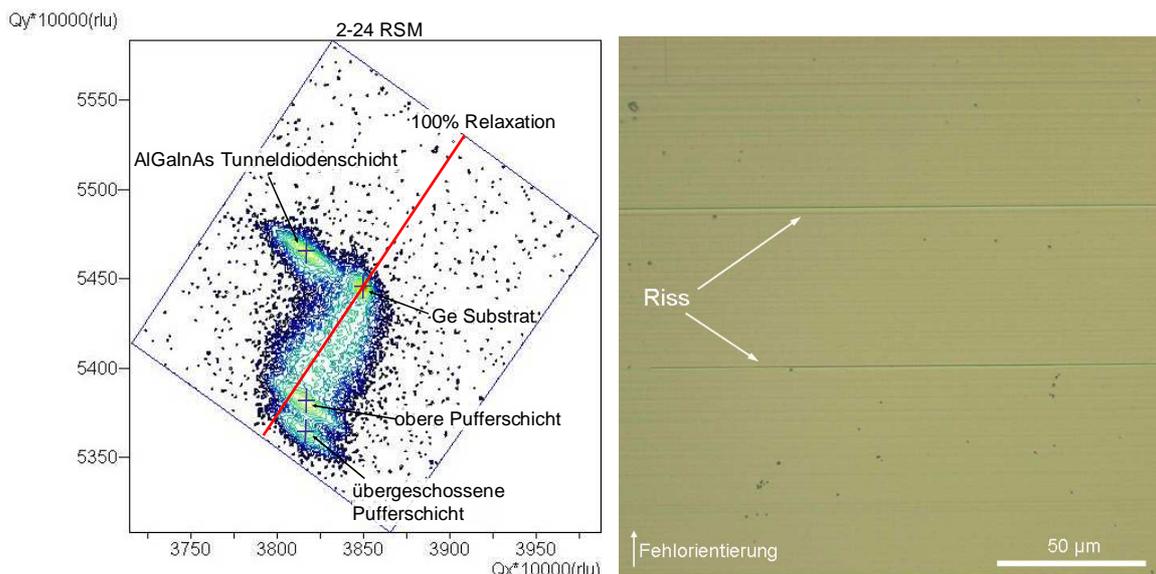


Abbildung 7-15: Asymmetrische (2-24) RSM-Messung (links) und Lichtmikroskopaufnahme (rechts) der Teststruktur TD-Test2. Aus der Analyse der Röntgenmessung lässt sich schließen, dass fast kein Indium in die Tunneldiodenschicht eingebaut wurde. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der beobachteten Rissbildung entlang der Stufenkanten.

Struktur 1938agac

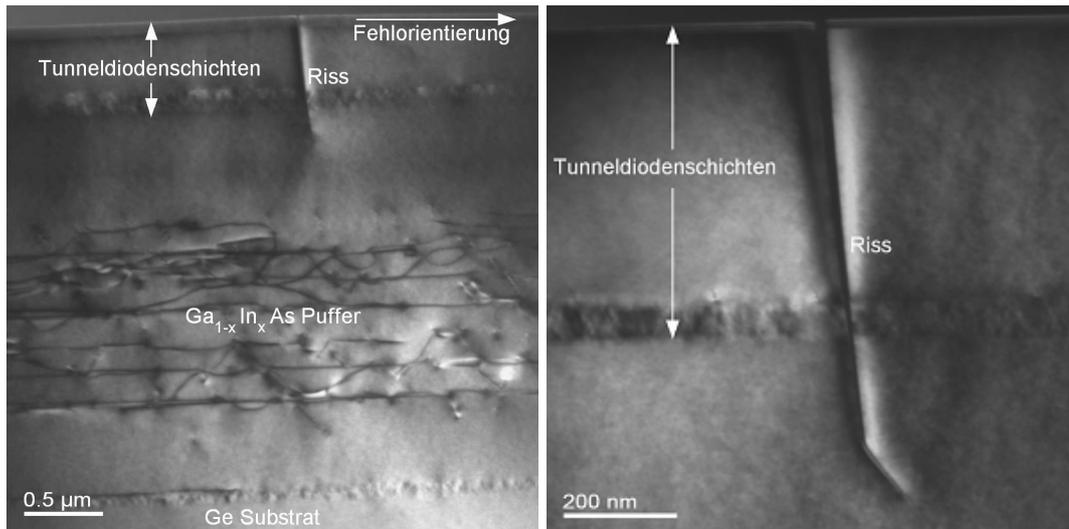


Abbildung 7-16: TEM-Dunkelfeldaufnahme der gesamten Teststruktur TD-Test2 (links) und eines einzelnen Risses (rechts). Die TEM-Abbildungen zeigen Projektionen parallel zu den Stufenkanten des Substrats. Die Risse durchziehen die komplette Tunneldiodenschicht, die Risse verlaufen parallel zu den Stufenkanten.

Eine Vergleichsstruktur wurde unter identischen Wachstumsbedingungen hergestellt, jedoch ohne CBr_4 in den MOVPE-Reaktor einzuleiten. Bei einer Wachstumstemperatur von ungefähr $600\text{ }^\circ\text{C}$ führt dies zu einer nominell undotierten Tunneldiodenschicht. Die in Abbildung 7-17 (links) dargestellte Röntgenmessung zeigt, dass sich das Indium wie erwartet in die Tunneldiodenschicht eingebaut hat. Risse sind in der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 7-17 (rechts) nicht zu erkennen. Dies bestätigt die zuvor aufgestellte Vermutung, dass CBr_4 den Einbau von Indium in die Kristallstruktur der AlGa(In)As(C) -Tunneldiodenschicht unterdrückt. CBr_4 ist demnach als aktive Dotierquelle für AlGaInAs nicht geeignet.

Struktur 1931agac

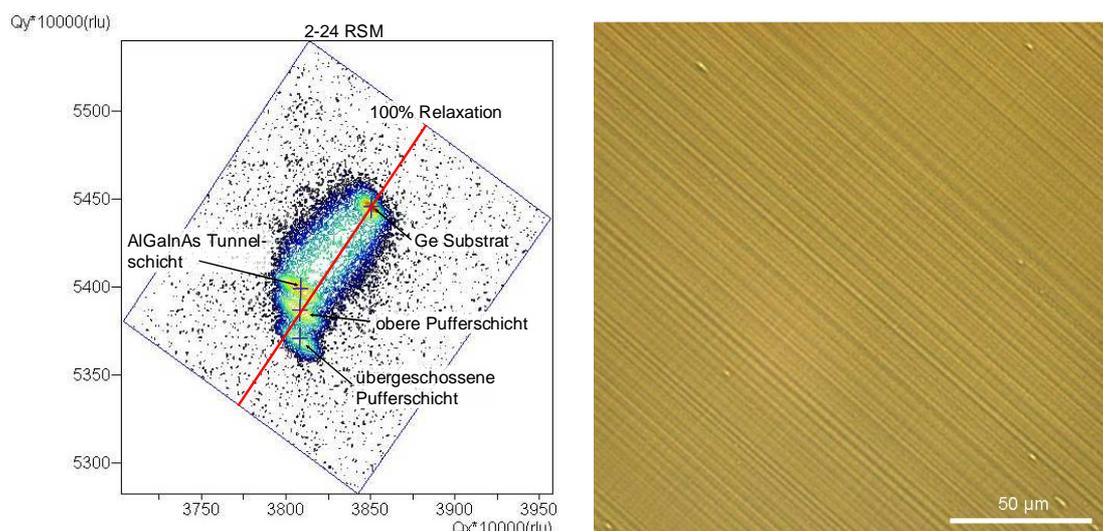


Abbildung 7-17: Asymmetrische (2-24) RSM-Messung (links) und Lichtmikroskopaufnahme (rechts) einer weiteren Teststruktur. Die Struktur dient als Referenz für Teststruktur TD-Test2. Die Analysen zeigen, dass Indium beim Wachstum der Schicht wie erwartet eingebaut wurde.

7.2.4 Metamorphe Tripelsolarzelle 3 (Tripelzelle3)

Bei diesem Konzept wurde versucht, die tensil verspannte AlGaAs(C)-Tunneldiodenschicht nicht durch Zufügen von Indium an die Struktur anzupassen, sondern die auftretende Schichtspannung durch eine entgegengesetzte Schichtspannung zu kompensieren. Ähnlich wie bei den Pufferstrukturen in Kapitel 5.2 wurde hier eine wechselnde Folge von tensil und kompressiv verspannten Schichten in die Zellstruktur integriert. Die jeweils untere GaInAs-Tunneldiodenschicht wurde relativ zur gesamten Struktur durch Zugabe von weiteren etwa 5 % Indium leicht kompressiv verspannt, um die tensile Schichtspannung in der folgenden AlGaAs(C)-Tunneldiodenschicht zu kompensieren. Durch diesen Lösungsansatz kann die Ausbildung von Stapelfehlern in den tensil verspannten Schichten wirksam reduziert werden.

Abbildung 7-18 zeigt zwei TEM-Querschnittsaufnahmen einer metamorphen Tripelsolarzelle, bei der das neue Tunneldiodenkonzept zur Anwendung kam. Zwar treten noch vereinzelt Stapelfehler auf, vor allem sichtbar in Richtung senkrecht zur Substratfehlorientierung, doch die Dichte der Defekte konnte im Vergleich zur Tripelzelle1 deutlich reduziert werden. Die Lichtmikroskopaufnahme eines großen Oberflächenbereichs (Abbildung 7-19 (links)) zeigt mit geringer Stapelfehlerdichte. Die Stapelfehlerdichte ist hier deutlich geringer als bei Tripelzelle1 (Abbildung 7-10). Abbildung 7-19 (rechts) zeigt einen komplett defektfreien Solarzellenbereich, lediglich Versetzungen im metamorphen Puffer sind zu erkennen.

Struktur 2500tripcMM

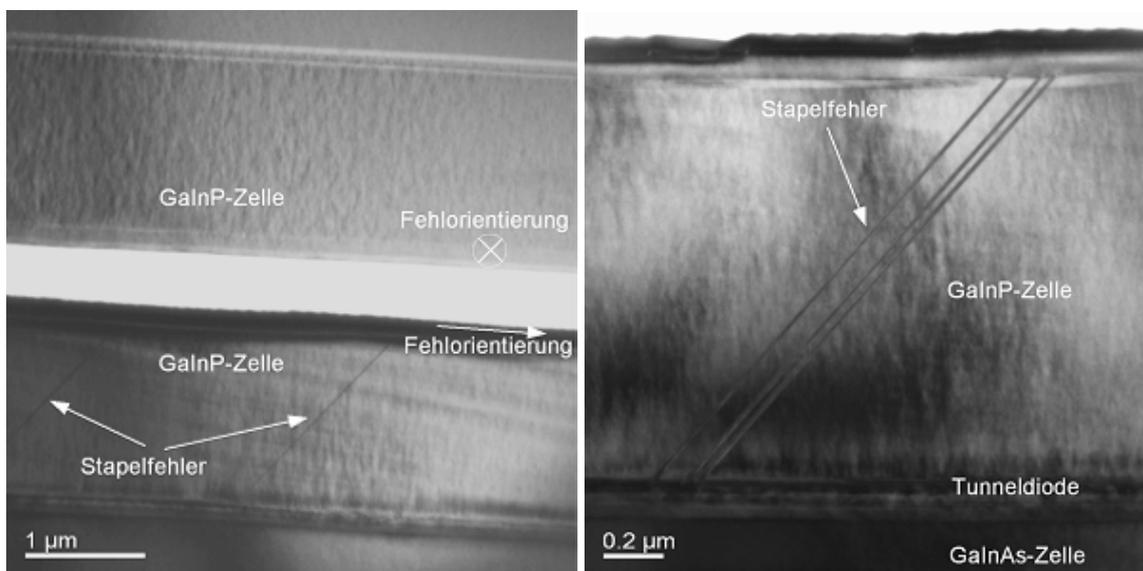


Abbildung 7-18: TEM-Hellfeldaufnahmen von Tripelzelle3. Die Querschnittsaufnahmen zeigen einige Stapelfehler in der GaInP-Oberzelle. Im Gegensatz zu den in Tripelzelle1 beobachteten Defekten treten die Stapelfehler hier nur in Richtung senkrecht zur Substratfehlorientierung auf. Die untere Tunneldiode ist frei von Defekten (vergleiche Abbildung 7-9).

Struktur 2500tripcMM

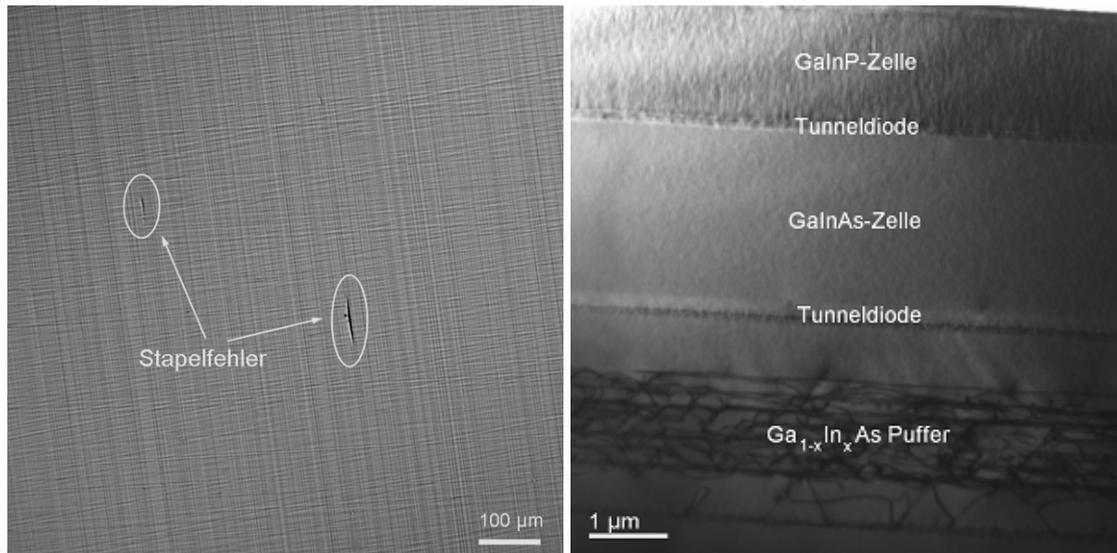


Abbildung 7-19: TEM-Hellfeldabbildung der gesamten Tripelsolarzellenstruktur (rechts) und Lichtmikroskopaufnahme der Oberfläche (links). Die Tripelsolarzellenstruktur weist insgesamt eine sehr homogene Mikrostruktur auf. Nur vereinzelt treten im Lichtmikroskop detektierbare Stapelfehler auf, jedoch mit wesentlich geringerer Dichte als in Tripelzelle1 (Abbildung 7-10).

Der Spannungszustand in den Tunneldiodenschichten kann wegen der geringen Schichtdicke nicht mittels RSM-Analyse untersucht werden. Hierzu ist eine hochauflösendere Analysemethode notwendig. In Kapitel 4.2.3 wurde hierzu die geometrische Phasenanalyse mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) vorgestellt. Diese Methode ermöglicht die Ermittlung des lokalen Spannungszustands der sehr dünnen Tunneldiodenschichten. Abbildung 7-20 zeigt die einzelnen Schritte und die Ergebnisse der geometrischen Phasenanalyse. Oben links ist die Original-HRTEM-Aufnahme mit einem Ausschnitt des Frequenzspektrums (Quadrat der schnellen Fouriertransformierten (FFT)) als Inset gezeigt. Das Phasenbild oben rechts wurde über Filterung mit dem 004-Reflex (im Frequenzspektrum eingekreist) berechnet. Als Referenz wurde ein Bereich der linken Schicht 1 ($n^{++}\text{-Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.25}\text{P}$) verwendet, in der die Phase nahezu konstant ist. Die Phasenverschiebungen in der mittleren Schicht 2 ($n^{++}\text{-Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}$) und rechten Schicht 3 ($p\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$) Schicht haben unterschiedliches Vorzeichen und zeigen an, dass die Schichten einen größeren bzw. kleineren (004)-Netzebenenabstand besitzen als Schicht 1. Aus den beiden Steigungen der Phase lassen sich die Verzerrungen der Schichten 2 und 3 in [001]-Richtung relativ zur Schicht 1 abschätzen. Schicht 2 ist relativ zu Schicht 1 um $\varepsilon = 1.73\%$ kompressiv verzerrt, der Netzebenenabstand von Schicht 2 ist vergrößert. Schicht 3 ist relativ zu Schicht 1 um $\varepsilon = -1.18\%$ leicht tensil verzerrt, der Netzebenenabstand ist verkleinert.

Diese Ergebnisse beschreiben den Spannungszustand in den Schichten der oberen Tunneldiode. Durch die Variation der Schichtspannung in den Tunneldiodenschichten kann die tensile Schichtspannung, welche die Bildung von Stapelfehlern verursachen würde, gezielt kompensiert werden. Hierdurch kann die Dichte der Stapelfehler im Vergleich zur konventionell gewachsenen Tripelsolarzelle (Tripelzelle1) deutlich reduziert werden.

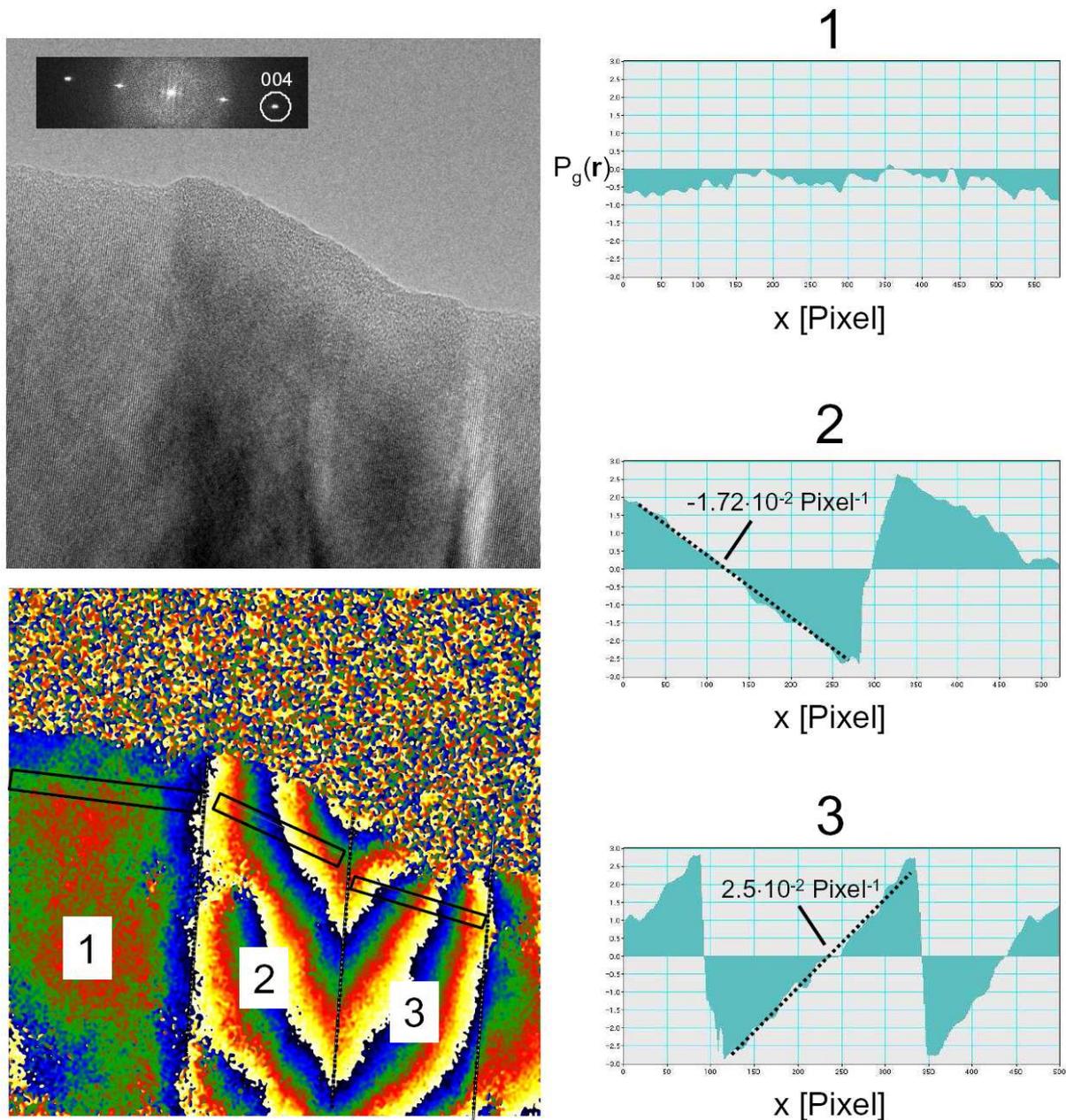


Abbildung 7-20: Geometrische Phasenanalyse der HRTEM-Abbildung von Schichten der oberen Tunnelodiode. Der Netzebenenabstand der Schicht 1 dient als Referenz für die Phasenanalyse. Aus den beiden Steigungen der Phase (rechts) lassen sich die Schichtverzerrungen bestimmen. Schicht 2 besitzt einen etwas größeren und Schicht 3 einen etwas kleineren Netzebenenabstand als die Referenzschicht (siehe Text).

Die vorgestellte Tripelsolarzellenstruktur erzielt Wirkungsgrade von bis zu 41.1 % bei 454-facher Lichtkonzentration. Hierbei handelt es sich um den aktuellen Wirkungsgradweltrekord für Tripelsolarzellen. Abbildung 7-21 (links) zeigt den Verlauf des Zellwirkungsgrads mit der Lichtkonzentration. Selbst bei fast 1000-facher Lichtkonzentration können noch Wirkungsgrade von etwa 40 % erreicht werden. Abbildung 7-21 (rechts) zeigt ein Photo der aktuellen Weltrekordzelle, die neben der neuartigen Schichtstruktur mit spannungskompensierten Tunnelioden auch ein optimiertes Solarzellengrid besitzt. Dieses Solarzellengrid wurde für

sehr hohe Lichtkonzentrationen in Konzentratoren optimiert. Hierdurch konnte insgesamt eine Wirkungsgradsteigerung von mehr als 6 % gegenüber Tripelzelle1 erreicht werden. Abbildung 7-22 zeigt die dazugehörige I-U-Kennlinie. Die Tripelsolarzelle erreicht eine offene Klemmspannung von 2867 mV, einen Kurzschlussstrom von 380.5 mA und einen Füllfaktor von 87.2 % bei 454-facher Lichtkonzentration. Bei etwa 1000facher Lichtkonzentration tritt ein deutlicher Einbruch der Tunneliodenfunktion ein, was anhand des starken Abfalls beim gemessenen Füllfaktor deutlich wird. Darüber hinaus wurden jedoch auch Tripelsolarzellen mit identischer Schichtstruktur gemessen, die ihr Wirkungsgradmaximum bei über 1700-facher Lichtkonzentration erreichen. Diese sehr hohe Lichtkonzentration deutet auf eine grundsätzlich sehr gute Funktionalität der Tunnelioden hin, d. h. die Tunnelioden sind für sehr hohe Stromdichten geeignet. Gerade für Anwendungen in der Konzentratorenphotovoltaik sind derartig hohe Tunnelstromdichten besonders bedeutend, da durch die Erhöhung des Konzentrationsfaktors der Linsen Solarzellenfläche eingespart werden kann. Hierdurch können die Kosten des gesamten Konzentratorensystems reduziert werden.

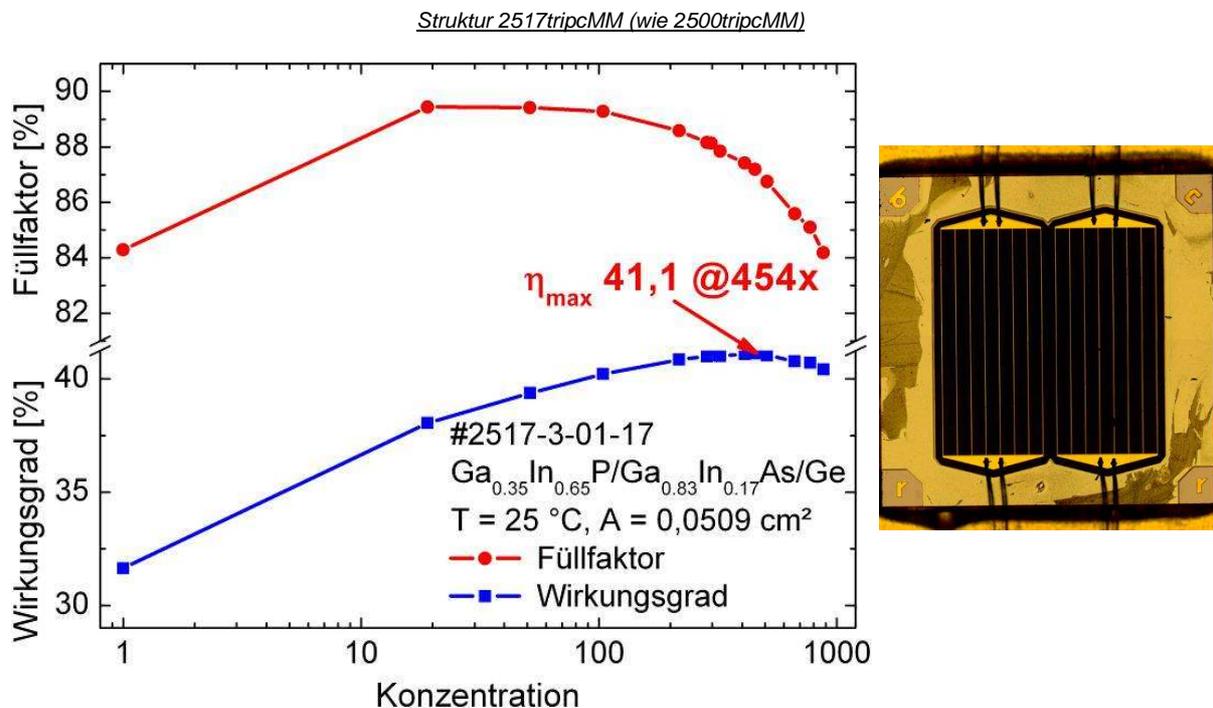


Abbildung 7-21: Wirkungsgrad- und Füllfaktorverlauf (links) der aktuell weltbesten Tripelsolarzelle. Die Solarzelle erreicht einen Wirkungsgrad von 41.1 % bei 454-facher Lichtkonzentration. Bei fast 1000-facher Lichtkonzentration erzielt die Solarzelle immer noch einen Wirkungsgrad von etwa 40 %. Das Photo (rechts) zeigt die Rekordsolarzelle mit verbessertem Solarzellengriddesign. Dieses Solarzellengrid wurde für hohe Wirkungsgrade optimiert. Im Vergleich zu Tripelzelle1 konnte der Wirkungsgrad um mehr als 6 % gesteigert werden.

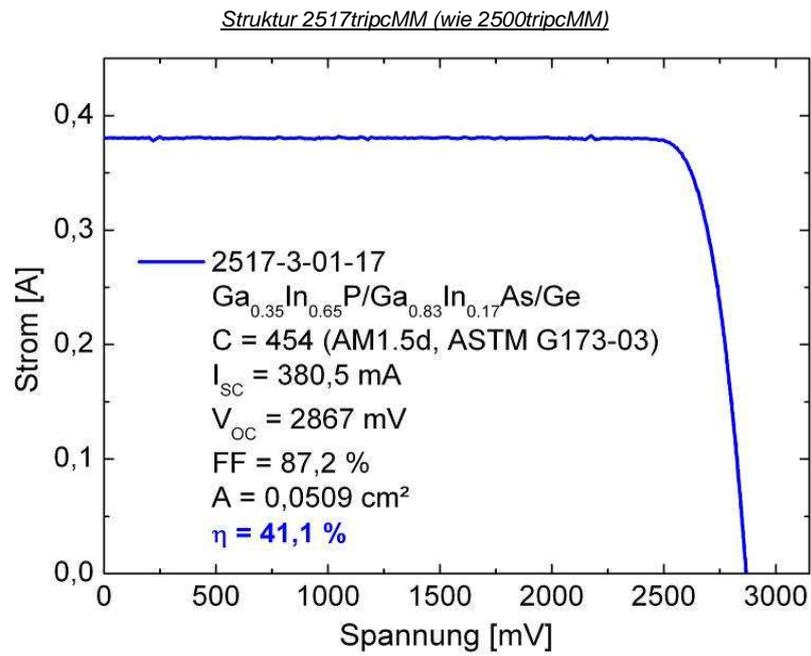


Abbildung 7-22: I-U-Kennlinie der aktuellen Weltrekordzelle. Die Solarzelle besitzt eine offene Klemmspannung von fast 2900 mV und einen Kurzschlussstrom von über 380 mA bei 454-facher Lichtkonzentration.

8 III-V Solarzellen auf Silicium: Aspekte, Konzepte und Voruntersuchungen

Im folgenden Kapitel wird ein Auszug aus der diese Arbeit begleitenden Entwicklung alternativer Solarzellenkonzepte für eine mögliche Zusammenführung von III-V Mehrfachsolarzellen mit der Siliciumtechnologie vorgestellt. Es werden Voruntersuchungen und Konzepte gezeigt, die in weiterführenden Arbeiten die Entwicklung hocheffizienter III-V Solarzellen auf Silicium unterstützen sollen. Der Abbau thermischer Spannungen ist hierbei eine der wesentlichen Herausforderungen.

TEM- und Röntgenanalysen dienen hierbei als wirksame Methoden zur Prozesskontrolle bei der Entwicklung von III-V-Solarzellenstrukturen auf Silicium oder alternativer Konzepte zur Kontrolle von thermischen Schichtspannungen. OPL- und SIMS-Messungen erweitern die durchgeführten Untersuchungen, um Informationen über die Materialqualität von III-V Halbleiterstrukturen auf Siliciumsubstraten und über Implantationsprofile zu erhalten. In-situ-Krümmungsmessungen liefern prozessbegleitende Informationen über die Spannungsgeneration in gebondeten Silicium-Germanium-Strukturen.

Es wurden III-V Solarzellen auf Silicium mit Wirkungsgraden von bis zu 12 % hergestellt. Die Voruntersuchungen liefern Entwicklungsansätze für alternative Konzepte zum Abbau thermischer Spannungen zwischen den III-V Halbleitern bzw. Germanium und Silicium.

8.1 GaAs Solarzelle auf Si

In Kapitel 2.2 wurden bereits die Vorteile der Integration von III-V Solarzellen auf Silicium hervorgehoben. Gleichmaßen wurden aber auch die Herausforderungen bei der Herstellung von III-V Halbleiterschichten auf Silicium verdeutlicht. Die in Kapitel 2.2 vorgestellte SmartCut™-Technologie für den Transfer einer dünnen Halbleiterschicht auf ein fremdes Substrat gilt als aussichtsreiche Methode, um die auftretenden Schichtspannungen zu kompensieren. Es besteht die berechtigte Hoffnung, dass integrierte Zwischenschichten sowohl die kristallographische als auch die thermische Fehlanpassung von GaAs und Silicium ausgleichen können. Die mögliche Wiederverwendung des GaAs-Substrats ist ein weiterer wichtiger Vorteil. Im Folgenden werden einige Ergebnisse von Voruntersuchungen zur Entwicklung von III-V Solarzellen auf Silicium auf Basis des SmartCut™-Prozesses vorgestellt.

8.1.1 Materialaspekte und Entwicklungsansatz

Die für den hier beschriebenen Entwicklungsprozess verwendeten GaAs/Si-Substrate wurden von CEA Leti in Grenoble (Frankreich) mittels SmartCut™-Verfahren hergestellt. Der gebondete GaAs-Wafer wurde abgetrennt, selektiv chemisch geätzt und die Oberfläche anschließend „epi-ready“ poliert. Abbildung 8-1 zeigt eine konventionelle und eine hochaufgelöste TEM-Hellfeldabbildung im Querschnitt [38]. Die konventionelle TEM-

Abbildung (links) zeigt eine sehr klar definierte und homogene Grenzfläche zwischen den integrierten Zwischenschichten, Defekte sind nicht erkennbar. Darüber hinaus weist die Struktur eine sehr glatte Oberfläche auf, was für eine weitere Verwendung als Substratmaterial unbedingt notwendig ist. Auch die hochaufgelöste TEM-Abbildung (rechts) zeigt einen komplett defektfreien Bereich in der transferierten Schicht.

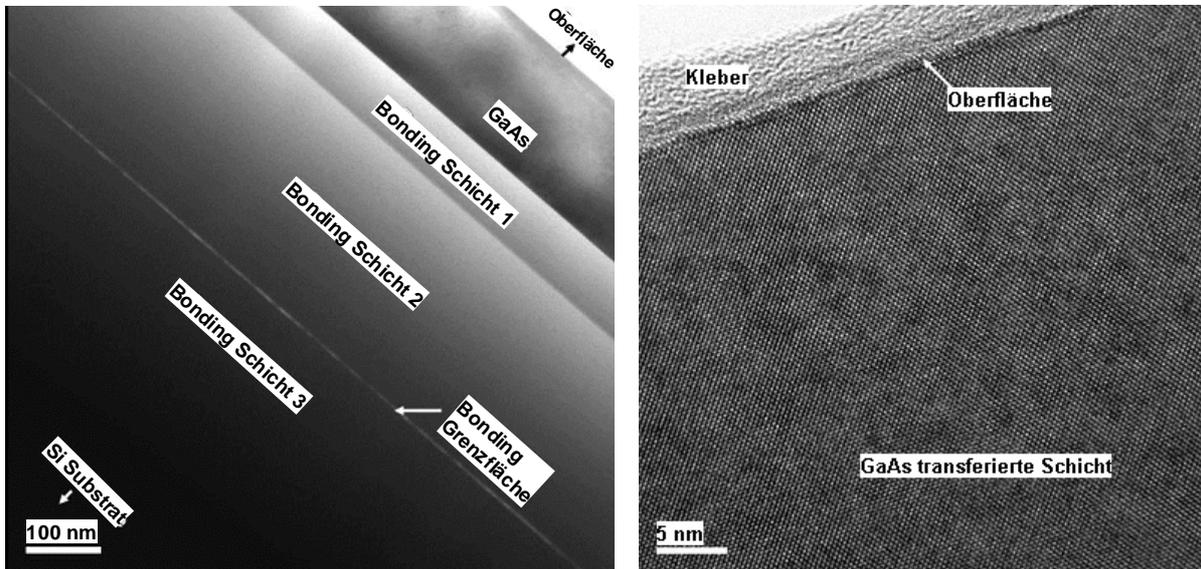


Abbildung 8-1: Konventionelle Hellfeld- (links) und hochaufgelöste TEM-Abbildung (rechts) der transferierten GaAs-Schicht. Die Struktur weist eine sehr homogene „Bonding Grenzfläche“ und eine defektfreie transferierte Schicht auf [38].

Für erste Voruntersuchungen wurden $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}/\text{GaAs}$ -Doppelheterostrukturen (DH) hergestellt, um die Materialqualität von III-V Schichten auf den GaAs/Si-Substraten zu untersuchen. AlGaAs-Doppelheterostrukturen eignen sich wegen ihrer Sensitivität bei optischen Photolumineszenzuntersuchungen gegenüber Verunreinigungen wie Sauerstoff hervorragend für derartige Analysen. Bei einer OPL-Messung liefert die Intensität des OPL-Peaks Informationen über die Anzahl von tiefen Störstellen im untersuchten Material. Je größer die Peakintensität ist, desto weniger Störstellen sind im Material vorhanden [114]. Abbildung 8-2 zeigt die OPL-Messungen von drei unterschiedlichen Doppelheterostrukturen. Die Doppelheterostruktur „DH1 auf GaAs“ wurde vor den Experimenten mit den GaAs/Si-Substraten hergestellt und dient als Referenz. Die Strukturen „DH2 auf GaAs“ und „DH2 auf Si“ wurden im gleichen MOVPE-Durchgang auf einem GaAs- bzw. auf einem GaAs/Si-Substrat abgeschieden. Die Struktur „DH2 auf Si“ generiert eine deutlich geringere OPL-Intensität als die beiden anderen Strukturen. Defektbildung bedingt durch das Schichtwachstum auf Silicium oder Verunreinigungen am oder im gebondeten GaAs/Si-Substrat sind mögliche Ursachen. Der minimale OPL-Intensitätsunterschied von DH1 und DH2 weist auf eine geringe Diffusion von Fremdatomen aus dem GaAs/Si-Substrats zur DH2 hin.

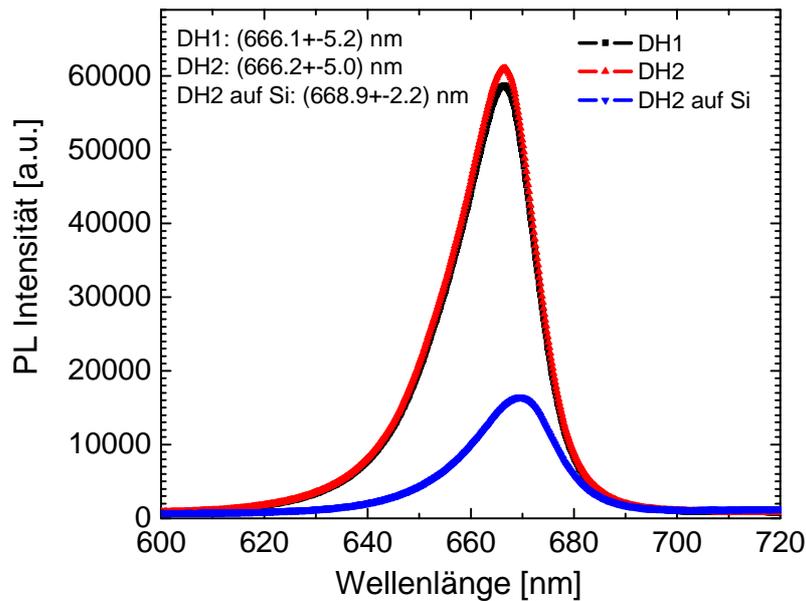


Abbildung 8-2: OPL-Intensitäten von verschiedenen Doppelheterostrukturen auf GaAs- und auf GaAs/Si-Substrat. Die deutlich geringere OPL-Intensität von „DH2 auf Si“ weist auf eine verminderte Materialqualität hin.

Im weiteren Verlauf der Experimente wurde eine GaAs Einfachszellstruktur auf GaAs/Si-Substrat mit einer Schichtdicke von etwa 5 μm hergestellt. Abbildung 8-3 zeigt den schematischen Aufbau der Solarzellenstruktur. Wegen der isolierenden Zwischenschichten ist hier die Implementierung einer dicken Querleitschicht notwendig; eine konventionelle Rückseitenkontaktierung ist bei dieser Struktur nicht realisierbar.

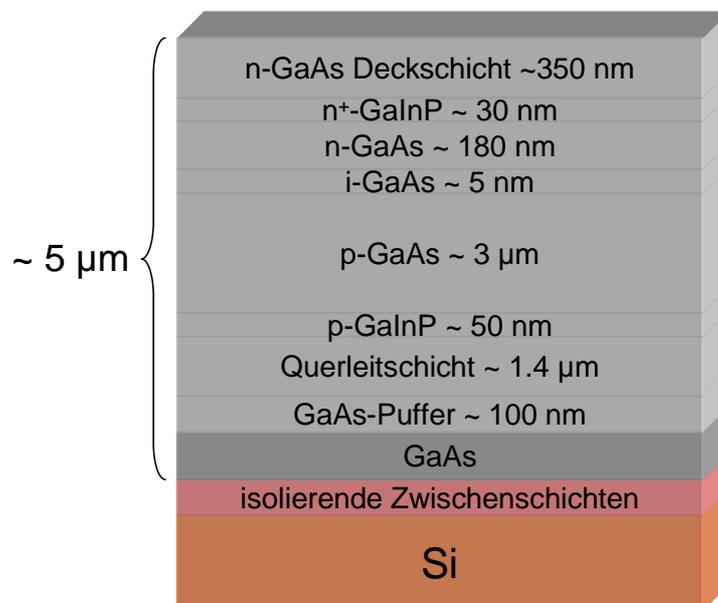


Abbildung 8-3: Schematischer Aufbau der GaAs Einfachszellstruktur auf einem GaAs/Si-Substrat. Die gesamte Struktur hat eine Schichtdicke von etwa 5 μm .

Nach der Formel von Beuth (Gleichung 3-12) ergibt sich für das GaAs/Si-Materialsystem bei einer Wachstumstemperatur von knapp 700 $^{\circ}\text{C}$ eine kritische Schichtdicke für Rissbildung

von etwa $4\ \mu\text{m}$ [33, 115]. Mit einer Gesamtdicke von mehr als $5\ \mu\text{m}$ wurde diese kritische Schichtdicke deutlich überschritten. Abbildung 8-4 zeigt ein Beispiel der aus der thermischen Spannung resultierenden Risse in der Schicht. Die TEM-Hellfeldabbildung, zeigt dass sich diese Risse durch die gesamte Zellstruktur erstrecken können. Die Lichtmikroskopie liefert mittlere Rissabstände von etwa $50\ \mu\text{m}$ bis $100\ \mu\text{m}$. Weitere Oberflächeninhomogenitäten, deren Ursprung und der Einfluss auf die Solarzellencharakteristik nicht näher untersucht wurde, werden hier ebenfalls in Form von dunklen Kontrastpunkten sichtbar.

Struktur 1903sol

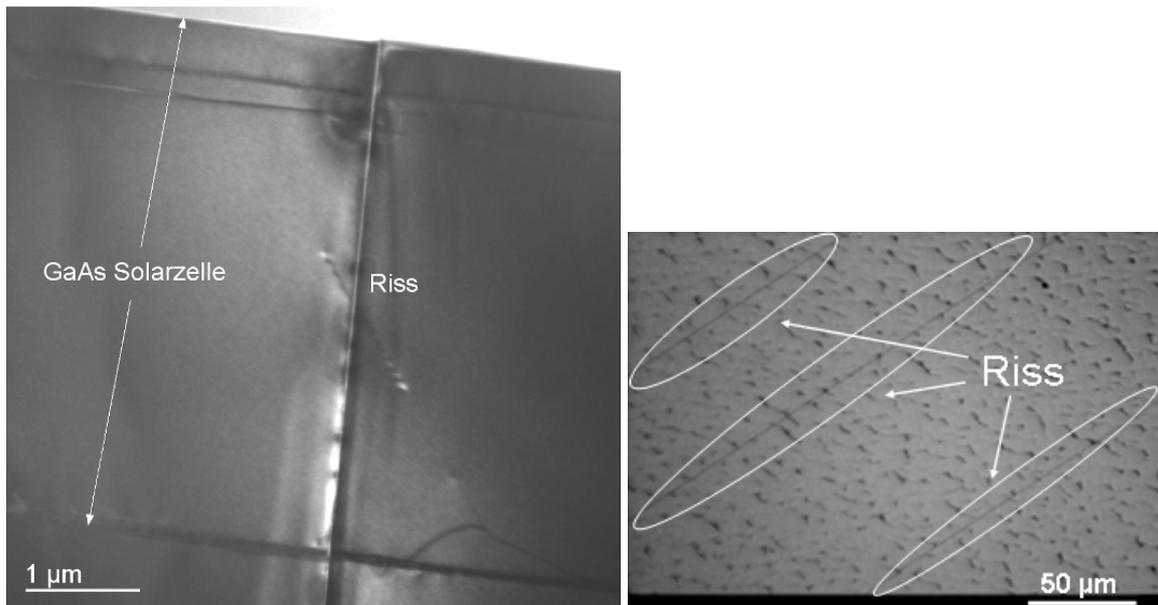


Abbildung 8-4: TEM-Hellfeldabbildung (links) und Lichtmikroskopie (rechts) der GaAs Einfachsolarzelle auf einem GaAs/Si-Substrat. Das thermische Aufreißen der GaAs-Schicht wird hierbei deutlich sichtbar. Die Risse haben einen mittleren Abstand von mehr als $50\ \mu\text{m}$.

Die Röntgenanalyse (Abbildung 8-5) liefert Halbwertsbreiten der GaAs-Schichtpeaks von ungefähr $30\ \text{arcs}$. Hieraus lässt sich eine obere Grenze für die Versetzungsdichte von deutlich weniger als $10^6\ \text{cm}^{-2}$ in der Schicht abschätzen [108]. Diese geringe Versetzungsdichte resultiert aus der Anwendung des SmartCut™-Verfahrens, das eine Spannungsrelaxation verursacht durch die starke Gitterfehlpassung zwischen GaAs und Silicium verhindert. Darüber hinaus sorgt die intensive Rissbildung während der Abkühlphase für eine Beeinträchtigung der Gleitprozesse von Versetzungen, die beim Abkühlprozess generiert werden. Ein geringeres Versetzungsgleiten führt dann zu einer verringerten Versetzungsmultiplikation und zu einer geringeren Versetzungsdichte.

Die starke Rissbildung, die durch den großen Unterschied zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von GaAs und Silicium auftreten, kann das SmartCut™-Verfahren nicht verhindern.

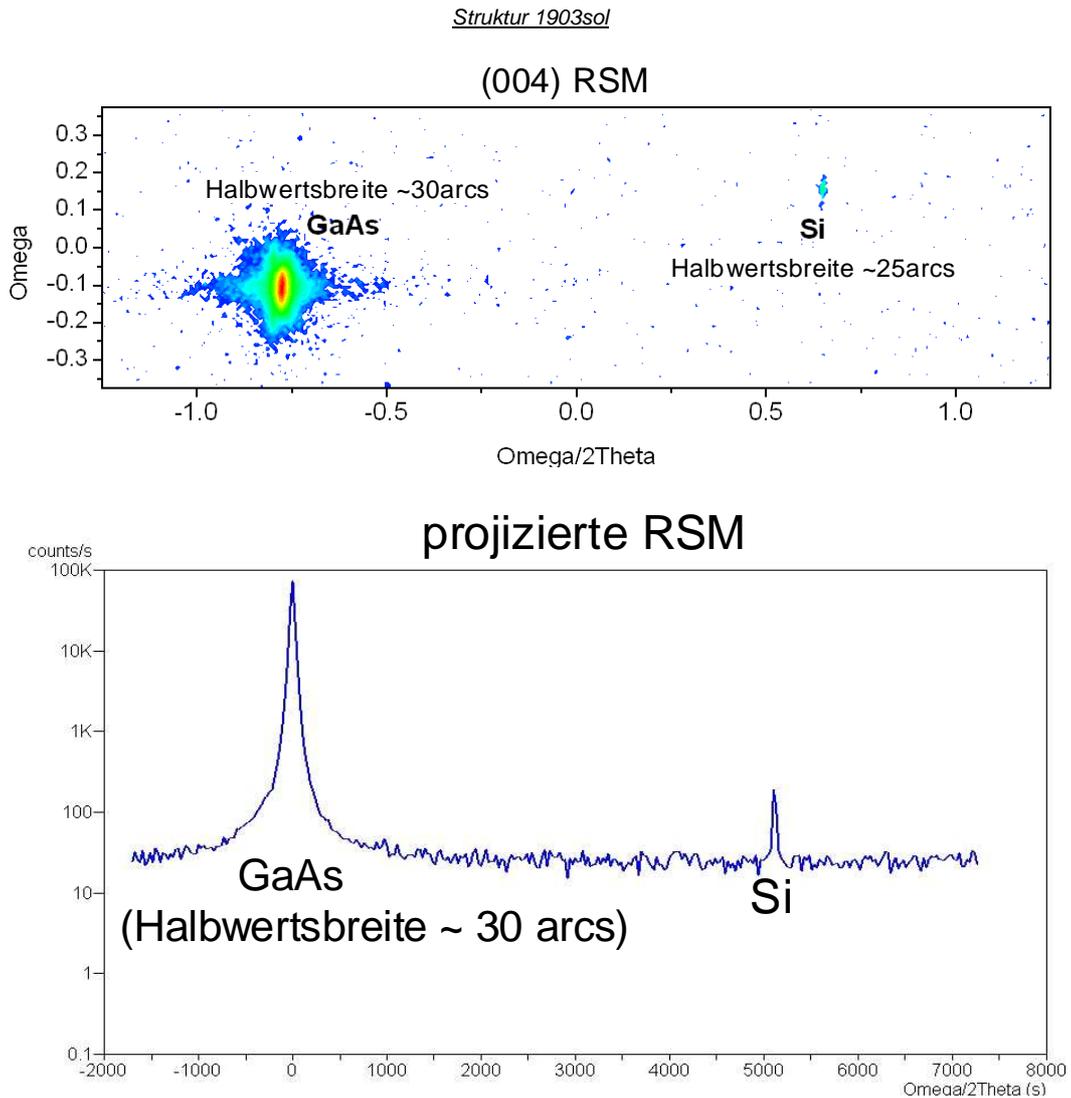


Abbildung 8-5: (004) RSM-Messung und projizierte (004) RSM-Messung der GaAs Einfach-solarzellenstruktur auf GaAs/Si-Substrat. Die Analyse liefert eine geringe Halbwertsbreite des Intensitätsmaximums von ungefähr 30 arcs für die GaAs-Schicht.

8.1.2 Solarzellencharakteristik

Wegen der isolierenden Zwischenschichten im SmartCut™-Substrat können die GaAs Solarzellen nicht mit konventioneller Rückseitenkontaktierung prozessiert werden. Stattdessen musste der Rückseitenkontakt über eine Querleitschicht auf der Vorderseite realisiert werden. Die Spannung wird dann komplett über die Vorderseite der prozessierten Solarzelle abgegriffen. Abbildung 8-6 zeigt schematisch den Aufbau der Solarzelle. Die Querleitschicht trägt wegen ihrer Dicke von etwa 1.4 μm stark zum Aufreißen der Solarzellenschichten bei. Elektrisch leitende Zwischenschichten, die die Verwendung einer Querleitschicht überflüssig machen würden, könnten demnach helfen, die Rissproblematik zumindest bei einer dünnen Einfachsolazelle zu überwinden.

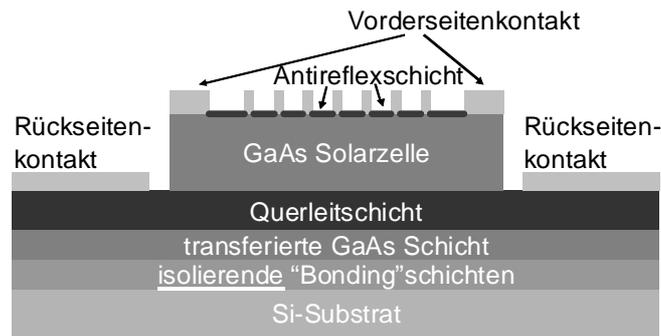


Abbildung 8-6; Schematischer Aufbau der GaAs/Si-Einfachsolarzelle. Die Abbildung zeigt das Prinzip der Querleitschicht, die eine Realisierung der Rückseitenkontakte auf der Vorderseite der Solarzelle ermöglicht.

In Abbildung 8-7 ist neben der I-U-Kennlinie ein Photo der prozessierten 4 mm Solarzellen abgebildet. Die besten der Zellen erreichen unter einem AM1.5g Spektrum Wirkungsgrade von über 12 %, Kurzschlussstromdichten von mehr als 19 mA/cm^2 und offene Klemmspannungen von ungefähr 0.85 V. Dagegen erreichen GaAs Einfachsolarzellen auf GaAs-Substraten Wirkungsgrade von über 25 % [10], auch auf Siliciumsubstraten wurden bereits Wirkungsgrade von etwa 18 % erzielt [94]. Der hier erzielte Wirkungsgrad kann als Machbarkeitsnachweis für III-V Solarzellen auf SmartCut™-Substraten betrachtet werden. Abbildung 8-8 zeigt die statistische Verteilung der Zellwirkungsgrade der ersten Solarzellencharge. Die Charge weist eine relativ breite Verteilung der Zellwirkungsgrade auf, es treten sowohl Wirkungsgrade von nur wenigen Prozent als auch Wirkungsgrade von über 10 % auf. Nimmt man eine homogene Materialqualität über den ganzen Solarzellenwafer an, liegen die Ursachen für die starke Streuung der Wirkungsgrade wahrscheinlich in der Prozessierung der defektreichen Solarzellenschichten begründet.

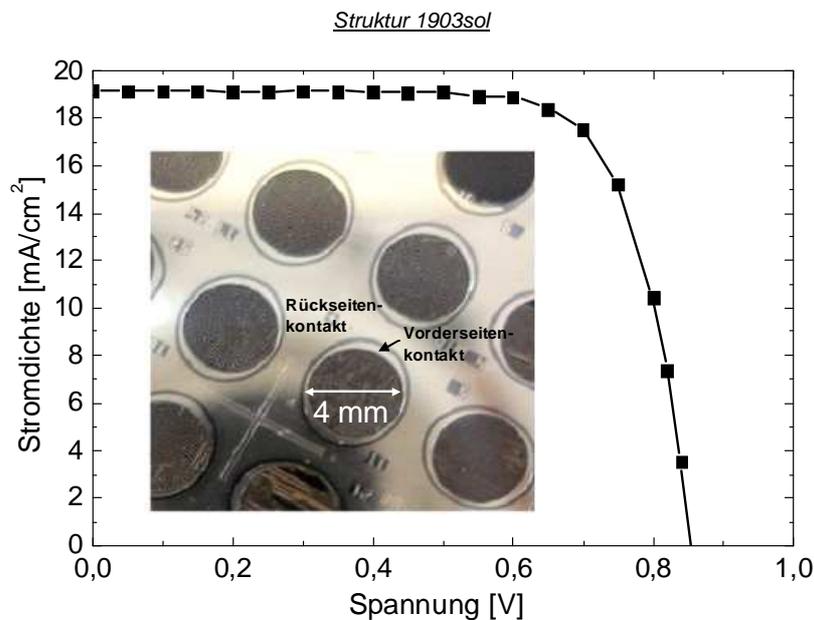


Abbildung 8-7: I-U-Kennlinie der besten prozessierten GaAs Solarzelle auf GaAs/Si-Substrat. Die besten Zellen erreichen Wirkungsgrade von über 12 % unter einem AM1.5g Spektrum. Das Photo zeigt die prozessierten Solarzellen.

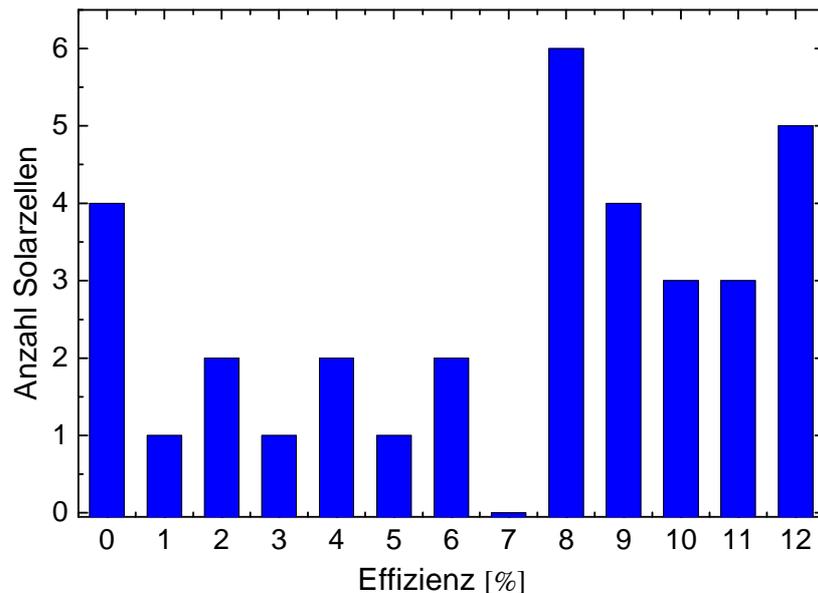


Abbildung 8-8: Statistische Verteilung der Solarzellenwirkungsgrade. Etwa zwei Drittel der Zellen erreichen Wirkungsgrade von mehr als 8 %. Eine deutliche Gewichtung in der statistischen Verteilung kann nicht festgestellt werden.

8.1.3 Optimierungsansatz für die III-V Epitaxie auf Silicium

In Kapitel 2.2 und Kapitel 8.1 wurde deutlich, dass die primäre Herausforderung bei der Integration von III-V Solarzellen auf Silicium die Vermeidung von Rissen durch thermische Verspannung ist. Dagegen konnte gitterfehlpassungsbedingte Versetzungsbildung bereits von verschiedenen Forschergruppen weitestgehend unterbunden werden [24, 25, 27, 29, 38]. Auf die Problematik der Ausbildung von Rissen beim Abscheiden von dicken III-V Schichten auf Silicium gehen die Autoren dieser Publikationen mehrheitlich nicht ein. Es ist grundsätzlich davon auszugehen, dass in III-V Schichtsystemen auf Silicium mit einer Dicke von mehr als 4 μm Risse auftreten [33]. Erfolgreiche Konzepte zur Vermeidung von Rissbildung wurden bisher nicht veröffentlicht. Lediglich einige interessante Ansätze, wie das kompressive Vorspannen des Schichtsystems [28], die Integration sehr dünner spannungsrelaxierender Pufferschichten [22, 23] oder die Anwendung sehr geringer Wachstumstemperaturen [33] werden in der Literatur genannt. Nachfolgend wird ein weiteres, vielversprechendes Konzept zur Rissvermeidung vorgestellt. Das Konzept basiert auf dem Abbau der thermischen Spannungen durch Einsatz einer ionenimplantierten Schicht.

Schichtwachstum auf ionenimplantiertem Silicium

Das Konzept zum Abbau thermischer Schichtspannungen wird anhand von Abbildung 8-9 verdeutlicht. Ein monokristalliner Siliciumwafer wird mit leichten Ionen wie Wasserstoff oder Helium implantiert. Dabei bildet sich unter der Oberfläche ein dünner gestörter Kristallbereich mit zahlreichen Versetzungen. Hierbei ist es erforderlich, dass die Implantationsbedingungen so gewählt werden, dass keine Blasenbildung (*blistering*) an der Oberfläche auftritt, die die weiteren Abscheidungsprozesse beeinflussen würde (vergleiche auch Kapitel 2.2). Weiterhin ist es zwingend notwendig, dass die Ionendosis und Ionenenergie so niedrig gewählt

werden, dass keine zu großen Mikrorisse in der implantierten Schicht entstehen. Die Schicht darf sich unter Temperatureinfluss nicht ablösen. Beim Abscheiden eines Schichtsystems auf Basis von III-V Verbindungen entstehen beim Abkühlen von Wachstums- auf Raumtemperatur tensile thermische Schichtspannungen, die zu Rissbildung führen (Kapitel 3.1.3). Die gestörten Kristallbereiche unter der Oberfläche wirken als Nukleationszentren für Versetzungen (Kapitel 3.1.1). Man erwartet, dass sich die thermische Spannung schließlich durch die Bildung von Versetzungsringen unterhalb der Oberfläche zumindest teilweise abbaut und Rissbildung unterdrückt wird.

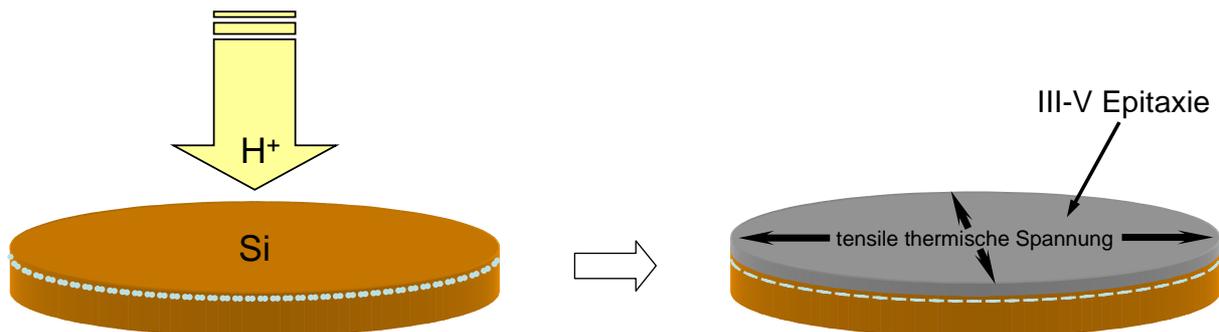


Abbildung 8-9: Schematische Konzeptbeschreibung für den Abbau thermischer Spannungen innerhalb einer implantierten Schicht. Die implantierte Schicht im Silicium dient als Nukleationszentrum für Versetzungen. Hierdurch sollen die tensilen thermischen Spannungen effizienter abgebaut werden können.

Voruntersuchungen zur Ionenimplantation

Die beschriebene Methode zum Spannungsabbau in tensil verspannten Schichtsystemen wurde in ähnlicher Form bereits von verschiedenen Autoren vorgestellt [116, 117]. Die Autoren berichten, dass sehr kleine Nanorisse oder kleine Bläschen unterhalb der Oberfläche als Nukleationszentren für Fehlanpassungsversetzungen oder Versetzungsringe agieren können und so die thermischen Schichtspannungen relaxieren können. Die Dosis der implantierten Ionen bleibt hierbei jeweils unterhalb der für den SmartCut™-Prozess notwendigen Implantationsdosis. Die implantationsinduzierten Defekte scheinen kein Abtrennen der Siliciumsubstrate zu verursachen.

Die Abbildung 8-10 (links) zeigt exemplarisch eine TEM-Querschnittsaufnahme eines mit Wasserstoffionen implantierten Siliciumwafers. Die Dosis der implantierten Ionen mit der Energie von 90 keV beträgt $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Der Ionenstrom während der Implantation betrug 80 mA. Die defektreiche Schicht ist als dunkler Kontrast in einer Tiefe von etwa 800 nm zu erkennen. Aus den TEM-Untersuchungen ergeben sich keine Hinweise auf die Bildung von Rissen oder Bläschen in dieser Schicht. Eine ergänzende SIMS-Messung bestätigt die erhöhte Wasserstoffkonzentration ($\sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) in der Implantationstiefe von ungefähr 800 nm.

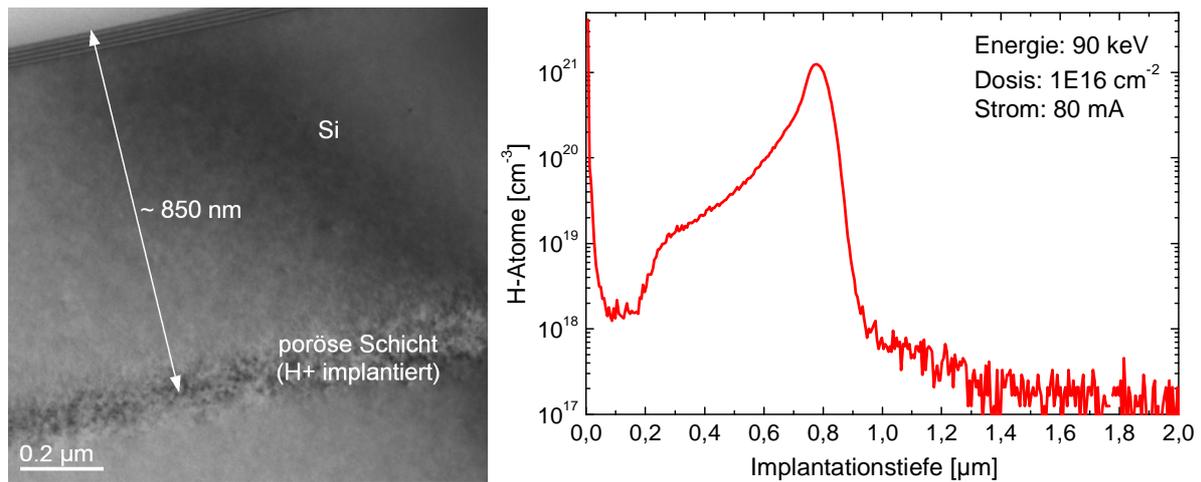


Abbildung 8-10: TEM-Abbildung eines mit Wasserstoffionen implantierten Siliciumwafers (links) und SIMS-Messung an derselben Struktur (rechts). Eine defektreiche implantierte Schicht ist in einer Tiefe von etwa 800 nm sichtbar.

Tabelle 4 zeigt die theoretische Implantationstiefe von Wasserstoff in Silicium (berechnet mit dem Programm SRIM [118]) für ausgewählte Beschleunigungsspannungen. Für die gewählte Implantationsenergie von 90 keV stimmen die experimentell ermittelten Implantationstiefen und die berechnete mittlere Reichweite (Tabelle 1) überein. Die Eindringtiefe der Ionen hängt maßgeblich von der angewendeten Beschleunigungsspannung ab. Die hier verwendete Beschleunigungsspannung von 90 keV ist für die beabsichtigte Spannungsrelaxation vermutlich zu hoch. Die implantierte Schicht liegt zu weit unterhalb der Oberfläche, um einen signifikanten Einfluss auf die Spannungsrelaxation in der tensil verspannten Schicht haben zu können. Eine Spannung von etwa 10 keV scheint hier zweckmäßiger. Für die weiteren Untersuchungen ist geplant, dicke III-V Halbleiterschichten auf den implantierten Siliciumsubstraten abzuschneiden, um die Wirksamkeit der Methode zu testen. Aus zeitlichen Gründen konnten diese Versuche im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

<u>10 keV</u>	<u>20 keV</u>	<u>40 keV</u>	<u>80 keV</u>	<u>90 keV</u>
~134 nm	~232 nm	~393 nm	~704 nm	~786 nm

Tabelle 4: Mittlere Reichweite der implantierten Wasserstoffionen in (001) orientierten Siliciumwafern für ausgewählte Beschleunigungsspannungen (berechnet mit dem Programm SRIM [118]).

8.1.4 Anwendung des Waferbondens ohne isolierende Schichten

Das beschriebene Zellkonzept erfordert die Verwendung einer dicken Querleitschicht, die wiederum das rissfreie Abscheiden der III-V-Schichten auf Silicium erschwert. Das Ziel ist es deshalb, eine elektrisch sehr gut leitende Verbindung zwischen den III-V Solarzellenschichten und dem Siliciumsubstrat zu realisieren. Um geringe Schichtwiderstände zu

ermöglich, sind verschiedene Ansätze vorstellbar:

- direktes hydrophobes Waferbonden ohne Zwischenschichten und ohne Oxidschicht
- druckunterstütztes Waferbonden mit integriertem Metallfilm oder Punktkontakten

Unsere Voruntersuchungen haben gezeigt, dass ein einfaches hydrophiles Waferbonden auch ohne Zwischenschichten (aber mit nativem SiO_2) keinen ausreichend geringen Schichtwiderstand ermöglicht. Beim hydrophilen Bondprozess werden zwei polierte Wafer ohne eine Säurevorbehandlung direkt miteinander verbunden. Lediglich ein Absenken der Oberflächenenergie der beiden Wafer mittels Plasmavorbehandlung ist erforderlich. Ein leichter Druck auf die beiden Wafer reicht aus, um den Bondprozess zu initiieren (Abbildung 8-11). Dieser Prozess kann bei transparenten Substraten unmittelbar und bei nicht transparenten Substraten mittels Infrarotkamera sichtbar gemacht werden. Eine abschließende Temperaturbehandlung deutlich unterhalb der Wachstumstemperaturen der Halbleiterschichten erhöht die Bindungskraft durch die Ausbildung kovalenter Bindungen. Die Bindung zwischen den beiden Substraten ist danach so stark, dass diese nicht mehr, ohne beschädigt zu werden, voneinander getrennt werden können.

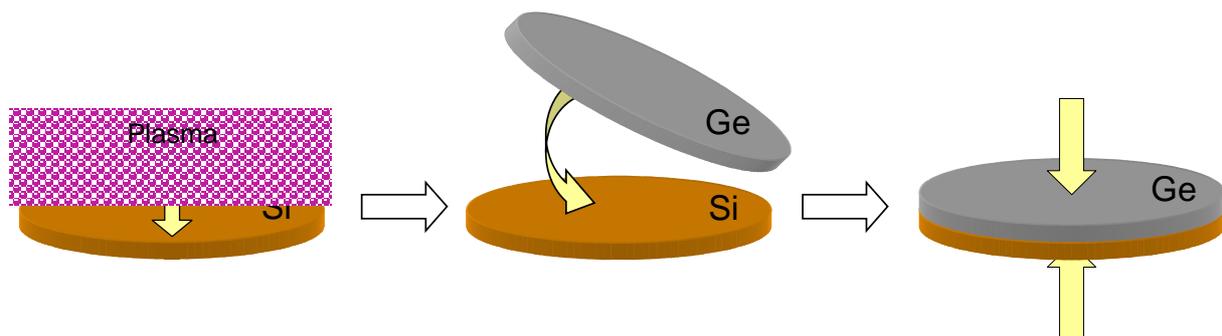


Abbildung 8-11: Schematische Darstellung des hydrophilen Waferbondens ohne Zwischenschichten. Eine Plasmabehandlung senkt die Oberflächenenergie der beiden unbeschichteten Wafer ab und ermöglicht so eine sehr stabile Verbindung der beiden Wafer. Um den Bondvorgang zu aktivieren, ist ein leichtes lokales Anpressen ausreichend.

In einem ersten Versuch wurde ein p-dotierter Germaniumwafer (Dicke $\sim 140 \mu\text{m}$) hydrophil auf einen p-dotierten Siliciumwafer (Dicke $\sim 500 \mu\text{m}$) gebondet. Die TEM-Querschnittsabbildung (Abbildung 8-12, links) zeigt eine sehr homogene „Bonding Grenzfläche“ ohne sichtbare Hohlräume. Dennoch haben sich in der Grenzfläche Versetzungen gebildet. Die Versetzungen resultieren wahrscheinlich aus einer minimalen Rotation der Kristallgitter der gebondeten Wafer. Die beiden Wafer haben dann nicht die exakt gleiche kristallographische Orientierung, wodurch Defekte entstehen können [34]. Darüber hinaus kann der Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silicium und Germanium für die Defektbildung während der Ausheilprozedur verantwortlich sein. Die Stromdichte-Spannungs-Charakteristik der beiden gebondeten Wafer (Abbildung 8-12, rechts) zeigt deutliches Diodenverhalten, zum Vergleich ist das ohmsche Verhalten der separaten Wafer eingezeichnet. Für die hohen Stromdichten, die beim Betreiben einer Konzentratorsolarzelle

auftreten, ist ein derartiges Diodenverhalten jedoch ungeeignet.

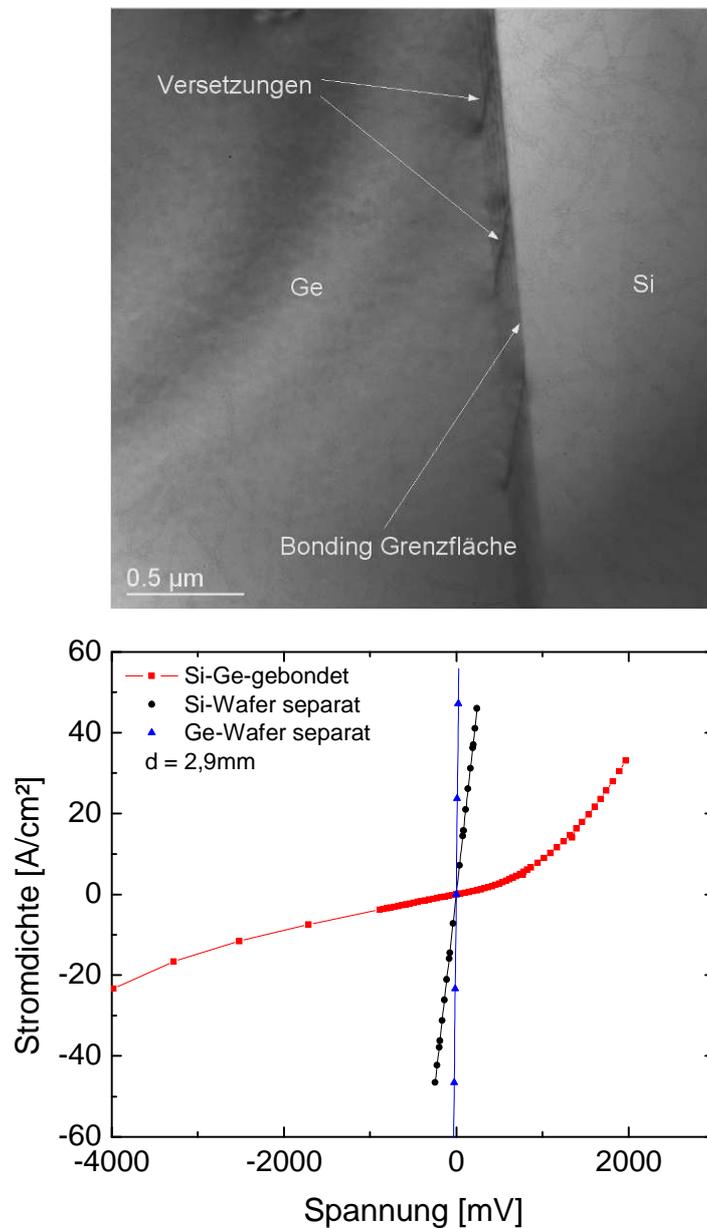


Abbildung 8-12: TEM-Abbildung (links) und Stromdichte-Spannungs-Charakteristik (rechts) von zwei hydrophil gebundenen Germanium- und Siliciumwafer. Die TEM-Abbildung zeigt mehrere Versetzungen in der Grenzfläche. Die gebundenen Wafer weisen Diodencharakteristik auf und sind daher für Konzentratorsolarzellen ungeeignet.

In einem weiteren Versuch wurde untersucht, wie sich die gebundenen Wafer beim Aufheizen auf Wachstumstemperatur (über 600 °C) und Aufwachsen einer dünnen III-V Schicht verhalten. Die Abbildung 8-13 (rechts) zeigt den Verlauf der Substratkrümmung und der Reflexion über die Wachstumszeit. Bereits nach kurzer Zeit, beim Aufheizen, zerspringt der Wafer. Der dickere Siliciumwafer bleibt dabei verhältnismäßig unbeschadet (glatter Bruch), während der dünnere Germaniumwafer komplett zerspringt.

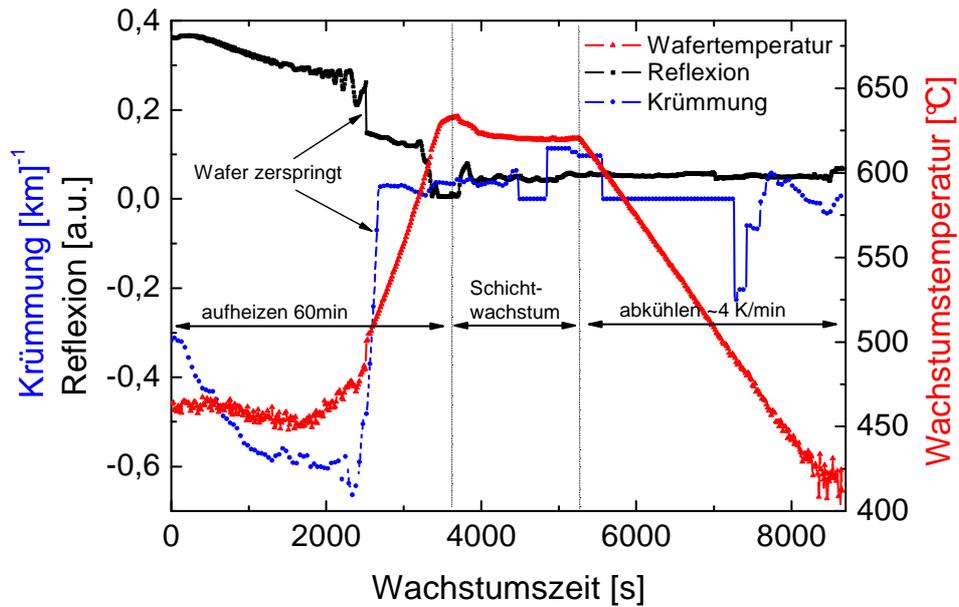


Abbildung 8-13: Krümmungs- und Reflexionssignal sowie Wachstumstemperatur über die Wachstumszeit. Beim Aufheizen zerspringen die gebondeten Wafer, bei etwa 500 °C fallen die Reflexions- und Krümmungssignale abrupt ab. Die thermisch induzierte Spannung und die sehr hohe Bindungskraft zwischen den Wafern sorgen dabei für ein Zersplittern des Germaniumwafer, der Siliciumwafer zerbricht lediglich in zwei Hälften. Ein mitprozessierter Germanium-Referenzwafer bleibt während des gesamten Schichtwachstums unbeschädigt.

9 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ziel der Arbeit ist es, das metamorphe (gitterfehlangepasste) Schichtwachstum für die III-V Solarzellenanwendung zu verstehen, um die Bildung von Kristalldefekten zu beherrschen und für die Steigerung der Wirkungsgrade von Mehrfachsolarzellen nutzbar machen zu können. Den Schwerpunkt der Arbeit bildet die Entwicklung neuartiger Konzepte für die Kontrolle von Kristalldefekten in metamorphen III-V Schichtstrukturen. Es wurden metamorphe Schichtsysteme aus verschiedenen Material- und Schichtkombinationen mittels MOVPE hergestellt (vergleiche Kapitel 4.1) und prozessbegleitende Mikrostrukturuntersuchungen durchgeführt. Die Anwendung hochauflösender und konventioneller Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie sowie von Methoden der hochauflösenden Röntgenbeugung dienen hierbei als Basis für das „defect engineering“ in den komplexen Halbleiterheterostrukturen für Solarzellen mit höchsten Wirkungsgraden. Wichtige Methoden u. a. die Rasterkraftmikroskopie für die Analyse der Oberflächenmorphologie und die Lichtmikroskopie für die großflächige Charakterisierung der Schichtoberflächen sowie in-situ Krümmungsanalysen unterstützen die durchgeführten Untersuchungen.

- Basierend auf transmissionselektronenmikroskopischer Mikrostrukturuntersuchung, kombiniert mit hochauflösender Röntgenmessung und in-situ Krümmungsmessung, wurde im Verlauf der Untersuchungen das Relaxationsverhalten von metamorphen Pufferstrukturen für die Anwendung in hocheffizienten GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzellen analysiert. Aufbauend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 3.1.4 über die Spannungsrelaxation in komplexen Schichtsystemen, wurden Pufferschichtsysteme für die Kontrolle von Schichtspannungen entwickelt, deren Relaxationsverhalten durch die gezielte Variation der Schichtkonfigurationen manipuliert werden kann (vergleiche Kapitel 5.2.1). Es wurden Krümmungsanalysen durchgeführt, die auf eine Irreversibilität von Substratkrümmungen in metamorphen Schichtstrukturen hindeuten.
- Es wurde ein Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, durch den Einbau von N-legierten Zwischenschichten in eine metamorphe Schichtstruktur, Versetzungen umzubiegen (abzublöcken) und die Relaxation der Schichtspannung in den darüberliegenden Schichten zu unterdrücken. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Zugabe von Stickstoff zu einem III-V Verbindungshalbleiter die Kristallhärte der Verbindung ansteigen lässt und so das Gleiten von Versetzungen innerhalb der stickstoffhaltigen Schicht erschwert. Dies führt zu dem beobachteten Effekt des „Versetzungsblockens“. Ein Anpassen der Gitterkonstante der Schicht durch die Zugabe von Indium ermöglicht die Anwendung der „Blockerschichten“ in kompressiv verspannten Solarzellenstrukturen (vergleiche hierzu Kapitel 6).
- Es wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, die Dichte der in der GaInP-Teilzelle und in den Tunneldioden der metamorphen GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzelle auftretenden Stapelfehler zu reduzieren. Hierbei wurde durch die gezielte Kompensation der Schichtspannungen in den Tunneldioden die Ausbildung

von Stapelfehlern effektiv unterdrückt. Die Entwicklungen haben maßgeblich dazu beigetragen, den Wirkungsgrad der metamorphen Tripelsolarzelle von 35.2 % bei 640-facher Lichtkonzentration auf den aktuellen Weltrekordwirkungsgrad von 41.1 % bei 454facher Lichtkonzentration [6] zu erhöhen (vergleiche Kapitel 7.2).

Ausblick:

Wegen geringer Verfügbarkeit und hoher Kosten von Germaniumsubstraten ist die Entwicklung alternativer Solarzellenkonzepte erforderlich. Silicium bietet hierbei als alternatives Substratmaterial Vorteile gegenüber Germanium. Es werden verschiedene Konzeptansätze vorgestellt, wie die beim Abscheiden von III-V Schichtsystemen auf Siliciumsubstraten auftretende thermische Rissbildung unterdrückt werden soll. Die hier vorgestellten Lösungsansätze dienen als Ausblick für zukünftige Projekte (vergleiche Kapitel 8). So zeigen III-V Solarzellen auf SmartCut™-GaAs/Si-Substraten bereits Wirkungsgrade von bis zu 12 %, Rissbildung konnte hierbei durch die Anwendung der SmartCut™-Technologie nicht verhindert werden. Erste Ansätze, ein Konzept zu realisieren, bei dem die thermische Spannung innerhalb einer implantierten Schicht im Siliciumsubstrat abgebaut werden sollen, werden präsentiert.

10 Literatur

1. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, *Gesetz für den Vorrang erneuerbarer Energien (EEG)*, 2000
2. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), *EEG – Das Erneuerbare Energien Gesetz: Die Erfolgsgeschichte nachhaltiger Politik für den Standort Deutschland*, 2007
3. Frondel, M., Ritter, N., and Schmidt, C. M., RWI : Positionen (#18), *Photovoltaik: Wo viel Licht ist, ist auch viel Schatten*, 2007
4. Lerchenmueller, H., Bett, A. W., Siefer, G., Dimroth, F., and Willeke, G. *FLATCON Konzentrator-PV-Technologie*, in Proceedings of the 20th Symposium Photovoltaische Solarenergie, 2005, Bad Staffelstein, Germany, p. 94-101
5. Lerchenmueller, H., Bett, A. W., Jaus, J., and Willeke, G. *Cost and Market Perspectives for FLATCON[®]-Systems*, in Proceedings of the 3rd International Conference on Solar Concentrators for the Generation of Electricity or Hydrogen, 2005, Scottsdale, Arizona, USA, p. NREL-CD 520-38172
6. Fraunhofer ISE, Pressemitteilung, 2009, *Weltrekord: 41,1% Wirkungsgrad für Mehrfachsolarzellen am Fraunhofer ISE*, available from: www.ise.fraunhofer.de
7. King, R. R., Law, D. C., Edmondson, K. M., Fetzer, C. M., Kinsey, G. S., Yoon, H., Sherif, R. A., and Karam, N. H., *40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells*, Appl. Phys. Lett., 2007, **90**: p. 183516
8. Bett, A. W., Baur, C., Beckert, R., Dimroth, F., Letay, G., Hein, M., Meusel, M., van Riesen, S., Schubert, U., Siefer, G., Sulima, O. V., and Tibbits, T. N. D. *Development of High-Efficiency Mechanically Stacked GaInP/GaInAs-GaSb Triple-Junction Concentrator Solar Cells*, in Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2001, Munich, Germany: WIP-Renewable Energies, Munich, Germany, p. 84-87
9. Shah, A. V., Bailat, J., Vallat-Sauvain, E., Vanecek, M., Meier, J., Fay, S., Feitknecht, L., Pola, I., Terrazzoni, V., and Ballif, C. *Microcrystalline and "Micromorph" Solar Cells and Modules: Status and Potential*, in Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE, 2005, p. 1353-1358
10. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., and Warta, W., *Solar Cell Efficiency Tables (Version 32)*, Prog. Photovolt.: Res. Appl., 2008, **16**: p. 435-440.
11. Dimroth, F., *High-Efficiency Solar Cells from III-V Compound Semiconductors*, Phys. Stat. Sol. C, 2006, **3**: p. 373-379
12. Geisz, J. F., Kurtz, S., Wanlass, M. W., Ward, J. S., Duda, A., Friedman, D. J., Olson, J. M., McMahon, W. E., Moriarty, T. E., and Kiehl, J. T., *High-Efficiency GaInP/GaAs/InGaAs Triple-Junction Solar Cells Grown Inverted with a Metamorphic Bottom Junction*, Appl. Phys. Lett., 2007, **91**(2): p. 023502
13. Shockley, W. and Queisser, H. J., *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*, J. Appl. Phys., 1961, **32**(3): p. 510-519
14. Létay, G., *Modellierung von III-V Solarzellen*, Dissertation, Universität Konstanz, Dissertation, 2003
15. Geisz, J. F., Friedman, D. J., Ward, J. S., Duda, A., Olavarria, W. J., Moriarty, T. E., Kiehl, J. T., Romero, M. J., Norman, A. G., and Jones, K. M., *40.8%*

- Efficient Inverted Triple-Junction Solar Cell with two Independently Metamorphic Junctions*, Appl. Phys. Lett., 2008, **93**: p. 123505
16. Yamaguchi, M., Nishimura, K. I., Sasaki, T., Suzuki, H., Arafune, K., Kojima, N., Ohsita, Y., Okada, Y., Yamamoto, A., Takamoto, T., and Araki, K., *Novel Materials for High-Efficiency III–V Multi-Junction Solar Cells*, Solar Energy, 2008, **82**: p. 173-180
 17. Létay, G. and Bett, A. W. *EtaOpt - A Program for Calculating Limiting Efficiency and Optimum Bandgap Structure for Multi-Bandgap Solar Cells and TPV Cells*, in Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2001, Munich, Germany, p. 178-181
 18. Esaki, L., *Discovery of the tunnel diode*, IEEE Trans. Electron. Dev., 1976, **ED-23**(7): p. 644-7
 19. Esaki, L., *New Phenomenon in Narrow Germanium p-n Junctions*, Phys. Rev., 1958, **109**(2): p. 603-604
 20. Fawer, M., *Nachhaltigkeitsstudie - Solarenergie 2007 : Der Höhenflug der Solarindustrie hält an*, 2007
 21. Levinshtein, M., Rumyantsev, S., and Shur, M., eds. *Si, Ge, C (Diamond), GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb. Handbook Series on Semiconductor Parameters. 1*, 1996, World Scientific Publishing
 22. Sakai, A. and Tatsumi, T., *Ge Growth on Si Using Atomic Hydrogen as a Surfactant*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**(1): p. 52-54
 23. Sakai, A., Tatsumi, T., and Aoyama, K., *Growth of Strain-Relaxed Ge Films on Si(001) Surfaces*, Appl. Phys. Lett., 1997, **71**(24): p. 3510-3512
 24. Yamaguchi, M., Nishioka, T., and Sugo, M., *Analysis of Strained-Layer Superlattice Effects on Dislocation Density Reduction in GaAs on Si Substrates*, Appl. Phys. Lett., 1989, **54**(1): p. 24-26
 25. Yamaguchi, M., Tachikawa, M., Itoh, Y., Sugo, M., and Kondo, S., *Thermal Annealing Effects of Defect Reduction in GaAs on Si Substrates*, J. Appl. Phys., 1990, **68**(9): p. 4518-4522
 26. Yamaguchi, M., Yamamoto, A., and Itoh, Y., *Effect of Dislocations on the Efficiency of Thin-Film GaAs Solar Cells on Si Substrates*, J. Appl. Phys., 1986, **59**(5): p. 1751-1753
 27. Yamaguchi, M., Yamamoto, A., Tachikawa, M., Itoh, Y., and Sugo, M., *Defect Reduction Effects in GaAs on Si Substrates by Thermal Annealing*, Appl. Phys. Lett., 1988, **53**(23): p. 2293-2295
 28. Geisz, J. F., Olson, J. M., Romero, M. J., Jiang, C. S., and Norman, A. G. *Lattice-Mismatched GaAsP Solar Cells Grown on Silicon by OMVPE*, in Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2006, Waikoloa, Hawaii, USA, p. 772-775
 29. Ringel, S. A., Andre, C. L., Fitzgerald, E. A., Pitera, A. J., and Wilt, D. M. *Multi-Junction III-V Photovoltaics on Lattice-Engineered Si Substrates*, in Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005, Orlando, Florida, USA, p. 567-70
 30. Copel, M., Reuter, M. C., Kaxiras, E., and Tromp, R. M., *Surfactants in Epitaxial Growth*, Phys. Rev. Lett., 1989, **63**(6): p. 632-635.
 31. LeGoues, F. K., Horn-Von Hoegen, M., Copel, M., and Tromp, R. M., *Strain-Relief Mechanism in Surfactant-Grown Epitaxial Germanium Films on Si(111)*, Phys. Rev. B, 1991, **44**(23): p. 12894-12902
 32. Wu, X. and Weatherly, G. C., *Cracking Phenomena in In_{0.25}Ga_{0.75}As Films on InP Substrates*, Acta Mater., 1999, **47**(12): p. 3383-3394

33. Yang, V. K., Groenert, M., Leitz, C. W., Pitera, A. J., Currie, M. T., and Fitzgerald, E. A., *Crack Formation in GaAs Heteroepitaxial Films on Si and SiGe Virtual Substrates*, J. Appl. Phys., 2003, **93**(7): p. 3859-3865
34. Gösele, U. and Tong, Q. Y., *Semiconductor Wafer Bonding*, Annu. Rev. Mat. Sci., 1998, **28**(1): p. 215-241
35. Bruel, M., *Silicon on Insulator Material Technology*, Electr. Lett., 1995, **31**(14): p. 1201-1202
36. Bruel, M., Aspar, B., Charlet, B., Maleville, C., Poumeyrol, T., Soubie, A., Auberton-Herve, A. J., Lamure, J. M., Barge, T., Metral, F., and Trucchi, S. "Smart Cut": A Promising new SOI Material Technology, in Proceedings of IEEE International SOI Conference 1995, Tucson, Arizona, USA, p. 178-179
37. Griggs, M. J., Law, D. C., King, R. R., Ackerman, A. C., Zahler, J. M., and Atwater, H. A. *Design Approaches and Materials Processes for Ultrahigh Efficiency Lattice Mismatched Multi-junction Solar Cells*, in Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2006, Waikoloa, Hawaii, USA, p. 857-860
38. Schöne, J., Dimroth, F., Bett, A. W., Tauzin, A., Jaussaud, C., and Roussin, J. C. *III-V Solar Cell Growth on Wafer-Bonded GaAs/Si-Substrates*, in Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2006, Waikoloa, Hawaii, USA, p. 776-779
39. Tanabe, K., Fontcuberta i Morral, A., Atwater, H. A., Aiken, D. J., and Wanlass, M. W., *Direct-Bonded GaAs/InGaAs Tandem Solar Cell*, Appl. Phys. Lett., 2006, **89**(10): p. 102106
40. Terreault, B., *Hydrogen Blistering of Silicon: Progress in Fundamental Understanding*, Phys. Stat. Sol. (a), 2007, **204**(7): p. 2129-2184
41. van der Merwe, J. H., *Crystal Interfaces. Part II. Finite Overgrowths*, J. Appl. Phys., 1963, **34**(1): p. 123-127
42. van der Merwe, J. H., *Crystal Interfaces. Part I. Semi-Infinite Crystals*, J. Appl. Phys., 1963, **34**(1): p. 117-122
43. People, R. and Bean, J. C., *Calculation of Critical Layer Thickness Versus Lattice Mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si Strained-Layer Heterostructures*, Appl. Phys. Lett., 1985, **47**(3): p. 322-324
44. Matthews, J. W. and Blakeslee, A. E., *Defects in Epitaxial Multilayers: I. Misfit Dislocations*, J. Cryst. Growth, 1974, **27**: p. 118 - 125
45. Matthews, J. W. and Blakeslee, A. E., *Defects in Epitaxial Multilayers: II. Dislocation Pileups, Threading Dislocations, Slip Lines and Cracks*, J. Cryst. Growth, 1975, **29**(3): p. 273-280
46. Matthews, J. W. and Blakeslee, A. E., *Defects in epitaxial multilayers: III. Preparation of Almost Perfect Multilayers*, J. Cryst. Growth, 1976, **32**(2): p. 265-273
47. Hirth, J. P. and Lothe, J., *Theory of Dislocations*, 1982, New York: John Wiley and Sons, Inc
48. Haasen, P., *On the Plasticity of Germanium and Indium Antimonide*, Acta Metall., 1957, **5**: p. 598–599
49. Frank, F. C. and van der Merwe, J. H., *One-Dimensional Dislocations. III. Influence of the Second Harmonic Term in the Potential Representation, on the Properties of the Model*, Proc. Roy. Soc. A, 1949, **198**(1053): p. 125-134
50. Frank, F. C. and van der Merwe, J. H., *One-Dimensional Dislocations. II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth*, Proc. Roy. Soc. A, 1949, **198**(1053): p. 216-225

51. Frank, F. C. and van der Merwe, J. H., *One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory*, Proc. Roy. Soc. A, 1949, **198**(1053): p. 205-216
52. Fitzgerald, E. A., *Dislocations in Strained-Layer Epitaxy: Theory, Experiment, and Applications*, Mat. Sci. Reports, 1991, **7**: p. 87-142
53. Beanland, R., Dunstan, D. J., and Goodhew, P. J., *Plastic Relaxation and Relaxed Buffer Layers for Semiconductor Epitaxy*, Adv. Phys., 1996, **45**(2): p. 87 - 146
54. Hagen, W. and Strunk, H., *A New Type of Source Generating Misfit Dislocations*, Appl. Phys. B, 1978, **17**(1): p. 85-87
55. Ponce, F. A., Cherns, D., Young, W. T., and Steeds, J. W., *Characterization of Dislocations in GaN by Transmission Electron Diffraction and Microscopy Techniques*, Appl. Phys. Lett., 1996, **69**(6): p. 770-772
56. Matthews, J. W., Mader, S., and Light, T. B., *Accommodation of Misfit Across the Interface Between Crystals of Semiconducting Elements or Compounds*, J. Appl. Phys., 1970, **41**(9): p. 3800-3804
57. Perovic, D. D. and Houghton, D. C., *The Introduction of Dislocation in Low Misfit Epitaxial Systems*, Inst. Phys. Conf. Ser., 1995, **146**: p. 117-134
58. Eaglesham, D. J., Kvam, E. P., Maher, D. M., Humphreys, C. J., and Bean, J. C., *Dislocation Nucleation Near the Critical Thickness in GeSi/Si Strained Layers*, Phil. Mag. A, 1989, **59**(5): p. 1059 - 1073
59. Eaglesham, D. J., Maher, D. M., Kvam, E. P., Bean, J. C., and Humphreys, C. J., *New Source of Dislocations in Ge_xSi_{1-x}/Si(100) Strained Epitaxial Layers*, Phys. Rev. Lett., 1989, **62**(2): p. 187
60. Matthews, J. W., Blakeslee, A. E., and Mader, S., *Use of Misfit Strain to Remove Dislocations from Epitaxial Thin films*, Thin Solid Films, 1976, **33**(2): p. 253-266
61. AXT, Inc., *Product Specifications*, 2008, available from: <http://www.axt.com>.
62. Dunstan, D. J., *Strain and Strain Relaxation in Semiconductors*, J. Mat. Sci., 1997, **8**(6): p. 337-375
63. Nabarro, F. R. N., *Theoretical and Experimental Estimates of the Peierls Stress*, Phil. Mag. A, 1997, **75**(3): p. 703-711
64. Dong, L., Schnitker, J., Smith, R. W., and Srolovitz, D. J., *Stress Relaxation and Misfit Dislocation Nucleation in the Growth of Misfitting Films: A Molecular Dynamics Simulation Study*, J. Appl. Phys., 1998, **83**(1): p. 217-227
65. Perovic, D. D., Weatherly, G. C., Baribeau, J. M., and Houghton, D. C., *Heterogeneous Nucleation Sources in Molecular Beam Epitaxy-Grown Ge_xSi_{1-x}/Si Strained Layer Superlattices*, Thin Solid Films, 1989, **183**(1-2): p. 141-156
66. Frank, F. C. and Read, W. T., *Multiplication Processes for Slow Moving Dislocations*, Physical Review, 1950, **79**(4): p. 722-723
67. Frank, F. C. and Read, W. T., in *Symposium on Plastic Deformation of Crystalline Solids*, 1950, p. 44
68. LeGoues, F. K., Meyerson, B. S., Morar, J. F., and Kirchner, P. D., *Mechanism and Conditions for Anomalous Strain Relaxation in Graded Thin Films and Superlattices*, J. Appl. Phys., 1992, **71**(9): p. 4230-4243
69. Lefebvre, A., Herbeaux, C., Bouillet, C., and Dipersio, J., *A New Type of Misfit Dislocation Multiplication Process in In_xGa_{1-x}As/GaAs Strained-Layer Superlattices*, Phil. Mag. Lett., 1991, **63**(1): p. 23-29
70. Maree, P. M. J., Barbour, J. C., van der Veen, J. F., Kavanagh, K. L., Bulle-Lieuwma, C. W. T., and Vieggers, M. P. A., *Generation of Misfit Dislocations in Semiconductors*, J. Appl. Phys., 1987, **62**(11): p. 4413- 4420

71. Petruzzello, J. and Leys, M. R., *Effect of the Sign of Misfit Strain on the Dislocation Structure at Interfaces of Heteroepitaxial GaAs_xP_{1-x} films*, Appl. Phys. Lett., 1988, **53**(24): p. 2414-2416
72. Lagerlöf, K. P. D., Castaing, J., Pirouz, P., and Heuer, A. H., *Nucleation and Growth of Deformation Twins: A Perspective Based on the Double-Cross-Slip Mechanism of Deformation Twinning*, Phil. Mag. A, 2002, **82**(15): p. 2841 - 2854
73. Colombo, D., Grilli, E., Guzzi, M., Sanguinetti, S., Marchionna, S., Bonfanti, M., Fedorov, A., von Kanel, H., Isella, G., and Muller, E., *Analysis of Strain Relaxation by Microcracks in Epitaxial GaAs Grown on Ge/Si Substrates*, J. Appl. Phys., 2007, **101**(10): p. 103519
74. Matthews, J. W. and Klokholm, E., *Fracture of Brittle Epitaxial Films Under the Influence of Misfit Stress*, Mat. Res. Bull., 1972, **7**(3): p. 213-222.
75. Murray, R. T., Kiely, C. J., and Hopkinson, M., *Crack Formation in III-V Epilayers Grown Under Tensile Strain on InP(001) Substrates*, Phil. Mag. A, 1996, **74**(2): p. 383 - 393
76. Murray, R. T., Kiely, C. J., and Hopkinson, M., *General Characteristics of Crack Arrays in Epilayers Grown Under Tensile Strain*, Semicond. Sci. Technol., 2000, **15**(4): p. 325-330
77. Kelly, A., *Strong Solids*, 1966, Oxford: Clarendon
78. Orowan, E., *Fracture and Strength of Solids*, Rep. Prog. Phys., 1949, **12**(1): p. 185-232
79. Hutchinson, J. W. and Suo, Z., *Mixed Mode Cracking in Layered Materials*, Adv. Appl. Mech., 1992, **29**: p. 63-191
80. Beuth, J. L., *Cracking of Thin Bonded Films in Residual Tension*, Int. J Solids Struct., 1992, **29**: p. 1657-1675
81. Cottrell, A. H., *Theory of Brittle Fracture in Steel and Similar Metals*, Trans. Met. Soc. AIME, 1958, **212**: p. 192-203
82. Dunstan, D. J., Kidd, P., Fewster, P. F., Andrew, N. L., Grey, R., David, J. P. R., Gonzalez, L., Gonzalez, Y., Sacedon, A., and Gonzalez-Sanz, F., *Plastic Relaxation of Metamorphic Single Layer and Multilayer InGaAs/GaAs Structures*, Appl. Phys. Lett., 1994, **65**(7): p. 839-841
83. Dunstan, D. J., Kidd, P., Howard, L. K., and Dixon, R. H., *Plastic Relaxation of InGaAs Grown on GaAs*, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**(26): p. 3390-3392
84. Binning, G., Rohrer, H., Gerber, C., and Weibel, E., *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett., 1982, **49**: p. 57-61
85. Guter, W., *Tunneldioden und deren Bandstruktur in III-V Mehrfachsolarzellen*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Diplomarbeit, 2005
86. Düsterhöft, H. and Riedel, M., *Einführung in die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)*, 2001: Teubner Studienbücher
87. Wolff, T., *Herstellung und Untersuchung von GaAs-AlGaAs-Schichten für Solarzellen*, Albert-Ludwigs-Universität, Diplomarbeit, 1987
88. Dimroth, F., *Metallorganische Gasphasenepitaxie zur Herstellung von Hoch-effizienten Solarzellen aus III-V Halbleitern*, Universität Konstanz, Dissertation, 2000
89. Bauer, G. and Richter, W., *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, 1996, Berlin, Germany: Springer Verlag, 429
90. Fewster, P. F. and Curling, C. J., *Composition and lattice-mismatch measurement of thin semiconductor layers by X-ray diffraction*, J. Appl. Phys., 1987, **62**(10): p. 4154- 4158

91. Vaughan, J. M., *The Fabry–Perot Interferometer: History, Theory, Practice, and Applications*, 1989: Adam Hilger, Bristol, England
92. Reimer, L., *Transmission Electron Microscopy*, 1997: Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
93. Hýtch, M. J., Snoeck, E., and Kilaas, R., *Quantitative Measurement of Displacement and Strain Fields from HREM Micrographs*, *Ultramicroscopy*, 1998, **74**: p. 131-146
94. Yamaguchi, M. and Amano, C., *Efficiency Calculations of Thin-Film GaAs Solar Cells on Si Substrates*, *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**: p. 3601-3606
95. Fritz, I. J., Gourley, P. L., Dawson, L. R., and Schirber, L. E., *Electrical and Optical Studies of Dislocation Filtering in InGaAs/GaAs Strained-Layer Superlattices*, *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**: p. 1098-1100
96. Krishnamoorthy, V., Lin, Y. W., and Park, R. M., *Application of "Critical Compositional Difference" Concept to the Growth of Low Dislocation Density ($<10^4/\text{cm}^2$) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x \leq 0.5$) on GaAs*, *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(5): p. 1752
97. Bett, A. W., Baur, C., Dimroth, F., and Schöne, J., *Metamorphic GaInP-GaInAs Layers for Photovoltaic Applications*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2005, **836**: p. 223-233
98. Schöne, J., *GaInP/GaInAs/Ge-Heterostrukturen für Tripelsolarzellen, Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Diplomarbeit, 2005
99. Fitzgerald, E. A., Xie, Y. H., Green, M. L., Brasen, D., Kortan, A. R., Michel, J., Mii, Y. J., and Weir, B. E., *Totally Relaxed $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ Layers with Low Threading Dislocation Densities Grown on Si Substrates*, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(7): p. 811-813
100. Schöne, J., Spiecker, E., Dimroth, F., Bett, A. W., and Jäger, W., *Misfit Dislocation Blocking by Dilute Nitride Intermediate Layers*, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**: p. 081905
101. Momose, K., Yonezu, H., Fujimoto, Y., Ojima, K., Furukawa, Y., Utsumi, A., and Aiki, K., *Hardening Effect of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ Alloys by Adding Nitrogen Atoms*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**: p. 7301-7306
102. Beaudry, J.-N., Masut, R. A., Desjardins, P., Wei, P., Chicoine, M., Bentoumi, G., Leonelli, R., Schiettekatte, F., and Guillon, S., *Organometallic Vapor Phase Epitaxy of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ Alloy Layers on GaAs(001): Nitrogen Incorporation and Lattice Parameter Variation*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2004, **22**(3): p. 771-775
103. Neugebauer, J. and Van de Walle, C. G., *Electronic Structure and Phase Stability of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ Alloys*, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**(16): p. 10568
104. Li, W., Pessa, M., and Likonen, J., *Lattice Parameter in GaNAs Epilayers on GaAs: Deviation from Vegard's Law*, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(19): p. 2864-2866
105. Agert, C., *MOVPE of GaSb-Based Materials and Solar Cell Structures*, Philipps Universität Marburg, Dissertation, 2001
106. Vurgaftman, I., Meyer, J. R., and Ram-Mohan, L. R., *Band Parameters for III-V Compound Semiconductors and their Alloys*, *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(11): p. 5815-5875
107. Sudersena Rao, T., Nozawa, K., and Horikoshi, Y., *Migration Enhanced Epitaxy Growth of GaAs on Si with $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Si}_2)_x\text{GaAs}$ Strained Layer Superlattice Buffer Layers*, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(2): p. 154-156
108. Hirsch, P. B., *Mosaic Structure*, in *Prog. Met. Phys.*, 1956, Elsevier Science, p. 236-339

109. Kurtz, A. D., Kulin, S. A., and Averbach, B. L., *Effect of Dislocations on the Minority Carrier Lifetime in Semiconductors*, Phys. Rev., 1956, **101**(4): p. 1285
110. Sekiguchi, T., Shen, B., Watanabe, T., and Sumino, K., *EBIC Study on the Electrical Activity of Stacking Faults in Silicon*, Mat. Sci. Eng. B, 1996, **42**(1-3): p. 235-239
111. Usami, A., Okura, K., and Maki, T., *Effect of Swirls and Stacking Faults on the Minority Carrier Lifetime in Silicon MOS Capacitors*, J. Phys. D: Appl. Phys., 1977, **10**(5): p. L63
112. Currie, M. T., Samavedam, S. B., Langdo, T. A., Leitz, C. W., and Fitzgerald, E. A., *Controlling Threading Dislocation Densities in Ge on Si Using Graded SiGe Layers and Chemical-Mechanical Polishing*, Appl. Phys. Lett., 1998, **72**(14): p. 1718-1720
113. Kane, E. O., *Theory of Tunneling*, J. Appl. Phys., 1961, **32**(1): p. 83-91
114. Wolff, T., *Herstellung und Untersuchung von GaAs/AlGaAs-Schichten für Solarzellen*, Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Fakultät für Physik, Diplomarbeit, 1987
115. Beuth, J. L., *Fracture Analyses of Thin Films, Interfaces, and Joints*, Harvard University, Ph. D. Thesis, 1992
116. Luysberg, M., Kirch, D., Trinkaus, H., Holländer, B., Lenk, S., Mantl, S., Herzog, H.-J., and Hackbarth, T., *Effect of Helium Ion Implantation and Annealing on the Relaxation Behavior of Pseudomorphic Si_{1-x}Ge_x Buffer Layers on Si (100) Substrates*, J. Appl. Phys., 2002, **92**(8): p. 4290-4295
117. Trinkaus, H., Hollander, B., Rongen, S., Mantl, S., Herzog, H. J., Kuchenbecker, J., and Hackbarth, T., *Strain Relaxation Mechanism for Hydrogen-Implanted Si_{1-x}Ge_x/Si(100) Heterostructures*, Appl. Phys. Lett., 2000, **76**(24): p. 3552-3554
118. Ziegler, J. F., *SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter*, 2006, available from: www.srim.org

11 Veröffentlichungen

Vorträge:

J. Schöne, F. Dimroth, I. Druschke, A.W. Bett, E. Spiecker, W. Jäger, *Charakterisierung metamorpher GaInAs- und GaInP-Puffer-schichten auf GaAs und Ge mittels TEM und HRXRD*, 19. Workshop des DGKK-Arbeitskreises "Epitaxie von III/V Halbleitern" (Freiburg i. Br., 2004) – Vortrag

J. Schöne, E. Spiecker, W. Jäger, F. Dimroth, A. W. Bett, *TEM und HRXRD an GaInP/GaInAs/Ge-Tripelsolarzellen*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Berlin, 2005) – Postervortrag

J. Schöne, F. Dimroth, A.W. Bett, P. Szczeszek, A. Amariei, E.K. Polychroniadis, *Phasenseparation in den III-V Verbindungshalbleitern GaInAs und GaInAsSb*, 20. Workshop des DGKK-Arbeitskreises "Epitaxie von III/V Halbleitern" (Duisburg, 2005) – Vortrag

J. Schöne, F. Dimroth, A.W. Bett, E. Spiecker, W. Jäger, *High efficient triple junction solar cells from III-V-materials: Study and optimization of growth concepts by TEM, HRXRD and AFM*, Seminar des Instituts für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (Sehrendorf, 2005) – Vortrag

J. Schöne, E. Spiecker, W. Jäger, F. Dimroth and A.W. Bett, *TEM and HRXRD Analyses of Strain Relaxation in Step-Graded InGaAs Buffer-Layers for High-Efficiency Solar Cells*, 16th International Microscopy Congress (Sapporo, Japan, 2006) – Postervortrag

J. Schöne, F. Dimroth, A.W. Bett, A. Tauzin, C. Jaussaud, J.-C. Roussin, *III-V Solar Cell Growth on Wafer-Bonded GaAs/Si-Substrates*, IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Waikoloa, Hawaii, 2006) – Vortrag

J. Schöne, E. Spiecker, W. Jäger, F. Dimroth, A. W. Bett, *Comparative TEM and HRXRD Analyses of Strain Relaxation in Step-Graded GaInAs Buffer-Layers for High-Efficiency Solar Cells*, Microscopy and Microanalysis 2006 Meeting (Chicago, Illinois, USA, 2006) – Postervortrag

J. Schöne, E. Spiecker, W. Jäger, F. Dimroth, A.W. Bett, *Comparative TEM and HRXRD Analyses of Strain Relaxation in Step-Graded InGaAs Buffer-Layers for High-Efficiency Solar Cells*, Extended Defects in Semiconductors (Halle/Saale, 2006) – Postervortrag

Kapitel 11: Veröffentlichungen

J. Schöne, E. Spiecker, F. Dimroth, W. Jäger, A. W. Bett, *Dislocation Blocking in Dilute Nitride Step-Graded Buffer Structures*, 33rd Microscopy Conference of the DGE (Saarbrücken, 2007) – Vortrag

J. Schöne, E. Spiecker, W. Jäger, F. Dimroth, A. W. Bett, *Strain and Defect Engineering with Diluted Nitride Semiconductors*, 14th European Microscopy Congress (Aachen, 2008) – Postervortrag

J. Schöne, E. Spiecker, F. Dimroth, A. W. Bett, W. Jäger, *Strain and Defect Engineering by Diluted Nitrides*, Extended Defects in Semiconductors (Poitiers, France, 2008) – Postervortrag

J. Schöne, G. Peharz, R. Hoheisel, G. Siefer, W. Guter, F. Dimroth, A. W. Bett, *Impact of thermal cycles on the material quality of metamorphic III-V solar cell structures*, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (Valencia, Spain, 2008) – Vortrag

Veröffentlichungen

J. Schöne, *GaN_{0.9}P_{0.1}/GaInAs/Ge-Heterostrukturen für Tripelsolarzellen*, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, (2005)

A. W. Bett, C. Baur, F. Dimroth, and J. Schöne, *Metamorphic GaInP-GaInAs Layers for Photovoltaic Applications*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **836**, (2005),: p. 223-233

E. Spiecker, J. Schöne, S. Rajagopalan and W. Jäger, *Novel TEM Method for Large-Area Analysis of Misfit-Dislocation Networks in Semiconductor Heterostructures*, Springer Proc. in Physics, **107**, (2005), p. 117-130

P. Szczeszek, A. Amariei, J. Schöne, G. Zoulis, N. Vouroutzis, E. K. Polychroniadis and D. Stró, *Transmission Electron Microscopy Analysis of Phase Separation in GaInAsSb Films Grown on GaSb Substrate*, J. Microscopy, **224**, (2006), p. 121–124

J. Schöne, F. Dimroth, A. W. Bett, A. Tauzin, C. Jaussaud, and J. C. Roussin, *III-V Solar Cell Growth on Wafer-Bonded GaAs/Si-Substrates*, in Proc. of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Waikoloa, Hawaii, USA, 2006), p. 776-779

J. Schöne, E. Spiecker, W. Jäger, F. Dimroth, A. W. Bett, *TEM and HRXRD Analyses of Strain Relaxation in Step-Graded InGaAs Buffer Layers for High-Efficiency Solar Cells*, in Proc. of 16th International Microscopy Conference (Sapporo, Japan, 2006), p. 1477

E. Welsler, F. Dimroth, A. Ohm, W. Guter, G. Siefer, S. Philipps, J. Schöne, E. K. Polychroniadis, S. Konidakis, and A. W. Bett, *Lattice-Matched GaInAsSb on GaSb for TPV Cells*, in AIP Conf. Proc. of 7th World Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity, **890**, (2007), p. 107

W. Guter, F. Dimroth, J. Schöne, S. P. Philipps, A. W. Bett, *Investigation and Development of III-V Triple-Junction Solar Cells*, in Proc. of 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (Milan, Italy, 2007), p. 122-125

F. Dimroth, R. Hoheisel, W. Guter, J. Schöne, G. Siefer, E. Welsler, D. Stetter, A. W. Bett, *Development of Metamorphic Triple-Junction Solar Cells for Low Temperature, Low Intensity Operation in Space*, in Proc. of 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (San Diego, California, USA, 2008)

J. Schöne, E. Spiecker, F. Dimroth, A. W. Bett and W. Jäger, *TEM Study of Strain and Defect Engineering With Diluted Nitride Semiconductors*, 14th European Microscopy Congress, Volume **2**: Materials Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2008), p. 669-670

J. Schöne, G. Peharz, R. Hoheisel, G. Siefer, W. Guter, F. Dimroth, A. W. Bett, *Impact of Thermal Cycles on the Material Quality of Metamorphic III-V Solar Cell Structures*, in Proc. of 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (Valencia, Spain, 2008), p. 118-122

J. Schöne, E. Spiecker, F. Dimroth, A. W. Bett, and W. Jäger, *Misfit Dislocation Blocking by Dilute Nitride Intermediate Layers*, Appl. Phys. Lett., **92**, (2008), p. 081905

A. W. Bett, F. Dimroth, W. Guter, J. Jaus, M. Steiner, P. Nitz, E. Oliva, G. Peharz, S. P. Philipps, J. Schöne, T. Schult, G. Siefer, E. Welsler, *Raising the Efficiency of FLATCON® Modules*, 5th International Conference on Solar Concentrators for the Generation of Electricity, (Palm Desert, California, USA, 2008), to be published

A. W. Bett, F. Dimroth, W. Guter, R. Hoheisel, E. Oliva, S. Philipps, J. Schöne, G. Siefer, M. Steiner, A. Wekkeli, E. Welsler, M. Meusel, W. Köstler, G. Strobl, *Highest Efficiency Multi-Junction Solar Cell for Terrestrial and Space Applications*, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Hamburg, 2009), to be published

F. Dimroth, W. Guter, J. Schöne, E. Welsler, M. Steiner, E. Oliva, A. Wekkeli, G. Siefer, S. Philipps, A. W. Bett, *Metamorphic GaInP/GaInAs/Ge Triple-Junction Solar Cells with > 41 %*

Kapitel 11: Veröffentlichungen

Efficiency, 34rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference (Philadelphia, Pennsylvania, USA, 2009), to be published

E. Welser, W. Guter, J. Schöne, S. Philipps, E. Oliva, A. Wekkeli, G. Siefer, F. Dimroth, A. W. Bett, *High Efficiency Multi-Junction Solar Cells: Concepts and Realization*, EMRS Spring Meeting (Straßbourg, France, 2009), to be published

Patente

Patent EP2031641 (A1), *Semiconductor Element and its Use*, J. Schöne, F. Dimroth, 2009

Patent EP2012367 (A1), *Multi Solar Cell*, F. Dimroth, J. Schöne, 2009

Patentanmeldung 09F50173-ISE, *Tunneldioden aus spannungskompensierten Verbindungshalbleiterschichten*, W. Guter, J. Schöne, F. Dimroth, submitted, Patentantrag eingereicht 2009

12 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung</u>
$A_g(\mathbf{r})$	Amplitude bei der geometrischen Phasenanalyse
AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
AIAs	Aluminiumarsenid
AlGaAs(C)	kohlenstoffdotierte AlGaAs-Tunneldiodenschicht
AlGaInAs	Aluminiumgalliumindiumarsenid
AlGaInAs(C)	kohlenstoffdotierte AlGaInAs-Tunneldiodenschicht
AlGaInP	Aluminiumgalliumindiumphosphid
AlInAs	Aluminiumindiumarsenid
AlInP	Aluminiumindiumphosphid
AIP	Aluminiumphosphid
AM1.5d	Air Mass 1.5 direct (direktes terrestrisches Sonnenspektrum)
AM1.5g	Air Mass 1.5 global (globales terrestrisches Sonnenspektrum)
AOD	Aerosol Optical Depth (optische Dichte des Aerosols in der Atmosphäre)
AsH ₃	Arsin
BSF	Back Surface Field (Rückseitenpassivierung, elektrischer Spiegel)
b	Burgersvektor einer Versetzung
b_F	Stufenkomponente des Burgersvektors
b_s	Schraubenkomponente des Burgersvektors
b_v	Verkipplungskomponente des Burgersvektors
CBr ₄	Kohlenstofftetrabromid
CEA	Commissariat à l'énergie atomique (französisches Zentrum für Atomenergie)
CMP	Chemical Mechanical Polishing (chemisch-mechanisches Schleifen)
CPV	Concentrator Photovoltaics (Konzentrator-Photovoltaik)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Chemische Gasphasenepitaxie)
DETe	Diethyltellur
DH	Doppelheterostruktur
DMHy	Dimethylhydrazin
DMZn	Dimethylzink
ECV	Elektrochemische Kapazitäts-Spannungs Messung
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EEX	European Energy Exchange (Leipziger Strombörse)
e(r)	Verzerrungsmatrix bei der geometrischen Phasenanalyse
FFT	Fast Fourier Transformation (schnelle Fouriertransformation)
F_{gleit}	Vektor der Gleitkraft auf das Fadensegment einer Versetzung
FLATCON®	Fresnel-Lens All-Glass Tandem Cell Concentrator
Fraunhofer ISE	Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme
F_{rück}	Vektor der rücktreibenden Kraft auf das Fadensegment einer Versetzung
FSF	Front Surface Field (Vorderseitenpassivierung, Fensterschicht)

Kapitel 12: Abkürzungsverzeichnis

GaAs	Galliumarsenid
GaInAs	Galliumindiumarsenid
GaInP	Galliumindiumphosphid
GaN	Galliumnitrid
GaNAs	Galliumnitridarsenid
GaP	Galliumphosphid
GaPAs	Galliumphosphidarsenid
Ge	Germanium
\mathbf{G}_{hkl}	reziproker Gittervektor
$H_g(\mathbf{r})$	Fourierkomponenten bei der geometrischen Phasenanalyse
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscope (hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop)
HRXRD	High Resolution X-ray Diffraction (hochauflösende Röntgenbeugung)
H ₂	Wasserstoff
III-V Halbleiter	Verbindungshalbleiter aus Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe
II-VI Halbleiter	Verbindungshalbleiter aus Elementen der zweiten und sechsten Hauptgruppe
InP	Indiumphosphid
I-U-Kennlinie	Strom-Spannungs-Kennlinie
IV-IV Halbleiter	Verbindungshalbleiter aus Elementen der vierten Hauptgruppe
kfz	kubisch-flächenzentriert
LED	Light Emitting Diode (Leuchtdiode)
LPE	Liquid Phase Epitaxy (Flüssigphasenepitaxie)
MBE	Molecular Beam Epitaxy (Molekularstrahlepitaxie)
MOVPE	Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (Metallorganische Gasphasenepitaxie)
N ₂	Stickstoff
n	Normale eines Grenzflächendefekts
n ⁺⁺ -AlGaInAs	bis zur Entartung n-dotiertes AlGaInAs
OPL	Optische Photolumineszenz
$P_g(\mathbf{r})$	Phase bei der geometrischen Phasenanalyse
PH ₃	Phosphin
PVD	Physical Vapor Deposition (Physikalische Gasphasenepitaxie)
p ⁺⁺ -GaInAs	bis zur Entartung p-dotiertes GaInAs
REM	Rasterelektronenmikroskop
R(r)	Verschiebungsvektor eines Grenzflächendefekts
RSM	Reciprocal Space Map (reziproke Raumkarte/Gitterkarte)
RTA	Rapid Thermal Annealing (thermisches Ausheilverfahren)
r	Ort bei der geometrischen Phasenanalyse
SatPos	Satellitenposition im MOVPE-Reaktor
Si	Silicium
SiC	Siliciumcarbid
SiGe	Silicium-Germanium
SiH ₃	Silan
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie
Si ₃ N ₄	Siliciumnitrid

Kapitel 12: Abkürzungsverzeichnis

SiO ₂	Siliciumdioxid
SLS	Strained Layer Superlattice (verspanntes Übergitter)
SOI	Silicon on Insulator (Waferbonding-Prozess für Silicium auf Isolator)
SRIM	The Stopping and Range of Ions in Matter (Programm zur Ermittlung der Implantationstiefe von Ionen in Halbleitern)
S1 bis S9	individuelle Pufferschichten
TBAAs	Tertiärbutylarsen
TCA	Thermal Cycle Annealing (zyklisches thermisches Ausheilverfahren)
TEM	Transmission Electron Microscope (Transmissionselektronenmikroskop)
TMAI	Trimethylaluminium
TMGa	Trimethylgallium
TMIIn	Trimethylindium
TMSb	Trimethylantimon
u	Linienvektor einer Versetzung
u(r)	Verschiebungsfeld bei der geometrischen Phasenanalyse
v	Rotationsvektor eines Grenzflächendefekts
XRD	X-ray Diffraction (Röntgenbeugung)

Nomenklatur

<u>Symbol</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bedeutung</u>
A	[m ²]	Fläche
<i>a</i> _{Schicht/Substrat}	[m] oder [Å]	Gitterkonstante der Schicht oder des Substrats
α	[°C ⁻¹]	thermischer Ausdehnungskoeffizient
α_c	[1]	Faktor bei der Berechnung der kritischen Schichtdicke für Versetzungsbildung nach Matthews
α_D	[Pa]	Dundursparameter
<i>b</i>	[m] oder [Å]	Länge des Burgersvektors einer Versetzung
β_D	[Pa]	Dundursparameter
β_m	[arcs]	gemessene Halbwertsbreite eines Röntgenpeaks
C	[1]	Lichtkonzentration
<i>c</i> ₁₁	[1]	elastischen Konstante
<i>c</i> ₁₂	[1]	elastischen Konstante
χ	[%]	durch Fehlanpassungsversetzungen bereits relaxierter Anteil der Schichtspannung
D	[cm ⁻²]	Versetzungsdichte
<i>d</i>	[m]	Schichtdicke
<i>d</i> _{<i>i</i>}	[m]	individuelle Schichtdicke der <i>i</i> -ten Schicht
$\Delta_{Krümm}$	[m ⁻¹]	Krümmungsunterschied
ΔT	[K]	Temperaturdifferenz
Δx	[m]	Abstandsänderung
ε	[%]	lineare Schichtverzerrung
<i>E</i>	[Pa]	biaxialer Elastizitätsmodul
\bar{E}_{eben}	[Pa]	ebener (<i>plane strain</i>) Elastizitätsmodul

Kapitel 12: Abkürzungsverzeichnis

E_g	[eV]	Bandlückenenergie
$E_{R,Schicht}$	[J]	freiwerdende Energie pro Einheitsfläche bei der Rissausbreitung
ε_{av}	[%]	mittlere Verzerrung
$\varepsilon(d)$	[%]	<i>Restverzerrung</i>
ε_i	[%]	individuelle Schichtverzerrung der i-ten Schicht
ε_0	[%]	Ausgangsverzerrung
η	[%]	Wirkungsgrad
η_{max}	[%]	maximaler Wirkungsgrad
FF	[%]	Füllfaktor
$FWHM$	[arcs]	Full Width Half Maximum (Halbwertsbreite)
f	[%]	Gitterfehlpassung
$f_{c,ausreichend,Matthews}$	[m]	kritische Gitterfehlpassung als ausreichende Bedingung für Rissbildung nach Matthews
G	[Pa]	Schermodul
$g(\alpha_D, \beta_D)$	[1]	Funktion der beiden Dundursparameter
Γ	[J]	Energie der Rissoberfläche
$h_{c,Matthews}$	[m]	kritische Schichtdicke für Versetzungsbildung nach Matthews und Blakeslee
I_{SC}	[A]	Kurzschlussstrom
J_{peak}	[A/m ²]	Tunnelstromdichte
k	[m]	Verzerrungs-Schichtdicke Produkt bzw. Integral
k_{Ver}	[1]	Verteilungskoeffizient der Elementeinbaukurve
λ	[°]	Winkel zwischen Burgersvektor und Grenzflächen-normale
$\lambda_{Cu,K\alpha}$	[m] oder [Å]	Wellenlänge der Röntgenstrahlen ($\lambda_{Cu,K\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$)
λ_{Laser}	[m]	Wellenlänge des Lasers bei EpiCurve ($\lambda_{Laser} = 635 \text{ nm}$)
ν	[1]	Poissonzahl
ω	[°]	Einstrahlwinkel bei einer Röntgenmessung
P_{Licht}	[W]	eingestrahlte Leistung
R	[%]	Relaxationsgrad
R_{max}	[m]	maximale Rauigkeit
RMS	[m]	Root Mean Square Roughness (mittlere quadratische Rauigkeit)
σ	[Pa]	thermische Spannung
T	[K] und [°C]	Temperatur
T_W	[K] und [°C]	Wachstumstemperatur
$t_{c,Beuth}$	[m]	kritische Schichtdicke für Rissbildung nach Beuth
$t_{cr,rel}$	[m]	kritische Relaxationsschichtdicke
$t_{c,Murray}$	[m]	kritische Schichtdicke für Rissbildung nach Murray
$t_{c,notwendig,Matthews}$	[m]	kritische Schichtdicke für Rissbildung nach Matthews bei Erfüllung einer notwendigen Bedingung
$t_{c,Yang}$	[m]	kritische Schichtdicke für Rissbildung nach Yang
t_S	[m]	Dicke der individuellen Pufferschichten S1 bis S9
$t_{\text{ÜS}}$	[m]	Dicke der „übergeschossenen“ Schicht
Θ_V	[°]	Winkel zwischen Burgersvektor und Versetzungslinie

Kapitel 12: Abkürzungsverzeichnis

θ	[°]	Winkel zwischen einfallendem und reflektiert em Röntgenstrahl
θ	[°]	Rotationswinkel eines Grenzflächendefekts
U_{OC}	[V]	Leerlaufspannung
Q_x	[m ⁻¹]	reziproke Gittereinheit parallel zur Oberfläche
Q_y	[m ⁻¹]	reziproke Gittereinheit senkrecht zur Oberfläche
$X_{Element}$	[%]	individuelle Elementkonzentration eines Verbindungs halbleiters
$Y_{Element}$	[%]	individuelle Elementkonzentration eines Verbindungs halbleiters
Z	[1]	Faktor bei der Berechnung der kritischen Schichtdicke für Rissbildung nach Yang

13 Danksagung

Mein Dank gilt...

...der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Promotionsstipendiatenprogramms und ganz besonders für die ideelle Förderung.

...Prof. Wolfgang Jäger für die Betreuung der Arbeit und für das große Engagement und seine Zuverlässigkeit, sowie für die Realisierung der erfolgreichen Kooperation zwischen der Kieler und der Freiburger Arbeitsgruppe.

...Prof. Helmut Föll für die Übernahme des Zweitgutachtens.

...Dr. Andreas W. Bett für die Möglichkeit, die Arbeiten an der Dissertation in seiner Arbeitsgruppe/Abteilung durchführen zu können, für die guten Diskussionen und für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

...Dr. Frank Dimroth für die Möglichkeit, die Arbeiten an der Dissertation in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können und für die gute Betreuung sowie für die Diskussionsbereitschaft und die erfolgreiche Zusammenarbeit.

...Prof. Erdmann Spiecker (jetzt: Department Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl Mikrocharakterisierung an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) für die sehr angenehme und erfolgreiche Zusammenarbeit während der letzten Jahre, die vielen guten Diskussionen und gemeinsamen Veröffentlichungen sowie für die Unterstützung bei den HRTEM-Untersuchungen am TECNAI F30.

...den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „III-V-Epitaxie und Solarzellen“ am Fraunhofer ISE für das hervorragende Arbeitsumfeld und die vielen guten und hilfreichen Diskussionen und die Unterstützung meiner Arbeiten.

...den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Mikrostrukturanalytik der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel für das gute Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt hierbei Dr. Dietrich Häussler für die Unterstützung bei technischen Problemen mit dem TEM und den Anlagen zur Probenpräparation.

...Wolfgang Guter für die Anfertigung der Strukturen für Kapitel 7, für die OPL-Messung aus Kapitel 8.1 und für die CV-Analysen aus Kapitel 7.2, sowie für die erfolgreiche

Kapitel 13: Danksagung

Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Weltrekordsolarzelle. Ich danke Simon Philipps für die Durchführung der EtaOpt-Simulationen aus Kapitel 2.2.1 und Alexander Wekkeli für die Durchführung der AFM-Messungen in Kapitel 5.

...Joachim Jaus für angenehme Zeit während der Schreibphase im „Solar Info Center“ und den exzellenten Espresso.

...meiner Freundin und meinen Eltern, meiner Schwester, meinem Schwager und meinem Neffen Lasse für ihre Unterstützung.

Die SIMS-Messung aus Kapitel 8.1.3 wurde von der Firma „RTG Microanalyse“ (Berlin) und die Ionenimplantation, ebenfalls aus Kapitel 8.1.3, von der Firma „Ion Beam Services ibs“ (Peynier, Frankreich) durchgeführt.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten sind unter Angabe der Quellen gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiburg, April 2009

Jan Schöne

JAN SCHÖNE

E-Mail: jschoene@web.de

Geburtsdatum und -ort 15.01.1979, Kiel
Familienstand ledig
Nationalität Deutsch

BERUFLICHER UND BILDUNGSHINTERGRUND

Jan. 2009 – heute *Entwicklungsingenieur für neuartige Prozesse der kristallinen Silizium-Photovoltaik*
bei der centrotherm photovoltaics technology GmbH in Konstanz

Aug. 2005 – Nov. 2008 *Promotion im Bereich Materialcharakterisierung und Entwicklung von III-V Mehrfachsolarzellen sowie neuartiger III-V Solarzellen konzepte auf Silizium*
am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg in der Arbeitsgruppe „III-V-Epitaxie und Solarzellen“

Okt. 2004 – März 2005 *Diplomarbeit: „GaInP/GaInAs/Ge-Heterostrukturen für Tripelsolarzellen: Mikrostrukturuntersuchungen mittels Transmissions-elektronenmikroskopie und hochauflösender Röntgenbeugung“*
am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg in der Arbeitsgruppe „III-V-Epitaxie und Solarzellen“ und der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel in der Arbeitsgruppe „Mikrostrukturanalytik“

Okt. 1999 – März 2005 *Studium der Materialwissenschaft (Diplom-Ingenieur)*
an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Sep. 1998 – Juli 1999 *Grundwehrdienst*
im 8. LwAusbRgt 1 (Goslar) und Fernmeldesektor 111 (Arkebek)

SPRACHKENNTNISSE

Englisch Sehr gute Kenntnisse in Wort und Schrift
Französisch Schulkenntnisse (7 Jahre)
Latein Schulkenntnisse (1 Jahr)

Konstanz, 2009