

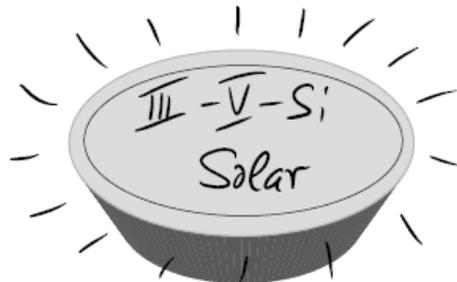


# Abschlussbericht des Forschungsvorhabens

## Hocheffiziente III-V Solarzellen auf Silicium

(Akronym „III-V-Si“)

Förderkennzeichen: 03SF0329A



Ausführendes Institut:

Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, ISE  
Heidenhofstr. 2, 79110 Freiburg

Projektleitung:

Dr. Frank Dimroth, [Frank.Dimroth@ise.fraunhofer.de](mailto:Frank.Dimroth@ise.fraunhofer.de)

Dezember 2011

**Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor**



## Hocheffiziente III-V Solarzellen auf Silicium („III-V-Si“)

Projektleitung:

Dr. Frank Dimroth

Laufzeit:

1. November 2007 bis 30. Juni 2011

Bearbeiter:

**Fraunhofer ISE:** Dr. Frank Dimroth, Tobias Roesener, Stephanie Essig, Karen Dreyer, Christoph Weuffen, Alexander Wekkeli, Eduard Oliva, Ranke Koch, Manuela Scheer, Dr. Gerald Siefer, Tobias Gandy, Michael Schachtner

**Helmholtz Zentrum Berlin:** Prof. Thomas Hannappel, Dr. Peter Kleinschmidt, Dr. Henning Döscher, Sebastian Brückner, Anja Dobrich

**Philipps-Universität Marburg:** Prof. Wolfgang Stolz, Prof. Kerstin Volz, Andreas Beyer, Christoph Jurecka, Jens Ohlmann

Redaktion:

Dr. Frank Dimroth, Dipl. Phys. Stephanie Essig, Vanessa Lesch (MEB), Dr. Simon Philipps, Dipl. Phys. Tobias Roesener



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung und Motivation .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Stand zu Beginn des Vorhabens .....</b>	<b>10</b>
2.1	Ziele des wissenschaftlichen Projektes .....	10
2.1.1	Einleitung und Motivation .....	10
2.1.2	Gesamtziel des Vorhabens und spätere Anwendungen .....	13
2.1.3	Industrielle Kompatibilität der Ergebnisse .....	17
2.1.4	Vergleich mit anderen Technologien .....	18
2.2	Voraussetzungen am ISE .....	19
2.3	Planung und Ablauf des Vorhabens .....	20
2.3.1	Nukleation auf Si .....	21
2.3.2	Metamorphe III-V Solarzellen auf Si .....	22
2.3.3	Gitterangepasste III-V Solarzellen auf Si .....	24
2.3.4	„Veränderte“ Si-Substrate und Wafer-Bonden .....	25
2.4	Stand von Wissenschaft und Technik zu Projektbeginn .....	27
2.4.1	Überblick über den Stand der Technik .....	27
2.4.2	Bestehende Schutzrechte (eigene und Dritter) .....	30
2.5	Zusammenarbeit mit Projektpartnern .....	31
<b>3</b>	<b>Projektergebnisse .....</b>	<b>34</b>
3.1	Infrastruktur- und Laboraufbau (AP2.1) .....	34
3.1.1	CRIUS Reaktor für III-V Wachstum auf Si-Substrat (AP2.1) .....	34
3.1.1.1	Reaktorentwicklung für III-V Wachstum .....	39
3.1.1.2	Einfahren von Prozessbedingungen für III-V Wachstum auf GaAs .....	42
3.1.2	G4 Reaktor für optimiertes III-V Solarzellenwachstum (AP2.1) .....	45
3.1.3	Wafer Bonder Labor (AP4.2) .....	47
3.2	III-V auf Si mittels Kristallwachstum (AP 2.2-2.4) .....	49
3.2.1	Einleitung und Motivation .....	49
3.2.2	Charakterisierung metamorpher Schichtsysteme auf Si (AP1.5) .....	53
3.2.2.1	In-situ Reflexions- und Temperaturmessung .....	53
3.2.2.2	Hochauflösende Röntgenbeugung .....	55
3.2.2.3	Rasterkraftmikroskopie .....	57
3.2.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie .....	58
3.2.2.5	Messung der Photolumineszenz .....	59
3.2.2.6	Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie .....	60
3.2.3	GaP Nukleation auf Si-Substrat (AP 2.2) .....	60
3.2.3.1	Einleitung .....	60
3.2.3.2	Charakterisierung von GaP mittels RAS .....	62
3.2.3.3	Optimierung der GaP-Nukleation .....	65
3.2.3.4	Reproduzierbarkeit der GaP-Nukleation .....	79
3.2.3.5	Bestimmung der Verkippungsrichtung des GaP auf Si .....	80
3.2.4	Wachstum Metamorpher Puffer auf Si (AP 2.2) .....	85

3.2.4.1	Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> -Pufferstruktur.....	85
3.2.4.2	Direktes Ge-Wachstum auf Si .....	88
3.2.4.3	Ga <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> P-Pufferstruktur .....	100
3.2.4.4	GaAs <sub>x</sub> P <sub>1-x</sub> -Pufferstruktur .....	109
3.2.5	Dicke GaAs-Schichten auf ionenimplantierten Si-Substraten (AP 4.1, 4.3) .....	133
3.2.6	Metamorphe Solarzellen auf Si-Substrat (AP 2.3, 2.4) .....	138
3.2.7	Zusammenfassung und Ausblick .....	145
3.3	III-V Mehrfachsolarzellen auf Si mittels Wafer-Bonden (AP 4.2).....	149
3.3.1	Einleitung und Motivation .....	149
3.3.2	Lift-off .....	151
3.3.2.1	Beurteilung verschiedener Lift-Off Verfahren .....	151
3.3.2.2	Nasschemischer Lift-Off: Analyse der Prozessparameter .....	155
3.3.2.3	Analyse erweiterter Konzepte zum nasschemischer Lift-Off .....	159
3.3.2.4	Nasschemischer Lift-Off: Analyse der Oberflächenrauheit.....	163
3.3.3	Wafer-Bonden .....	163
3.3.3.1	Hydrophiler und Hydrophober Bond .....	164
3.3.3.2	Direktes Wafer-Bonden im UHV .....	166
3.3.3.3	Charakterisierung von Wafer-Bonds.....	167
3.3.3.4	Experimentelle Ergebnisse zum Wafer-Bonden .....	170
3.3.4	GaInP/GaAs/Si Dreifachsolarzelle .....	174
3.3.4.1	Einleitung .....	174
3.3.4.2	Herstellung einer GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle .....	176
3.3.4.3	GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle auf passivem Si-Substrat.....	179
3.3.4.4	GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle.....	181
3.3.5	Zusammenfassung und Ausblick .....	183
<b>4</b>	<b>Wirtschaftliche und Strategische Ergebnisse .....</b>	<b>185</b>
<b>5</b>	<b>Vorträge und Veröffentlichungen .....</b>	<b>189</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>191</b>

# 1 Zusammenfassung und Motivation

Die höchsten Wirkungsgrade für die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrischen Strom werden heute mit so genannten III-V Mehrfachsolarzellen erzielt. Kürzlich wurden erstmals Effizienzen über 43 % unter konzentriertem Sonnenlicht publiziert. Es handelt sich dabei um komplexe Schichtstrukturen aus III-V Verbindungshalbleitern, die in einem epitaktischen Prozess auf Germanium aufgewachsen werden. In dem Projekt III-V-Si wurde untersucht, wie vergleichbare Solarzellenstrukturen aus III-V Halbleitern mit hoher Kristallqualität auch auf Silicium hergestellt werden können. Silicium hat als Substratmaterial im Vergleich zu Germanium den Vorteil deutlich geringerer Kosten, einer hohen Bruchfestigkeit, einer besseren thermischen Leitfähigkeit, eines geringeren Gewichts und einer nahezu unbegrenzten Verfügbarkeit. Zudem lässt sich Silicium mit seiner Bandlückenenergie von 1.1 eV beinahe ideal als untere Teilzelle in einer Tandemsolarzellen nutzen.

Große Herausforderungen für die Herstellung von III-V Mehrfachsolarzellen auf Silicium bestehen in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Gitterkonstanten heutiger Materialkombinationen, sowie in der Suche nach optimalen Anwuchsbedingungen. Das Projekt III-V-Si hat sich beschäftigt mit grundlegenden Arbeiten zur Nukleation von III-V Halbleitern auf Silicium, dem Wachstum von Schichtstrukturen mit geringer Defektdichte und dem Wachstum auf „veränderten“ Silicium Substraten, welche Spannungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufnehmen können. Ziel der Arbeiten in diesem Projekt war es, rissfreie III-V Solarzellen mit hoher Kristallqualität auf Siliciumsubstrat nachzuweisen. Zudem sollte gezeigt werden, dass die Prozesse auch für industrielle Anwendungen geeignet sind. Die Arbeiten wurden in einem Verbund gemeinsam mit dem Helmholtz Zentrum Berlin und der Philipps Universität Marburg durchgeführt. Der vorliegende Abschlußbericht konzentriert sich auf die Arbeiten, welche am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme durchgeführt wurden.

Am Fraunhofer ISE wurden zwei Konzepte zur Herstellung von III-V Mehrfachsolarzellen auf Silicium verfolgt. In einem ersten Prozess werden die III-V Halbleiterschichten direkt auf das Si aufzuwachsen und der Übergang in der Gitterkonstante von Si zu GaAs durch einen sogenannten metamorphen Puffer erreicht. In einem zweiten Prozess werden die III-V Schichten zuerst auf GaAs epitaxiert und dann mittels Wafer-Bonden auf Si übertragen. In beiden Fällen lassen sich (GaIn)P/GaAs/Si Solarzellen herstellen, welche von ihrem theoretischen Potential an heutige Dreifachsolarzellen auf der Basis von GaInP/GaAs/Ge heranreichen. Die beiden Solarzellenkonzepte sind in der folgenden

Abbildung 1 illustriert – die gesamte Struktur weist eine komplexe Abfolge von bis zu 30 Einzelschichten auf, welche hier der Einfachheit halber nicht im Detail dargestellt ist.

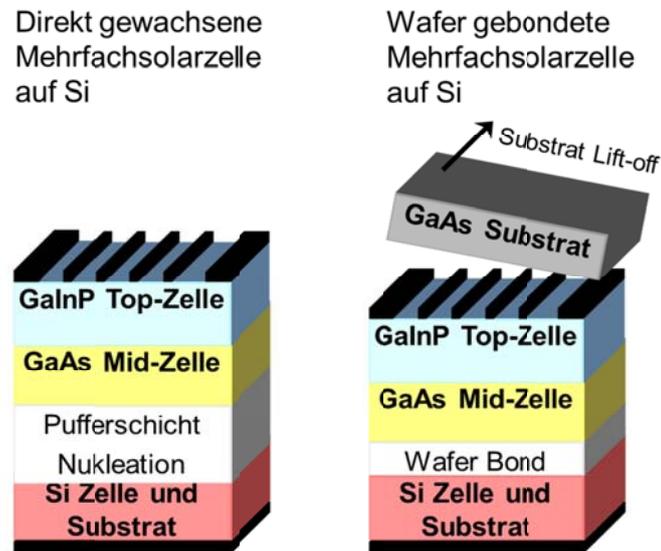


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der beiden untersuchten Konzepte zur Herstellung einer GaInP/GaAs/Si Dreifachsolarzelle.

Im Falle der **direkt gewachsenen Mehrfachsolarzelle auf Silicium** ist die Nukleation der ersten III-V Halbleiterschicht auf dem Si entscheidend. Es wurden verschiedene Nukleationsschichten und Wachstumsbedingungen untersucht und optimiert, wobei sich GaP als besonders geeignet herausgestellt hat. Die Deoxidation der Si Oberflächen, der Einfluss von Wasserstoff, die Stufenstruktur und viele weitere Parameter wurden im Detail bei dem Projektpartner HZB analysiert und optimiert. Entscheidend für eine qualitativ hochwertige III-V Nukleationsschicht auf Si ist, dass diese frei von sogenannten Antiphasengrenzen ist. Dies sind Bereiche in denen Ga-Ga oder P-P Bindungen entstehen. Diese „falschen“ Bindungen wirken als tiefe Störstellen und reduzieren den Wirkungsgrad von Solarzellen. Wichtig für das Projekt war es daher analytische Methoden zu entwickeln, welche erlauben die Bildung von Antiphasen schnell und unkompliziert nachzuweisen. Hierzu wurde die Charakterisierung mittels Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie und Atom-Kraft-Mikroskopie bei den Projektpartnern weiter entwickelt und am Fraunhofer ISE etabliert. Dadurch war es möglich die gewonnenen Ergebnisse auf den am Fraunhofer ISE aufgebauten Industrie MOVPE Reaktor (CRIUS Reaktor der Firma Aixtron mit 1x300 mm oder 7x4-Zoll Si Substraten) zu übertragen und anfängliche Probleme nach und nach zu lösen. So konnten am Fraunhofer ISE im letzten Jahr des Projekts erstmals qualitativ hochwertige GaP Schichten ohne Antiphasendomänen auf 4-Zoll Si hergestellt werden. Zudem ergibt sich heute ein schlüssiges Bild der GaP Nukleationsschichten bei allen drei Partnern HZB, PUM und ISE. Es konnten Bedingungen zur Vorbereitung der Si Substrate, zur Deoxidation und zur Nukleation von GaP etabliert werden, welche bei allen Partner zu vergleichbaren Ergebnissen führen.

Auf diesen Nukleationsschichten wurden am Fraunhofer ISE sogenannte Pufferstrukturen aus  $\text{Ga}(\text{As}_y\text{P}_{1-y})$  oder  $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)\text{P}$  entwickelt, welche dazu dienen die Gitterkonstante von GaP bzw. Si bis hin zum GaAs allmählich zu vergrößern. Hierbei entstehen Versetzungen, die auf die Pufferstruktur begrenzt werden müssen. Der Unterschied in der Gitterkonstante der Materialien von 4 % stellt eine große Herausforderung dar. Es konnten aber bereits Ga(AsP) Pufferschichten mit guter Morphologie demonstriert werden. Die durstoßende Versetzungsdichte liegt allerdings noch im Bereich von  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ , was für höchsteffiziente Solarzellen zu hoch ist. Die besten GaAs Einfachsolarzellen auf diesen Pufferschichten weisen momentan einen Wirkungsgrad von 14.4 % bei 60-facher Sonnenkonzentration auf. Eine weitere Entwicklung der Pufferstrukturen und eine präzise Optimierung der Wachstumsbedingungen ist notwendig, um die Defektdichten in Zukunft weiter zu senken. Dieser Weg wird aber als sehr vielversprechend eingeschätzt.

Neben dem direkten Wachstum hat sich das **Wafer-Bonden zur Herstellung von III-V auf Si Solarzellen** als sehr attraktiver Weg erwiesen. Nach ersten Experimenten wurde ein neues Labor aufgebaut und eine erste  $(\text{GaIn})\text{P}/\text{GaAs}/\text{Si}$  Solarzelle mit drei aktiven pn-Übergängen realisiert. Die Solarzelle weist einen Wirkungsgrad von 23.6 % bei 72-facher Konzentration des Sonnenlichts auf. Dies ist unserem Wissen nach der bisher höchste Wirkungsgrad für eine Dreifachsolarzelle auf Silicium und damit ein großer Erfolg. Die Solarzelle ist durch die Stromgeneration in der Si Unterzelle und den Stromtransport über die Bond-Grenzfläche limitiert. An der Bond Grenzfläche konnte eine amorphe Zwischenschicht identifiziert werden, welche vermutlich zu einem diodenartigen Strom-Spannungsverlauf führt. Weitere Versuche sind notwendig, um dies im Detail zu verifizieren und Prozessbedingungen zu finden, bei denen ein ohmscher Kennlinienverlauf erreicht werden kann. Auch die Stromanpassung der Teilzellen lässt sich über eine Anpassung der Zellstruktur in Zukunft verbessern. Insofern bietet das Wafer-Bonden einen sehr vielversprechenden Weg zur Herstellung hocheffizienter Mehrfachsolarzellen auf Si.

Für die Entwicklung von Solarzellen auf Si wurde im Rahmen des III-V-Si Projekts am Fraunhofer ISE eine moderne Infrastruktur in den Bereichen Epitaxie und Wafer-Bonden neu aufzubauen. Hierzu wurden zwei industrierelevante MOVPE Reaktoren mit hohem Durchsatz sowie die dazu gehörigen Labore aufgebaut. Die beiden Anlagen der Firma Aixtron sind speziell für das Wachstum von III-V Nukleations- und Pufferschichten auf Si (CRIUS Reaktor, 7x4-Zoll) und von As/P Solarzellenstrukturen (2800-G4 Reaktor, 8x6-Zoll) ausgelegt. Die Maschinen wurden im Rahmen des Projekts eingefahren sowie die Materialqualität verschiedenster III-V, Si und Ge Schichten optimiert. Damit steht heute am Fraunhofer ISE eine exzellente Infrastruktur für die weitere Entwicklung von III-V Solarzellen und Bauelementen zur Verfügung, welche bereits in verschiedenen Industrieprojekten erfolgreich eingesetzt wird.

Für das Wafern Bonden wurde ein neues Labor mit Geräten zum Reinigen und Polieren von Oberflächen sowie zum Bonden von Halbleitern aufgebaut. Unter Wafer-Bonden versteht man das kontrollierte Verbinden zweier Substratoberflächen durch Druck und Temperatur. Erstmals wurde dabei ein spezieller Bonder der Firma Ayumi aus Japan am Fraunhofer ISE eingesetzt. Diese Maschine erlaubt es die Oberflächen der Halbleiter in-situ im Vakuum mittels eines Argon Atomstrahls zu deoxidieren. Hierdurch lassen sich leitfähige und transparente Bond-Verbindungen herstellen, wie sie für die Solarzellen entscheidend sind.

**Zusammenfassend** wurde im Rahmen des III-V-Si Projekts eine erfolgreiche und enge Zusammenarbeit zwischen dem Fraunhofer ISE, dem Helmholtz Zentrum Berlin und der Philipps Universität Marburg aufgebaut, um die Integration von III-V Halbleitern auf Silicium zu erforschen und demonstrieren. So können heute eindomänige GaP Schichten sowie Ga(AsP) Puffer hergestellt werden, welche ohne eine Degradation der Oberflächen einen Übergang von Si zur Gitterkonstante von GaAs erlauben. Das Projektteam hat damit einen Stand erreicht, den nur wenige internationale Forschungsgruppen bisher demonstriert haben. Zudem wurden die Ergebnisse auf industrierelevanten Maschinen mit hohem Durchsatz nachgewiesen. Dies ist eine hervorragende Ausgangssituation für die weitere Entwicklung und Umsetzung dieser Technologie. Als alternativer Weg zum direkten Wachstum der III-V Halbleiter auf Si wurde das direkte Wafer-Bonden identifiziert. Mit einer einmaligen Infrastruktur in Europa konnte am Fraunhofer ISE erstmals eine (GaN)P/GaAs Tandemsolarzelle auf eine Si Unterzelle gebondet werden. Diese Dreifachzelle erreicht einen Wirkungsgrade von 24 % bei C = 72xAM1.5d.

## 2 Stand zu Beginn des Vorhabens

### 2.1 Ziele des wissenschaftlichen Projektes

#### 2.1.1 Einleitung und Motivation

In allen Energieszenarien für die Zukunft spielt die Solarenergie und hier insbesondere die Photovoltaik eine große Rolle. Letztlich stellt die Sonne ein nahezu unbegrenztes Energiereservoir dar, welches es gilt, technologisch zu erschließen. Die direkte Umwandlung der Sonnenenergie in elektrische Energie mittels des photovoltaischen Effektes gilt als einer der erfolgversprechendsten Wege. Die Photovoltaikbranche hat sich in den letzten Jahren weltweit rasant entwickelt und stellt gerade auch in Deutschland einen zunehmend bedeutenden Industriezweig dar. Weit über 85 % der heute weltweit verkauften Photovoltaikmodule basieren auf Siliciumsolarzellen. Die Modulwirkungsgrade

liegen zwischen 13 und 16 %. Die Kosten für die Module konnten in den letzten Jahren kontinuierlich gesenkt werden. Dennoch ist Solarstrom noch immer zu teuer. Aus diesem Grund zielen die Forschungsaktivitäten im Bereich der Photovoltaik darauf ab, photovoltaisch erzeugte Energie kostengünstiger zu produzieren. Die Lösungsstrategien sind dabei vielfältig. Zentrale Ansätze sind Materialersparnis (z.B. durch Dünnschichtzellen) und/oder Wirkungsgraderhöhung (dies reduziert die flächenproportionalen Kosten im PV-System). In konzentrierenden Photovoltaikanlagen werden beide Aspekte kombiniert: Halbleitermaterialersparnis durch den Einsatz eines optischen Konzentrators und Wirkungsgraderhöhung durch den Einsatz der derzeit höchsteffizienten Solarzellen aus GaInP/GaInAs/Ge mit Wirkungsgraden von über 41%. Hohe Konzentrationen von 500 bis 1000 Sonnen sind in solchen Systemen schon deshalb notwendig, weil die heute verfügbaren Hocheffizienzellen aus III-V Halbleitern vergleichsweise teuer sind. Selbst bei einer 500-fachen Sonnenkonzentration liegt der Anteil der III-V Solarzellen an den Kosten eines Konzentratormoduls (z.B. FLATCON<sup>®1</sup>) noch bei knapp 40 %. Ein wesentlicher Anteil dieser Kosten entfällt auf das Germanium Substrat, welches etwa zehnmal so teuer ist wie ein einkristalliner Silicium Wafer hoher Qualität. Obwohl die konzentrierende Photovoltaik auch mit den heute verfügbaren III-V Mehrfachsolarzellen auf Germanium schon einen Kostenvorteil verspricht, wird es langfristig von entscheidender Bedeutung sein, die Kosten der hocheffizienten III-V Solarzellen weiter zu senken. Hierbei bietet sich das Silicium wegen seiner vergleichsweise geringen Kosten verbunden mit einer hohen Verfügbarkeit und einer hervorragenden Kristallqualität an. Sollte es in Zukunft gelingen, III-V Mehrfachsolarzellen mit hohen Wirkungsgraden auf Silicium abzuscheiden, so könnten die Kosten eventuell sogar so weit gesenkt werden, dass auch eine Anwendung bei geringerer, oder ganz ohne Konzentration rentabel wird.

---

<sup>1</sup> FLATCON<sup>®</sup> steht für Fresnel Lens All-Glass Concentrator und ist ein Konzept, das am Fraunhofer ISE entwickelt wurde und an die Firma Concentrix Solar GmbH (heute: Soitec Solar GmbH, [www.soitec.com/en/solar-energy](http://www.soitec.com/en/solar-energy)) zur Vermarktung lizenziert wurde.

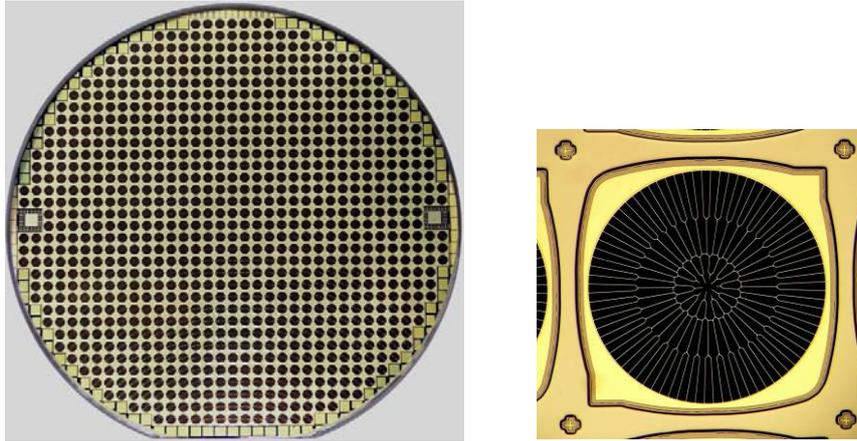


Abbildung 2.1: 4-Zoll Ge Wafer mit kleinen GaInP/GaInAs/Ge Dreifachsolarzellen (Durchmesser 2 mm) aus der Produktion bei AZUR SPACE Solar Power GmbH.

Neben dem reinen Kostenargument lassen sich zusätzlich folgende positiven Eigenschaften des Si im Vergleich zu Ge nutzen:

- Germanium ist im Gegensatz zu Silicium in der Erdkruste nur in geringer Konzentration zu finden. Dies wird den uneingeschränkten Ausbau der konzentrierenden Photovoltaik bei 500-facher Konzentration längerfristig begrenzen, bzw. das Kosteneinsparpotenzial einschränken.
- Die Bandlückenenergie von Silicium (1.1 eV) eignet sich sogar besser für hocheffiziente Tandemsolarzellen sowie für weitere Mehrfachsolarzellenkonzepte als diejenige von Ge (0.67 eV).
- Silicium besitzt im Vergleich zu Germanium eine bessere thermische Leitfähigkeit. Dies ist günstig, um die unter hohen Konzentrationen entstehende Wärme aus der Solarzelle abzuleiten.
- Silicium ist ein härterer Kristall als Germanium und es können daher dünnere Substrate gefertigt und prozessiert werden. Dies spart Kosten und verbessert die thermischen Eigenschaften.
- Silicium Substrate, sowie die notwendigen Anlagen zur Prozessierung von Halbleiterbauelementen, sind mit einem Durchmesser von bis zu 450 mm verfügbar. Dies erlaubt eine kostengünstige Prozessierung.

Viele dieser Argumente gelten nicht ausschließlich für die Photovoltaik, sondern lassen sich auch auf andere optoelektronische Bauelemente, wie Leuchtdioden, übertragen. Insbesondere eine Verbindung von Photodioden und Laserdioden aus III-V Verbindungshalbleitern mit integrierten Schaltkreisen aus Silicium, ist ein lange schon verfolgtes Ziel der Forschung, zu dessen Realisierung dieses Projekt auch grundlegende Erkenntnisse liefert.

## 2.1.2 Gesamtziel des Vorhabens und spätere Anwendungen

Ziel der Arbeiten in diesem Verbundprojekt war es, hochwertige III-V Solarzellen auf Silicium herzustellen. Hierzu gehört insbesondere, dass die Schichten der Solarzellenstrukturen auf Silicium eine hohe kristalline Qualität besitzen. Dies ist nur zu erreichen, wenn sowohl die Abscheidebedingungen für die III-V Halbleiter optimal sind, als auch die Nukleation auf dem Si-Substrat gut verstanden und beherrscht wird. Aus diesem Grund wurden in diesem Projekt unter anderem grundlegende Arbeiten zum Verständnis der Grenzfläche zwischen dem Silicium und den III-V Halbleitern durchgeführt.

Im Rahmen dieses Projektes wurden zwei komplementäre Ansätze für die direkte Epitaxie von III-V Halbleitermaterialien auf Si verfolgt. Zum einen wurden am Fraunhofer ISE Nukleationsschichten auf Silicium aufgebracht und dann die Gitterkonstante allmählich in sogenannten Pufferschichten vergrößert. Nach der Abscheidung einer relaxierten Pufferschicht folgte das Wachstum von Standard III-V Solarzellenmaterialien mit deren Gleichgewichtsgitterkonstante. Zum anderen wurde an der Philipps Universität Marburg, angepasst auf der Gitterkonstante des Si, das neuartige, metastabile Materialsystem (GaIn)(NAsPSb) abgeschieden, welches mit seinen 1.7 eV eine ideale Bandlückenkombination zu Si besitzt<sup>2</sup>. Für diese beiden Ansätze war ein quantitatives Verständnis der Grenzflächen zwischen dem Substrat und dem III-V Halbleiter von entscheidender Bedeutung<sup>3</sup>.

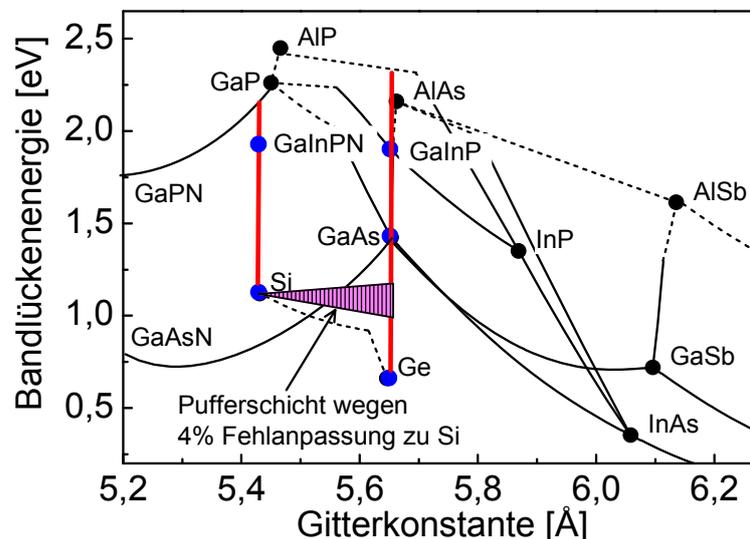


Abbildung 2.2: Bandlückenenergie und Gitterkonstante der wichtigsten III-V Verbindungshalbleiter. Die in diesem Projekt bearbeiteten Materialkombinationen auf Si sind mit blauen Punkten

<sup>2</sup> Ergebnisse zum gitterangepassten Wachstum des (GaIn)(NAsPSb)-Materialsystems auf Si-Substrat sind dem Projektbericht der Universität Marburg (BMBF-Förderkennzeichen 03SF0329B) zu entnehmen.

<sup>3</sup> Diese grundlegenden Grenzflächenuntersuchungen wurden am Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt und sind dem dazugehörigen Projektbericht zu finden (BMBF-Förderkennzeichen 03SF0329C).

*gekennzeichnet. Dabei wurden Mehrfachsolarzellen auf Si mit der Gitterkonstanten von Si (an der PUM) und mit derjenigen von Ge, bzw. GaAs (am Fraunhofer ISE) untersucht.*

Die Bandlückenenergie von Silicium ist sehr gut geeignet, um Tandem- und Dreifachsolarzellen mit höchster Effizienz herzustellen. Abbildung 2.3 zeigt eine Berechnung der optimalen Bandlückenenergien für eine Dreifachsolarzelle mit einer Silicium Unterzelle. Hierbei findet man, dass eine Kombination von 1.95 eV, 1.46 eV und 1.12 eV zu einem maximalen thermodynamischen Wirkungsgrad von 55.3% bei einer 500-fachen Sonnenkonzentration führt. Dies ist sogar noch höher, als die beste Kombination auf Ge. Die genannten Energiebandlücken lassen sich prinzipiell alle in dem Materialsystem (GaIn)(NAsPSb) gitterangepasst zu Silicium realisieren. Ziel in diesem Projekt war es, die (GaIn)(NAsPSb) Materialeigenschaften auf Silicium erstmals eingehend zu untersuchen und die Abscheidebedingungen zu optimieren. Zudem wurden (GaIn)(NAsPSb) und Si Einfach solarzellen hergestellt, der Grundstein für die spätere Anwendung in Mehrfachsolarzellen mit 2 oder 3 pn-Übergängen. Die Materialentwicklung fand an der Philipps Universität Marburg statt, die Prozessierung und Vermessung der Zellen am Fraunhofer ISE.

Die meisten heute in III-V Mehrfachsolarzellen eingesetzten Halbleiterverbindungen besitzen eine deutlich größere Gitterkonstante als das Silicium. So werden zum Beispiel in einer (GaIn)P/(GaIn)As/Ge Solarzellenstruktur alle Materialien gitterangepasst zu Ge (bzw. GaAs) gewachsen (siehe Abbildung 2.2). Um diese erfolgreiche Solarzellenstruktur mit ihrer nachgewiesenen hohen Materialqualität auch auf Silicium übertragen zu können, sind spezielle Pufferstrukturen notwendig, in denen die Gitterkonstante kontinuierlich verändert wird und in denen daraus resultierende Fehlanpassungsversetzungen lokalisiert werden. Es war ein wesentliches Ziel dieses Forschungsprojekts am Fraunhofer ISE solche Pufferstrukturen für den Übergang von Si zu GaAs zu entwickeln und herzustellen. Dabei können Materialien wie SiGe, (GaIn)P oder Ga(AsP) zum Einsatz kommen. Entscheidend ist es zu verstehen, wie diese Pufferschichten zum einen gut relaxiert werden können und wie zum anderen verhindert werden kann, dass sich Versetzungen in darüber liegende Schichten ausbreiten. Ziel dieses Projekts war es erste Tandemsolarzellen aus (GaIn)P/GaAs auf Si herzustellen. Dies erlaubt es in Zukunft Dreifachsolarzellen aus der Materialkombination (GaIn)P/GaAs/Si mit Bandlücken von 1.8 eV, 1.4 eV und 1.1 eV zu entwickeln, welche einen hervorragenden Ersatz zu heutigen III-V Dünnschicht solarzellen in Konzentratorsystemen bilden können.

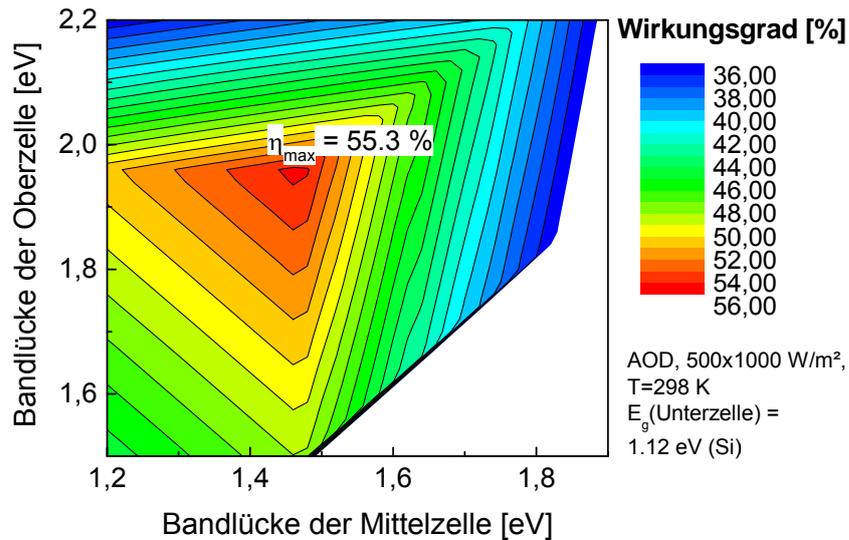


Abbildung 2.3: Optimale Bandlücken für eine monolithische Dreifachsolarzelle mit einer Si Unterzelle bei 500-facher Sonnenkonzentration (AM1.5d-low AOD). Maximaler Wirkungsgrad ist mit Si Unterzelle 55.3 %. Maximum mit Ge Unterzelle: 53.7% Wirkungsgrad.

Eine wesentliche Herausforderung für das Wachstum aller III-V Verbindungshalbleiter auf Silicium sind die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. So ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von GaAs mit  $5.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  etwa doppelt so groß wie derjenige von Silicium mit  $2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Eine GaAs Schicht auf Si zieht sich daher beim Abkühlen der Probe nach der Epitaxie schneller zusammen, als das Si-Substratmaterial. Hierdurch kommt es zu Spannungen und bei dicken Schichten oftmals zu Rissen in der Halbleiterschicht (siehe Abbildung 2.4).

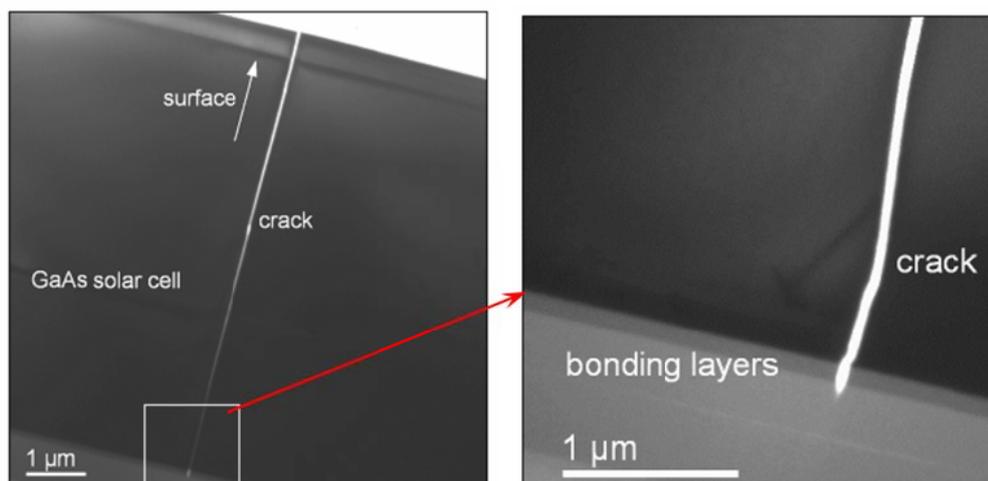


Abbildung 2.4: Rissbildung beim Abkühlen der Probe aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in einer  $5 \mu\text{m}$  dicken GaAs Schicht auf Silicium.

Die Spannungen während des Abkühlens können teilweise durch spezielle Pufferstrukturen und niedrige Wachstumstemperaturen aufgefangen werden. So wurde das rissfreie Wachstum von dicken GaN Schichten auf Silicium bereits erfolgreich demon-

striert. Speziell für das Wachstum von Solarzellen auf Si müssen aber neue Pufferstrukturen entwickelt werden. Eine neue Idee war das Wachstum auf „veränderten“ Silicium Substraten, bei denen eine amorphe Zwischenschicht durch Ionenimplantation im Si-Substrat erzeugt wird. Spannungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung der Materialien sowie aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten sollen in dieser Zwischenschicht abgebaut werden. Hierzu wurden erste Versuche im Rahmen dieses Projekts durchgeführt und das Potential dieses Ansatzes evaluiert.

Neben dem direkten Wachstum von III-V Verbindungshalbleitern auf Silicium wurden auch alternative Herstellungsverfahren für III-V Solarzellen auf Silicium evaluiert. Hierbei lag der Fokus auf dem Übertragen dünner III-V Halbleiterschichten mittels Substrat-Abhebetekniken und Wafer-Bonden auf Si. Durch diese Verfahren lassen sich prinzipiell nahezu defektfreie Ge oder GaAs Schichten und Halbleiterstrukturen auf Silicium herstellen. Es konnte schon früh im Verlauf des Projekts gezeigt werden, dass dies ein vielversprechender Weg ist. Daraufhin wurde das Projekt aufgestockt und ein neues Labor mit modernen Maschinen zum Reinigen und Bonden von Halbleitern aufgebaut. Ziel war es technische Fragestellungen zu beantworten und erste (GaIn)P/GaAs/Si Dreifachsolarzellen mittels Wafer-Bonden herzustellen.

**Ziel des gesamten Forschungsvorhabens** war es, rissfreie III-V Halbleiterschichten mit niedrigen Versetzungsdichten und guten elektrischen Eigenschaften herzustellen und deren Eignung für hocheffiziente Mehrfachsolarzellen nachzuweisen. Im Rahmen des Projektes wurde evaluiert, welcher der verfolgten Ansätze (des metamorphen oder des gitterangepassten Wachstums) der vielversprechendere ist. Es wurde zudem dargestellt, ob in Zukunft mit den im Projekt bearbeiteten technologischen Mitteln Mehrfachsolarzellen auf Silicium mit Wirkungsgraden  $> 30\%$  hergestellt werden können. Das Potenzial für einen kommerziellen Erfolg dieser Solarzellentechnologie auf Silicium wurde beantwortet.

Die Anwendung und spätere Verwertung der in diesem Projekt erarbeiteten Ergebnisse liegt zunächst primär im Bereich der Photovoltaik. Hierbei ist die Technologie der III-V Solarzellen auf Silicium sowohl für die terrestrische Anwendungen, als auch für Weltraumsolarzellen sehr interessant. Heute sind III-V Mehrfachsolarzellen auf der Erde ausschließlich in hochkonzentrierenden PV Systemen wirtschaftlich. Dies liegt insbesondere an den hohen Kosten zur Herstellung der III-V Solarzellen. Ein Beispiel eines solchen Systems der Firma Soitec Solar GmbH, Freiburg, ist in Abbildung 2.5 links gezeigt. Durch eine deutliche Kostenreduktion könnten sich langfristig neue technologische Anwendungsfelder im Bereich der Photovoltaik ergeben. Dies schließt den Einsatz in niedrig-, oder nicht konzentrierenden PV Systemen ein.

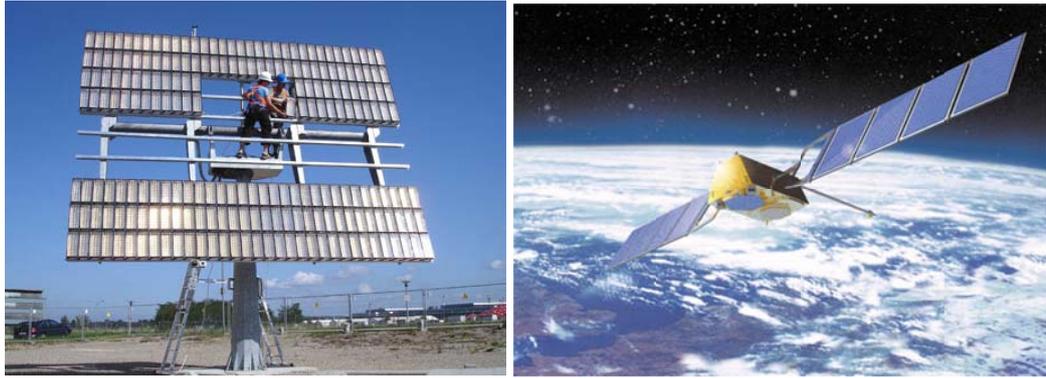


Abbildung 2.5: Links: Aufbau eines hochkonzentrierenden PV Systems der Firma Soitec Solar GmbH, Freiburg, bestückt mit hocheffizienten III-V Mehrfachsolarellen auf Ge. Rechts: Satellit bestückt mit III-V Mehrfachsolarellen auf Ge.

Die Verwertung der in diesem Verbundprojekt generierten Ergebnisse ist aber nicht auf die Photovoltaik begrenzt. Auch bei anderen Massenprodukten wie den Leuchtdioden spielen die Substratskosten eine erhebliche Rolle. Wie bei den Konzentratorsolarzellen ist bei den Leuchtdioden ebenfalls eine hohe thermische Leitfähigkeit des Substrats von Vorteil. Für beide Anwendungen dürfte auch die Möglichkeit einer großflächigen Abscheidung auf Substraten mit einem Durchmesser von bis zu 300 mm von wirtschaftlichem Interesse sein.

### 2.1.3 Industrielle Kompatibilität der Ergebnisse

Die in diesem Verbundprojekt entwickelten Solarzellenprozesse auf 4-Zoll Silicium lassen sich relativ leicht in eine industrielle Produktion überführen. So wurden die Entwicklungsarbeiten am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme bereits auf Maschinen durchgeführt, wie sie in der Photovoltaik Industrie, zum Beispiel bei der Firma AZUR SPACE, Heilbronn, eingesetzt werden. Dies erlaubt einen sehr schnellen Transfer der Ergebnisse. Sind die geeigneten epitaktischen Bedingungen für das Wachstum der III-V Mehrfachsolarellen auf Silicium gefunden, werden nach heutigem Kenntnisstand die technologischen Herausforderungen für die industrielle Umsetzung der Ergebnisse als eher gering eingeschätzt. Das liegt daran, dass die entwickelten III-V-Schichtstrukturen denjenigen heutiger, industriell gefertigter Mehrfachsolarellen, sehr ähnlich sind und weiterhin die Prozesstechnologie für GaAs und Si-basierte Bauelemente bekannt ist.

Für das Wachstum von III-V-Halbleitern auf Silicium war es sinnvoll neben dem heute in der Industrie eingesetzten AIXTRON Mehrscheibenreaktor mit „Planeten“-Geometrie auch ein anderes MOVPE-Anlagenkonzept mit „Showerhead“-Geometrie (ebenfalls von AIXTRON) zu evaluieren. Für eine spätere industrielle Umsetzung bedeutet dies einen Investitionsbedarf, der sich aber aufgrund der deutlich geringeren Substratkosten schnell amortisiert. Dabei ist zu beachten, dass die im Projekt genutzten MOVPE Anlagen alle kommerziell erhältlich sind. Insbesondere ist auch die im Projekt neu angeschaffte und für

das Wachstum von III-V Schichten auf Si besonders geeignete MOVPE-Anlage mit „Showerhead“-Geometrie für einen Produktionsmaßstab bis zu einer Wafergröße von 300 mm verfügbar. Somit steht technisch einer direkten industriellen Umsetzung der Ergebnisse nichts im Wege.

#### **2.1.4 Vergleich mit anderen Technologien**

Mehrfachsolarzellen aus III-V Verbindungshalbleitern sind die Technologie, welche heute zu den bei weitem höchsten Umwandlungseffizienzen von Sonnenlicht in elektrischen Strom führt und welche auch für die Zukunft noch großes Potenzial zur Wirkungsgradsteigerung besitzt. Hohe Effizienzen erlauben es, mehr elektrische Energie pro Fläche zu generieren und somit flächenproportionale Kosten zu senken. Auch für die nahe Zukunft ist keine andere photovoltaische Technologie erkennbar, mit welcher ähnliche Wirkungsgrade erreicht werden könnten. Ziel dieses Projekts war es vor allem, die hohen Kosten dieser hocheffizienten Solarzellen signifikant zu senken und damit neue Anwendungsfelder zu erschließen.

Die Technologie der III-V Solarzellen muss sich für die terrestrische Anwendung mit den Kosten anderer photovoltaischer Systeme messen. Hierzu zählen insbesondere Solarzellen aus kristallinem Silicium, sowie andere Dünnschichtkonzepte<sup>4</sup>. All diese Technologien besitzen deutlich niedrigere Zell- und Systemwirkungsgrade, aber die Stromgestehungskosten können doch vergleichbar oder sogar geringer sein. Aus diesem Grund werden III-V Mehrfachszellen heute auf der Erde ausschließlich in so genannten Konzentratorsystemen eingesetzt. Grundgedanke dieser Systeme ist es, die relativ teure Fläche der III-V Solarzellen durch einen vergleichsweise günstigen optischen Konzentrador zu ersetzen. Solche Systeme können schon mit der heute verfügbaren Zelltechnologie und den vergleichsweise kleinen Produktionskapazitäten hinsichtlich der Stromgestehungskosten mit Si oder Dünnschicht Solarzellen konkurrieren. Die Industrie in diesem Bereich erfährt gerade ein starkes Wachstum, getragen von der Hoffnung, in Zukunft Sonnenenergie noch deutlich günstiger anbieten zu können. Welche der verschiedenen photovoltaischen Technologien langfristig die niedrigsten Stromgestehungskosten erreichen wird, ist heute nur schwer vorauszusagen. Es ist davon auszugehen, dass sich unterschiedliche Technologien in verschiedenen Anwendungsgebieten etablieren werden. So besitzt die konzentrierende Photovoltaik heute ihre größten Vorteile in Kraftwerken in sonnenreichen und heißen Wüstengebieten. Es ist daher wichtig, im Bereich von Forschung und Entwicklung verschiedene Wege zu verfolgen, um das Potenzial der Photovoltaik voll zu erschließen.

---

<sup>4</sup> Bei III-V Solarzellen werden nur wenige Mikrometer dünne Schichten zur Absorption des Sonnenlichts benötigt. Diese Solarzellen gehören daher zu den Dünnschichttechnologien.

Hinsichtlich der Anwendung von III-V Mehrfachsolarzellen im Weltraum ist keine konkurrierende Technologie in Sicht. Die hohen Wirkungsgrade, das vergleichsweise geringe Gewicht und die hohe Strahlungsstabilität der Zellen, bringen für die Anwendung in Satelliten große Vorteile mit sich, die momentan von keiner anderen Technologie in diesem Maße erfüllt werden. Eine Kostensenkung der Solarzellen ist auch hier von besonders großem Interesse, da sich dadurch die Wirtschaftlichkeit des gesamten Systems verbessern lässt.

## 2.2 Voraussetzungen am ISE

Am Fraunhofer ISE besteht eine langjährige Erfahrung hinsichtlich der Entwicklung von III-V Mehrfachsolarzellen auf GaAs und Ge-Substraten für die Anwendung im Weltraum und in terrestrischen Konzentratorsystemen. Diese Entwicklungsarbeiten wurden in der Vergangenheit in verschiedenen Forschungsprojekten durch die Industrie, das BMU (PTJ) (FKnz: 0328554A-F), das BMBF (DLR) (FKnz: 50JR0245, FKnz: 50JR0641) und die Europäische Union gefördert. Hierdurch konnten vor Projektbeginn in Europa erstmals Mehrfachsolarzellen mit einem Wirkungsgrad  $> 35\%$  hergestellt werden. Während der Projektlaufzeit wurde sogar ein Weltrekordwirkungsgrad von  $41.1\%$  für eine metamorphe  $(\text{GaIn})\text{P}/(\text{GaIn})\text{As}/\text{Ge}$  Dreifachsolarzelle unter 450-fach konzentriertem Sonnenlicht erreicht [1]. Für die Kommerzialisierung dieser Technologie besteht eine enge Kooperation mit der Firma AZUR SPACE Solar Power aus Heilbronn, dem führenden Hersteller von Weltraum- und III-V Konzentratorsolarzellen in Europa.

Die Ergebnisse dieser Projekte sowie die darüber hinausgehende langjährige Erfahrung haben am Fraunhofer ISE zu einem breiten Know-how im Bereich der Epitaxie-, Fertigung- und Charakterisierung von III-V Mehrfachsolarzellen auf Ge geführt. Die Abteilung „III-V - Epitaxie und Solarzellen“ gehört heute zu den weltweit führenden Teams auf diesem Gebiet. Entsprechend ist eine moderne Infrastruktur in allen wesentlichen Bereichen vorhanden. Zu Projektbeginn stand bereits ein Reinraum für die Prozesstechnologie der Solarzellen zur Verfügung. Zur Charakterisierung von Epitaxieschichten waren alle wichtigen Methoden wie die hochauflösende Röntgendiffraktometrie, Photolumineszenz, Hall- und CV Messungen, DLTS, Rasterelektronenmikroskopie oder AFM vorhanden. Weitere Messungen konnten im Rahmen von nationalen und internationalen Kooperationen mit Forschungsgruppen abgedeckt werden.

Speziell für die Durchführung dieses Forschungsvorhabens von Bedeutung ist das Know-how im Bereich des Wachstums und der Herstellung von Mehrfachsolarzellen auf GaAs und Ge. Einige der wesentlichen Ergebnisse zur Entwicklung der gitterangepassten Mehrfachsolarzellen wurden in den Referenzen [2-9] veröffentlicht. Ein weiterer Fokus der

Arbeiten am Fraunhofer ISE lag auf der Entwicklung der weltweit ersten gitterfehlangepassten  $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}/\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$  Tandemsolarzellen auf GaAs und Ge [10-15]. Die dabei gewonnene Erfahrung war für die Entwicklung von GaAs Solarzellen auf Si in diesem Projekt von besonderer Bedeutung, da hier ähnliche Fragestellungen zur Unterdrückung von Versetzungen in metamorphen Pufferschichten entscheidend sind.

Zu dem Thema der III-V Solarzellen auf Si wurden neben Arbeiten in den frühen 1990er Jahren [16] in der Zeit vor Projektbeginn erste Voruntersuchungen durchgeführt, um III-V Solarzellen auf speziellen gebondeten Ge/Si oder GaAs/Si Quasisubstraten herzustellen. Diese Quasisubstrate wurden am CEA-LETI in Grenoble entwickelt und am Fraunhofer ISE wurden die ersten GaAs Solarzellen auf diesen GaAs/Si Substraten gewachsen und prozessiert. Die Versuche waren noch wenig erfolgreich, da die Solarzellenschichten zahlreiche Risse und eine entsprechend schlechte elektrische Qualität auswiesen [17]. Ein weiteres Problem war, dass die Schichten zwischen dem Ge/Si bzw. GaAs/Si nicht leitfähig waren und der Strom somit vollständig von der Oberseite der Wafer abgeführt werden musste. Dieser Ansatz wurde nicht weiter verfolgt.

Für die Herstellung von leitfähigen Übergängen zwischen dem Si und Ge wurden vor Projektbeginn erste Versuche zum direkten Wafer-Bonden der beiden Materialien mit der Firma Suess Microtech in München gemacht. Abbildung 2.6 zeigt eine TEM Aufnahme der ersten gebondeten Grenzfläche zwischen den beiden Materialien. Man sieht, dass Versetzungen entstehen, die aber nicht weit in das Material vordringen. Diese Bond-Verbindungen waren noch nicht gut leitfähig, da die dünne Oxid-Schicht an der Oberfläche in der Bond-Kammer nicht entfernt werden konnte.

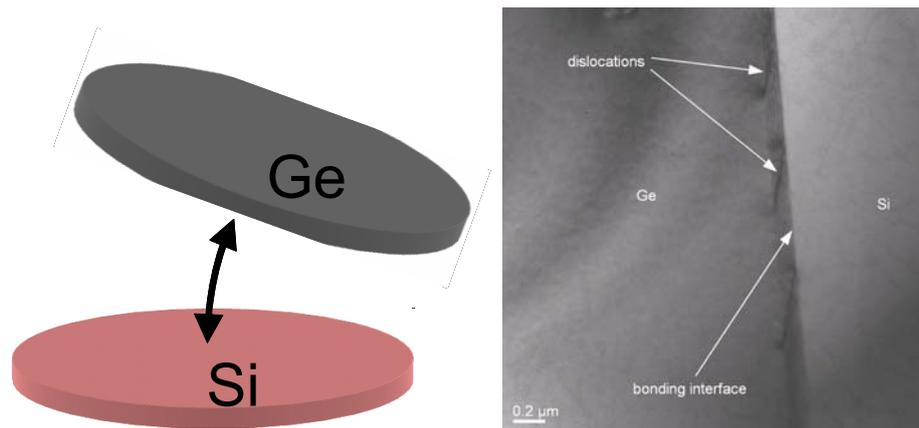


Abbildung 2.6: Ge Substrat direkt gebondet auf Si bei der Firma Suess Microtech. Links: Prinzipskizze. Rechts: TEM Aufnahme der Grenzfläche mit einigen Misfit-Versetzungen.

## 2.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Dieses Verbundprojekt teilt sich im Wesentlichen in die folgenden vier Teilbereiche auf:

- Optimierung der Anwuchsbedingungen und III-V Materialqualität auf Silicium (AP 2.2 – 2.4)
- Entwicklung von metamorphen III-V Solarzellen auf Silicium (AP 2.3, 2.4)
- Entwicklung von gitterangepassten III-V Solarzellen auf Silicium (AP 3)
- Herstellung von III-V Mehrfachsolarzellen auf „veränderten“ Si-Substraten und mittels Wafer-Bonden (AP 4)

In den folgenden vier Unterkapiteln werden die wissenschaftlichen Arbeitsziele der einzelnen Teilbereiche im Einzelnen beschrieben.

### 2.3.1 Nukleation auf Si

Die erste entscheidende Herausforderung für das defektfreie Wachstum von III-V Halbleitern auf Silicium ist die Nukleation. Hierbei spielt sowohl die atomare Beschaffenheit der Oberfläche eine wesentliche Rolle, als auch Verunreinigungen, die sich auf dem Silicium ansammeln. Vor der Epitaxie muss der Silicium Wafer zunächst in einem nasschemischen Verfahren von organischen und anorganischen Verunreinigungen befreit werden. Außerdem wird in diesem Reinigungsprozess ein definiertes Oxid auf der Si Oberfläche hergestellt, welches sich später im MOVPE Reaktor während der Epitaxie vollständig entfernen lässt. Das Siliciumoxid ist relativ stabil und es werden daher hohe Temperaturen im MOVPE Reaktor benötigt, um das Oxid zu desorbieren. Der Prozess der Oxidverdampfung kann im MOVPE Reaktor in-situ mit einem RAS<sup>5</sup> Sensor beobachtet werden. Es handelt sich bei diesem Verfahren um eine Reflexions Anisotropie Spektroskopie der Probenoberfläche. Ein solcher in-situ Sensor wurde am HZB dazu eingesetzt, um den Reinigungsprozess und den Ausheizschritt für (100) orientiertes Silicium sowie für verkippte Substrate zu optimieren.

Ein weiterer wichtiger Arbeitspunkt ist die Untersuchung der Domänenstruktur einer Si(100) Oberfläche nach der erfolgreichen Deoxidation. Durch einen Vergleich von in-situ RAS Messungen mit UHV-basierten Messmethoden kann die Stufenkonfiguration der Siliciumoberfläche bestimmt werden. Für das Wachstum der polaren III-V Verbindungen auf dem singulären Silicium ist es entscheidend, dass sich zunächst ein reguläres Netzwerk von atomaren Doppelstufen auf dem Silicium ausbildet. Nur so können Antiphasendomänen vermieden werden. Doppelstufen können durch einen Hochtemperaturschritt von typischerweise > 1000 °C nach der nasschemischen Reinigung der Substrate im MOVPE Reaktor erzeugt werden. In diesem Projekt wurde die Abhängigkeit der Silicium Oberflächenbeschaffenheit von den Ausheizbedingungen

---

<sup>5</sup> RAS steht für Reflexions Anisotropie Spektroskopie und ist eine optische Methode, um die Abhängigkeit der Reflektivität von der Kristallrichtung zu untersuchen. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf spezifische Oberflächeneigenschaften ziehen.

eingehend untersucht. Zudem wurde untersucht, ob die gezielte Abscheidung einer dünnen Silicium oder Germanium Schicht zu einer günstigeren Oberflächenstruktur führt.

Die eigentliche Nukleation der III-V Halbleiter auf dem Si oder Ge wurde wiederum mittels RAS in-situ Messungen, sowie den UHV-basierten Methoden am HZB untersucht. Es war dabei entscheidend, die Auswirkungen einer Terminierung der Si(100)-Oberfläche mit Gruppe-III- bzw. -V-Elementen (Ga, In, As, P) zu verstehen. Es mussten eine Reihe unterschiedlicher Nukleationsbedingungen bei verschiedenen Temperaturen und Schaltbedingungen untersucht werden. Ein Ziel war es, die jeweils resultierenden Konfigurationen der Grenzflächen kennen zu lernen und zu verstehen, wie diese beeinflusst werden können. Ein weiteres Ziel bestand darin, homogene III-V Nukleationsschichten mit einer ein-dömanen Oberfläche zu erzeugen. Dies bedeutet, dass die Schichten keine Antiphasendomänen aufweisen.

Zunächst wurden Anwachsbedingungen für GaP mit einer Gitterkonstante ähnlich wie Silicium untersucht. Weiter wurden Versuche zur gitterfehlangepassten Nukleation von (GaIn)P auf Ge Oberflächen durchgeführt. In beiden Fällen mussten nicht nur unterschiedliche Wachstumsbedingungen, sondern auch Substratorientierungen (100) mit unterschiedlichem Verkippungswinkel bis zu  $6^\circ$  untersucht werden. Dies kann einen entscheidenden Einfluss auf die Morphologie und die Anordnung der Atome während der Epitaxie haben.

Nach der Optimierung der Nukleationsbedingungen wurde die Materialqualität der III-V Halbleiterschichten auf Silicium und deren Eignung für Solarzellen nachgewiesen. Ein ganz wesentlicher Parameter für die Solarzellenanwendung ist die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im Halbleitermaterial. Dieser Parameter wurde anhand von Doppel-Heterostrukturen mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzmessungen ermittelt. Weitere wichtige Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung der Materialqualität sind die hochauflösende Röntgendiffraktometrie und die Transmissionselektronenmikroskopie. All diese Messmethoden waren in diesem Verbund verfügbar und wurden für die Optimierung der Schichtqualität eingesetzt.

### **2.3.2 Metamorphe III-V Solarzellen auf Si**

Am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme wurde vor Projektbeginn bereits ein 8x4-Zoll Produktionsreaktor der Firma AIXTRON für die Epitaxie von III-V Mehrfach-solarzellen eingesetzt. Dieser Reaktortyp hat sich auch in der Industrie für die Produktion von Solarzellen und Leuchtdioden etabliert. Vorteile dieses Reaktors sind insbesondere der relativ hohe Durchsatz und die vergleichsweise hohe Effizienz der Gasausnutzung. Für das Wachstum von III-V Halbleiterschichten auf Silicium ist dieser Reaktor aber nicht

optimal. Das größte Problem bei der Epitaxie von Silicium und Germanium ist der so genannte "Memory-Effekt". Das Si oder Ge belegt während der Epitaxie auch die umliegenden Reaktorteile und dampft später während des Wachstums der III-V Verbindungen wieder von den Wänden ab. Das Si oder Ge baut sich dabei in GaAs präferenziell als Donator auf den Gruppe-III Gitterplätzen ein und führt somit zu einer unerwünschten Hintergrunddotierung im Bereich von  $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Mit einer solch hohen intrinsischen Dotierung lassen sich aber Solarzellen mit hoher Qualität nicht mehr herstellen. Deshalb ist es notwendig, bereits bei der Konzeption der MOVPE Anlage darauf zu achten, dass eine Verschleppung der Gruppe-V Atome während der Epitaxie verhindert werden kann. Optimal lässt sich dieses Problem mit einem "CRIUS Close Coupled Showerhead" Reaktor der Firma AIXTRON lösen. In diesem Anlagenkonzept werden die Gase nur wenige Millimeter oberhalb der Substrate durch mehr als 15'000 kleine Löcher in den Reaktor eingelassen. Die Gase erreichen so die Substratoberfläche, ohne zuvor Kontakt mit belegten Reaktorteilen zu haben. Auf diese Weise lässt sich die parasitäre Abscheidung der Gase auf den Wänden der Prozesskammer in diesem Reaktor sehr stark reduzieren.

Im Rahmen dieses Verbundprojekts wurde am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ein AIXTRON „CRIUS Close Coupled Showerhead“ MOVPE Reaktor für die Epitaxie von Si, Ge,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  und GaP-Nukleationsschichten auf Silicium-Substraten angeschafft. Dieser Reaktor wurde speziell auf die Bedürfnisse des Wachstums auf Silicium Substrat ausgelegt. Dies bedeutet insbesondere, dass der Reaktor für Temperaturen größer  $1000^\circ\text{C}$  geeignet ist, wie sie zur Bildung von Doppelstufen in Silicium notwendig sind. Neben der Nukleation auf Silicium und dem Wachstum von metamorphen  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Pufferstrukturen, ist auf diesem Reaktor auch das Wachstum von bestimmten III-V Halbleiterschichten, wie  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ - und  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen, möglich. Diese Schichten wurden dazu genutzt die Gitterkonstante von Si bis zu Ge bzw. GaAs durchzufahren ohne hohe Versetzungsdichten oder Risse in den III-V und Ge Schichten zu generieren. Für das Wachstum hocheffizienter III-V-Mehrfachsolarzellen und die Vermeidung einer Querkontamination durch Memory-Effekte zwischen Nukleations- und Solarzellenprozessen wurde im weiteren Verlauf des Projekts ein zweiter AIXTRON „AIX2800-G4-R“ MOVPE-Reaktor erworben. Die Pufferschichten wurden in dieser Anlage überwachsen. So wurden die Voraussetzungen für eine hohe Materialqualität auf Silicium und die Eignung für eine hochwertige III-V-Solarzellenherstellung geschaffen.

Primäres Ziel der Arbeiten an metamorphen Pufferstrukturen in diesem Projekt war es, rissfreie III-V Halbleiterschichten mit der Gitterkonstante von GaAs, bzw. Ge, sowie einer geringen Versetzungsdichte kleiner  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  herzustellen. Die Pufferstrukturen dienten dazu, erste GaAs Einfachsolarzellen und GaInP/GaInAs Tandemsolarzellen auf 4-Zoll Silicium Substraten zu realisieren.

### 2.3.3 Gitterangepasste III-V Solarzellen auf Si

Die meisten heute eingehend untersuchten III-V Halbleiter haben entweder eine deutlich größere (z.B.  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ , GaAs, AlAs), oder kleinere (z.B. GaN, AlN, InN) Gitterkonstante als Silicium (siehe auch Abbildung 2.2). Einzig GaP und AlP liegen nahe bei Silicium. Diese Halbleiter besitzen aber zu hohe Bandlückenenergien von  $\geq 2.3$  eV und eignen sich deshalb nicht, um das Sonnenspektrum effizient in elektrischen Strom umzuwandeln. Nimmt man an, dass Silicium mit seiner Bandlückenenergie von 1.12 eV als untere Teilzelle einer Tandem- oder Dreifachsolarzelle genutzt werden soll, so findet man anhand von theoretischen Rechnungen, dass die Bandlücke der oberen Teilzellen zwischen 1.5 – 2 eV liegen sollte. Eine solche Rechnung ist in Abbildung 2.7 für Tandemsolarzellen und in Abbildung 2.3 für Dreifachsolarzellen gezeigt. Die Bandlückenenergien zwischen 1.5 – 2 eV lassen sich prinzipiell in dem Materialsystem (GaIn)(NAsPSb) gitterangepasst zu Silicium erreichen.

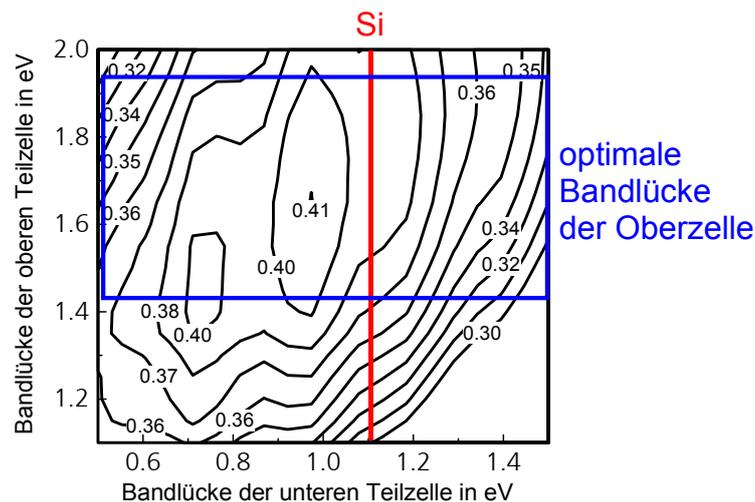


Abbildung 2.7: Theoretische Berechnung der optimalen Bandlückenenergien für eine 4-terminal Tandemsolarzelle bei 500-facher Sonnenkonzentration (AM1.5d)

Durch das gitterangepasste Wachstum auf Silicium lassen sich während der Epitaxie Spannungen im Kristall und daraus resultierenden Versetzungen minimieren. Auf diese Weise ist es prinzipiell leichter, eine hohe Materialqualität der III-V Schichten zu erreichen. Die verdünnten Nitride bringen aber zahlreiche neue Herausforderungen hinsichtlich des generellen Wachstums mit sich. Das kleine Stickstoff-Atom baut sich nur unter bestimmten Wachstumsbedingungen in den Kristall ein und führt dort zu lokalen Verspannungen des Gitters, mit negativen Folgen für die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters. Für (GaIn)(NAs) wurde an der Universität Marburg sowohl durch Modellierung wie experimentell gezeigt, dass sich während des Wachstums N-Ketten in [100] Richtung ausbilden, welche die Lebensdauer und Diffusionslänge von Minoritätsladungsträgern stark reduzieren. Diese N-Ordnung kann durch geeignete Wahl von thermischen

Ausheizbedingungen nach dem Wachstum aufgelöst werden, sofern ein bestimmter minimaler In-Gehalt im Material überschritten wird. Dadurch kann die Effizienz von Solarzellen in diesem Materialsystem signifikant gesteigert werden. Ähnliche Effekte waren auch im metastabilen (GaIn)(NAsSb) zu erwarten. Die grundlegenden Materialeigenschaften von Ga(NAsPSb) und (GaIn)(NAsP) wurden daher in diesem Projekt an der Philipps Universität Marburg untersucht. Es war ein wichtiges Ziel, die Wachstumsbedingungen so zu optimieren, dass eine hohe Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger erreicht wird.

Nach der Optimierung der Abscheidebedingungen wurden im Rahmen dieses Projekts erste (GaIn)(NAsPSb) Einfachsolarzellen mit einer Bandlückenenergie zwischen 1.5-2 eV gewachsen. Weiterhin wurde eine epitaktisch gewachsene Si Unterzelle entwickelt, wie sie für Tandem- und Dreifachsolarzellen notwendig ist. Am Fraunhofer ISE wurden die Strukturen zu Solarzellen mit Kontakten und Antireflexschichten prozessiert und vermessen. Die Ergebnisse sind in dem Abschlußbericht der Philipps Universität Marburg zusammengefasst. Ziel war es das Potential dieses neuen Ansatzes zu evaluieren.

#### **2.3.4 „Veränderte“ Si-Substrate und Wafer-Bonden**

In diesem Teil des Projekts wurde untersucht, in wieweit neue Technologien aus der Mikroelektronik für die Herstellung von hocheffizienten III-V Mehrfachsolarzellen auf Silicium genutzt werden können. Dazu gehört das „Wafer-Bonden“, eine einfache Methode, mit deren Hilfe zwei Substrate dauerhaft und kostengünstig miteinander verbunden werden können. Voraussetzung für dieses Verfahren sind Oberflächen mit einer geringen Rauigkeit. So wurde bereits gezeigt, dass ein poliertes Ge und Si-Substrat auf diese Weise fest miteinander verbunden werden können. Offen war jedoch zu Projektbeginn, ob die Grenzfläche auch für einen Stromtransport mit geringem Widerstand geeignet ist, wie er für die Solarzellenanwendung notwendig ist. Hierzu wurden Versuche durchgeführt. Weiter wurde untersucht, unter welchen Bedingungen sich die Substrate miteinander verbinden lassen, und ob sich zum Beispiel eine GaAs Oberfläche auch nach einer Epitaxie noch auf ein Si-Substrat bonden lässt. Insbesondere Partikel, die während des Wachstums entstehen, können hier zu Problemen führen.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten waren Grundlage dafür, um entscheiden zu können, ob es möglich ist, Solarzellenstrukturen zunächst auf GaAs oder Ge aufzuwachsen und dann auf Si zu übertragen. Das GaAs Substrat muss anschließend durch Abhebetekniken von der gebondeten Struktur abgelöst werden. Beispiele für Abhebetekniken sind das selektive Unterätzen oder Aufschmelzen einer dünnen, epitaktisch gewachsenen Zwischenschicht. Im optimalen Falle kann das GaAs Substrat nach dem Ablösen für weiteres Wachstum verwendet werden. Durch diesen Ansatz ließen sich III-V-Mehrfach-

solarzellen auf Si herstellen, ohne die Problematik unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten und Gitterkonstanten der Materialien. Ziel der Arbeiten in diesem Projekt war es, die Möglichkeiten für die Herstellung solcher Solarzellenstrukturen zu untersuchen.

In einem weiteren Teil des Projekts wurde der Einsatz von Ionenimplantation zur Herstellung von „veränderten“ Si-Substraten untersucht. Durch die Ionenimplantation wird eine amorphe (defektreiche) Zwischenschicht in das Substrat eingebaut, welche Spannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten oder unterschiedlicher Gitterkonstanten der Materialien aufnehmen kann (siehe Abbildung 2.8). Zu dieser Methode wurde bereits vor Projektbeginn ein Patentantrag vom Fraunhofer ISE eingereicht. In dieser Erfindung wird beschrieben, wie zunächst hochenergetische Wasserstoffionen gleichmäßige in ein Siliciumsubstrat implantiert werden. Die Energie der Ionen wird so gewählt, dass sich 100-1000 nm unterhalb der Oberfläche eine defektreiche, amorphe Schicht ausbildet. Die Tiefe dieser defektreichen Schicht hängt von der Energie und der Masse der Ionen ab. Die hochenergetischen Ionen verlieren im Silicium ihre Energie über Stöße mit den Atomrümpfen. Dies führt im Wesentlichen zu atomaren Störstellen durch die Implantation. Es bildet sich eine amorphe Si Schicht aus. Die Dosis der implantierten Ionen bestimmt, wie hoch die Defektdichte ist. Die Implantationsparameter müssen für das anschließende Wachstum optimiert werden. Ziel ist es eine versetzungsreiche Schicht nahe unterhalb der Silicium Oberfläche zu erzeugen und gleichzeitig die Oberfläche selbst so wenig wie möglich zu verändern. Die implantierten Silicium Wafer sollten anschließend als „veränderte“ Substrate für das Wachstum einer III-V Mehrfachsolarzellenstruktur verwendet werden (siehe Abbildung 2.8).

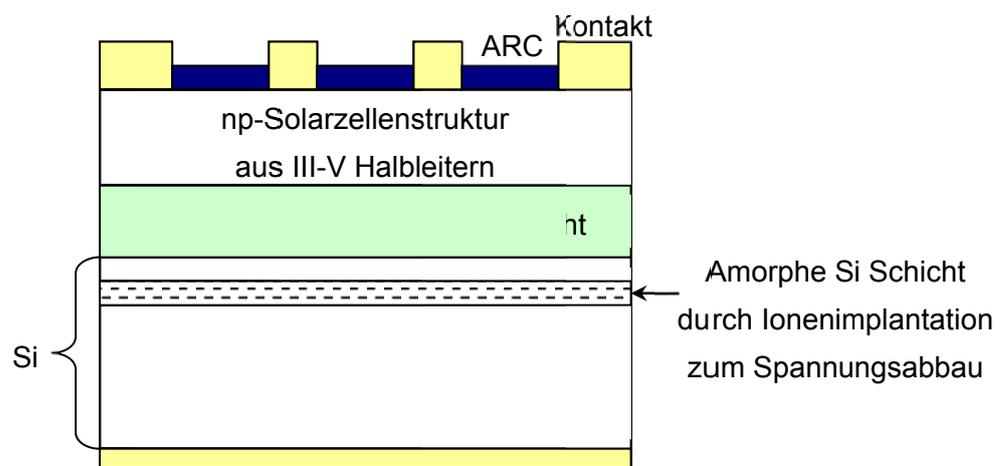


Abbildung 2.8: III-V Solarzellenstruktur auf „verändertem“ Silicium Substrat

Während des Wachstums der Solarzellenstruktur auf dem implantierten Si-Substrat können sich bereits Versetzungen im Bereich der implantierten Schicht bilden und somit

Spannungen reduzieren, die zum Beispiel durch eine Gitterfehlpassung der Materialien entstehen. Von besonderer Bedeutung ist aber, dass die implantierte Schicht die Spannungen aufnimmt, welche beim Abkühlen der Struktur entstehen und somit verhindert, dass sich Risse bilden können. Gleichzeitig muss verhindert werden, dass sich während des Wachstums bei hohen Temperaturen Wasserstoffblasen bilden (so genannten Platelets), die zu einer lokalen Ablösung der Schicht führen können. Ziel in diesem Projekt war es, das Potenzial der „veränderten“ Si-Substrate durch Ionenimplantation aufzuklären.

## **2.4 Stand von Wissenschaft und Technik zu Projektbeginn**

In diesem Abschnitt wird der Stand von Wissenschaft und Technik zu Projektbeginn kurz dargestellt. Dazu wird zunächst ein Literaturüberblick zur III-V Epitaxie auf Si für Solarzellen und andere optoelektronische Anwendungen gegeben. Dabei wird auch auf bekannte Methoden zum Spannungsabbau in Halbleiterschichten eingegangen. Im Anschluss daran werden zu Projektbeginn bestehende Schutzrechte genannt. Zur Literaturrecherche wurden insbesondere die am Fraunhofer ISE verfügbaren Online-Datenbanken sowie der Bibliotheksdienst des Fraunhofer ISE genutzt.

### **2.4.1 Überblick über den Stand der Technik**

Die höchsten Wirkungsgrade für die photovoltaische Energiekonversion von Sonnenlicht in elektrischen Strom werden heute mit so genannten Mehrfachsolarzellen aus III-V Halbleitern erzielt. Kurz vor Beginn dieses Forschungsvorhabens wurde erstmals in den USA ein Wirkungsgrad von über 40 % im Labor gemessen [18]. Das Wirkungsprinzip der Mehrfachsolarzelle ist, geeignete Halbleiterschichten mit unterschiedlichen Absorptionswellenlängen übereinander anzuordnen. Das breitbandige Sonnenspektrum wird hierdurch in mehrere Bereiche aufgeteilt, in denen jeweils eine der Teilzellen eine sehr effiziente Energiewandlung ermöglicht. Theoretisch sind auf diese Weise Zellwirkungsgrade von bis zu 85 % unter konzentriertem Sonnenlicht möglich. Einen guten Überblick über die Funktionsweise und den Stand der Entwicklung bei Projektbeginn geben folgende Übersichtsartikel [2, 19].

Um das Potenzial dieses Ansatzes voll auszunutzen, sind zwei Punkte von entscheidender Bedeutung:

- geeignete Bandlückenenergien der Materialien
- hohe Qualität der aktiven Kristallschichten

Insbesondere der zweite Punkt war wesentlich für den Erfolg der III-V Halbleiterverbindungen in der Photovoltaik [2]. Komplexe Strukturen aus hochqualitativen Kristallen können in diesem Materialsystem heute epitaktisch abgeschieden werden. Durch eine Variation der Zusammensetzung lässt sich zudem ein weiter Bereich von sinnvollen Energiebandlücken abdecken. Aufgrund der hohen Absorptionskonstanten reichen wenige  $\mu\text{m}$  Schichtdicke bereits aus, um das Sonnenlicht zu absorbieren.

Die erfolgreichste Materialkombination besteht aus  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  mit  $E_g = 1.9 \text{ eV}$ , GaAs mit  $E_g = 1.4 \text{ eV}$  und Ge mit  $E_g = 0.7 \text{ eV}$  [2, 3]. Diese Halbleiter werden direkt übereinander abgeschieden und durch so genannte Tunnelioden seriell verschalten. Die Schichten unterscheiden sich kaum in ihren Gitterkonstanten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten und lassen sich daher spannungsfrei aufeinander abscheiden.

Das Wachstum solch hocheffizienter Solarzellen auf dem viel kostengünstigeren und besser verfügbaren Silicium als Substratmaterial ist nicht neu. Auch wurde in der Vergangenheit schon versucht, Tandemsolarzellen aus III-V Halbleitern und Si herzustellen. Die Effizienz solcher Solarzellen wurde aber durch eine schlechte Materialqualität der III-V Halbleiter auf Silicium begrenzt. Die höchsten erreichten Wirkungsgrade von Mehrfachsolarzellen auf Silicium lagen daher zu Projektbeginn bei 21% [20-22]. Neben der Anwendung in der Photovoltaik wurde das Wachstum von III-V Halbleitern auf Si zudem dort untersucht, wo man die III-V Optoelektronik (Laser, Leuchtdioden und Photodioden) mit elektronischen Schaltkreisen aus Silicium kombinieren möchte [23]. Eine weitere Anwendung sind GaN-basierende Leuchtdioden auf Silicium. Hier wurden insbesondere an der Universität Magdeburg bereits sehr gute Erfolge erzielt [24, 25].

Eines der generellen Probleme beim Wachstum von III-V Verbindungshalbleitern bzw. Germanium auf Silicium liegt im Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider Materialien. Hierdurch kommt es beim Abkühlen der Struktur nach der Epitaxie häufig zu Rissen in den epitaktischen Schichten. Die Rissbildung in GaAs auf Silicium, beziehungsweise auf  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Pufferschichten wird in Referenz [26] sehr ausführlich beschrieben. Risse werden bei den typischen Wachstumsbedingungen ab Schichtdicken größer  $2 \mu\text{m}$  beobachtet, wie sie für Solarzellen notwendig sind, um eine ausreichende Absorption des Sonnenlichts zu gewährleisten. In Referenz [27] wird das Wachstum einer GaAs Solarzelle auf Silicium beschrieben. Es wurde damals ein Umwandlungswirkungsgrad von 14.5 % erzielt. Die Solarzellenstrukturen zeigten deutliche Risse, welche auf die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zurückzuführen sind.

In der Referenz [28] wird eine  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  Solarzelle auf Silicium gezeigt. Hierbei wurde ein spezielles Verfahren entwickelt, um die Spannungen zwischen den verschiedenen Materialien zu reduzieren. Es wurde eine Galliumantimonid Zwischenschicht eingeführt,

die nachträglich über einen Laserpuls lokal relaxiert wird. Die Wirkungsgrade der besten Zellen liegen bei 12.9 %.

Eine Tandemsolarzelle aus AlGaAs/Si mit einem Wirkungsgrad von 20-21.4% wird in den Referenzen [20, 21] gezeigt. Die Materialqualität wurde durch thermische Zyklen nach dem Wachstum verbessert (siehe auch [22]), wodurch eine gewisse Reduktion der Spannungen in der Solarzellenstruktur erreicht werden konnte. Die Wirkungsgrade blieben aber trotzdem noch hinter den theoretischen Erwartungen zurück.

In Referenz [17] wird beschrieben, wie Galliumarsenid Solarzellen auf Silicium durch einen Wafer-Bonden Prozess hergestellt werden können. Die Wirkungsgrade lagen bei 12% und auch bei diesen Versuchen wurden zahlreiche Risse in den Epitaxieschichten festgestellt.

In den Referenzen [29-32] wird das Wachstum von metamorphen III-V Mehrfachsolarzellen auf der Basis von Galliumarsenid auf Siliciumsubstrat mit einer  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Pufferschicht beschrieben (siehe auch Abbildung 2.9). Die  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Pufferschicht dient dazu die Gitterkonstante von Si bis zu Ge stufenweise zu verändern. Versetzungen aufgrund der Relaxation des Gitters werden im Wesentlichen innerhalb der Pufferschichten lokalisiert. Es wurden auf diese Weise bereits gute Leerlaufspannungen von 980 mV für eine GaAs Solarzelle auf Silicium erreicht. Die Wirkungsgrade liegen bei 16 % unter AM0 Bedingungen. Die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind auch bei dieser Struktur ein Problem. In Referenz [33] wurde gezeigt, dass thermische Zyklen im Bereich von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $+80^\circ\text{C}$  die Rissbildung in den Schichten verstärken.

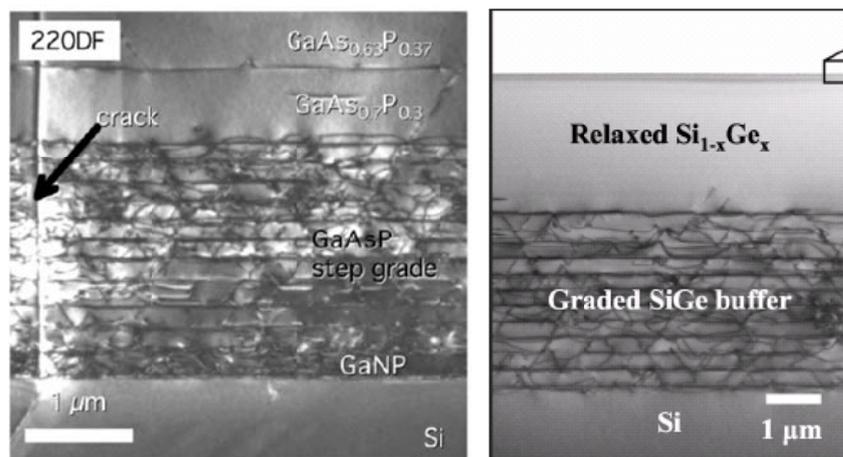


Abbildung 2.9: Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen einer Ga(AsP) [34] (links) und  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  [35] (rechts) Pufferschicht auf Silicium. In beiden Strukturen werden die Versetzungen aufgrund der Fehlanpassung der Materialien im Wesentlichen in der Pufferschicht lokalisiert. Durchstoßende Versetzungen sind nicht zu sehen.

In Referenz [34] wird eine  $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$  Pufferschicht verwendet, um eine gitterfehlangepasste  $\text{GaAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}$  Solarzelle auf Silicium herzustellen (siehe auch Abbildung 2.9). Auch

in  $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$  kann die Gitterkonstante zwischen Silicium und GaAs oder Germanium variiert werden. Die erreichten Wirkungsgrade lagen bei 9.8 % unter AM1.5g Bedingungen (ohne Antireflexschicht).

Gitterangepasste Mehrfachsolarzellenstrukturen lassen sich aus Ga(NPAs) auf Silicium herstellen. Dieser Ansatz wurde erstmals am National Renewable Energy Laboratory in Golden, Colorado untersucht. Zu der Verbindung einer Silicium Unterzelle mit einer, oder mehreren darüber abgeschiedenen Ga(NPAs) Solarzellen besteht auch eine internationale Patentanmeldung [36]. Die Schichtstruktur und erste Ergebnisse sind in Referenz [37] beschrieben. Die Struktur besteht im Wesentlichen aus einer Ga(NPAs) Solarzelle, welche mit der Gitterkonstante von Si auf einer Silicium Unterzelle abgeschieden wurde. Ein ähnlicher Ansatz wurde auch in diesem Projekt an der Philipps Universität Marburg untersucht. Die größte Herausforderung bei diesem Ansatz besteht im Erreichen einer ausreichend guten Materialqualität der verdünnten Nitride und in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien.

Zum Thema des Spannungsabbaus gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze. In [38] wird beschrieben, wie  $\text{Si}^+$  Ionen nach einer Implantation in ein Si-Substrat zum Spannungsabbau in darauf gewachsenen metamorphen  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  Schichten führen können. Auch für implantierte  $\text{H}^+$  Ionen in Si findet man ähnliche Berichte in [39]. Insbesondere für GaN basierende Halbleiter auf Si wird in Patent [40] ein ähnliches Verfahren der Ionenimplantation genannt. Am Fraunhofer ISE wurde ein eigenes Patent (EP 2012367A1) in diesem Bereich erstellt. Die Erteilung wurde kürzlich durch das Europäische Patentamt in Aussicht gestellt. Das Patent beschreibt, wie eine ionenimplantierte, defektreiche Schicht im Si zum Spannungsabbau beitragen kann.

Dies sind nur einige der wichtigsten internationalen Entwicklungen, die zeigen sollen, dass die III-V Epitaxie auf Si für Solarzellen und andere III-V Bauelemente ein Gebiet aktueller Forschung ist, wobei zu Beginn des Projekts keine Gruppe einen Wirkungsgrad über 22 % für III-V Solarzellen auf Si demonstriert hatte. Entscheidend war es daher einen Weg zu finden, bei welchem die Materialqualität der III-V Schichten auf Si im Vergleich zum Stand der Technik verbessert werden kann.

## 2.4.2 Bestehende Schutzrechte (eigene und Dritter)

Auf dem Gebiet der gitterangepassten Solarzellenmaterialien auf Si-Substrat existiert eine Patentanmeldung des NREL unter der Nummer WO 03/052836 A1, bzw. US 2004/0261837 [36], die vor allem die Verwendung von quaternären Materialkombinationen wie Ga(NAsP), (GaIn)(NP) und (BGa)(PAs) abdeckt. Der Ansatz der Universität Marburg ist hiervon verschieden. Aufgrund von Vorarbeiten auf dem Gebiet des

(GaIn)(NAsPSb) Materialsystems auf GaAs Substrat wurde in 2005 von Kunert et al. ein Patent eingereicht (DE102005004582A1) welches eine bestimmte Materialkombination dieser Halbleiterverbindung schützt. Es ist entscheidend für die strukturelle, ebenso wie optoelektronische Qualität des untersuchten Materials, dass zusammen mit N auch eine ausreichende Menge In und/oder Sb eingebaut wird, um spezifische, durch den N hervorgerufene Ordnungsphänomene umgehen zu können.

Zur Ionenimplantation in Si und deren Nutzung zum Spannungsabbau gibt es ein Patent von Agilent Technologies [40], welches auf einem früheren Patent US 6,211,095 B1 aufbaut. Zudem sei noch ein älteres Patent US 4,863.877 von John C. C. Fan et al. (Kopin Corp.) aus dem Jahr 1989 genannt, in welchem ebenfalls eine Spannungsrelaxation, in diesem Fall durch O-Ionenimplantation, beschrieben wird. Beide Patente beziehen sich im Wesentlichen auf GaN basierende Materialien auf Si und beschreiben nicht die Anwendung dieser Technik für III-V Mehrfachsolarzellen. Hierzu wurde kurz vor Projektbeginn vom Fraunhofer ISE eine Erfindungsmeldung beim Europäischen Patentamt eingereicht (EP2012367A1). Die Erteilung wurde mittlerweile in Aussicht gestellt.

## 2.5 Zusammenarbeit mit Projektpartnern

Im Rahmen des Projektes fand eine intensive Zusammenarbeit mit den Projektpartnern am Helmholtz-Zentrum Berlin<sup>6</sup> (HZB) und an der Philipps-Universität Marburg<sup>7</sup> (PUM) statt. Diese Zusammenarbeit war besonders eng im Bereich der Herstellung von III-V Halbleiterschichten auf Si mittels direkten Kristallwachstums. Hier war die intensive Kooperation mit den Projektpartnern ein entscheidender Erfolgsfaktor, da diese unterschiedliche technische Möglichkeiten, Kenntnisse und Arbeitsschwerpunkte eingebracht haben. Die vereinten Kompetenzen sorgten für eine Abdeckung von der Grundlagenforschung über Grenzflächenanalytik bis hin zur industriellen Anwendung mit dem Bezug zum fertigen Solarzellenbauelement. Der Transfer technologischer Vorgehensweisen und rege Diskussionen über wissenschaftliche Ergebnisse fanden in regelmäßigen Projekttreffen, Strategietreffen und in intensivem persönlichem Kontakt statt.

Die spezifischen Kompetenzen der Projektpartner können folgendermaßen skizziert werden:

---

<sup>6</sup> Prof. T. Hannappel, Helmholtz-Zentrum Berlin, 14109 Berlin, BMBF-Förderkennzeichen 03SF0329C.

<sup>7</sup> Prof. W. Stolz und Prof. K. Volz, Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg, 35032 Marburg, BMBF-Förderkennzeichen 03SF0329B.

Das **Fraunhofer ISE** hat langjährige Erfahrung in der Herstellung, Prozessierung und Charakterisierung von III-V-Mehrfachsolarzellen und Si-Solarzellen in industriellem Maßstab. An der Universität Marburg hergestellte GaPNAs-Solarzellen auf GaP-Substrat und epitaktisch gewachsene Si-Unterzellen wurden am Fraunhofer ISE prozessiert. Diese wurden anschließend eingehend mittels I-V-Hellkennlinien, I-V-Dunkelkennlinien, Quanteneffizienz- und Reflexionsmessungen charakterisiert. An einigen Proben wurde zusätzlich eine tiefaufgelöste Bestimmung der Dotierung mittels ECV-Profilung durchgeführt. (AP 3.6)

Das **HZB** besitzt weitreichende Kompetenz und Methodik in der Oberflächenanalytik. Am HZB fand die systematische Untersuchung von Nukleationsbedingungen von GaP- und Ge-Schichten auf Si-Substrat statt. Im gegenseitigen Austausch von Prozessparametern und Messergebnissen zwischen HZB und Fraunhofer ISE wurden Nukleationsprozesse auf dem Industriereaktor am ISE sukzessive optimiert. Insbesondere besteht am HZB ein exzellentes Know-How zur Methode der Reflexionsanisotropyspektroskopie (RAS), mit der die notwendige Eindomänigkeit der GaP-Schichten auf Si nachgewiesen werden kann. Diese Methode wurde am Fraunhofer ISE mit Unterstützung durch das HZB übernommen. So wurde ein Vergleich der Nukleationsprozesse von HZB und Fraunhofer ISE möglich und die Eindomänigkeit der GaP-Schichten am Fraunhofer ISE bestätigt. Zusätzlich wurden zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen zur Bestimmung der GaAs- und GaInP-Materialqualität auf Si am HZB durchgeführt. (AP 1.5)

Über ihre langjährigen Erfahrungen zur GaP-Nukleation auf Si hinaus besitzt die **PUM** ein hohes Maß an Kompetenz im Bereich der Charakterisierung und im Verständnis von Defektstrukturen. Am Fraunhofer ISE hergestellte GaP-Schichten auf Si und metamorphe GaInP- und GaAsP-Pufferstrukturen wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Neben der Auswertung und Diskussion zu Defekten in GaP-Schichten wurden Vorgehensweisen zur Verbesserung der GaP-Nukleationsbedingungen erarbeitet. Weiter lieferte die PUM ein einfaches Verfahren zur Identifizierung von Antiphasengrenzen in GaP mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM), das am ISE ergänzend zur RAS für die Verifizierung von antiphasenfreien GaP-Schichten auf Si eingeführt wurde. (AP 1.5)

Besonders hervorzuheben ist der Transfer und die Weiterentwicklung der defektfreien Abscheidung von GaP-Schichten auf Si-Substrat. Sie ist die entscheidende Grundlage für die Integration von III-V Halbleitern auf Si (Abschnitt 3.2.3). Der Transfer eines GaP-Nukleationsprozesses für  $0.1^\circ$  verkippte Si-Substrate wurde von den am PUM und HZB befindlichen Forschungsreaktoren auf den industrietauglichen Reaktor am Fraunhofer ISE durchgeführt. Dieser wurde in enger Zusammenarbeit zwischen HZB und ISE für die Si-Substratverkipnungen von  $2^\circ$  und  $6^\circ$  weiterentwickelt. Insbesondere die Verkippfung um  $6^\circ$

ist für die finale Integration von III-V Solarzellen entscheidend. Außerdem wurden von der PUM und dem HZB etablierte Charakterisierungsverfahren zur Bestimmung der Materialqualität von GaP auf Si bereitgestellt. Es wurde so ein stabiler Nukleationsprozess für antiphasenfreie GaP-Schichten auf Si erfolgreich etabliert.

Die Anschaffung der modernen MOVPE-Reaktoren und Wafer-Bonder (siehe Abschnitt 3.1) sowie die Entwicklung innovativer Solarzellenkonzepte erforderte auch die enge Kooperation mit Anlagenbauern. So hat das Fraunhofer ISE in diesem Projekt auch eng mit den Firmen AIXTRON, CS Clean Systems, SÜSS MicroTec, EV Group und Ayumi zusammen gearbeitet.

Die drei Forschungsgruppen in diesem Verbundprojekt ergänzen sich ideal durch ihre unterschiedliche Erfahrung und die verfügbare Infrastruktur. Die thematische Vernetzung der drei Gruppen ist in Abbildung 2.10 noch einmal dargestellt. Nur durch die enge Zusammenarbeit der Partner in den Bereichen Nukleation, Epitaxie, Materialcharakterisierung, Bauelementfertigung- und Vermessung konnten die zahlreichen vielversprechenden Ergebnisse in diesem Projekt erzielt werden.

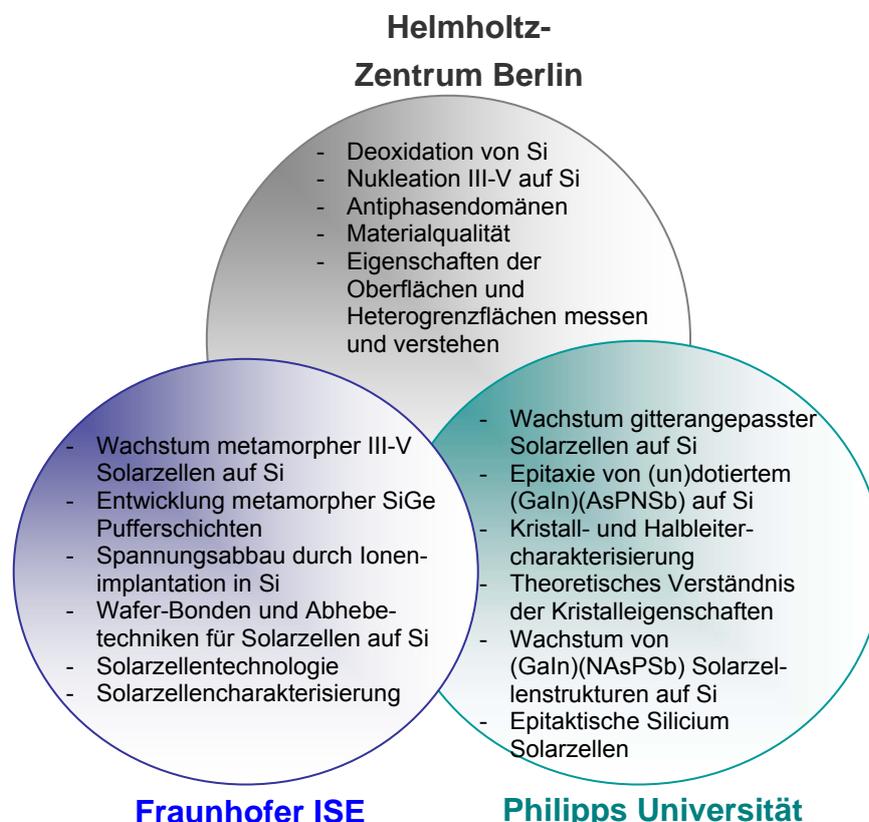


Abbildung 2.10: Aufteilung der Arbeitsthemen zwischen den drei Partnern im Verbund.

## 3 Projektergebnisse

### 3.1 Infrastruktur- und Laboraufbau (AP2.1)

Zur Herstellung von III-V Mehrfachsolarzellen auf Si-Substrat wurden neue Labore und eine komplexe Infrastruktur am Fraunhofer ISE aufgebaut: Ein Labor mit zwei modernen industrietauglichen MOVPE-Anlagen der Firma AIXTRON zur Herstellung von III-V Solarzellen auf Si-Substrat mittels Kristallwachstum sowie ein Labor mit Reinigungsanlagen und Waferbondern zur Prozessentwicklung von III-V Solarzellen auf Si über den Weg des Wafer-Bondens.

Das Labor mit den beiden MOVPE Anlagen wurde mit einer aufwändigen Prozessgasversorgung inklusive zusätzlicher Gasreinigungseinheiten und Geräten zur Überwachung der Gasqualität (Feuchte bzw. Sauerstoffgehalt) ausgestattet. Diese Maßnahmen sind unbedingt erforderlich, um hohe Materialqualitäten bei den in den Anlagen hergestellten Schichtsystemen erreichen zu können. Für einen sicheren Betrieb der Anlagen wurden komplexe Lüftungstechnik, Gasüberwachungsanlagen und eine Abgasaufbereitung installiert.

Eine AIXTRON „300 mm CRIUS Close Coupled Showerhead“ Anlage – kurz CRIUS – ist für das Wachstum der ersten Nukleations- und Pufferschichten wie Si,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , Ge, GaP,  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  und  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  Schichten auf Silicium bestimmt. In der zweiten AIXTRON „AIX2800-G4-R“ Anlage – kurz G4 – wird das Wachstum von optimierten III-V Mehrfachsolarzellen auf den in der CRIUS hergestellten metamorphen Pufferstrukturen durchgeführt. Beide Industrieanlagen entsprechen dem neuesten Stand der Technik. Die Kombination der beiden Anlagen eignet sich exzellent für die Entwicklung hocheffizienter III-V Mehrfachsolarzellen auf Si-Substrat. Zudem wurde bewusst darauf geachtet, industrietaugliche Anlagen zu verwenden, um einen schnellen Technologietransfer in die Industrie zu ermöglichen.

#### 3.1.1 CRIUS Reaktor für III-V Wachstum auf Si-Substrat (AP2.1)

Der CRIUS MOVPE Reaktor (siehe Abbildung 3.1 und Abbildung 3.2) wird üblicherweise für GaN Wachstumsprozesse zur Herstellung von Leuchtdioden verwendet. Für die Zwecke dieses Projektes wurde dieser Reaktortyp erstmals als Prototyp speziell für das Wachstum von sowohl Ge und Si, als auch von Arseniden und Phosphiden (z.B. GaP,

GaAs,  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ ,  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ ) auf Si-Substraten eingesetzt<sup>8</sup>. Diese Prozesse sind deutlich empfindlicher auf den Einfluss von Kontaminationen im Reaktor – insbesondere von Sauerstoff – als die GaN Prozesse, so dass eine sorgfältige Inbetriebnahme des Systems inklusive einer genauen Prüfung der gewachsenen Materialqualität erforderlich war.

Für das Wachstum der Schichtsysteme aus Si, Ge und III-V Halbleitern stehen in der CRIUS Anlage die in Tabelle 3.1 aufgeführten Precursoren<sup>9</sup> zur Verfügung. Im Gegensatz zu anderen Arbeiten wurde auf  $\text{AsH}_3$  und  $\text{PH}_3$  verzichtet. Stattdessen kommen die alternativen metallorganischen Precursoren Tertiärbutylarsin (TBAs) und Tertiärbutylphosphin (TBP) zum Einsatz.

Der CRIUS Reaktor bietet die Möglichkeit, sehr hohe Wachstumstemperaturen bis 1200 °C zu verwenden, wie sie für das Wachstum auf Si-Substrat nötig sind. Sowohl die Entfernung des nativen Si-Oxids, als auch die Präparation der Si-Oberfläche für eine antiphasenfreie GaP-Nukleation werden bei Temperaturen bis über 1000 °C durchgeführt. Das Wachstum kann wahlweise durch die Verwendung eines 7x4“- oder 1x12“-Suszeptors auf 4 Zoll oder 300 mm Substraten stattfinden. Eine in-situ Prozessüberwachung der Substratkrümmung, -reflexion und -oberflächentemperatur findet mittels eines EpiCurveTwinTT der Firma LayTec (Berlin) statt.

---

<sup>8</sup> Eine Übersicht der wichtigsten Halbleiter ist in Abbildung 3.16 auf Seite 59 gezeigt.

<sup>9</sup> Precursoren sind die flüssigen und gasförmigen Ausgangsmaterialien für das Halbleiterwachstum.



(a)

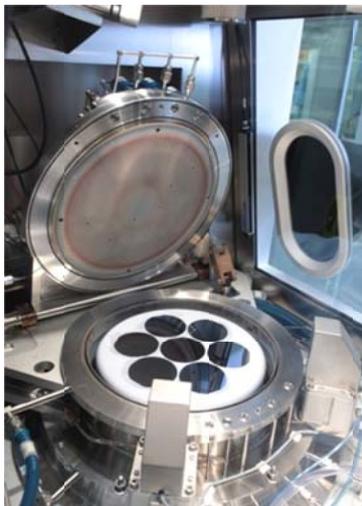


(b)

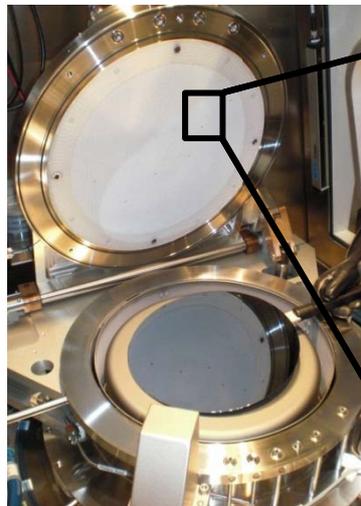


(c)

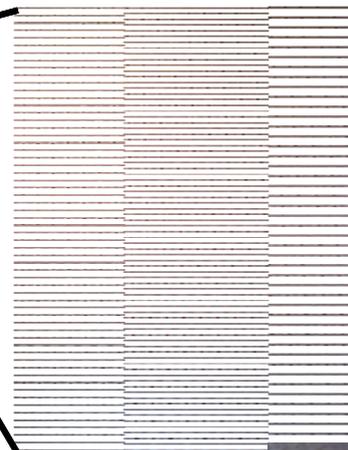
Abbildung 3.1: (a) Laborneubau für den Betrieb des CRIUS MOVPE Reaktors. (b) Anlieferung und Aufbau des CRIUS Reaktors. (c) CRIUS Reaktor in Betrieb.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 3.2: Blick auf den geöffneten MOVPE Reaktor, der wahlweise mit einem Suszeptor für Wachstumsprozesse mit 7x4 Zoll Substraten (a) oder mit einem 300 mm Substrat (b) betrieben werden kann. Die Prozessgase werden über ca. 15'000 Löcher im Showerhead Reaktordeckel in den Reaktor geleitet (c).

Tabelle 3.1: Precursoren im CRIUS Reaktor für das Wachstum von Si, Ge und III-V Halbleitern.

Element	Precursor
Si	SiH <sub>4</sub> (100%), DTBSi
Ge	GeH <sub>4</sub> (100%), IBGe
Gruppe III: Al, Ga, In	TMAI, TMGa, TEGa, TMIIn
Gruppe V: N, P, As	UDMHy, TBP, TBAs
Dotierstoffe: Te, Zn, Si	DETe, DMZn, SiH <sub>4</sub> (2% in H <sub>2</sub> )

Eine besondere Rolle beim Wachstum von III-V Halbleitern auf Si-Substrat spielt die Minimierung der Verschleppung von Si oder Ge in die III-V Halbleiter und umgekehrt. Ein solcher Memory-Effekt hat einen unerwünschten Einfluss auf die Nukleation auf Si und die Hintergrunddotierung der Halbleiterschichten. Die Showerhead Technologie des Reaktors ist hier von besonderem Vorteil wie im Folgenden erläutert wird.

Die Präparation der Si-Oberfläche für eine defektfreie Nukleation von III-V Schichten ist hoch empfindlich auf Verunreinigungen. Insbesondere gilt eine Verunreinigung durch As als besonders schädlich, da sie die Präparation der Si-Oberfläche mit Doppelstufen behindern kann und so Kristalldefekte induziert werden.

Gleichzeitiges Wachstum von III-V Halbleitern mit Si und Ge birgt die Gefahr der Querkontamination von Elementen der Hauptgruppe IV (Si, Ge) mit Elementen der Hauptgruppen III und V (Ga, P, As, etc.), und umgekehrt. Sie sind jeweils Dotierstoffe des anderen Materialsystems und erzeugen teilweise elektrisch aktive Störstellen, welche die Materialqualität beeinträchtigen. Ein solcher Memory-Effekt tritt beispielsweise durch die Verschleppung von Ge auf, welches eine tiefe Störstelle in GaInP darstellt. Diese Verschleppung von Ge wurde in einem horizontalen MOVPE AIX 2600-G3 Planetenreaktor am Fraunhofer ISE nachgewiesen (vgl. [41]).

Bei der Geometrie des Showerhead Reaktors (siehe Schemazeichnung in Abbildung 3.3) werden die Precursoren der Hauptgruppen III, IV und Dotierstoffe getrennt von den Precursoren der Hauptgruppe V in den Reaktordeckel – den Showerhead – geleitet. Über etwa 15'000 Löcher im Showerhead (siehe auch Abbildung 3.2) werden sie wie bei einem Duschkopf in jeweils nebeneinander liegenden Löchern in den Reaktorinnenraum geleitet. Dort erst finden die Zerlegung und die Reaktion der Precursoren statt, die im Kristallwachstum auf den Substraten resultiert. Der Abstand zwischen Showerhead und Substrat beträgt standardmäßig nur 11 mm, so dass die Verweildauer der Precursoren zwischen ihrem Eintritt in den Reaktor bis zur Abscheidung sehr kurz ist (insbesondere im Vergleich zu einem Planetenreaktor wie dem G4-Reaktor, siehe Abschnitt 3.1.2).

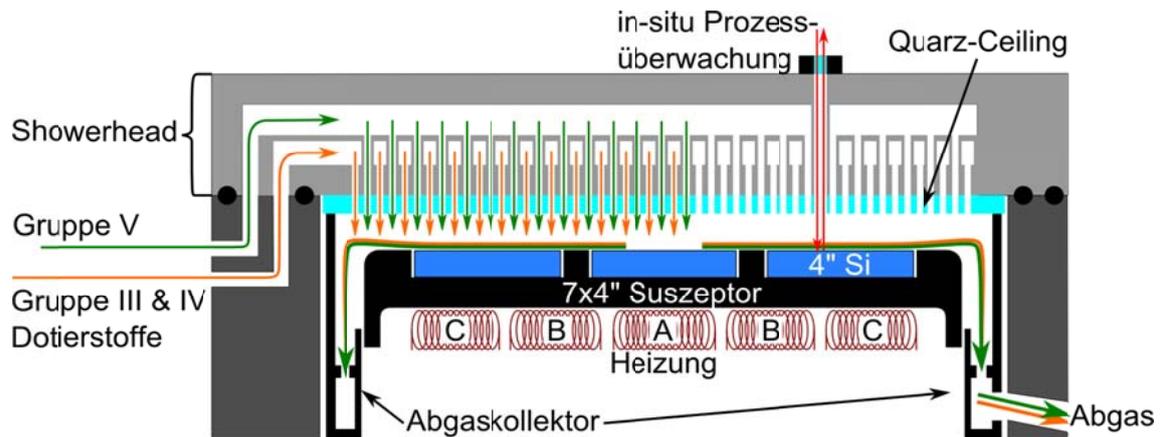


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des CRIUS Reaktors mit Showerhead-Geometrie. Die Precursoren der Elemente der Gruppe III und V werden getrennt zum Reaktor geleitet. Dort werden sie in jeweils benachbarten der ca. 15'000 Löcher des Showerhead in den Reaktor eingelassen und gemischt. Die Prozessgase strömen über die Substrate, werden am Rand des Suszeptors abgeleitet, vom Abgaskollektor gesammelt und in das Abgassystem geführt. Die Widerstandsheizung erreicht bis zu 1200 °C und ist in drei radialsymmetrische Heizzonen A bis C aufgeteilt. Eine optische Prozessüberwachung (Temperatur, Reflexion und Substratkrümmung) findet über ein Fenster im Reaktordeckel mit einem EpiCurveTwinTT der Firma LayTec statt.

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

Die langfristige Bewachung der Reaktorinnenwände und des Showerhead muss unbedingt vermieden werden, um einen Memory-Effekt durch diese parasitären Abscheidungen auszuschließen. Hierzu werden im Reaktorinnenraum im Wesentlichen drei austauschbare Komponenten eingesetzt (siehe Abbildung 3.3). Der Suszeptor aus Graphit, auf dem die Substrate platziert werden, bildet einen Abschluss des Reaktorinnenraums zur Heizung des Reaktors. Er kann mittels spezieller Hochtemperaturprozesse bei einem Dienstleister gereinigt werden. Ein Abgaskollektor aus Molybdän (Abbildung 3.4) wird in den Reaktor eingesetzt, um die Reaktorinnenwände vor Belegung zu schützen. Er kann nicht gereinigt werden und muss durch einen neuen und sehr teuren Abgaskollektor ersetzt werden. Derzeit wird mit AIXTRON ein Abgaskollektor aus Graphit getestet, der sich analog zum Suszeptor reinigen und wiederholt einsetzen lässt. Die Ceiling (von engl. Decke) ist eine Platte aus Quarz, die auf den Showerhead montiert wird und so eine ungewollte Abscheidung auf dem Showerhead vermeiden soll (Abbildung 3.4). Diese Quarz-Ceiling kann durch einen geeigneten Ätzprozess vollständig gereinigt und wieder verwendet werden.



Abbildung 3.4: Bilder des Reaktordeckels ohne bzw. mit Quartz-Ceiling (links bzw. Mitte) und des Abgaskollektors aus Molybdän.

### 3.1.1.1 Reaktorentwicklung für III-V Wachstum

Der erstmalige Einsatz des CRIUS Reaktors für das Wachstum von III-V Halbleitern machte die Weiterentwicklung und Modifikation einiger Systemkomponenten während der Inbetriebnahme notwendig. In Zusammenarbeit mit dem Hersteller AIXTRON wurden insbesondere Modifikationen im Reaktorinnenraum vorgenommen, um speziell parasitäre Abscheidungen an den Reaktorinnenwänden und auf dem Showerhead zu minimieren. Dies ist gerade für die Vermeidung eines Memory-Effektes sowie für eine defektfreie Nukleation von GaP-Schichten auf Si-Substrat maßgeblich.

Bei der ersten Inbetriebnahme konnten sowohl durch Undichtigkeiten an den Nähten des Molybdän-Abgaskollektors als auch durch einen unvollständigen Abschluss des Abgaskollektors mit der Quarz-Ceiling Prozessgase zur Innenwand des Reaktors gelangen und dort kondensieren (siehe Abbildung 3.5). Um diese unerwünschte Bewachsung zu verhindern wurde ein neuer Abgaskollektor mit verschlossenen Nähten, ebenfalls aus Molybdän, hergestellt. Insbesondere ein vollständiger Abschluss des Abgaskollektors zur Quarz-Ceiling stellt sich immer noch als schwierig dar, weil der Abgaskollektor aus Molybdän aus fertigungstechnischen Gründen grundsätzlich Nähte am Abschluss zur Quarz-Ceiling aufweist. Diese Nähte bleiben potentielle Öffnungen durch die Prozessgase zur Reaktorwand gelangen können. Daher wurde im weiteren Verlauf des Projektes ein Abgaskollektor aus Graphit entwickelt. Dieser lässt sich mit einem nahtlosen Abschluss herstellen und besitzt gleichzeitig eine breitere Auflage zur Verpressung mit der Quarz-Ceiling. Durch den Einsatz des Graphit Abgaskollektors ändern sich aber auch die thermischen Eigenschaften des Reaktors, da Graphit im Gegensatz zur Molybdän eine andere Wärmeleitfähigkeit aufweist. Die Inbetriebnahme hatte damit ein erneutes aufwändiges Einfahren der Prozessbedingungen im Reaktor zur Folge. Außerdem haben erste Tests ergeben, dass eine zusätzliche Modifikation des

Abgasbereiches der Anlage auf Grund erhöhter Temperaturen nötig ist, die zu einer Schädigung einiger Systemkomponenten wie Dichtringe und Heizmanschetten führen können. Die Integration dieses Abgaskollektors wird voraussichtlich in einigen Monaten nach Abschluss des Projektes durchgeführt werden. Ein wesentlicher Vorteil des Abgaskollektors aus Graphit ist eine mögliche Reinigung wie sie bei Suszeptoren aus Graphit üblich ist. Ein regelmäßiger Wechsel inklusive Reinigung des Abgaskollektors trägt damit zusätzlich zur Reduzierung eines möglichen Memory-Effektes bei.

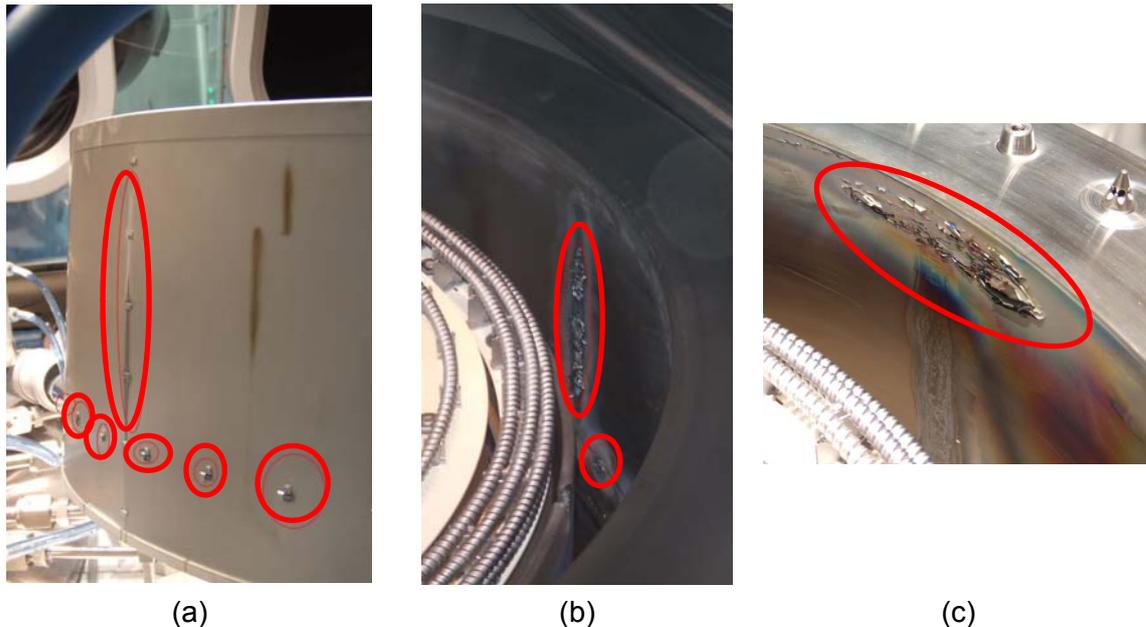


Abbildung 3.5: Belegung der Reaktorwände als Folge eines undichten Abgaskollektors aus Molybdän ((a), rote Markierung). Durch die fertigungsbedingten Nähte ((b), rote Markierung) und durch eine ungenügende Abdichtung zwischen Abgaskollektor und Quarz-Ceiling ((c), rote Markierung) können Prozessgase zur Reaktorwand gelangen und dort unerwünschte Bewachsung hervorrufen.

Die Quarz-Ceiling wird auf dem Showerhead montiert, um diesen vor Bewachsung zu schützen. Der Showerhead wird durch einen eigenen Wasserkreislauf auf 50 °C Temperatur stabilisiert, damit er sich nicht auf Prozesstemperatur aufheizt. Temperaturen oberhalb von etwa 150 °C können zur Zerstörung des Showerheads mit seinen empfindlichen Lötverbindungen führen. So wird die Rückseite der Quarz-Ceiling auf 50 °C gehalten während die Vorderseite Prozesstemperaturen bis zu 1200 °C ausgesetzt ist. In der ursprünglichen Anlagenkonfiguration betrug die Dicke der Quarz-Ceiling 2 mm.

Beim Einfahren des III-V-Wachstums auf GaAs-Substraten mit AIXTRON wurde bereits nach 39 Wachstumsprozessen eine sichtbare Belegung des Showerheads festgestellt (siehe Abbildung 3.6). Die Rückseite der Quarz-Ceiling zeigt dagegen keine Belegung. Die Vermutung ist, dass bereits im Reaktor zerlegte Precursoren durch die Löcher der Ceiling zurück diffundieren und sich auf dem Showerhead ablegen. Aus diesem Grund wurde die 2 mm dicke Quarz-Ceiling im Verlauf des Projektes durch eine 3 mm dicke

Quarz-Ceiling ersetzt. Durch diesen Wechsel konnte die Belegung des Showerheads zwar reduziert, aber nicht vollständig verhindert werden (siehe Abbildung 3.7).

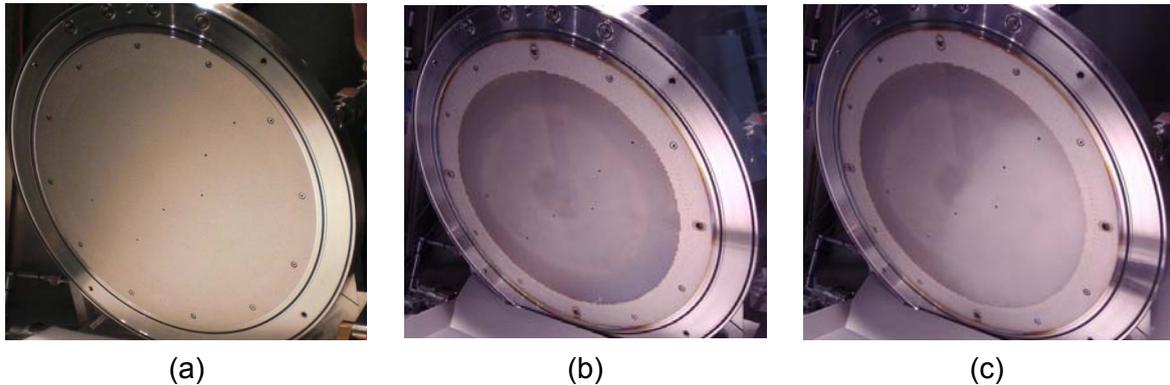


Abbildung 3.6: (a) Keine Belegung des Showerheads vor dem ersten Wachstumsprozess. (b) Belegung des Showerheads nach 39 Prozessen während der Inbetriebnahme mit einer 2 mm dicken Quarz-Ceiling. (c) Die linke Hälfte des Showerheads ist weiterhin belegt, die rechte Hälfte wurde mit einem Polierschwamm mechanisch gereinigt.

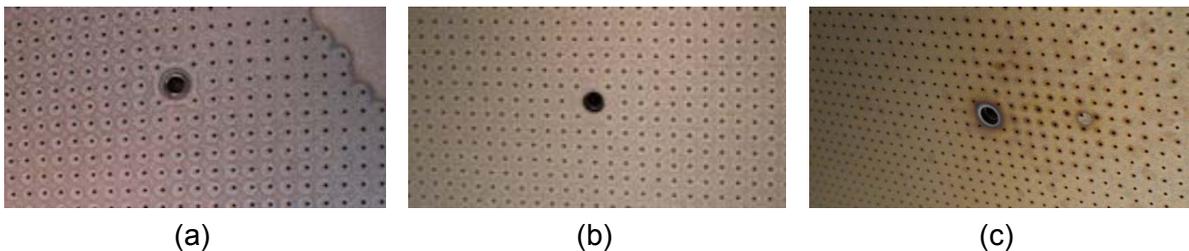


Abbildung 3.7: (a) Belegung des Showerhead nach 44 Prozessen mit einer 2mm Quarz-Ceiling. (b) Showerhead nach der mechanischen Reinigung mit einem Polierschwamm. (c) Showerhead nach weiteren 161 Runs mit einer 3 mm Quarz-Ceiling. Das Loch in der Mitte der Aufnahmen ist ein Fenster im Showerhead für die optische in-situ Prozessüberwachung.

Trotz der Belegung des Showerheads konnte ein Einfluss auf die Materialqualität bisher nicht beobachtet werden. AlGaInP/GaInP-Doppelheterostrukturen werden zur Kontrolle der Materialqualität eingesetzt und können auch zur Überprüfung der Ge-Verschleppung verwendet werden [41]. Sie weisen selbst nach über 600 Wachstumsprozessen höhere Photolumineszenzintensitäten – und damit eine bessere Materialqualität - auf als bei der Inbetriebnahme des CRIUS Reaktors. Auch die Herstellung von antiphasenfreien GaP-Nukleationen auf Si-Substrat wurde erfolgreich gezeigt (siehe Abschnitt 3.2.3).

Abgesehen von Entwicklungen zur Minimierung des Memory-Effektes wurde die Entwicklung eines Absorbermaterials zur Absorption von  $\text{GeH}_4$  durchgeführt.  $\text{GeH}_4$  wird zum Wachstum von Germanium verwendet und wurde bei seinem ersten Einsatz nicht ausreichend von dem CS Abgasreinigungssystem absorbiert. Daraufhin entwickelte die Firma CS Clean Systems (Ismaning bei München) ein neues Absorbergranulat zur sicheren Bindung des  $\text{GeH}_4$  im Prozessabgas. Eine Entwicklungsvorstufe wurde am ISE erfolgreich getestet. Dieses erste Granulat befindet sich mit guten Absorptionseigenschaften immer noch im Einsatz und wird gegen das fertig entwickelte

Granulat ersetzt, sobald die maschinelle Fertigung umgesetzt und das Granulat in den handelsüblichen Absorberpatronen verfügbar ist.

### **3.1.1.2 Einfahren von Prozessbedingungen für III-V Wachstum auf GaAs**

Eine hohe Qualität der III-V Materialien ist die Grundlage für das erfolgreiche Abscheiden von Nukleationsschichten, metamorphen Pufferstrukturen und III-V Solarzellen auf Si-Substrat. Aus diesem Grund wurden zum Nachweis hoher Materialqualität des CRIUS Reaktors die Prozessbedingungen für GaAs, GaInP, AlGaAs und AlGaInP Schichten auf GaAs Substrat eingefahren. Zuvor wurden die Wachstumsraten, Zusammensetzung von ternären und quaternären Materialien für gitterangepasstes Wachstum auf GaAs Substrat und die Dotierung dieser Materialsysteme eingefahren.

Zur Abscheidungsqualität eines Reaktors gehört insbesondere ein homogenes Schichtwachstum über den gesamten Suszeptor. Die Homogenität der Schichtdicke, Materialzusammensetzung und Dotierung wurden dabei besonders untersucht. Diese Parameter sind empfindlich von der Wachstumstemperatur abhängig. Somit spielt die Temperaturhomogenität über den Suszeptor eine entscheidende Rolle.

Die Temperaturhomogenität in den CRIUS Showerhead Reaktoren ist durch eine konzentrische Anordnung von drei Heizspiralen bestimmt (siehe Schemazeichnung in Abbildung 3.3). Die an der Heizung anliegende elektrische Leistung muss für eine homogene Temperaturverteilung über den Suszeptor manuell auf jede Heizspirale verteilt werden. Diese aufwändige Einstellung wird in einem eigenen Prozess unter Zuhilfenahme von speziellen Temperaturfühlern durchgeführt, die auf dem Reaktordeckel montiert werden. Sie muss für jeden Parametersatz aus Reaktortemperatur, Reaktordruck, Prozessgas, Gesamtfluss und Ceiling-Suszeptor Abstand separat bestimmt werden.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der Wachstumsversuche auf GaAs Substrat, dass extrem homogene Schichten mit hoher Materialqualität auf dem CRIUS Reaktor abgeschieden werden können.

Die Schichtdickenhomogenität lässt sich mit einem Bragg-Reflektor untersuchen. Dabei handelt es sich um einen Stapel aus vielen Halbleiterschichten (ca. 20-40 Schichten sind erforderlich), welcher zu einer erhöhten Reflexion des Lichts bestimmter Wellenlängen führt. Der Wellenlängenbereich der Reflexion hängt von den gewählten Materialien, den Schichtdicken und der Schichtfolge ab. So ist beispielsweise der Farbton eines grünen Bragg-Reflektors aus elf aufeinanderfolgenden dünnen GaAs/AlAs Schichten (siehe Abbildung 3.8) sehr empfindlich auf Schichtdickenänderungen und damit auf Temperaturinhomogenitäten, die sich schon mit bloßem Auge erkennen lassen. Deshalb eignet sich ein solcher Bragg-Reflektor sehr gut zur optischen Überprüfung der

Schichtdicken. Entsprechende Bragg-Reflektoren wurden mit hoher Schichtdickenhomogenität im CRIUS Reaktor hergestellt. Es waren keine Farbinhomogenitäten mit dem Auge erkennbar. Die Dicke der GaAs/AlAs Schichten wurden zusätzlich an mehreren Punkten auf einem Wafer mittels hochauflösender Röntgenbeugung ermittelt (Abschnitt 3.2.2.2). Es ergab sich eine hervorragende Schichtdickenhomogenität mit einer mittlere Schichtdicke von  $73.8 \pm 2.1$  nm über beide Wafer, d.h. lediglich einer relativen Abweichung von unter 3 %.

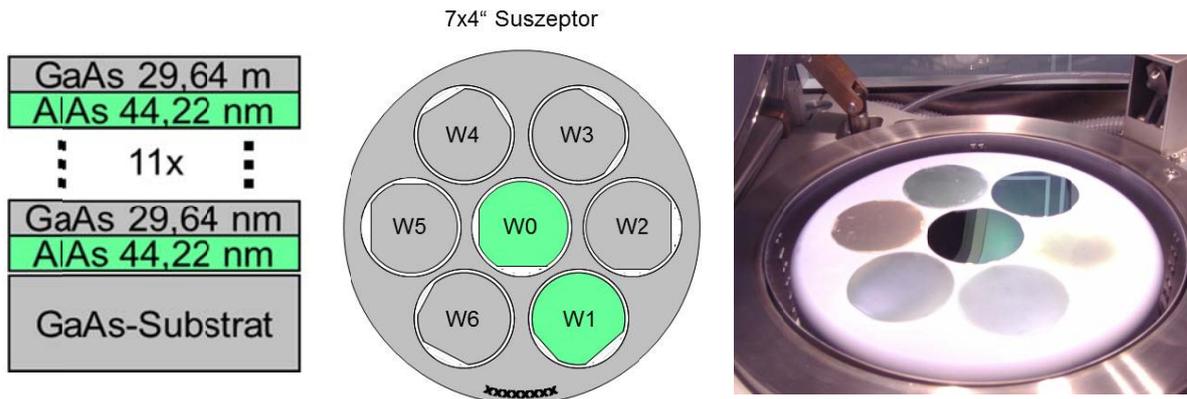
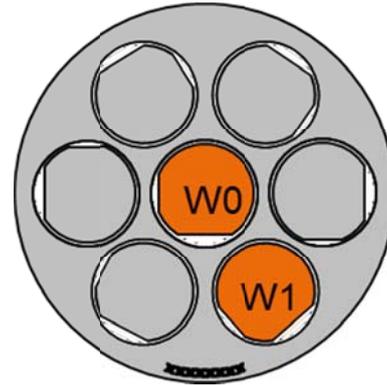


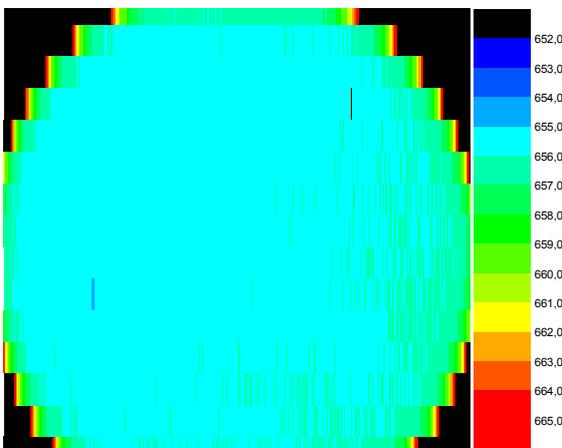
Abbildung 3.8: Grüner Bragg Reflektor aus elf GaAs/AlAs Schichten zum Nachweis hoher Schichtdickenhomogenität. Die mittlere Schichtdicke über die beiden Substrate auf Position W0 und W1 beträgt  $73.8 \pm 2.12$  nm. Substrate auf den Positionen W2 bis W6 sind Platzhalter zum Schutz vor Bewachung der Suszeptorrezesse, in denen die Substrate platziert werden.

Die Homogenität der Materialzusammensetzung lässt sich mittels AlGaInP/GaInP Doppelheterostrukturen untersuchen (siehe Abbildung 3.9, Abschnitt 3.2.2.5). Sie dienen darüber hinaus zur Kontrolle der gewachsenen Materialqualität und lassen Rückschlüsse auf die Reinheit und Qualität des Reaktors zu. Mit Hilfe dieser Methode wurde die Materialzusammensetzung anhand von zwei Wafern untersucht. Es ließ sich eine exzellente Homogenität der Materialkomposition und hohe Materialqualität nachweisen. Die Standardabweichung der Photolumineszenzwellenlänge, die Aufschluss über die Materialzusammensetzung gibt, betrug nur 0.2 % über beide Wafer. Die Photolumineszenzintensität dieser Proben, maßgeblich für die Materialqualität, war sogar etwa dreimal höher als eine nominell identische Referenzstruktur, die in dem herkömmlichen AIX 2600-G3 Reaktor am Fraunhofer ISE gewachsen wurde. Seit Inbetriebnahme des CRIUS Reaktors sind diese Teststrukturen wiederholt zur Kontrolle gewachsen worden und es wurde eine konstant hohe Materialqualität über mehr als 600 Prozesse nachgewiesen.

10nm	GaAs-Cap	$\rho < 2E18$
30nm	AlGaInP	$\rho = 6E17cm^{-3}$
600nm	GaInP	$\rho = 1.4E17cm^{-3}$
30nm	AlGaInP	$\rho = 6E17cm^{-3}$
400nm	GaAs-Puffer	$\rho = 1.6E18$
GaAs-Substrat		



Position W0

Wellenlänge  $656.0 \pm 1,2$  nm

Position W1

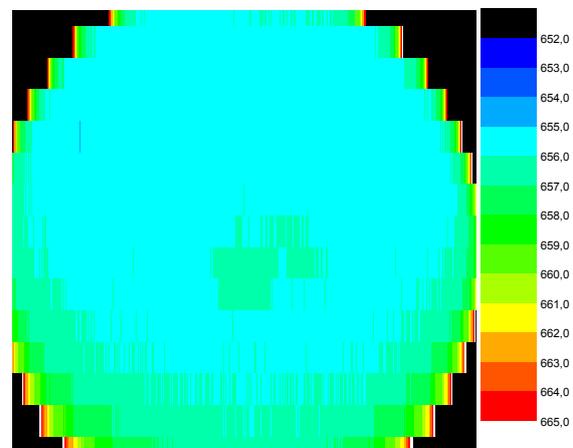
Wellenlänge  $656.1 \pm 1,4$  nm

Abbildung 3.9: Links oben: Schichtaufbau der AlGaInP/GaInP Doppelheterostruktur (B0026-gip-dh) zum Nachweis homogener Materialzusammensetzung und hoher Materialqualität. Rechts oben: Belegung des 7x4"-Suszeptors. Unten: Messung der Photolumineszenzwellenlänge der beiden Wafer auf Position W0 und W1.

Weiter wurde zum Nachweis der

Materialqualität und dem erfolgreichen Einsatz von TBAs und TBP anstelle von  $AsH_3$  und  $PH_3$  eine GaAs Einfachsolarzelle auf p-dotiertem GaAs-Substrat mit einem Wirkungsgrad von 25.2 % unter AM1.5g (kalibrierte Messung) hergestellt (Abbildung 3.10). Die nominell gleiche Struktur hat in einem AIX 2600-G3 Reaktor am Fraunhofer ISE, in dem die Solarzelle optimiert wurde, maximal 25.7 % Wirkungsgrad erreicht.

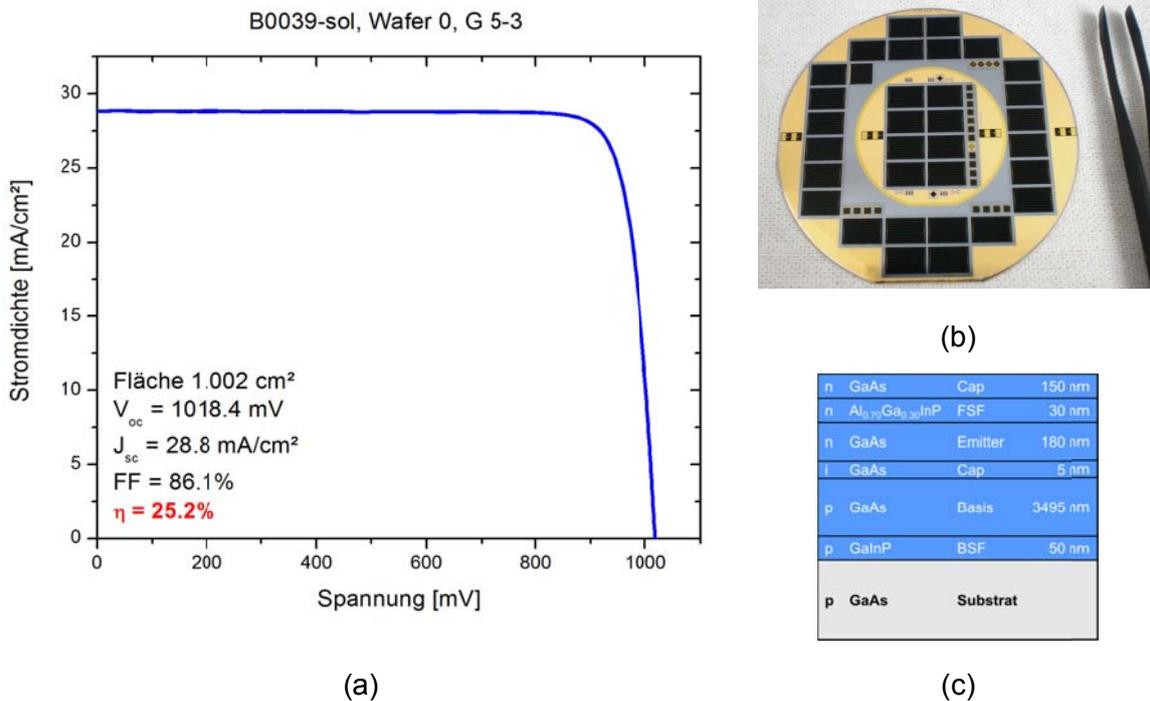


Abbildung 3.10: Strom-Spannungskennlinie einer GaAs-Einfachsolarzelle auf p-GaAs-Substrat, die auf dem CRIUS-Reaktor mit den Precursoren TBAs und TBP optimiert wurde. Sie erreicht bei kalibrierten Messbedingungen unter dem AM1.5g-Spektrum bei einfacher Sonnenkonzentration ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) einen Wirkungsgrad von 25.2 %. (b) Bild des 4"-GaAs-Substrates mit den GaAs-Einfachsolarzellen. (c) Schematische Struktur der GaAs-Einfachsolarzelle.

### 3.1.2 G4 Reaktor für optimiertes III-V Solarzellenwachstum (AP2.1)

Der G4 Planetenreaktor ist eine industrielle MOVPE Produktionsanlage der neuesten und größten Generation (Abbildung 3.11 und Abbildung 3.12). Die Prozessgase der Elemente der Hauptgruppen III und V werden wie auch beim CRIUS Reaktor getrennt zum Reaktor geleitet. Aus einem zentralen Einlasskopf werden sie in den Reaktor eingelassen und strömen radial von innen nach außen, wo sie wieder von einem Abgaskollektor aufgesammelt werden. Eine optische Prozessüberwachung (Temperatur, Substratkrümmung und Reflexion) findet ebenfalls über ein Fenster im Reaktordeckel mit einem EpiCurveTT der Firma LayTec (Berlin) statt. Der G4 Reaktor ist mit einem vollständigen AIXTRON Handler für automatisches Be- und Entladen von Substraten ausgerüstet, der zur Verkürzung von Prozesszeiten beitragen soll. Für einen hohen Durchsatz pro Wachstumsprozess sorgt der Suszeptor mit einer maximalen Beladekapazität von 8x6 Zoll Substraten. Der Reaktor wurde mit 18 verschiedenen Quellen ausgestattet und bietet eine bisher nicht erreichte Flexibilität für die Entwicklung neuer Solarzellenstrukturen.



Abbildung 3.11: Laborerweiterung des MOVPE-Labors mit dem G4 MOVPE Reaktor inkl. Roboter (obere Reihe). Blick auf den im Betrieb befindlichen G4 Reaktor (unten links) und in den geöffneten Reaktor (unten rechts) der mit insgesamt 8 Substraten mit 2, 4 oder 6 Zoll Durchmesser bestückt werden kann.

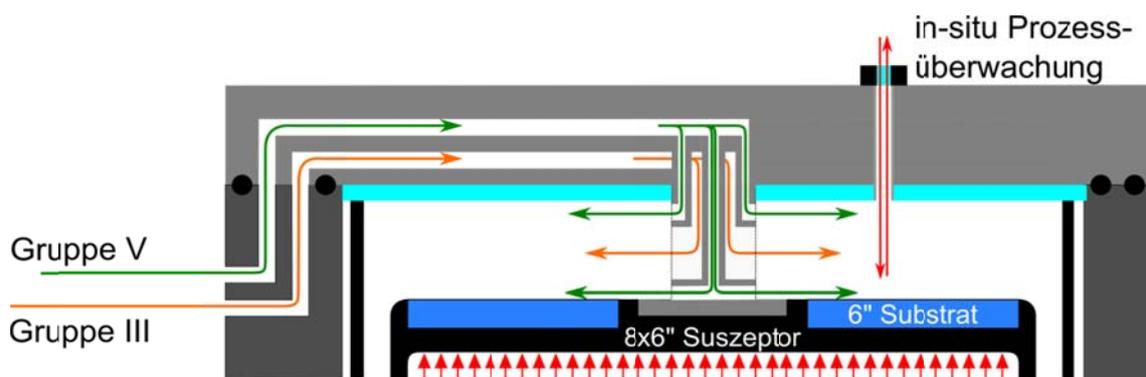


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau des G4 Pflanzenreaktors. Die Prozessgase der Elemente der Hauptgruppen III und V werden getrennt zum Reaktor geleitet. Dort werden sie aus einem zentralen Einlasskopf in den Reaktor eingelassen und strömen radial von innen nach außen. Eine optische Prozessüberwachung (Temperatur, Substratkrümmung und Reflexion) findet über ein Fenster im Reaktordeckel mit einem EpiCurveTT der Firma LayTec statt.

Die Auslegung und das Einfahren des neuen G4 Reaktors wurde in enger Kooperation mit der Firma AIXTRON durchgeführt. Intensive technische Diskussionen zur Beschaffenheit des Reaktorinnenraums, der Auslegung des Abgassystems inkl. theoretischer Simulationen zu Strömungsverhältnissen im Reaktor wurden durchgeführt. Dies war notwendig, da die Anlage erstmals am Fraunhofer ISE für die Herstellung von Solarzellen aus III-V Materialien eingesetzt wurde. Die Empfindlichkeit auf Verunreinigungen des Reaktors – insbesondere die Kontamination mit Sauerstoff – ist deutlich höher als beispielsweise für GaN-Prozesse, die üblicherweise in diesen Reaktoren durchgeführt werden. Bei der Inbetriebnahme wurden exzellente Homogenitäten und Reproduzierbarkeiten von GaAs, AlGaAs und GaInP inkl. simulationsunterstützter Optimierung in Zusammenarbeit mit AIXTRON nachgewiesen. Die Analyse der Homogenitäten und Materialqualität erfolgte analog zum CRIUS Reaktor und soll hier nicht ausführlich diskutiert werden.

Im Rahmen dieses Projektes dient der G4 Reaktor dem Wachstum optimierter III-V Mehrfachsolarzellen auf den im CRIUS Reaktor hergestellten metamorphen Pufferstrukturen auf Si-Substrat. Die Trennung des Solarzellenwachstums vom Nukleations- und Pufferwachstum ist zur Minimierung des Memory-Effektes notwendig. Es wurden im Projektverlauf optimierte III-V Solarzellenstrukturen auf GaAs Substrat für die Übertragung auf die metamorphen Pufferschichten auf Si hergestellt. Die Wirkungsgrade der GaAs-Einfachsolarzellen erreichen 24.2 % und der GaInP/GaAs-Tandemsolarzellen 27.0 % unter dem AM1.5g Spektrum. Details zu den Solarzellenergebnissen und deren Abscheidung auf den metamorphen Pufferstrukturen finden sich in Abschnitt 3.2.5.

### **3.1.3 Wafer Bonder Labor (AP4.2)**

Als Alternative zum Wachstum von III-V Halbleitern auf Si-Substrat wurde im Rahmen dieses Projekts auch die Methode des Wafer-Bondens untersucht. Dazu werden zunächst unabhängig hergestellte Solarzellen aus III-V Halbleitern und Si mittels Wafer-Bonden verbunden. Dazu muss ein optisch transparenter und gleichzeitig elektrisch leitfähiger Bond realisiert werden. Zur Untersuchung der Methode des Wafer-Bondens wurden in diesem Projekt im Reinraum des Fraunhofer ISE (Abbildung 3.13) eine Bondkammer, eine Nassprozessanlage zur Reinigung und eine Anlage zur chemisch mechanischen Politur von Oberflächen installiert. Im Folgenden werden diese drei Geräte einzelnen kurz beschrieben.



*Abbildung 3.13: Bonderlabor des Fraunhofer ISE. Vorne links steht die „SAB 100“ Bondkammer von Ayumi, hinten links, die Nassprozessanlage „OPTIwet ST30“ und hinten rechts die Logitech „Tribo“ für die chemisch mechanische Politur von Oberflächen.*

Die Bondkammer (siehe Abbildung 3.14 a) der Firma Ayumi Industries Co. Ltd aus Himeji (Japan) wurde im Frühjahr 2011 am Fraunhofer ISE in Betrieb genommen. Die manuell beladbare Bondkammer arbeitet bei einem Niederdruck von  $10^{-6}$  Pa und bietet die Möglichkeit die Oberflächen durch einen Argonatmstahl in-situ zu deoxidieren. Aufgrund des niedrigen Arbeitsdrucks bleiben die Halbleiteroberflächen während des darauf folgenden Bondvorgangs oxidfrei. Dies ist wichtig, da schon eine dünne Oxidschicht an der Bondgrenzfläche deren Leitfähigkeit reduziert. Beim eigentlichen Bondvorgang werden die Wafer schließlich mit einer Kraft von bis zu 20kN zusammen gepresst. Die Bondkammer erlaubt es außerdem die Wafer unabhängig voneinander auf Temperaturen von bis zu 500°C zu erhitzen.

Eine Voraussetzungen für eine stabile Bondverbindung über den ganzen Wafer sind planare und partikelfreie Oberflächen. Aus diesem Grund wurden in diesem Projekt eine Nassprozessanlage der Firma ATM aus Singen und eine „Tribo“ CMP Anlage der Firma Logitech aus Glasgow gekauft. In der CMP Anlage (Abbildung 3.14 b) kann durch eine chemisch mechanische Politur die Oberflächenrauigkeit effektiv reduziert werden.

Die Nassprozessanlage (Abbildung 3.14 c) ermöglicht es Wafer nasschemische mit Hilfe von Hochdruck und Megaschall zu reinigen. Durch die Anschaffung dieser drei Anlagen wurden die Voraussetzungen geschaffen, um Halbleiter-Bonds zwischen einer epitaktisch gewachsenen III-V Solarzelle und einer Siliciumunterzelle herzustellen.



(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 3.14: a) SAB 100 Bondchamber von Ayumi. b) Logitech CMP Anlage zur chemisch mechanische Politur von Oberflächen. c) Nassprozessanlage „OPTIwet ST30“ von ATM zur Reinigung von Oberflächen. d) Reinigung eines 4“ Wafers mit Megaschall.

## 3.2 III-V auf Si mittels Kristallwachstum (AP 2.2-2.4)

### 3.2.1 Einleitung und Motivation

Das übergeordnete Ziel dieses Projektes ist die Herstellung von GaAs-Einfachsolarzellen und GaInP/GaAs-Tandemsolarzellen auf Si-Substrat. Üblicherweise werden die beiden Solarzellentypen gitterangepasst auf GaAs-Substrat gewachsen. Die Epitaxieschichten

und das Substrat haben somit die gleiche Gitterkonstante, wodurch die Realisierung einer hohen Materialqualität - wie sie für hocheffiziente III-V Solarzellen erforderlich ist – erleichtert wird. Bei der Übertragung der Solarzellenstruktur vom GaAs-Substrat auf das Si-Substrat ergeben sich zwei wesentliche Herausforderungen.

Erstens, kann das Wachstum eines polaren zweiatomigen Halbleiters (z.B. GaP, GaAs) auf einem unpolaren einatomigen Halbleiter (z.B. Si, Ge) zur unerwünschten Ausbildung von Antiphasendomänen und Antiphasengrenzen führen. Diese können ähnlich zu Versetzungen mit dem Kristall mitwachsen und die Materialqualität der Solarzelle beeinträchtigen.

Zweitens ist die Gitterkonstante von GaAs um 4.1 % größer als diejenige von Si. Beim direkten Wachstum dünner GaAs-Schichten auf Si würde GaAs zunächst vollständig kompressiv verspannt auf Si aufwachsen (Abbildung 3.15(a)). Nach Überschreiten der kritischen Schichtdicke entstehen an der Grenzfläche Gitterfehlpassungsversetzungen und der GaAs Kristall relaxiert, d.h. er nimmt seine natürliche Gitterkonstante an (Abbildung 3.15(b)). Im Idealfall beschränken sich die Versetzungen auf den Bereich an der Si-GaAs-Grenzfläche. In der Realität hingegen stoßen einige der Versetzungen durch die GaAs Schicht zur Oberfläche durch (Abbildung 3.15(c)). Diese können sich bis in die aktiven Bereiche der III-V Solarzelle ausbreiten und wirken dort als Rekombinationszentrum für Ladungsträger. Die Effizienz der Solarzellen ist hierdurch reduziert.

Der Ansatz GaAs direkt auf Si-Substrat abzuscheiden wurde in der Vergangenheit bereits ausführlich untersucht [16, 42, 43]. Durchstoßversetzungsdichten im Bereich von  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  wurden dabei in GaAs erreicht [44, 45]. Für die Herstellung hocheffizienter III-V Solarzellen ist dies zu hoch und es werden Versetzungsdichten unterhalb von  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  benötigt [29, 42]. Darüber hinaus ist es ratsam zu Beginn des Wachstums von III-V Halbleitern auf Si auf die Verwendung von As zu verzichten, da As die Ausbildung von eindomänen Si Oberflächen bei der Präparation für eine antiphasenfreie Nukleation beeinträchtigen kann.

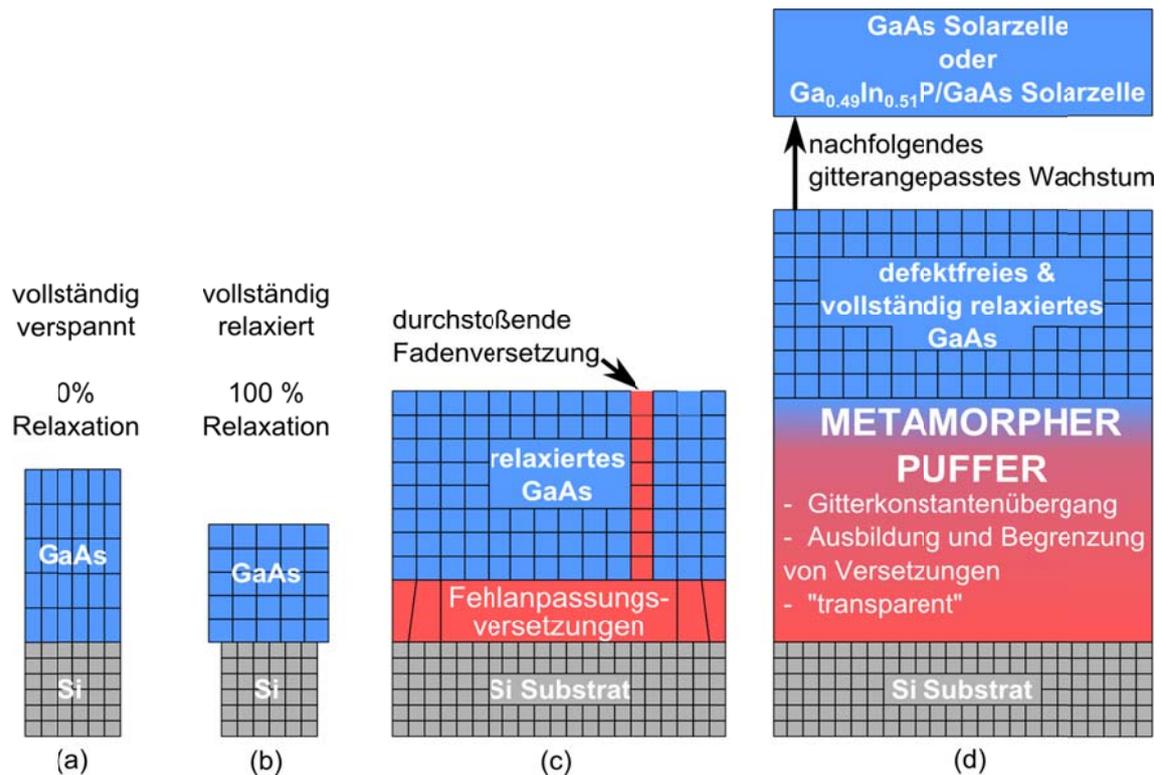


Abbildung 3.15: Die Gitterkonstantendifferenz zwischen GaAs und Si beträgt 4.1 %. Beim direkten Wachstum von GaAs auf Si ist GaAs zunächst vollständig (kompressiv) verspannt (a). Beim Überschreiten einer kritischen Schichtdicke relaxiert der GaAs-Kristall bis eine Relaxation von 100 % erreicht ist (b). Der Relaxationsprozess findet unter Bildung von Gitterfehlanpassungsversetzungen an der Si-GaAs-Grenzfläche statt, die als Fadenversetzungen zur GaAs-Oberfläche durchstoßen können (c). Zur Herstellung einer defektfreien und vollständig relaxierten GaAs-Schicht für nachfolgendes gitterangepasstes Wachstum von III-V-Solarzellen wird ein metamorpher Puffer auf dem Si-Substrat hergestellt (d).

Metamorphe Pufferstrukturen sind ein geeignetes Mittel, um diesen Herausforderungen zu begegnen und einen Übergang in der Gitterkonstante zu schaffen (Abbildung 3.15(d)). Die metamorphe Pufferstruktur hat die Aufgabe, Gitterfehlanpassungsversetzungen gezielt zu erzeugen und diese gleichzeitig auf den Bereich des Puffers zu begrenzen. Die GaAs-Zielschicht soll als Folge defektfrei und vollständig relaxiert sein, d.h. ihre natürliche Gitterkonstante annehmen. Dadurch können nachfolgende III-V Solarzellenschichten mit der Gitterkonstante von GaAs unverspannt gewachsen werden. Ist das Si-Substrat gleichzeitig eine aktive Solarzelle, so muss der metamorphe Puffer transparent für Licht sein, welches von der Si-Solarzelle absorbiert werden soll. Die Umsetzung metamorpher Pufferstrukturen ist bereits erfolgreich in anderen Materialsystemen, z.B. bei der Entwicklung metamorpher III-V Tripelsolarzellen gezeigt worden [1].

Für den Übergang von Si zu GaAs gibt es vier wesentliche Konzepte metamorpher Puffer. Sie sind in der „Landkarte“ der III-V-Halbleiter (Abbildung 3.16) mit den hier wichtigen Halbleitern dargestellt. Bei dem Übergang von Si zu den III-V-Halbleitern wird einerseits die Gitterkonstante verändert und andererseits ein Übergang von einem einatomigen, unpolaren zu einem zweiatomigen, polaren Halbleiter vollzogen. In allen vier

Pufferkonzepten A bis D werden der Übergang in der Gitterkonstante und der Übergang von einem polaren zu unpolaren Halbleiter getrennt.

Im Falle A und B findet erst der Übergang vom unpolaren Si auf das polare GaP statt. Die beiden Halbleiter sind zwar nicht exakt gitterangepasst, mit einer Gitterkonstantendifferenz von nur 0.36 % ist dieser Unterschied aber bei der Abscheidung von GaP-Nukleationsschichten mit  $< 100$  nm vernachlässigbar. Nachfolgend wird die Gitterkonstante zu GaAs durch den sukzessiven Austausch des Gruppe-III Elements in einem  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer (Konzept A) oder des Gruppe-V Elements in einem  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer (Konzept B) vollzogen.

Im Falle C und D wird zunächst ein  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Puffer (Konzept C) oder ein direktes Ge-Wachstum auf Si (Konzept D) durchgeführt. Diese Schicht relaxiert bis auf die Gitterkonstante von GaAs. Anschließend kann das polare GaAs auf dem unpolaren Ge in einem am Fraunhofer ISE entwickelten Nukleationsprozess epitaxialisiert werden, der auch für das Wachstum von gitterangepassten Mehrfachsolarzellen auf Ge-Substrat verwendet wird.

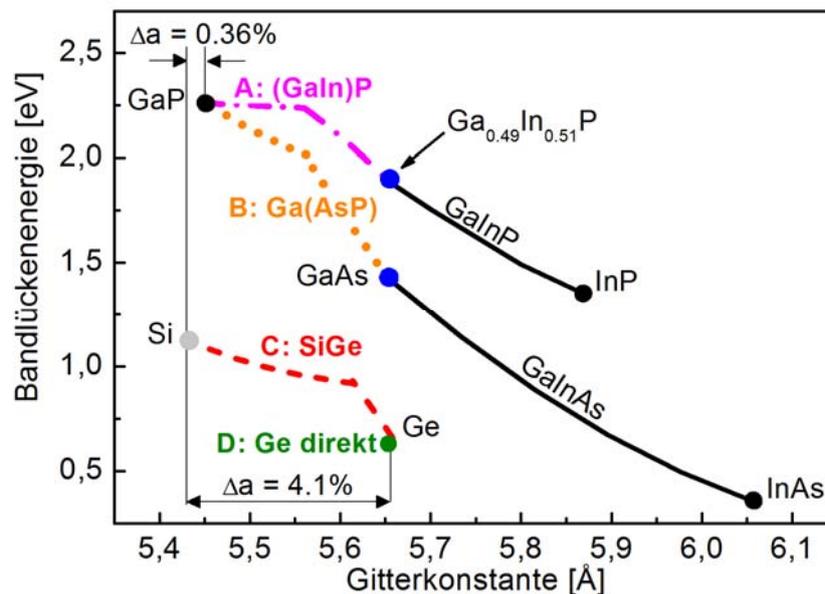


Abbildung 3.16: „Landkarte“ der III-V Halbleiter. Für die Überbrückung der Differenz der Gitterkonstanten von 4.1 % zwischen Si und GaAs wurden vier verschiedene Pufferkonzepte untersucht (A-D):  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -,  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Pufferstrukturen und direktes Ge-Wachstum auf Si. Für die ersten beiden Puffersysteme muss zunächst eine GaP-Nukleationsschicht auf Si hergestellt werden.

Im Verlauf dieses Projektes wurden alle vier Pufferkonzepte am Fraunhofer ISE untersucht, um ihr Potential zur Integration von III-V Solarzellen auf Si-Substrat zu evaluieren. Insbesondere war die Entwicklung defekt- und antiphasenfreier GaP-

Nukleationsschichten auf Si unbedingt erforderlich, um  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  bzw.  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen und III-V Solarzellen mit hoher Qualität zu gewährleisten. Eine eingehende Vorstellung der verschiedenen Pufferkonzepte und der Entwicklungsergebnisse findet in den folgenden Abschnitten statt.

### **3.2.2 Charakterisierung metamorpher Schichtsysteme auf Si (AP1.5)**

Die Grundlage für hohe Wirkungsgrade von III-V Solarzellen auf Si-Substrat ist eine hohe Materialqualität in den aktiven Schichten der III-V Solarzellen. Die Materialentwicklung der hierfür notwendigen GaP-Nukleationsschichten und metamorphen Pufferstrukturen erfolgt unter Zuhilfenahme einer Reihe von Charakterisierungsmethoden. Im Folgenden wird eine kurze Vorstellung der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der GaP-Nukleationen und der metamorphen Schichtsysteme auf Si-Substrat gegeben.

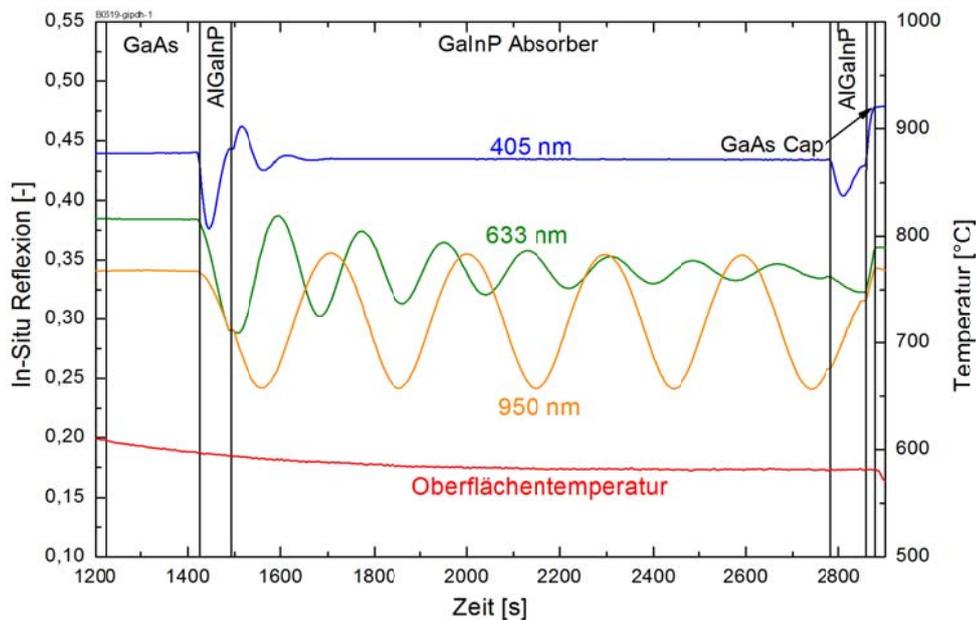
#### **3.2.2.1 In-situ Reflexions- und Temperaturmessung**

Das metamorphe Kristallwachstum auf der CRIUS Anlage wird mit einem EpiCurveTwinTT Messsystem der Firma LayTec (Berlin, Deutschland) überwacht. Dieses optische in-situ Verfahren erlaubt die zeitaufgelöste Messung der Oberflächentemperatur, der Reflexion der gewachsenen Schichten und der Substratkrümmung während des gesamten Wachstumsprozesses. Die Messung findet dabei über eine spezielle Durchführung im Reaktordeckel mit einem Fenster statt (Abbildung 3.3).

In Abbildung 3.17(a) ist beispielhaft die in-situ Messung einer AlGaInP/GaInP-Doppelheterostruktur auf GaAs-Substrat (Abbildung 3.17(b)) gezeigt, wie sie zur Überprüfung der Materialqualität und -homogenität von GaInP eingesetzt wird (Anwendung z.B. in Abschnitt 3.1.1.2 oder Abschnitt 3.2.4.4). Die Messung zeigt die Reflexion der drei Wellenlängen 405, 633 und 950 nm und den Temperaturverlauf an der Oberfläche, die der Wachstumstemperatur von 580 °C entspricht.

Bei der Reflexionsmessung wird ein Teil des einfallenden Lichtes an der Substratoberfläche reflektiert, ein anderer Teil dringt in das Schichtsystem ein (Abbildung 3.17(c)). Innerhalb des Schichtstapels findet mehrfach die Reflexion und Transmission des Lichtes an Grenzflächen mit unterschiedlichem Brechungsindex  $n$  statt. Insgesamt entsteht eine Interferenz aller reflektierten Strahlen. Das Messsignal der in-situ Reflexion ist das Verhältnis der reflektierten Intensität ( $I_{\text{out}}$ ) zur einfallenden Intensität ( $I_{\text{in}}$ ) des Lichtes bei den Wellenlängen 405, 633 und 950 nm, die von speziellen Leuchtdioden bereitgestellt werden. Beim Kristallwachstum nimmt die Dicke der obersten Schicht mit der Zeit zu und es entstehen so genannte Fabry-Perot-Oszillationen des Reflexionssignals. Die Amplitude der Fabry-Perot-Oszillationen nimmt in der Regel mit der

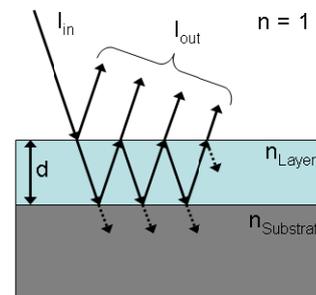
Schichtdicke ab, weil ein zunehmender Anteil des im Material reflektierten Lichtes absorbiert wird. Für kleinere Wellenlängen wird die Absorption größer und die Amplitude nimmt schneller ab. Deshalb klingen die Oszillationen des Reflexionssignals bei 405 nm in Abbildung 3.17(a) schneller ab als bei 633 nm und 950 nm.



(a)

10nm	GaAs-Cap	$p < 2E18$
30nm	AlGaInP	$p = 6E17cm^{-3}$
600nm	GaInP	$p = 1.4E17cm^{-3}$
30nm	AlGaInP	$p = 6E17cm^{-3}$
400nm	GaAs-Puffer	$p = 1.6E18$
GaAs-Substrat		

(b)



(c)

Abbildung 3.17: (a) Optische in-situ Messung der Reflexion (405, 633 und 950 nm) und Oberflächentemperatur während des Wachstums einer AlGaInP/GaInP-Doppelheterostruktur auf GaAs-Substrat. (b) Schematischer Schichtaufbau der AlGaInP/GaInP-Doppelheterostruktur. (c) Schematischer Strahlengang bei der Reflexionsmessung an einer einzelnen Schicht auf einem Substrat mit unterschiedlichen Brechungsindizes  $n$ . Der einfallende Lichtstrahl ( $I_{in}$ ) wird an Grenzflächen mit Brechungsindexänderung teilweise mehrfach reflektiert. Die Interferenz aller reflektierter Strahlen wird detektiert ( $I_{out}$ ). Das Messsignal entspricht dem Verhältnis  $I_{out}/I_{in}$ .

Eine Auswertung der Fabry-Perot-Oszillationen dient zur Bestimmung der Wachstumsrate einzelner Schichten. In Kombination mit der Wachstumsdauer ergibt sich die dazugehörige Schichtdicke.

Das Reflexionsniveau, um das die Fabry-Perot-Oszillationen stattfinden, lässt Rückschlüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit der gewachsenen Probe zu. Eine vollständig spiegelnde Oberfläche führt zu einer maximalen, senkrechten Reflexion. An

einer Oberfläche, deren Rauigkeit während des Wachstums zunimmt, wird ein Teil des einfallenden Lichtes gestreut und geht dem Reflexionssignal verloren. Auf diese Weise lässt sich durch die Abnahme des Reflexionssignals eine Degradation der Oberfläche beobachten. Hohe Oberflächenrauigkeiten bedeuten in der Regel reduzierte Materialqualität, die sich in nachfolgenden Kristallschichten fortsetzt. Die Empfindlichkeit der Reflexionssignale auf eine Oberflächendegradation nimmt von 950 nm nach 405 nm zu.

Das Messsystem des CRIUS Reaktors ist standardmäßig mit einem Messkopf ausgestattet, der die Wellenlängen 633 und 950 nm für die Reflexionsmessung verwendet. Im Rahmen eines temporären Testbetriebes mit der Firma LayTec war die Verwendung eines Messkopfes einer neuen Generation mit allen drei Wellenlängen möglich. Mit diesem ist auch die Messung aus Abbildung 3.17(a) entstanden. Im G4 Reaktor für das optimierte III-V Solarzellenwachstum ist ein EpiCurveTT der Firma LayTec installiert, in dem ein Messkopf die Wellenlängen 405 und 950 nm zur Verfügung stellt.

### 3.2.2.2 Hochauflösende Röntgenbeugung

Röntgenbeugung (engl. X-ray Diffraction, XRD) ist eine Messmethode zur Analyse der kristallinen Struktur und chemischen Zusammensetzung von Materialien und dünnen Schichtstrukturen. In diesem Projekt wird sie zur Untersuchung der kristallinen Halbleiter der Nukleations- und Pufferschichten auf Si-Substrat herangezogen. Für die Durchführung der Untersuchungen wird ein Philips X'Pert Pro Röntgendiffraktometer für hochauflösende Röntgenbeugung verwendet.

Die Röntgenbeugung beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an der kristallinen Schichtstruktur. Die Beugung des einfallenden Röntgenstrahls an den Elektronenhüllen der Gitteratome (Abbildung 3.18) folgt der so genannten Bragg-Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

Mit ihr lässt sich der Abstand der Gitterebenen eines Kristalls  $d$  aus der Wellenlänge des Röntgenlichtes  $\lambda$ , des Braggwinkels  $\theta$  und der Beugungsordnung<sup>10</sup>  $n$  berechnen. Aus dem Abstand der Gitterebenen lassen sich insbesondere die Gitterkonstante  $a$  und die Materialzusammensetzung ternärer Halbleiter wie  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  und  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  erschließen. Die Röntgenbeugungsmessungen geben darüber hinaus Auskunft über wichtige Materialeigenschaften wie den Grad der Kristallinität, das Vorliegen von Defekten, Schichtverkippen und Spannungszuständen der auf Si hergestellten Halbleiterstrukturen.

---

<sup>10</sup> Die Beugungsordnung ist bei der Röntgenbeugungsmessung mit  $n = 1$  anzunehmen.

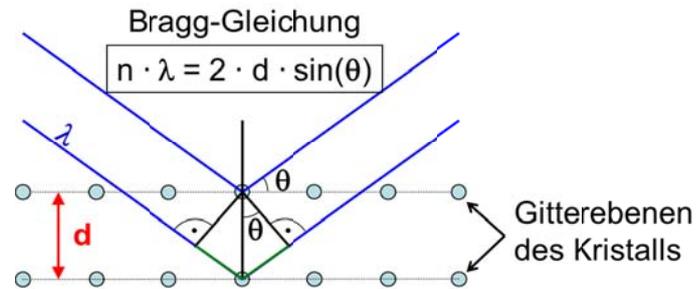


Abbildung 3.18: Aus der Beugung eines Röntgenstrahls der Wellenlänge  $\lambda$  an einem Kristallgitter lässt sich unter Anwendung der Bragg-Gleichung der Abstand der Gitterebenen  $d$  ermitteln. Bei der Röntgendiffraktometrie erhält man maximale Reflexion des einfallenden Röntgenstrahls unter dem Bragg-Winkel  $\theta$  in der Beugungsordnung  $n=1$ .

Zur Bestimmung der Gitterparameter und Materialeigenschaften werden die beiden Messverfahren der *Rocking-Kurven* und *Reciprocal Space Maps* (reziproke Gitterkarten) verwendet. Die Rocking-Kurve ist eine eindimensionale Beugungsmessung um den Beugungsreflex des Substrates, wie sie in Abbildung 3.19 am Beispiel einer dünnen GaP Schicht auf Si-Substrat gezeigt ist. Mit diesem Messtyp lassen sich insbesondere die Materialqualität aus der Peak-Halbwertsbreite und Schichtdicken anhand der Positionen der Nebenmaxima des Schichtpeaks bestimmen. Bei der Reciprocal Space Map handelt es sich um ein zweidimensionales Beugungsbild, das die Intensitätsverteilung um einen Beugungsreflex zeigt, wie beispielhaft in Abbildung 3.20 an einem GaAsP-Puffer auf Si-Substrat mit GaP-Nukleation zu sehen ist. Jedes Material des Schichtstapels erzeugt einen eigenen Intensitätspeak. Aus ihrer Lage lassen sich die Gitterkonstante, die Materialzusammensetzung und der Relaxationsgrad der jeweiligen Schicht extrahieren. Detailliertere Informationen zur Methode der Röntgenbeugung finden sich in [46, 47].

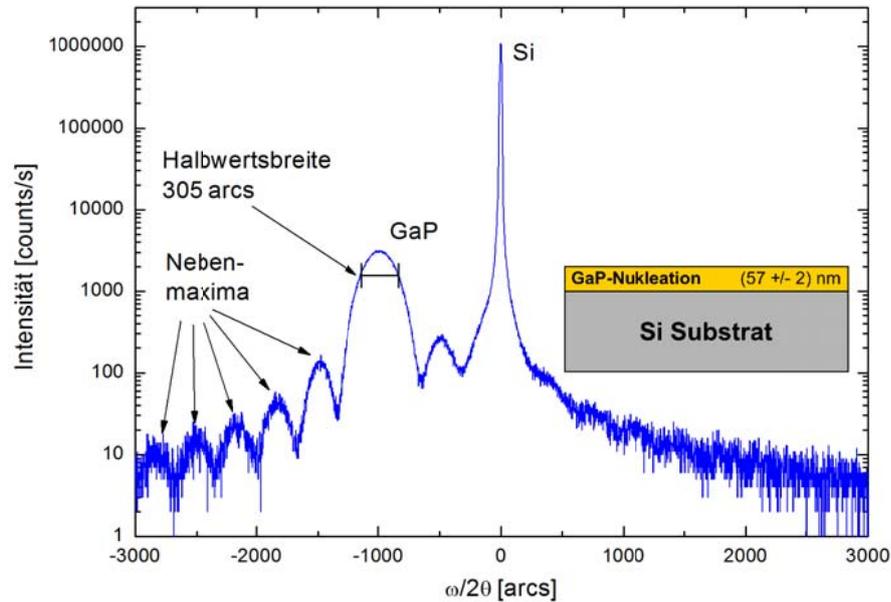


Abbildung 3.19: Rocking-Kurve an einer GaP-Schicht auf Si (B0535-gap-6°). Aus den Positionen der Nebenmaxima des GaP-Peaks ergibt sich eine GaP-Schichtdicke von  $57 \pm 2$  nm. Die Halbwertsbreite des GaP-Peaks ist unter anderem ein Maß für die Kristallqualität der GaP-Schicht. Sie beträgt in diesem Falle 305 arcs.

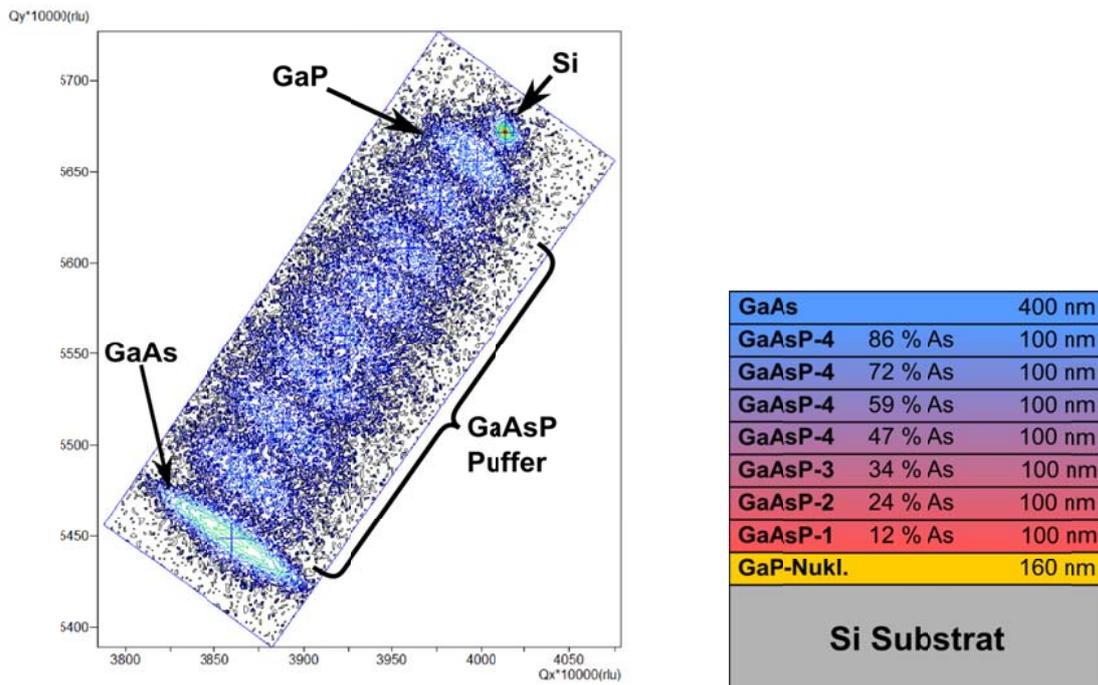


Abbildung 3.20: Reciprocal Space Map (224-Scan,  $\Phi = 0^\circ$ ) einer  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur auf Si-Substrat mit GaP-Nukleation (B0609-gaasp-3-6°). Jeder Intensitätsspek ist einem Material des Schichtstapels zuzuordnen und lässt Rückschlüsse auf dessen Gitterkonstante, Materialzusammensetzung, Verkippung und Verspannungszustand zu.

### 3.2.2.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) ist ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit der in diesem Projekt

epitaktisch hergestellten Proben. Mit einer Höhenauflösung im Subnanometerbereich wird die Beschaffenheit der Probenoberfläche sichtbar gemacht, die mittels optischer Mikroskopie nicht mehr erkennbar ist. Das Abtasten der Oberfläche erfolgt dabei mit einer feinen Nadel, die zeilenweise über die Probenoberfläche rastert. Es können Bereiche von einigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern Kantenlänge analysiert werden.

Als quantitatives Maß für die Rauigkeit einer Oberfläche wird für gewöhnlich die so genannte quadratische Rauigkeit (engl. Route-Mean-Square Roughness, RMS) verwendet. Sie entspricht der Standardabweichung der gemessenen Höhen über den Scanbereich in Bezug auf den Höhenmittelwert der Probe.

#### **3.2.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie**

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

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

Zur Untersuchung von GaP-Nukleationen auf Si auf Antiphasendomänen, Stapelfehlern und Zwillingen eignen sich Querschnittsproben der polaren (110) oder (1-10) Präparationsebenen (Abbildung 3.21). Im Dunkelfeldmodus werden die Antiphasendomänen durch einen Hell-Dunkel-Kontrast sichtbar (siehe auch Abbildung 3.23). Dunkle Linien entlang der [48]-Ebenen lassen je nach ihrer Dicke Stapelfehler und Zwillinge erkennen. Zur Festlegung der Polarität einer GaP-Schicht auf Si wird die spezielle Methode der so genannten konvergenten Elektronenbeugung (CEBD) verwendet (siehe auch Abschnitt 3.2.3.5). Eine detaillierte Beschreibung der TEM-Methode findet sich in [49].

Die Untersuchung mittels TEM liefert eine unvergleichbar hohe Detailinformation über die kristalline Struktur und über Defekte in den Halbleitermaterialien. Allerdings lässt sich nur

ein vergleichsweise kleiner Probenausschnitt betrachten, der in einem langwierigen und aufwändigen Verfahren präpariert wird.

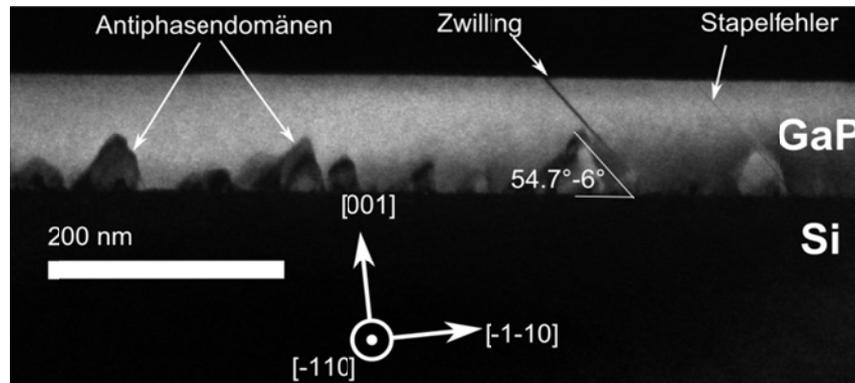


Abbildung 3.21: TEM-Querschnittsaufnahme mit Präparation der (-110)-Ebene an einer nicht optimierten 100 nm dicken GaP-Nukleationsschicht auf Si-Substrat (B0255-gap-6°). Die Probe zeigt sich annihilierende Antiphasendomänen. Außerdem sind ein Zwilling und ein Stapelfehler entlang der [48]-Ebene zu sehen. Die [48]-Ebenen sind in diesem Fall auf Grund der Substratverkipfung um 6° in [111]-Richtung um (54.7-6)° zur Substratoberfläche verkippt. TEM-Aufnahme: Universität Marburg, Dunkelfeld (002)-Reflex.

### 3.2.2.5 Messung der Photolumineszenz

Photolumineszenz (PL) wird zur Untersuchung der Materialeigenschaften und -qualität von Halbleitern eingesetzt. Die Halbleiterschichten werden durch Beleuchtung mit einem Laser angeregt. Dabei werden durch Absorption der einfallenden Photonen Elektronen aus dem Valenzband in das energetisch höhere Leitungsband des Halbleiters angehoben, so dass Elektron-Loch-Paare entstehen. Diese haben abhängig von der Materialqualität eine gewisse Lebensdauer, nach der sie wieder ins Valenzband zurückfallen, d.h. rekombinieren. Die Rekombination erfolgt entweder strahlend unter Aussendung von Lumineszenzphotonen oder über nicht-strahlende Prozesse an Defekten.

Aus dem Spektrum der PL lassen sich die Bandlücke des Halbleiters und daraus dessen Materialkomposition ableiten. Die Intensität der PL lässt Rückschlüsse auf die Materialqualität zu. Je höher die Intensität, desto höher ist die strahlende Rekombination und desto höher ist die Materialqualität des Halbleiters. Mit orts aufgelösten Messungen der PL-Intensität und des PL-Spektrums über ein Substrat wird die Homogenität der Materialqualität und -zusammensetzung bestimmt.

Bei der zeitaufgelösten PL findet die Anregung mit einem kurzen Laserpuls statt. Anschließend wird die Messung des zeitlichen Abklingens der PL-Intensität gemessen. Aus dem Verlauf des Intensitätsabfalls ergibt sich die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger, die ebenfalls ein Maß für die Materialqualität darstellt. Eine lange Lebensdauer entspricht dabei einer hohen Materialqualität.

Im Rahmen dieser Arbeiten werden spezielle Strukturen für die PL-Untersuchungen verwendet. Für die Ermittlung der Materialqualität epitaktischer Schichten auf metamorphen Pufferstrukturen auf Si-Substrat dienen AlGaInP/GaInP Doppelheterostrukturen. Sie finden ihren Einsatz auch bei der Bestimmung der Materialqualität und -homogenität beim Wachstum auf GaAs-Substrat zur Untersuchung der Reaktorqualität (Abschnitt 3.1.1.2). Der Schichtaufbau ist schematisch in Abbildung 3.17(b) dargestellt. Der absorbierende und lumineszierende GaInP-Absorber wird von AlGaInP-Barrieren eingerahmt, die für den anregenden Laser transparent sind und nicht zum PL-Signal beitragen. Die AlGaInP-Schichten stellen für die Minoritätsladungsträger eine Potentialbarriere dar, so dass die angeregten Elektron-Loch-Paare im Idealfall nur im GaInP-Absorber rekombinieren und Rückschlüsse auf seine Materialeigenschaften und -qualität zulassen. Für zeitaufgelöste PL-Untersuchungen, die am HZB durchgeführt wurden, fanden Doppelheterostrukturen mit einem GaAs-Absorber und GaInP-Barrieren ihren Einsatz.

### 3.2.2.6 Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie

Die Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS) ist ein äußerst sensitives optisches Messverfahren zur Analyse der atomaren Struktur von Oberflächen. Bei der RAS wird die Kristalloberfläche mit linear polarisiertem Licht einer Xenon-Lampe beleuchtet. Die Reflexion wird in zwei zueinander senkrecht stehenden Kristallachsen analysiert. Das RAS Messsignal entspricht der Differenz der beiden Reflexionssignale bezogen auf ihre normalisierte Summe. Eine eingehende Beschreibung des Messverfahrens kann in [50] nachgelesen werden.

Am Fraunhofer ISE wird die RAS mit einem ex-situ aufgebauten LayTec EpiRAS 200 zur Untersuchung der Eindomänigkeit von GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substrat verwendet. Bei der Inbetriebnahme und Interpretation stand das HZB dem Fraunhofer ISE mit seinem umfassenden Know-how zur Seite. Eine Integration des Messaufbaus zur in-situ Messung wie am HZB ist auf Grund der Geometrie des CRIUS Showerhead Reaktors nicht möglich. Die RAS-Messung an GaP-Oberflächen wird im folgenden Abschnitt 3.2.3.1 im Zusammenhang mit der Einführung zur Nukleation von GaP auf Si genauer erklärt.

## 3.2.3 GaP Nukleation auf Si-Substrat (AP 2.2)

### 3.2.3.1 Einleitung

Zur Realisierung von III-V-Halbleitern auf Si-Substrat bietet sich – wie in der Halbleiter-„Landkarte“ in Abbildung 3.16 gezeigt – die beiden metamorphen  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ - und  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen an. Als Grundlage für ihre Herstellung dient eine dünne GaP-

Nukleationsschicht auf dem Si-Substrat. Für die Entwicklung der metamorphen Pufferstrukturen und GaAs-basierten III-V Solarzellen auf Si ist eine defektfreie GaP-Nukleation auf Si elementare Voraussetzung. Zur erfolgreichen Herstellung dieser GaP-Nukleationsschichten auf Si mit dem CRIUS Reaktor am Fraunhofer ISE wurde intensive Entwicklungsarbeit zusammen mit den Projektpartnern betrieben.

Die Gitterkonstantendifferenz zwischen Si und GaP beträgt nur 0.36 % und kann beim Wachstum dünner GaP-Schichten auf Si unterhalb etwa 100 nm Dicke vernachlässigt werden, da das GaP vollständig verspannt auf Si aufwächst (analog zu Abbildung 3.15(a)). Der Fokus kann somit bei der GaP-Nukleation auf den Übergang vom Si zum GaP gelegt werden.

Dieser Übergang vom polaren zu unpolaren Halbleiter bringt jedoch die mögliche Ausbildung unerwünschter Antiphasendomänen mit sich. GaP ist ein polarer zweiatomiger Halbleiter mit so genannter Zinkblendestruktur. Abbildung 3.22 zeigt die Einheitszelle von GaP mit der Kennzeichnung wichtiger Gitterebenen. Zusätzlich zur dreidimensionalen Darstellung der Einheitszelle sind jeweils die (110)-, (1-10)- und (111)-Ebenen hervorgehoben, auf die im Folgenden wiederholt eingegangen wird. Wird die (111)-Ebene mit einem Ga-Atom abgeschlossen (wie in Abbildung 3.22(b) unten) spricht man von Ga-polar; befindet sich dort umgekehrt ein P-Atom spricht man von P-polar. Die Einheitszelle des einatomigen unpolaren Si ist die so genannte Diamantstruktur. Sie entspricht der Zinkblendestruktur des GaP, wenn sowohl Ga- als auch P-Atome durch Si-Atome ersetzt werden.

Abbildung 3.23 zeigt schematisch die Kristallstruktur des Übergangs GaP zu Si in einer Projektion der (1-10)-Gitterebene. Antiphasendomänen sind Bereiche des GaP-Kristalls mit entgegengesetzter Polarität. Der Übergang von einer Phase zur anderen wird als Antiphasengrenze bezeichnet und stellt einen unerwünschten Defekt dar. An dieser Grenzfläche ist der nächste Nachbar eines Ga-Atoms (P-Atoms) nicht – wie im idealen Kristall üblich – ein P-Atom (Ga-Atom), sondern wieder ein Ga-Atom (P-Atom).

Die Bildung der Antiphasendomänen ist bereits vor Beginn des GaP-Wachstums durch die Oberflächenstruktur des Si-Substrates bestimmt. Der Si-Kristall weist durch die Verkippung in [111]-Richtung Stufen auf, die sich im einfachsten Fall als Einfachstufen (S) und Doppelstufen (D) klassifizieren lassen. An den Einfachstufen bilden sich – im Gegensatz zu den Doppelstufen – bei der Nukleation Antiphasengrenzen aus. Diese können sich zwar gegenseitig annihilieren, aber auch mit dem Kristallwachstum bis in die aktiven Schichten der Solarzelle fortsetzen und dort die Materialqualität erheblich reduzieren. Eine wesentliche Aufgabe besteht daher in der Präparation einer vollständig doppelgestuften Si Oberfläche für eine antiphasenfreie GaP-Nukleation. Sowohl Si-

Oberfläche als auch GaP-Kristall werden dann als eindomänig bezeichnet. Ziel ist die Herstellung einer solchen eindomänigen GaP-Schicht auf Si.

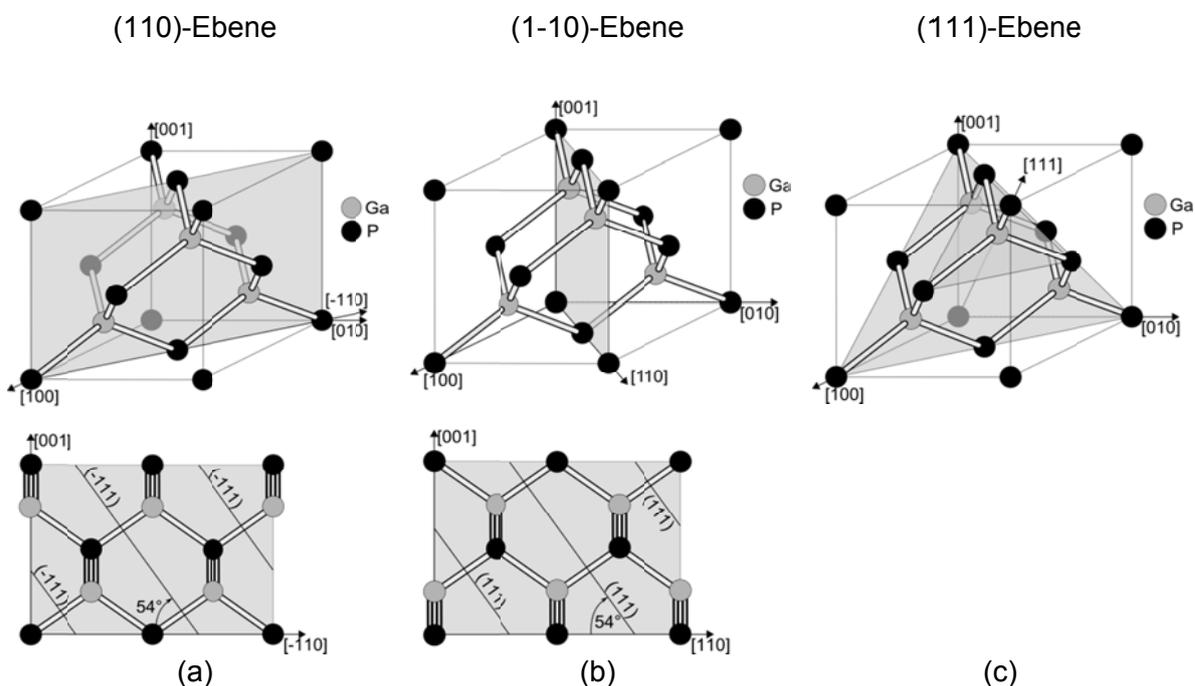


Abbildung 3.22: GaP-Einheitszelle (Zinkblendestructur) mit der speziellen Betrachtung der (110)-, (1-10)- und (111)-Ebenen. Der Kristall ist Ga-Polar, da die (111)-Ebene mit Ga-Atomen terminiert ist. Die Kantenlänge der Einheitszelle entspricht der Gitterkonstante von GaP mit  $a_{\text{GaP}} = 5.4505 \text{ \AA}$ .

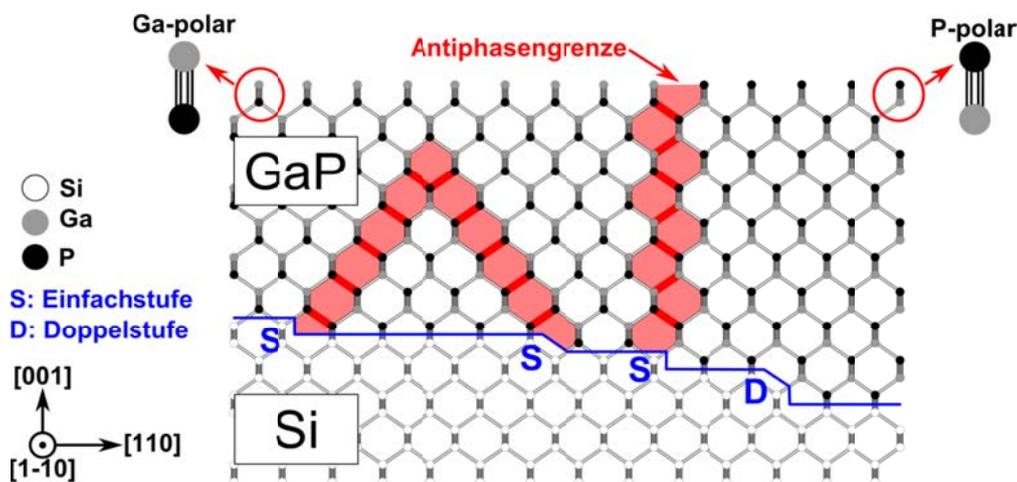


Abbildung 3.23: Grenzfläche des Übergangs von Si zu GaP in einer Projektion der (1-10)-Ebene. Die Bildung von Antiphasengrenzen findet an Si Stufen mit der Höhe einer Atomlage (Einfachstufen, S) statt. Die Antiphasengrenzen können einerseits annihilieren, sich andererseits aber auch in den Kristall fortsetzen und dort als Rekombinationszentrum wirken. An Stufen mit einer Höhe von zwei Atomlagen (Doppelstufen, D) findet keine Bildung von Antiphasengrenzen statt.

### 3.2.3.2 Charakterisierung von GaP mittels RAS

Zur Untersuchung der GaP-Oberfläche auf ihre Eindomänigkeit ist das Messverfahren der Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS, Abschnitt 3.2.2.6) bestens geeignet. Die

GaP-Oberfläche wird nach dem Wachstum noch im MOVPE-Reaktor in einem speziellen Verfahren P-reich präpariert [51]. Die GaP-Oberfläche wird dabei vollständig mit Phosphor bedeckt. Jeweils zwei nebeneinanderliegende Phosphoratome bilden mit einem Wasserstoffatom ein so genanntes Phosphordimer. Diese P-Dimere sind entweder abhängig von der Polarität des darunterliegenden GaP-Kristalls entlang der [110]- oder [1-10] -Richtung orientiert. Dies ist schematisch in Abbildung 3.24 dargestellt. Die P-Dimere der beiden Antiphasen sind damit jeweils senkrecht zueinander ausgerichtet.

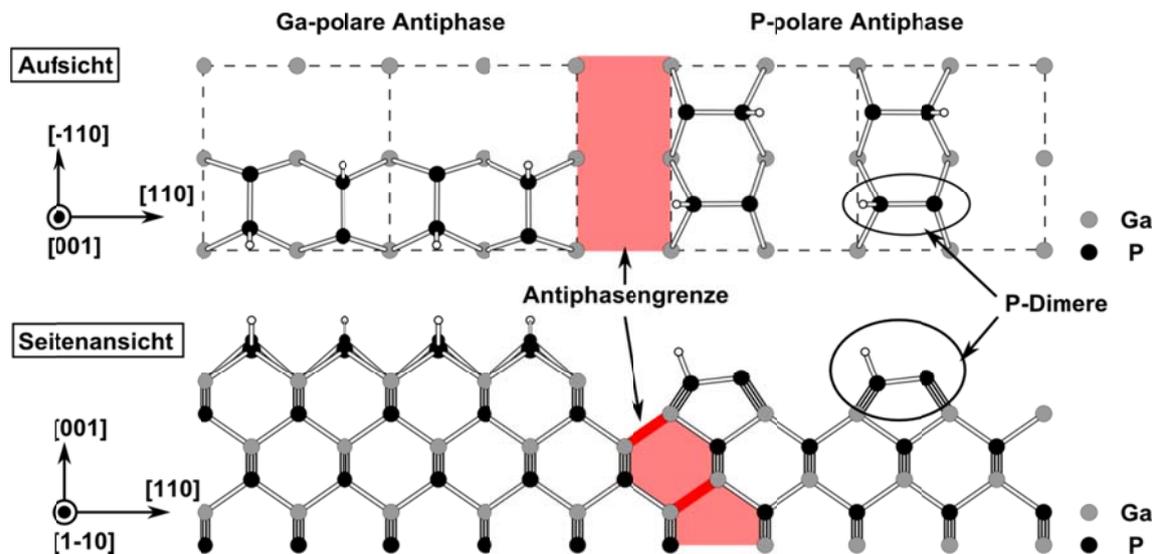


Abbildung 3.24: Schematische Darstellung eines GaP-Kristalls mit P-reicher Präparation der Oberfläche. Die Orientierung der P-Dimere an der Oberfläche hängt von der Polarität des darunterliegenden GaP-Kristalls ab. In der Aufsicht sind nur die obersten Atome bis zur ersten Lage der Ga-Atome gezeigt. Die Seitenansicht ist eine Projektion des Kristalls in die (1-10)-Ebene. Die P-Dimere der Ga-polaren und P-polaren Antiphase sind senkrecht zueinander orientiert. Antiphasendomänen, die durch eine Antiphasengrenze getrennt sind, haben damit senkrecht zueinander stehende P-Dimere.

Die Polarisationssebene des einfallenden linear polarisierten Lichts der RAS Messung wird im 45°-Winkel zur Orientierung der P-Dimere auf die Oberfläche gerichtet. Die P-Dimere weisen entlang der [110]- und [1-10]-Richtung unterschiedliche, d.h. anisotrope Reflexion auf. Diese Anisotropie findet sich im RAS-Signal wieder, das der Differenz der Reflexion in [110]- und [1-10]-Richtung bezogen auf ihre normalisierte Summe entspricht<sup>11</sup>:

$$\frac{\Delta r}{r} = 2 \cdot \frac{r_{[1-10]} - r_{[110]}}{r_{[1-10]} + r_{[110]}} \quad (3.2)$$

Liegt eine eindomänige GaP-Oberfläche vor, sind alle P-Dimere in eine der beiden Richtungen ausgerichtet und die Anisotropie ist maximal ausgeprägt. Treten die beiden Antiphasen gleichverteilt auf, so ist jeweils die eine Hälfte entlang der [110]-Richtung, die

<sup>11</sup> Beim ex-situ RAS Messaufbau am Fraunhofer ISE geht die Differenz aus  $(r_{[1-10]} - r_{[110]})$  in das RAS Messsignal ein.

andere Hälfte entlang der [1-10] Richtung ausgerichtet und es liegt keine Anisotropie vor. Das RAS-Messsignal ist dementsprechend Null.

Abbildung 3.25 zeigt exemplarisch das Spektrum einer RAS Messung an einer eindomänigen homoepitaktischen GaP-Schicht auf einem GaP-Referenzsubstrat und einer am ISE hergestellten GaP-Nukleationsschicht auf Si-Substrat. Ein qualitatives Maß für die Eindomänigkeit der GaP-Oberfläche ist die Ausprägung des Minimums bei 2.5 eV und des Maximums bei 3.6 eV. Je stärker sie ausgeprägt sind bzw. je größer die Übereinstimmung mit dem GaP-Referenzspektrum ist, desto höher ist die Eindomänigkeit der Oberfläche. Eine Oberfläche mit gleichverteiltem Aufkommen beider Antiphasen ergibt eine Nulllinie.

Die 94 nm dicke GaP-Schicht auf dem 2° verkippten Si-Substrat und die GaP-Referenz in Abbildung 3.25 weisen die gleiche Ausprägung von Minimum und Maximum auf. Demnach liegt bei der GaP-Schicht auf Si eine eindomänige GaP-Oberfläche vor. Dies wurde mittels TEM- und AFM-Messungen bestätigt. Der unterschiedliche Verlauf der beiden Spektren zwischen Minimum und Maximum lässt sich auf die Anwesenheit einer zusätzlichen GaP-Si Grenzfläche bei der GaP-Schicht auf Si zurückführen, die ebenfalls zum RAS-Messsignal beiträgt [52].

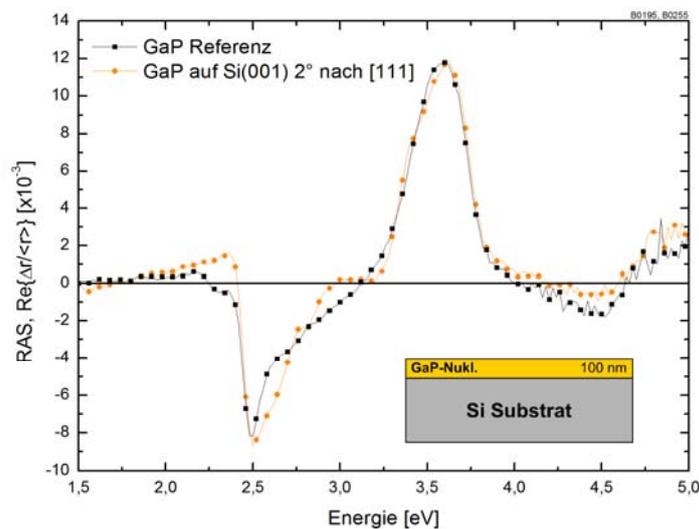


Abbildung 3.25: Reflexionsanisotropie Spektroskopie Spektrum einer 100 nm dicken GaP-Schicht auf Si-Substrat im Vergleich zu einer GaP-Referenzprobe auf GaP-Substrat. Der Verlauf des RAS-Signals der GaP-Schicht auf Si zeigt das charakteristische Minimum bei 2.5 eV und Maximum bei 3.6 eV, die auch bei der GaP-Referenz zu sehen sind. Die starke Ausprägung der Extrema weist auf eine hohe Eindomänigkeit der GaP-Oberfläche hin.

Alternativ wurde AIP als Nukleationsschicht auf Si-Substrat ausprobiert. Der zur Verfügung stehende Precursor TMAI erwies sich wegen seiner hohen Zerlegungstemperatur jedoch als ungünstig für die Nukleation, die im Temperaturbereich

von 450°C stattfindet. Grundlegende Untersuchungen zur Nukleation von AIP auf Si bleiben interessant für zukünftige Untersuchungen.

### 3.2.3.3 Optimierung der GaP-Nukleation

Eine zentrale Aufgabe im Rahmen des Projektes war die Etablierung einer GaP-Nukleation auf Si-Substrat im CRIUS Reaktor für das Wachstum metamorpher  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ - und  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen. Hierfür wurde der Transfer eines GaP-Nukleationsprozesses für 0.1° verkippte Si-Substrate von den an der PUM und am HZB befindlichen Forschungsreaktoren auf den industrietauglichen Reaktor am Fraunhofer ISE durchgeführt. Der Nukleationsprozess wurde in enger Zusammenarbeit zwischen HZB und ISE für die Si-Substratverkipnungen von 2° und 6° weiterentwickelt. Insbesondere die Verkipfung um 6° ist für die finale Integration von III-V Solarzellen entscheidend.

Über den Transfer der GaP-Nukleationsbedingungen hinaus wurden von der PUM und dem HZB etablierte Charakterisierungsverfahren zur Bestimmung der Materialqualität von GaP auf Si bereitgestellt. RAS- und AFM-Messungen dienten zur Untersuchung der Proben auf Antiphasendomänen und Antiphasengrenzen an der GaP-Oberfläche. Für die Messung mit RAS wurde die Probenoberfläche nach dem Wachstum nach den Vorgaben vom HZB P-reich präpariert [51], um den Grad der Eindomänigkeit der GaP-Oberflächen zu bestimmen (Abschnitt 3.2.3.2). Für den Nachweis von Antiphasengrenzen mit AFM wurde ein gezieltes Ätzen der GaP-Oberfläche durchgeführt. Ein von der Philipps-Universität Marburg stammende Verfahren führt zu einem verstärkten Ätzvorgang an den schwächeren P-P- bzw. Ga-Ga-Bindungen der Antiphasengrenzen. Auf diese Weise entstehen Gräben, die mit dem AFM sichtbar gemacht und den Antiphasengrenzen zugeordnet werden können [53, 54]. Zur Ergänzung wurden TEM-Untersuchungen von der PUM durchgeführt, um Antiphasendomänen, Stapelfehler und Zwillinge an der Si-GaP-Grenzfläche und im GaP sichtbar zu machen. Durch die Zusammenführung der unterschiedlichen Messmethoden konnte der Einfluss der Nukleationsparameter sukzessive verfolgt und die GaP-Nukleation schrittweise verbessert werden.

Zur Vergleichbarkeit der Prozess- und Charakterisierungsergebnisse zwischen den Projektpartnern fanden bereits vor Beginn des Prozesstransfers eine gemeinsame Auswahl der Si-Substrate und eine Absprache zur Reinigung der Si-Substrate statt. Es wurden Si-Substrate mit (001)-Oberfläche und einer Verkipfung von 0.1°, 2° und 6° in [111]-Richtung verwendet. Die Si-Substrate wurden mit Phosphor in einer Höhe von  $1\text{-}5\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  n-dotiert und lagen als Float-Zone (fz) und Czochalski (cz) Kristalle vor.

Im Verlauf des Projektes zeigte sich, dass der Transfer der Prozessparameter von einem Forschungs- auf einen Industriereaktor keineswegs trivial ist und ein großes

Parameterfeld neu überprüft und eingefahren werden musste. Speziell die Entwicklung einer GaP-Nukleation auf Si-Substrat mit 2° und 6°-Verkippung wurde neu entwickelt.

Der GaP-Nukleationsprozess ist grundsätzlich in fünf Prozessschritte eingeteilt: die in-situ Deoxidation der Si-Oberfläche, das Wachstum einer Si-Pufferschicht, die Si-Oberflächenpräparation bei erhöhten Temperaturen, die Abscheidung einer initialen GaP-Saatschicht bei niedrigen Temperaturen und das Wachstum einer dickeren GaP-Schicht. Jeder dieser Schritte beinhaltet wiederum einen eigenen Satz an Parametern. Zusätzlich sind die Übergänge bei der Temperaturabsenkung vom Si-Annealing zur GaP-Saatschicht und der Temperaturanstieg von GaP-Saatschicht zum GaP-Wachstum relevant. Auch Rahmenbedingungen, die bereits vor dem Nukleationsprozess festgelegt sind, spielen für die Qualität der GaP-Nukleationsschicht eine wichtige Rolle. Hierzu gehören beispielsweise die Wahl und Reinigung der Si-Substrate als auch der Zustand des Reaktors. Die nachfolgende Tabelle 3.2 gibt eine ausführliche Übersicht der vielen Einflussfaktoren, die bei der erfolgreichen Herstellung einer GaP-Nukleation entscheidend sein können.

Eine Vielzahl der Faktoren dieses sehr umfangreichen Parameterfeldes wurde beim Einfahren auf dem CRIUS Reaktor und bei der Weiterentwicklung der GaP-Nukleation auf Si variiert und ihr Einfluss auf die Nukleation evaluiert. Im Folgenden werden drei Einflussfaktoren zur Abscheidung einer defekt- und antiphasenfreien GaP-Nukleation auf Si vorgestellt, die im Laufe der Untersuchungen als sehr wesentlich identifiziert wurden:

- Die Wahl des Ga-Precursors, TMGa bzw. TEGa, zur Abscheidung der GaP-Saatschicht und für das GaP-Wachstum.
- Der Temperaturübergang vom Si-Annealing zur GaP-Saatschicht mit dem Parameter der Abkühlrate.
- Das Angebot des Ga-Precursors TEGa beim Wachstum der initialen GaP-Saatschicht.

Tabelle 3.2: Übersicht der Einflussfaktoren auf die GaP-Nukleation. Diese lassen sich in Randbedingungen vor der Epitaxie und die fünf Prozessschritte der GaP-Nukleation unterteilen. Die Variation und der Einfluss der markierten Parameter werden im Text näher beschrieben.

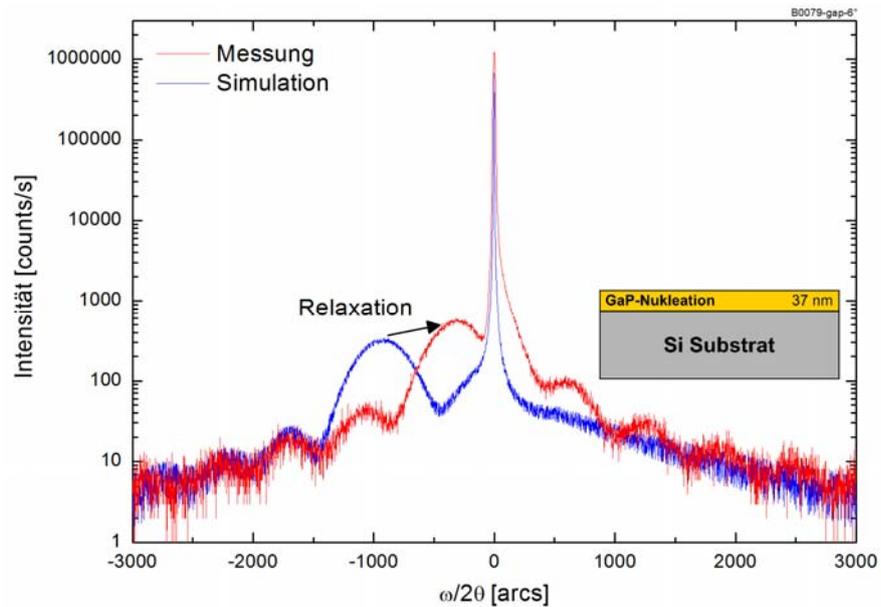
	<b>Einflussfaktor</b>	<b>Parameter</b>	<b>mögliche Parameterwahl</b>	
<b>vor der Epitaxie</b>	Si-Substrat	Art des Substrates	Si (001) 0.1°/2°/6° nach [111]	
		RCA-Reinigung zur Entfernung des SiO <sub>2</sub>	Ja/nein	
		P-Eindiffusion rückseitig	Ja/nein	
	Reaktorzustand	Ausheiz- & Coatingrun	Ja/nein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

### Wahl des Ga-Precursors für GaP-Saatschicht und GaP-Wachstum

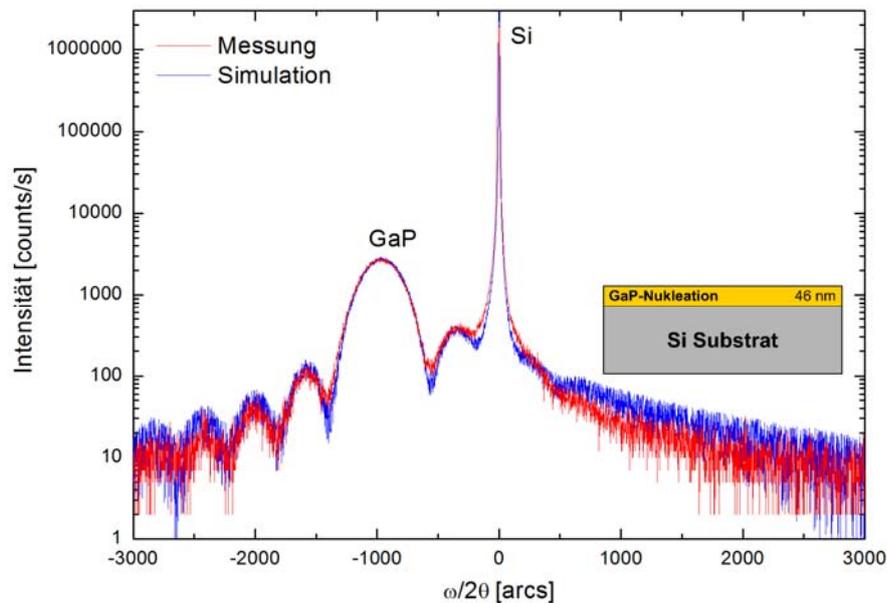
Für das Wachstum der GaP-Schichten stehen die beiden Ga-Precursoren TMGa und TEGa sowie der P-Precursor TBP zur Verfügung. Zunächst wurde eine wenige Monolagen dicke GaP-Saatschicht in einem gepulsten Verfahren nach dem Vorbild der PUM abgeschieden. Mit TMGa wurde eine Temperatur von 560 °C und mit TEGa eine Temperatur von 450 °C für die Abscheidung der GaP-Saatschicht verwendet. Anschließend wurde das Wachstum einer 45 nm dicken GaP-Schicht bei 580°C durchgeführt.

Abbildung 3.26 zeigt den Vergleich der XRD Rocking-Kurven der beiden mit TMGa und TEGa gewachsenen GaP-Schichten auf Si-Substrat. Beide Proben wurden auf Si-Substraten mit 6° Verkippung hergestellt. Die Schichtdicke wurde aus den Nebenmaxima der GaP-Peaks für die mit TMGa bzw. TEGa gewachsene GaP-Nukleation zu 37 nm bzw. 46 nm bestimmt. Mit TMGa ergibt sich eine Halbwertsbreite des GaP-Peaks von 765 arcs und mit TEGa von 366 arcs. Mit TMGa ist die Halbwertsbreite trotz der geringeren GaP-Schichtdicke erheblich größer und damit die Materialqualität der mit TMGa hergestellten GaP-Schicht offensichtlich deutlich geringer als mit TEGa. Aus der Position der GaP-Peaks in den XRD-Rocking-Kurven lässt sich durch den Vergleich mit der Simulation zusätzlich ablesen, dass die GaP-Schicht mit TMGa im Gegensatz zur GaP-Schicht mit TEGa relaxiert ist. Zur Relaxation ist die Ausbildung von Versetzungen notwendig, die auch die Halbwertsbreite des GaP-Peaks erhöhen. In der mit TMGa gewachsenen GaP-Schicht liegt demnach eine sehr hohe Defektdichte vor, so dass sie ungeeignet für nachfolgendes metamorphes Pufferwachstum ist. Eine Simulation der mit TEGa gewachsenen GaP-Schicht ergibt eine Halbwertsbreite von 353 arcs. Die geringe Differenz zur gemessenen Halbwertsbreite lässt auf eine sehr gute Kristallinität der GaP-Schicht schließen.

Der maßgebliche Grund für die ungenügende GaP-Materialqualität mit TMGa liegt an der hohen Nukleationstemperatur von 560 °C. Eine niedrige Temperatur um 450°C ist beim Wachstum der initialen GaP-Saatschicht notwendig, um ein dreidimensionales Inselwachstum zu vermeiden, welches die Entstehung von Kristalldefekten hervorruft [55]. TMGa fängt allerdings erst oberhalb von 450 °C an zu zerlegen während TEGa bereits bei 350 °C vollständig zerlegt ist [56]. Außerdem weist TEGa im Gegensatz zu TMGa eine geringere Beweglichkeit an der Wachstumsoberfläche auf, wodurch zusätzlich ein zweidimensionaler Wachstumsmodus mit TEGa gefördert wird.



(a) TMGa



(b) TEGa

Abbildung 3.26: Gemessene und simulierte XRD Rocking-Kurven einer mit TMGa ((a), B0079-gap) bzw. TEGa ((b), B0113-gap) hergestellten GaP-Schicht auf Si-Substrat mit einer Dicke von 37 bzw. 46 nm. Die Halbwertsbreite der mit TMGa hergestellten GaP-Schicht ist trotz geringerer Schichtdicke mit 765 arcs größer als die der mit TEGa hergestellten GaP-Schicht mit 366 arcs. Damit ist die Materialqualität der mit TEGa hergestellten Schicht deutlich größer als mit TMGa. Die simulierten Rocking-Kurven gehen von vollständig verspannten GaP-Schichten auf Si aus. Die mit TEGa gewachsene Schicht ist damit auf Grund der exakt gleichen GaP-Peakposition vollständig verspannt. Die mit TMGa gewachsene Schicht ist dagegen trotz ihrer geringen Schichtdicke bereits relaxiert und folglich mit Versetzungen durchsetzt, welche die Relaxation herbeiführen. Die mit TEGa hergestellte GaP-Schicht weist daher im Gegensatz zur mit TMGa hergestellten GaP-Schicht eine geringe Defektdichte – abgesehen von Antiphasendomänen.

Die Röntgenbeugung ist jedoch nicht sensitiv auf Antiphasendomänen im GaP. Ergänzende Messungen mit AFM und TEM zeigen eine Vielzahl von Antiphasendomänen in der GaP-Schicht (Abbildung 3.27). In der AFM-Aufnahme sind die Antiphasengrenzen

als Gräben an der GaP-Oberfläche sichtbar. In Übereinstimmung damit zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme Antiphasengrenzen, die bis an die Oberfläche durchstoßen. Diese GaP-Schicht war Ende 2009 der Ausgangspunkt zur Weiterentwicklung und Optimierung des Prozesses für eine antiphasenfreie GaP-Nukleationsschicht auf Si-Substrat am Fraunhofer ISE. Insgesamt konnte durch die Verwendung von TEGa die Herstellung einer kristallinen GaP-Schicht auf Si erreicht werden, die jedoch noch Antiphasendomänen aufweist und in nachfolgenden Untersuchungen weiter verbessert wurde.

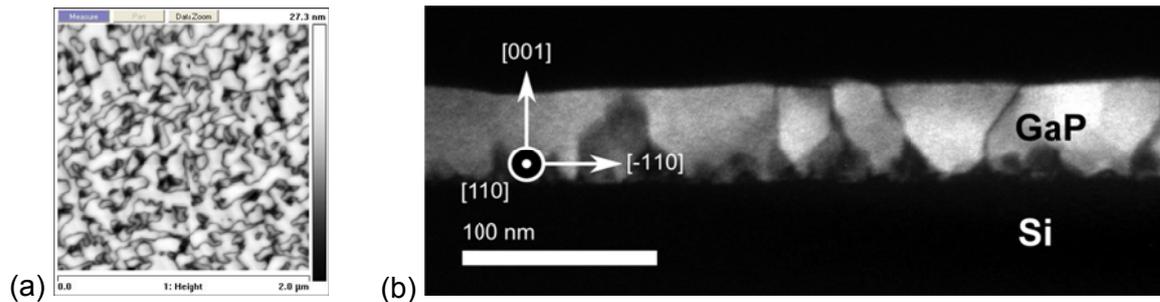


Abbildung 3.27: GaP-Nukleationsschicht auf Si-Substrat (B0113-gap, Stand Ende 2009) zeigt viele Antiphasendomänen. Antiphasengrenzen stoßen bis an die GaP-Oberfläche durch und lassen sich mit AFM nachweisen (a). In Übereinstimmung zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme (b) das Vorliegen von Antiphasendomänen an der Si-GaP-Grenzfläche, die sich teilweise nicht annihilieren und bis zur GaP-Oberfläche fortsetzen. TEM: Philipps-Universität Marburg, Dunkelfeld, (002)-Reflex.

### Abkühlvorgang beim Übergang von Si-Annealing zu GaP-Saatschicht

Als ein ganz entscheidender Einflussfaktor für die antiphasenfreie GaP-Nukleation auf Si stellte sich der Abkühlvorgang vom Si-Annealing zur GaP-Saatschicht heraus. Das Annealing der Si-Oberfläche zur Präparation einer eindomänigen doppelgestuften Si-Oberfläche wird bei einer Temperatur von 1050 °C durchgeführt. Anschließend wird die Temperatur zur Nukleation der initialen GaP-Saatschicht auf 450 °C gesenkt. Hierzu wurde die Dauer des Abkühlvorgangs variiert. Es wurde offenbar, dass ein langsamer Abkühlvorgang mit einer Dauer von 3600 s ( $\sim 0.17$  °C/s) eine deutlich geringere Ausbildung von Antiphasendomänen zur Folge hatte als ein schneller Abkühlvorgang in 700 s ( $\sim 1$  °C/s).

Es wurde ein direkter Vergleich zweier GaP-Nukleationsprozesse durchgeführt, die sich alleine in der Dauer des Abkühlvorgangs unterschieden. Die GaP-Schichten wurden sowohl auf 2°, als auch auf 6° in Richtung [111] verkippten Si-Substraten durchgeführt. Die GaP-Oberflächen wurden mit AFM auf Antiphasengrenzen und mit RAS auf ihre Eindomänigkeit hin untersucht.

Bei der GaP-Nukleation mit langsamem Abkühlvorgang fand eine erhebliche Ausbildung von Antiphasengrenzen bei beiden Substratverkipptungen statt (siehe AFM Abbildung 3.28).

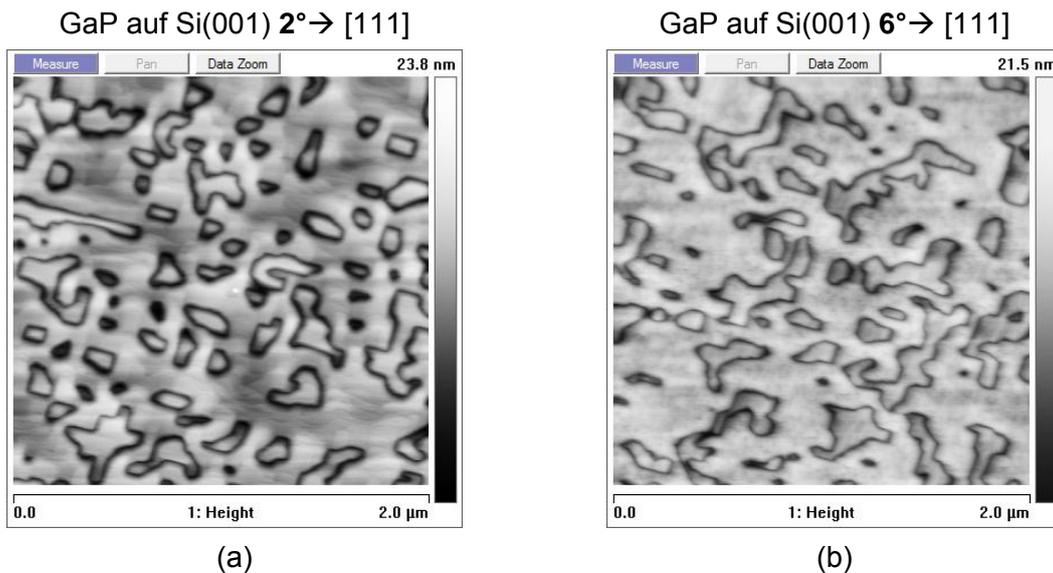


Abbildung 3.28: AFM-Aufnahmen an GaP-Schichten auf Si-Substrat mit  $2^\circ$ - und  $6^\circ$ -Verkipfung in  $[111]$ -Richtung. Beide GaP-Nukleationen (B0222-gap) wurden mit einem schnellen Abkühlvorgang von Si-Annealing zum GaP-Saatschichtwachstum durchgeführt und zeigen an die Oberfläche durchstoßende Antiphasengrenzen. Die Probenoberfläche wurde in einem speziellen Annealingprozess nach dem Wachstum präpariert.

Mit der Durchführung des langsamen Abkühlvorgangs wurde die Menge der durchstoßenden Antiphasengrenzen zur GaP-Oberfläche auf beiden Substratverkipfungen beträchtlich reduziert (Abbildung 3.29). TEM-Querschnittsaufnahmen dieser GaP-Schichten zeigen weiterhin das Auftreten von Antiphasendomänen mit Ursprung an der Si-GaP-Grenzfläche. Die Mehrzahl der Antiphasengrenzen annihilieren jedoch vor dem Erreichen der GaP-Oberfläche miteinander. Einige wenige stoßen – wie im Beispiel der GaP-Schicht auf  $6^\circ$  verkipptem Si – bis an die Oberfläche durch. Diese durchstoßenden Antiphasengrenzen lassen sich denen in der AFM Aufnahme zuordnen.

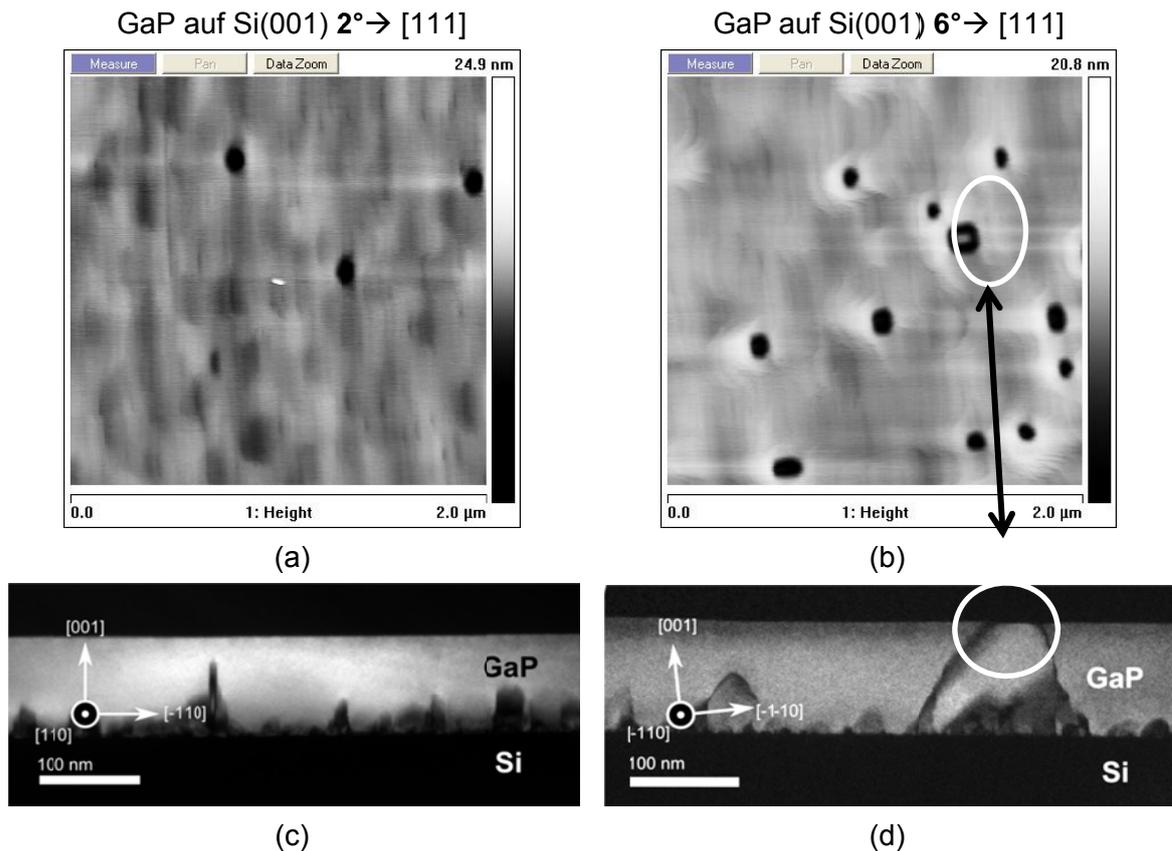


Abbildung 3.29: (a) und (b) AFM-Aufnahmen an GaP-Schichten auf Si-Substrat mit 2°- und 6°-Verkipfung in [111]-Richtung. Beide GaP-Nukleationen (B0255-gap) wurden mit einem langsamen Abkühlvorgang von Si-Annealing zum GaP-Saatschichtwachstum durchgeführt. Die Anzahl der an die Oberfläche durchstoßenden Antiphasengrenzen wurde im Vergleich zu einem langsamen Abkühlvorgang deutlich reduziert. Die Probenoberfläche wurde in einem speziellen Annealingprozess nach dem Wachstum präpariert.

Die dazugehörigen TEM-Querschnittsaufnahmen (c) und (d) zeigen Antiphasendomänen im GaP, die sich Großteils vor Erreichen der Oberfläche annihilieren. TEM-Aufnahmen: Philipps-Universität Marburg, Dunkelfeld (002)-Reflex.

Durch die Anpassung der Dauer des Abkühlvorgangs lässt sich somit eine höhere Eindomänigkeit der GaP-Oberfläche erreichen. Dies wurde zusätzlich mittels RAS nachgewiesen, das über einen größeren Bereich der GaP-Oberfläche die Verteilung der Antiphasendomänen erfasst als AFM oder TEM (Abbildung 3.30). Die Ausprägung der Minima und Maxima im RAS-Spektrum werden bei beiden Substratverkipfungen mit dem langen Abkühlvorgang stärker ausgeprägt als mit dem kurzen Abkühlvorgang. Dies entspricht einer Reduktion der Antiphasendomänen.

Die Verringerung der Antiphasengrenzen an der GaP-Oberfläche lässt sich durch die Veränderung des Abkühlvorgangs auf eine verbesserte Präparation der Si-Oberfläche mit Doppelstufen zurückführen. Dennoch sind weiterhin Antiphasendomänen vorhanden, was unter anderem mit einem nicht angepassten TEGa-Angebot bei der Abscheidung der GaP-Saatschicht zusammenhängt wie im folgenden Kapitel gezeigt werden soll. Für die Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der Ausbildung einer eindomänigen Si-Oberfläche in Abhängigkeit vom Abkühlvorgang und von den Bedingungen beim Si-

Annealing wurden grundlegende Untersuchungen am HZB durchgeführt. Die Ergebnisse sind dem Projektabschlussbericht des HZB zu entnehmen.

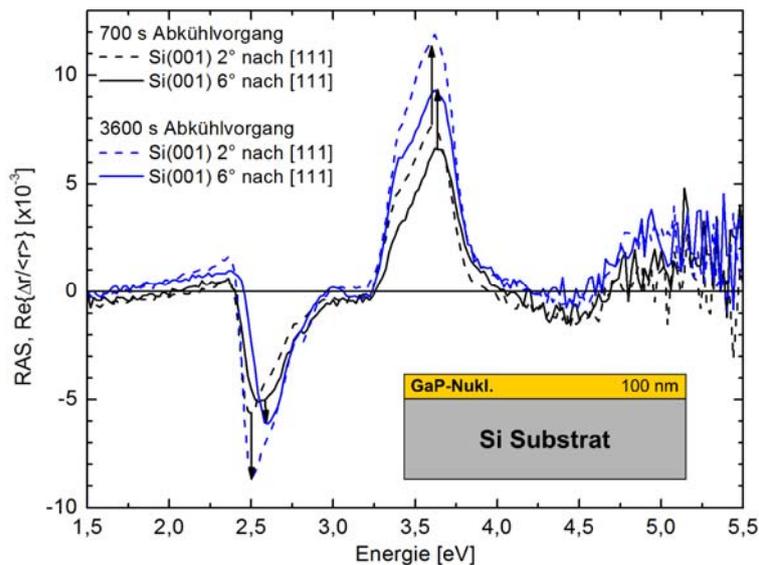


Abbildung 3.30: Vergleich der RAS-Spektren von 100 nm dicken GaP-Schichten auf Si-Substraten mit 2°- und 6°-Verkipfung nach [111] (B0222- und B0255-gap). Der Abkühlvorgang vom Si-Annealing zum GaP-Saatschichtwachstum wurde von einem schnellen 700 s zu einem langsamen 3600 s dauernden Abkühlvorgang verändert. Dies bewirkt ein stärker ausgeprägtes RAS-Spektrum im Falle beider Substratverkipfungen und damit eine bessere Eindomänigkeit mit einem langsamen Abkühlvorgang.

### TEGa-Angebot bei der Abscheidung der GaP-Saatschicht

Die initiale Abscheidung einer GaP-Saatschicht auf dem Si-Substrat findet bei 450 °C in einem gepulsten Verfahren statt [55]. Es werden abwechselnd TBP und TEGa im MOVPE Reaktor angeboten und damit idealerweise im Wechsel eine monoatomare Lage Phosphor und Gallium auf dem Si-Substrat abgeschieden (Abbildung 3.31 (a)). Die Abscheidung der Kombination einer P- und einer Ga-Monolage wird im weiteren Verlauf als ein Puls bezeichnet. Die niedrige Temperatur beim Abscheiden der GaP-Saatschicht ist erforderlich, um die Mobilität der TEGa-Moleküle so weit als möglich zu reduzieren und somit ein zweidimensionales Wachstum zu gewährleisten. Ist die Si-Oberfläche mit Doppelstufen präpariert und beim Abscheiden des ersten Pulses vollständig mit P-Atomen bedeckt, können keine Antiphasengrenzen am Übergang Si zu GaP entstehen (siehe auch Abbildung 3.23). Die Abscheidung mehrerer Pulse führt dann zu einer geschlossenen eindomänigen GaP-Saatschicht, auf der das GaP-Wachstum bei höheren Temperaturen antiphasenfrei fortgesetzt werden kann.

Die bei einem Puls angebotene Menge der Ga- bzw. P-Precursoren entscheidet über die Menge Gallium bzw. Phosphor, die bei einem Puls auf der Oberfläche abgeschieden wird. Bei einem TBP- bzw. TEGa-Unterangebot wird verständlicherweise keine vollständige Monolage Phosphor bzw. Gallium abgeschieden. Dies führt zwangsweise zu keiner

geschlossenen GaP-Saatschicht und birgt die Gefahr der Defektbildung. Ein Überangebot an TBP stellt sich als unproblematisch dar, weil sich TBP flüchtig verhält und die Kristalloberfläche nur so lange benetzt bis diese vollständig mit Phosphor bedeckt ist. Ein Überangebot an TEGa dagegen führt zur Ansammlung von Gallium und einer Tröpfchenbildung auf der Oberfläche. Durch die Abscheidung mehrerer Pulse verstärkt sich die Anhäufung von Gallium an der Oberfläche und führt unweigerlich zu einem dreidimensionalen Wachstum, das bei der Fortsetzung des GaP-Wachstums in der Ausbildung von Antiphasendomänen resultiert. Bei ausreichendem TBP-Angebot ist der kritische Parameter somit das Angebot des TEGa-Precursors in einem Puls.

Die TEM-Querschnittsaufnahme der GaP-Nukleationsschicht in Abbildung 3.29(d) zeigt die Ausbildung von Antiphasendomänen an der Si-GaP-Grenzfläche. Die GaP-Saatschicht wurde in diesem Fall mit 10 Pulsen und einem TEGa-Fluss von 290 sccm hergestellt. Zur Untersuchung der GaP-Saatschicht wird derselbe Nukleationsprozess nach der Herstellung der GaP-Saatschicht abgebrochen. Die Untersuchung der Saatschicht mittels AFM zeigt wie erwartet eine dreidimensionale Oberfläche mit hoher Oberflächenrauigkeit von 2.24 nm (Abbildung 3.31 (b)). An der Oberfläche befinden sich Ga-Tröpfchen, die sich mit einem HCl-Dip entfernen lassen (Abbildung 3.31 (c)). Bei dieser GaP-Saatschicht liegt ein Überangebot an TEGa vor.

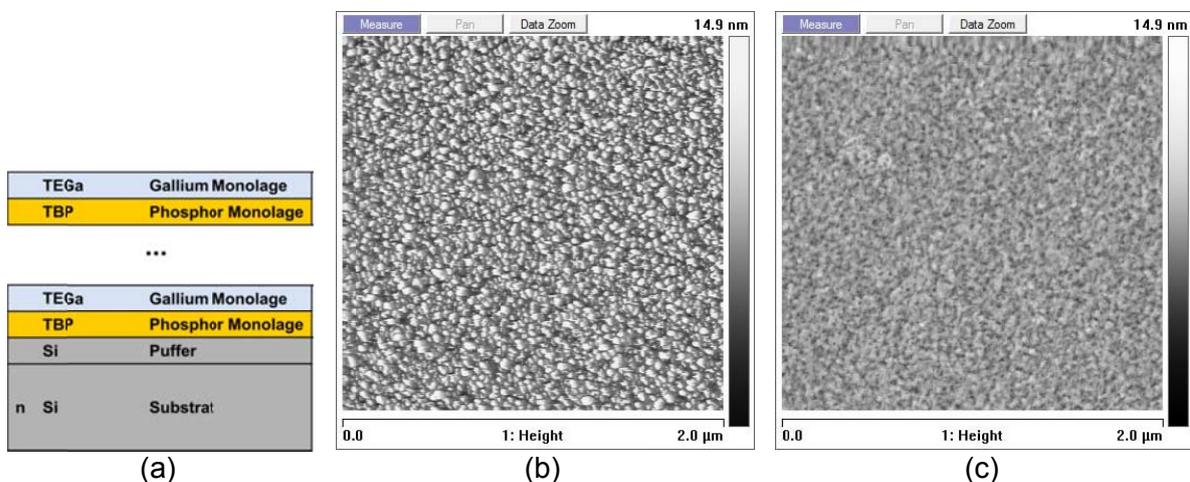


Abbildung 3.31: Bei der gepulsten GaP-Saatschicht werden abwechselnd eine Monolage Phosphor und eine Monolage Gallium abgeschieden (a). Bei einem Überangebot von TEGa findet dreidimensionales Wachstum statt. Es bilden sich Ga-Tröpfchen, die in einer hohen Oberflächenrauigkeit von 2.24 nm resultieren (b). Diese Tröpfchen lassen sich mit einem HCl-Dip entfernen (c). Die hier gezeigten AFM-Aufnahmen wurden an einer GaP-Saatschicht mit 10 Pulsen und 290 sccm TEGa bei der Nukleation durchgeführt. (B0269-gap-6°). Die Dicke der GaP-Saatschicht wurde mittels XRR zu 5.6 nm bestimmt.

Als Maß für die Einstellung des TEGa-Angebots für eine geschlossene, zweidimensionale GaP-Saatschicht eignet sich die Dicke der hergestellten GaP-Saatschicht. Ein P-Ga-Puls ergibt idealerweise die gemeinsame Dicke einer Monolage Phosphor mit einer Monolage Gallium. Die beiden Monolagen zusammen haben die Dicke einer halben GaP-

Gitterkonstante von  $a_{\text{GaP}}/2 = 2.78145 \text{ \AA}$ . Die Schichtdicke einer GaP-Saatschicht mit mehreren Pulsen ist dementsprechend die Multiplikation der Pulse mit  $a_{\text{GaP}}/2$ . Ein TEGa-Unterangebot (-Überangebot) resultiert in einer geringeren (größeren) Schichtdicke. Diese Abweichung verstärkt sich mit der Anzahl der Pulse. Die GaP-Saatschicht in Abbildung 3.31(b) misst eine Dicke von 5.6 nm anstelle von 2.8 nm, die man für 10 Pulse erwartet, und manifestiert damit das Vorliegen eines TEGa-Überangebotes.

Die Dicke der GaP-Saatschichten wurde in Abhängigkeit von der Anzahl der Pulse und vom TEGa-Fluss untersucht<sup>12</sup>. Es wurden jeweils 10, 20 und 30 P-Ga-Pulse mit 75, 120 und 150 sccm TEGa-Fluss abgeschieden. Die Messergebnisse sind in Abbildung 3.32 (a) graphisch dargestellt.

Die GaP-Saatschicht weist bei der Schichtdickenbestimmung eine Oxidschicht auf, die sich im Zeitraum zwischen der Herstellung und der Charakterisierung unweigerlich ausbildet. Auf einem GaP-Substrat ist die Dicke des Oxids zu 2.5 nm bestimmt worden. Die gemessene GaP-Saatschichtdicke auf Si ist etwa die Summe der Dicken von GaP- und Oxidschicht. Die Schichtdicke von 10 P-Ga-Pulsen entspricht der Schichtdickenzunahme von 10 auf 20 Pulse bzw. 20 auf 30 Pulse. Die mittlere Schichtdickenzunahme ist in Abbildung 3.32 (b) gezeigt. Sie nimmt wie erwartet linear mit dem TEGa-Angebot zu und zeigt, dass für alle drei TEGa-Flüsse ein Unterangebot an TEGa vorliegt. Bei Extrapolation des linearen Zusammenhangs ergibt sich ein TEGa-Angebot von 170 sccm, mit welchem die ideale Schichtdicke von 2.78 nm für 10 P-Ga-Pulse erreicht würde.

---

<sup>12</sup> Die Schichtdicken der GaP-Saatschichten wurden am Fraunhofer IAF mittels Röntgen Reflektometrie (engl. X-ray Reflectivity, XRR) bestimmt.

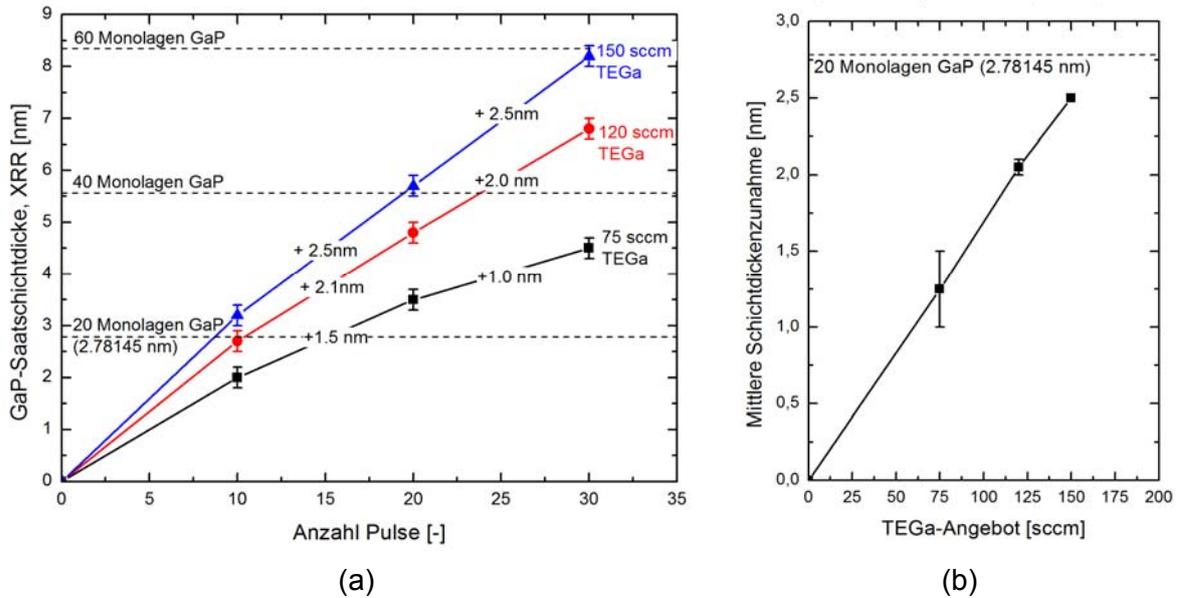


Abbildung 3.32: (a) GaP-Saatschichtdicke (bestimmt mittels XRR) in Abhängigkeit vom TEGa-Angebot und der Anzahl P-Ga-Pulse. Zur Bestimmung der Dicke einer GaP-Saatschicht mit 10 Pulsen wird die mittlere Schichtdickenzunahme von 10 auf 20 und von 20 auf 30 Pulse betrachtet, um den Einfluss eines Oxides an der GaP-Oberfläche auszuklammern (b).

Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit auf zweidimensionales Wachstum der GaP-Saatschicht wurden AFM-Messungen an GaP-Saatschichten durchgeführt, die mit 75, 120 und 150 sccm TEGa hergestellt wurden. Abbildung 3.33(a)-(c) zeigt die AFM-Aufnahmen dieser GaP-Saatschichten. Insbesondere die Oberfläche der mit 75 sccm TEGa hergestellten Probe weist durch das Unterangebot an TEGa Löcher auf. Mit zunehmendem TEGa-Angebot wird die Oberfläche mehr und mehr zweidimensional und die RMS-Oberflächenrauigkeit verringert sich. Die Oberflächenrauigkeit reduziert sich von 0.143 nm bei 75 sccm auf 0.072 nm bei 150 sccm TEGa, liegt damit in unmittelbarer Nähe der Oberflächenrauigkeit des Si-Puffers mit 0.054 nm und ist nahezu zweidimensional.

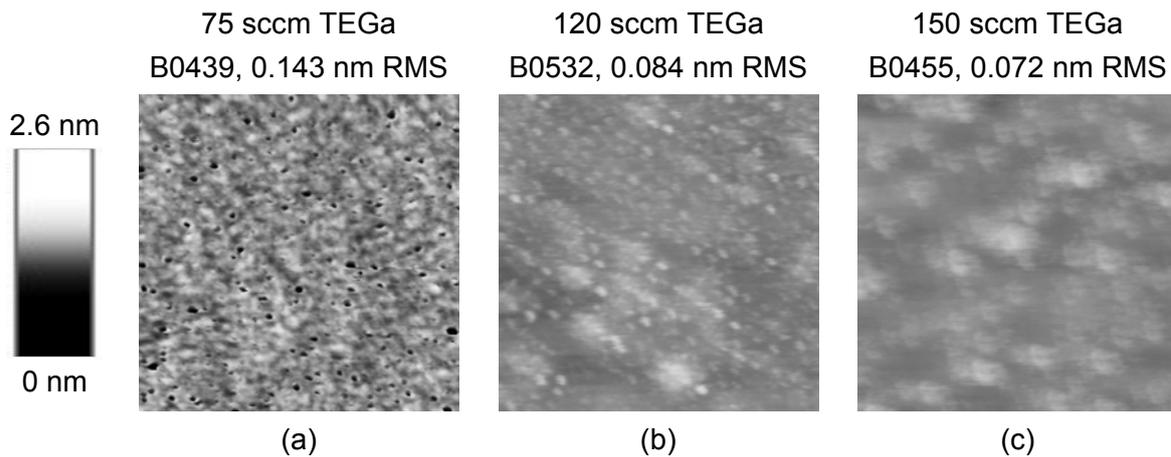


Abbildung 3.33: AFM-Messungen an Oberflächen von GaP-Saatschichten, die mit 10 Pulsen abgeschieden wurden. Der TEGa-Fluss wurde mit 75, 120 und 150 sccm variiert. Die Oberflächenrauigkeit nimmt mit steigendem TEGa-Angebot ab, was auf eine zunehmend geschlossenen GaP-Oberfläche zurückzuführen ist. Die Scanfelder haben eine Größe von  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ .

Die GaP-Schichten, die auf diesen GaP-Saatschichten abgeschieden werden, bilden die Grundlage für das nachfolgende Pufferwachstum. Eine geringe Oberflächenrauigkeit dieser GaP-Schichten ist vorteilhaft für das Wachstum der metamorphen Pufferstrukturen, weil eine glatte Oberfläche die Bewegung von Gitterfehlpassungsversetzungen begünstigt. Können sich diese nicht ausreichend bewegen kann es zu einer hohen Dichte an Fadenversetzungen kommen, was zu einer reduzierten Materialqualität führt. Es wurden daher GaP-Schichten mit identischen Saatschichten und insgesamt 60 nm GaP hergestellt. Die Oberflächenrauigkeiten der Saatschichten und GaP-Schichten sind in Abbildung 3.33 (a) zusammengefasst. Für die GaP-Schichten nimmt die Oberflächenrauigkeit ebenso wie bei den Saatschichten mit zunehmendem TEGa-Angebot ab und erreicht bei 150 sccm einen Wert von 0.56 nm, knapp einem Drittel der Oberflächenrauigkeit bei 75 sccm.

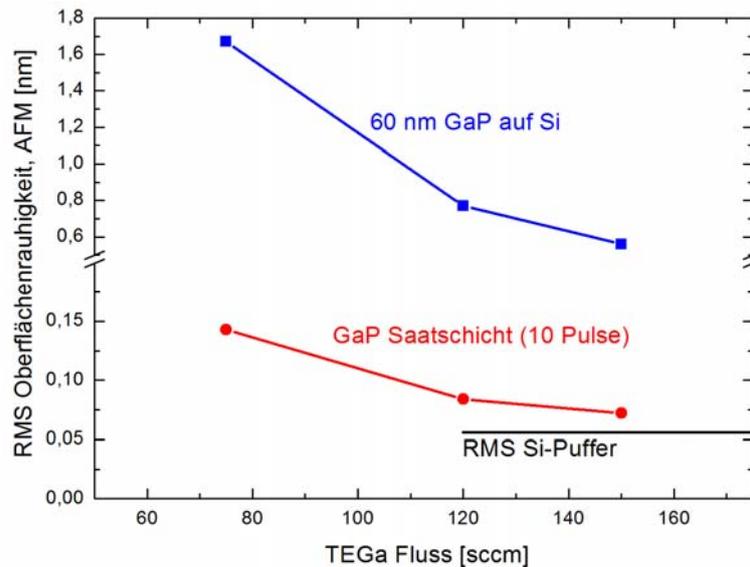


Abbildung 3.34: Oberflächenrauigkeiten von GaP-Saatschichten mit 10 Pulsen bei unterschiedlichem TEGa-Angebot. Im Vergleich dazu sind die Oberflächenrauigkeiten von 60 nm dicken GaP-Schichten gezeigt, die mit den jeweils identischen GaP-Saatschichten hergestellt wurden. Die Abnahme der Oberflächenrauigkeit der Saatschichten findet sich in der Entwicklung der Oberflächenrauigkeit der GaP-Schichten wieder.

Durch die Anpassung des TEGa-Flusses bei der GaP-Saatschicht konnte die Ausbildung von Antiphasengrenzen erheblich reduziert und sogar antiphasenfreie GaP-Nukleationen auf Si-Substrat hergestellt werden. Hierzu sind TEM-Querschnittsaufnahmen an 60 nm dicken GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substraten mit  $2^\circ$  und  $6^\circ$  Verkipfung in Abbildung 3.35 aufgeführt. Die Querschnitte wurden sowohl in der (110)- als auch in der (1-10)-Präparationsebene untersucht.

Die GaP-Schicht auf Si mit einer Verkipfung um  $2^\circ$  ist vollkommen antiphasenfrei. An der GaP-Si Grenzfläche treten nur sehr wenige Antiphasendomänen auf, die sich bereits nach wenigen Nanometern annihilieren und nicht an die GaP-Oberfläche gelangen. Trotz des nicht exakt angepassten TEGa-Flusses von 75 sccm bei der GaP-Saatschicht wurden antiphasenfreie GaP-Oberflächen erreicht.

Vereinzelt sind Stapelfehler in den GaP-Nukleationsschichten zu finden. Solche Stapelfehler sind beispielsweise in Abbildung 3.35 in der (1-10)-Präparation senkrecht zu den Stufenkanten des um  $2^\circ$  verkippten Si-Substrates zu sehen. Die derzeitige Vermutung ist, dass die GaP-Saatschicht mit 75 sccm TEGa nicht vollständig geschlossen ist (Abbildung 3.33(a)) und somit die Ausbildung der Stapelfehler begünstigt. Es werden gegenwärtig Untersuchungen an GaP-Schichten durchgeführt, die mit 120 sccm und 150 sccm TEGa beim GaP-Saatschichtwachstum hergestellt wurden, um dieser Hypothese nachzugehen.

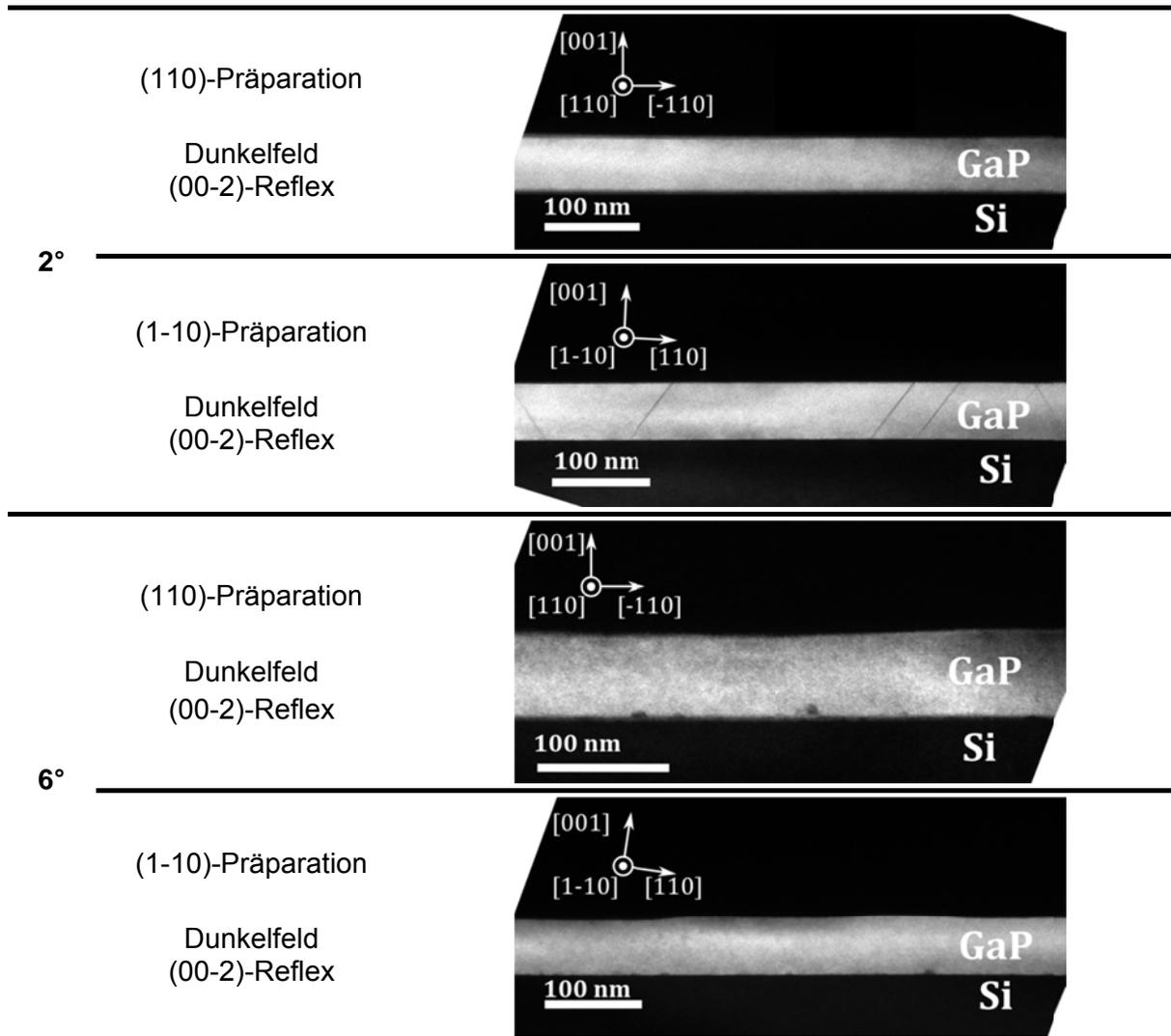


Abbildung 3.35: TEM-Querschnittaufnahmen von 60 nm GaP auf Si-Substrat mit 2°- und 6°-Verkipfung in [111]-Richtung (B0435-gap). Die Proben sind jeweils in den (110)- und (1-10)-Präparationsebenen untersucht worden. Nukleationsbedingungen: langsamer Abkühlvorgang, gepulste GaP-Saatschicht mit 75 TEGa. TEM: Philipps-Universität Marburg.

Zusammenfassend wurden durch den Transfer der Prozessbedingungen und eine Weiterentwicklung des GaP-Nukleationsprozesses antiphasenfreie GaP-Nukleationen auf Si-Substrat hergestellt. Dies ist durch Identifikation und Variation wichtiger Prozessparameter gelungen. Diese Nukleationsschichten können nun als hochwertige Grundlage für das nachfolgende Wachstum der metamorphen Pufferstrukturen eingesetzt werden.

### 3.2.3.4 Reproduzierbarkeit der GaP-Nukleation

Für die Vergleichbarkeit der metamorphen  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ - und  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen ist eine gleichbleibende Materialqualität der GaP-Nukleationsschichten auf Si erforderlich. Für das Wachstum der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer wurden in separaten Wachstumsprozessen GaP/Si-Quasisubstrate mit 60 nm dicken GaP Schichten hergestellt. Diese wurden mittels RAS auf ihre Eindomänigkeit hin untersucht. Abbildung 3.36 zeigt die Zusammenstellung

der RAS-Spektren an GaP-Schichten auf Si aus zehn identischen GaP-Nukleationsprozessen. Die GaP-Nukleationsprozesse sind jeweils durch einen MOVPE Ausheizprozess getrennt, um eine möglichst hohe Reaktorreinheit für die Si-Oberflächenpräparation zu gewährleisten. Der immer gleiche Verlauf der RAS-Spektren im Rahmen der Messgenauigkeit lässt auf eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der GaP-Nukleationen schließen. Die GaP-Nukleationen ermöglichen damit die gewünschte Vergleichbarkeit der metamorphen Pufferstrukturen.

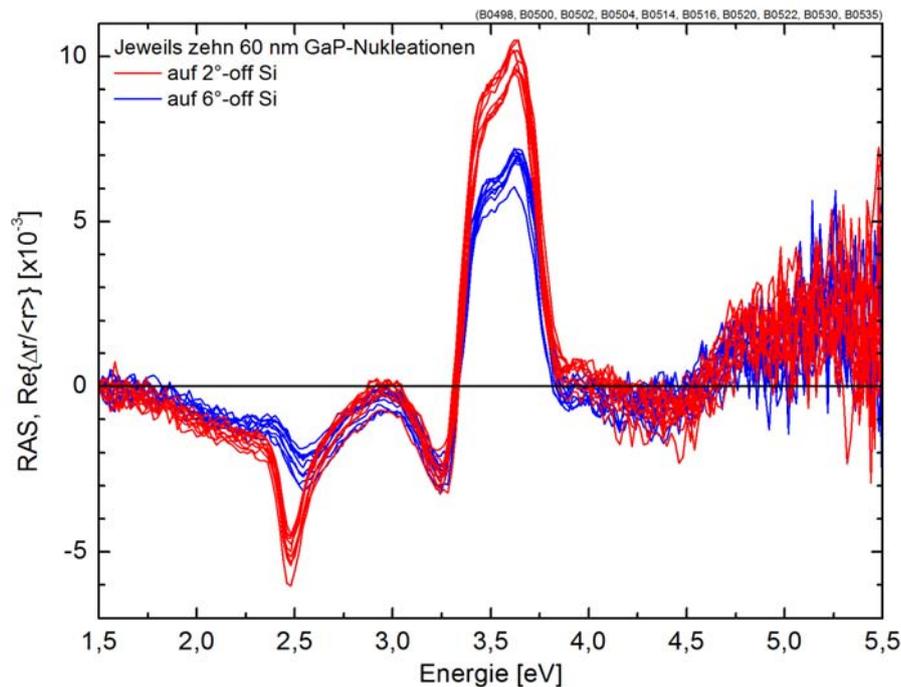


Abbildung 3.36: RAS-Spektren von jeweils zehn 60 nm GaP-Nukleationsschichten auf Si-Substraten mit Verkippung um 2° und 6° in [111]-Richtung. Die Spektren zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit der GaP-Nukleation in Bezug auf ihre Eindomänigkeit.

### 3.2.3.5 Bestimmung der Verkippungsrichtung des GaP auf Si

Für die Entwicklung der GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffer wurde zusätzlich zu den GaP-Nukleationen auf Si-Substrat ein GaP-Substrat als Referenz verwendet. Beide Substratmaterialien liegen mit einer Verkippung um 2° bzw. 6° vor. Auf diese Weise kann der Einfluss der GaP-Nukleation auf Si vom Wachstum des GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffers separiert werden. Beim Wachstum auf GaP Substrat spielen der Einfluss der Materialqualität der GaP-Schicht auf Si, eine zusätzliche Verspannungen durch die Gitterkonstantendifferenz zwischen GaP und Si und die thermische Ausdehnung des Si-Substrats keine Rolle.

Für die Vergleichbarkeit des Pufferwachstums auf GaP-Substrat mit demjenigen auf GaP-auf-Si-Substrat ist es wichtig, dass für beide GaP-Oberflächen die gleiche Verkippungsrichtung vorliegt. Silicium ist ein unpolarer Halbleiter und bei einer Verkippung der (001)-Oberfläche in eine der <111>-Richtungen sind alle vier Verkippungsrichtungen

[111], [1-11], [-111] und [-1-11] identisch (Abbildung 3.37(a)). Beim unpolaren GaP gibt es dagegen nur jeweils zwei Verkippungsrichtungen, die identisch zueinander sind. Dies hängt mit der Ga- oder P-Terminierung der jeweiligen {111}-Ebene zusammen (Abbildung 3.22 und Abbildung 3.37(b)). Bei einer Verkippung in Richtung einer P-terminierten {111}-Ebene handelt es sich per Definition um eine Verkippung in Richtung [111]„A“, in Richtung einer Ga-terminierten {111}-Ebene um eine Verkippung in Richtung [111]„B“.

Finales Ziel ist die Bestimmung der Verkippung der GaP-Schichten auf Si in Richtung „A“ oder „B“, also festzustellen, ob die Verkippung der GaP-Schicht in Richtung einer Ga-terminierten oder P-terminierten {111}-Ebene vorliegt. Der Zusammenhang zwischen Verkippungsrichtung und Orientierung der P-Dimere ist bei den GaP„A“- und GaP„B“-Substraten eindeutig festgelegt. Verknüpft man den Verlauf des RAS-Spektrums mit den Verkippungsrichtungen „A“ und „B“ unter Zuhilfenahme der GaP-Substrate, so lässt sich die Orientierung der P-Dimere auf der GaP-Schicht auf Si anhand des RAS-Spektrums ableiten. Dies wird im Folgenden schrittweise hergeleitet.

In Abbildung 3.37 sind die Kristallrichtungen und -ebenen der Si- und GaP-Substrate, wie sie am Fraunhofer ISE verwendet werden, dargestellt. Das Koordinatensystem wurde anhand der Position des Orientation Flats (OF) und Identification Flats (IF) eindeutig festgelegt. Die exakte Verkippungsrichtung der Substrate in Bezug auf dieses Koordinatensystem wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt. Sie ist in Abbildung 3.37 ebenfalls dargestellt. Für die drei verschiedenen Substrate Si, GaP„A“ und GaP„B“ ergeben sich die Verkippungsrichtungen wie folgt:

- Si-Substrat: Verkippung der (001)-Oberfläche in Richtung der (111)-Ebene, d.h. Verkippung in [111]-Richtung.
- GaP„A“-Substrat: Verkippung der (001)-Oberfläche in Richtung der (-1-11)-Ebene, d.h. Verkippung in [-1-11]-Richtung.
- GaP„B“-Substrat: Verkippung der (001)-Oberfläche in Richtung der (1-11)-Ebene, d.h. Verkippung in [1-11]-Richtung.

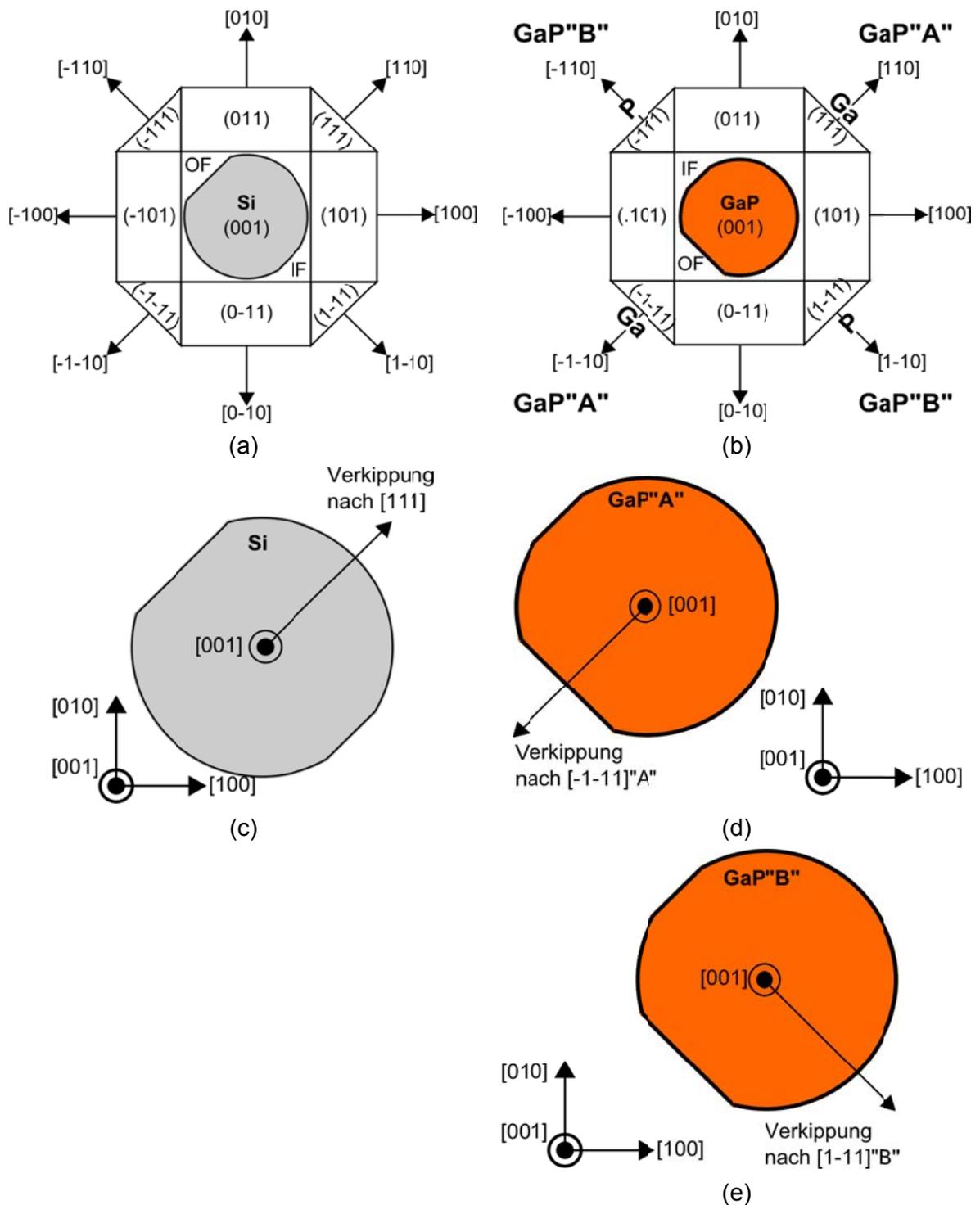


Abbildung 3.37: Definition der Kristallrichtungen und –ebenen der am Fraunhofer ISE verwendeten Si- und GaP-Substrate in Bezug auf die Position ihres Orientation Flats (OF) und Identification Flats (IF); (a) und (b). Bei Si ist die Verkipfung der (001)-Oberfläche in Richtung aller vier  $\{111\}$ -Ebenen identisch. Bei GaP wird die Verkipfung der (001)-Oberfläche in Richtung der Ga-terminierten (111)- und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Ebenen mit GaP''A'' und in Richtung der P-terminierten  $(1\bar{1}\bar{1})$ - und  $(\bar{1}1\bar{1})$ -Ebenen mit GaP''B'' bezeichnet. Die exakte Verkipprungsrichtung der Substrate wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt und durch einen Pfeil markiert; (c) bis (e).

Die Orientierung der P-Dimere in Bezug auf die Verkipprungsrichtung ist auf Grund der GaP-Kristallstruktur eindeutig festgelegt und wird in Abbildung 3.38 schematisch veranschaulicht. Die Anordnung der Ga- und P-Atome ergibt sich aus der GaP-

Einheitszelle in Abbildung 3.22. Die Orientierung der P-Dimere an der GaP-Oberfläche nach einer P-reichen Präparation ergibt sich entsprechend des darunterliegenden GaP-Kristalls. Aus dem Vergleich der Verkippungsrichtung mit der P-Dimerorientierung ergibt sich folgender wichtiger Zusammenhang: Für GaP<sup>"A"</sup> verlaufen die P-Dimere senkrecht und für GaP<sup>"B"</sup> parallel zur Verkippungsrichtung.

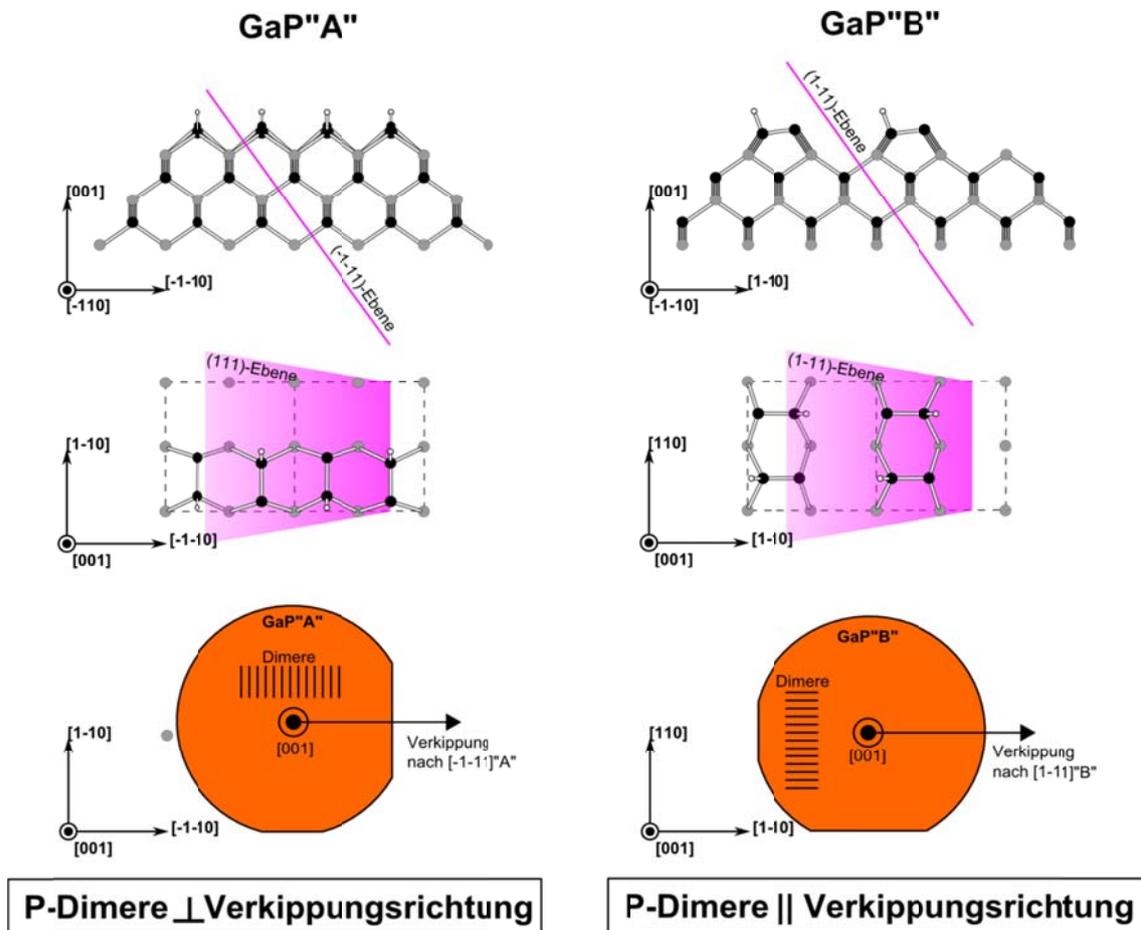


Abbildung 3.38: Herleitung der Orientierung der P-Dimere in Bezug auf die Verkippungsrichtung des GaP-Substrates. Für GaP<sup>"A"</sup> liegt die [-1-1]-Verkippungsrichtung senkrecht zur P-Dimerorientierung. Für GaP<sup>"B"</sup> liegt die [1-1]-Verkippungsrichtung parallel zur P-Dimerorientierung.

Zur Unterscheidung der RAS-Spektren einer GaP<sup>"A"</sup>- und einer GaP<sup>"B"</sup>-Oberfläche wird die Verkippungsrichtung im gleichen 45°-Winkel zur Polarisationsebene des einfallenden, linear polarisierten Lichtes der RAS positioniert (Abbildung 3.39(a) und (b)). Dadurch, dass die P-Dimere auf GaP<sup>"A"</sup> senkrecht und auf GaP<sup>"B"</sup> parallel zur Verkippungsrichtung stehen, ergeben sich unterschiedliche RAS-Spektren. Ein GaP<sup>"A"</sup>-Substrat liefert ein Spektrum mit Minimum bei 2.5 eV und Maximum bei 3.6 eV. Für das Spektrum eines GaP<sup>"B"</sup>-Substrates mit Maximum bei 2.5 eV und Minimum bei 3.6 eV ist es genau umgekehrt. Dieser Zusammenhang wurde experimentell bestätigt (Abbildung 3.40).

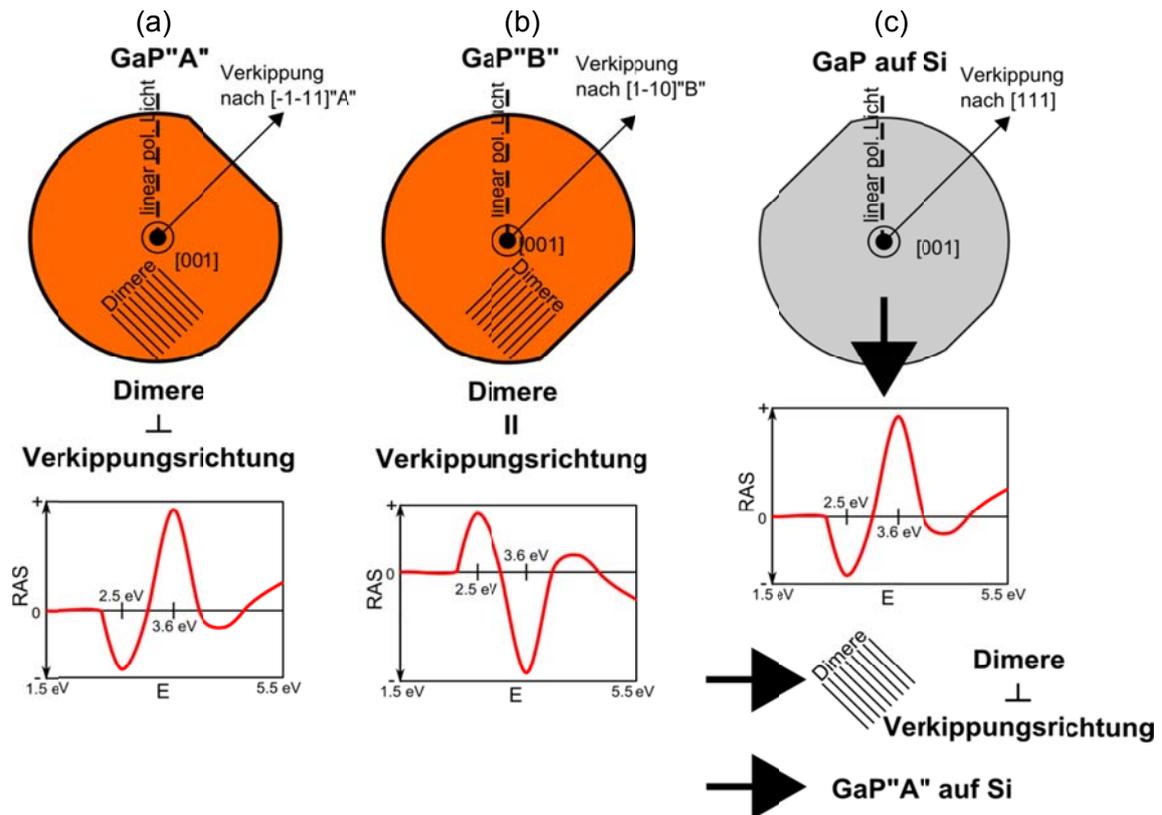


Abbildung 3.39: Die Polarisationssebene des einfallenden Lichtes der RAS wird im  $45^\circ$ -Winkel zur Verkipprichtung der Substrate orientiert. (a) Für GaP<sup>A</sup> mit einer senkrechten Orientierung der P-Dimere zur Verkipprichtung ergibt sich ein RAS-Spektrum mit Minimum bei 2.5 eV und Maximum bei 3.6 eV. (b) Für GaP<sup>B</sup> ist das Spektrum auf Grund der P-Dimerorientierung parallel zur Verkipprichtung gerade invertiert. (c) Bei gleicher Orientierung der Verkipprichtung ergibt sich für die am Fraunhofer ISE hergestellten GaP-Nukleationen auf Si das RAS-Spektrum des GaP<sup>A</sup>-Wafers.

Wird die Verkipprichtung einer GaP-Schicht auf Si-Substrat – diese entspricht der Verkipprichtung des Si-Substrates – nun im gleichen Winkel zur Polarisationssebene des einfallenden Lichtes orientiert, kann aus dem Verlauf des RAS Spektrums auf die P-Dimerorientierung geschlossen werden. Hieraus kann unmittelbar bestimmt werden, ob die GaP-Schicht auf dem Si-Substrat einer GaP<sup>A</sup>- oder GaP<sup>B</sup>-Oberfläche entspricht. Alle bisher durchgeführten RAS-Messungen an GaP-Schichten am Fraunhofer ISE ergaben den gleichen Verlauf des RAS-Spektrums mit Minimum bei 2.5 eV und Maximum bei 3.6 eV. Somit ist die P-Dimerorientierung senkrecht zur Verkipprichtung und die GaP-Nukleationen auf Si entsprechen einer GaP<sup>A</sup>-Oberfläche (Abbildung 3.39). Dies wurde durch eine unabhängige TEM-Messung mit konvergenter Elektronenbeugung (CBED) an der Philipps-Universität Marburg bestätigt.

Insgesamt ergibt sich eine Verkipprichtung der GaP-Schichten auf Si-Substrat in  $[111]_A$ . Dementsprechend wurden für das metamorphe  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstum GaP-Referenzsubstrate mit einer Verkipprichtung nach  $[111]_A$  gewählt, um den Einfluss des Si-Substrates und der GaP-Nukleationsschicht vom Pufferwachstum zu separieren.

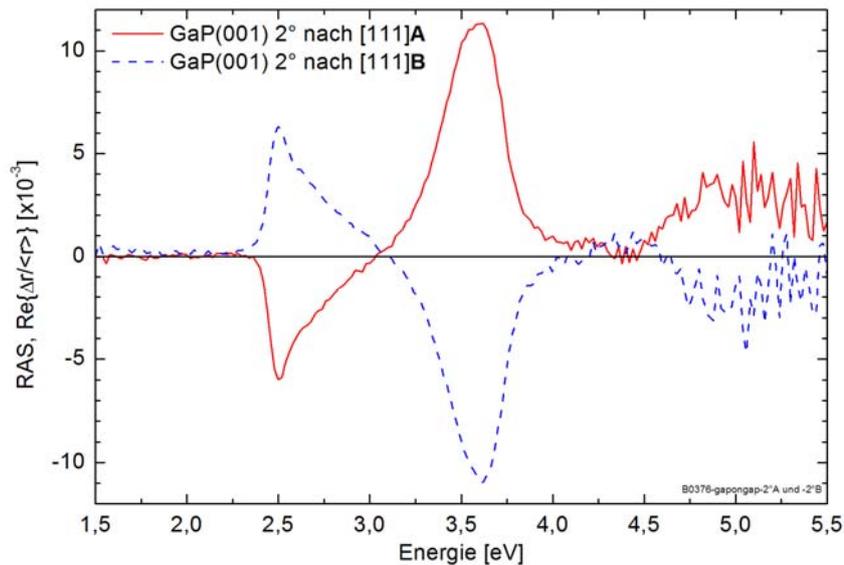


Abbildung 3.40: Vergleich der RAS-Spektren eines 2° verkippten GaP-Substrates in Richtung [111]A mit einem 2°-verkippten GaP-Substrat in Richtung [111]B. Beide Wafer haben bei der RAS-Messung die gleiche Ausrichtung der Verkipprichtung in Bezug auf die Polarisationssebene des einfallenden, linear polarisierten Lichtes. Die RAS-Spektren sind auf Grund der zueinander senkrecht orientierten P-Dimere gerade invertiert.

## 3.2.4 Wachstum Metamorpher Puffer auf Si (AP 2.2)

### 3.2.4.1 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Pufferstruktur

Eine der möglichen Pufferstrukturen zum Übergang von Si zu GaAs (Abbildung 3.16) ist das Wachstum eines Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Puffers im Materialsystem der Gruppe IV-Halbleiter. Die Si-Atome werden sukzessive durch Ge-Atome ersetzt bis die Gitterkonstante von Ge erreicht ist. Der Unterschied der Gitterkonstanten zwischen Ge und GaAs ist weniger als 0.1 %. Diese Halbleiter sind also nahezu gitterangepasst<sup>13</sup>. Die Herstellung des polaren GaAs auf der unpolaren Ge-Oberfläche ist am Fraunhofer ISE bestens aus der Herstellung hocheffizienter III-V Tripelsolarzellen auf Ge-Substrat bekannt. Im Anschluss an das Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Pufferwachstum können somit antiphasen- und defektfreie GaAs-Schichten hergestellt werden.

Zum Wachstum der Si-, Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>- und Ge-Schichten stehen am Fraunhofer ISE die Precursoren Silan (SiH<sub>4</sub>) und Ditertiärbutylsilan (DTBSi) für Si sowie German (GeH<sub>4</sub>) und Isobutylgerman (IBGe) für Ge zur Verfügung. Für eine bestimmte Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Zusammensetzung, d.h. dem Verhältnis von Si zu Ge im Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Kristall, muss während des Wachstumsprozesses im MOVPE Reaktor ein entsprechendes Verhältnis an Si- zu Ge-Precursoren angeboten werden. Diese beiden Verhältnisse sind im Allgemeinen nicht

<sup>13</sup> GaAs und Ge haben eine Gitterkonstantendifferenz von weniger als 0.1 %. Um diese auszugleichen und gitterangepasst zu wachsen wird dem GaAs etwa 1 % Indium hinzugefügt, also Ga<sub>0.99</sub>In<sub>0.01</sub>As gewachsen. Der Verständlichkeit halber wird im weiteren Verlauf des Berichtes von GaAs gesprochen.

gleich. Sie hängen unter anderem stark von der Zerlegung der Precursoren im Reaktor ab. Das Si- bzw. Ge-Atom muss vom Precursormolekül abgespalten werden, um in den Kristall eingebaut werden zu können. Für diesen Vorgang ist Energie nötig, die über die Wachstumstemperatur zugeführt wird. Mit steigender Temperatur nimmt die Zerlegung des Precursors zu bis 100 % der Moleküle im Reaktor zerlegt sind. Diese Zerlegung ist für die unterschiedlichen Precursoren verschieden und hängt neben der Temperatur auch von anderen Randbedingungen wie der Reaktorgeometrie oder dem Reaktordruck ab. Die Zerlegung wird daher für jeden Precursor separat ermittelt.

Als Maß für die Zerlegung der Si- bzw. Ge-Precursoren bietet sich die Wachstumsrate, von Si bzw. Ge an. Die Wachstumsraten für die verwendeten Precursoren wurden in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur bei 100 mbar Reaktordruck und mit H<sub>2</sub> als Prozessgas bestimmt und sind in Abbildung 3.41 zusammengefasst. Für die Zerlegung eines Precursors ist eine Mindestenergie nötig, so dass das Wachstum erst oberhalb einer Mindesttemperatur stattfinden kann. Unterhalb dieser Temperatur ist die Wachstumsrate gleich Null. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Zerlegung des Precursors und damit die Wachstumsrate zu. Die Wachstumsrate erreicht einen Sättigungswert, wenn der Precursor zu 100 % zerlegt ist.

Die Wachstumsraten wurden mittels der Fabry-Perot-Oszillationen aus den in-situ Reflexionsmessungen ermittelt (Abschnitt 3.2.2.6). Zur Ausbildung der Fabry-Perot-Oszillationen ist eine Änderung des Brechungsindexkontrastes nötig. Aus diesem Grund wurden die Ge-Schichten quasi gitterangepasst auf GaAs-Substrat und die Si-Schichten auf einer GaP-Nukleationsschicht auf Si hergestellt. Die Wachstumsrate ist bei einer festen Wachstumstemperatur proportional zum Precursorangebot und wurde für eine Vergleichbarkeit der Wachstumsraten auf einen Precursorfluss von  $4.46 \cdot 10^{-4}$  mol/min normiert.

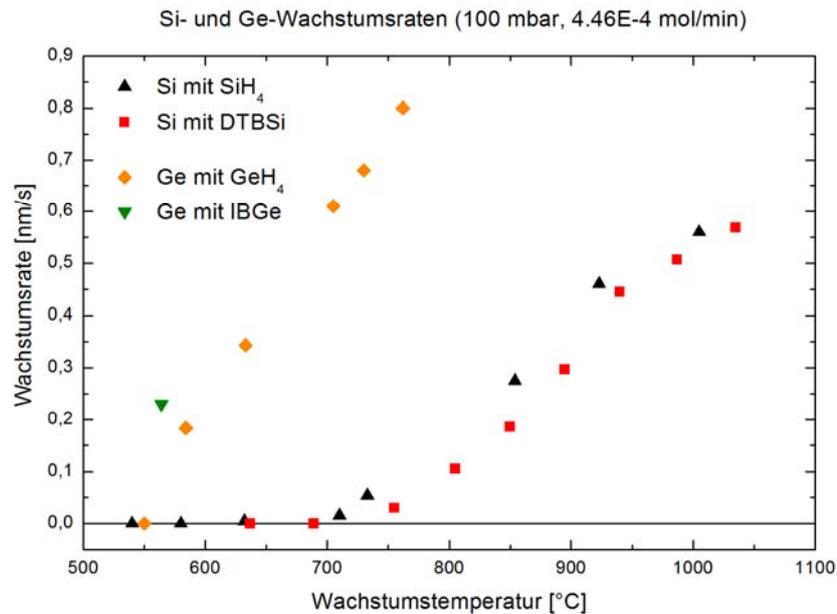


Abbildung 3.41: Wachstumsraten von Si und Ge mit den Precursoren SiH<sub>4</sub>, DTBSi, GeH<sub>4</sub> und IBGe bei 100 mbar Reaktordruck und mit H<sub>2</sub>-Prozessgas. Die Wachstumsraten wurden zur Vergleichbarkeit auf einen Precursorfluss von  $4.46 \cdot 10^{-4}$  mol/min normiert.

Aus dem temperaturabhängigen Verlauf der Wachstumsraten ergibt sich ein stark unterschiedliches Zerlegungsverhalten der Si- und Ge-Precursoren. Die beiden Ge-Precursoren beginnen bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zu zerlegen. GeH<sub>4</sub> beginnt mit der Zerlegung bei ~ 550 °C und ist oberhalb von 800 °C nahezu vollständig zerlegt. IBGe beginnt sogar bei noch niedrigeren Temperaturen mit der Zerlegung. Die Zerlegung der beiden Si-Precursoren SiH<sub>4</sub> und DTBSi dagegen beginnt erst im Bereich von 700-750°C und sind erst bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C vollständig zerlegt.

Für das Wachstum der Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Puffer sollte die Wachstumstemperatur so niedrig wie möglich gewählt werden. Si und Ge haben stark unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten (Abbildung 3.73), so dass beim Abkühlen von Prozess- zu Raumtemperatur thermisch induzierte Spannungen im Material hervorgerufen werden. Diese können zu unerwünschter Rissbildung führen. Durch eine Verringerung der Wachstumstemperatur werden die thermisch induzierten Spannungen und damit die Wahrscheinlichkeit der Rissbildung reduziert. SiH<sub>4</sub> und DTBSi erreichen allerdings erst oberhalb von 800 °C eine signifikante Zerlegung, so dass ein Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Pufferwachstum erst in diesem Bereich möglich ist.

Eine zweite Anforderung beim Wachstum der Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Puffer ist, dass die gesamte Materialzusammensetzung von Si (x=0) bis Ge (x=1) eingestellt werden kann. Dies würde bei einer ähnlichen Zerlegung von Si- und Ge-Precursoren kein Problem darstellen. Bei der Verwendung der zur Verfügung stehenden Precursoren müsste diese Temperatur

jedoch oberhalb von ca. 950-1000 °C gewählt werden, was wegen der thermisch induzierten Spannungen aber zu hoch ist. Das Wachstum von Si-haltigen Schichten wäre prinzipiell auf Grund der geringen Zerlegung der Si-Precursoren auch erst oberhalb von 800°C möglich. Gleichzeitig sind die Ge-Precursoren  $\text{GeH}_4$  und  $\text{IBGe}$  in diesem Temperaturbereich bereits vollständig zerlegt. Dies ist insbesondere für die Herstellung von  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  mit geringem Ge-Anteil problematisch. Hier müssen sehr geringe Ge-Mengen und sehr große Si-Mengen gleichzeitig im Reaktor angeboten werden, was seitens der Anlagenkonfiguration nicht möglich ist.

Insgesamt wurde das Wachstum von Si- und Ge-Schichten auf dem CRIUS Reaktor erfolgreich eingefahren (Arbeitspaket 2.2). Leider ergeben sich grundsätzliche Limitierungen beim Wachstum von  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Pufferstrukturen in der derzeitigen Anlagenkonfiguration mit den verwendeten Precursoren. Für eine Umrüstung des Systems wären aufwändige maschinelle Änderungen erforderlich. Zusätzlich sollte man über die Verwendung alternativer Si-Precursoren mit niedrigerer Zerlegungstemperatur nachdenken, wie z.B. dem gasförmigen Disilan. Hierfür wäre ebenfalls ein Umbau der Infrastruktur und MOVPE Anlage erforderlich, die im Rahmen dieses Projektes nicht vorgesehen waren. Der Fokus der metamorphen Pufferstrukturen wurde daher auf die Untersuchung weiterer Pufferkonzepte gelegt, die in den nachfolgenden Abschnitten vorgestellt werden.

#### 3.2.4.2 Direktes Ge-Wachstum auf Si

Eine Alternative zum sukzessiven Übergang in der Gitterkonstante von Si zu Ge mit einem  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Puffer ist ein reiner Ge-Puffer. Hierbei handelt es sich um das direkte Wachstum von Ge auf dem Si-Substrat. Die resultierende Ge-Oberfläche dient – ebenso wie nach der Abscheidung eines  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Puffers – wieder als Basis für das am Fraunhofer ISE bekannte Wachstum von GaAs-Schichten.

In der Literatur ist das direkte Ge-Wachstum auf Si in der Form eines Wachstumsprozesses in zwei Temperaturstufen zu finden [57]. Die Herstellung des Ge-Puffers teilt sich in die Nukleation einer Ge-Schicht auf Si bei tiefen Temperaturen (LT-Ge) gefolgt von einer Ge-Schicht bei hohen Temperaturen (HT-Ge)<sup>14</sup>. Die Untersuchungen wurden in aller Regel mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) und Chemischer Gasphasenabscheidung im Ultrahochvakuum (UHV-CVD) durchgeführt. Mit dem Wachstum eines direkten Ge-Puffers auf Si konnten RMS-Oberflächenrauigkeiten von 0.33 nm und einer Durchstoßversetzungsdichte von ca.  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  bei der Abscheidung im Ultrahochvakuum erreicht werden [58]. Damit ist dieses Pufferkonzept grundsätzlich für

---

<sup>14</sup> LT-Ge und HT-Ge sind die Abkürzungen der engl. Begriffe low-temperature Ge und high-temperature Ge.

die Epitaxie von III-V-Solarzellen geeignet, bei der eine Durchstoßversetzungsdichte von unter  $10^6 \text{ cm}^{-3}$  vorausgesetzt wird.

Die LT-Ge-Nukleation soll bei möglichst niedrigen Temperaturen stattfinden. Durch die niedrige Temperatur haben die Ge-Atome auf der Oberfläche eine geringere Beweglichkeit, so dass ein dreidimensionales Inselwachstum unterdrückt wird. Ähnlich zur initialen GaP-Nukleation auf Si (Abschnitt 3.2.3.3), ist das Wachstum einer zweidimensionalen Oberfläche wichtig, um eine unerwünschte Defektbildung auf Grund einer rauen Oberfläche hervorzurufen. Gleichzeitig entsteht gerade wegen der geringen Beweglichkeit der Ge-Atome eine hohe Dichte an Punktdefekten in der LT-Ge-Nukleationsschicht, die als Nukleationskeime für Versetzungsbildung dienen, die wiederum gezielt zur Relaxation beitragen sollen. Die HT-Ge-Schicht wird oberhalb von  $500 \text{ °C}$  abgeschieden und soll während des Wachstums vollständig relaxieren. Die Relaxation erfolgt dabei idealerweise über die Ausbildung von Gitterfehlpassungsversetzungen an der Si-Ge-Grenzfläche und an den Punktdefekten in der LT-Ge-Schicht, so dass die HT-Ge-Schicht defektfrei bleibt.

Im Rahmen dieses Projektes wird das Ge-Wachstum auf Si in einer MOVPE-Umgebung bei Reaktordrücken oberhalb von 50 mbar und unter der Verwendung der Prozessgase Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) oder Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) durchgeführt. Damit ergeben sich vollkommen andere Wachstumsbedingungen als bei den in der Literatur verwendeten Methoden der MBE oder UHV-CVD, die beide im Ultrahochvakuum stattfinden. Aus diesem Grund wurde das Ge-Wachstum gewissermaßen vollständig neu untersucht. Wie auch schon bei der GaP-Nukleation auf Si fand zum besseren Verständnis der LT-Ge-Nukleation eine enge Zusammenarbeit mit dem HZB unter Anwendung ihrer oberflächensensitiven Messmethoden statt. Am Fraunhofer ISE standen für das Ge-Wachstum die Precursoren  $\text{GeH}_4$  und  $\text{IBGe}$  zur Verfügung. Die Hauptinformationsquelle für die Beobachtung der Wachstumsprozesse war die in-situ Reflexionsmessung mit dem EpiCurveTwinTT (Abschnitt 3.2.2.1).

Gleich zu Beginn der Untersuchungen wurde das Konzept des zweistufigen Ge-Wachstums zur Herstellung einer GaAs-Einfachsolarzelle auf Si-Substrat verwendet, um potentielle Problemquellen auf dem Weg zur fertigen Solarzelle möglichst früh zu identifizieren. Die Schichtstruktur der GaAs-Solarzelle auf Si-Substrat mit Ge-Puffer ist schematisch in Abbildung 3.42 dargestellt. Das Wachstum fand auf einem Si-Substrat mit  $6^\circ$  Verkipfung statt.



Abbildung 3.42: Schematischer Schichtaufbau der GaAs-Einfachsolarzelle auf einem Ge-Puffer auf Si-Substrat.

Das Wachstum des Ge-Puffers wurde im CRIUS Reaktor mit  $GeH_4$  durchgeführt. Das prinzipielle Vorgehen hat sich dabei an Sakai et al. [57] orientiert. Die in-situ Reflexion des Wachstumsprozesses ist in Abbildung 3.43 mit den drei Prozessabschnitten LT-Ge-Wachstum, Annealing und HT-Ge-Wachstum gezeigt. Eine 50 nm dicke LT-Ge-Nukleationsschicht wurde bei 420 °C (50 mbar in  $H_2$ , 25 sccm  $GeH_4$ ) abgeschieden, gefolgt von einem Annealing bei 640 °C. Das Annealing hat den Zweck einer ersten Ausbildung von Gitterfehlpassungsversetzungen zur teilweisen Relaxation der LT-Ge-Schicht. Das Ge-Pufferwachstum wurde mit einer 180 nm dicken HT-Ge-Schicht bei 580°C (100 mbar) abgeschlossen. Während des gesamten Wachstumsprozesses konnte keine signifikante Aufrauung der Ge-Oberfläche anhand des in-situ Reflexionssignals beobachtet werden. Insbesondere beim Wachstum der HT-Ge-Schicht ist keine Abnahme in der Reflexion erkennbar. Die RMS Oberflächenrauigkeit wurde mit AFM zu 1.33 nm bestimmt und ist damit sehr gering. Röntgenbeugungsmessungen deuten auf eine nahezu vollständige Relaxation der Ge-Pufferschicht auf Si hin.

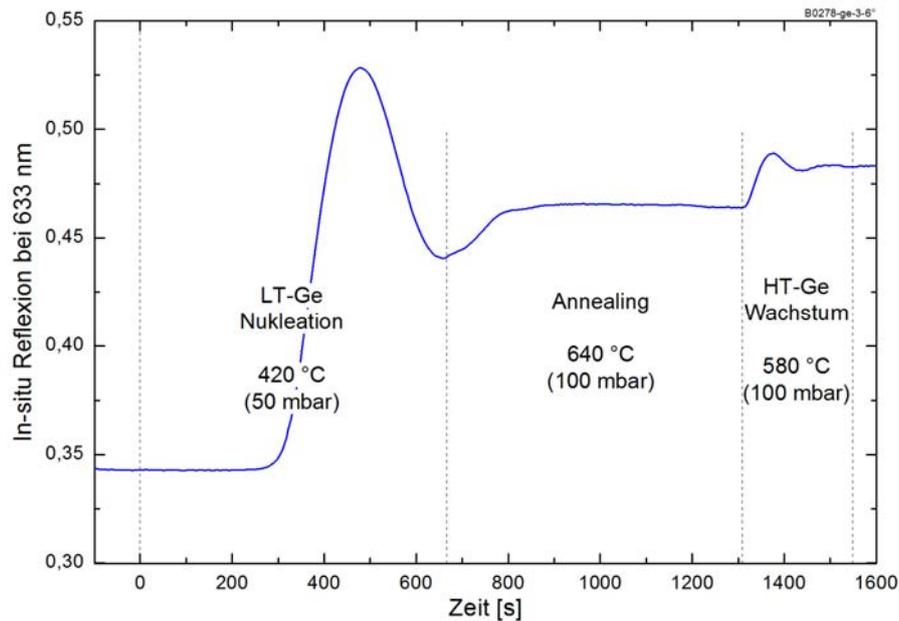


Abbildung 3.43: In-situ Reflexionsmessung während des Ge-Pufferwachstums auf Si-Substrat mit 6° Verkippung nach [111] (B0278-ge-3-6°). Die Nukleation von 50 nm LT-Ge findet bei 420°C (50 mbar in  $H_2$ , 25 sccm  $GeH_4$ ) statt. Das Annealing erfolgt für 5 min bei 640°C (100 mbar). Zum Schluss werden 180 nm HT-Ge bei 580°C (100 mbar) abgeschieden. Das Ge-Wachstum wurde vollständig mit  $GeH_4$  durchgeführt.

Die Herstellung von GaAs-Schichten auf einer Ge-Oberfläche erfordert einen speziellen Nukleationsprozess, der auf dem CRIUS Reaktor nicht hinreichend entwickelt ist. Aus diesem Grund wurde dieser Ge-Puffer auf Si unter Ausschluss von Sauerstoff in einen horizontalen MOVPE Planetenreaktor transferiert. Dort wurde die Nukleation auf Ge und das Wachstum einer GaAs-Einfachsolarzelle auf dem Ge/Si-Quasisubstrat und einem Ge-Referenzsubstrat durchgeführt. Die Solarzelle besteht aus einem p-dotierten Emitter, einer n-dotierten Basis, sowie Barrierschichten aus AlGaInP und hat eine Gesamtdicke von 2.5  $\mu m$  (Abbildung 3.42). Die in-situ Reflexionssignale bei 405 und 950 nm während des Wachstums sind in Abbildung 3.44 wiedergegeben. Die Oberfläche der Solarzelle auf dem Ge/Si-Quasisubstrat zeigt auch nach dem Wachstum der Solarzellenstruktur noch eine gute Morphologie. Allerdings kann in der in-situ Reflexion bei 450 nm bereits ein leichter Abfall des Messsignals beobachtet werden, der auf dem Ge-Referenzsubstrat nicht auftritt. Dies deutet auf eine steigende Mikrorauhigkeit der Oberfläche während des Wachstumsprozesses hin und gibt damit einen ersten Hinweis auf mögliche Defizite in der Materialqualität des Ge-Puffers.

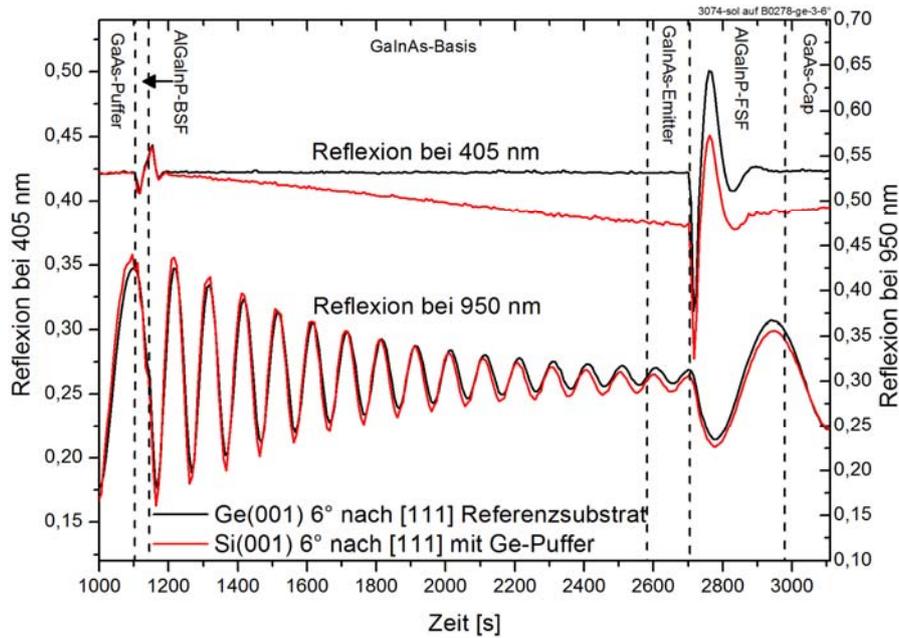


Abbildung 3.44: In-situ Reflexionsmessung bei 405 und 950 nm Wellenlänge während des Wachstums einer GaAs-Einfachsolarzelle (3074-sol) auf Ge-Puffer (B0278-ge-3-6°) und Ge-Referenzsubstrat. Das Wachstum der Solarzelle wurde in einem horizontalen Planetenreaktor am Fraunhofer ISE durchgeführt. Der Abfall des Reflexionssignals beim Wachstum auf dem Ge/Si-Quasistubstrat gegenüber dem Ge-Referenzsubstrat ist auf eine zunehmende Mikrorauigkeit an der Oberfläche zurückzuführen.

Die Dotierungen des p-AlGaInP-Fensters, des p-GaAs-Emitters und der n-GaAs-Basis der Solarzelle wurden mittels ECV-Profilings<sup>15</sup> überprüft. Es ergeben sich für das p-AlGaInP-Fenster  $p = 1 \cdot 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , für den p-Emitter  $p = 1 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und für die n-Basis  $n = 4 \cdot 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Die vorgesehenen Dotierungen wurden somit realisiert.

Die Charakterisierung der Solarzelle anhand ihrer Strom-Spannungs-(I-V)-Kennlinie liefert bei einfacher Sonnenkonzentration unter AM1.5d Spektrum zunächst keinen Strom. Erst bei hoher Lichteinstrahlung im Bereich von 300 bis 350-facher Sonnenkonzentration lassen sich sehr geringe Ströme im Bereich weniger  $\mu\text{A}$  messen (Abbildung 3.45). Eine weitere Untersuchung der Solarzelle mit einem Multimeter ergibt einen Widerstand der Solarzelle von etwa  $10 \Omega$ , was einem Kurzschluss der Solarzelle gleich kommt. Normalerweise bewegt sich der Parallelwiderstand einer Solarzelle im Bereich einiger  $\text{k}\Omega$ .

<sup>15</sup> ECV-Profilings, engl. Electrochemical Capacitance Voltage, ist eine Methode zur tiefe aufgelösten Bestimmung der Dotierung von Halbleitern.

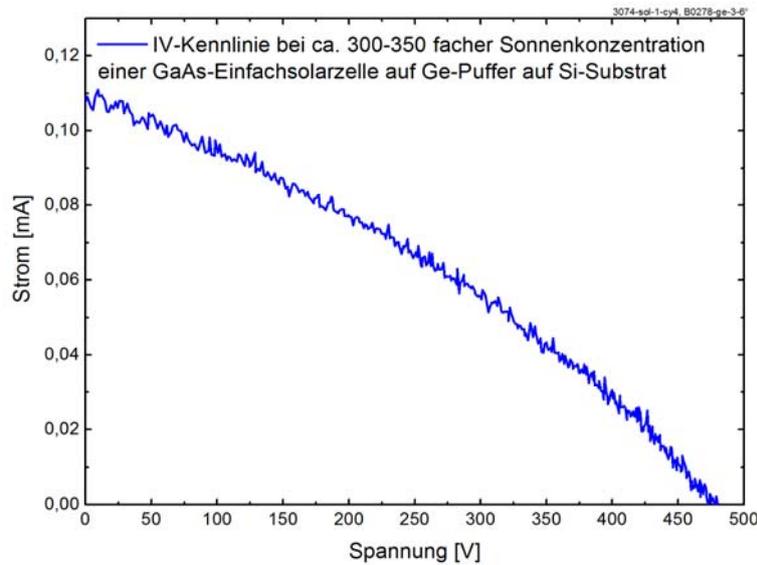


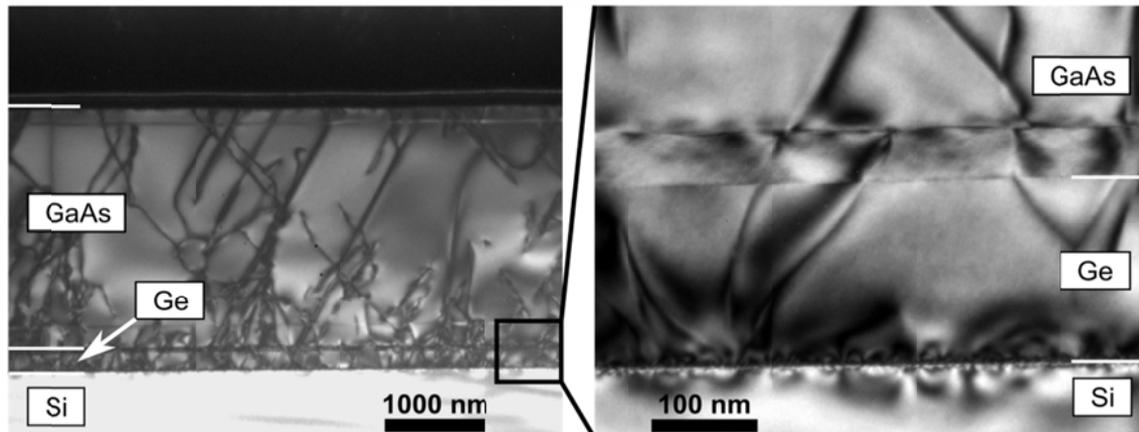
Abbildung 3.45: IV-Hellkennlinie der GaAs-Einfachsolarzelle auf Ge/Si-Quasisubstrat bei hohen Konzentration (ca. 300-350 fache Sonnenkonzentration bei AM1.5d). Die Solarzelle ist kurzgeschlossen. IV-Messung bei einfacher Sonnenkonzentration ergibt keinen messbaren Strom.

Zur Analyse der Ursache für den geringen Strom der Solarzelle sowie zur Defektanalyse des Ge-Puffers wurden TEM-Querschnittsaufnahmen der GaAs-Solarzelle auf Ge/Si-Quasisubstrat angefertigt. Bereits die Übersichtsaufnahme der Gesamtstruktur (Abbildung 3.46(a)) zeigt eine sehr hohe Versetzungsdichte in der Ge-Pufferschicht, die sich in die aktiven GaAs-Schichten fortsetzt. Die Versetzungsdichte lässt sich mit weit über  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  abschätzen und ist damit deutlich zu hoch für eine hocheffiziente III-V-Solarzelle. Die Defekte wirken als Rekombinationszentrum für Elektron-Lochpaare und sorgen auch für einen Kurzschluss des pn-Übergangs, der in dem niedrigen Parallelwiderstand der Solarzelle resultiert.

Ein offensichtlicher Ursprung der Versetzungen ist in der Ge-Pufferschicht zu finden. Die Versetzungen entstehen an der Grenzfläche von Si zu Ge und setzen sich in die GaAs-Schichten fort (Abbildung 3.46(b)). Hochoflösende TEM-Aufnahmen der Si-Ge-Grenzfläche (Abbildung 3.46(c)) zeigen eine etwa 20 nm breite Defektschicht am Übergang von Si zu Ge. Es sind Grenzflächendefekte zum Ausgleich der Differenz der Gitterkonstanten erkennbar, so wie es das Konzept des Ge-Puffers auf Si vorsieht. Gleichzeitig treten jedoch Versetzungen auf, die der Grenzfläche entspringen, sich in die darüber liegenden Epitaxieschichten als Fadenversetzungen ausbreiten und dort die Materialqualität beeinträchtigen (Abbildung 3.15).

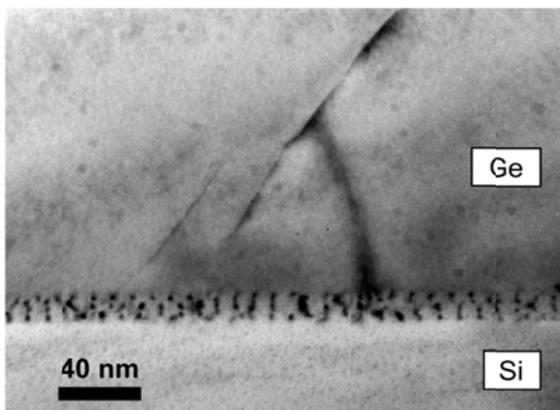
Einer der möglichen Gründe für die Ausbildung von Fadenversetzungen an der Si-Ge-Grenzfläche stellt sich bei der Untersuchung des initialen Ge-Wachstums auf Si heraus. Hierzu wurde die Herstellung der LT-Ge-Nukleationsschicht mit den identischen Wachstumsbedingungen ( $420^\circ\text{C}$ , 50 mbar,  $\text{H}_2$ -Prozessgas,  $\text{GeH}_4$ ) wie bei dem Ge-Puffer

für die Solarzelle wiederholt. Der Wachstumsvorgang wurde unterhalb von 5 nm LT-Ge-Schichtdicke abgebrochen und mittels AFM untersucht. Die Oberfläche zeigt ein offensichtliches dreidimensionales Inselwachstum des LT-Ge (Abbildung 3.46(d)) mit einer hohen RMS Oberflächenrauigkeit von 1.95 nm. Die Si-Oberfläche zeigt bei gleichem Scanfeld lediglich einen RMS Wert von 0.14 nm. Damit ist bereits im ersten Prozessschritt der LT-Ge-Nukleation auf Si eine potentielle Ursache für die hohe Versetzungsdichte identifiziert worden.

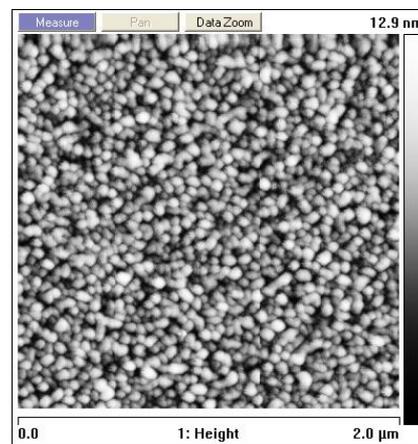


(a) TEM Hellfeld Zonenachse, (0-11)-Präparationsebene

(b) TEM Hellfeld Zonenachse, (0-11)-Präparationsebene



(c) TEM Hellfeld (220)-Reflex, (110)-Präparationsebene



(d) AFM-Aufnahme

Abbildung 3.46: TEM-Querschnittsaufnahmen am Ge-Puffer und GaAs-Einfachsolarzelle auf Si-Substrat (B0278-ge-3-6°, 3074-sol). (a) Übersichtsaufnahme über die gesamte Schichtstruktur bestehend aus Si-Substrat, Ge-Puffer und GaAs-Solarzelle. Die GaAs-Solarzelle weist eine Versetzungsdichte jenseits von  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  auf. (b) Vergrößerte Ansicht des Übergangs vom Si-Substrat über den Ge-Puffer zur GaAs-Solarzelle. Der Ursprung der Versetzungen ist auf die Si-Ge-Grenzfläche zurückzuführen. (c) Hochauflösende Aufnahme der Si-Ge-Grenzfläche. Es ist eine ca. 20 nm dicke Schicht aus Grenzflächendefekten zu erkennen. Einige der Versetzungen setzen sich aus der Ebene der Grenzfläche in die darüber liegende Ge-Schicht fort. TEM: Universität Kiel. (d) AFM-Aufnahme einer LT-Ge-Nukleationsschicht unter 5 nm, die unter gleichen Prozessbedingungen wie bei Ge-Puffer für die Solarzelle hergestellt wurde (420°C, 50 mbar,  $\text{H}_2$ -Prozessgas,  $\text{GeH}_4$ ). Die LT-Ge Oberfläche weist eine Oberflächenrauigkeit von 1.95 nm auf (Vergleich Si-Oberfläche: 0.14 nm).

Das initiale LT-Ge-Wachstum bildet die Grundlage für alle weiteren Epitaxieschichten. Infolgedessen ist zur Entwicklung eines defektfreien metamorphen Ge-Puffers auf Si ein zweidimensionaler Wachstumsmodus der LT-Ge-Nukleation – ähnlich zur GaP-Nukleation auf Si – unabdingbar. Hierzu ist es notwendig das Anwachsverhalten der LT-Ge-Schicht auf dem Si-Substrat in Abhängigkeit von den Prozessparametern zu verstehen und geeignete Prozessbedingungen für zweidimensionales Wachstum zu finden. Aus der Literatur ist bekannt, dass ein zweidimensionales LT-Ge-Wachstum im Wesentlichen durch die Reduzierung der Wachstumstemperatur möglich sei. Dieser Übergang von drei zu zweidimensionalem Wachstum wird in dem Bereich von 300-375 °C angegeben [58-60]. Diese Erfahrungen beziehen sich wieder auf die Wachstumsmethoden der MBE und UHV-CVD und müssen im hier verwendeten MOVPE-Prozess gesondert untersucht werden.

Die LT-Ge-Nukleation bei obigem Ge-Puffer wurde bei 420 °C und 50 mbar Reaktordruck mit GeH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub> als Prozessgas durchgeführt, da GeH<sub>4</sub> bei sinkender Temperatur zunehmend schlechter zerlegt. Bei genauer Betrachtung des in-situ Reflexionssignals der LT-Ge-Nukleation (Abbildung 3.43) lassen sich zwei wesentliche Aspekte beim Wachstum der initialen LT-Ge-Schicht identifizieren, die bei der weiteren Untersuchung eine Rolle spielen.

Erstens sieht man anhand des Reflexionsverlaufes während der LT-Ge-Nukleationsschicht eine lange Periode der Fabry-Perot-Oszillationen. Dies weist auf eine sehr niedrige Wachstumsrate des LT-Ge hin. Das Wachstum der LT-Ge-Schicht mit einer Dicke von 50 nm dauert ab dem Zeitpunkt des Wachstumsbeginns ungefähr 300 s. Daraus ergibt sich eine vergleichsweise geringe Wachstumsrate von 0.17 nm/s. Die niedrige Wachstumsrate ist mit der geringen Zerlegung von GeH<sub>4</sub> bei diesen niedrigen Temperaturen von 420 °C verknüpft. Bei gleichem GeH<sub>4</sub>-Fluss aber 700 °C Wachstumstemperatur liegt die Wachstumsrate bei etwa 1.5 nm/s. Eine weitere Reduzierung der Temperatur bedeutet, dass ein noch geringerer Anteil des GeH<sub>4</sub> zerlegt ist und sich der Wachstumsprozess noch weiter verlangsamt.

Der zweite Aspekt ist eine GeH<sub>4</sub>-Vorlaufphase mit konstantem Reflexionswert zu Beginn der LT-Ge-Nukleation, während der kein Ge-Wachstum stattfindet. Trotz einer andauernden Zufuhr von GeH<sub>4</sub> während des gesamten Nukleationsprozesses beginnt das Reflexionssignal erst nach ca. 300 s zu steigen. Dieser Anstieg wird durch die Abscheidung geringster Mengen Ge auf der Si-Oberfläche hervorgerufen. Es entsteht eine Si-Ge-Grenzfläche mit Brechungsindexkontrast, die das Auftreten der Fabry-Perot-Oszillationen bewirkt (Abschnitt 3.2.2.1). Dieser Reflexionsanstieg ist der Beginn der Fabry-Perot-Oszillation und markiert den Zeitpunkt des Wachstumsbeginns.

Zunächst wurde die Herkunft der  $\text{GeH}_4$ -Vorlaufphase untersucht. Hierzu wurde das  $\text{GeH}_4$ -Angebot während der LT-Ge-Nukleation bei sonst gleichen Prozessbedingungen (420 °C, 50 mbar Reaktordruck,  $\text{H}_2$ -Prozessgas) verändert. Der Verlauf der in-situ Reflexion zu Beginn der LT-Ge-Nukleation ist in Abbildung 3.47 für die beiden  $\text{GeH}_4$ -Flüsse 25 und 50 sccm abgebildet und zeigt den typischen waagerechten Verlauf der Vorlaufphase. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  s wird  $\text{GeH}_4$  für das Wachstum im Reaktor angeboten. Für die beiden  $\text{GeH}_4$ -Flüsse von 25 und 50 sccm ist zusätzlich das kumulierte  $\text{GeH}_4$ -Angebot im Reaktor aufgetragen. Der Beginn des Wachstums liegt laut dem Reflexionsanstieg mit 25 sccm  $\text{GeH}_4$  bei 235-250 s. Für 50 sccm  $\text{GeH}_4$  beginnt das Wachstum bei 125-140 s. In beiden Fällen wurden vor Wachstumsbeginn knapp 0.3 mol  $\text{GeH}_4$  bereitgestellt. Die Dauer der  $\text{GeH}_4$ -Vorlaufphase ist also unabhängig vom  $\text{GeH}_4$ -Fluss und nur von der insgesamt angebotenen  $\text{GeH}_4$ -Menge abhängig. Das lässt darauf schließen, dass in der  $\text{GeH}_4$ -Vorlaufphase ein Prozess stattfindet, der eine bestimmte Menge an  $\text{GeH}_4$  erfordert. Oberflächensensitive Untersuchungen mittels RAS am HZB haben ergeben, dass die freien Bindungen der Si-Oberflächenatome vor dem Wachstumsbeginn mit Wasserstoffatomen abgesättigt werden. Diese Monohydridterminierung rührt von der Wasserstoffatmosphäre im Reaktor her, die während des Prozesses vorliegt [61]. Sie wird durch die Anwesenheit von  $\text{GeH}_4$  an der Oberfläche entfernt bevor das Ge-Wachstum einsetzen kann.

Bei einer weiteren Temperatursenkung unterhalb von 420 °C wird sich der Anteil des zerlegten  $\text{GeH}_4$  nochmal deutlich verringern. Dies entspricht einem reduzierten Angebot an zerlegtem  $\text{GeH}_4$  und verschiebt damit den Beginn des Ge-Wachstums auf einem späteren Zeitpunkt. Zur Vermeidung der  $\text{GeH}_4$ -Vorlaufphase ist eine Entfernung der Monohydridterminierung erforderlich. Am HZB wurde mittels RAS nachgewiesen, dass sich diese Monohydridterminierung mit einem Annealing der Si-Oberfläche in Stickstoffatmosphäre bei 520 °C für 30 min entfernen lässt [61]. Setzt man diese Si-Oberfläche dem  $\text{H}_2$ -Prozessgas aus, so wird die Monohydridterminierung allerdings praktisch unmittelbar wieder hergestellt. Aus diesem Grund wurde das LT-Ge-Wachstum nach dem  $\text{N}_2$ -Annealing nicht mit  $\text{H}_2$ , sondern mit  $\text{N}_2$  statt  $\text{H}_2$  als Prozessgas fortgeführt.

Mit der Anwendung des  $\text{N}_2$ -Annealings der Si-Oberfläche ließ sich die  $\text{GeH}_4$ -Vorlaufphase praktisch eliminieren, wie in Abbildung 3.48 zu sehen ist. Der Reflexionsanstieg findet innerhalb der ersten 25 s nach Bereitstellung von  $\text{GeH}_4$  statt, obwohl die Temperatur von 420 auf 400 °C und der  $\text{GeH}_4$ -Fluss von 25 auf 10 sccm reduziert wurden.

Ein zusätzlicher vorteilhafter Faktor ist eine höhere Zerlegung von  $\text{GeH}_4$  durch  $\text{N}_2$  als Prozessgas im Gegensatz zu  $\text{H}_2$ . Die erhöhte Zerlegung in  $\text{N}_2$  ist am steileren Reflexionsanstieg trotz geringerem  $\text{GeH}_4$ -Angebot zu erkennen. Durch die Verwendung

von  $N_2$  als Prozessgas lässt sich damit zusätzlich die Wachstumstemperatur des LT-Ge verringern.

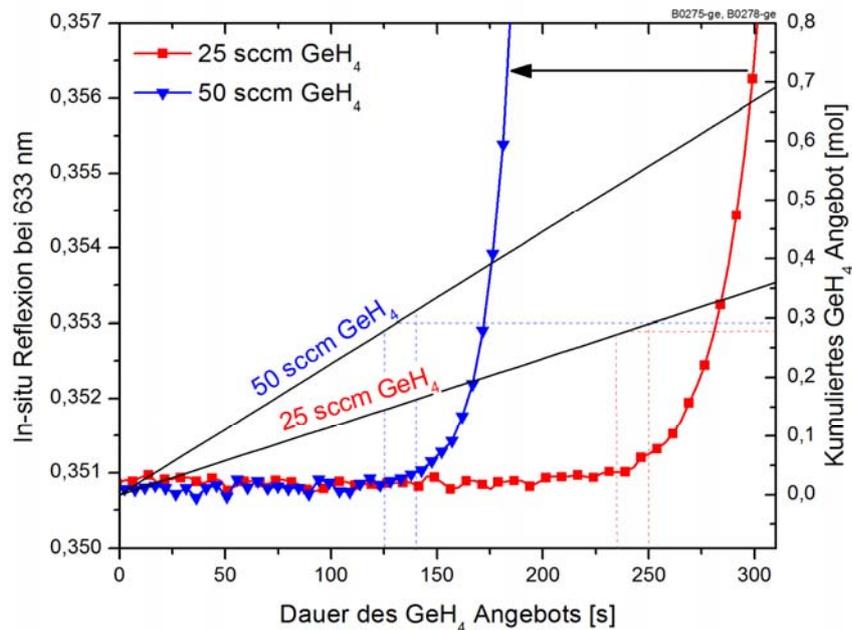


Abbildung 3.47: In-situ Reflexion der initialen LT-Ge-Nukleation auf Si-Substrat bei 420 °C, 50 mbar Reaktordruck und  $H_2$ -Prozessgas. Der Beginn des Ge-Wachstums, ermittelt durch einen Anstieg des Reflexionssignals, erfolgt sowohl für 25 als auch 50 sccm  $GeH_4$ -Fluss nach knapp 0.3 mol angebotenen  $GeH_4$ .

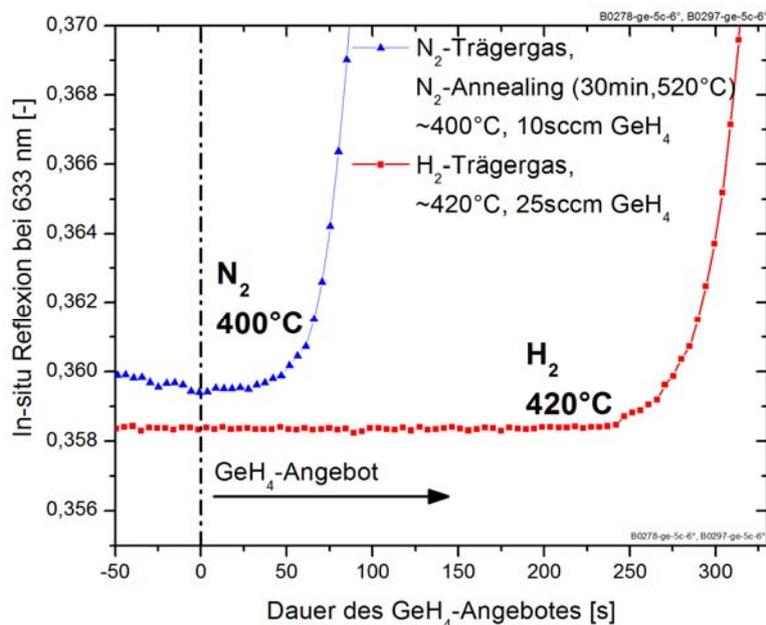


Abbildung 3.48: In-situ Reflexionssignale zweier LT-Ge-Nukleationsprozesse. Durch die Anwendung eines  $N_2$ -Annealings der Si-Oberfläche bei 520 °C für 30 min und der Verwendung von  $N_2$  statt  $H_2$  als Prozessgas lässt sich die  $GeH_4$ -Vorlaufphase eliminieren. Anhand des steileren Reflexionsanstieges bei der Verwendung von  $N_2$  statt  $H_2$  als Prozessgas, lässt sich trotz geringerer Temperatur (400 statt 420 °C) und geringerm  $GeH_4$ -Fluss (10 statt 25 sccm) eine erhöhte Zerlegung von  $GeH_4$  erkennen.

Durch die kombinierte Anwendung des  $N_2$ -Annealings und  $N_2$ -Prozessgas konnte die Nukleationstemperatur für das LT-Ge-Wachstum bis auf  $330\text{ °C}$  bei  $50\text{ mbar}$  gesenkt werden (Abbildung 3.49). Der  $GeH_4$ -Fluss wurde zusätzlich zur Erhöhung der Wachstumsrate von  $10$  auf  $95\text{ sccm}$  erhöht, um den Ge-Wachstumsprozess zu beschleunigen. Bei diesem Nukleationsprozess mit  $N_2$  ist durch die Entfernung der Monohydridterminierung keine waagerechte  $GeH_4$ -Vorlaufphase mehr zu erkennen, weil das Reflexionssignal vom Beginn der  $GeH_4$ -Bereitstellung an zunimmt. Dieser Reflexionsanstieg bei der LT-Ge-Nukleation mit  $N_2$ -Prozessgas ließ sich in weiteren LT-Ge-Nukleationsprozessen reproduzieren.

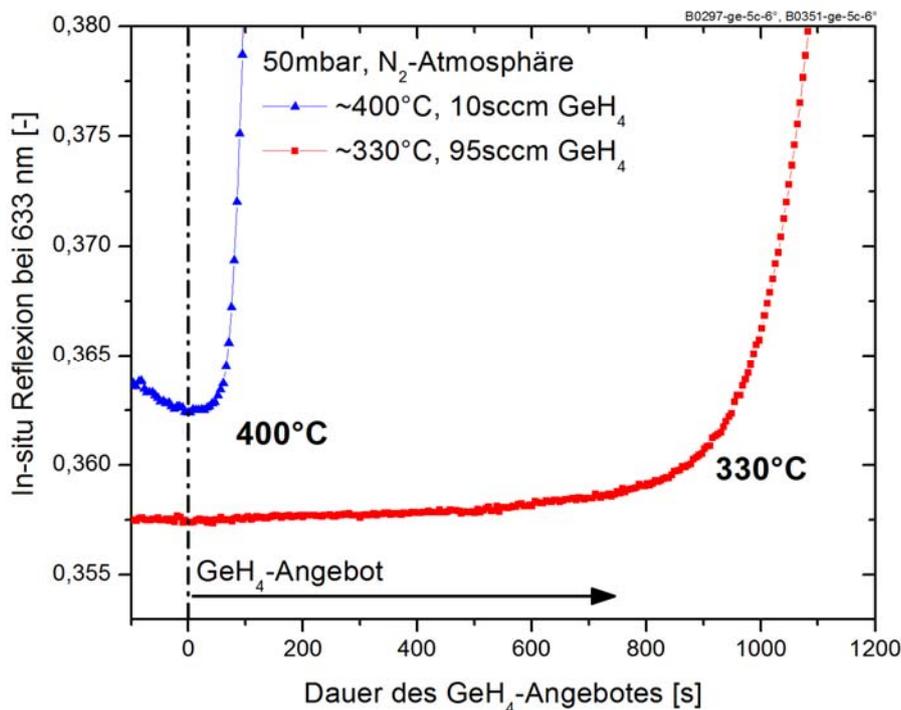


Abbildung 3.49: In-situ Reflexionssignale zweier LT-Ge-Nukleationen bei unterschiedlichen Temperaturen. Beide Prozesse wurden mit einem  $N_2$ -Annealing der Si-Oberfläche und  $N_2$  als Trägergas durchgeführt. Durch die erhöhte Zerlegung von  $GeH_4$  mit  $N_2$  statt  $H_2$  konnte die Nukleationstemperatur auf bis zu  $330\text{ °C}$  reduziert werden. Eine waagerechte  $GeH_4$ -Vorlaufphase wie bei der Verwendung von  $H_2$ -Trägergas ist nicht mehr erkennbar.

Insgesamt konnte durch die Anwendung eines  $N_2$ -Annealings der Si-Oberfläche und des Austausches des  $H_2$ -Trägergases durch  $N_2$ -Trägergas eine Reduzierung der LT-Ge-Nukleationstemperatur von  $420$  auf  $330\text{ °C}$  erreicht werden. Durch die Reduzierung der Nukleationstemperatur durch die Anpassung der Prozessbedingungen wurde das dreidimensionale Inselwachstum deutlich reduziert, wie die AFM-Aufnahmen in Abbildung 3.50 zeigen. Die bei  $420\text{ °C}$  mit  $H_2$  hergestellte Nukleationsschicht (Abbildung 3.50(a)) hat eine RMS-Oberflächenrauigkeit von  $3\text{ nm}$ . Durch das  $N_2$ -Annealing und der Ge-Nukleation bei  $330\text{ °C}$  mit  $N_2$  konnte die RMS-Oberflächenrauigkeit mit  $0,5\text{ nm}$  auf ein Sechstel reduziert werden. Die Ge-Schichtdicken wurden mittels Ellipsometrie für beide Proben auf

3 nm bestimmt. Der Weg, die Nukleationstemperatur für ein zweidimensionales LT-Ge-Wachstum zu senken, erweist sich damit als richtungsweisend.

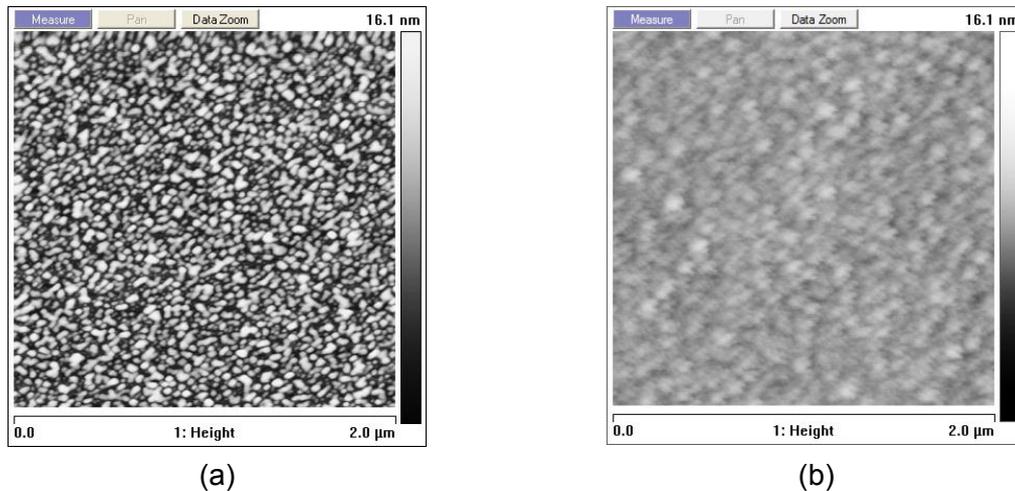


Abbildung 3.50: AFM-Aufnahmen von zwei 3 nm dicken LT-Ge-Nukleationen auf Si-Substrat. (a) Die Ge-Nukleationsschicht wurde bei 420 °C mit H<sub>2</sub>-Prozessgas hergestellt (B0293-ge-5b-2°) und weist eine RMS-Oberflächenrauigkeit von 3 nm auf. (b) Durch die Herstellung der Ge-Nukleationsschicht bei 330 °C mit N<sub>2</sub>-Prozessgas und einem N<sub>2</sub>-Annealing der Si-Oberfläche ließ sich die RMS-Oberflächenrauigkeit auf 0.5 nm reduzieren (B0355-ge-6c-6°).

Die weitere Reduzierung der LT-Ge-Nukleationstemperatur für noch glattere Ge-Nukleationsschichten ist mit den derzeitigen Prozessparametern nicht sinnvoll. Das LT-Ge-Wachstum, wie es in Abbildung 3.49 anhand des Reflexionsverlaufes zu erkennen ist, benötigt für die Abscheidung der ersten Nanometer über 15 Minuten. Eine Reduzierung der Nukleationstemperatur mit diesen Prozessparametern resultiert in einer noch geringeren Zerlegung des GeH<sub>4</sub>, wodurch wiederum die Wachstumsrate noch stärker reduziert wird und der Nukleationsprozess nicht mehr praktikabel ist.

Für eine Weiterentwicklung des Ge-Puffers müssen demnach Prozessbedingungen gefunden werden, die eine Zerlegung von GeH<sub>4</sub> bei noch niedrigeren Temperaturen begünstigen. Mögliche Wege sind die Verwendung von höheren Reaktordrücken, geringeren Flussgeschwindigkeiten der Prozessgase oder die Verwendung des Precursors IGe. Diese Ansätze sollten in künftigen Wachstumsprozessen mit weiteren grundlegenden Untersuchungen der Ge-Nukleation auf Si-Oberflächen begleitet werden, wie sie am HZB in aller Genauigkeit durchgeführt werden können. Insgesamt bleibt das Konzept des Ge-Puffers auf Si-Substrat weiterhin interessant für die Integration von III-V Solarzellen auf Si, da es die Herstellung eines Ge-Puffers mit sehr geringer Pufferschichtdicke < 500 nm und die bekannte Nukleation von GaAs auf einer Ge-Oberfläche ermöglicht.

### 3.2.4.3 Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P-Pufferstruktur

Das Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P-Materialsystem ist eine weitere Möglichkeit einen Übergang in der Gitterkonstante von Si zu GaAs mit einem metamorphen Puffer durchzuführen. Die Wachstumsgrundlage für den Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P-Puffer ist eine antiphasen- und defektfreie GaP-Nukleationsschicht auf dem Si-Substrat (Abschnitt 3.2.3). Anschließend findet der Gitterkonstantenübergang von GaP zur Gitterkonstante von GaAs durch den sukzessiven Austausch im Gruppe-III-Element von Ga nach In statt (Abbildung 3.16). Die Gitterkonstante von GaAs ist bei einem In-Anteil von 50 %, also Ga<sub>0,50</sub>In<sub>0,50</sub>P, erreicht. Das nachfolgende gitterangepasste Wachstum von GaAs für III-V Solarzellen auf Ga<sub>0,50</sub>In<sub>0,50</sub>P ist ohne weiteres möglich.

Bei der Untersuchung der Pufferstrukturen mit einem Gitterkonstantenübergang im System der III-V Halbleiter wurde die Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P- der GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Pufferstruktur zunächst vorgezogen. Im Gegensatz zu Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P enthält GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> Arsen. Aus Untersuchungen des HZB zur GaP-Nukleation auf Si-Substrat ergab sich, dass As-Rückstände die Präparation einer doppelgestuften Oberfläche für antiphasenfreie GaP-Nukleation beeinträchtigt. Zur Gewährleistung einer hohen Materialqualität der GaP-Nukleation auf Si durch Vermeidung einer As-Kontamination des Reaktors wurde daher mit dem Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P-Puffer begonnen.

Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P hat sich im Verlauf der Untersuchungen jedoch als schwieriges Materialsystem für eine Pufferstruktur für den Übergang von GaP zu Si erwiesen. Das Material tendierte unabhängig von den verwendeten Wachstumsbedingungen dazu neben den gewünschten Fehlanpassungsversetzungen auch durchstoßende Versetzungen zu bilden. Die Fadenversetzungen, die bis zur Oberfläche durchstoßen resultieren in einer schlechten Oberflächenmorphologie. Dies kann bereits während dem Wachstum mit der in-situ Reflexion durch die Abnahme der Reflexion verfolgt werden. Ein Wachstum von III-V Solarzellen auf dieser Grundlage ist leider nicht erfolgsversprechend, da die Materialqualität für die III-V Halbleiter nicht ausreicht.

Es konnten trotz einer breiten Variation der Wachstumsparameter keine Bedingungen gefunden, mit denen eine ausreichende Oberflächenmorphologie für das gitterangepasste Wachstum von GaAs und  $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$  erreicht wurde. Tabelle 3.3: gibt einen Überblick über die verwendeten Parameter beim Wachstum der  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer. Die wesentlichen Parametervariationen bestanden in

- der Wachstumstemperatur: 580, 520 und 650 °C
- der Wachstumsrate: 0.53 und 0.85 nm/s
- dem Dotierstoff zur n-Dotierung des Materials: Si und Te
- der Ga-Quelle: TMGa und TEGa
- der Puffergeometrie: linearer Puffer, linear-gestuffer Puffer mit verschiedenen Dicken und Anzahl an Pufferschichten.

Mit keinem dieser Parameterkombinationen konnte ein Parametersatz identifiziert werden, der als Ausgangspunkt für weitere Optimierung geeignet gewesen wäre. Tabelle 3.3: enthält zusätzlich die Information in welcher der Pufferschichten der Wachstumsprozess abgebrochen wurde, weil die in-situ Reflexion so deutlich abgesunken war, dass eine Fortsetzung des Wachstums nicht sinnvoll war. Es stellt sich damit heraus, dass das  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Materialsystem mit den hier untersuchten Bedingungen für das Wachstum eines metamorphen Puffers nicht geeignet ist.

*Tabelle 3.3: Übersicht über die wesentlichen Parameter die zum Wachstum von  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstrukturen auf GaP auf Si verwendet wurden. In der letzten Spalte ist angegeben, in welcher der Pufferschichten ein Abbruch des Wachstumsprozesses auf Grund einer starken Degradation des in-situ Reflexionssignals erfolgte.*

Prozessnummer	Temperatur [°C]	Puffer-schichten	Wachstums-rate [nm/s]	Dotier-stoff	Ga-Quelle	Prozessabbruch in Schicht
B0220	580	9 á 200 nm	0.53	Si	TMGa	8 von 9
B0226	580	9 á 200 nm	0.53	Si	TEGa	3 von 9
B0232	620	9 á 200 nm	0.53	Si	TMGa	kein Abbruch
B0234	650	9 á 200 nm	0.85	Si	TMGa	kein Abbruch
B0236	650	9 á 200 nm	0.85	Te	TMGa	7 von 9
B0241	620	1.8 µm linear	0.85	Si	TMGa	kein Abbruch
B0243	620	9 á 200 nm	0.53	Si	TMGa	4 von 9
B0245	650	20 á 100 nm	0.85	Si	TMGa	kein Abbruch
B0247	620	9 á 200 nm	0.85	Si	TMGa	kein Abbruch
B0249	650	9 á 200 nm	0.53	Si	TMGa	8 von 9
B0251	620	20 á 100 nm	0.53	Si	TMGa	kein Abbruch

Der  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer diene dennoch als interessantes Objekt zum Verständnis des Wachstums. Es besteht bereits seit längerem die Vermutung, dass die Härte des

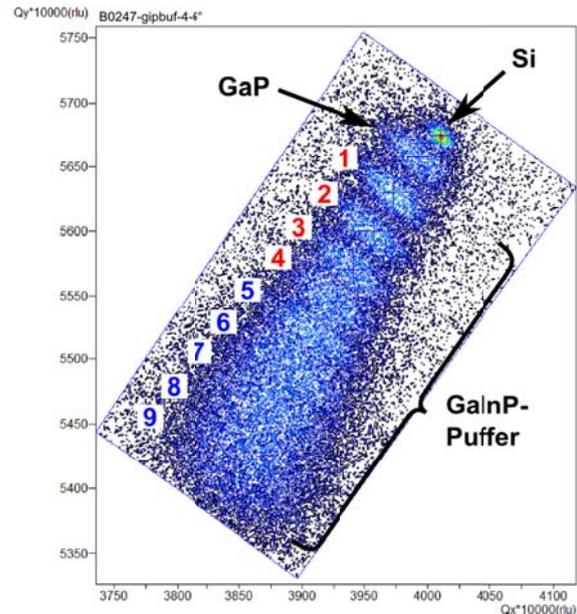
Puffermaterials bei der Versetzungsbildung und Relaxation eine wichtige Rolle spielt. Bei der Untersuchung der  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer ist ein potentieller Zusammenhang erkennbar geworden. Daher werden im Folgenden die Ergebnisse der Untersuchungen an einem  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer (B0247) auf Si-Substrat und die beobachtete Beziehung zwischen Materialhärte und Oberflächendegradation vorgestellt.

Der  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer ist bei 620 °C, mit einer Wachstumsrate von 0.85 nm/s, dem Dotierstoff Si und mit den Quellen TMGa, TMIIn und TBP hergestellt worden. Es wurde eine GaP-Nukleationsschicht mit einer Dicke von 159 nm in einem Wachstumsprozess mit dem  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer auf 6° verkipptem Si-Substrat hergestellt. Die gesamte Schichtstruktur des Puffers mit neun Pufferschichten á 200 nm Dicke ist in Abbildung 3.51(a) dargestellt.

Der In-Gehalt der einzelnen  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferschichten wurde unter Zuhilfenahme von hochauflösender Röntgenbeugung mit Reciprocal Space Maps (Abschnitt 3.2.2.2) bestimmt. Abbildung 3.51(b) zeigt eine solche Röntgenbeugungsaufnahme der nebenstehenden  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstruktur. Zur Auswertung der Röntgenbeugungsuntersuchungen sind neben der gezeigten Aufnahme drei weitere Messungen nötig, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt werden. Aus den Positionen der Intensitätsmaxima, die sich den einzelnen Pufferschichten zuordnen lassen, kann der In-Gehalt jeder Pufferschicht ermittelt werden. Für die Bestimmung des In-Gehalts einer gewissen Pufferschicht muss das zugehörige Intensitätsmaximum auf allen vier Aufnahmen erkennbar sein. Anhand der Ausprägung der Intensitätsmaxima lässt sich bereits erkennen, dass die Materialqualität der  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferschichten mit zunehmender Pufferdicke stark abnimmt. Auf den Röntgenbeugungsaufnahmen lassen sich nur die Positionen der Intensitätsmaxima der Pufferschichten 1 bis 4 bestimmen. Pufferschicht 1 bis 3 zeigen noch deutliche Intensitätsmaxima. Die Ausprägung der Pufferschicht 4 dagegen fängt bereits an schwächer zu werden. Die Maxima der Schichten 5 bis 9 nehmen in ihrer Ausprägung noch weiter ab und sind auf den anderen Aufnahmen teilweise überhaupt nicht mehr erkennbar.

<b>GaInP-9</b>	55 % In	200 nm
<b>GaInP-8</b>	50 % In	200 nm
<b>GaInP-7</b>	44 % In	200 nm
<b>GaInP-6</b>	38 % In	200 nm
<b>GaInP-5</b>	32 % In	200 nm
<b>GaInP-4</b>	26 % In	200 nm
<b>GaInP-3</b>	20 % In	200 nm
<b>GaInP-2</b>	13 % In	200 nm
<b>GaInP-1</b>	7% In	200 nm
<b>GaP</b>		159 nm
<b>Si(001) 6° nach [111]</b>		

(a)



(b)

Abbildung 3.51: (a) Schichtaufbau des  $Ga_{1-x}In_xP$ -Puffers auf 6° verkipptem Si-Substrat (B0247). (b) Reciprocal Space Map (224-Reflex) des nebenstehenden  $Ga_{1-x}In_xP$ -Puffers. Aus den Röntgenbeugungsaufnahmen lassen sich nur die Intensitätsmaxima der Pufferschichten 1 bis 4 ermitteln.

Die Bestimmung des In-Gehaltes der Pufferschichten 1 bis 4 lässt sich also experimentell durchführen. Mit diesem Ergebnis lässt sich die in Abbildung 3.52 gezeigte Einbaukurve von Indium in den  $Ga_{1-x}In_xP$ -Kristall bei den verwendeten Prozessbedingungen ermitteln. Die Einbaukurve gibt an, welcher In-Gehalt im  $Ga_{1-x}In_xP$ -Kristall bei einem bestimmten TMIIn-Anteil in der Gasphase vorliegt. Der TMIIn-Anteil in der Gasphase bezieht sich dabei auf das Gesamtangebot der Gruppe-III-Precursoren TMIIn und TMGa, da sich In und Ga den Gruppe-III-Gitterplatz im  $Ga_{1-x}In_xP$ -Kristall teilen. Aus der In-Einbaukurve wiederum lässt sich der In-Gehalt der übrigen Pufferschichten 5 bis 9 extrapolieren, da der TMIIn-Anteil im Reaktor während des Prozesses bekannt ist. Es ergibt sich dass der Puffer bis zu einem In-Gehalt von 55 % gewachsen wurde und damit knapp über der angestrebten Materialzusammensetzung von  $Ga_{0.50}In_{0.50}P$  liegt.

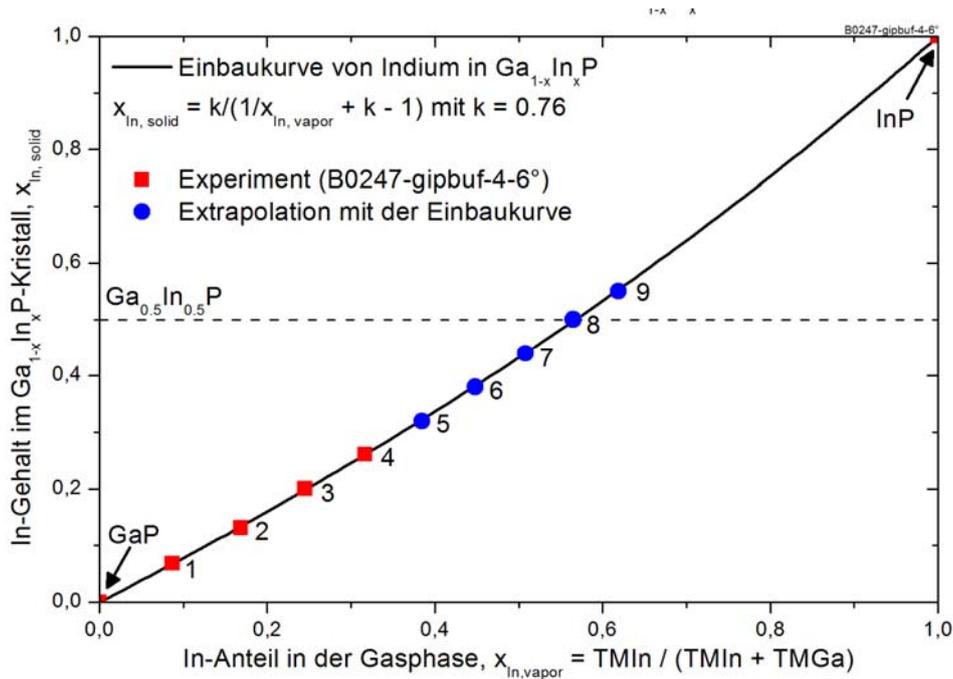


Abbildung 3.52: Einbaukurve von Indium in  $Ga_{1-x}In_xP$  mit den Precursoren  $TMGa$ ,  $TMIn$  und  $TBP$  bei  $620^\circ C$  und einer Wachstumsrate von  $0.85 \text{ nm/s}$ .

Der Verlust der Materialqualität mit zunehmender Pufferschichtdicke wird bereits während dem Wachstum anhand des in-situ Reflexionssignals deutlich (Abbildung 3.53). In den Schichten 2 bis 3 ist bereits eine leichte Degradation sichtbar; während die Reflexionsminima der Fabry-Perot-Oszillationen auf gleicher Höhe bleiben fällt das Reflexionsniveau der Maxima bereits etwas ab. Ab der vierten Pufferschicht findet eine klare Abnahme des Reflexionsniveaus statt, die sich bis in die letzte Pufferschicht fortsetzt und die Degradation der Wachstumsoberfläche widerspiegelt. Eine Mikroskopaufnahme dieser Oberfläche ist ebenfalls in Abbildung 3.53 gezeigt. Sie weist neben einer generellen Aufrauhung der Oberfläche zusätzlich die Formierung von Erhebungen auf. Diese Oberflächenbeschaffenheit ist für ein anschließendes III-V-Solarzellenwachstum unbrauchbar.

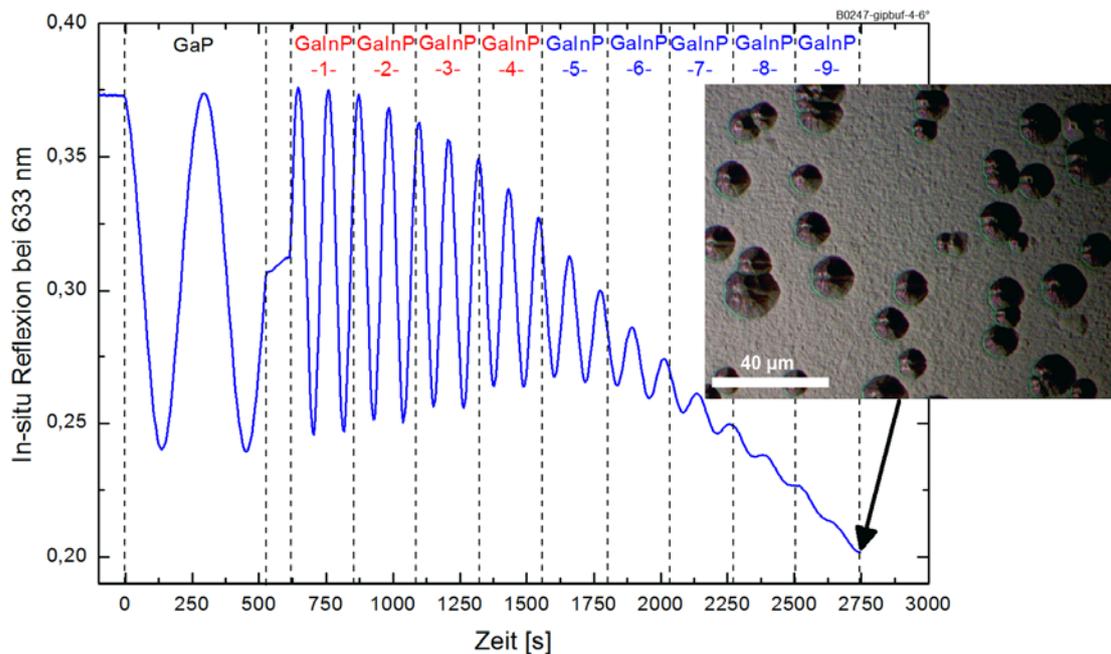


Abbildung 3.53: In-situ Reflexionsmessung während des Wachstums der in Abbildung 3.51(a) gezeigten  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferstruktur (B0247). Im Verlauf des Wachstums nimmt das Reflexionssignal stark ab, was auf eine Degradation der Oberfläche schließen lässt. Eine Mikroskopaufnahme zeigt die Oberflächenbeschaffenheit nach dem  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Pufferwachstum, die für ein nachfolgendes Wachstum einer III-V-Solarzelle ungeeignet ist.

Die Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt die geringe Materialqualität des  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffers. In Abbildung 3.54(a) ist eine TEM-Dunkelfeldaufnahme im Querschnitt des Puffers gezeigt. Sie zeigt am unteren Rand das Si-Substrat und darauf aufbauend die GaP-Nukleationsschicht mit den insgesamt neun Pufferschichten. Die gesamte Struktur ist von Versetzungen und planaren Defekten wie Stapelfehlern und Mikrozwillingen durchsetzt, die beispielhaft in der Vergrößerung in Abbildung 3.54(b) gekennzeichnet sind. Die Defekte konzentrieren sich nicht innerhalb der Pufferstruktur, sondern reichen bis zur Probenoberfläche. Bis einschließlich zur vierten Pufferschicht ist eine Ansammlung der Versetzungen an den Puffergrenzflächen vorzufinden. Beim Übergang von der vierten zur fünften Pufferschicht ist die Grenzfläche gerade noch durch die Lokalisation der Versetzungen erkennbar. Ab der Pufferschicht 5 bis 9 setzen sich die Defekte über die Grenzflächen der Pufferschichten hinweg und es sind keine Grenzflächen mehr zu erkennen.

Bei der gemeinsamen Betrachtung der Messergebnisse aus Röntgenbeugung, in-situ Reflexion und TEM entsteht der Eindruck, dass das Wachstum des  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffers bis einschließlich der dritten Pufferschicht eine höhere Materialqualität erreicht und ab der vierten Pufferschicht zusehends an Materialqualität verliert. An dieser Stelle lässt sich eine mögliche Beziehung zwischen der Materialqualität und der Härte des  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Materialsystems herstellen. Le Bourhis, et al. [62] haben die Härte des  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Materialsystems in Abhängigkeit vom In-Gehalt untersucht und dabei den Verlauf der

Härte von GaP bis hin zu InP beschrieben, der in Abbildung 3.55 reproduziert ist. Ausgehend von GaP nimmt die  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Härte mit der Zugabe von In zunächst geringfügig zu bis ein In-Gehalt von 20 % erreicht ist. Anschließend fällt die Härte bei steigendem In-Gehalt bis auf die Härte von InP ab. Für das Pufferwachstum bis zur Gitterkonstante von GaAs ist der Bereich von GaP bis  $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$  mit einem In-Gehalt von 50 % relevant. Zusätzlich zum  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Härteverlauf sind die nach [62] berechneten Härten der Pufferschichten des untersuchten  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffers eingezeichnet.

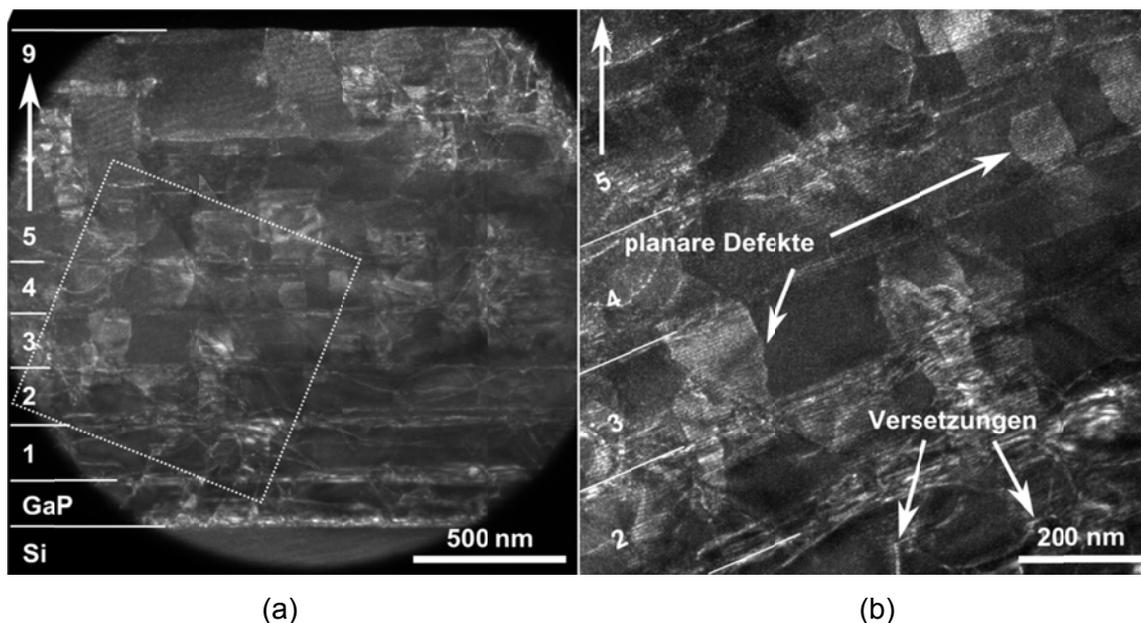


Abbildung 3.54: TEM-Übersichtsaufnahme (a) im Querschnitt des  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffers B0247 mit einer Vergrößerung des markierten Bereiches (b). Die gesamte Pufferstruktur ist mit Versetzungen und planaren Defekten (Stapelfehler, Mikrozwillinge) durchzogen, die bis an die Oberfläche reichen und die geringe Materialqualität des Puffers untermauern. Nur von Pufferschicht 1 bis 5 bildet sich ein Versetzungsnetzwerk an den Grenzflächen aufeinanderfolgender Pufferschichten aus. Ab Pufferschicht 5 bis 9 setzen sich die Defekte über die Grenzflächen fort. Der runde Ausschnitt im Übersichtsbild ist durch eine Apertur im TEM-Mikroskop verursacht. TEM: Universität Marburg, Dunkelfeld Weak beam (004).

In den ersten drei Pufferschichten, in denen die Materialqualität noch höher einzuordnen ist, nimmt die Härte mit dem Wachstum des Puffers zu. Von Pufferschicht 3 zu 4 bleibt die Härte nahezu konstant, bevor sie mit dem Übergang von Pufferschicht 4 zu 5 bis hin zu Pufferschicht 9 monoton fällt. Die derzeitige Interpretation ist, dass beim Wachstum einer härteren auf einer weicheren Schicht die Versetzungsgeneration zur Relaxation in der weicheren Schicht stattfindet, da in dieser Versetzungen leichter generiert werden können. Diese Versetzungen biegen an der Grenzfläche zur darüber liegenden Pufferschicht ab und setzen sich nicht bis an die Oberfläche fort. Wächst man dagegen eine weiche auf einer harten Schicht, so bilden sich die Versetzungen ebenfalls in der weicheren, dieses Mal aber oben liegenden Schicht. In diesem Fall setzt sich die

Versetzungslinie bis an die Probenoberfläche fort und reduziert dort die Materialqualität. Bei der Fortsetzung des Pufferwachstums ist die Versetzung nicht mehr ohne weiteres zu entfernen und agiert sogar noch als Multiplikator in der Ausbildung weiterer Defekte.

Mit dieser Vorstellung lässt sich auch die fehlende Ansammlung von Versetzungen an den Puffergrenzflächen in den TEM-Aufnahmen erklären. Bis zur dritten bzw. vierten Pufferschicht nimmt die Härte von  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  zu, so dass sich die Versetzungen bevorzugt in der darunterliegenden weicheren Schicht ausbilden. Bis hier hin sind die Pufferschichtgrenzflächen durch eine Ansammlung von Versetzungen klar zu erkennen. Ab der fünften Pufferschicht nimmt die Härte deutlich ab, die Versetzungen werden in der gerade gewachsenen weicheren Schicht ausgebildet und stoßen bis zur Oberfläche durch. Von dieser Pufferschicht an ist auch keine Anhäufung von Versetzungen an den Grenzflächen mehr sichtbar.

Es wurde also bei der Materialcharakterisierung der  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer ein Indiz gefunden, das darauf hindeutet, dass es einen Zusammenhang zwischen der Härte des Puffermaterials und der Ausbreitung von Defekten innerhalb des Puffers gibt. Folgt man dieser Argumentation sollte bei der Auslegung eines Puffers das Material der Pufferschichten so gewählt werden, dass die Härte des Puffermaterials mit dem Wachstum immer zunimmt. So wird eine Versetzungsbildung in weiter unten liegenden weicheren Pufferschichten induzieren und die Probenoberfläche defektfrei gehalten. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für eine defektfreie metamorphe Pufferstruktur.

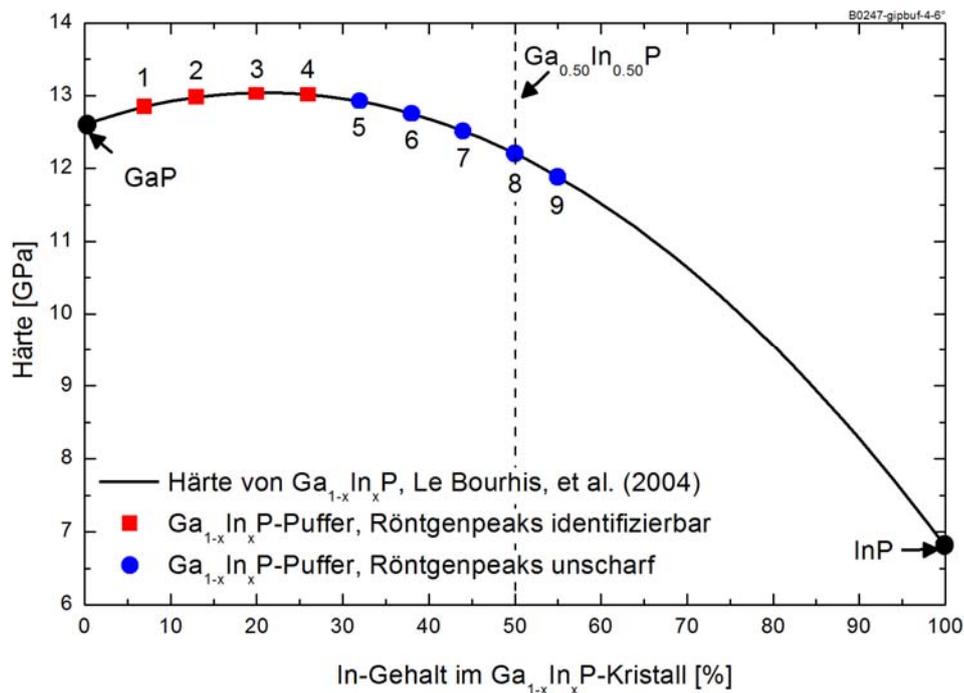


Abbildung 3.55: Härte von  $Ga_{1-x}In_xP$  in Abhängigkeit vom In-Gehalt nach [62]. Die Härte von  $Ga_{1-x}In_xP$  nimmt ausgehend von GaP bis ca. 20 % In zu und fällt anschließend monoton bis zu InP ab. Die errechneten Härteverläufe für die Schichten des  $Ga_{1-x}In_xP$ -Puffers B0247 sind zusätzlich in den Härteverlauf eingezeichnet.

Bei der Herstellung der  $Ga_{1-x}In_xP$ -Puffer wurde des Weiteren der Einfluss des Pufferwachstums auf die Qualität der GaP-Nukleation untersucht. Wie eingangs erwähnt wurden der GaP-Nukleationsprozess auf Si und das  $Ga_{1-x}In_xP$ -Pufferwachstum in einem einzigen Wachstumsprozess hergestellt. Zwischen zwei  $Ga_{1-x}In_xP$ -Wachstumsversuchen wurde ein Prozess zwischengeschaltet, der den Reaktor reinigen und einen Memory-Effekt des vorhergehenden Experimentes verhindern sollte.

Zur Untersuchung des Einflusses des Pufferwachstums auf die GaP-Nukleation wurden zwei GaP-Nukleationen vor und nach der Abscheidung mehrerer  $Ga_{1-x}In_xP$ -Puffer anhand ihrer AFM-Oberflächen und RA-Spektren miteinander verglichen (Abbildung 3.56). Vor der Abscheidung des ersten  $Ga_{1-x}In_xP$ -Puffers wurde eine GaP-Referenznukleation durchgeführt. Diese ist laut AFM frei von Antiphasen und zeigt ein typisches RA-Spektrum für eine eindomänige GaP-Oberfläche. Nach dem Wachstum von mehr als zehn  $Ga_{1-x}In_xP$ -Pufferstrukturen (inklusive vorhergehender Reinigungsprozesse) wurden ein abschließender Reinigungsprozess und eine GaP-Kontrollnukleation ausgeführt. Die GaP-Oberfläche dieser Kontrollnukleation zeigt in der AFM-Messung deutlich Antiphasengrenzen. Die Reduzierte Eindomänigkeit der GaP-Oberfläche wird zusätzlich in einer verringerten Ausprägung des RAS-Signals deutlich.

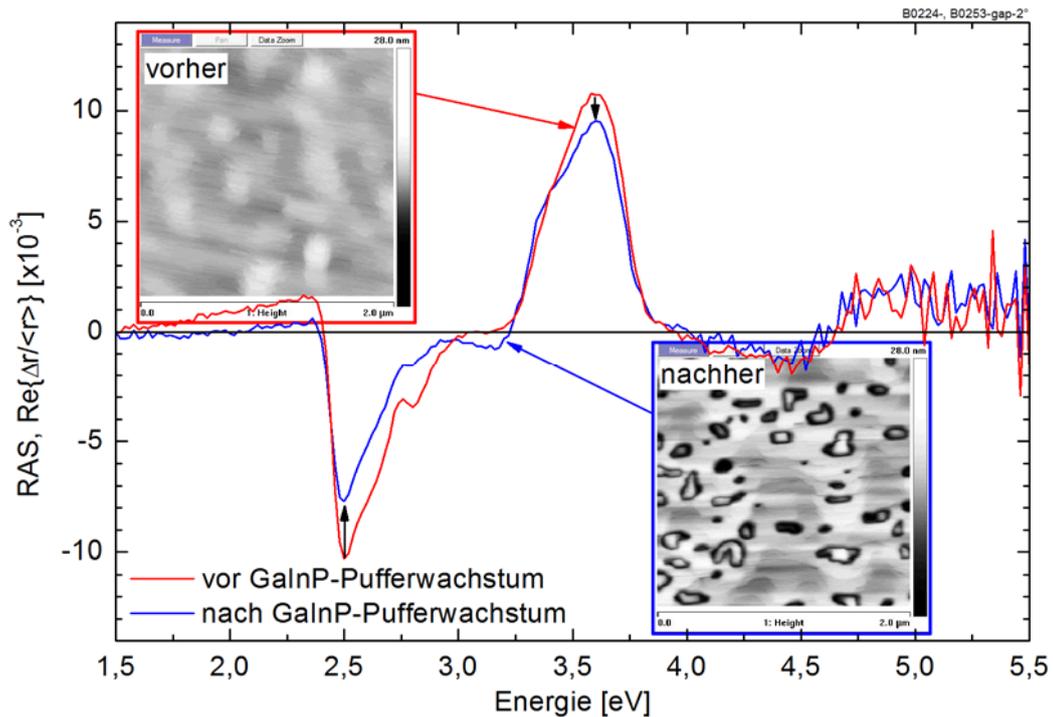


Abbildung 3.56: Vergleich der GaP-Oberflächen mittels AFM und RAS zweier 100 nm GaP-Nukleationsprozesse auf Si. Eine GaP-Nukleation vor dem Wachstum von mehr als zehn Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P-Puffern zeigt eine eindomänige Oberfläche (B0224-gap). Wird der gleiche GaP-Nukleationsprozess nach dem Wachstum der Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P-Puffer (inkl. eines Reinigungsprozesses) durchgeführt (B0253-gap), reduziert sich die Eindomänigkeit der GaP-Oberfläche, wie an den Antiphasengrenzen in der AFM-Aufnahme und in einer reduzierten Ausprägung des RAS-Signals offenbar wird.

Das Wachstum der Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P-Puffer führt demnach trotz der Anwendung von Reinigungsprozessen zur Verringerung der Materialqualität der GaP-Nukleation auf Si. Eine solche Verringerung der Materialqualität ist nicht bei der mehrfachen Ausführung reiner GaP-Nukleationsprozesse inkl. dazugehöriger Reinigungsprozesse zu finden. Dies bestätigt die Reproduzierbarkeit von GaP-Nukleationen, wie sie in Abschnitt 3.2.3.4 vorgestellt wurde. Folglich ist es sinnvoll den GaP-Nukleationsprozess und den Wachstumsprozess eines metamorphen Puffers voneinander getrennt in separaten Prozessblöcken durchzuführen. Zwischen den Prozessblöcken werden die kontaminierten Reaktorteile wie Ceiling, Suszeptor, etc. von ihrer Bewachung gereinigt und damit ein Memory-Effekt aus vorhergehenden Prozessen vermieden. Dieses Vorgehen fand bei der Herstellung der GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffer im folgenden Abschnitt seine Anwendung.

#### 3.2.4.4 GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Pufferstruktur

Das erfolgreichste metamorphe Pufferkonzept für den Gitterkonstantenübergang von Si zu GaAs war im Rahmen dieses Projektes die GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Pufferstruktur. Wie schon beim Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P-Puffer dient die antiphasen- und defektfreie GaP-Nukleation auf Si-Substrat (Abschnitt 3.2.3) als Unterbau für das GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Pufferwachstum. Der Gitterkonstantenübergang wird dabei im System der III-V-Halbleiter vollzogen. Im

Gegensatz zum  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffer wird dabei nicht das Gruppe-III-Element, sondern das Gruppe-V-Element von GaP über  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  bis GaAs sukzessive ausgewechselt. Das zum Abschluss der Pufferstruktur hergestellte GaAs dient wiederum als Grundlage für das Wachstum von III-V-Solarzellen (Abschnitt 3.2.6).

### **Trennung von $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstum und GaP-Nukleation**

Die Untersuchung der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer wurde nach der Evaluierung der übrigen Pufferkonzepte durchgeführt, da eine As-Kontamination des Reaktors befürchtet wurde. Ein aus As-Rückständen resultierender Memory-Effekt kann die Präparation der Si-Oberfläche bei der GaP-Nukleation beeinträchtigen und so eine antiphasenfreie Nukleation behindern. Dies wurde in der Vergangenheit bei GaP-Nukleationsexperimenten am HZB bereits beobachtet. Aus diesem Grund wurden Maßnahmen getroffen, um die Auswirkungen einer möglichen Kontamination durch As so gering wie möglich zu halten.

Diese Maßnahmen betreffen die Trennung von Prozessen mit As, wie dem  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstum oder GaAs-Solarzellenwachstum, von den GaP-Nukleationsprozessen auf Si. Das Vorgehen bestand darin in einem ersten Prozessblock GaP-Nukleationsprozesse durchzuführen, die jeweils durch einen speziellen Reinigungsprozess voneinander getrennt wurden<sup>16</sup>. Die hergestellten GaP-Schichten auf Si wurden anschließend in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bis zu ihrer Weiterverwendung aufbewahrt. Diese Lagerung unter Ausschluss von Sauerstoff soll die Ausbildung eines unerwünschten Oxids an der GaP-Oberfläche vermeiden. In einem zweiten Prozessblock wurden die GaP-Oberflächen für das Folgewachstum präpariert und mit den  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen überwachsen. Vor der Rückkehr zu erneuten GaP-Nukleationsprozessen wurden bewachsene Reaktorkomponenten wie die Quarz-Ceiling und der Suszeptor gereinigt und zusätzliche Reinigungsprozesse durchgeführt, um einem möglichen Memory-Effekt durch As-Rückstände vorzubeugen. Dieses Vorgehen hat sich bewährt, so dass bisher keine Auswirkung der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Prozesse auf die Materialqualität nachfolgender GaP-Nukleationen auf Si beobachtet wurde.

Durch die Trennung des Nukleations- und Pufferwachstumsprozesses müssen die in  $\text{N}_2$  gelagerten GaP-Nukleationen vor dem  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstum zunächst im Reaktor präpariert werden. Dabei geht es um die Wiederherstellung einer GaP-Oberfläche, auf die ein defektfreies Wachstum der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer angeschlossen werden kann. Es wurde in Zusammenarbeit mit dem HZB ein geeigneter Präparationsprozess eingestellt. Dieser wurde mit der oberflächensensitiven RAS-Methode überprüft. Hierzu wurde als Extremfall eine 100 nm dicke GaP-Nukleation auf Si präpariert, die bereits länger als ein Jahr an Umgebungsluft gelagert wurde, so dass sich ein Oxid an der Oberfläche gebildet hatte.

---

<sup>16</sup> Die Beschreibung des Reinigungsprozesses findet sich auf Seite 119 im Abschnitt zu  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffern.

Die beiden RA-Spektren dieser Probe, jeweils nach ihrem Herstellungsprozess und nach Ihrer „Wiederbelebung“ nach der Lagerung, sind in Abbildung 3.57 gezeigt. Sie haben den gleichen Intensitätsverlauf. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Präparationsprozess sowohl die Entfernung des Oxids, als auch die Wiederherstellung einer einwandfreien GaP-Oberfläche ermöglicht. Diese GaP-Oberfläche kann nun als Grundlage für nachfolgendes  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstum verwendet werden.

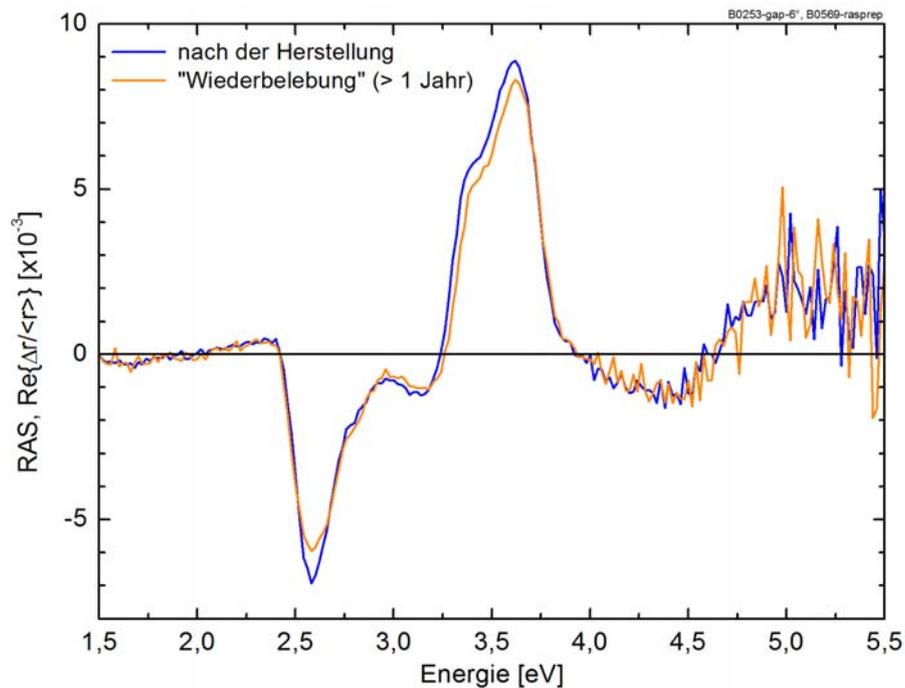


Abbildung 3.57: Vergleich der RA-Spektren einer 100 nm GaP-Nukleationsschicht auf Si-Substrat (B0253-gap-6°) direkt nach ihrer Herstellung und nach einer erneuten P-reichen Präparation ihrer GaP-Oberfläche nach über einem Jahr Lagerung an Umgebungsluft. Trotz der Exposition durch Sauerstoff und einer Oxidbildung auf dem GaP konnte das Oxid entfernt und erneut eine P-reich präparierte GaP-Oberfläche einwandfrei hergestellt werden.

### Wahl der Parameter für das $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstum

Beim Entwurf einer Pufferstruktur ist eine ganze Reihe an Parametern zu berücksichtigen, die sich auf die Qualität des Wachstums auswirken können. In Tabelle 3.5 ist eine Übersicht über wichtige Parameter gegeben, welche für die Auslegung eines  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  Puffers auf Si in Betracht kommen. Die Parameter werden in die Kategorien Substrat-, Puffer und Prozessparameter unterteilt. Als Anschauungsbeispiel für eine  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  Pufferstruktur dient der in Abbildung 3.58(a) abgebildete schematische Aufbau eines Puffers, auf den im Verlauf dieses Abschnittes wiederholt eingegangen wird.

Tabelle 3.4: Überblick über wichtige Parameter zur Entwicklung von metamorphen  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffern auf Si-Substrat.

<b>Substratparameter</b>	Substratmaterial	Si, GaP
	Substratverkipfung	0.1°, 2°, 6°
	Verkipfungsrichtung	(001) x° nach [111]A oder B
<b>Pufferparameter</b>	GaP-Schicht	Dicke
	Gitterkonstantenübergang	linear, gestuft, etc.
	Pufferschichten	Anzahl, Dicke, Gitterkonstantendifferenz pro Pufferschicht
	$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht	mit/ohne, Dicke, In-Gehalt
	Blockerschichten	mit/ohne
<b>Prozessparameter</b>	Temperatur	510 bis 670 °C
	Wachstumsrate	0.25 bis 1.0 nm/s
	V/III-Verhältnis	2.5 bis 20
	Dotierstoff	Ohne, Si, Te
	Ga-Quelle	TMGa, TEGa
	As- und P-Quelle	TBAs, TBP, $\text{AsH}_3$ , $\text{PH}_3$

Als Substratmaterial steht sowohl Si, als auch GaP mit verschiedenen Substratverkipfungen zur Verfügung. Das GaP-Substrat dient dabei als Referenz und ermöglicht den Einfluss durch das Si-Substrat zu separieren. Mögliche Einflüsse sind die Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizient zwischen  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  und Si (Abschnitt 3.2.5) und die Materialqualität der GaP-Nukleation auf Si. Die Entwicklung der Pufferstrukturen wurde vorrangig auf 2° und 6° verkippten Substraten durchgeführt. Zusätzlich ist durch die Polarität von GaP die Wahl der Verkipfungsrichtung nach [111]A oder [111]B der GaP-Substrate entscheidend. In Abschnitt 3.2.3.5 wurde gezeigt, dass die Verkipfungsrichtung der GaP-Nukleationsschichten auf Si zu GaP“A“ bestimmt wurde, weshalb als Referenzsubstrat ein GaP-Substrat mit der Verkipfungsrichtung nach [111]A verwendet wurde.

Die Pufferparameter geben die Geometrie des  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers vor. Es fand eine weite Variation dieser  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferparameter statt. Das Pufferwachstum wird mit einem linear-gestuftem Übergang in der Gitterkonstante durchgeführt. Zu den wichtigsten Parametervariationen gehören Pufferstrukturen mit 4 bis 20 Schichten mit Dicken zwischen 60 und 200 nm. Die GaP-Schicht setzt sich aus der Dicke der GaP-Nukleationsschicht und der ersetzten GaP-Schicht im  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer zusammen. Zur Einstellung der Relaxation der GaAs-Zielschicht wurde insbesondere der Einfluss von  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschichten untersucht.

Die Prozessparameter haben besonderen Einfluss auf die Materialqualität der Pufferstruktur. Insbesondere Temperatur und Wachstumsrate beeinflussen die Bildung und Ausbreitung von Versetzungen im  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer. Im Verlauf der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferentwicklung wurden Temperaturen im Bereich von 510 bis 670 °C, Wachstumsraten zwischen 0.25 und 1.0 nm/s und V/III-Verhältnisse von 2.5 bis 20 verwendet. Zur n-Dotierung der Schichten mit Si wurde in  $\text{H}_2$  verdünntes  $\text{SiH}_4$  verwendet. Für As und P standen die metallorganischen Precursoren TBAs und TBP zur Verfügung. Als Ga-Quelle wurden zunächst beide Precursoren TMGa und TEGa ausprobiert. Bei TMGa zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Wachstumsrate vom TBAs-Angebot. Bei steigendem TBAs-Angebot als Folge eines steigenden As-Gehalts im  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer nahm auch die  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Wachstumsrate zu. Die Abscheidung von Pufferschichten mit konstanter Dicke über die gesamte Zusammensetzung des  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers erwies sich dadurch als kompliziert. Diese Abhängigkeit der Wachstumsrate vom TBAs-Angebot wurde bei TEGa nicht beobachtet, so dass aus Gründen der Praktikabilität die Entwicklung der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer mit TEGa fortgesetzt wurde.

Die Wahl der Prozessparameter beeinflusst besonders die Materialzusammensetzung der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten, d.h. den As-Gehalt im  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Kristall. Aus diesem Grund müssen für jeden Satz an Prozessparametern bestehend aus Temperatur, Wachstumsrate, V/III-Verhältnis, Ga-, As- und P-Quelle die Einbaukurven für das  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Wachstum separat eingefahren werden. Die Parametervariationen für die Erstellung der As-Einbaukurven in  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  erstreckten sich über einen Temperaturbereich von 580 bis 670 °C bei einer Wachstumsrate von 0.5 nm/s. Für die Wachstumstemperatur von 600 °C wurde auch die Einbaukurve bei 1.0 nm/s und von 640 °C bei 0.25 und 1.0 nm/s bestimmt. Die Einbaukurven wurden anhand der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten auf einem 6°-verkippten Si-Substrat mit GaP-Nukleation ermittelt. Als Precursoren wurden TEGa, TBAs und TBP mit einem V/III-Verhältnis von 5 verwendet. Die kristalline Zusammensetzung der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten wurde wieder mittels Reciprocal Space Maps aus Röntgenbeugungsmessungen bestimmt. Eine solche Reciprocal Space Map eines 7-schichtigen  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers auf Si-Substrat mit  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht ist inklusive der schematischen Darstellung seines Aufbaus in Abbildung 3.58 dargestellt. Die ermittelten As-Einbaukurven bei den verschiedenen Prozessbedingungen sind in einem Graphen in Abbildung 3.59 zusammengefasst.

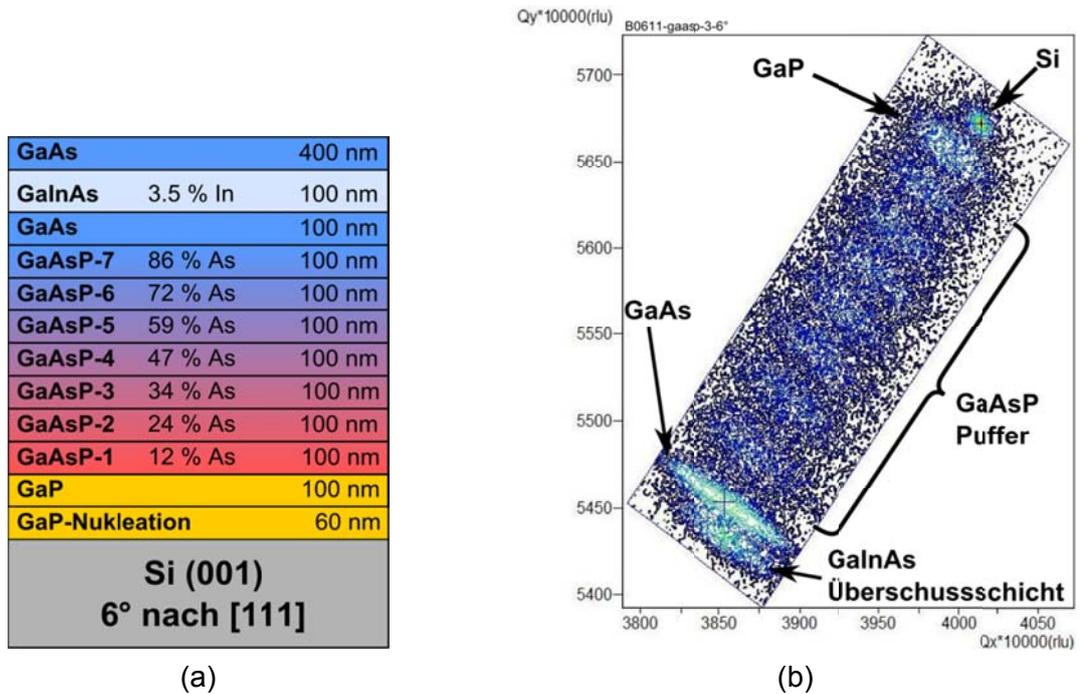


Abbildung 3.58: (a) Schematischer Aufbau eines  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers auf Si-Substrat (B0611-gaasp-3-6°) mit 7 Pufferschichten und einer GaInAs-Überschussschicht. Der As-Gehalt der einzelnen Pufferschichten und der In-Gehalt der GaInAs-Überschussschicht wurden mittels Reciprocal Space Maps aus Röntgenbeugungsmessungen bestimmt. (b)

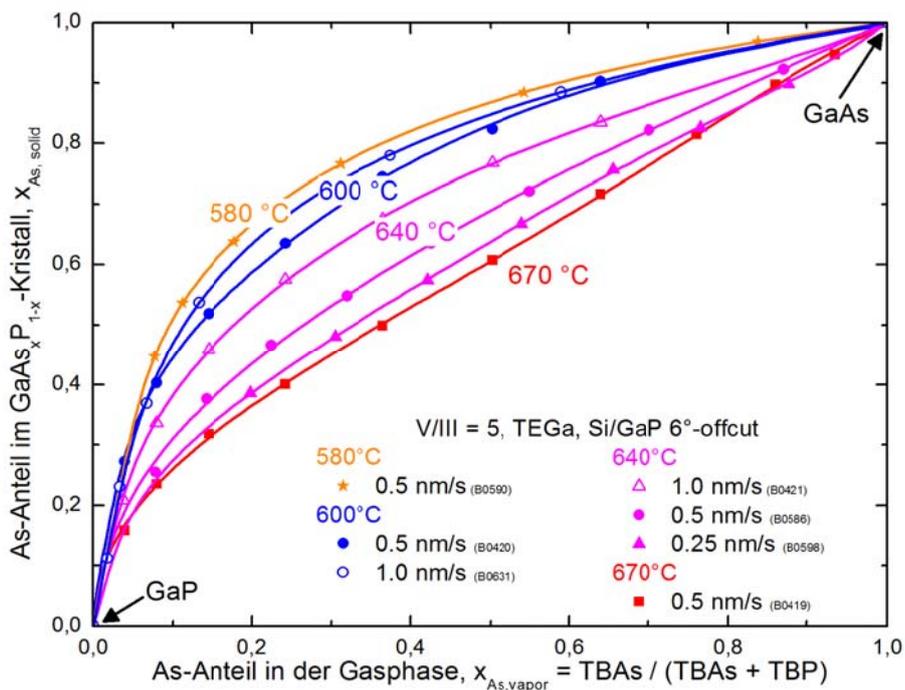


Abbildung 3.59: Einbaukurven von As in  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  mit TEGa, TBAs und TBP auf 6° verkippten Si-Substrat mit GaP-Nukleation bei verschiedenen Prozesstemperaturen und Wachstumsraten. Das V/III-Verhältnis von 5 wurde konstant gehalten. Die Bestimmung der kristallinen Zusammensetzung von  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  wurde mit Reciprocal Space Maps durchgeführt.

Auf den antiphasenfreien GaP-Nukleationsschichten, die in Abschnitt 3.2.3.3 vorgestellt wurden, sind eine Vielzahl gestufter  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen mit einer weiten

Parametervariation hergestellt worden. Im Folgenden wird der derzeitige Entwicklungsstatus der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen wiedergegeben. Die ersten  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer wurden im Dezember 2010 hergestellt. In der darauffolgenden Entwicklungszeit von weniger als einem Jahr konnten bereits erhebliche Fortschritte im Wachstum der Puffer und in ihrem Verständnis erzielt werden.

### **Oberflächenmorphologie der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer**

Eine erste Grundvoraussetzung für das Wachstum von III-V-Solarzellen auf dem  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer ist eine GaAs-Schicht mit hoher Oberflächengüte. Eine GaAs-Oberfläche mit erhöhter Oberflächenrauigkeit – wie es bei den  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Puffern in Abschnitt 3.2.4.3 der Fall war – führt bei fortgesetztem GaAs-Wachstum zur Ausbildung von Defekten und zu einer Verschlechterung der Oberflächenmorphologie. Die in-situ-Reflexion steht als erste Methode bereits während des Wachstums zur Verfügung und lässt unmittelbar Rückschlüsse auf die Oberflächenqualität der GaAs-Zielschicht zu.

Das Wachstum eines linear gestuften  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers mit 7 Pufferschichten á 100 nm Dicke und einer  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht mit 3.5 % Indium wurde auf drei unterschiedlichen Substraten im gleichen Prozess durchgeführt (Abbildung 3.60). Der Puffer wurde bei 640 °C mit einer Wachstumsrate von 1.0 nm/s und einem V/III-Verhältnis von 5 abgeschieden. Zum Vergleich unterschiedlicher Entwicklungsstadien der GaP-Nukleation wurden eine optimierte antiphasenfreie 60 nm dicke GaP-Nukleation und eine nicht-optimierte 100 nm dicke GaP-Nukleation mit Antiphasendomänen auf Si-Substrat für das Pufferwachstum verwendet. Die An- bzw. Abwesenheit der Antiphasendomänen wurde mittels AFM überprüft. Die dazugehörigen Aufnahmen befinden sich ebenfalls in Abbildung 3.60. Zusätzlich diente ein GaP-Substrat als Referenz, um den Einfluss der GaP-Nukleationsschicht auf das  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstum zu untersuchen. Alle drei Substrate sind um 6° in [111]-Richtung verkippt.

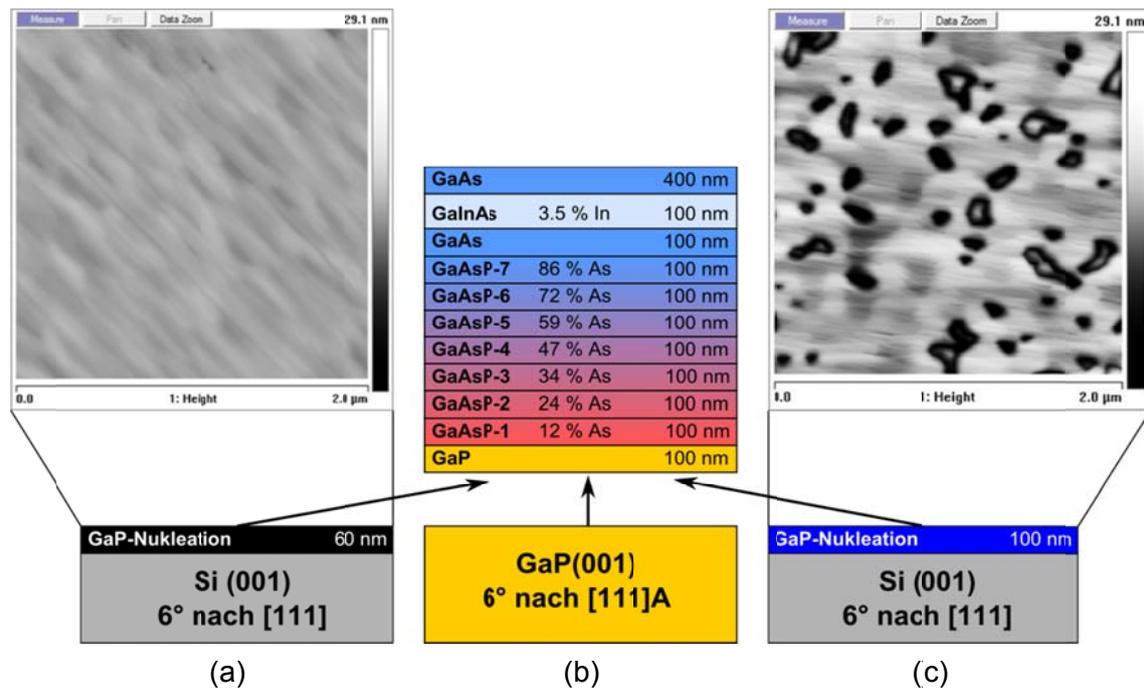


Abbildung 3.60: Schematische Darstellung einer linear gestuften  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur mit 7 Pufferschichten á 100 nm Dicke und  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht. Die Pufferstruktur wurde auf einer optimierten antiphasenfreien GaP-Nukleationsschicht (a), einem GaP-Referenzwafer (b) und einer nicht-optimierten GaP-Nukleationsschicht mit Antiphasendomänen (c) im gleichen Prozess gewachsen. Die Substrate sind alle um 6° in [111]-Richtung verkippt. Die zu den jeweiligen GaP-Nukleationsschichten gehörigen AFM-Aufnahmen zeigen im Fall der optimierten GaP-Nukleation (B0498-gap) keine Antiphasengrenzen und im Fall der nicht-optimierten GaP-Nukleation durchstoßende Antiphasengrenzen (B0189-gap).

Das in-situ Reflexionssignal, das während des Wachstums aufgenommen wurde, ist in Abbildung 3.61 gezeigt. Betrachtet man den Reflexionsverlauf der GaP-Referenz, so sieht man, dass zu Beginn des Wachstums in der GaP-Schicht das Reflexionsniveau niedriger liegt als in der GaAs-Zielschicht am Ende des Wachstums. Dieses Reflexionsniveau für eine spiegelnde Oberfläche ergibt sich im Wesentlichen aus dem Brechungsindex des jeweiligen Materials. Für GaP und GaAs resultieren auf Grund ihrer verschiedenen Brechungsindizes die unterschiedlichen Reflexionsniveaus. Für eine perfekte GaAs-Oberfläche ist das theoretische Reflexionsniveau bei 640 °C in der GaAs-Zielschicht mit einer schwarzen Linie gekennzeichnet. Durch den Übergang von GaP zu GaAs wird nicht nur die Materialzusammensetzung sukzessive verändert, sondern auch der Brechungsindex. Hieraus folgt der stufenweise Anstieg des Reflexionsniveaus beim  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstum. Dieser Anstieg ist damit auf eine Materialeigenschaft zurückzuführen und hat nichts mit der Morphologie der Wachstumsoberfläche zu tun. Der Anstieg des Reflexionsniveaus ist daher auch bei den beiden Si-Substraten mit GaP-Nukleation zu beobachten.

Die Reflexionen des Pufferwachstums auf dem GaP-Referenzsubstrat und der antiphasenfreien GaP-Nukleation auf Si erreichen in etwa das theoretische Reflexionsniveau von GaAs. Dieses hohe Reflexionsniveau deutet bei beiden Puffern auf

eine hohe Qualität der Oberflächenmorphologie hin. Die Reflexion des Puffers auf GaP liegt sogar noch etwas höher als der theoretische Reflexionswert für GaAs und als die Reflexion des Puffers auf dem Si-Substrat. Dies liegt im Rahmen der Messgenauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit der in-situ Reflexionsmessung, da diese auf einer Normierung des Reflexionssignals des Substrats vor Wachstumsbeginn beruht. Diese Normierung unterliegt geringen Schwankungen, die sich insbesondere beim Vergleich zweier unterschiedlicher Substratmaterialien bemerkbar machen können. Die hohe Güte der GaAs-Oberfläche äußert sich außerdem im konstanten Verlauf des Reflexionsniveaus während des Wachstums der 400 nm dicken GaAs-Zielschicht, die bei einem Materialqualitätsverlust einen fallenden Verlauf zeigen würde. Die GaAs-Oberflächen der beiden Puffer wurden außerdem mit AFM untersucht (Abbildung 3.62) und zeigen beide ein typisches Kreuz-Muster, wie es bei der Ausbildung von Gitterfehlpassungsverstärkungen im Puffermaterial üblich ist. Die RMS-Oberflächenrauigkeiten der auf GaP bzw. Si-Substrat gewachsenen Puffer ist mit 3.69 bzw. 3.55 nm praktisch gleich und bestätigt die hohe Oberflächengüte des abgeschiedenen  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers. Das  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstum unterscheidet sich anhand des in-situ Reflexionssignals auf GaP-Substrat und Si-Substrat mit antiphasenfreier GaP-Nukleation nur minimal, was auf eine sehr hohe Materialqualität der GaP-Nukleation schließen lässt.

Wie sich eine nicht-optimierte GaP-Nukleationsschicht auf das Wachstum eines  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers auswirken kann, zeigt der Reflexionsverlauf des  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers auf einer GaP/Si-Nukleation mit Antiphasendomänen. Die Reflexion erreicht ganz offensichtlich nicht das gleiche Niveau wie bei der Verwendung einer antiphasenfreien GaP-Nukleation. Als Folge der schlechten Oberflächenmorphologie, die sich bereits aus dem in-situ Reflexionssignal ableiten lässt, zeigt das Reflexionsniveau beim Wachstum der GaAs-Zielschicht einen abfallenden Verlauf. Bei fortgesetztem Wachstum ist eine weitere Degradation der Reflexion und der Materialqualität sicher. Dieser Puffer ist für das Wachstum von III-V-Solarzellen somit untauglich. Diese Messungen zeigen bereits, welche hohe Bedeutung einer antiphasenfreien GaP-Nukleation für das Pufferwachstum zukommt. Nur mit einer antiphasenfreien GaP-Nukleation ist eine Pufferentwicklung überhaupt zielführend.

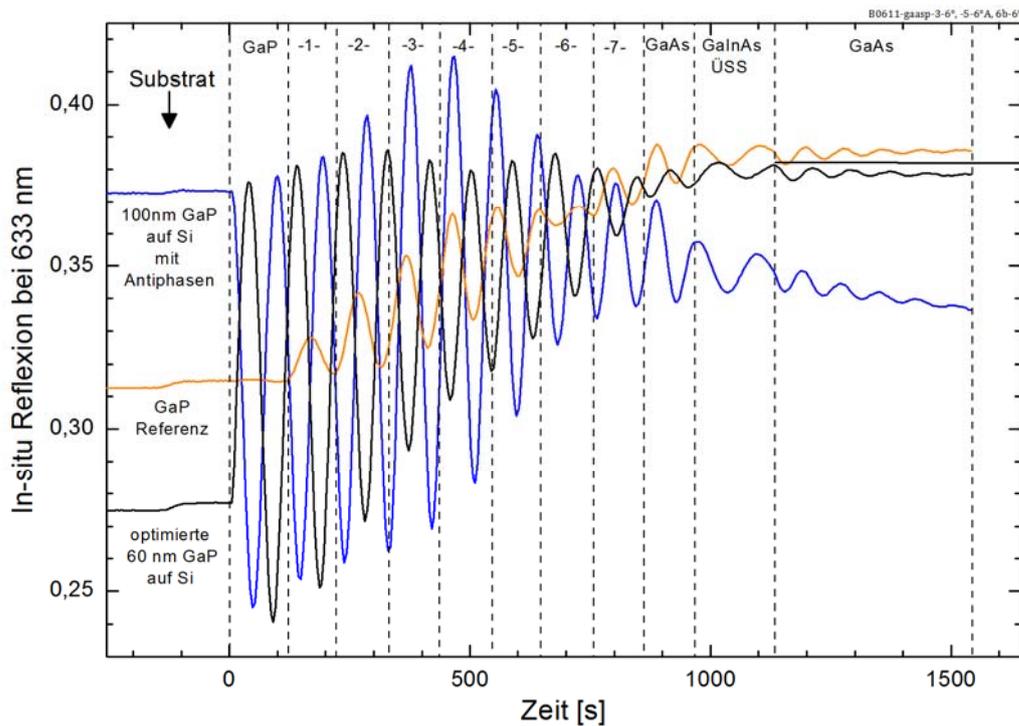


Abbildung 3.61: In-situ-Reflexionsmessung während eines  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers (B0611-gasp) bei  $640^\circ\text{C}$  mit  $1.0\text{ nm/s}$  Wachstumsrate und  $V/\text{III} = 5$ . Das Wachstum wurde auf den drei in Abbildung 3.60 dargestellten Substraten durchgeführt. Während das Pufferwachstum auf einer antiphasenfreien GaP-Nukleation auf Si eine ähnlich hohe Oberflächenreflexion erreicht wie der Puffer auf dem GaP-Referenzsubstrat ist beim Wachstum des Puffers auf einer GaP-Nukleationsschicht auf Si mit Antiphasendomänen eine eindeutige Degradation der Oberfläche sichtbar.

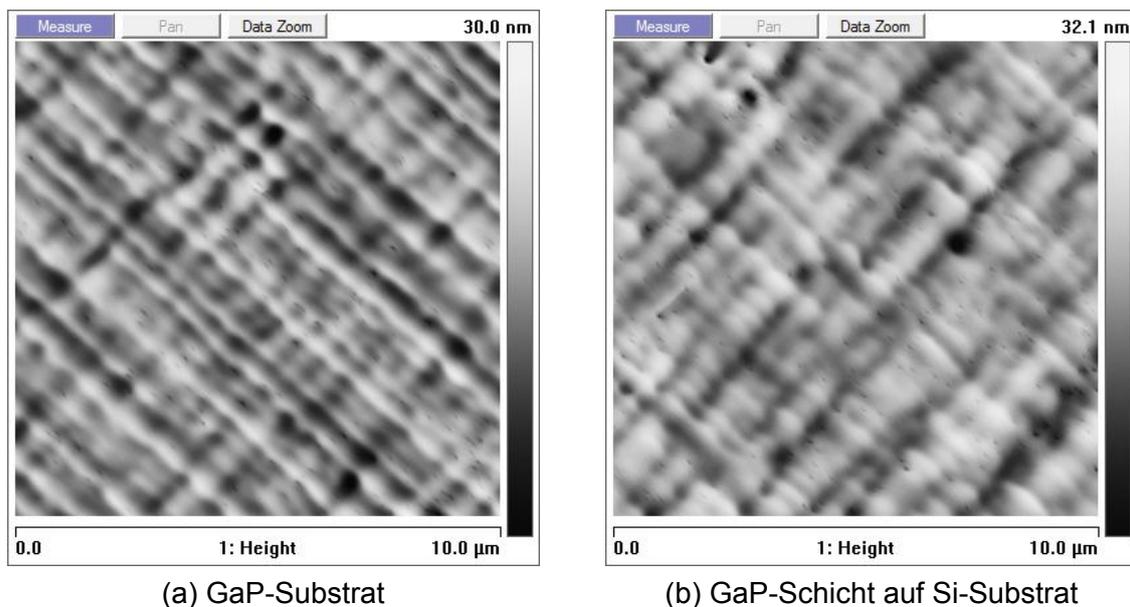


Abbildung 3.62: AFM-Aufnahmen der GaAs-Oberflächen nach dem in Abbildung 3.61 gezeigten  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstum auf GaP-Referenzsubstrat mit einer RMS-Oberflächenrauigkeit von  $3.55\text{ nm}$  (a) und auf einer antiphasenfreien GaP-Nukleation auf Si-Substrat mit  $3.69\text{ nm}$  RMS-Oberflächenrauigkeit (b). Beide Oberflächen zeigen ein beim metamorphen Pufferwachstum typischerweise auftretende Kreuzmuster.

### Relaxation der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer

Die erste wichtige Forderung nach einer guten Morphologie der GaAs-Oberfläche ist mit einem  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer auf einer antiphasenfreien GaP-Nukleation damit erreicht worden. Im nächsten Schritt wird die Relaxation der GaAs-Zielschicht untersucht. Diese muss gemäß den Anforderungen an einen metamorphen Puffer zu 100 % relaxiert sein, um anschließendes GaAs-Wachstum gitterangepasst durchführen zu können. Es ist bereits aus früheren Untersuchungen an  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Puffern für die Entwicklung metamorpher III-V-Tripelsolarzellen auf Ge-Substrat bekannt, dass eine Überschussschicht zum Einstellen von 100 % relaxierten Zielschichten eingesetzt werden kann [15]. Die Materialzusammensetzung der Überschussschicht wird so gewählt, dass ihre Gitterkonstante größer ist als die der nachfolgenden Zielschicht. Durch die größere Gitterkonstante der Überschussschicht wird eine höhere Spannungsrelaxation der darunterliegenden Schichten erreicht. Dicke und Zusammensetzung der Überschussschicht werden dann so eingestellt, dass das anschließende Wachstum der Zielschicht mit der Zielgitterkonstante ohne Verspannungen fortgesetzt werden kann.

Im Falle der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur eignet sich eine  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht, wie sie bereits in der weiter oben behandelten Pufferstruktur integriert wurde. Die Zugabe von In zu GaAs erhöht dabei die Gitterkonstante wie auch in Abbildung 3.16 zu sehen ist. Zur Untersuchung des Einflusses der  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht wurde der In-Gehalt mit 3,5 % konstant gehalten und nur ihre Dicke verändert (Abbildung 3.63). Die Relaxation der 400 nm GaAs-Schicht in Bezug auf das Si-Substrat wurde für den  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer ohne, mit 100 nm dicker und 200 nm dicker Überschussschicht ermittelt. Es ergibt sich der in Abbildung 3.63 gezeigte Verlauf der mittleren Relaxation in Abhängigkeit von der Dicke der  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht. In der Regel erfolgt eine unterschiedliche Spannungsrelaxation entlang und senkrecht zur Verkippungsrichtung des Substrates auf Grund der Stufenkanten. Diese anisotrope Relaxation ist durch die eingezeichneten Fehlerbalken angedeutet. Die GaAs-Zielschicht ist ohne Überschussschicht nur zu 96 % relaxiert. Durch die Anwendung einer Überschussschicht mit 200 nm Dicke lässt sich die Relaxation der GaAs-Zielschicht von 96 % auf über 99 % erhöhen und liegt damit fast bei den anvisierten 100 % Relaxation. Die Versuche bestätigen damit, dass auch bei der Entwicklung von  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffern durch die Einführung einer  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht eine vollständige Relaxation der GaAs-Zielschicht für gitterangepasstes GaAs-Wachstum hergestellt werden kann.

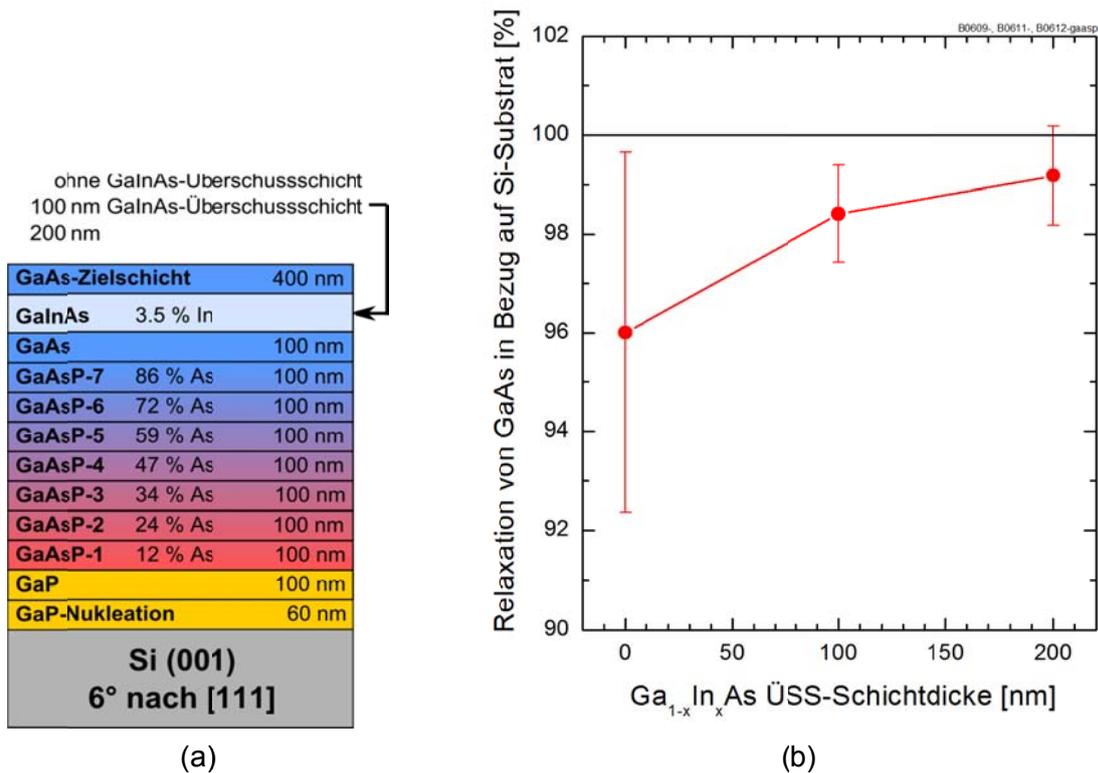


Abbildung 3.63: (a) Schichtstruktur eines GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffers auf Si-Substrat mit Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As-Überschussschicht, die in ihrer Dicke variiert wird (0, 100, 200 nm). (b) Relaxation einer 400 nm dicken GaAs-Zielschicht eines metamorphen GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffers auf Si-Substrat. Die Dicke der Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As-Überschussschicht mit 3.5 % In-Gehalt wird dazu verwendet eine Relaxation der GaAs-Zielschicht von 100 % herbeizuführen, die charakteristisch für eine metamorphe Pufferstruktur ist. Durch die Einstellung der Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As-Überschussschicht auf 200 nm werden bereits über 99 % Relaxation erreicht.

### Bestimmung der Materialqualität und Defektdichte im GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffer

Die letzte Anforderung an eine metamorphe GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Pufferstruktur ist die Defektfreiheit der GaAs-Zielschicht. Die hohe Materialqualität, die in der GaAs-Zielschicht erreicht werden muss, ist für das anschließende Wachstum einer III-V-Solarzelle essentiell. Defekte, speziell Versetzungen, die aus dem Puffer durch die GaAs-Zielschicht an die GaAs-Oberfläche durchstoßen, wachsen in der III-V-Solarzelle weiter. Sie durchqueren somit die photoaktiven Bereiche der Solarzelle und wirken als Rekombinationszentren für Elektron-Loch-Paare. Auf diese Weise reduzieren sie die Effizienz der Solarzelle.

Transmissionselektronenmikroskopie Messungen erlauben einen Blick auf Art und Verteilung von Kristalldefekten in den Puffern. Es wurden zu diesem Zweck einige GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Pufferstrukturen mittels TEM untersucht, von denen im Folgenden zwei vorgestellt werden. Der erste Puffer (Puffer #1) ist wieder der weiter oben behandelte (Abbildung 3.58(a) Abbildung 3.60) GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffer mit 7 Pufferschichten à 100 nm Dicke und einer 100 nm Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As-Überschussschicht mit 3.5 % Indium auf 6° verkipptem Si-Substrat. Der zweite Puffer (Puffer #2) ist bei den gleichen Prozessbedingungen mit 640°C, 1.0 nm/s Wachstumsrate und einem V/III-Verhältnis von 5 gewachsen worden.

Der Unterschied besteht in der Anzahl der Pufferschichten, die von sieben auf vier reduziert wurde, und in einer GaP-Schichtdicke von 100 statt 160 nm. Die dazugehörigen Schichtstrukturen sind schematisch in Abbildung 3.64(a) und (b) dargestellt.

Im Gegensatz zu Puffer #1 wird in Puffer #2 bei gleicher Pufferschichtdicke die Gitterkonstantendifferenz von GaP zu Si in fünf statt acht Schritten – inklusive dem letzten Schritt zu GaAs – vorgenommen. Die überbrückte Gitterkonstantendifferenz pro Pufferschicht ist damit bei Puffer #2 größer als bei Puffer #1. Die Annahme ist, dass während des Wachstums vor Erreichen der jeweils nächsten Pufferschicht, die im Wachstum befindliche Pufferschicht in Puffer #2 stärker relaxiert als in Puffer #1. Dies hat eine höhere Versetzungsbildung in jeder einzelnen Pufferschicht zur Folge, die sich bis zur GaAs-Zielschicht fortsetzt. Die Erwartung ist also, dass die GaAs-Zielschicht im Falle von Puffer #2 defektreicher ist als im Falle von Puffer #1.

Bisher wurden die in-situ Reflexionsmessung und die AFM-Messung zur Bestimmung der GaAs-Oberflächenqualität und die Röntgenbeugung zur Bestimmung der Relaxation der GaAs-Zielschicht verwendet. Die in-situ Reflexionen während dem Wachstum der beiden Puffer sind in Abbildung 3.64(c) gezeigt. Sie erreichen beide ein gleich hohes Reflexionsniveau in der GaAs-Schicht und zeigen während des 400 nm GaAs-Wachstums keinen Reflexionsabfall. Dies deutet bei beiden Proben auf eine gute Oberflächenmorphologie hin, was durch sehr ähnliche RMS-Oberflächenrauigkeiten von 3.69 nm bzw. 3.54 nm für Puffer #1 bzw. #2 bestätigt wird. Auch die Relaxation der GaAs-Zielschicht verhält sich mit 98.4 % für Puffer #1 und 99.0 % für Puffer #2 sehr ähnlich. Der Unterschied in der Oberflächenmorphologie und der Relaxation ist jedoch nicht so signifikant, dass sie einen klaren Rückschluss auf einen Unterschied in der Materialqualität der GaAs-Zielschicht zulassen.

GaAs		400 nm
GaInAs	3.5 % In	100 nm
GaAs		100 nm
GaAsP-7	86 % As	100 nm
GaAsP-6	72 % As	100 nm
GaAsP-5	59 % As	100 nm
GaAsP-4	47 % As	100 nm
GaAsP-3	34 % As	100 nm
GaAsP-2	24 % As	100 nm
GaAsP-1	12 % As	100 nm
GaP		100 nm
GaP-Nukleation		60 nm
<b>Si (001) 6° nach [111]</b>		

(a) Puffer #1

GaAs		400 nm
GaInAs	3.5 % In	100 nm
GaAs		100 nm
GaAsP-4	79 % As	100 nm
GaAsP-3	57 % As	100 nm
GaAsP-2	38 % As	100 nm
GaAsP-1	19 % As	100 nm
GaP		40 nm
GaP-Nukleation		60 nm
<b>Si(001) 6° nach [111]</b>		

(b) Puffer #2

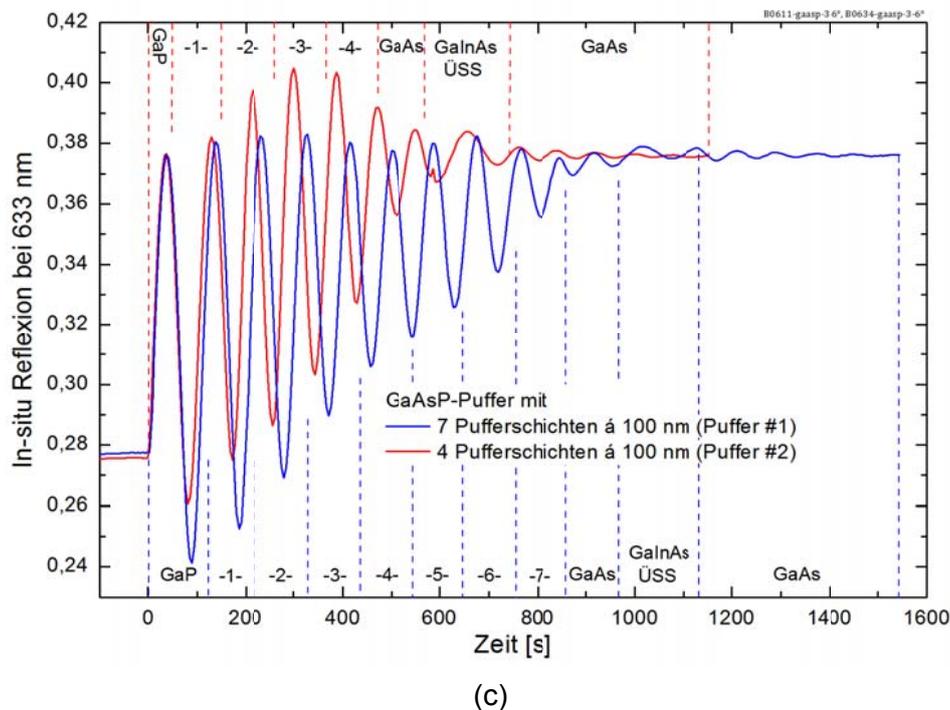


Abbildung 3.64: Schematische Darstellung zweier  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer #1 (a) und #2 (b), die sich in ihrem Aufbau lediglich in der GaP-Schichtdicke und in der Anzahl von 7 und 4 verwendeten Pufferschichten unterscheiden (B0611-gap, B0634-gap). Beide wurden mit gleichen Prozessbedingungen von  $640^\circ\text{C}$ ,  $1.0 \text{ nm/s}$  Wachstumsrate und  $V_{III} = 5$  hergestellt. Das in-situ-Reflexionssignal (b) der beiden Puffer erreicht in der GaAs-Zielschicht das gleiche Reflexionsniveau, das zusätzlich beim Wachstum der  $400 \text{ nm}$  GaAs-Schicht nicht abfällt und auf eine gute Oberflächenmorphologie schließen lässt.

Die TEM-Querschnittsaufnahmen zur Untersuchung der Defektverteilung in Puffer #1 und #2 sind in Abbildung 3.65 dargestellt. In beiden Puffern ist deutlich die Ausbildung eines Versetzungsnetzwerks sichtbar. In den jeweiligen Pufferschichten werden wie gewünscht Gitterfehlpassungsversetzungen erzeugt und Großteils auf den Bereich der Pufferschichten begrenzt. Die Grenzflächen der Pufferschichten werden durch eine Ansammlung der Versetzungen erkennbar. Bei beiden Puffern sind nichtsdestotrotz Versetzungslinien in der obersten GaAs-Zielschicht zu sehen, welche diese durchqueren,

an die Oberfläche durchstoßen und damit die GaAs-Materialqualität mindern. Die Versetzungsdichte lässt sich auf die Größenordnung von  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  abschätzen. Damit liegt sie noch deutlich höher als die für hocheffiziente Solarzellen geforderte Versetzungsdichte von  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Ein Vergleich der Versetzungsdichten zwischen den beiden Puffern gestaltet sich anhand der TEM-Messungen als schwierig. Beide zeigen in etwa gleich viele Versetzungen in der GaAs-Zielschicht. Das bedeutet, dass die gezeigte Parametervariation mit den bisher verwendeten Methoden keinen eindeutigen Rückschluss auf eine Veränderung der Materialqualität zulässt. Dieses Defizit ist auch bei weiteren Parametervariationen zu beobachten, bei denen ebenfalls eine Änderung der Materialqualität zu erwarten ist.

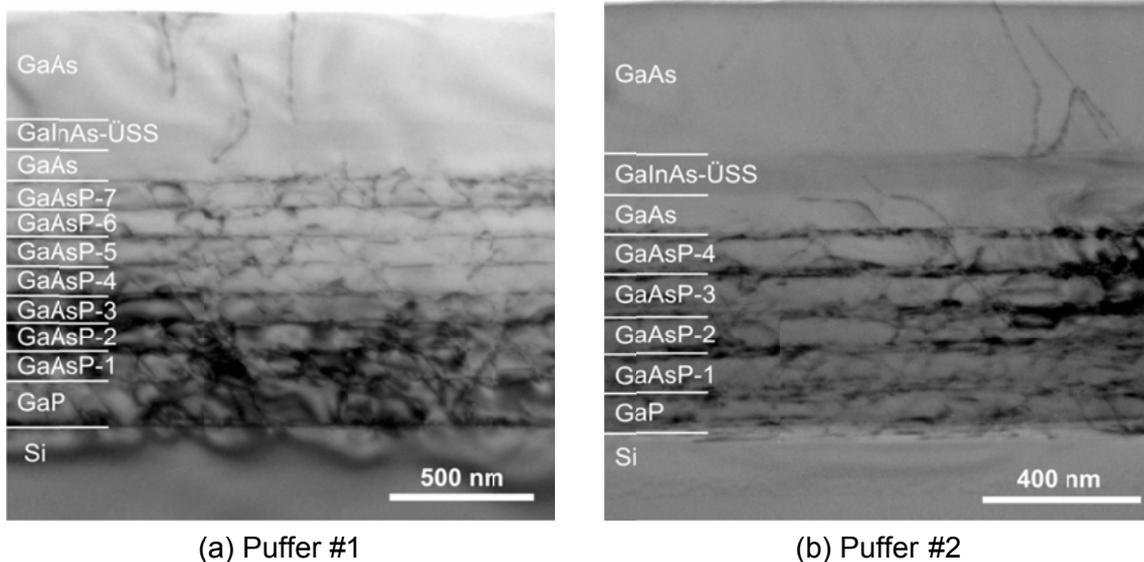


Abbildung 3.65: TEM-Aufnahmen der Puffer #1 (a) und #2 (b) im Querschnitt der Probe. Beide Proben zeigen ein ausgeprägtes Versetzungsnetzwerk innerhalb der Pufferschichten. Die Grenzflächen benachbarter Puffer werden durch eine Ansammlung von Versetzungen sichtbar. Der Großteil der Gitterfehlanpassungsversetzungen wird wie gewollt innerhalb der Pufferstruktur generiert und auf diese begrenzt. Dennoch stoßen einzelne Fadenversetzungen durch die GaAs-Zielschicht bis an die Oberfläche durch und reduzieren so die Materialqualität der GaAs-Zielschicht. TEM: Universität Kiel, Dr. Häußler, Hellfeld, Präparation der (1-10)-Ebene.

Bei der Abschätzung der Versetzungsdichten aus TEM-Aufnahmen kommt erschwerend hinzu, dass nur ein sehr beschränkter Probenbereich für die Untersuchung herangezogen werden kann. Für eine genauere Bestimmung der Versetzungsdichten – und damit einer besseren Vergleichbarkeit der Proben – wären mehrere TEM-Aufnahmen an unterschiedlichen Probenstellen notwendig, um so die Statistik zu erhöhen. Dies ist jedoch außerordentlich aufwändig und abgesehen davon bei einer Vielzahl von Parametervariationen finanziell nicht darstellbar. Aus diesem Grund wird derzeit mit Nachdruck nach einer geeigneten quantitativen Methode zur Analyse der Versetzungsdichten in den GaAs-Zielschichten gesucht.

Ein Verfahren zur Untersuchung der Materialqualität beim Wachstum auf GaAs-Substraten ist die Charakterisierung von AlGaInP/GaInP-Doppelheterostrukturen mit Photolumineszenz. Diese wurde bereits beim Einfahren der CRIUS-Anlage in Abschnitt 3.1.1.2 angewendet. In Abschnitt 3.2.2.5 ist eine Erklärung der Methodik gegeben. Die Anwendung dieser Methode lässt sich auf die Charakterisierung der Materialqualität der GaAs-Schichten auf den  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen übertragen. Die Versetzungen in der GaAs-Zielschicht setzen sich beim Wachstum der Doppelheterostruktur in die GaInP-Absorberschicht fort. Dort wirken sie als nichtstrahlende Rekombinationszentren für Elektron-Loch-Paare, die bei der Anregung mit dem Laser erzeugt wurden, und gehen somit der Photolumineszenzintensität verloren. Mit dieser Methode lässt sich also indirekt auf die Defektdichte in der GaAs-Zielschicht und damit auf die Qualität eines  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers schließen. Die AlGaInP/GaInP-Doppelstrukturen werden dabei sowohl auf den  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen als auch auf einem GaAs-Substrat als Referenz zur Vergleichbarkeit mit der angestrebten Materialqualität hergestellt. Die Methode ermöglicht so einen Vergleich der Qualität unterschiedlicher Puffer untereinander und in Bezug auf die maximal mögliche Materialqualität, die beim Wachstum auf einer optimalen GaAs-Oberfläche möglich ist.

Zur Evaluierung dieses Verfahrens wurden in ersten Testversuchen einige  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen mit einer AlGaInP/GaInP-Doppelheterostruktur überwachsen. In Abbildung 3.66 sind beispielhaft die in-situ Reflexionsverläufe während des Doppelheterostrukturwachstums gezeigt. Das Wachstum wurde auf einem GaAs-Referenzsubstrat und auf einer  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur abgeschlossen. Die Pufferstruktur ist der in Abbildung 3.64(a) aufgeführte Puffer #1 mit einer 100 nm dicken  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht auf einem  $2^\circ$  und  $6^\circ$  verkippten Si-Substrat. Während das Wachstum der Doppelheterostruktur auf dem GaAs-Substrat ohne Reflexionsverlust vonstattengeht, ist eine Degradation des Reflexionssignals beim Wachstum auf den Pufferstrukturen deutlich zu sehen. Speziell die Reflexionsdegradation auf dem  $2^\circ$  verkippten Si-Substrat ist stärker ausgeprägt als auf dem  $6^\circ$  verkippten Si-Substrat. Diese Reflexionsdegradation spiegelt sich in der PL-Intensität der Doppelheterostruktur wider. Im Gegensatz zum  $2^\circ$  verkippten Si-Substrat ist die PL-Intensität der Doppelheterostruktur auf dem  $6^\circ$  verkippten Si-Substrat um einen Faktor vier größer.

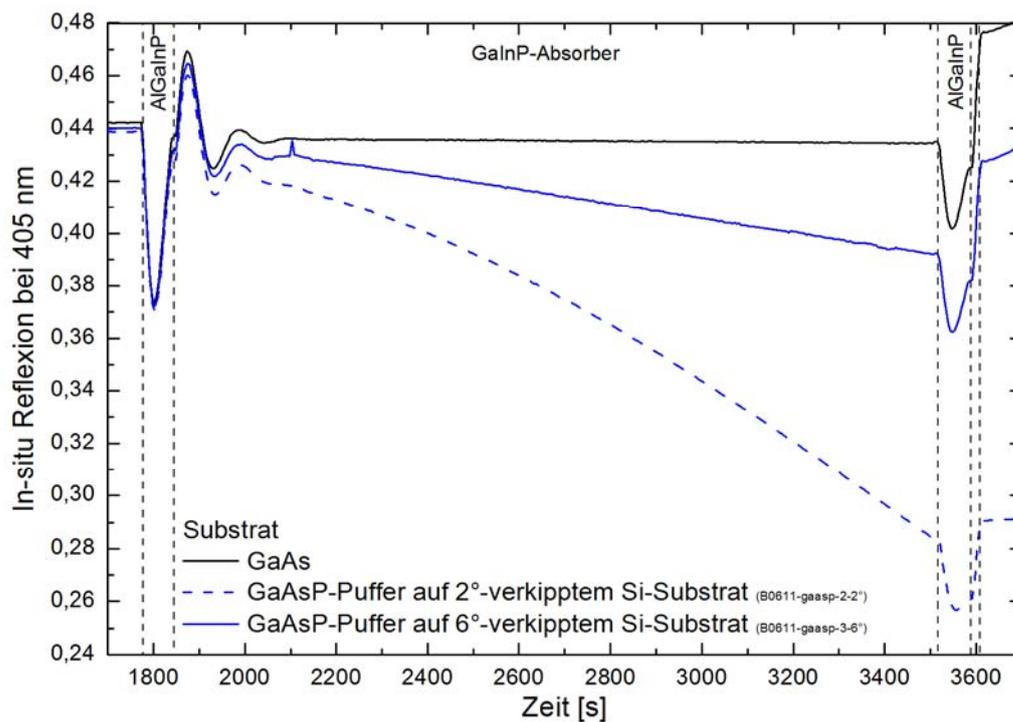


Abbildung 3.66: In-situ Reflexion während des Wachstums einer AlGaInP/GaInP-Doppelheterostruktur (B0630-gipdh) auf einem GaAs-Referenzsubstrat und einem  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer wie in Abbildung 3.64 abgebildet auf  $2^\circ$  und  $6^\circ$  verkipptem Si-Substrat (B0611-gaasp). Die Reflexionsdegradation der Reflexionssignale beim Wachstum auf den Si-Substraten mit  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffern im Gegensatz zum GaAs-Referenzsubstrat weist auf eine Degradation der Oberflächenmorphologie und der Materialqualität der Doppelheterostruktur hin.

Die PL-Intensitäten und -Wellenlängen der Doppelheterostrukturen auf einer Auswahl von  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen sind in Abbildung 3.67 aufgeführt. Die Parametervariation besteht – wie auch schon weiter oben bei der Relaxation der GaAs-Zielschicht – in der Änderung der Dicke der  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht. Verglichen werden die  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer mit keiner, 100 nm dicker und 200 nm dicker  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht bei einem In-Gehalt von 3.5 %. Zusätzlich sind die Pufferstrukturen auf  $2^\circ$  und  $6^\circ$  verkippten Si-Substraten hergestellt worden. Die PL-Wellenlänge bewegt sich bei allen Proben in einem Bereich um 660 nm und lässt damit auf eine vergleichbare Materialzusammensetzung schließen. Bei der Beurteilung der PL-Intensität sind bereits erste Trends zu erkennen. Beispielsweise ist die PL-Intensität der Doppelheterostrukturen auf den  $2^\circ$  verkippten Si-Substraten konsequent niedriger als auf den  $6^\circ$  verkippten Si-Substraten. Dies lässt sich mit der Reflexionsdegradation in den in-situ Reflexionsmessungen korrelieren. Eine eindeutige Abhängigkeit der PL-Intensität von der Dicke der Überschussschicht lässt sich nicht erkennen.

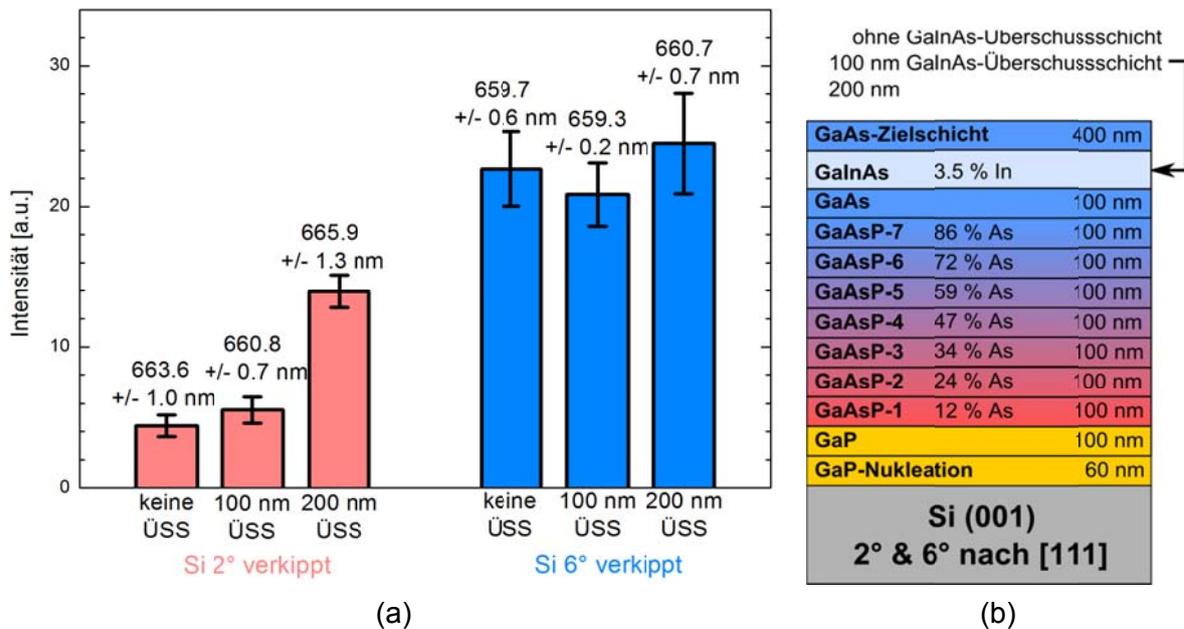


Abbildung 3.67: (a) PL-Intensitäten und Wellenlängen von AlGaInP/GaInP-Doppelheterostrukturen auf  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen auf Si. (b) Die  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen wurden auf 2° und 6° verkippten Si-Substraten gewachsen und unterscheiden sich in der Dicke ihrer  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschicht mit 3.5 % In-Gehalt. Die PL-Wellenlängen bewegen sich für alle Substrate in einem ähnlichen Bereich um 660 nm. Die PL-Intensitäten unterscheiden sich insbesondere beim Vergleich der Substratverkipfung. Sie ist für die Doppelheterostrukturen auf 2° verkippten Si-Substraten konsequent geringer als auf den 6° verkippten Si-Substraten.

Insgesamt erreichen die PL-Intensitäten der Doppelheterostrukturen auf den Pufferstrukturen bis zu 10 % der Referenzstruktur auf GaAs-Substrat und reflektieren damit die durch TEM-Aufnahmen abgeschätzte Defektdichte im Bereich von  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Das Verfahren wurde hier zunächst getestet. Zur fundierten Bewertung dieser Methode für solide Schlussfolgerungen auf die Materialqualität der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer wird die Auswertung weiterer PL-Messungen an Doppelheterostrukturen auf verschiedenen Puffern und die Korrelation mit zusätzlichen Messmethoden notwendig sein.

Eine weitere Methode, mit deren Hilfe die Qualität eines Puffers ermittelt werden kann, ist die zeitaufgelöste Photolumineszenzmessung. Dazu wird ähnlich zur AlGaInP/GaInP-Doppelheterostruktur eine GaInP/GaAs-Doppelheterostruktur auf dem  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer hergestellt. Der Absorber besteht bei dieser Struktur aus GaAs und ist von Barrierschichten aus GaInP begrenzt. Gemessen wird die Lebensdauer der so genannten Minoritätsladungsträger, die wiederum einen Rückschluss auf die Materialqualität und indirekt auf eine Versetzungsdichte zulässt. Die Minoritätsladungsträger werden im GaAs-Absorber durch die Anregung mit einem kurzen Laserpuls in einen energetisch höheren Zustand angehoben. Nach einer gewissen Zeit fallen sie in ihren Grundzustand zurück und senden bei diesem Rekombinationsvorgang ein Photon aus. Das PL-Signal ist die Summe der Photonen aller zu einem Zeitpunkt strahlend rekombinierenden Minoritätsladungsträger und nimmt exponentiell mit der Zeit

ab. Die Lebensdauer wird als der Zeitpunkt definiert, zu dem das PL-Signal auf  $1/e$  des Maximums direkt nach dem Laserpuls abgefallen ist. Sind im GaAs-Absorber Defekte vorhanden, wie beispielsweise Fadenversetzungen aus einem  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer, findet eine erhöhte Rekombination der Minoritätsladungsträger an diesen Defekten statt. Dadurch reduziert sich die gemessene Lebensdauer.

Auch mit dieser Messmethode wurden erste Versuche durchgeführt, um das Verfahren für die Beurteilung der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer zu testen. Die zeitaufgelösten PL-Messungen wurden hierzu an GaInP/GaAs-Doppelheterostrukturen am HZB durchgeführt. Eine solche Messung an einer GaInP/GaAs-Doppelheterostruktur auf einem  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer ist beispielhaft in Abbildung 3.68 gezeigt. Für die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im GaAs-Absorber ergeben sich 70 ps. Die Lebensdauer der gleichen Doppelheterostruktur auf einem GaAs-Referenzsubstrat wurde zu 6 ns, also etwa einen Faktor 100 größer gemessen. Dieses Ergebnis spiegelt ebenfalls die hohe Defektdichte der GaAs-Zielschichten wider, wie sie aus TEM-Messungen abgeschätzt wurde.

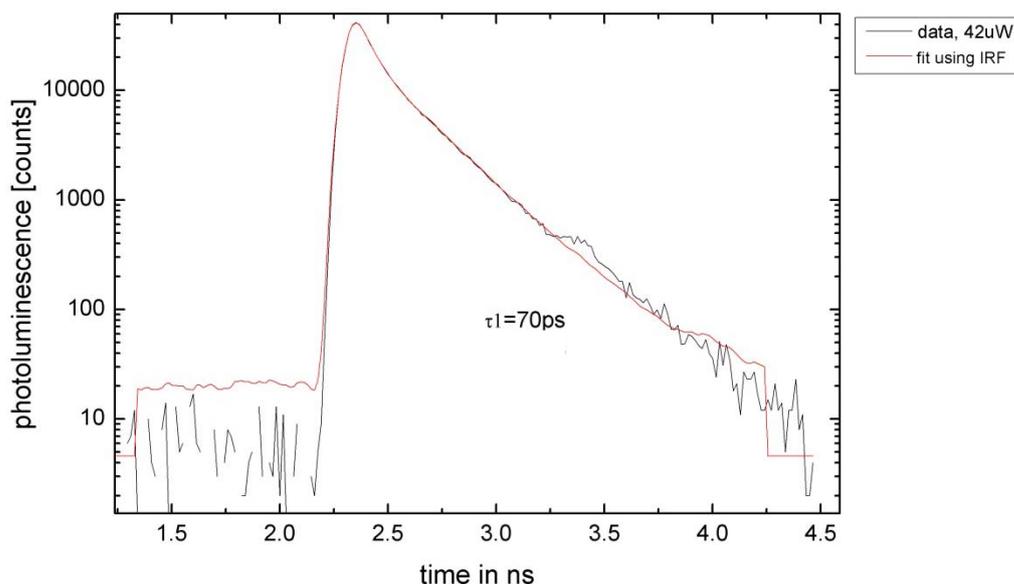


Abbildung 3.68: Zeitaufgelöste PL-Messung am HZB zur Bestimmung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer (Elektronen) in einer GaInP/GaAs-Doppelheterostruktur auf Si mit einer  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstruktur (B0620-gaas-dh-6c-6°). Für die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ergibt sich ein Wert von nur 70 ps und damit ca. ein Hundertstel der Lebensdauer der Referenzstruktur auf GaAs-Substrat mit 6 ns.

Die beiden vorgestellten Verfahren mit Photolumineszenz zur Untersuchung der Materialqualität der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer lassen nur indirekt Rückschlüsse auf die Versetzungsdichte an der GaAs-Oberfläche zu. Zielführender sind quantitative Analysemethoden wie das Defektätzen mit einer heißen Kaliumhydroxidlauge. Die Durchstoßversetzungen an der GaAs-Oberfläche werden dabei stärker geätzt als die umgebende Oberfläche, so dass Krater entstehen, die sich im Mikroskop auszählen lassen. Das Verfahren wurde bereits erfolgreich an GaAs-Substraten mit einer

Durchstoßversetzungsdichte im Bereich von  $10^3$  bis  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  am Fraunhofer ISE mit Ätzkraterdurchmessern um 10-20  $\mu\text{m}$  getestet. Für die Anwendung auf GaAs-Schichten eines  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers sind GaAs-Schichtdicken im Bereich von 5  $\mu\text{m}$  nötig und die Durchstoßversetzungsdichte darf höchstens  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  betragen, um die Ätzkrater noch voneinander trennen zu können. Dieses Verfahren lässt sich daher im Moment noch nicht auf die hergestellten  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen anwenden. Darüber hinaus gibt es die speziellen Messmethoden der Cathodolumineszenz (CL) und des Electron Beam Induced Current (EBIC), die in Zusammenhang mit der Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt werden, und einer orts aufgelösten PL-Messung mit einer Auflösung im Mikrometerbereich ( $\mu\text{-PL}$ ). Diese Messmethoden stehen am Fraunhofer ISE prinzipiell zur Verfügung, sind aber ebenso wie das Defektätzen erst im Bereich einer Durchstoßversetzungsdichte unterhalb  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  sinnvoll.

Insgesamt muss die Kristallqualität der GaAs-Schichten auf Si-Substrat für das Wachstum von dickeren III-V-Solarzellenstrukturen in zukünftigen Entwicklungen noch weiter verbessert werden. Hierzu ist insbesondere eine Optimierung der Pufferstruktur, die Untersuchung der Prozessbedingungen oder die Integration von speziellen Versetzungsblockerschichten notwendig. Gleichzeitig spielt die Evaluierung und Anwendung einer geeigneten Methode zur quantitativen Versetzungsdichtenbestimmung und damit zur Beurteilung der Qualität der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen eine wichtige Rolle.

#### **Pufferrelaxation bei „abgebrochenen“ $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen**

Zum Verständnis des  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstums wurden darüber hinaus systematische Untersuchungen an „abgebrochenen“ Pufferstrukturen durchgeführt. Es geht in erster Linie um das Verständnis der Entwicklung der Relaxation in den einzelnen Schichten eines Puffers in Abhängigkeit vom nachfolgenden Pufferwachstum. Das  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferwachstum wurde gezielt nach Erreichen einer bestimmten Pufferschicht und einer gewissen Dicke dieser Pufferschicht abgebrochen und mittels Röntgenbeugung (Abschnitt 3.2.2.2) untersucht. Aus den Reciprocal Space Maps wurde die Relaxation jeder einzelnen Pufferschicht ermittelt.

Die Relaxation  $R$  einer Schicht in Bezug auf das Substrat ist definiert als Quotient aus der Differenz von Schicht- zu Substratgitterkonstante im verspannten Zustand zum relaxierten Zustand. Dieser Zusammenhang ist in Formel (3.3) in Abbildung 3.69 für die Relaxation einer Pufferschicht in Bezug auf das Si-Substrat gegeben. Die Relaxation kann auch als das Verhältnis einer „Ist-Gitterkonstantendifferenz“ zu einer „Soll-Gitterkonstantendifferenz“ verstanden werden. Bei den verwendeten Gitterkonstanten von Schicht und Substrat handelt es sich um die Gitterkonstante senkrecht zur Wachstumsrichtung, auch als in-plane Gitterkonstante bezeichnet. Ist die Schicht vollkommen verspannt, so ist ihre in-plane Gitterkonstante identisch mit derjenigen des

Substrates und die Relaxation ist 0 %. Nimmt die Schicht dagegen ihre natürliche Gitterkonstante  $a_{\text{Schicht}}^{\text{relaxiert}}$  an, ist sie vollkommen relaxiert und die Relaxation beträgt 100 %.

Analog lässt sich eine Relaxation  $R^*$  definieren (Formel (3.4) in Abbildung 3.69), die sich nicht auf das Substrat, sondern auf die vorhergehende Schicht mit der Gitterkonstante  $a_{\text{Schicht}}^*$  bezieht. Zweck dieser Definition ist Folgender: Die oberste Schicht soll während des Pufferwachstums nicht relaxieren, weil dies die Ausbildung von Versetzungen bedeutet, die sich bis an die Wachstumsoberfläche fortsetzen können. Die darunterliegenden Schichten dagegen dürfen und sollen sogar während des Wachstums relaxieren. Durch diese Relaxation verändert sich die in-plane Gitterkonstante  $a_{\text{Schicht}}^*$  der zweitobersten Schicht. Die oberste Schicht darf sich dieser Veränderung durch elastische Verformung ihrer Einheitszelle anpassen, solange ihre in-plane Gitterkonstante mit der zweitobersten Schicht gleich bleibt, d.h.  $R^* = 0\%$  ist. Die Relaxation der obersten Schicht in Bezug auf das Substrat nimmt bei der Relaxation darunterliegender Schichten dagegen zu, was aber nicht die Versetzungsbildung in der obersten Schicht bedeutet. Ein Anstieg der Relaxation  $R^*$  kann also gewissermaßen als Indiz für die Versetzungsbildung in der obersten Pufferschicht gesehen werden.

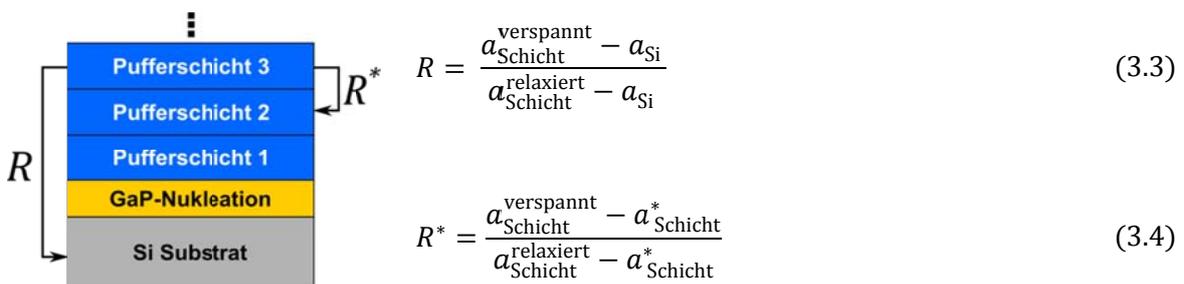


Abbildung 3.69: Schematischer Aufbau eines Abbruchpuffers auf Si-Substrat mit GaP-Nukleation. Die Relaxation der obersten Pufferschicht lässt sich in Bezug auf die Substratgitterkonstante  $R$  oder in Bezug auf die Gitterkonstante der vorhergehenden Pufferschicht  $R^*$  definieren.

Für das Wachstum einer GaP-Schicht auf Si-Substrat ist die mittlere Relaxation in Abhängigkeit von der gewachsenen GaP-Schichtdicke in Abbildung 3.70 aufgetragen. Die Gitterkonstantendifferenz zwischen GaP und Si beträgt 0.36 %. Die Relaxation erfolgt in aller Regel anisotrop und ist bei Verwendung der in-planen Gitterkonstanten entlang bzw. senkrecht zur Verkippungsrichtung unterschiedlich. Dies wird auf den Einfluss der Stufenkanten zurückgeführt, die bei der Verkippung der Substratoberfläche auftreten. Dieser biaxialen Spannungsrelaxation wird mit den Fehlerbalken Rechnung getragen. Die GaP-Schicht bleibt bis zu einer Dicke von 60 nm mit einer Relaxation unter 2.5 % praktisch vollständig verspannt. Im Bereich von 100 nm GaP-Schichtdicke beginnt die Relaxation anzusteigen, so dass von einer Versetzungsbildung im GaP auszugehen ist. Bei einer Schichtdicke von 200 nm hat das GaP durch die Ausbildung von Versetzungen deutlich zu relaxieren begonnen. Für das Wachstum einer ersten  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferschicht

auf der GaP-Nukleationsschicht sollte letztere eine Dicke von 100 nm noch nicht erreicht haben.

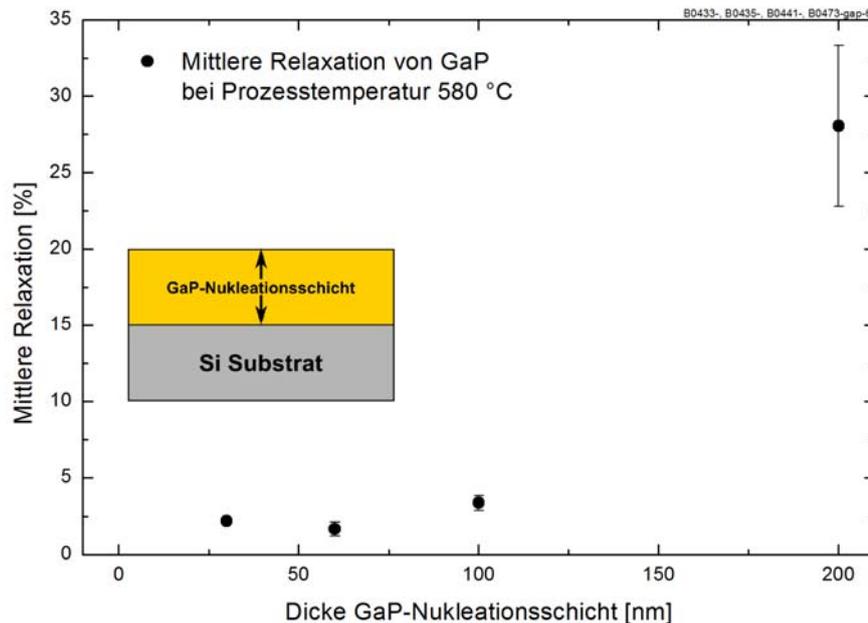


Abbildung 3.70: Mit Röntgenbeugung experimentell bestimmte Relaxation einer GaP-Nukleationsschicht auf Si-Substrat in Abhängigkeit von ihrer Schichtdicke. Die Fehlerbalken entsprechen der biaxialen Relaxation entlang und senkrecht zur Verkipprichtung. Die Relaxation der GaP-Schicht setzt ab etwa 100 nm GaP-Schichtdicke ein.

Zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens einer ersten  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferschicht mit 12 % As-Gehalt auf einer GaP/Si-Nukleationsschicht wurde die Dicke der GaP-Schicht auf 90 nm festgelegt. Parallel wurde das Relaxationsverhalten der gleichen  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Pufferschicht auf einem GaP-Referenzsubstrat untersucht. Die Gitterkonstantendifferenz zwischen der GaP- und der  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Schicht beträgt 0.47 %. In Abbildung 3.71 ist die Relaxation der unterschiedlichen Schichten in Abhängigkeit von der  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Pufferschichtdicke aufgetragen. Der linke Graph zeigt die Ergebnisse beim Wachstum auf Si-Substrat: die Relaxation von GaP in Bezug auf das Si-Substrat und von  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$  in Bezug auf die GaP-Nukleation. Der rechte Graph gibt die Relaxation der  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Pufferschicht in Bezug auf das GaP-Substrat wieder.

Die 90 nm GaP-Nukleationsschicht auf Si ist vor Beginn des  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Wachstums noch vollständig verspannt. Nach dem Wachstum von knapp 90 nm  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$  hat die  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Schicht noch nicht mit der Relaxation begonnen und zeigt eine Relaxation unter 5 %. Die GaP-Schicht dagegen ist mit 20 % bereits teilweise relaxiert, d.h. während die  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Schicht gewachsen wird, findet in der darunterliegenden GaP-Schicht ein Relaxationsprozess statt. Im weiteren Verlauf des Wachstums nehmen sowohl die Relaxation von GaP als auch diejenige von  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$  zu, was auf eine Versetzungsbildung in beiden Schichten hindeutet und damit unerwünscht ist. Die Dicke

der  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Schicht sollte daher mit dieser verwendeten Gitterkonstantendifferenz zu GaP sogar noch unterhalb von 90 nm gewählt werden.

Die Relaxation der  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Schicht auf dem GaP-Substrat verhält sich praktisch analog zur Relaxation auf der GaP-Nukleationsschicht. Bei einer Dicke von 90 nm ist die  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Schicht noch vollständig verspannt und relaxiert zusehens mit steigender Schichtdicke. Der Verlauf der  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Relaxation mit zunehmender Schichtdicke entwickelt sich dabei sehr ähnlich. Bei der Untersuchung dieses Materialsystems scheint demnach das Substratmaterial keine Rolle zu spielen, solange die GaP-Nukleation vor Beginn des  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Wachstums noch vollständig verspannt ist.

Die Relaxationsuntersuchungen an weiteren Abbruchpufferstrukturen mit mehr als einer  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferschicht werden derzeit noch fortgeführt. Sie sollen das Relaxationsverhalten der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer während ihres Wachstums verständlich machen und zur Auslegung der Struktur eines  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers mit Versetzungsdichten im Bereich unter  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  beitragen.

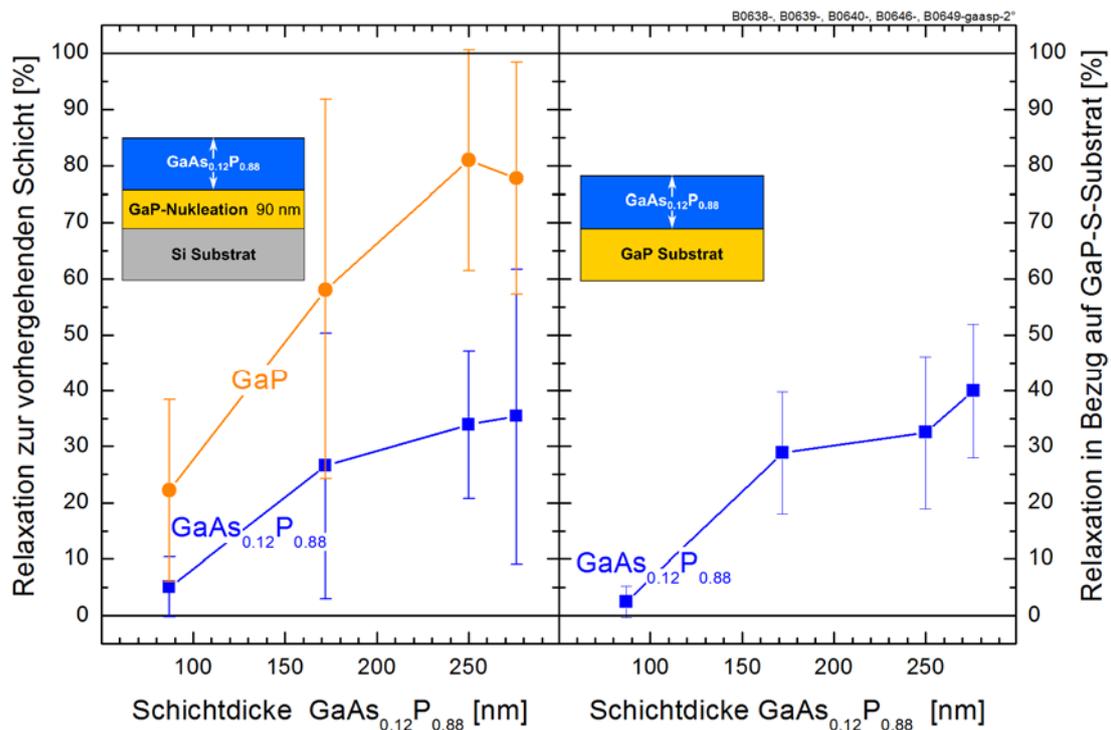


Abbildung 3.71: Schichtrelaxation zur jeweils vorhergehenden Schicht bzw. zum Substrat in Abhängigkeit von der Dicke einer  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Pufferschicht. Die Relaxation der obersten  $\text{Ga}_{0.12}\text{As}_{0.88}\text{P}$ -Schicht verhält sich dabei auf einer vollständig verspannten GaP-Nukleationsschicht praktisch gleich wie auf einem GaP-Substrat.

### Dotierung der $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer

Zum Abschluss wurde noch die n-Dotierung der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten überprüft, damit eine n-Dotierung in ausreichender Höhe für die Leitfähigkeit des Puffers in der

Solarzellenstruktur gewährleistet ist. Als Dotierstoff wird Si verwendet, das beim Wachstum in Form von 2 % SiH<sub>4</sub> verdünnt in H<sub>2</sub> dem Kristallwachstum beigemischt wird. Die Messung der Dotierung erfolgt mit Electrochemical Capacitance Voltage Profiling (ECV), das eine tiefenaufgelöste Bestimmung der Dotierung ermöglicht. Die ECV-Messung wurde an speziellen Abbruchpufferstrukturen mit jeweils ca. 200 nm dicken Pufferschichten durchgeführt. Das Pufferwachstum wurde nach jeweils zwei Pufferschichten abgebrochen, so dass vier Abbruchpufferstrukturen entstanden, die in der Schemazeichnung in Abbildung 3.72(a) mit 1 bis 4 durchnummeriert sind. Eine Messung der gesamten Pufferstruktur ist nicht möglich, da die Versetzungen in weiter unteren liegenden Pufferschichten das Messergebnis verfälschen können.

Die ECV-Messung ergibt das in Abbildung 3.72(b) gezeigte Dotierprofil. Die n-Dotierung des gesamten Puffers bewegt sich im Bereich von  $1-4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und ist damit ohne weiteres für die Integration in eine Solarzellenstruktur geeignet. Die Dotierhöhe nimmt von der GaAs-Schicht bis hin zur GaP-Schicht ab und steigt in der GaP-Schicht stark an. Dies ist auf die Nähe des Si-Substrates zurückzuführen. Si ist ein Dotierstoff für die n-Dotierung der III-V-Halbleiter und kann beim Wachstum der Pufferschicht in die GaP-Schicht eindiffundieren und dadurch zu der gemessenen Erhöhung der n-Dotierung führen.

Zusammenfassend zeigt das Wachstum von GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffern auf Si-Substrat mit antiphasenfreier GaP-Nukleation das höchste Potential unter den untersuchten metamorphen Puffern zur Integration von III-V-Solarzellen auf Si. Es wurden innerhalb von nur knapp einem Jahr Entwicklungszeit der GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffer bereits sehr gute Morphologien der GaAs-Oberflächen und Relaxationen der GaAs-Zielschichten von fast 100 % erreicht. Einzig die Versetzungsdichte in der GaAs-Zielschicht liegt noch im Bereich von  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  und muss in künftigen Entwicklungsprozessen noch weiter gesenkt werden. Ziel ist eine Versetzungsdichte von  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ , die für hocheffiziente III-V-Solarzellen vorausgesetzt wird. Entsprechende Voruntersuchungen zur Charakterisierung der Materialqualität auf den GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffern und zur Entwicklung quantitativer Analysen der Versetzungsdichten sind bereits durchgeführt worden. Außerdem wurde begonnen das GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Pufferwachstum systematisch durch das Wachstum spezieller Abbruchpuffer zu untersuchen. Damit soll ein besseres Verständnis des Relaxationsprozesses der Puffer im Verlauf ihres Wachstums gewonnen werden, um das Wachstum der GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffer gezielt beeinflussen und verbessern zu können.

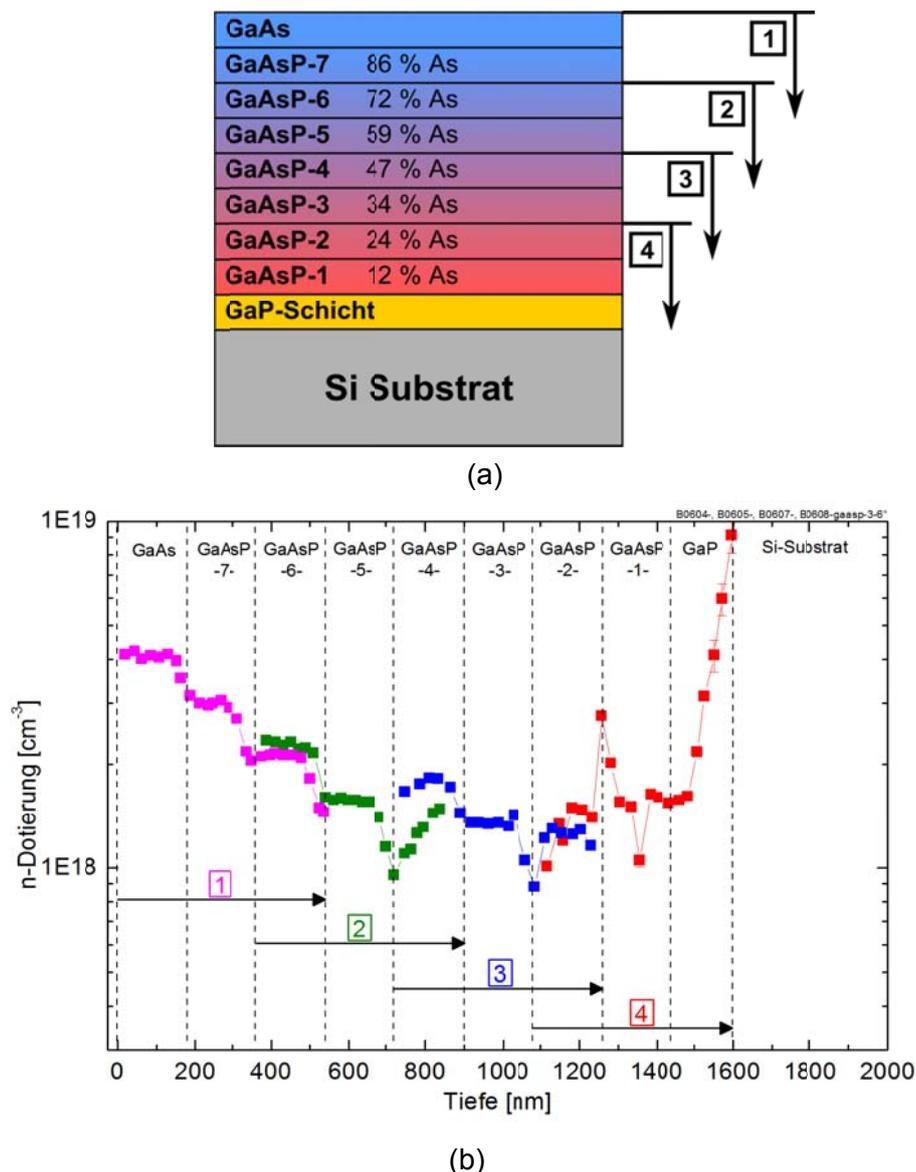


Abbildung 3.72: ECV-Messung an mit Si dotierten  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Abbruchpuffern. Das Wachstum wurde jeweils nach der zweiten, vierten und sechsten Pufferschicht sowie nach der GaAs-Schicht gestoppt und die Dotierung tiefenaufgelöst bestimmt. Die n-Dotierung des  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers liegt im Bereich von  $1\text{-}4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und nimmt von der GaAs-Schicht zur GaP-Nukleation ab. In der Nähe zum Si-Substrat steigt die n-Dotierung der GaP stark an, weil sie durch Diffusion der Si-Atome aus dem Substrat zusätzlich dotiert wird.

### 3.2.5 Dicke GaAs-Schichten auf ionenimplantierten Si-Substraten (AP 4.1, 4.3)

Eine der Problematiken beim Wachstum von dicken III-V Halbleiterschichten wie GaAs, GaP oder  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  auf Si-Substrat ist der unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizient der Materialien. In Abbildung 3.73(a) sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si, GaAs und GaP in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. GaAs hat beispielsweise mit  $\alpha_{\text{GaAs}} = 5.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  im Gegensatz zu Si mit  $\alpha_{\text{Si}} = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  einen mehr als doppelt so großen linearen thermischen

Ausdehnungskoeffizient bei Raumtemperatur. Das bedeutet, dass sich die GaAs-Schichten auf Si-Substrat nach ihrer Herstellung beim Abkühlvorgang von Prozessstemperatur (580 bis 640 °C) auf Raumtemperatur deutlich schneller zusammenziehen als das Si-Substrat. Beim Wachstum dicker GaAs-Schichten im Bereich einiger Mikrometer können so thermisch induzierte Spannungen das Aufreißen der GaAs-Schichten zur Folge haben (Abbildung 3.73(b)). Die Bildung von Rissen, welche in die aktiven Bereiche der Solarzelle reichen, ist unbedingt zu vermeiden.

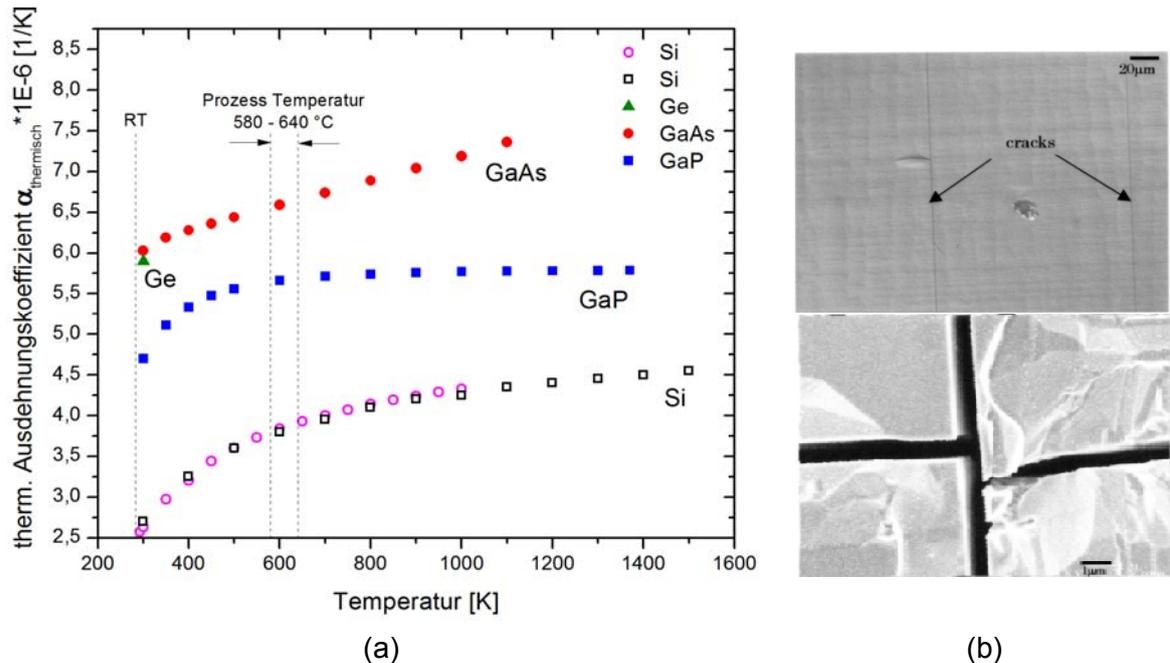


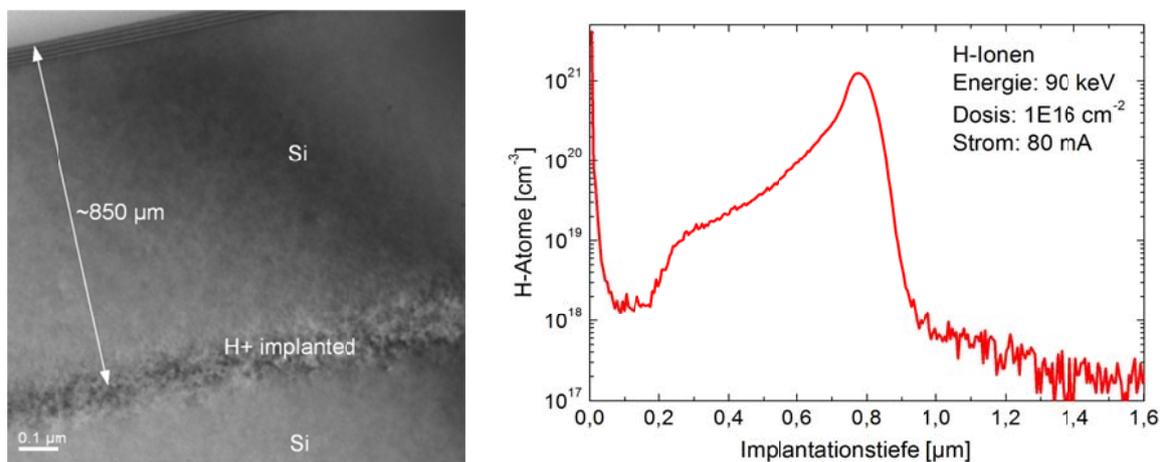
Abbildung 3.73: (a) Thermische Ausdehnungskoeffizienten von GaAs, GaP und Si in Abhängigkeit von der Temperatur. Quellen: Si: [63, 64], Ge: [65], GaP: [66], GaAs: [67] (b) Beim Wachstum dicker GaAs-Schichten auf Si-Substrat ist eine Rissbildung auf Grund thermisch induzierter Spannungen möglich (Bild aus [26]).

Im Rahmen dieses Projektes zur Herstellung von III-V-Solarzellen auf Si-Substrat war es ein Ziel das Wachstum auf "veränderten" Si-Substraten zu untersuchen und somit eine Rissbildung auf Grund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu verhindern. Bei diesen "veränderten" Si-Substraten werden hochenergetische Ionen unterhalb der Si-Oberfläche in einer Tiefe von 100 bis 1000 nm implantiert. Die Ionen verlieren im Si ihre Energie über Stöße mit den Atomrümpfen der Kristallatome und bilden im Wesentlichen atomare Störstellen aus. Es bildet sich eine defektreiche amorphe Schicht unterhalb der Si-Oberfläche. Die Implantationstiefe, das Implantationsprofil und die Defektdichte hängen dabei von der Energie, Masse und Dosis der verwendeten Ionen ab. Die durch den Abkühlvorgang von Prozess- zu Raumtemperatur thermisch induzierten Spannungen werden in dieser defektreichen Schicht aufgenommen und verhindern dadurch die Ausbildung von Rissen. Zu diesem Vorgehen der Spannungsrelaxation mit einer ionenimplantierten Zwischenschicht wurde vom Fraunhofer ISE eine Europäische Patentanmeldung eingereicht.

Für die Untersuchungen wurde die Implantation von Wasserstoffionen bei der Firma IBS in Frankreich mit unterschiedlichen Energien in das Si-Substrat vorgenommen. Eine Übersicht über die verwendeten Implantationsparameter und die erwartete Implantationstiefe ist in Tabelle 3.5 aufgeführt. Die Implantation der Wasserstoffionen führt zu einer defektreichen Schicht zwischen etwa 300 bis 800 nm unterhalb der Substratoberfläche. Die dabei entstandene amorphe Defektschicht konnte mit TEM sichtbar gemacht und mit Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) nachgewiesen werden (Abbildung 3.74). Für das Substrat #3 ergibt sich aus den Messungen in Übereinstimmung mit der Simulation eine Implantationstiefe von 750 bis 850 nm.

*Tabelle 3.5: Verwendete Parameter zur Implantation von  $H^+$ -Ionen in  $Si(001)6^\circ \rightarrow [111]$  bei IBS in Frankreich. Der Einfallswinkel beträgt  $0^\circ$ . Die Implantationstiefe wurde mittels einer Simulation mit SRIM (engl. Stopping and Range of Ions in Matter) ermittelt.*

Substrat	Energie [keV]	Dosis [Atome/cm <sup>2</sup> ]	Max. Strom [ $\mu$ A]	Tiefe lt. SRIM [nm]
#1	30	$1 \cdot 10^{16}$	80	300
#2	30	$5 \cdot 10^{16}$	80	300
#3	90	$1 \cdot 10^{16}$	80	800
#4	30	$1 \cdot 10^{16}$	80	300



*Abbildung 3.74: Die H-Ionenimplantation in Si mit 90 keV Ionenenergie (Substrat #3) resultiert laut TEM-Messung (links, Universität Kiel) und SIMS-Analyse (rechts) in einer amorphen Schicht in einer Tiefe von etwa 800-850 nm unterhalb der Si-Oberfläche.*

Leider hat sich herausgestellt, dass die Wasserstoffionen bei einem typischen GaP-Nukleationsprozess vollständig aus dem Substrat entweichen und die zuvor gebildete amorphe Defektschicht rekristallisiert. Die Rekristallisation wird durch die hohen Temperaturen über 1000 °C hervorgerufen, die während der GaP-Nukleation zur Si-Präparation notwendig sind. Die TEM-Querschnittsaufnahme in Abbildung 3.75 zeigt das

Substrat #4 nach dem GaP-Nukleationsprozess. Die Implantationstiefe betrug 300 nm unterhalb der Si-Oberfläche, die mit weiteren 400 nm Si und 1.5  $\mu\text{m}$  GaP überwachsen wurde. In einer Tiefe von etwa 700 nm unterhalb der Si-GaP-Grenzfläche ist keine Defektschicht mehr sichtbar. Es hat eine Rekristallisation der amorphen Schicht und eine Ausheilung der Defekte stattgefunden, so dass ein weitgehend defektfreier Si Kristall zurück bleibt, der die Spannungen beim Abkühlprozess nicht mehr ausgleichen kann.

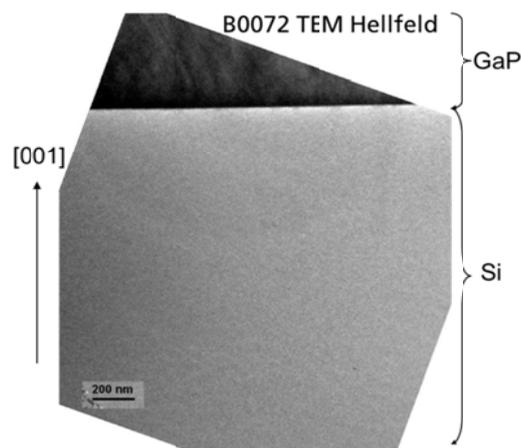


Abbildung 3.75: TEM Aufnahme (Uni Marburg) an einer GaP-Schicht auf dem H-implantierten Si-Substrat #4 (B0072-gap). Die amorphe Defektschicht sollte ca. 700 nm unterhalb der Si-GaP-Grenzfläche liegen (300 nm Implantationstiefe und 400 nm Si-Pufferwachstum). Die amorphe Schicht ist durch die hohen Temperaturen  $> 1000$  °C zur Präparation der Si Oberfläche rekristallisiert und die Defekte sind ausgeheilt.

Eine Alternative zur Implantation von Wasserstoffionen besteht darin schwerere Ionen wie  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  oder  $\text{Si}^+$  in das Substrat zu implantieren. He zeigt allerdings ein ähnliches Verhalten wie Wasserstoff und diffundiert bei Temperaturen oberhalb von 800 °C aus [68]. Bei einer  $\text{Si}^+$ -implantierten Schicht in Si ist von einer Rekristallisation oberhalb von 1000 °C auszugehen. Mit  $\text{Ar}^+$  implantiertes Si dagegen soll laut Cullis et al. [69] bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C nur teilweise ausheilen. Allerdings ist bei der Implantation von Si und Ar eine Beschädigung der Si-Oberfläche anzunehmen. Rechnungen mit SRIM zeigen nämlich, dass die schwereren Ionen nicht nur in der Tiefe des Si-Kristalls, sondern teilweise auch unmittelbar unterhalb der Oberfläche absorbiert werden (Abbildung 3.76). So kommt es zur Ausbildung von ungewünschten Defekten direkt an der Oberfläche des Si Kristalls und eine ausreichende Qualität der darauf abgeschiedenen Halbleiterschichten ist nicht mehr gewährleistet. Eine Implantation von  $\text{Si}^+$  oder  $\text{Ar}^+$  führt damit nicht zum gewünschten Erfolg.

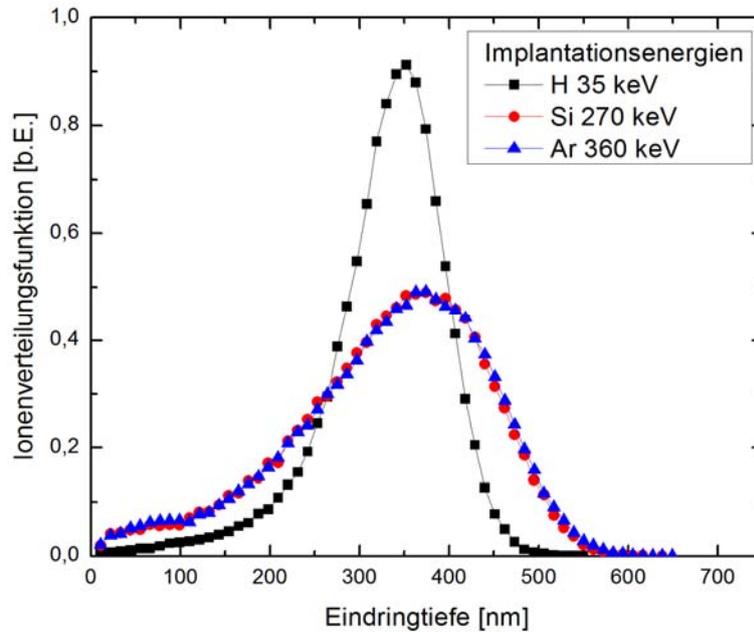


Abbildung 3.76: SRIM-Simulationen zeigen die Implantationstiefe von  $H^+$ -,  $Si^+$ - und  $Ar^+$ -Ionen in Si. Die Implantationsenergien wurden so gewählt, dass eine Implantationstiefe von 300 bis 400 nm erreicht wird. Im Gegensatz zu  $H^+$  findet bei der Verwendung von  $Si^+$  und  $Ar^+$  eine signifikante Implantation der Ionen in unmittelbarer Nähe der Si-Oberfläche statt. Dies führt zur Ausbildung von unerwünschten Defekten an der Si-Oberfläche und damit einer verminderten Materialqualität darauf hergestellter Halbleiterschichten.

Anstelle einer Implantation der Ionen vor Beginn des Kristallwachstums ist die Ionenimplantation nach dem Kristallwachstum einer dünnen, stark verspannten Schicht möglich. Beispielsweise könnte nach erfolgter GaP-Nukleation und vor Beginn des  $GaAs_xP_{1-x}$ -Pufferwachstums die amorphe Defektschicht durch die Implantation von Wasserstoffionen erfolgen. Die hohen Temperaturen, die zum Ausheilen der Defekte geführt haben, wurden bereits bei der Si-Präparation angewandt und für das Wachstum der  $GaAs_xP_{1-x}$ -Schichten werden nur noch Temperaturen unterhalb von 700 °C verwendet, bei denen ein Ausheilen der Defekte nicht zu erwarten ist [68]. So kann die amorphe Defektschicht wirkungsvoll zur Reduktion von Spannungen beim Abkühlen dicker III-V Halbleiterschichten auf Si eingesetzt werden. Gleichzeitig entstehen neue Herausforderungen, wie beispielsweise die Reinigung der GaP-Oberflächen nach der Ionenimplantation. Sie sind der Umgebungsluft ausgesetzt, oxidieren und müssen für die Wiederaufnahme des Epitaxieprozesses mit hoher Materialqualität einwandfrei gereinigt werden.

Diese Vorgehensweise einer intermediären Ionenimplantation wurde im Rahmen der Untersuchungen am Fraunhofer ISE bisher noch nicht geprüft, da die Herstellung von GaAs-Schichten mit Dicken von 5  $\mu\text{m}$  – welche für Einfach- bzw. Zweifachsolarzellen ausreichend ist – ohne ein Anzeichen von Rissbildung hergestellt werden konnten. Abbildung 3.77 zeigt den Vergleich einer GaAs-Schicht auf Si-Substrat aus der Literatur [17] mit einer 5  $\mu\text{m}$  dicken GaAs-Schicht auf Si-Substrat mit  $GaAs_xP_{1-x}$ -Puffer welche in

diesem Projekt hergestellt wurde. Die GaAs-Schicht auf  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer zeigt trotz Abwesenheit einer ionenimplantierten Schicht keine Rissbildung an der Oberfläche. Die Ionenimplantation scheint daher bei der Verwendung eines  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers zur Vermeidung von Rissbildung nicht nötig zu sein. Die Evaluierung von Prozessen der Ionenimplantation in Si zur Spannungsreduktion (Meilenstein 4.2.) wurde somit abgeschlossen.

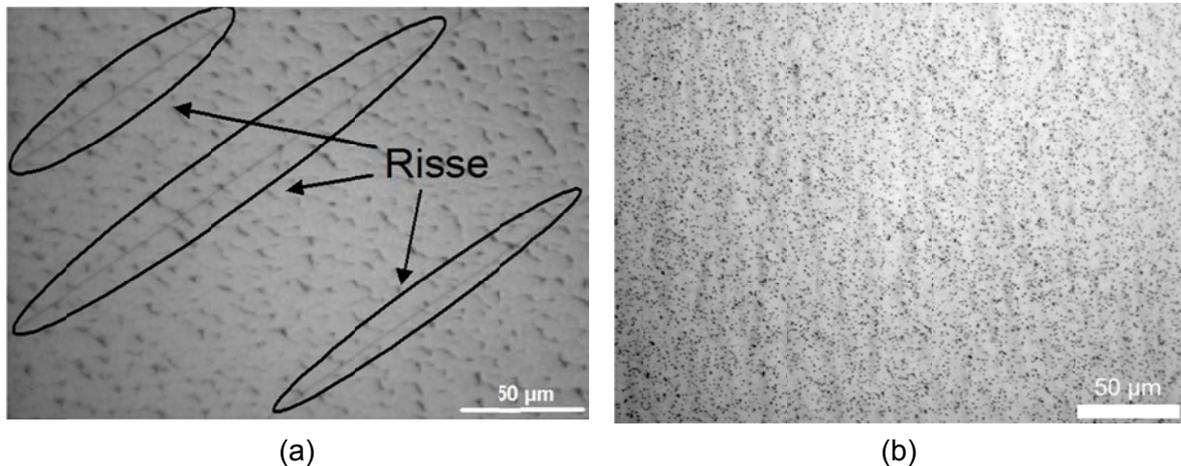


Abbildung 3.77: (a) Dicke GaAs-Schichten auf Si-Substrat können auf Grund thermisch induzierter Spannungen in der Ausbildung von Rissen resultieren (Bild aus [17]). (a) GaAs-Schichten mit Dicken von  $5\ \mu\text{m}$  wurden auf GaAsP-Puffern auf Si-Substrat ohne ionenimplantierter Schicht hergestellt und zeigen keine Rissbildung (B0621-gaas).

### 3.2.6 Metamorphe Solarzellen auf Si-Substrat (AP 2.3, 2.4)

Das übergeordnete Ziel des Projektes war die Herstellung von III-V Solarzellen auf Si-Substrat mit metamorphen Pufferstrukturen. Parallel zur Herstellung der Pufferstrukturen (Abschnitt 3.2.4) im CRIUS Reaktor fand eine Entwicklung der III-V Solarzellen im G4-Reaktor statt.

Das Wachstum der III-V-Solarzellenstrukturen wurde zur Optimierung zunächst auf GaAs-Substraten durchgeführt, um anschließend auf die metamorphen Pufferstrukturen auf Si-Substrat übertragen zu werden. Hierzu wurden eine GaAs-Einfachsolarzelle und eine GaInP/GaAs-Tandemsolarzelle auf p-dotiertem GaAs-Substrat entwickelt. Die Solarzellenstrukturen wurden nach der Epitaxie am Fraunhofer ISE unter Reinraumbedingungen weiter prozessiert. Die Technologie bestand dabei aus dem Aufbringen einer vorderseitigen Antireflexschicht und der Herstellung von Vorder- und Rückseitenkontakten für die elektrische Kontaktierung der Solarzelle. Zur Reduzierung der Reflexion wurde eine zweischichtige  $\text{Ti}_2\text{O}_5/\text{MgF}_2$ -Antireflexsschicht aufgedampft. Für die Kontaktierung der Vorder- und Rückseite der Solarzellen wurden für die Materialien n-GaAs bzw. p-GaAs die Pd/Ge- bzw. Pd/Zn-basierten Metallkontakte verwendet.

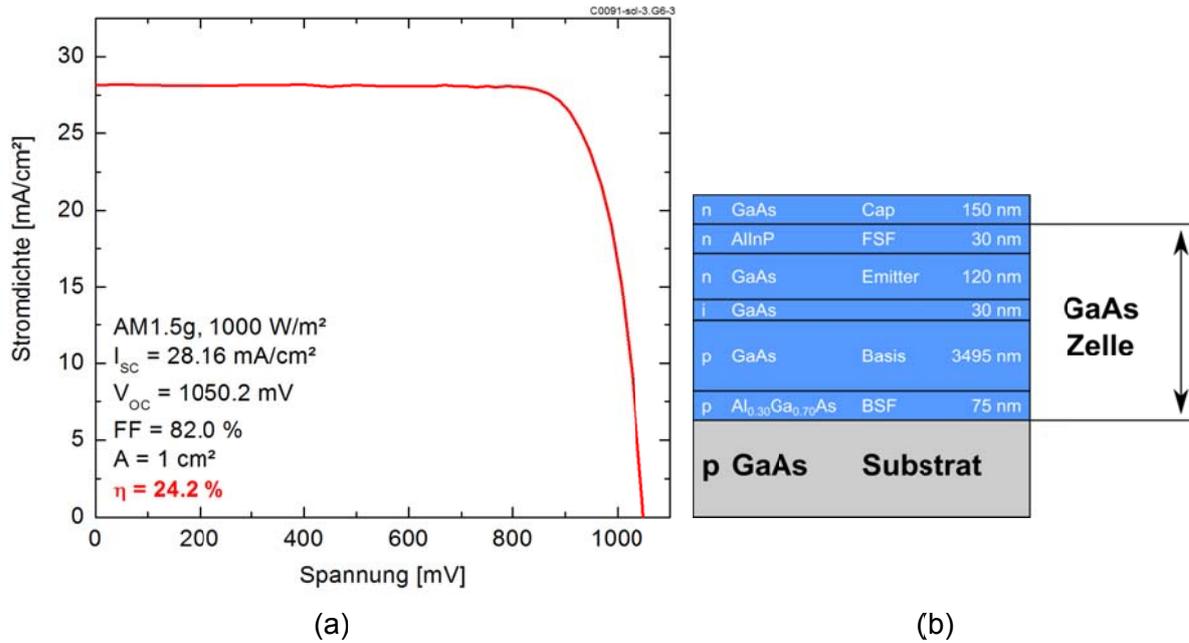


Abbildung 3.78: IV-Hellkennlinie (a) einer GaAs-Einfachsolarzelle auf p-GaAs-Substrat mit der in (b) abgebildeten Schichtstruktur, die im G4-Reaktor hergestellt wurde. Sie erreicht unter Verwendung eines AM1.5g Spektrums mit einfacher Sonnenkonzentration (1000 W/m<sup>2</sup>) einen Wirkungsgrad von 24.2 %.

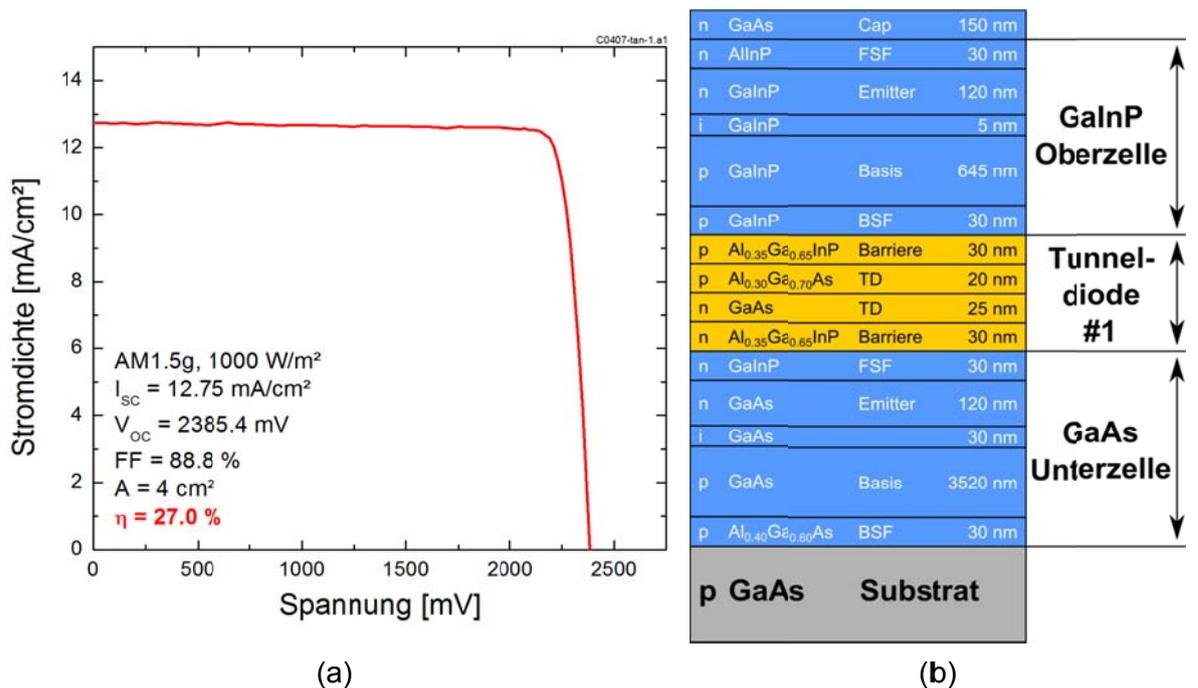


Abbildung 3.79: IV-Hellkennlinie (a) einer GaInP/GaAs-Tandemsolarzelle auf p-GaAs-Substrat mit der in (b) abgebildeten Schichtstruktur, die im G4-Reaktor hergestellt wurde. Sie erreicht unter Verwendung eines AM1.5g Spektrums mit einfacher Sonnenkonzentration (1000 W/m<sup>2</sup>) einen Wirkungsgrad von 27.0 %.

Die Charakterisierung der Solarzellen erfolgte bei einfacher Sonnenkonzentration unter dem AM1.5g Referenzspektrum bei 1000 W/m<sup>2</sup>. Die GaAs-Einfachsolarzellen erreichen dabei Wirkungsgrade von bis zu 24.2 % und die GaInP/GaAs-Tandemsolarzellen bis zu

27.0 %. Die dazugehörigen Strom-Spannungs-(IV)-Kennlinien sind in Abbildung 3.78 und Abbildung 3.79 inklusive der Schichtstrukturen der Solarzellen gezeigt.

Die III-V-Solarzellen haben eine Polarität „n-auf-p“, d.h. der pn-Übergang der Solarzelle besteht aus einem oben liegenden Emitter mit n-Dotierung und einer unten liegenden Basis mit p-Dotierung. Die III-V-Solarzellen werden somit zur Optimierung auf p-GaAs-Substraten mit p-dotierter Basis gewachsen.

Die Entwicklung der metamorphen Pufferstrukturen findet auf n-dotierten Si-Substraten statt. Die Verwendung eines n-Si-Substrates hat dabei einen prozesstechnischen Hintergrund. Si ist n-Dotierstoff für GaP und P aus GaP ist n-Dotierstoff für Si. Wächst man GaP auf Si, so diffundiert unweigerlich Si in die GaP-Schicht und P in das Si-Substrat. Die GaP-Schicht wird n-dotiert und das Si-Substrat bleibt n-dotiert. Würde man ein Si-Substrat mit p-Dotierung verwenden entsteht durch das GaP-Wachstum und die Diffusion von P in das p-Si-Substrat eine n-Dotierung des Si am Übergang von Si zu GaP. Dies ist ein ungewollter pn-Übergang in der Schichtstruktur, so dass die Verwendung eines n-Si-Substrates notwendig ist.

Bei der Herstellung der optimierten Solarzellen auf dem n-Si-Substrat muss zwischen Substrat und Solarzelle eine Tunnelodiode eingefügt werden. Ansonsten läge eine nichtleitende Diode zwischen n-dotiertem Substrat und p-dotierter Basis der GaAs-Solarzelle vor. Tunnelioden dienen wie bei der Tandemsolarzelle der elektrischen Verschaltung von mehreren Solarzellen. In Abbildung 3.80 ist der schematische Aufbau der gleichen Tandemsolarzelle aus Abbildung 3.79 gezeigt, die durch eine zweite Tunnelodiode mit dem n-GaAs-Substrat verbunden ist.

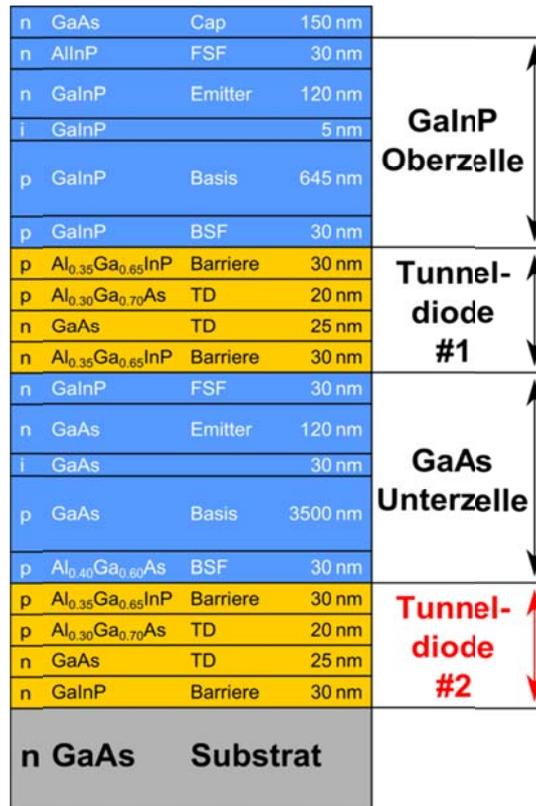


Abbildung 3.80: Schematische Schichtstruktur der GaInP/GaAs-Tandemsolarzelle mit „n-auf-p“-Polarität auf n-GaAs-Substrat. Die elektrische Verschaltung zwischen Solarzellenstruktur und Substrat findet mit einer zweiten Tunnelodiode statt. Diese Solarzellenstruktur lässt sich auf eine n-GaAs-Oberfläche nach metamorphem Pufferwachstum auf Si übertragen. Die gleiche Tunnelodiode wird analog zur Herstellung einer „n-auf-p“ GaAs-Einfachsolarzelle auf n-GaAs-Substrat verwendet

Zum Vergleich der Funktionalität der beiden Tandemsolarzellen mit und ohne zweite Tunnelodiode wird die Externe Quanteneffizienz der beiden Solarzellen in Abbildung 3.81 gezeigt. Die Externe Quanteneffizienz gibt in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes an, welcher Anteil der Photonen von der Solarzelle absorbiert und in Strom umgewandelt wird. Die GaAs-Unterzelle und GaInP-Oberzelle absorbieren dabei unterschiedliche Anteile des Spektrums. Für beide Solarzellenstrukturen ergibt sich ein praktisch identischer Verlauf ihrer externen Quanteneffizienz. Analog lässt sich die auf p-GaAs optimierte GaAs-Einfachsolarzelle mit der gleichen Tunnelodiode auf ein n-GaAs-Substrat übertragen. Insgesamt stehen optimierte GaAs-Einfachsolarzelle und GaInP/GaAs-Tandemsolarzellen bereit für das Wachstum auf einem metamorphen GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>/Si Puffer.

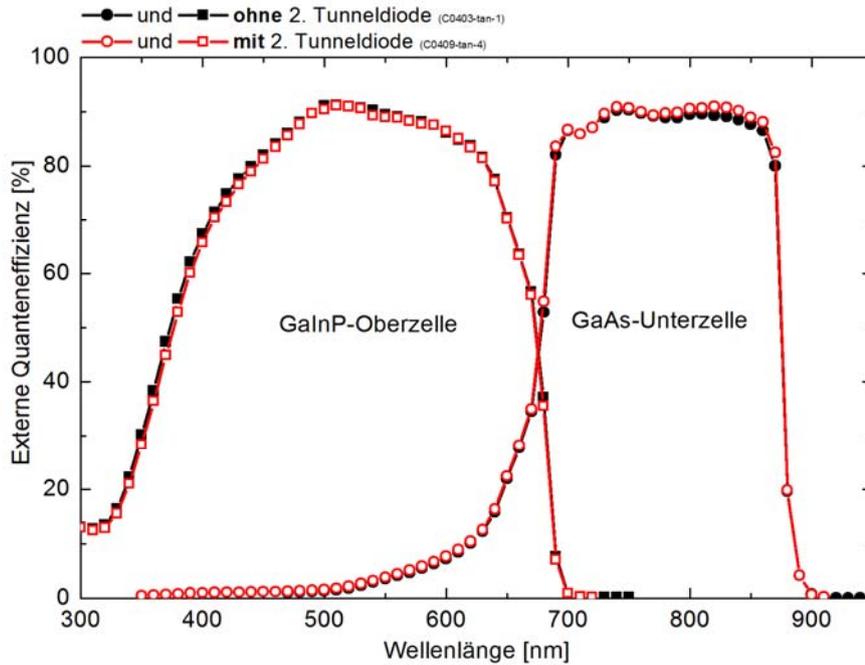


Abbildung 3.81: Externe Quanteneffizienz der GaInP/GaAs-Tandemsolarzellen mit „p-auf-n“-Polarität mit und ohne zweiter Tunnelodiode, die das n-GaAs-Substrat mit der GaAs-Teilzelle verschaltet (Abbildung 3.80). Der Verlauf der externen Quanteneffizienz ist praktisch identisch. Beide Solarzellen wurden im G4 Reaktor hergestellt.

Die verwendeten Si-Substrate sind mit Phosphor n-dotiert. Mittels ECV-Profilung wurde eine Dotierstoffkonzentration in Höhe von  $2\text{-}4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  gemessen. Die Substrate wurden mit der höchstmöglichen n-Dotierung vom Hersteller bezogen. Für einen guten Metallhalbleiterkontakt zwischen dem Substrat und dem Rückseitenkontakt ist eine Dotierstoffkonzentration mit Phosphor größer als  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  erforderlich. Dotierungsmessungen mit ECV-Profilung haben ergeben, dass die Dotierung im Bereich der Oberfläche des Si-Substrates sogar im Bereich unterhalb von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  liegt (Abbildung 3.82). Für eine ausreichend hohe Dotierstoffkonzentration auf der Substratrückseite wurde daher eine zusätzliche Diffusion mit Phosphor in einem Hochtemperaturprozess durch das Aufbringen eines Phosphorglases durchgeführt. Nach dem Diffusionsprozess erreicht die P-Dotierstoffkonzentration an der Oberfläche der Substratrückseite Werte über  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Durch den GaP-Nukleationsprozess auf Si bei Temperaturen oberhalb von  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  verteilt sich der Dotierstoff durch Diffusion im oberflächennahen Bereich von etwa  $500 \text{ nm}$  und die Dotierstoffkonzentration an der Oberfläche nimmt auf etwa  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ab. In den nachfolgenden Prozessen des Puffer- und des Solarzellenwachstums werden diese hohen Temperaturen nicht mehr erreicht. Durch den Diffusionsprozess wird die Dotierstoffkonzentration an der Substratrückseite demnach so weit erhöht, dass sie für einen guten ohmschen Metallhalbleiterkontakt geeignet ist. Für die rückseitige Kontaktierung wurde ein Ti/Pd/Ag-Metallkontakt entwickelt

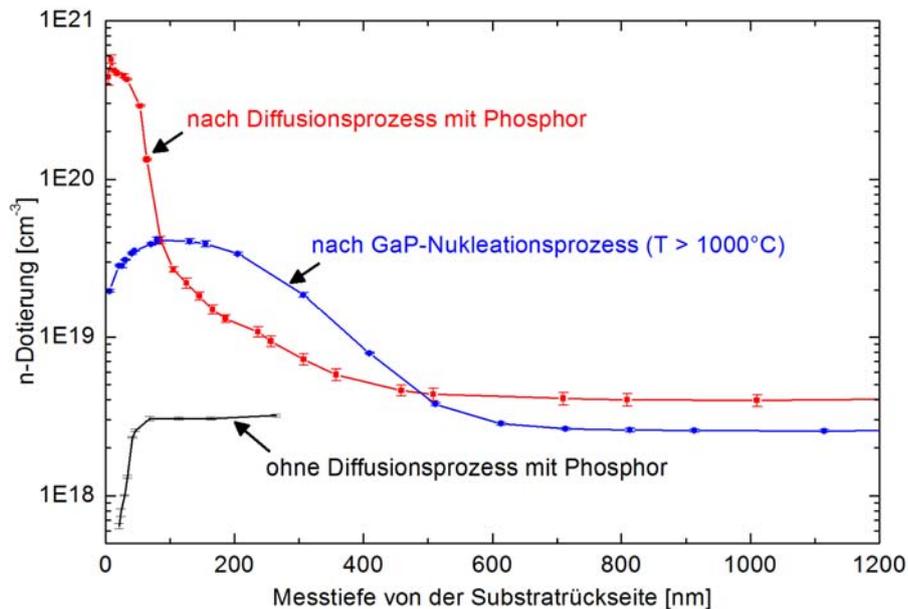
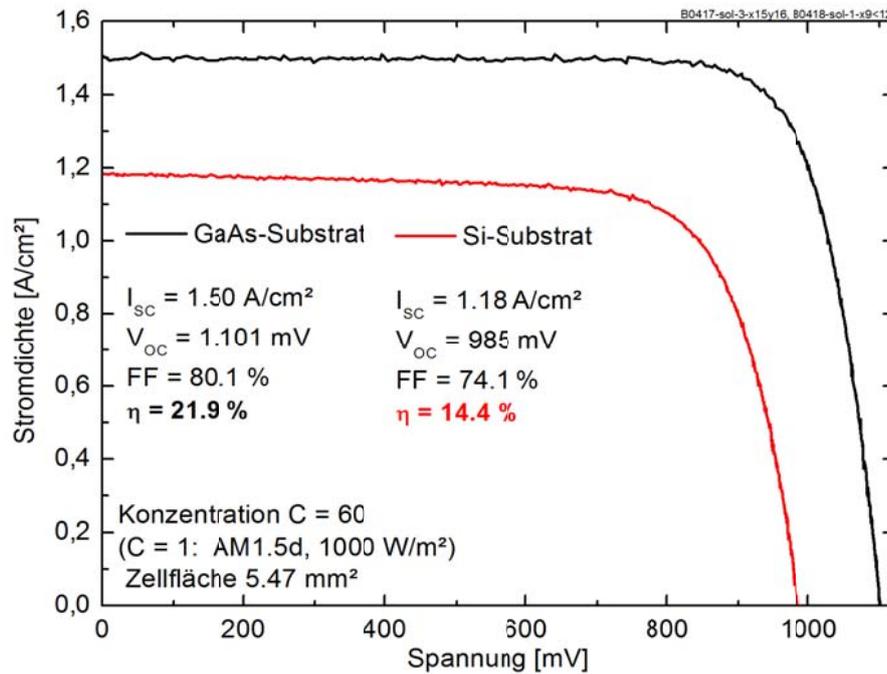


Abbildung 3.82: ECV-Messung der n-Dotierung eines verwendeten Si-Substrates von der Rückseite aus. Die Messung zeigt tiefenaufgelöst das Dotierprofil der Si-Substratrückseite (Oberfläche bei 0 nm). Ohne einen zusätzlichen Diffusionsprozess mit Phosphor liegt die n-Dotierung bei unter  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Für einen Metallhalbleiterkontakt zwischen Si-Substrat und dem Metallkontakt ist eine Dotierung größer als  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  empfohlen. Die Dotierstoffkonzentration an der Substratrückseite wurde mit einem Diffusionsprozess mit Phosphor auf über  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  erhöht, die nach dem GaP-Nukleationsprozess bei  $T > 1000^\circ \text{C}$  auf etwa  $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  reduziert wird. Alle drei Messungen zeigen gegen Ende der Messung eine Dotierstoffkonzentration des Substratmaterials von  $2\text{-}4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  die vom Substrathersteller mit  $1\text{-}5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  spezifiziert wurde.

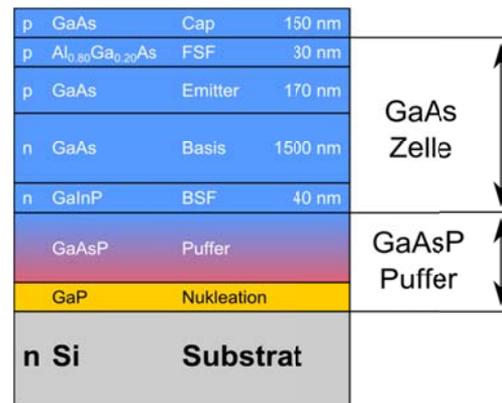
Für die Herstellung von Solarzellen auf metamorphen Pufferstrukturen kamen zuletzt nur  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen in Frage. In ersten Versuchen wurden hierzu einfache GaAs-Einfachsolarzellen mit „n-auf-p“-Polarität abgeschlossen, da die Entwicklung der weiter oben vorgestellten Tunneliode noch nicht vollständig abgeschlossen war. Es wurde eine GaAs-Einfachsolarzelle auf Si-Substrat mit metamorphem  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer hergestellt, die bei 60-facher Sonnenkonzentration einen Wirkungsgrad von 14.4 % erreichte. Die Referenzsolarzelle auf GaAs-Substrat zeigt bei dem gleichen Konzentrationsfaktor einen Wirkungsgrad von 21.9 %. Die IV-Kennlinien der beiden Solarzellen sind in Abbildung 3.83(a) gezeigt inklusive ihrer Schichtstrukturen. Ein Bild der Solarzelle ist in Abbildung 3.83(b) dargestellt. Der geringere Wirkungsgrad der Solarzelle auf Si-Substrat ist auf eine hohe Versetzungsdichte zurückzuführen. Diese hohe Defektdichte im Bereich von  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  ist bereits in der GaAs-Zielschicht des  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffers erkennbar gewesen (Abschnitt 3.2.4.4) und liegt damit höher als die geforderten  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ , die für die hocheffizienten III-V-Solarzellen nötig sind.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 3.83: IV-Hellkennlinien (a) einer „n-auf-p“-GaAs-Einfachsolarzelle auf GaAs-Referenzsubstrat (b) und Si-Substrat (c) mit  $GaAs_xP_{1-x}$ -Pufferstruktur. Sie wurden beide im gleichen Prozess im CRIUS-Reaktor hergestellt.

Gegen Projektende wurden schließlich auf  $GaAs_xP_{1-x}$ -Pufferstrukturen die optimierte GaAs-Einfachsolarzelle und GaInP/GaAs-Tandemsolarzelle inklusive Tunneliode im G4-Reaktor abgeschlossen. Die Solarzellen wurden bei der Anfertigung des Projektberichtes noch mit der Antireflexschicht und den Metallkontakten prozessiert und konnten daher auch noch nicht charakterisiert werden. Die in-situ Reflexionsmessung des Wachstums einer solchen GaInP/GaAs-Tandemsolarzelle ist in Abbildung 3.84 gezeigt. Die Tandemsolarzelle wurde sowohl auf GaAs-Referenzsubstrat, als auch auf Si- und GaP-Substrat mit  $GaAs_xP_{1-x}$ -Puffer gewachsen. Leider führt die hohe Versetzungsdichte in der GaAs-Schicht der Pufferstruktur noch zu einer Aufrauung und damit einer Degradation des Reflexionssignals beim Solarzellenwachstum. Der Reduzierung der Versetzungsdichte kommt eine hohe Bedeutung bei der Weiterentwicklung der III-V-

Solarzellen auf Si-Substrat zu. Der Fokus zukünftiger Untersuchungen muss sich daher klar auf eine Reduzierung der Versetzungsdichten in der GaAs-Schicht der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer richten.

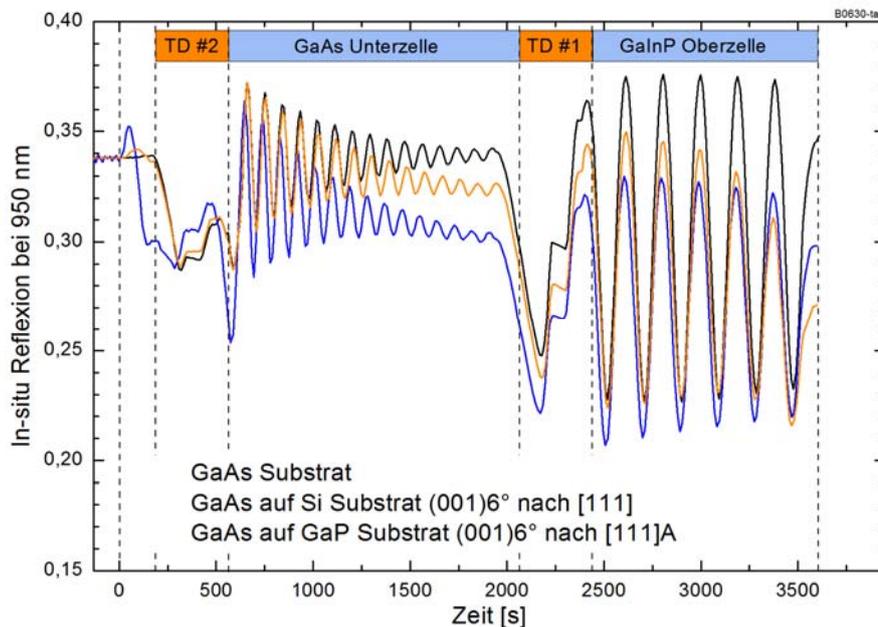


Abbildung 3.84: In-situ Reflexionsmessung während dem Wachstum einer GaInP/GaAs-Tandemsolarzelle auf GaAs-Referenzsubstrat sowie Si- und GaP-Substrat mit gleichem  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer. Im Gegensatz zum Reflexionsniveau beim Wachstum auf dem GaAs-Substrat fallen die Reflexionssignale beim Wachstum auf Si- und GaP-Substrat ab. Dieser Abfall deutet auf eine Oberflächendegradation hin und lässt auf eine Reduzierung der Materialqualität schließen.

### 3.2.7 Zusammenfassung und Ausblick

In den Arbeitspaketen 2.2 bis 2.4 wurde die Herstellung von III-V-Solarzellen auf Si-Substrat mittels Kristallwachstum untersucht. Der Übergang der Gitterkonstante vom Si-Substrat zu Ge bzw. GaAs wurde mit vier unterschiedlichen Pufferkonzepten in Angriff genommen:  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -, direkter Ge-,  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ - und  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer.

Beim Wachstum der  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Pufferstrukturen ergaben sich grundsätzliche Limitierungen durch die derzeitige Anlagenkonfiguration des CRIUS Reaktors in Verbindung mit den verwendeten Precursoren. Si- und Ge-Precursoren zerlegen in stark unterschiedlichen Temperaturbereichen, was eine vollständige Abdeckung der Materialzusammensetzung des  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Puffers über den gesamten Bereich von Si ( $x=0$ ) bis Ge ( $x=1$ ) verhindert. Zur Umsetzung des  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Puffers wäre die Verwendung eines bei niedrigen Temperaturen zerlegenden Si-Precursors wie Disilan nötig sowie ein aufwändiger Umbau des Reaktors und der Infrastruktur. Aus diesem Grund wurde bereits in einem sehr frühen Stadium des Projektes das Augenmerk auf die anderen Pufferkonzepte gelegt.

Beim Wachstum von III-V-Solarzellen auf direkt gewachsenen Ge-Schichten auf Si-Substrat ergaben sich hohe Versetzungsdichten weit oberhalb von  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ , welche die Materialqualität der Solarzelle stark degradierten. Eine der Ursachen lag in einem dreidimensionalen Wachstum der initialen Ge-Nukleationsschicht auf Si bei  $420 \text{ °C}$  in  $\text{H}_2$ -Prozessgas. Die RMS-Oberflächenrauigkeit einer wenige Nanometer dicken Ge-Schicht betrug  $3 \text{ nm}$ . Eine Verringerung der Temperatur für den Übergang zu einem zweidimensionalen Wachstumsmodus war mit diesen Prozessbedingungen nicht möglich. Die Senkung der Nukleationstemperatur auf minimal  $330 \text{ °C}$  wurde mit einem  $\text{N}_2$ -Annealing der Si-Oberfläche vor dem Ge-Wachstum und der Verwendung von  $\text{N}_2$  als Trägergas möglich gemacht. Das dreidimensionale Wachstum wurde dadurch erheblich vermindert und die RMS-Oberflächenrauigkeit mit  $0.5 \text{ nm}$  auf ein Sechstel reduziert. Trotzdem ist noch geringfügiges dreidimensionales Wachstum zu erkennen. Eine noch weitere Reduzierung der Nukleationstemperatur ist denkbar durch die Verwendung von höheren Reaktordrücken, geringeren Flussgeschwindigkeiten der Prozessgase oder die Verwendung des Precursors IBGe. Diese Ansätze sind bis dato noch nicht ausgeführt worden und sollten in künftigen Wachstumsprozessen mit weiteren grundlegenden Untersuchungen der Ge-Nukleation auf Si-Oberflächen begleitet werden, wie sie am HZB in aller Genauigkeit durchgeführt werden können. Insgesamt bleibt das Konzept des Ge-Puffers auf Si-Substrat weiterhin interessant für die Integration von III-V Solarzellen auf Si, da es die Herstellung eines Ge-Puffers mit sehr geringer Pufferschichtdicke  $< 500 \text{ nm}$  und das bekannte Wachstum von GaAs auf einer Ge-Oberfläche ermöglicht.

Für das Wachstum der  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ - und  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer auf Si-Substrat war die Entwicklung einer GaP-Nukleationsschicht auf dem Si-Substrat erforderlich. In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern von Universität Marburg und HZB fanden ein Transfer und eine Optimierung der Nukleationsbedingungen statt. Nach einer umfangreichen Untersuchung der Nukleationsparameter konnte ein Nukleationsprozess zur Herstellung antiphasenfreier und reproduzierbarer GaP-Schichten auf Si-Substraten mit  $2^\circ$  und  $6^\circ$  Verkipfung im CRIUS-Reaktor etabliert werden. Diese Schichten dienten als Wachstumsgrundlage für die  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ - und  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen.

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  hat sich im Verlauf der Untersuchungen als schwieriges Puffermaterialsystem erwiesen. Das Material tendierte unabhängig von den verwendeten Wachstumsbedingungen dazu neben den gewünschten Fehlanpassungsversetzungen auch durchstoßende Versetzungen zu bilden. Diese Fadenversetzungen resultieren in einer Reduzierung der Materialqualität und in einer starken Aufrauung der Oberfläche schon während des Pufferwachstums. Ein Wachstum von III-V Solarzellen auf dieser Grundlage ist leider nicht erfolgsversprechend, da die Materialqualität für die III-V Halbleiter nicht ausreicht. Es stellt sich damit heraus, dass das  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ -Materialsystem

mit den in dieser Arbeit untersuchten Bedingungen für das Wachstum eines metamorphen Puffers nicht geeignet ist.

Der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer für den Gitterkonstantenübergang von Si zu GaAs war das erfolgreichste untersuchte Pufferkonzept. Dieses Konzept eines metamorphen Puffers wurde als letzte der Pufferstrukturen untersucht. Grund war die Befürchtung einer Kontamination des Reaktors durch Arsen. Diese hätte eine antiphasenfreie GaP-Nukleation auf Si erheblich verkompliziert und eine aufwändige Reinigung des Reaktors zur Folge gehabt. Die ersten  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer konnten daher erst im Dezember 2010 hergestellt werden. In der darauffolgenden Entwicklungszeit von weniger als einem Jahr konnten bereits erhebliche Fortschritte im Wachstum der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer und in ihrem Verständnis erzielt werden. Auf den antiphasenfreien GaP-Nukleationsschichten sind eine Vielzahl gestufter  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferstrukturen mit einer weiten Parametervariation hergestellt worden. Es wurde eine gute Oberflächenmorphologie von GaAs auf Si-Substrat erreicht mit RMS-Rauigkeiten unterhalb von 4 nm, die sich für nachfolgendes III-V-Solarzellenwachstum eignen. Durch die Anwendung von  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Überschussschichten konnte die Relaxation der GaAs-Zielschicht auf über 99 % und damit die angestrebte vollständige Relaxation nahezu erreicht werden. TEM-Querschnittsaufnahmen der Pufferstrukturen zeigen die überwiegende Begrenzung der durch die Gitterkonstantendifferenz hervorgerufenen Versetzungen auf der Pufferstruktur. Dennoch treten Fadensetzungen auf, die bis zur GaAs-Oberfläche durchstoßen und eine Versetzungsdichte im Bereich von  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  generiert. Diese ist damit noch zwei Größenordnungen von der für hocheffiziente III-V-Solarzellen geforderten Dichte von maximal  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  entfernt. Zur weiteren Optimierung der  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Puffer durch eine Reduzierung der Versetzungsdichte sind einfache Methoden zur Bestimmung der Versetzungsdichte bzw. Materialqualität der GaAs-Zielschicht erforderlich. TEM ist ein sehr aufwändiges und teures Verfahren, das bei der Untersuchung einer Vielzahl von Proben nicht praktikabel ist. Es wurde damit begonnen eine Reihe von Methoden zu untersuchen, mit denen sich die Versetzungsdichte bzw. die Materialqualität der Pufferstrukturen ermitteln lässt. Hierunter fallen stationäre und zeitaufgelöste PL-Messungen speziellen Doppelheterostrukturen, Defektätzen an dicken GaAs-Schichten, CL- bzw. EBIC-Messungen in einem Rasterelektronenmikroskop oder die Anwendung orts aufgelöster  $\mu$ -PL. Diese Methoden müssen im Laufe weiterer Untersuchungen evaluiert und verfeinert werden. Parallel zur Bestimmung der Versetzungsdichte ist damit begonnen worden „abgebrochene“ Pufferstrukturen herzustellen, um das Relaxationsverhalten der einzelnen Pufferschichten während des Pufferwachstums zu durchleuchten. Diese Untersuchungen dauern derzeit noch an und sollen ein besseres Verständnis zur gezielten Beeinflussung des Pufferwachstums liefern. Gegenstand künftiger  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Pufferentwicklungen sollte außerdem die Integration von Stickstoffhaltigen  $\text{GaAsN}$  und  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}\text{N}$ -Schichten zum Blocken von Versetzungen sein.

Durch den Einbau von Stickstoffatomen erhöht sich die Kristallhärte. Diese Schichten verhindern die Ausbreitung der Versetzungen und können zur Reduzierung der Versetzungsdichten angewendet werden.

Zur Vermeidung der Rissbildung aufgrund thermisch induzierter Spannungen wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si und den III-V-Halbleitern wurden ionenimplantierte Si-Substrate untersucht. Es wurden Wasserstoffionen 300 bis 800 nm unterhalb der Si-Oberfläche implantiert, die eine amorphe Schicht erzeugten. Diese defektreiche Schicht wiederum sollte die Spannungen beim Abkühlvorgang von Prozess- zu Raumtemperatur aufnehmen und eine Rissbildung verhindern. Der implantierte Wasserstoff diffundiert jedoch bei den hohen Prozesstemperaturen über 1000 °C aus und es fand eine Ausheilung der Defekte statt. Alternative schwere Ionen erweisen sich wegen einer möglichen Schädigung der Si-Oberfläche als ungeeignet. Allerdings konnten GaAs-Schichten mit Dicken von 5 µm – welche für Einfach- und Mehrfachsolarzellen ausreichend ist – trotz fehlender Ionenimplantation bisher ohne ein Anzeichen von Rissbildung hergestellt werden.

Für das Wachstum metamorpher Solarzellen auf den GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Pufferstrukturen wurden auf dem G4-Reaktor optimierte III-V-Solarzellenstrukturen eingefahren. GaAs-Einfachsolarzellen und GaInP/GaAs-Tandemsolarzellen auf p-GaAs-Substrat erreichten Wirkungsgrade von 24.2 % bzw. 27.0 % bei einfacher Sonnenkonzentration unter dem AM1.5g Referenzspektrum. Zusätzlich wurde erfolgreich eine Tunnelodiode entwickelt, die zur Abscheidung dieser Solarzellenstrukturen auf dem n-Si-Substrat mit einer n-GaAs-Oberfläche notwendig ist. Sowohl GaAs- als auch GaInP/GaAs-Solarzelle wurden auf Si-Substraten mit GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffer abgeschieden. In beiden Fällen ist eine klare Degradation der Oberflächenmorphologie erkennbar, die auf eine noch zu hohe Versetzungsdichte in den GaAs-Schichten auf Si zurückzuführen ist. Die Prozessierung und Charakterisierung der Solarzellen konnte bis zur Fertigstellung dieses Berichtes leider nicht mehr abgeschlossen werden. Im Verlauf der GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Pufferentwicklung wurde aber schon eine nicht optimierte GaAs-Einfachsolarzelle auf einem GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffer im CRIUS Reaktor hergestellt. Diese Solarzelle zeigte bei 60-facher Sonnenkonzentration mit AM1.5d Spektrum bereits einen Wirkungsgrad von 14.4 %. Die Referenzsolarzelle auf GaAs-Substrat erreicht einen Wirkungsgrad von 21.9 % bei gleichen Bedingungen. Der reduzierte Wirkungsgrad auf Si-Substrat ist in der Versetzungsdichte der GaAs-Schicht auf Si begründet. Diese ist mit 10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup> noch zu hoch und sollte höchstens 10<sup>6</sup> cm<sup>-2</sup> betragen. Ein Schlüssel zu höheren Wirkungsgraden ist die Senkung der Versetzungsdichte in den GaAs-Schichten auf Si und damit eine Optimierung der GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffer, die zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht ausgeschöpft ist.

## 3.3 III-V Mehrfachsolarzellen auf Si mittels Wafer-Bonden (AP 4.2)

### 3.3.1 Einleitung und Motivation

Im Fokus der Arbeitspunkte 4.1 bis 4.3 stand die Entwicklung von III-V-Si-Mehrfachsolarzellen auf Si-Substrat mittels Wafer-Bonden. Dabei wurde speziell die Realisierung einer GaInP/GaAs-Tandemsolarzelle auf Si-Substrat angestrebt.

Abbildung 3.85 zeigt eine thermodynamische Berechnung der optimalen Bandlückenenergien für eine Dreifachsolarzelle mit einer Si-Unterzelle. Eine Halbleiterkombination mit den Bandlückenenergien von 1.96 eV / 1.48 eV / 1.12 eV erreicht einen maximalen thermodynamischen Wirkungsgrad von 55.6 % bei 500-facher Sonnenkonzentration. Diese Kombination kann beinahe mit einer Materialkombination aus  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  ( $E_g = 1.9 \text{ eV}$ ), GaAs ( $E_g = 1.4 \text{ eV}$ ) und Si erreicht werden. Herausforderung bei der Herstellung solch hocheffizienter Zellen sind die unterschiedlichen Gitterkonstanten ( $d_{\text{Si}}=0.543 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{GaAs}}=0.565 \text{ nm}$  [65]) und thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha_{\text{Si}}=2.6 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_{\text{GaAs}}=5.73 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$  [65]) von Silicium und den verwendeten III-V-Halbleitern.

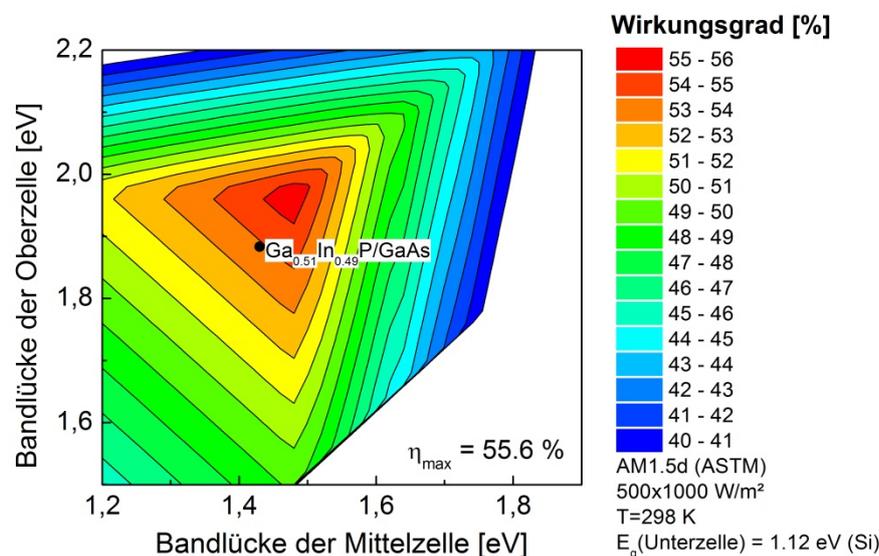


Abbildung 3.85: Thermodynamische Simulation der optimalen Bandlücken für eine monolithische Dreifachsolarzelle mit einer Si-Unterzelle bei 500-facher Sonnenkonzentration (AM1.5d) mit maximalem Wirkungsgrad von  $\eta_{\text{max}}=55.6\%$

Diese Schwierigkeiten können vermieden werden, indem die  $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}$ -Solarzelle gitterangepasst auf GaAs Substrat abgeschieden wird und durch den Prozess des Wafer-Bondens bei Raumtemperatur mit der Siliciumzelle verbunden wird. Unter Wafer-Bonden versteht man das Verbinden von Wafern aus unterschiedlichen oder

gleichen Materialien ohne Klebstoff. Dieses Verfahren wird seit einigen Jahren erfolgreich in der Mikro- und Optoelektronik eingesetzt.

Der Herstellungsprozess für die neuartige GaInP/GaAs//Si-Mehrfachsolarzelle ist in Abbildung 3.86 skizziert. Zunächst wird eine GaInP/GaAs-Tandemsolarzelle auf der MOVPE G4 Anlage epitaktisch auf ein GaAs-Substrat gewachsen. Anschließend wird die nur wenige Mikrometer dünne Tandemsolarzelle durch einen sogenannten „Lift-off“ Prozess vom Substrat abgelöst und für die weitere Verarbeitung temporär stabilisiert. Ein entscheidender Vorteil dieses Konzepts ist, dass das GaAs-Substrat bei Verwendung eines geeigneten Lift-off Prozesses für das Wachstum weiterer III-V Solarzellen wiederverwendet werden kann. Dadurch können die Materialkosten signifikant gesenkt werden.

Durch einseitige Eindiffusion von Phosphor wird in einem Siliciumwafer ein pn-Übergang hergestellt. Diese Si-Einfachsolarzelle wird schließlich mittels Wafer-Bonden mit der GaInP/GaAs- Tandemsolarzelle verbunden und danach zu Konzentratorsolarzellen prozessiert.

Mit diesem Prozess war es möglich erfolgreich GaInP/GaAs//Si-Mehrfachsolarzellen herzustellen. Nach unseren Kenntnissen handelt es sich dabei um die weltweit ersten Mehrfachsolarzellen auf Silicium, die mittels Wafer-Bonden hergestellt wurden. Die Zellen erzielten einen Wirkungsgrad von 20.5% unter einfacher Sonnenkonzentration und 23.6 % bei 72-facher Sonnenkonzentration.

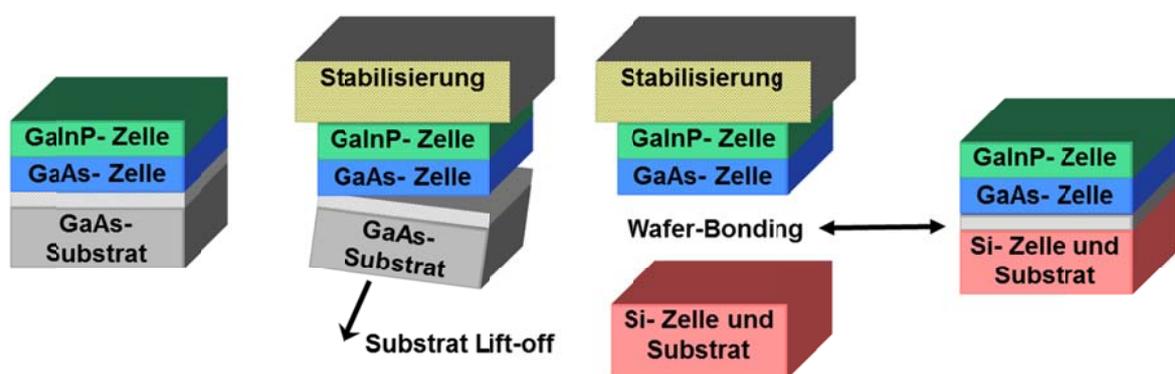


Abbildung 3.86: Herstellungsschritte der GaInP/GaAs//Si-Mehrfachsolarzelle unter Verwendung von Wafer-Bonden.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst Ergebnisse zum Lift-off-Verfahren vorgestellt und eine Einführung in Wafer-Bond-Verfahren und die Charakterisierung gegeben. Schließlich werden erste Si//GaAs Waferbonds präsentiert und abschließend die Zellergebnisse der ersten GaInP/GaAs//Si-Mehrfachsolarzelle diskutiert.

### 3.3.2 Lift-off

Für die Herstellung der GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle mittels Wafer-Bonden wird ein Lift-Off-Prozess benötigt, der das zerstörungsfreie Abheben der GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle vom GaAs-Wachstumssubstrat ermöglicht. Im Folgenden wird zunächst diskutiert, welche Lift-Off-Techniken dabei zum Einsatz kommen können. Der zur Herstellung der GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle am besten geeignete nasschemische Lift-Off wird detailliert beschrieben. Dabei werden auf die Ätzrate Einfluss nehmende Parameter wie die Temperatur und die Konzentration der Ätzflüssigkeit sowie verschiedene Konzepte zur Beschleunigung des Lift-Off-Prozesses diskutiert.

#### 3.3.2.1 Beurteilung verschiedener Lift-Off Verfahren

Gängige Techniken für das Abheben von Halbleiterschichten sind der Laser Lift-off, Lift-off durch Ionenimplantation, außerdem der sogenannte „stress induced“ und nasschemischen Lift-Off. Diese vier Verfahren werden im Folgenden kurz erläutert und ihre Eignung für die Herstellung der GaInP/GaAs//Si-Solarzelle diskutiert.

Beim Laser-Lift-Off [70, 71] wird vor dem Zellwachstum eine sogenannte „Opferschicht“ epitaktisch auf dem Substrat abgeschieden, deren Materialzusammensetzung entsprechend ihrer Absorptionseigenschaften gewählt wird. Laserlicht mit einer Wellenlänge, die von der Opferschicht absorbiert wird aber für das Substrat transparent ist, wird durch das Substrat in die Probe gestrahlt (Siehe Abbildung 3.87). Durch die Absorption des Lichts in der Opferschicht schmilzt oder verdampft diese [70, 71]. Die Schichten ober- und unterhalb können nun mechanisch voneinander separiert werden, bzw. trennen sich von selbst durch die Gasentwicklung.

Beim Laser-Lift-Off besteht die Schwierigkeit darin, die Solarzellenschichten durch das eingestrahlte Licht hoher Intensität nicht zu schädigen. Dazu muss die Opferschicht aus einem Halbleiter bestehen, dessen Bandlückenenergie kleiner ist als die Bandlückenenergie aller verwendeten Halbleiter in der Solarzelle. Im Bereich der III-V-Halbleiter ist beispielsweise Indiumarsenid (InAs) mit einer Bandlückenenergie von nur 0.35 eV geeignet [65]. Allerdings unterscheidet sich dessen Gitterkonstante um mehr als 5 % von den Halbleitern der GaInP/GaAs-Solarzelle, sodass beim Kristallwachstum der InAs-Schicht mechanische Spannungen entstehen. Diese wiederum führen zur Ausbildung von Fehlversetzungen, die die Materialqualität in der Opferschicht und den darüber liegenden Halbleiterschichten senken.

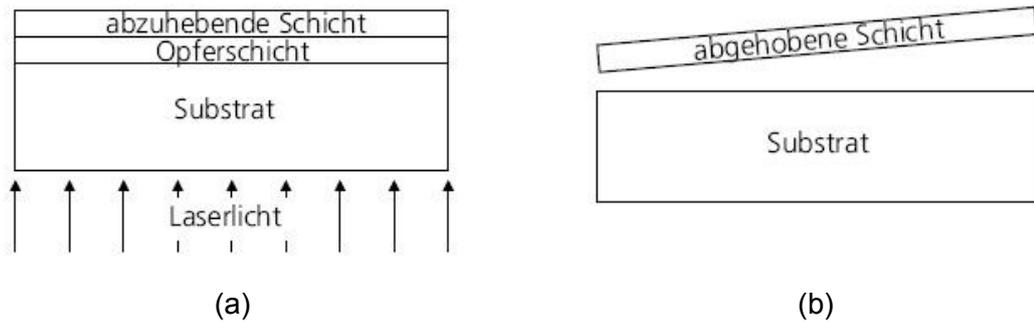


Abbildung 3.87: Beim Laser-Lift-Off wird durch das Substrat Laserlicht in die Probe eingestrahlt (a). Dadurch verdampft oder schmilzt die Opferschicht, sodass die über der Opferschicht liegende Kristallschicht vom Substrat abgehoben werden kann (b).

Im Bereich der Silicon-on-Insulator-Industrie hat ein Lift-Off durch Ionenimplantation [72] weite Verbreitung erlangt. Dabei wird der Wafer mit Ionen wie beispielsweise Wasserstoff ( $H^+$ ) beschossen. Durch die Wahl der Beschleunigungsspannung der Ionen, die im Bereich von kV bis MV liegt, kann ihre Eindringtiefe in den Kristall zwischen 0,1 und 100  $\mu\text{m}$  variiert werden [73]. Dabei ist die Eindringtiefe der Ionen um die gewünschte Tiefe normalverteilt. Durch Stöße der energetischen Ionen mit den Gitteratomen werden Fehlstellen und mikroskopische Gasblasen im Kristall erzeugt [74]. Bei einem nachfolgenden Ausheizschritt entstehen durch die Ausdehnung der Gasblasen Spannungen in dieser amorphen Kristallschicht, die zum Abplatzen der darüber liegenden Kristallschicht führen (siehe Abbildung 3.88). Bei diesem Verfahren entstehende Oberflächen besitzen sehr hohe Oberflächenrauheiten von ca. 10 nm [72].

Beim Lift-Off durch Ionenimplantation bedarf es einer Beschleunigungsspannung im Bereich von MV, um eine Ioneneindringtiefe von über 10  $\mu\text{m}$  zu erreichen. Inwieweit die finanziellen Einsparungen durch die erneute Nutzung des Halbleitersubstrats durch die Kosten zur Erzeugung einer solchen Hochspannung egalisiert werden, bleibt zu untersuchen.

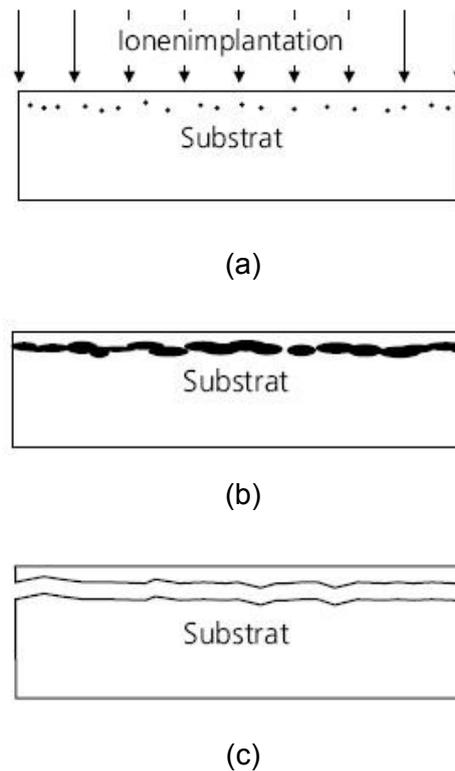


Abbildung 3.88: Beim Lift-Off durch Ionenimplantation erzeugen die in den Kristall implantierten Ionen mikroskopische Gasblasen (a), die sich beim Ausheizen ausdehnen (b), sodass sich eine dünne kristalline Schicht vom Substrat trennt (c).

Beim SILO [75] (englisch: „stress induced lift-off“) wird die ungleiche Ausdehnung zweier Materialien auf Grund ihres unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zum Abheben dünner Halbleiterschichten genutzt. Eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in [75]. Auf die abzuhebende Halbleiterschicht wird zunächst ein Material mit einem größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als das Substrat bzw. die abzuhebende Schicht aufgetragen. Hierzu eignen sich insbesondere Metalle. Während eines Ausheizschrittes bei typischerweise 800-1000 °C bilden sich atomare Bindungen zwischen Metall und Halbleiter aus. Beim darauffolgenden Abkühlen zieht sich das Metall stärker zusammen als der Halbleiter, sodass im Halbleiter mechanische Spannungen entstehen. Diese erzeugen Mikrorisse am Rand des Halbleitersubstrats, die sich zu einer Rissfront parallel zur Oberfläche verbinden. Die Metallschicht rollt sich infolgedessen mitsamt einer dünnen Halbleiterschicht vom Substrat ab (Siehe Abbildung 3.89). Mit diesem Verfahren konnten bereits 40 µm dicke Si-Schichten von einem Si-Substrat abgehoben werden [75]. Dazu wurden 20 µm Silber und darüber 50 µm Aluminium per Siebdruck auf die Probe aufgebracht. Die gesamte Probe wurde anschließend bei über 900 °C ausgeheizt.

Beim SILO-Verfahren können die benötigten mechanischen Spannungen in der abzuhebenden Schicht zur Bildung von Rissen führen, die in der GaInP/GaAs-Solarzelle Rekombinationszentren darstellen. Die hohen Temperaturen beim Ausheizschritt von 800-1000 °C führen außerdem zum Ausschmieren von Dotierstoffprofilen in der Solarzelle. Da beide Effekte die Effizienz der Solarzelle senken, sind sie für die Herstellung einer hocheffizienten GaInP/GaAs//Si-Solarzelle nicht geeignet.

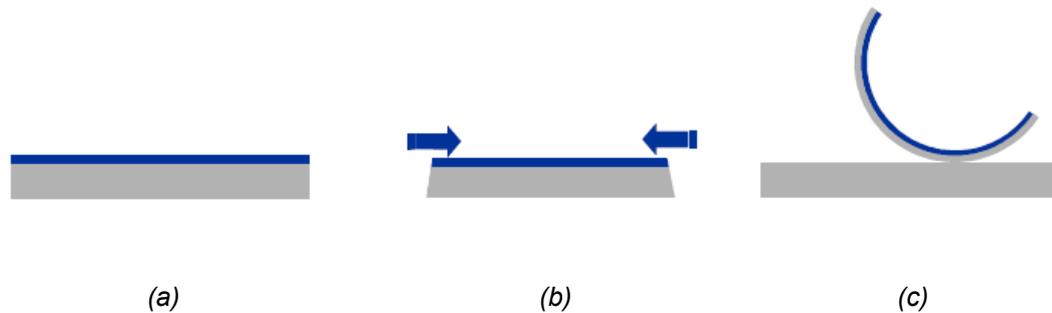


Abbildung 3.89: Beim Lift-Off durch thermisch erzeugte Spannungen (SILO) wird eine Metallschicht (blau) auf das Halbleitersubstrat (grau) aufgetragen (a). (b) Nach dem Erhitzen auf ca. 900 °C zieht sich das Metall beim Abkühlen stärker zusammen als der Halbleiter, sodass mechanische Spannungen entstehen. (c) Dadurch bilden sich Mikrorisse im Halbleiter und eine Schicht aus Metall und Halbleiter rollt sich vom Substrat ab. Darstellung entnommen aus [75].

Beim nasschemischen Lift-Off (Siehe Abbildung 3.90) wird wie beim Laser-Lift-Off eine epitaktische Opferschicht zwischen Substrat und Zellstruktur eingefügt [76]. Sie besteht aus einem Material, das sich nasschemisch hochselektiv ätzen lässt. Selektiv bedeutet, dass die übrigen Materialien des abzuhebenden Halbleiterschichtstapels sowie das Substrat nicht oder nur wenig angegriffen und geätzt werden, wohingegen sich die Opferschicht schnell auflöst. Eine häufig verwendete Materialkombination ist Aluminiumarsenid (AlAs), welches bei Raumtemperatur durch verdünnte Flusssäure (HF, 1-30 %) ca.  $10^7$  mal schneller geätzt wird als GaAs und andere III-V-Halbleiter [77, 78]. AlAs ist mit einer Gitterkonstante von 5.66 Å [79] nahezu gitterangepasst zu GaAs mit einer Gitterkonstante von 5.65 Å [65], sodass nur sehr geringe mechanischen Spannungen beim Wachstum dieser Schicht entstehen.



Abbildung 3.90: Der nasschemische Lift-Off beruht auf dem selektiven Ätzen der Opferschicht (a). Dadurch kann eine dünne, kristalline Schicht vom Substrat abgehoben werden (b).

Nach den aufgeführten Vor- und Nachteilen der verschiedenen Lift-Off-Techniken bietet der nasschemische Lift-Off-Prozess sehr gute Voraussetzungen zum Trennen der GaInP/GaAs-Solarzelle vom GaAs-Substrat. Deshalb wurden die Prozessparameter des nasschemischen Lift-off im Rahmen dieses Projekts näher untersucht.

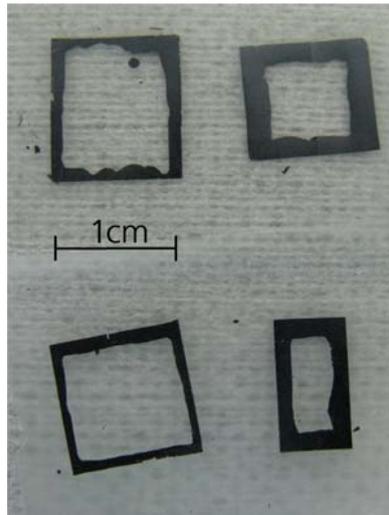
### 3.3.2.2 Nasschemischer Lift-Off: Analyse der Prozessparameter

Der Erfolg des nasschemischen Lift-Offs hängt entscheidend von den verwendeten Prozessparametern ab. Im Rahmen dieses Projektes wurden deshalb die Abhängigkeit der Ätzrate von der Opferschichtdicke, der Flusssäurekonzentration sowie der Temperatur untersucht.

Die Veränderung der Ätzrate beim nasschemischen Lift-Off durch Variation der Temperatur und der Konzentration der Flusssäure sowie der Opferschichtdicke wurde an Proben mit wenigen Quadratcentimetern Fläche durchgeführt, die mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie hergestellt wurden. Der generelle Prozessablauf bestand aus dem Ätzen der Proben für eine festgelegte Zeit im HF-Bad und anschließendem Spülen in deionisiertem Wasser. Adhäsionskräfte, die durch Flüssigkeitsreste im Ätzspalt entstehen, hielten Substrat und abgehobene Schicht weiterhin zusammen. Durch Aufkleben und Abziehen einer Sägefolie, deren Klebkraft sich durch ultraviolette (UV) Beleuchtung verringert, wurden die Schichten getrennt, um die Breite der abgehobenen Schicht zu messen.

In Abbildung 3.91 sind exemplarisch vier auf der durchsichtigen Sägefolie klebende abgehobene Schichten dargestellt. Obwohl die Proben demselben Ätzprozess entstammen, ist ein Unterschied in der Breite der abgehobenen Schicht zu erkennen, der zu einer großen Streuung der Messwerte führt. Ein Unterschied der Ätzrate in verschiedenen Kristallrichtungen ist nicht festzustellen. Die Probenkanten verlaufen entlang der  $[011]$ - und der  $[0\bar{1}1]$ -Richtung, die kristallografisch gleich sind. Die Diagonale entspricht der  $[010]$ -Richtung. Würde diese Kristallrichtung schneller geätzt werden, müsste eine Abrundung der Ecken bei den Proben erkennbar sein.

Ein Effekt, der bei allen Ätzprozessen zur Parametervariation festgestellt wurde, betrifft den Waferrand. An ihm fand kein Ätzen der AIAs-Schicht statt. Hingegen setzte der Lift-Off-Prozess nur an durch Spalten freigelegten Kanten ein. Dies rührt daher, dass während des epitaktischen Zellwachstums auch die Kanten des Wafers beschichtet werden. Die Opferschicht wird somit durch darüber liegende Schichten verschlossen und kann nicht von HF geätzt werden.



*Abbildung 3.91: Vier abgehobene, auf Sägefolie klebende Schichten, die demselben Ätzprozess entstammen (20 nm Opferschichtdicke, 3 h in 5 % HF). Die Breite der unterätzten Ränder ist sehr unterschiedlich und führt zu einer großen Streuung der Messwerte für die Ätzrate der Opferschicht.*

### **Abhängigkeit der Ätzrate von der Opferschichtdicke**

Laut Yablonovitch et al. [77] führt einer Reduktion der Opferschichtdicke zu einer Zunahme der Ätzrate. In den Experimenten von Yablonovitch wurde ein spezieller Lift-off Prozess mit Gewichtsunterstützung verwendet (siehe auch Unterkapitel 3.3.2.3). Zur Prüfung dieses Zusammenhangs wurde in diesem Projekt die Ätzrate ohne Gewichtsunterstützung bei 10 und 20 nm dicken AIAs Opferschichten ermittelt. Dazu wurden 1 cm<sup>2</sup> großen Proben (Struktur siehe Abbildung 3.90) bei Raumtemperatur in 10-prozentige Flusssäure gegeben und nach unterschiedlichen Zeiten aus dem HF-Bad entnommen. Die Breiten der abgehobenen Halbleiterschicht sind in Abbildung 3.92 abhängig von der Ätzzeit dargestellt. Die Breite der abgelösten Halbleiterschicht steigt über die gesamte Versuchszeit von 6 Stunden linear mit der Ätzzeit an. Es ergeben sich Ätzraten von  $0.38 \pm 0.01 \text{ mm h}^{-1}$  und  $0.41 \pm 0.03 \text{ mm h}^{-1}$  für Opferschichtdicken von 10 nm bzw. 20 nm. Auf Grund der großen Streuung der Messwerte kann jedoch die Zunahme der Ätzrate mit sinkender Opferschichtdicke nicht bestätigt werden.

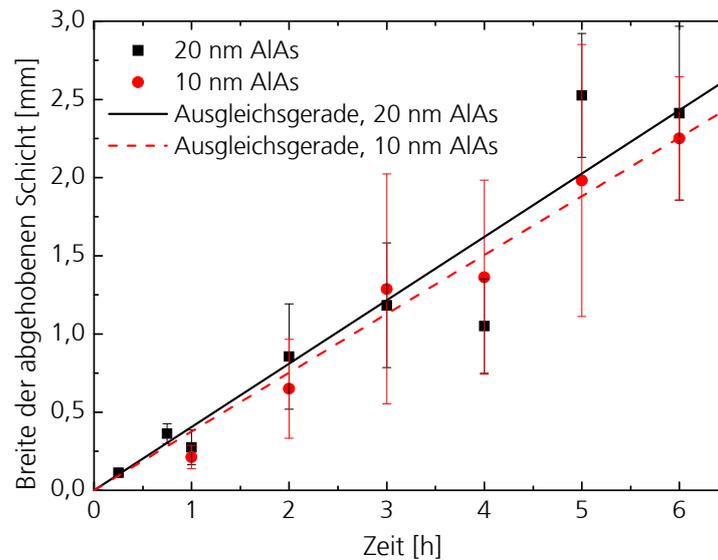


Abbildung 3.92: Breite der abgehobenen Halbleiterschicht in Abhängigkeit der Ätzzeit. Die Opferschichtdicke der in 10-prozentiger Flusssäure bei Raumtemperatur geätzten Proben wurde zwischen 10 nm (rote Kreise) und 20 nm (schwarze Vierecke) variiert. Farblich angepasst sind die Ausgleichsgeraden zur Bestimmung der Ätzrate dargestellt.

### Abhängigkeit der Ätzrate von der Flusssäurekonzentration

Von Voncken et al. [80] haben eine Zunahme der Ätzrate mit steigende HF-Konzentration für HF-Konzentrationen von 1- bis 10% beobachtet. Um hohe Ätzraten zu erzielen, wurden in diesem Projekt Ätzraten für HF-Konzentrationen zwischen 5 und 20 % bestimmt. Dafür wurden jeweils Viertel 2“ Wafer mit AIAs Opferschichtdicken von 20 nm mit einer Sägefolie beklebt. Nach 30-minütigem Ätzprozess bei Raumtemperatur wurde aus der gemessenen Breite der abgehobenen Schicht die Ätzrate bestimmt, deren Mittelwerte und Streuungen in Abbildung 3.93 dargestellt sind. Demnach wird durch die Erhöhung der HF-Konzentration von 5 auf 10 % die Ätzrate fast verdoppelt. Eine weitere Konzentrationssteigerung auf 20 % lässt die Ätzrate weiter auf einen Wert von  $0.74 \text{ mm h}^{-1}$  ansteigen.

Es ergibt sich eine annähernd linearer Abhängigkeit der Ätzrate von der HF-Konzentration. Der Vergleich mit den Ergebnissen von Voncken et al. [80] zeigt eine Übereinstimmung bezüglich der Linearität zwischen Flusssäurekonzentration und Ätzrate, jedoch sind die in diesem Projekt ermittelten Ätzraten geringer als die von Voncken et al. ermittelten.

Die Zunahme der Ätzrate mit HF-Konzentration ist auf die erhöhte Anzahl der HF-Moleküle in der Ätzlösung zurückzuführen. Eine Limitierung der Ätzrate durch die Diffusion der entstehenden Ätzprodukte ist bis zur untersuchten HF-Konzentration von 20 % nicht erkennbar.

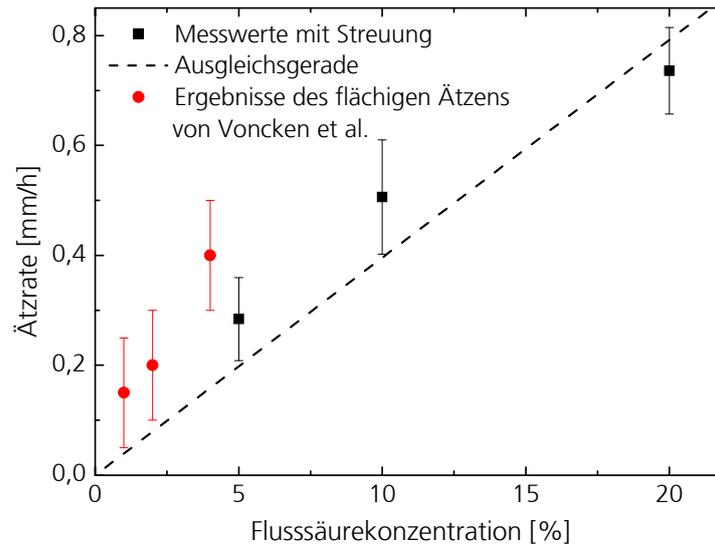


Abbildung 3.93: Ätzrate in Abhängigkeit der Flusssäurekonzentration. Die Ätzrate nimmt weitgehend linear mit der Konzentration zu. Dies wird durch die eingezeichnete Ausgleichsgerade an die Datenpunkte verdeutlicht. Die Linearität ist konsistent mit den Ergebnissen von Voncken et al. [80], die ebenfalls in der Grafik eingetragen sind.

### Abhängigkeit der Ätzrate von der Flusssäuretemperatur

In der Literatur wurde eine Zunahme der Ätzrate nicht nur mit steigender HF-Konzentration sondern auch mit der steigender Flusssäuretemperatur [81] beobachtet. Auch dieser Zusammenhang wurde in diesem Projekt für einen Lift-Off-Prozess ohne zusätzliche Öffnung des Ätzspaltes geprüft. Analog zu den vorhergehenden Versuchen wurde auf die Proben wieder Sägefolie zur Stabilisation der abzuhebenden Schichten geklebt. Die Proben mit einer Opferschichtdicke von 20 nm wurden für 30 min in 10-prozentiger HF gelegt und danach die Breite der abgelösten Schicht gemessen. Die Mittelwerte der so bestimmten Ätzraten sind in Abbildung 3.94 halblogarithmisch dargestellt. Bei 80 °C konnte eine maximale Ätzrate von 16 mm h<sup>-1</sup> erzielt werden. Es ergibt sich eine exponentielle Zunahme der Ätzrate mit der Temperatur. Diese ist konsistent mit Messungen von Wu et al. [81] beim flächigen Ätzen, wobei ihre beobachteten Ätzraten insgesamt geringer waren als die hier ermittelten. Aufgrund dieser Ergebnisse sollte 80 °C heiße Flusssäure genutzt werden um eine möglichst kurze Dauer des Lift-Off-Prozesses zu erzielen

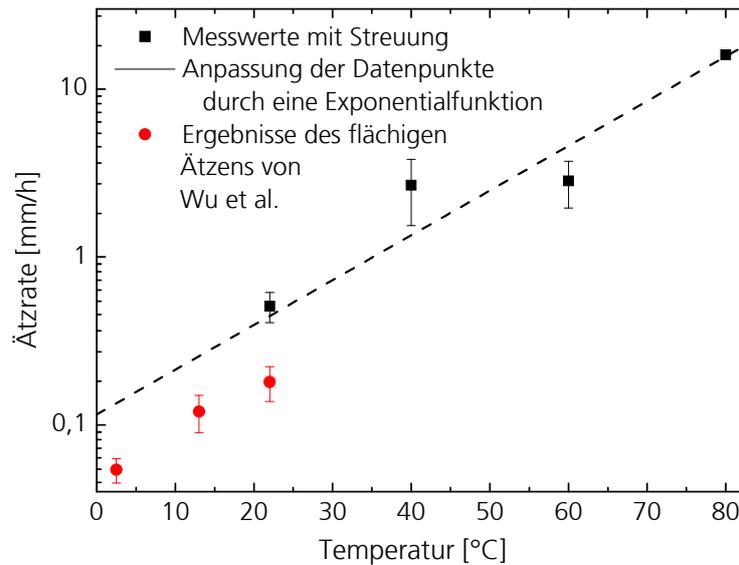


Abbildung 3.94: Ätzrate in Abhängigkeit der Temperatur nach einer Ätzzeit von einer halben Stunde in 10-prozentiger Flusssäure. Es ist ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Ätzrate zu erkennen, der durch die eingezeichnete exponentielle Anpassungsfunktion verdeutlicht wird. Der exponentielle Anstieg der Ätzrate mit steigender HF-Temperatur ist konsistent mit den Ergebnissen von Wu et al. [81], die ebenfalls in der Grafik eingetragen sind.

### 3.3.2.3 Analyse erweiterter Konzepte zum nasschemischer Lift-Off

Die Ätzrate beim nasschemischen Lift-Off wird durch die in den vorigen Abschnitten ermittelten Parametervariationen verkürzt. Allerdings ist aus der Literatur bekannt, dass der Ätzprozess nach einigen Zentimetern zum Erliegen kommt [82, 83]. In der Literatur werden jedoch auch Konzepte diskutiert, mit denen es möglich ist das Stoppen des Ätzprozesses durch Öffnen eines Ätzspaltes zu verhindern, und gleichzeitig die Ätzrate weiter zu erhöhen. Im Folgenden werden zwei vielversprechende Konzepte aus der Literatur vorgestellt:

In [84] wird die abzuhebende Schicht durch einen flexiblen Träger stabilisiert, welcher an einem Zylinder befestigt ist. Der Zylinder wird während des Lift-off Prozess kontinuierlich über den Wafer gerollt (siehe Abbildung 3.95 (a)) [84]. Beim gewichtsunterstützten Lift-Off in [83, 84], wird die Probe umgedreht und die abzulösende Schicht mit einer Folie stabilisiert. Zusätzlich wird ein Gewicht an der Folie befestigt (siehe Abbildung 3.95 (b)), das die abzuhebende Schicht nach unten krümmt und so den Ätzspalt öffnet. Bei beiden Methoden konnte die Ätzrate durch die erzeugte Krümmung der abzuhebenden Schicht auf  $30 \text{ mm h}^{-1}$  erhöht werden [83, 84]. Damit kann eine 4“ große Schicht in 100 min vom Substrat abgehoben werden.

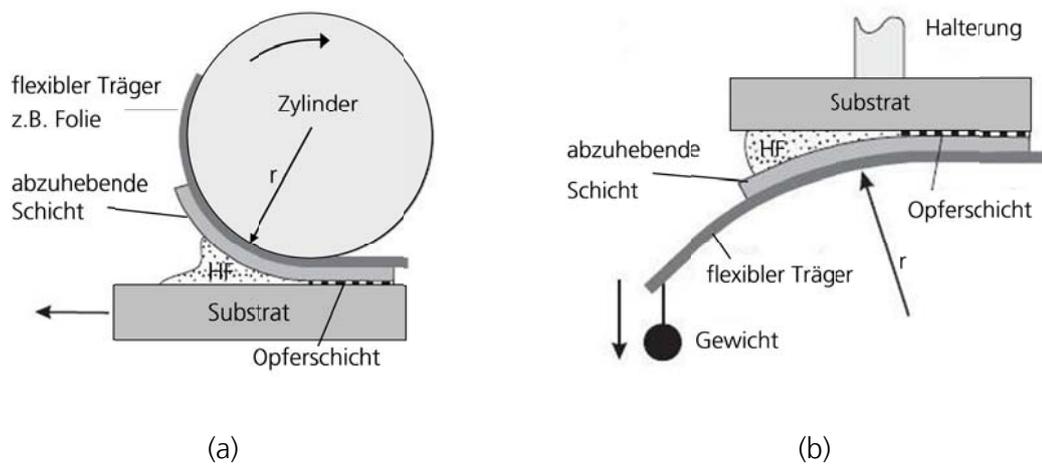


Abbildung 3.95: Konzepte zur Öffnung des Ätzspalts. (a) Aufrollen der abzuhebenden Schicht auf einen Zylinder. (b) Gewichtunterstützter Lift-Off. Darstellungen rekonstruiert nach [84].

Aufgrund dieser guten Ergebnisse wurde auch in diesem Projekt ein gewichtunterstützter Lift-Off-Prozess untersucht. Als weiteres Konzept wurde die Probe vor dem Lift-Off modifiziert. Die Umsetzung dieser Modifikationen des Lift-Off-Prozesses und deren Auswirkung auf die Prozessdauer werden in den folgenden Abschnitten beschrieben und diskutiert. Alle Prozesse fanden bei Raumtemperatur statt.

### Gewichtunterstützter Lift-Off

Im Rahmen dieses Projekts wurde der gewichtunterstützte Lift-Off wie folgt realisiert (siehe Abbildung 3.96): Auf die abzuhebende Schicht wurde eine Sägefolie aufgeklebt, die in einen Rahmen eingespannt war. Für den Ätzprozess wurde der Rahmen so im HF-Bad abgelegt, dass sich die Halbleiterstruktur samt dem Substrat unter der Sägefolie in der Flusssäure befand. Ein Gewicht in der Mitte der Sägefolie bewirkte das Durchbiegen selbiger. Während des Ätzprozesses löste sich die epitaktische Halbleiterschicht von ihrem Substrat. Da die Solarzelle mit ca.  $10\ \mu\text{m}$  sehr dünn ist, bog sie sich mit der Sägefolie, wohingegen das Substrat auf Grund der Dicke von  $500\ \mu\text{m}$  eben blieb. Dadurch wurde der Ätzspalt geöffnet. In den ersten Experimenten entstanden während des Lift-off Prozess Risse in der abgehobenen Solarzelle.

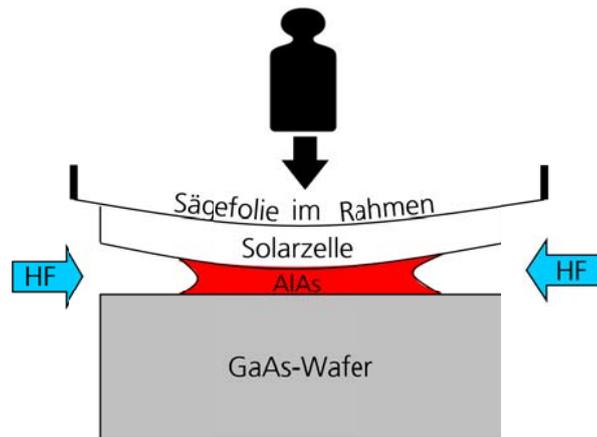


Abbildung 3.96: Prinzip des Lift-Offs mittels Gewichtsbeschleunigung. Die Sägefolie biegt sich im HF-Bad zusammen mit der abgehobenen Halbleiterschicht auf Grund der von oben wirkenden Gewichtskraft. Das Substrat bleibt wegen seiner Dicke von  $500\ \mu\text{m}$  plan, sodass sich der Ätzspalt öffnet.

Deshalb wurde eine  $4.7\ \mu\text{m}$  dicke Kupferschicht zur Stabilisierung der abzuhebenden Halbleiterschichten aufgedampft. Schließlich konnte die Solarzellenstruktur eines halben 4" Wafers mit einer  $20\ \text{nm}$  dicken Opferschicht erfolgreich nach nur 6 h im 5-prozentigen HF-Bad ihrem Substrat getrennt werden (Siehe Abbildung 3.97)



Abbildung 3.97: Abgehobene, mit Cu stabilisierte Halbleiterschicht auf Sägefolie nach 6-stündigem, gewichtsunterstützten Lift-Off-Prozess in 5-prozentiger Flußsäure.

Durch die Gewichtsunterstützung konnte die Ätzrate von  $0.28\ \text{mm h}^{-1}$  auf über  $4.17\ \text{mm h}^{-1}$  vergrößert werden. Nach dem Lift-Off wurde die Halbleiterschicht von der Sägefolie durch UV-Beleuchtung getrennt. Beim Abziehen der Sägefolie entstanden Risse in der Halbleiterschicht und die Schicht wurde uneben. Zum Einsatz in der Herstellung von gebondeten GaInP/GaAs/Si-Solarzellen muss deshalb eine alternative Stabilisierung der kristallinen Halbleiterschicht entwickelt werden wie zum Beispiel eine stabilere und besser lösbare Folie.

### Nasschemisches Ätzen durch Löcher

Ein neues Konzept zum Abheben großflächiger Proben ist unabhängig von der Krümmung der abzuhebenden Schicht. Bisher ist dies nur bei kleinen Flächen von wenigen Quadratzentimetern Größe gelungen [82, 85]. Das neue Konzept sieht die Präparation von Löchern in der abzuhebenden Schicht vor, die bis zur AIAs-Opferschicht hinunter reichen. HF kann somit durch die Löcher eindringen und an einer Vielzahl von Stellen die AIAs-Schicht angreifen. Durch die Verkürzung des Löcherabstands kann die Dauer des Lift-Off-Prozesses verringert werden. Außerdem können Schichten beliebiger Größe von ihrem Substrat getrennt werden. Es ist zu beachten, dass durch die Löcher die aktive Fläche der Solarzellen verkleinert wird. Da das Solarzellkonzept der GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle für die Anwendung in Konzentratorsystemen ausgelegt ist, d.h. die hergestellten Solarzellen eine Größe von wenigen Quadratmillimetern haben, ist es möglich, die Löcher zwischen den Solarzellen zu positionieren.

Zur Prüfung dieses Konzepts wurde eine ca. 20 nm dicke AIAs-Opferschicht und eine ca. 10 µm dicke Solarzellenstruktur auf einem 4" GaAs Wafer abgeschieden. Danach wurde mittels Photolithographie eine Löcherstruktur in der abzuhebenden Halbleiterschicht erzeugt. Beim darauffolgenden Ätzprozess griff die Flusssäure die AIAs-Schicht durch die Löcher an. Nach 15 h in 10-prozentiger Flusssäure wurde die Halbleiterschicht mit Hilfe eines elektrostatischen Halters abgehoben. Beim Anheben des Halters konnte jedoch nur ein Teil der abgehobenen Halbleiterschicht vom Wafer getrennt werden (siehe Abbildung 3.98 (a)), da die Oberfläche des Halters nicht vollkommen eben ist. Durch die Anpassung der dünnen Halbleiterschicht an diese Unebenheiten entstanden Risse (siehe Abbildung 3.98 (b)). Für den Einsatz dieser Methode in der Herstellung der GaInP/GaAs/Si-Solarzelle sind weitere Analysen nötig. Dabei sind speziell Methoden zur Stabilisierung der ca. 10 µm dünnen Halbleiterschicht wie zum Beispiel eine wiederlösbare Folie oder das temporäre Bonden auf ein anderes Substrat zu untersuchen.

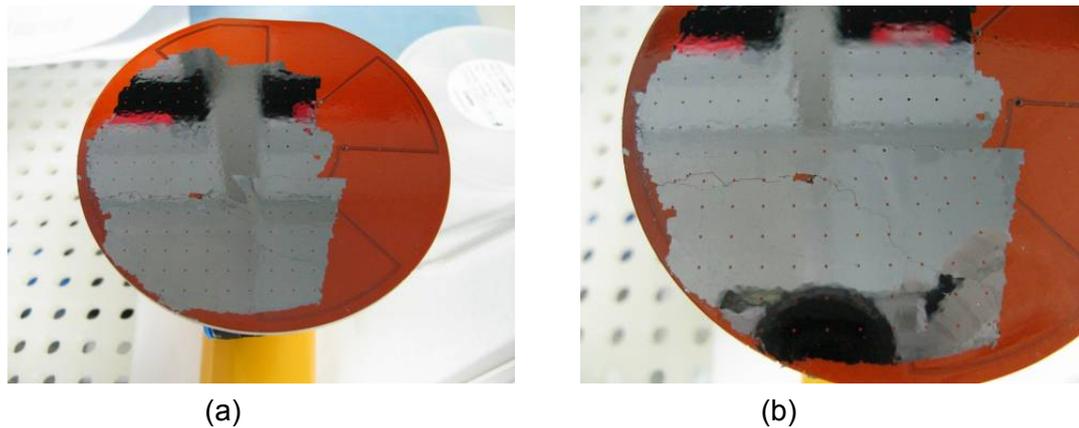


Abbildung 3.98: (a) Elektrostatisher Halter mit abgehobener Halbleiterschicht. (b) Die Löcher zum Ätzen der AlAs-Schicht mit HF sind deutlich erkennbar. Durch die Unebenheiten auf der Oberfläche des Halters entstanden Risse in der abgehobenen Schicht.

### 3.3.2.4 Nasschemischer Lift-Off: Analyse der Oberflächenrauheit

Der Einsatz des nasschemischen Lift-Offs als Vorbereitung des Wafer-Bondens erfordert eine maximale Oberflächenrauheit von 4-5 Å (RMS) [86] der abgehobenen Schicht. Die Messung der Oberflächenrauheit durch Rasterkraftmikroskopie an den abgehobenen Schichten war auf Grund der Probeninstabilität nicht realisierbar. Stattdessen wurde die Oberflächenrauheit eines GaAs-Wafers ermittelt, von dem eine Solarzellenstruktur mittels nasschemischen Lift-Offs durch Löcher abgehoben worden war. Da die unterste Schicht der abgehobenen Solarzellenstruktur ebenfalls eine GaAs-Schicht aufweist, sollte ihre Oberflächenrauheit der des untersuchten GaAs-Substrats ähneln. Diese beträgt 5.5 Å und ist damit größer als die geforderten 4-5 Å für direktes Wafer-Bonden [86]. Durch das Einfügen einer weiteren Halbleiterschicht unterhalb der Solarzellenstruktur kann durch einen selektiven Ätzprozess diese raue Schicht jedoch entfernt werden. Durch diesen zusätzlichen Ätzschritt ist die Eignung des Nasschemische Lift-off als Abhebeverfahren für die Herstellung der GaInP/GaAs//Si-Solarzelle gewährleistet.

### 3.3.3 Wafer-Bonden

Unter Wafer-Bonden versteht man im Allgemeinen einen Prozess, bei dem zwei spiegelpolierte Oberflächen ohne Anwendung einer äußeren Kraft oder eines Klebstoffs miteinander verbunden werden [87]. Die Anforderungen an den Wafer-Bond in der GaInP/GaAs//Si-Mehrfachsolarzelle sind neben mechanischer Stabilität, die optische Transparenz im Absorptionsbereich der Siliciumunterzelle (ca. 750-1000 nm) und eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Im Folgenden werden neben Hydrophoben und Hydrophilen auch Direkte Wafer-Bonden-Verfahren im Ultrahochvakuum diskutiert, die diese Anforderungen erfüllen können. Außerdem werden Charakterisierungsverfahren

vorgestellt, die es erlauben Fehlstellen an der Bondgrenzfläche zu identifizieren und die Festigkeit der Verbindung zu prüfen.

### 3.3.3.1 Hydrophiler und Hydrophober Bond

Bond-Verbindungen ohne Zwischenschicht werden prinzipiell in hydrophil und hydrophob unterteilt. Wenn sich zwei hydrophile Oberflächen spontan miteinander verbinden spricht man von einem hydrophilen Bond. Eine hydrophile Oberfläche besteht normalerweise aus einem natürlichen oder chemisch erzeugten Oxid, an das über Wasserstoffbrücken  $H_2O$  Moleküle aus der Luft oder durch einen Spülprozess gebunden sind [88]. Wenn sich zwei hydrophile Oberflächen nähern, bilden sich bei Raumtemperatur Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen aus. Durch einen geeigneten Ausheizschritt reagieren die Wassermoleküle der Grenzfläche mit dem Oxid oder diffundieren weg, so dass sich kovalente Bindungen zwischen den Oberflächen ausbilden können [89]. Hierbei ist zu beachten, dass sich keine kovalenten Bindungen zwischen den Atomen der unterschiedlichen Kristalle bilden sondern eine Zwischenschicht aus Oxid zurück bleibt [89].

In der Literatur werden hydrophile Si/Si-Bonds ausführlich diskutiert [90-92], aber es finden sich auch Berichte zu erfolgreichen hydrophilen Si/Ge [93], InP/Si [89, 94] und GaAs/Si [95] Bonds.

Wenn die Atome an der Waferoberfläche durch eine nasschemische (meist HF) oder Plasma-Behandlung mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind, erhält man eine hydrophobe Oberfläche [88]. Im Gegensatz zum hydrophilen Bond sind beim Annähern von hydrophoben Oberflächen keine Wassermoleküle vorhanden, die Wasserstoffbrücken ausbilden könnten. Es wird angenommen, dass sich zunächst nur schwache Van-der-Waals-Bindungen zwischen den Oberflächen ausbilden [89, 96]. Durch Desorption von Wasserstoff können sich beim Ausheizen des Bonds kovalente Bindungen zwischen den Atomen der Kristalle ausbilden und so die Bondenergie, also die Energie die nötig ist, um die Oberflächen voneinander zu trennen, gesteigert werden.

Hydrophobe Bonds zwischen Siliciumwafern und ihr Temperaturverhalten werden in der Literatur ausführlich diskutiert [88, 92]. Außerdem wurden hydrophobe GaAs/Si- [95, 97] sowie InP/Si- Bonds [89] untersucht. Durch Ausheizen auf 850 °C konnten Kopperschmidt et al. für ihren Si/GaAs-Bond Energien erreichen, die vergleichbar zu denen im GaAs Kristall sind [97].

### Eignung des Hydrophilen und Hydrophoben Bonds für die Anwendung in der GaInP/GaAs/Si-Mehrfachsolarzelle

Gösele et al. haben Bondenergien von hydrophilen und hydrophoben Bonds zweier Siliciumwafer und ihre Zunahme beim Ausheizen miteinander verglichen. Wie in *Abbildung 3.99* gezeigt, steigt die Energie des hydrophilen Bonds von 110 °C bis 150 °C stark an, da sich schon in diesem Temperaturbereich starke Siloxanbindungen unter Desorption von Wasser ausbilden [98]. Durch weiteres Erhöhen der Temperatur bleibt die Bondenergie bis 800 °C konstant bis durch den viskosen Fluss des Oxids an der Grenzfläche eine noch stärkere Bindung entsteht [98]. Die Bondenergie des hydrophoben Bonds steigt erst ab 300°C mit einer Aktivierungsenergie von 0.36 eV deutlich an. Wasserstoffmoleküle desorbieren an der Grenzfläche und es bilden sich kovalente Bindungen aus [98]. Oberhalb von 700°C beginnen die Siliciumatome an der Grenzfläche zu diffundieren und es werden Bondenergien ähnlich zu denen im Siliciumkristall erreicht.

Trotz des unterschiedlichen Temperaturverhaltens können also mit beiden Bondverfahren hohe Bondenergien erzielt werden. Ein Problem des hydrophoben und hydrophilen Bonds ist jedoch, dass sich beim Ausheizen Gasblasen an der Grenzfläche bilden. Diese bestehen aus Wasserstoff, der bei beiden Bondverfahren an der Grenzfläche entsteht (Beim hydrophilen Bond stammt der Wasserstoff von den Wassermolekülen) [89]. Die Gasblasen verschwinden gewöhnlich erst wieder bei Temperaturen von 1000°C [98]. Bei hydrophilen Bonds wurde die Blasenbildung sogar schon während der Lagerung bei Raumtemperatur beobachtet, da sich kovalente Oxidbindungen unter Desorption von Wasser schon bei diesen Temperaturen ausbilden können [99].

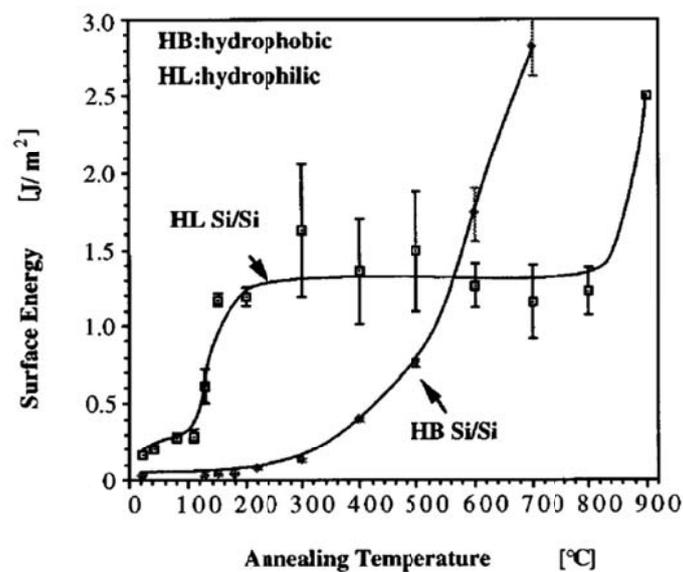


Abbildung 3.99 Sättigungswerte der Bondenergie als Funktion der Ausheiztemperatur [100].

Zhou et al. [95] haben Strom-Spannungs-Kennlinien vom hydrophob und hydrophil gebondeten n-Si/n-GaAs und p-GaAs/p-Si Heteroübergängen untersucht. Dabei ergaben die gemessenen Kennlinien in beiden Fällen für den hydrophoben Bond eine bessere elektrische Leitfähigkeit. Zum gleichen Ergebnis kamen auch Pasquariello und Hjort für n-InP/n-Si Heteroübergänge [89]. Die schlechteren elektrischen Eigenschaften des hydrophilen Bonds werden auf eine ultradünne isolierende Zwischenschicht zurück geführt, die sich bei den oxid-freien Waferoberflächen des hydrophoben Bonds nicht ausbilden kann [89].

Ein hydrophober Bond ist deshalb für die Anwendung in der GaInP/GaAs//Si-Mehrfachsolarzelle geeigneter als ein hydrophiler Bond. Der Nachteil ist jedoch, dass erst durch Ausheizen bei mehreren hundert °C hohe Bondenergien und damit eine hohe mechanische Stabilität erreicht werden. Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silicium und GaAs führen beim Ausheizen zu thermischen Spannungen, Im Rahmen dieses Projekts wurden am Fraunhofer ISE Versuche zur Vorbehandlung der Silicium und GaAs Oberflächen mit HF durchgeführt. Da die Proben allerdings während des anschließenden Wässerns (aus Sicherheitsgründen erforderlich) wieder geringfügig oxidieren, ist eine ausreichende Leitfähigkeit der Bondverbindung nicht gewährleistet

### 3.3.3.2 Direktes Wafer-Bonden im UHV

Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist ein direktes Wafer-Bonden bei Raumtemperatur ohne Zwischenschicht wünschenswert. Damit sich schon bei Raumtemperatur kovalente Bindungen zwischen den Kristallen bilden können, müssen deren Oberflächen atomar sauber sein und dürfen nicht wie beim hydrophoben Bond mit Wasserstoff belegt sein.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten diese direkten Wafer-Bonds zu realisieren:

Gösele et al. haben 1995 ein Verfahren vorgestellt, bei dem die Oberflächen thermisch aktiviert wurden [101]. Dabei wurde zuerst das natürliche Oxid der Si-Wafer nasschemisch geätzt und der Wasserstoff auf den hydrophoben Oberflächen durch Heizen im Ultrahochvakuum (UHV) bei 600 °C bis 800 °C entfernt. Die wasserstofffreien Siliciumoberflächen wurden nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur miteinander verbunden und eine geschätzte Bondenergie größer als 2 J/m<sup>2</sup> erzielt.

Für das Bonden optoelektronischer Bauelemente sind diese hohen Temperaturen jedoch nicht erstrebenswert, da es durch thermisch aktivierte Diffusion zur Vermischung einzelner Schichten und Ausschmieren von Dotierstoffprofilen kommen kann [102]. Akatsu et al. haben deshalb ohne nasschemische Vorbehandlung die Oberflächen

verschiedener III/V Halbleiter mit atomarem Wasserstoff bei Temperaturen bis 400 °C deoxidiert und schließlich direkte Wafer-Bonds bei 150 °C im UHV initiiert [102, 103]. Razek et al. haben anstatt atomarem Wasserstoff einen H-Ionenstrahl verwendet, der die Oxidschicht auf einem Ge und einem GaAs Wafer bei Temperaturen von 150 °C bzw. 300 °C abträgt. Nach dem Ionenbeschuss (Sputtern) werden die Wafer im UHV bei 150°C für 30 Minuten miteinander verpresst [104]. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Bondverfahren, bei denen das Aufbringen einer zusätzlichen Kraft nicht nötig ist, war dieser H-Ionenstrahl-aktivierte Bond nur stabil, wenn die Wafer mit hohem Druck miteinander verpresst wurden [104]. Dieser Effekt ist jedoch noch nicht verstanden.

Beim sogenannten „Oberflächenaktivierten Bonden“, werden die Oberflächen durch Sputtern mit einem Argonatomb- oder Ionenstrahlen gereinigt bzw. „aktiviert“ und im Hochvakuum bei Raumtemperatur miteinander verpresst [105]. Die physikalischen Effekte dieser sogenannten Aktivierung sind noch nicht komplett verstanden, jedoch wurden mit dieser Methode erfolgreich Wafer-Bonds verschiedener Halbleiter wie Si/Si [106, 107] , Si/GaAs [105, 108] , InP/Si [105] hergestellt. Auch bei dieser Methode wurden Bondenergien vergleichbar zu denen im Kristall erreicht [108]. Ein Nachteil des Verfahrens ist jedoch, dass durch das Sputterns mit hochenergetischen Argonatomen (meist 0.5-1.3 keV) eine amorphe Schicht an der Grenzfläche entsteht [105, 109], die die elektrische Leitfähigkeit des Bonds beeinträchtigen kann [110].

Für die Herstellung von GaInP/GaAs//Si Zellen wurde in diesem Projekt das direkte Wafer-Bonden mit Argonstrahlaktivierung gewählt, da schon bei Raumtemperatur hohe Bondenergien erzielt werden können und oxidfreie Oberflächen einen guten elektrischen Transport gewährleisten.

### **3.3.3.3 Charakterisierung von Wafer-Bonds**

Im Folgenden werden Verfahren vorgestellt, die in diesem Projekt zur Charakterisierung der Bondgrenzfläche und zur Kontrolle der Bondfestigkeit verwendet wurden.

#### **Untersuchung von Fehlstellen**

Ein verbreitetes Problem beim Wafer-Bonden sind makroskopische Fehlstellen, also Stellen an der Grenzfläche der Wafer, die nicht gebondet sind. Diese entstehen beim Raumtemperaturbonden durch an der Grenzfläche eingeschlossene Partikel [89, 97, 103, 111], Erhebungen und Vertiefungen der Waferoberfläche [89, 111] oder an der Grenzfläche eingeschlossenes Gas [89, 111]. Jedoch gibt es auch Fehlstellen, die sich erst während der Lagerung oder dem Ausheizen des Waferpaares bilden. Gasblasen können durch an der Grenzfläche stattfindende chemische Reaktionen zwischen am Bond

beteiligten Molekülen oder deren Dissoziation entstehen [111, 112]. Weitere Ursache können Ausgasen oder Desorption von Verunreinigungen im Wafer und an ihrer Bondoberfläche sein [111, 113]. Im Folgenden werden zwei Methoden vorgestellt die zur Untersuchung von Fehlstellen verwendet werden.

### IR-Transmissions-Aufnahmen

Makroskopische Fehlstellen lassen sich in optischen Transmissionsaufnahmen gut erkennen. Dabei wird das gebondete Waferpaar von unten mit Infrarotlicht bestrahlt und mit einer IR-sensitiven Kamera von oben betrachtet. Durch die Interferenz von an der Fehlstelle reflektiertem Licht mit dem transmittierten Licht der Wellenlänge  $\lambda$  entstehen so genannte Newtonsche Ringe (siehe Abbildung 3.100). Unter der Annahme, dass die Fehlstelle mit Luft gefüllt ist, kann man aus der Anzahl  $N$  der Interferenzringe die Höhe  $H$  der Fehlstelle abschätzen [111]:

$$H = N \frac{\lambda}{2}$$

Mit dieser Methode können jedoch nur Fehlstellen mit einem Durchmesser von mindestens 1 mm untersucht werden [114]. Am Aufbau des Fraunhofer ISE wird ein LED-Feld mit 940 nm Wellenlänge, als IR-Quelle verwendet. Die Fehlstellen in Abbildung 3.100 haben demnach eine Höhe zwischen ca. 0.94  $\mu\text{m}$  und 2.35  $\mu\text{m}$ .

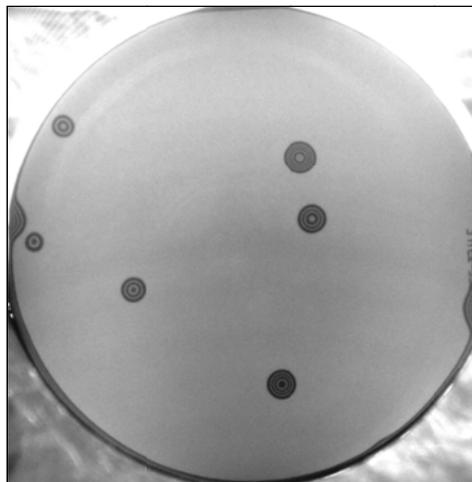


Abbildung 3.100: IR-Transmissionsaufnahme eines 4“ gebondeten Si-GaAs-Waferpaares. Die Interferenzringe der Fehlstellen sind deutlich zu erkennen.

### Ultraschallmikroskopie

Die Ultraschallmikroskopie eignet sich für die zerstörungsfreie Untersuchung von Materialien [115] und ist für die Charakterisierung von Bondgrenzflächen sehr hilfreich [111]. Dabei wird mit Hilfe eines piezoelektrischen Messkopfes ein bis zu 100 ns langer Schallwellenpuls mit einer Frequenz von 30 bis 100 MHz auf die im Wasser liegende Probe fokussiert und das reflektierte Signal detektiert. Die Signalstärke des reflektierten

Pulses hängt von den elastischen Eigenschaften der Probe ab. Durch Abrastern der gesamten Probe kann am Computer aus dem Reflexionssignal ein Intensitätsbild erzeugt werden. Da nicht gebondete Stellen eines Waferpaares die Schallwellen stärker reflektieren [111], sind sie als Intensitätsunterschiede klar erkennbar. Ein Nachteil ist, dass die Proben in Wasser liegen müssen und dadurch Wasser in die Grenzschicht kommen könnte. Im Rahmen dieses Projektes wurde das Ultraschallmikroskop des Fraunhofer-Instituts für Kurzezeitdynamik (Ernst-Mach-Institut) in Freiburg verwendet. Mit den vorhandenen Messköpfen sind dabei Auflösungen von bis zu 0.015 mm möglich.

### Klingentest zur Bestimmung der Bondenergie

Der Klingentest ist eine einfache und schnelle Methode um die Festigkeit eines Wafer-Bonds zu testen und wurde 1988 von Mazara et al. vorgeschlagen [116]. Beim Einführen einer Rasierklinge (Dicke  $d$ ) zwischen zwei miteinander verbundene Waferstücke, öffnet sich ein Spalt der Länge  $L$  (siehe Abbildung 3.101), der mittels einer IR-Transmissionsmessung vermessen werden kann. Für rechteckige Proben, deren Breite  $b$  und Dicke ( $w_1 + w_2$ ) wesentlich kleiner als die Spatllänge  $L$  ist, kann nach Mazara et al. [116] die Oberflächenenergie der Waferstücke berechnet werden.

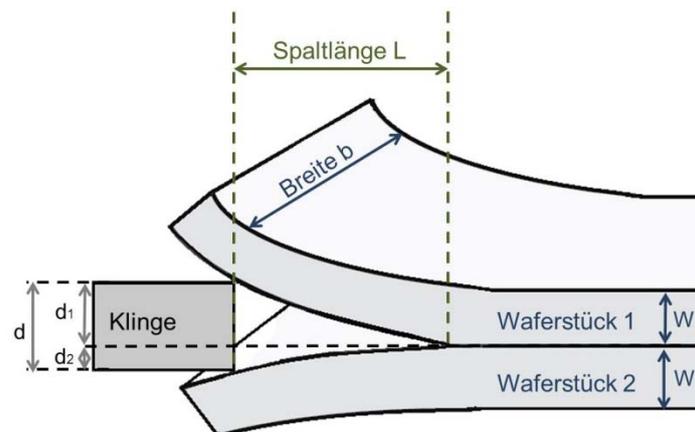


Abbildung 3.101: Schematische Darstellung des Klingentests. (Modifiziert von [117])

Laut Tong und Gösele [117] ergibt sich die durchschnittliche Oberflächenenergie, die im Folgenden als „Bondenergie“ bezeichnet wird, als [117]

$$\gamma = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} = \frac{3d^2 E_1 w_1^3 E_2 w_2^3}{16 L^4 (E_1 w_1^3 + E_2 w_2^3)}$$

Die praktische Durchführung des Klingentests ist recht einfach, birgt jedoch einige Fehlerquellen. Da die Elastizitätsmodule für GaAs und Silicium von der Kristallrichtung abhängig sind [118], sollte die Klinge entlang einer bekannten Kristallrichtung ausgerichtet

und eingeführt werden [119]. Außerdem wurde beobachtet, dass sich die Spaltlänge nach Einführen der Klinge durch chemische Reaktionen und mechanischen Stress noch weiter öffnet. Deshalb sollte die Messung der Spaltlänge sofort nach Einführen der Klinge durchgeführt werden [119].

Bei der Berechnung der Bondenergie werden strahlenförmige Waferstücke (mit  $b \ll L$ ) angenommen. Um diese Bedingung zu erfüllen müssen 4" Wafer erst in Streifen gesägt werden. Da dies zeitaufwendig oder bei Proben mit niedriger Bondenergie nicht zerstörungsfrei möglich ist, wird der Klingentest oft an ganzen 4" Wafern durchgeführt Bagdahn et al. und Turner et al. haben experimentell [119] und durch Simulation [120] gezeigt, dass die an ganzen Si-Waferpaaren bestimmten Bondenergie bis zu 30% von an gesägten Proben bestimmten Werten abweichen kann.

Als weitere Einflussfaktoren werden die Klingendicke [121], das „Geschick des Operators“ [121] und die Auflösung der IR-Kamera [119] genannt. Die Vielzahl der Einflussfaktoren macht eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus unterschiedlichen Instituten äußerst schwierig. Werden die Versuche wie hier unter jeweils identischen Bedingungen durchgeführt, so lassen sich die Ergebnisse jedoch gut untereinander vergleichen und man erhält einen Zugang zur Festigkeit der Verbindung zwischen den Wafern.

#### **3.3.3.4 Experimentelle Ergebnisse zum Wafer-Bonden**

Im Folgenden wird der am Fraunhofer ISE installierte Wafer-Bonder vorgestellt und es werden einige experimentelle Ergebnisse zum oberflächenaktivierten Wafer-Bonden von Silicium und GaAs gezeigt.

##### **Wafer-Bonder**

Der Wafer-Bonder von Ayumi Industries Co. Ltd aus Japan wurde im Frühjahr 2011 am Fraunhofer ISE in Betrieb genommen. Fotos der Maschine sind in Abbildung 3.102 zu sehen. In der Bondkammer wird der obere 4" Wafer von einer elektrostatischen Einspannvorrichtung gehalten, wobei der untere 4" Wafer über eine Adapterplatte positioniert wird. Beide Wafer können unabhängig voneinander bis auf 500°C geheizt werden. Mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe wird in der Bondkammer ein minimaler Druck von  $2 \cdot 10^{-6}$  Pa erreicht.



Abbildung 3.102: Fotos des am Fraunhofer ISE installierten Wafer-Bonders. Das rechte Bild zeigt die Bondkammer. Der Verlauf der Argonatomstrahlen ist in blau eingezeichnet.

Um die Waferoberflächen zu deoxidieren werden Argonatomstrahlen verwendet, die unter einem Winkel von  $45^\circ$  auf die Wafer (Siehe Abbildung 3.102) treffen. Die Anodenspannung der Argonatomstrahlquellen kann zwischen 0.5 kV und 1.5 kV variiert werden. Nach dem Sputtern der Waferoberfläche fährt die obere Platte nach unten und die Wafer werden mit einer Kraft von maximal 20 kN zusammen gedrückt.

### Analyse der Oberflächenrauigkeit

Um die Schädigung der Waferoberfläche durch den Argonatomstrahl zu untersuchen, wurde die Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von der Sputterzeit für n-Si-Wafer (100) und n-GaAs Wafer ((100),  $6^\circ$  verkippt nach [111]) am Rasterkraftmikroskop gemessen. Wie in Abbildung 3.103 zu sehen, nimmt die Rauigkeit für beide Wafer mit der Sputterzeit leicht zu.

### Analyse von Si/GaAs- Bonds

Für die ersten Si/GaAs-Bonds am Fraunhofer ISE wurden spiegelpolierte n-Si (100) und n-GaAs-Wafer ((100),  $6^\circ$  verkippt nach [111]) verwendet. Bei Raumtemperatur wurden ein konstanter Anodenstrom von 100 mA und eine Sputterzeit von 60 Sekunden verwendet. Die Wafer wurden mit einer Kraft von 10 kN für 5 Minuten miteinander verpresst. Da allgemein bekannt ist, dass die Schädigung des Materials mit der Energie zunimmt, wurde schrittweise die Anodenspannung reduziert. Wie in Abbildung 3.104 gezeigt, wurden dabei Bondenergien von 70 bis 110  $\text{mJ}/\text{m}^2$  erreicht. Ausheizen der Waferpaare bei  $130^\circ\text{C}$  für 260 Minuten vergrößerte die Bondenergie auf über  $0.5 \text{ J}/\text{m}^2$ .

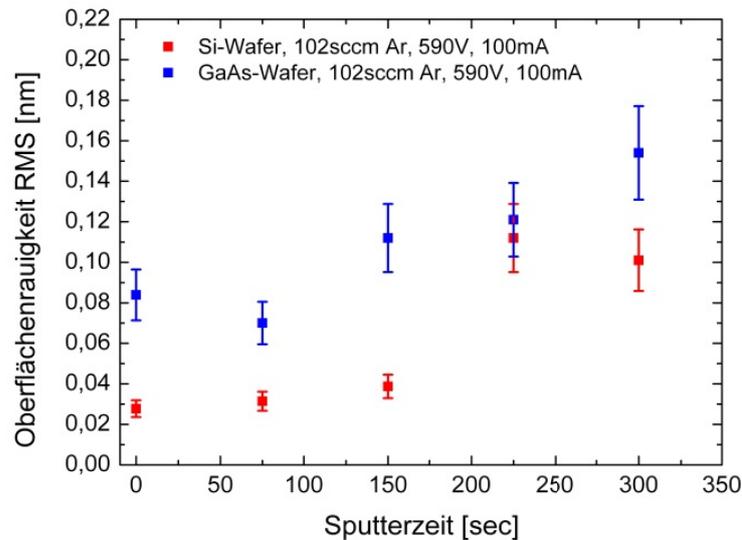


Abbildung 3.103: Veränderung der Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von der Ar-Sputterzeit für n-Si(100) und n-GaAs ((100), 6° verkippt nach [111]). Es wurden ein Argonfluss von 102 sccm, eine Anodenspannung von 590 V und ein Anodenstrom von 100 mA verwendet.

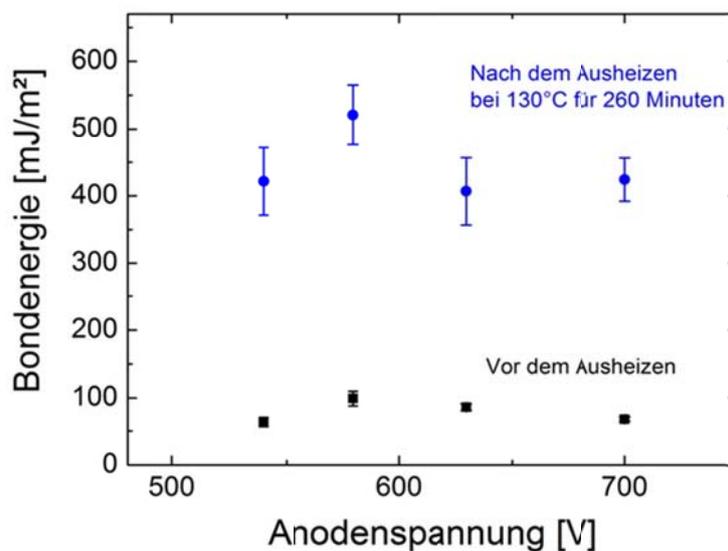


Abbildung 3.104: Mittels Klingentest berechnete Bondenergie von Si/GaAs Bonds für unterschiedliche Anodenspannungen der Argonatmstrahlquellen. Nach einer Sputterzeit von 60 Sekunden wurden die Wafer 5 Minuten mit einer Kraft von 10 kN verpresst. Verwendet wurden 500  $\mu\text{m}$  dicke n-GaAs Wafer ((100), 6° verkippt nach [111]) und 300  $\mu\text{m}$  dicke Si Wafer ((100), 6° verkippt nach [111]). Der Reaktordruck vor dem Bond war kleiner als  $7.5 \cdot 10^{-6}$  Pa.

Beim Ausheizen vergrößern sich allerdings auch vorhandenen Fehlstellen und es entstehen neue Fehlstellen (Siehe Abbildung 3.105). Es ist davon auszugehen dass es sich bei den entstandenen Fehlstellen um Gasblasen handelt. Ursächlich dafür ist entweder im Restgas vorhandenes Wasser, das nach dem Sputtern an der Oberfläche adsorbiert ist oder auf den Oberflächen verbliebenes Oxid. Beides führt (analog zum hydrophilen Bond) zur Bildung von Wasserblasen an der Grenzfläche. Es ist jedoch nicht

auszuschließen, dass sich auch im Wafer implantierte Argonatome beim Ausheizen als Blasen an der Grenzfläche sammeln.

Die verwendeten Si-Wafer besitzen ein natürliches Oxid mit einer Dicke von ca. 1.5 nm. Angesichts der Blasenbildung stellt sich die Frage, ob die gewählte Sputterzeit mit 60 Sekunden zu kurz ist, um das Oxid auch am Rand des Wafers komplett zu entfernen.

In weiteren Experimenten wurden deshalb die Ätzrate und das Strahlprofil des Argonatomstrahls genauer analysiert. Dafür wurde die Oxiddicke von thermisch oxidierten Siliciumwafern vor und nach dem Argonstrahlbeschuss mittels spektraler Ellipsometrie bestimmt. Abbildung 3.106 zeigt die daraus berechnete Ätzrate von  $\text{SiO}_2$  über einen gesamten 4" Wafer für eine Anodenspannung von ca. 0.79 kV.

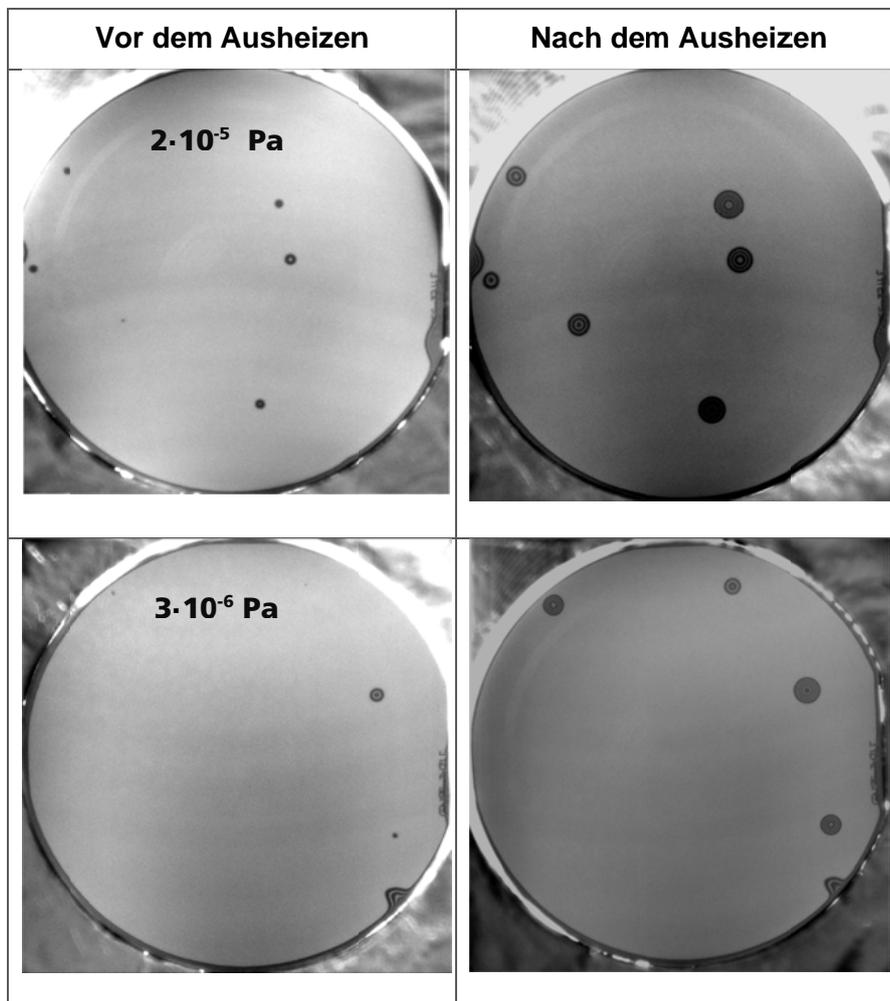


Abbildung 3.105: IR-Transmissionsaufnahmen von Si-GaAs Bonds vor und nach dem Ausheizen bei  $130^\circ\text{C}$ . Die Bondkammer wurde vor dem Sputtern bis auf einen Druck von  $2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$  bzw.  $3 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$  evakuiert (100 mA Anodenstrom bei 580 V, Bondkraft 10 kN für 5 Minuten).

Die Ätzrate ist in der Mitte des Wafers um mehr als den Faktor 20 größer als am Rand. Da die Schädigung der Oberfläche mit der Sputterzeit zunimmt, sollte die Sputterzeit nicht

länger als unbedingt nötig gewählt werde. Aufgrund der inhomogenen Ätzrate muss jedoch eine lange Sputterzeit gewählt werden, damit die vollständige Deoxidierung der Wafer garantiert wird. In Zukunft soll die Homogenität der energetischen Argonatomstrahlen durch neue Aperturplatten verbessert werden.

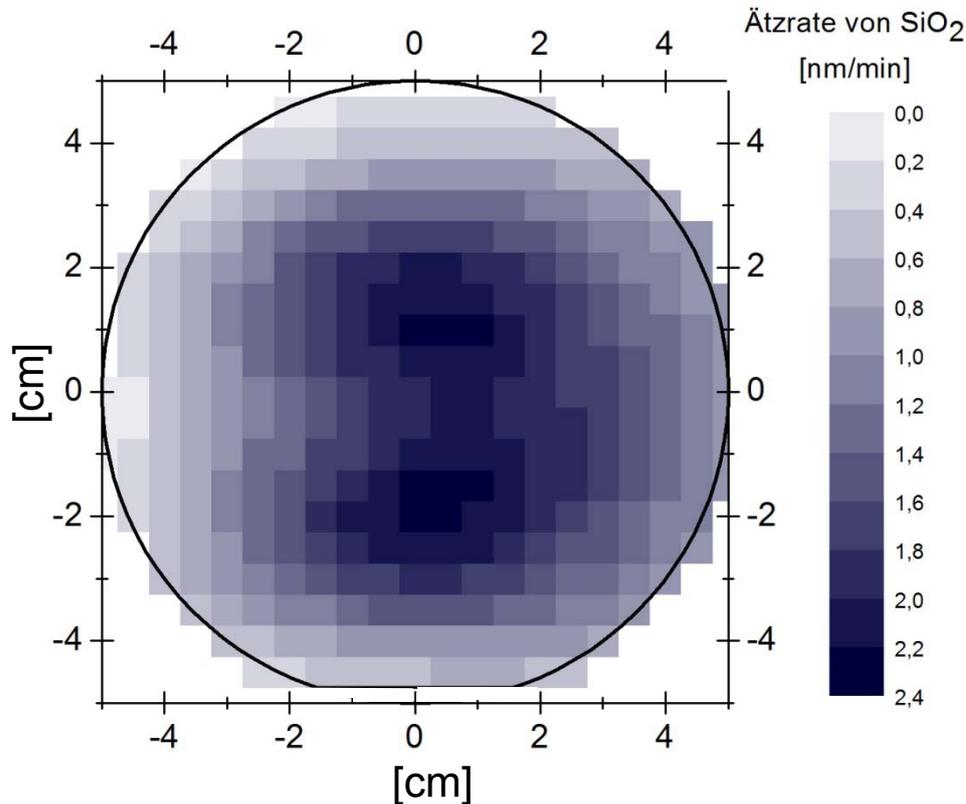


Abbildung 3.106: Ätzrate von SiO<sub>2</sub> durch Beschuss mit einem energetischen Argonatomstrahl: Plasmastrom 100 mA, Anodenspannung ~0.79 kV

### 3.3.4 GaInP/GaAs/Si Dreifachsolarzelle

#### 3.3.4.1 Einleitung

Als Endergebnis dieses Projektteils sollte eine GaInP/GaAs//Si-Mehrfachsolarzelle mittels Wafer-Bondens hergestellt werden. Der detaillierte Aufbau dieser Dreifachsolarzelle mit einem theoretischen Wirkungsgrad von ca. 54% (siehe Abschnitt 3.3.1) ist in Abbildung 3.107 dargestellt. Die Si-Solarzelle trägt - neben der Funktion als Unterzelle - zur Stabilisierung der nicht einmal 5 µm dicken GaInP/GaAs-Solarzelle bei. An der Rückseite der Si-Solarzelle befinden sich punktförmige Bereiche hoher Bor-Dotierung ( $N_{\text{Bor}} \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Sie dienen als Rückseitenfeld der Si-Unterzelle. Dieses Rückseitenfeld verringert die Rekombination von Ladungsträgern an der Rückseite der Basis.

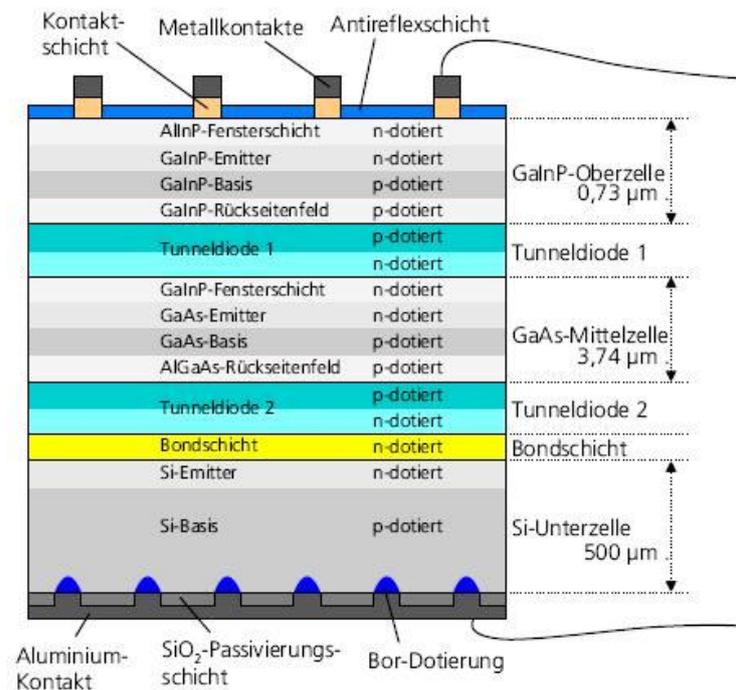


Abbildung 3.107: Struktur der GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle. Die elektrische Verschaltung der drei Teilzellen erfolgt über Tunnelioden. Zwischen der Unterzelle und der 2. Tunneliode befindet sich eine hochdotierte Bondschicht, die für die Herstellung der Solarzelle mittels Wafer-Bonden entscheidend ist. Die Beschreibung der übrigen Schichten ist im Text zu finden.

Zusätzlich werden Elektronen durch die Potenzialbarriere im Leitungsband zwischen dem Rückseitenfeld und der Basis wie an einem elektrischer Spiegel in Richtung des pn-Übergangs reflektiert [122]. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit eines Elektrons in den Emitter überzugehen und zum Photostrom beizutragen. Die Bereiche hoher Bor-Dotierung sorgen außerdem für einen ohmschen Kontakt zwischen dem Halbleiter und dem rückwärtigen Metallkontakt aus Aluminium. Zwischen den hochdotierten Bereichen befindet sich auf der Rückseite des Si-Substrats eine Passivierungsschicht aus Siliciumoxid, welche die Rekombination von Ladungsträger an der Rückseite der Solarzelle verringert. Über der Si-Unterzelle befindet sich eine hochdotierte Bondschicht aus GaAs. Darüber liegt eine Tunneliode, die die Mittel- und die Unterzelle elektrisch verbindet. Oberhalb der Tunneliode befindet sich die Mittelzelle, die sich aus dem Rückseitenfeld aus Aluminiumgalliumarsenid (AlGaAs), dem GaAs-pn-Übergang sowie der Fensterschicht aus GaInP zusammensetzt. Die Fensterschicht ist das Pendant zum Rückseitenfeld und befindet sich an der Vorderseite einer Solarzelle. Sie verringert die Oberflächenrekombination der Ladungsträger an der Vorderseite des Emitters und erzielt durch ihre hohe n-Dotierung eine Reflexion der Löcher in Richtung des pn-Übergangs. Dadurch wird analog zum Rückseitenfeld die Wahrscheinlichkeit eines Lochs in die Basis überzugehen und zum Photostrom beizutragen erhöht. Eine über der Mittelzelle liegende Tunneliode stellt die elektrische Verbindung zwischen der Ober- und der Mittelzelle her. Die Oberzelle

besteht aus dem Rückseitenfeld aus GaInP, dem GaInP-pn-Übergang sowie der Fensterschicht aus Aluminiumindiumphosphid (AlInP).

Auf der Vorderseite der Dreifachsolarzelle befindet sich eine Kontaktschicht, die einen ohmschen Kontakt zwischen dem Halbleitermaterial der Solarzelle und dem mehrschichtigen Metallkontakt erzeugt. Zwischen den Metallkontakten vermindert eine Antireflexschicht (ARS) die Reflexion von Photonen an der Oberfläche, sodass möglichst viel elektromagnetische Strahlung in den Halbleiter eindringt.

### 3.3.4.2 Herstellung einer GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle

Der detaillierte Prozessablauf zur Herstellung der GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle ist in Abbildung 3.108 dargestellt. Die Si-Unterzelle wird aus einem 300  $\mu\text{m}$  dicken Si-Substrat hergestellt. Mittels Diffusion von Phosphor wird an der Vorderseite der Emitter mit einer Dicke von ca. 0.5  $\mu\text{m}$  und einer Dotierstoffkonzentration von  $N_{\text{Phosphor}} \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  erzeugt. Die rückwärtigen Bereiche mit lokal hoher Bordotierung ( $N_{\text{Bor}} \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) werden ebenfalls mittels Diffusion erzeugt und reichen ca. 3  $\mu\text{m}$  in das p-dotierte Substrat hinein. Anschließend folgt das Aufbringen der passivierenden Siliciumoxid-Schicht, die an den Stellen der Bordotierung durch Ätzen wieder entfernt wird. Abschließend wird der metallische Rückseitenkontakt aus Aluminium aufgedampft. Die beschriebene Si-Solarzelle wurde in der Arbeitsgruppe „Hocheffiziente Siliciumsolarzellen“ des Fraunhofer ISE entwickelt [123, 124], hergestellt und für die Verwendung in der vorliegenden Arbeit zur Verfügung gestellt.

Die GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle wird auf einem 500  $\mu\text{m}$  dicken GaAs-Substrat mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie hergestellt. Vor dem epitaktischen Wachstum der Solarzellenstruktur werden eine sogenannte „Opferschicht“ aus Aluminiumarsenid (AlAs) von 10-20 nm Dicke und eine Bondschicht aus GaAs von 100 nm Dicke und einer Tellur-Dotierung von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  auf dem GaAs-Substrat abgeschieden, die für die anschließenden Prozessschritte des Lift-Offs und Wafer-Bondens wichtig sind. Den Abschluss des epitaktischen Kristallwachstums bildet die Kontaktschicht aus GaAs.

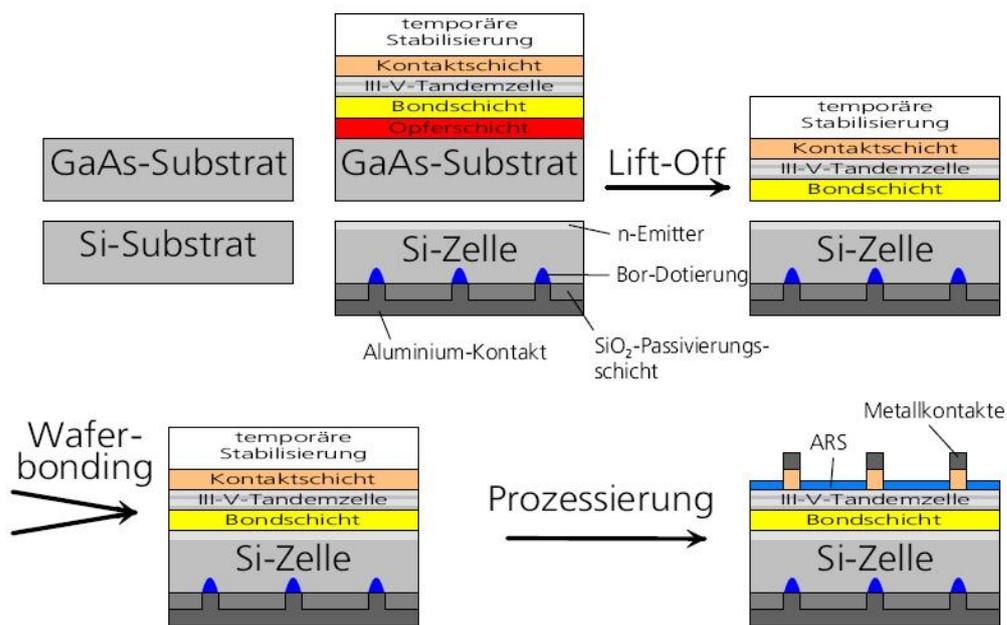


Abbildung 3.108: Prozessablauf zur Herstellung einer GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle durch den Einsatz von Lift-Off und Wafer-Bonden. Die detaillierte Beschreibung befindet sich im Text.

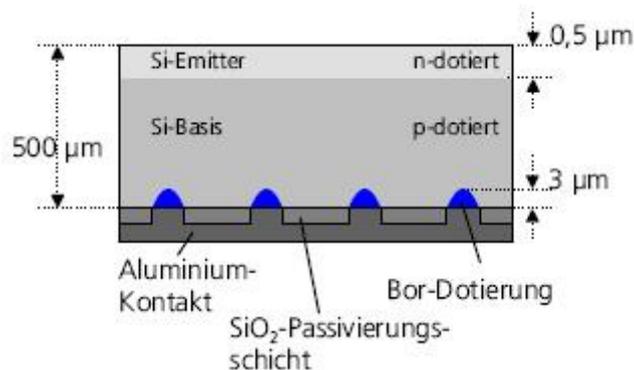


Abbildung 3.109: Struktur der Si-Unterzelle. Die Beschreibung der Struktur ist im Text zu finden.

Anschließend wird die GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle von ihrem Substrat getrennt. Prinzipiell kann dies durch das Ätzen des Substrats erreicht werden, wie bei der in dieser Arbeit hergestellten GaInP/GaAs/Si-Solarzelle. Kommerziell interessanter ist das Abheben der Zweifachsolarzelle vom Substrat, sodass dieses wieder verwendet werden kann. Für diesen Lift-Off-Prozess von dünnen, kristallinen Schichten stehen mehrere Techniken zur Verfügung (siehe Kapitel 3.3.2), die alle eine Stabilisierung der nur wenige Mikrometer dünnen Halbleiterschicht erfordern. Der in diesem Projekt untersuchte nass-chemische Lift-Off beruht auf dem chemisch selektiven Ätzen der AlAs-Opferschicht, welche die GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle vom GaAs-Substrat trennt.

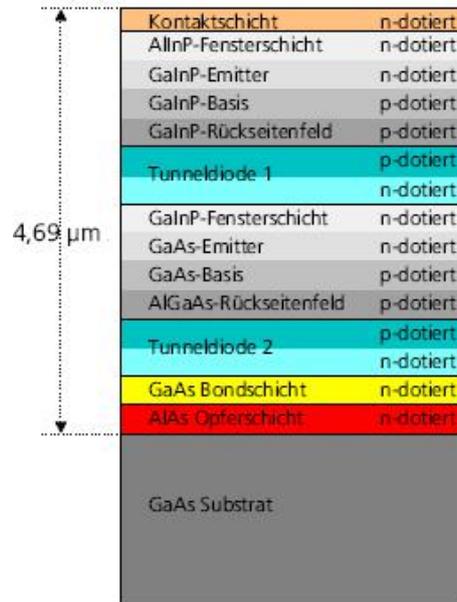


Abbildung 3.110: Struktur der GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle. Zwischen dem GaAs-Substrat und der Zellstruktur befinden sich die Opfer- und die Bondschicht, die für die anschließenden Prozesse des Lift-Offs und Wafer-Bondens von Bedeutung sind.

Im anschließenden oberflächenaktivierten Wafer-Bonden-Prozess (Siehe Abschnitt 3.3.3.4) wird die GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle mit der Si-Unterzelle elektrisch leitfähig und optisch transparent verbunden. Die hohe Dotierung der Bondschicht sorgt für einen geringen Widerstand an der Grenzfläche zwischen Si und der III-V-Zweifachzelle. Abschließend folgt die Vorderseiten-Prozessierung der Dreifachsolarzelle. Dabei werden die metallischen Kontakte aus Pd/Au/Ge/Ti/Pd/Ag und die Antireflexschicht aus Tantaloxid und Magnesiumfluorid auf der Vorderseite der Solarzellstruktur aufgebracht.

Für die Realisierung der GaInP/GaAs//Si Solarzelle wurde die in Abbildung 3.110 beschriebene Struktur der epitaktisch hergestellten GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle leicht modifiziert. Statt der AlAs-Opferschicht befand sich eine Ätzstoppschicht aus GaInP zwischen dem Substrat und der Solarzellstruktur. Zur Stabilisierung der Solarzelle wurde die gesamte Struktur mitsamt dem GaAs-Substrat an der Oberseite temporär mittels Kleber auf ein stabilisierendes Substrat gebondet. Anschließend wurden erst das GaAs-Substrat und dann die Ätzstoppschicht durch Ätzen mit verschiedenen Säuren entfernt. Die stabilisierte GaInP/GaAs-Solarzelle wurde mit dem Ayumi Bonder durch oberflächenaktiviertes Bonden mit Si verbunden. Dazu wurden Argonionen mit 1000 V beschleunigt und vor dem Auftreffen auf die Kristalloberflächen elektrisch neutralisiert. Nach dem Verbinden der Strukturen wurde der temporäre Bond gelöst und die Mehrfachsolarzelle prozessiert.

Vor dem Wafer-Bonden wurden die zu verbindenden Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die Oberflächenrauheit der Rückseite der Zweifachsolarzelle lag

bei über 20 Å, die der Vorderseite der Si-Solarzelle bei 6 Å. Diese Rauheiten sind für das Wafer-Bonden noch sehr groß [125, 126].

Der GaAs/Si Waferbond der in diesem Projekt hergestellten GaInP/GaAs//Si-Solarzellen wurde außerdem mittels hochauflösender Transmissions-Elektronen-Mikroskopie genauer untersucht. Wie in Abbildung zu sehen hat sich durch den Beschuss mit energetischen Argonatomen zwischen den Halbleitern eine amorphe Schicht von 2-3 nm Nanometern Dicke ausgebildet.

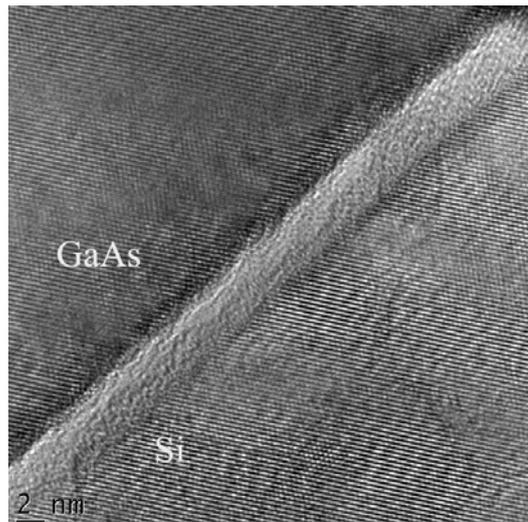


Abbildung 3.111: Aufnahme der Bondgrenzfläche mittels Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM, Hellfeld, Zonenachse Silicium) . Zwischen dem GaAs und dem Si ist eine amorphe Schicht von 2-3 nm Dicke zu erkennen. (TEM-Aufnahme durchgeführt an der Universität Kiel, Arbeitsgruppe Prof. Jäger [127])

Aus der Literatur ist bekannt, dass diese amorphe Schicht die elektrische Leitfähigkeit der Grenzfläche beeinträchtigt [110]. Es bleibt zu untersuchen wie die Dicke dieser amorphen Schicht reduziert werden kann.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der GaInP/GaAs-Solarzellen auf passivem Si-Stabilisierungssubstrat und der GaInP/GaAs/Si-Solarzellen vorgestellt.

#### 3.3.4.3 GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle auf passivem Si-Substrat

Die Charakterisierung der GaInP/GaAs-Zweifachsolarzellen auf einem passiven Si-Substrat erfolgte durch Messung der I-V-Kennlinien unter dem Referenzspektrum AM1.5d sowie der externen Quanteneffizienz (EQE). In Abbildung 3.112 (a) ist exemplarisch die I-V-Kennlinie der besten Zweifachsolarzelle dargestellt. Bei einer Zellgröße von 0.0547 cm<sup>2</sup> weist sie eine offene Klemmspannung von 2.28 V und eine Kurzschlussstromdichte von 10.7 mA cm<sup>-2</sup> auf. Mit einem Füllfaktor von 83.1 % hat die Solarzelle einen Wirkungsgrad von 20.3 %. Aufgrund der Serienschaltung der Teilzellen wird die generierte Stromdichte einer Mehrfachsolarzelle durch die Teilzelle

begrenzt, die weniger Strom erzeugt. Die Analyse der externen Quanteneffizienz In Abbildung 3.112 (a) zeigt, dass die Stromdichte hier durch die GaInP-Oberzelle begrenzt ist. Durch Optimierung der Stromanpassung könnte der Wirkungsgrad dieser GaInP/GaAs-Zweifachszolarzelle vergrößert werden.

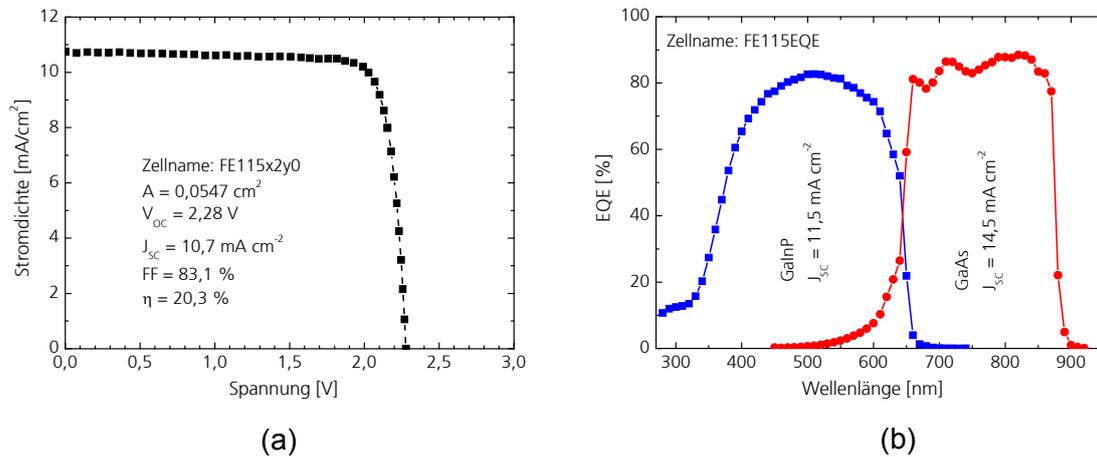


Abbildung 3.112: (a) I-V-Kennlinie und (b) Externe Quanteneffizienz (EQE) der in dieser Arbeit entwickelten und hergestellten GaInP/GaAs-Zweifachszolarzelle auf einem passiven Si-Substrat. Die EQE-Messung wurde an einer  $2.576 \text{ cm}^2$  großen Solarzelle des gleichen Wafers durchgeführt.

Die Messungen der I-V-Kennlinien unter konzentriertem Licht zeigen ein Abnehmen des Füllfaktors bei über 30-facher Lichtkonzentration, wodurch auch der Wirkungsgrad unter konzentrierter Beleuchtung abnimmt (siehe Abbildung 3.113). Dies ist auf die Kombination von zwei Effekten zurückzuführen: Erstens bewirkt ein Serienwiderstand in der Solarzellenstruktur bei hohen Stromdichten große Spannungsverluste. Dieser kann auf die amorphe Zwischenschicht an der Bondgrenzfläche zurückzuführen sein. Zweitens führt ein diodenartiges Verhalten der I-V-Kennlinie der GaAs/Si-Bondgrenzfläche bei hohen Stromdichten zu größeren Spannungsverlusten, sodass der Füllfaktor bei hohen Stromdichten, also unter konzentriertem Licht, schlechter ist.

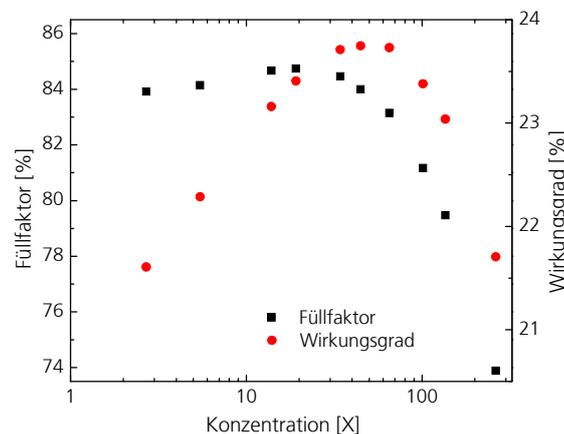


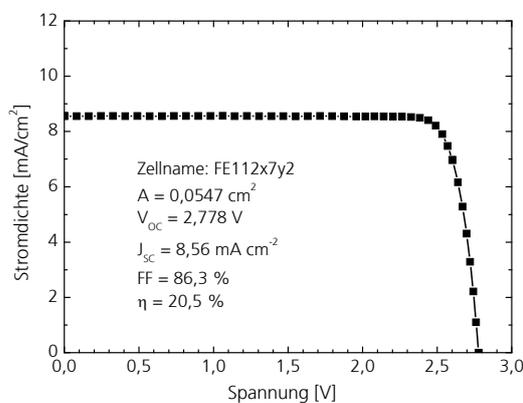
Abbildung 3.113: Füllfaktor (schwarze Vierecke) und Wirkungsgrad (rote Kreise) in Abhängigkeit der Lichtkonzentration.

Die aktuell weltbeste GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle auf GaAs erreicht unter einer Konzentration von 1026 Sonnen einen Wirkungsgrad von 32.6 % [128]. Die in dieser Arbeit hergestellte GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle auf einem Si-Substrat hat ein Wirkungsgradmaximum von 23.7 % bei einer Konzentration von 45 Sonnen. Zur Steigerung der Solarzelleffizienz muss die Stromanpassung der Teilzellen durch Anpassung der Schichtdicken weiter verbessert werden. Außerdem muss durch Veränderung der Prozessbedingungen während des oberflächenaktivierten Wafer-Bondens das Einbrechen des Füllfaktors bei geringen Konzentrationen verhindert werden.

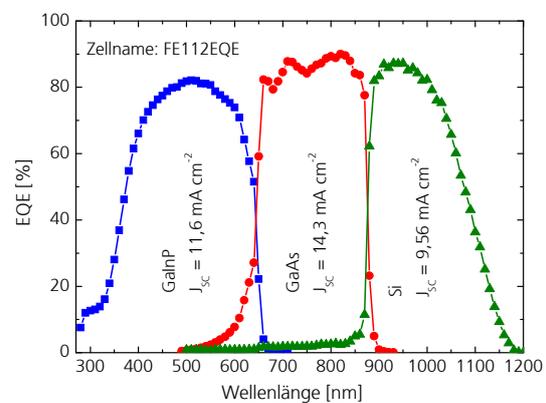
### 3.3.4.4 GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle

Die I-V-Kennlinie der GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle auf Silicium, ist in Abbildung 3.114 (a) gezeigt. Die Kurzschlussstromdichte dieser Dreifachsolarzelle ist mit  $8.56 \text{ mA cm}^{-2}$  geringer als die Kurzschlussstromdichte der GaInP/GaAs-Zweifachsolarzelle auf passivem Substrat. Das bedeutet, dass die Stromdichte der Si-Solarzelle die Stromdichte der Dreifachsolarzelle limitiert. Dies bestätigen die Berechnungen der Stromdichten der Teilzellen aus der Messung der externen Quanteneffizienz einer Solarzelle auf dem gleichen Wafer (siehe Abbildung 3.114 (b)).

Der erreichte Wirkungsgrad von 20.5 % unter dem AM1.5d Spektrum ist für die erste GaInP/GaAs/Si Dreifachsolarzelle ein gutes Ergebnis. Unter konzentriertem Licht verhält sich die Dreifachsolarzelle ähnlich wie die Zweifachsolarzelle: Ab einer 30-fachen Lichtkonzentration nimmt der Füllfaktor ab, was zur Verringerung des Wirkungsgrades führt (siehe Abbildung 3.115). Auch hier gelten ein Serienwiderstand innerhalb der Solarzellenstruktur und das diodenartige Verhalten der Bondgrenzfläche als Ursache für diesen Effekt.



(a)



(b)

Abbildung 3.114: (a) I-V-Kennlinie und (b) Externe Quanteneffizienz (EQE) der in dieser Arbeit entwickelten und hergestellten GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle. Die EQE-Messung wurde an einer  $2.576 \text{ cm}^2$  großen Solarzelle des gleichen Wafers durchgeführt. Die Photostromdichte der Si-Teilzelle begrenzt die Stromdichte der Dreifachsolarzelle.

Insgesamt erreicht diese erste gebondete GaInP/GaAs/Si Solarzelle einen Wirkungsgrad von 23,6% bei 72-facher Konzentration des Sonnenlichts (siehe Abbildung 3.115). Dies ist unserem Wissen nach der höchste publizierte Wert für eine III-V-Mehrfachsolarzelle auf Si.

Zur Verbesserung des Wirkungsgrades muss die Stromanpassung zwischen den Teilzellen optimiert werden. Dies kann durch die Verbesserung der EQE der Si-Teilzelle für langwelliges Licht erreicht werden. Der Verlust des langwelligen Lichts ist bedingt durch den geringen Absorptionskoeffizienten von Si. Bei hocheffizienten Si-Solarzellen wird diese Problematik durch eine pyramidenartige Struktur auf der Vorderseite der Solarzelle gelöst. Dadurch wird das Licht beim Eintreten in die Solarzelle gebrochen, sodass das Licht die Solarzelle schräg durchläuft. An der Rückseite wird das Licht durch Totalreflexion in die Solarzelle reflektiert. Bei der GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle ist das Erzeugen einer Pyramidenstruktur auf der Vorderseite nicht möglich, da die Pyramiden mit bis zu  $10 \mu\text{m}$  Höhe [129] durch die Zweifachsolarzelle hindurch ragen würden. Durch eine pyramidenartige Struktur auf der Rückseite kann jedoch der gleiche Effekt erzielt werden, sodass die EQE der Si-Solarzelle für langwelliges Licht verbessert wird. Eine weitere Möglichkeit zur verbesserten Stromanpassung der Teilzellen ist die Verringerung der Dicke der oberen beiden Teilzellen. Dadurch werden diese Solarzellen teiltransparent, sodass mehr Photonen in die Si-Teilzelle gelangen. Dies erhöht ebenfalls die Stromgeneration der Si-Unterzelle.

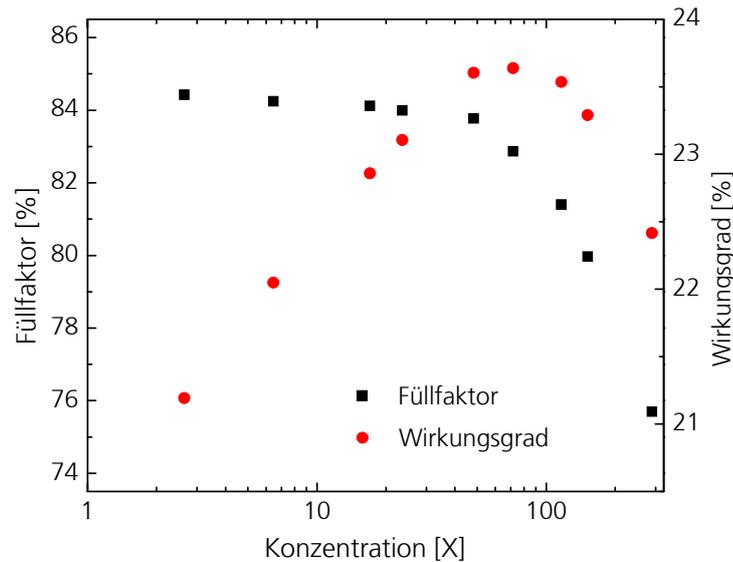


Abbildung 3.115: Füllfaktor (schwarze Vierecke) und Wirkungsgrad (rote Kreise) in Abhängigkeit der Lichtkonzentration.

### 3.3.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Arbeitspakete 4.1 bis 4.3 beschäftigten sich mit der Entwicklung und der Herstellung einer GaInP/GaAs/Si-Dreifachsolarzelle. Erstmals wurde eine GaInP/GaAs-Solarzelle von einem GaAs-Substrat auf eine Si-Solarzelle übertragen. Die Verbindung der Strukturen erfolgte mittels direktem Wafer-Bonden. Diese Technik wurde in Abschnitt 3.3.3.4 ausführlich untersucht und es fand die Entwicklung eines Lift-Off-Prozesses statt, der in besagtem Zellkonzept eine Wiederbenutzung des GaAs-Substrats ermöglichen soll. Hierdurch können in Zukunft die Kosten für das teure Substrat reduziert werden.

Beim untersuchten nasschemischen Lift-Off wird eine Opferschicht, die zwischen Substrat und Solarzellenstruktur liegt, selektiv geätzt, sodass die Strukturen getrennt werden. Bei Raumtemperatur und einer Flusssäurekonzentration von 10 % wurde eine Ätzrate von  $0.4 \text{ mm h}^{-1}$  ermittelt. Die Ätzrate konnte durch die Erhöhung der Flusssäurekonzentration auf 20 % linear bis zu  $0.74 \text{ mm h}^{-1}$  und durch die Erhöhung der Flusssäuretemperatur exponentiell auf bis zu  $16 \text{ mm h}^{-1}$  bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  gesteigert werden. Mit letzterer Ätzrate verkürzt sich die Dauer zum Abheben einer 4" großen Halbleiterschicht vom Substrat auf 3.1 h.

Es wurde weiter gezeigt, dass durch die geeignete Anbringung einer Gewichtskraft an der Probe der Ätzspalt geöffnet und somit die Prozessdauer verkürzt wird. Von einem halben 4" Substrat konnte innerhalb von nur 6 h eine Halbleiterschicht abgehoben werden. Erfolg zeigte auch das Konzept des „Ätzens durch Löcher“, mittels dessen eine 4" große

Halbleiterschicht in 15 h vom Substrat getrennt werden konnte. In Zukunft gilt es den Prozessablauf und speziell die Stabilisierung der dünnen, abgehobenen Halbleiterschicht weiter zu optimieren und zu zeigen wie diese Technik in der Herstellung der GaInP/GaAs/Si-Solarzelle integriert werden kann.

Neben dem Lift-off wurde das direkte Wafer-Bonden untersucht. Die Festigkeit der Verbindungen, die durch die Bondenergie quantifiziert wird, konnte durch Ausheizen der Si-GaAs-Waferbonds erhöht werden. Als negativer Nebeneffekt wurde beim Ausheizen die Bildung von Fehlstellen an der Bondgrenzfläche beobachtet. Analysen des Waferbonds zeigten die Entstehung einer 2-3 nm dicken, amorphen Schicht an der Grenzfläche zwischen GaAs und Si. Obwohl weitere Untersuchungen zur Optimierung des Prozesses angebracht sind, zeigt das oberflächenaktivierte Wafer-Bonden nach den durchgeführten Untersuchungen bereits gute Voraussetzungen für den Einsatz in der Herstellung der GaInP/GaAs/Si-Solarzelle.

Aufbauend auf der erfolgreichen Verbindung von GaAs- und Si-Wafern durch oberflächenaktiviertes Wafer-Bonden wurde erstmalig eine GaInP/GaAs/Si-Solarzelle mit Hilfe dieser Technik hergestellt. Ihre Kurzschlussstromdichte von  $J_{SC} = 8.56 \text{ A cm}^{-2}$  wird durch die Photostromdichte der Si-Solarzelle limitiert wie die Analyse der externen Quanteneffizienz ergab. Zur Verbesserung der Stromanpassung zwischen den Teilzellen muss unter anderem die Absorption in der Si-Solarzelle erhöht werden. Insgesamt zeigt die erste auf diese Weise hergestellte GaInP/GaAs/Si-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 20.5 % unter dem AM1.5d Spektrum eine bemerkenswerte Zelleffizienz (siehe Abbildung 3.114). Unter einer Konzentration von 72 Sonnen wurde ein Wirkungsgrad von 23.6 % gemessen. Dies ist nach unserem Wissen der bisher höchste Wirkungsgrad einer Mehrfachsolarzelle auf Si.

## 4 Wirtschaftliche und Strategische Ergebnisse

### Wirtschaftlicher Nutzen

Dieses Projekt beschäftigte sich mit der Entwicklung von hocheffizienten Solarzellen auf der Basis der III-V-Halbleitermaterialien. Diese Solarzellen werden einerseits in terrestrischen Konzentratorsystemen, andererseits im Weltraum eingesetzt. Der Markt für Systeme zur photovoltaischen Energieerzeugung wächst seit vielen Jahren stetig um durchschnittlich 20-40 % pro Jahr. Für den weiteren wirtschaftlichen Erfolg dieser regenerativen Technologie ist insbesondere eine stetige Kostenreduktion auch in Zukunft maßgebend. Hierzu können unter anderem terrestrische Konzentratorsysteme mit hocheffizienten Mehrfachsolarellen aus III-V Materialien beitragen.

Der Markteintritt von PV-Konzentratorsystemen liegt erst wenige Jahre zurück. So wurden im Jahr 2007 weltweit erstmals PV Konzentratorsysteme mit einer Leistung von mehreren MW installiert. In den darauf folgenden Jahren wurde ein schnelles Wachstum dieser Technologie erreicht. Im Jahr 2011 wurden bereits Stromabnahmeverträge für mehrere Großkraftwerke mit PV-Konzentratorsystemen in Größenordnungen zwischen 10 bis über 100 MW unterzeichnet. Eines der führenden Unternehmen in diesem Bereich ist die Soitec Solar GmbH in Freiburg (früher: Concentrix Solar GmbH), die an einem Einsatz von kostengünstigen III-V Mehrfachsolarellen sehr interessiert ist.

Für die hochkonzentrierende Photovoltaik bieten die in diesem Projekt entwickelten III-V Mehrfachsolarellen auf Silicium verschiedene Vorteile: Zunächst sind die geringeren Zellkosten zu nennen. Ein zweites wichtiges Argument ist die viel bessere Verfügbarkeit von Silicium im Vergleich zu Germanium. Abschätzungen zeigen, dass die derzeit jährlich verfügbare Menge an Germanium für etwa 20 GW installierter Leistung an hochkonzentrierenden PV Systemen ausreichen würde. Dies kann langfristig zu einer Begrenzung des Wachstums und zu einem Anstieg der Preise für diese Technologie führen. Si als Substratmaterial würde dies verhindern.

Technologische Vorteile bietet das Silicium Substrat weiterhin aufgrund der etwa doppelt so guten thermischen Leitfähigkeit im Vergleich zu Germanium oder Galliumarsenid. Dies ist in hochkonzentrierenden PV Systemen ein entscheidender Faktor, da die Solarzellen im Fokus des Sonnenlichts Temperaturen von bis zu 100°C erreichen und die Wärme möglichst effektiv durch das Substrat in einen Kühlkörper auf der Rückseite der Zellen abgeleitet werden muss.

Auch für die Weltraumanwendung von III-V Mehrfachsolarzellen ist Silicium als Substratmaterial sehr interessant. Fast alle neuen Satelliten werden bereits heute mit III-V Mehrfachsolarzellen auf der Basis von Ge versorgt. Durch Silicium als Substrat ließen sich nicht nur Kostenvorteile erreichen. Das geringere spezifische Gewicht und die höhere Bruchfestigkeit von Silicium im Vergleich zu Germanium oder Galliumarsenid sind wichtige Argumente. Somit lassen sich dünnere und leichtere Solarzellen herstellen. Jedes Kilogramm Gewicht, welches mit einem Satelliten in den Weltraum gebracht werden muss, kostet zwischen 5'000 und 20'000 €. Somit hängen Gewicht und Kosten bei den Weltraumsolarzellen eng miteinander zusammen.

Der größte Produzent von III-V Konzentrator- und Weltraumsolarzellen in Europa ist die Firma AZUR SPACE Solar Power GmbH in Heilbronn. Es besteht seit vielen Jahren eine enge Kooperation zwischen dem Fraunhofer ISE und der Firma AZUR SPACE. Die Ergebnisse des III-V-Si Projekts werden AZUR SPACE regelmäßig vorgestellt. Insbesondere im Bereich des Wafer-Bondens sollen in 2012 bereits gemeinsame Aktivitäten gestartet werden. Hier ergeben sich interessante Möglichkeiten für Weltraum- und Konzentratorsolarzellen der nächsten Generation. Das im III-V-Si Projekt entstandene Wissen und die Infrastruktur zum Wafer Bonden werden bei diesen Entwicklungen von großem Nutzen sein.

Neben dem Fokus auf der Solarzellenanwendung profitieren auch Unternehmen aus den Bereichen Anlagenbau, Wafer Herstellung oder III-V Elektronik und Optoelektronik von den Ergebnissen des Projekts. Das Fraunhofer ISE arbeitet eng mit der Firma Aixtron AG in Aachen zusammen, um die MOVPE Anlagen für die Solarzellenanwendung weiter zu entwickeln. Die Basis für diese gemeinsamen Arbeiten stellen die beiden im III-V-Si Projekt angeschafften MOVPE Anlagen dar. Diese Anlagen werden weiterhin in Entwicklungsvorhaben mit den Firmen SOITEC, AZUR SPACE und InPact eingesetzt. Mit CS Clean Systems wurde ein neues Absorbergranulat für  $\text{GeH}_3$  getestet, welches heute auf dem Markt angeboten wird. Mit LayTec wurden neue Messköpfe für die in-situ Überwachung der MOVPE Prozesse getestet. Die Firmen Süss und EVG waren an der Entwicklung von Wafer-Bondprozessen beteiligt und es soll in Zukunft eine enge Zusammenarbeit zwischen dem Fraunhofer ISE und der Firma EVG für die Entwicklung neuer industrietauglicher Bond-Maschinen begonnen werden. Insofern hat das III-V-Si Projekt bereits heute eine Reihe neuer Partnerschaften und Kooperationen initiiert, neue technologische Möglichkeiten eröffnet und damit die Entwicklung innovativer Produkte unterstützt.

Die Ergebnisse und Zielsetzungen des III-V-Si Projekts sind von Interesse für III-V Mehrfachsolarzellen, für die Integration von III-V Optoelektronik auf Si sowie ein weites Feld weiterer III-V Applikationen welche von den besonders vorteilhaften Eigenschaften

des Si profitieren. Bei einem Erfolg der Umsetzung eröffnet sich ein Anwendungsfeld, welches heute noch nicht genau abzusehen ist. Elektronische Schaltungen mit Licht emittierenden Lasern bzw. Leuchtdioden und Licht empfindlichen Photodioden zu kombinieren ist ein lange gehegter Wunsch der Halbleitertechnologen. Hieraus lassen sich neue Speicherchips, intelligente Sensoren oder Sender entwickeln.

### **Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit**

Das zentrale wissenschaftliche Ziel des III-V-Si Projekts, nämlich die Basis für hocheffiziente III-V- Mehrfachsolarzellen auf Si zu schaffen, ist für die Weiterentwicklung der Konzentrator- und Weltraumsolarzellen von großer Bedeutung. Niedrigere Zellkosten, sowie bessere thermische und strukturelle Eigenschaften, verbessern die wirtschaftliche Wettbewerbssituation für diese Technologie.

Es handelte sich bei diesem Projekt um grundlagenorientierte Forschung. Ziel war es neue wissenschaftliche Erkenntnisse zu gewinnen und abzuschätzen, wie diese zu neuen innovativen Produkten führen können. Trotz der grundlagenorientierten Themen waren die Arbeiten von vornherein auf eine spätere wirtschaftliche Verwertung hin ausgerichtet. Es wurden daher nur solche Prozesse untersucht, die in Zukunft auch aus wirtschaftlicher Sichtweise von Interesse sein können. Zudem wurden die Prozesse im Bereich des MOVPE Wachstums auf Anlagen mit hohem Durchsatz und industrieller Kompatibilität entwickelt. Aus heutiger Sicht können zwei der verfolgten technologischen Konzepte als besonders vielversprechend identifiziert werden:

- Das direkte Wachstum von GaAs auf Si über eine GaP Nukleationsschicht und einen GaAsP Puffer
- Das Wafer Bonden von GaAs basierenden Strukturen auf Silicium gefolgt von einem Ablöseverfahren für das GaAs Substrat

Bei dem direkten Wachstum der III-V Halbleiter auf Silicium ist die Qualität der Solarzellen heute noch nicht ausreichend um die Ergebnisse direkt in Produkte zu überführen. Die Ansätze für die GaP Nukleation auf Si und die nachfolgende Ga(AsP) Pufferschicht haben bereits zu vielversprechenden Ergebnissen geführt, aber weitere Materialentwicklung ist notwendig um das Potential dieser Technologie vollständig zu erschließen. Es muss gezeigt werden, dass Solarzellen mit vergleichbarem Wirkungsgrad auf Si und GaAs bzw. Ge hergestellt werden können. Hierzu ist eine weitere Materialentwicklung der III-V Schichtsysteme auf Si notwendig mit dem Ziel die verbleibenden Defekte näher zu charakterisieren, ihren Ursprung zu verstehen und durch verbesserte Wachstumsbedingungen die Dichte durchstoßender Versetzungen zu minimieren. Es ist aus heutiger Sicht kein prinzipielles Problem bei diesem Ansatz zu erkennen. Aber eine solch komplexe Entwicklung benötigt kontinuierliche Forschung und Entwicklung über die

Grenzen eines einzelnen Projekts hinaus. Die Verbundpartner beabsichtigen daher gemeinsam beim BMBF ein Nachfolgeprojekt zu beantragen. Der Fokus soll auf der weiteren Materialentwicklung liegen. Es soll gezeigt werden, dass GaAs-basierte Bauelemente mit vergleichbarer Qualität auf GaAs (bzw. Ge) und Si gewachsen werden können.

Die Entwicklung von Wafer-Bond Prozessen auf Si wird momentan im Rahmen einer Dissertation von Frau Stephanie Essig fortgeführt. Frau Essig erhält ein Stipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt. Die Arbeiten und die aufgebaute Infrastruktur im III-V-Si Projekt haben darüber hinaus eine Reihe neuer Vorhaben initiiert. So sollen Weltraumsolarzellen mittels Wafer-Bonden in 2012 gemeinsam mit der Firma AZUR SPACE weiter entwickelt werden. Zur Entwicklung neuer industrieller Bond-Maschinen wurde eine Kooperation mit der Firma EVG begonnen. Die im III-V-Si Projekt gestarteten Entwicklungen werden so in den kommenden Jahren fortgesetzt werden mit einem verstärkten Fokus auf der Umsetzung der Ergebnisse in Produkten.

Die weitere Entwicklung von Anlagen und Maschinen im Halbleiterbereich erfolgt über bilaterale Kooperationen zwischen dem Fraunhofer ISE und den betroffenen Industriepartnern. Die neue und moderne Infrastruktur, welche im III-V-Si Projekt aufgebaut wurde bietet hier zahlreiche Anknüpfungspunkte.

Wissenschaftlich wurden einige der Ergebnisse bereits auf internationalen Tagungen und in Fachzeitschriften publiziert. Weitere Veröffentlichungen sind momentan in Arbeit. Zudem bilden die Ergebnisse des Projekts die Basis für zwei Doktor- und eine Diplomarbeit, in denen das Wissen für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet aufbereitet und zusammengefasst wird.

### **Fördermittel**

Im Rahmen des III-V-Si Verbundprojektes wurden dem Fraunhofer ISE im Zeitraum zwischen dem 01.11.2007 und 30.06.2011 folgende Projektmittel verwendet:

Investitionen in Anlagen:	5.073.000 €
Personalkosten:	782.000 €
Verbrauchsmaterial:	324.000 €
Reisen:	19.000 €
Sonstiges:	114.000 €

Der Aufbau der Labore wurde durch weitere Eigenmittel unterstützt.

## 5 Vorträge und Veröffentlichungen

### Diplomarbeiten:

- Karen Dreyer (2011)

### Doktorarbeiten:

- Tobias Roesener (voraussichtliche Abgabe 2012)
- Stephanie Essig (voraussichtliche Abgabe 2013)

### Praktika:

- Mikaela Thanasa (Sept. – Nov. 2011)

### Poster auf Konferenzen:

- Tobias Roesener et al., 25<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2010, Valencia, Spain. "MOVPE Growth of III-V Solar Cells on Silicon in 200 mm Close Coupled Showerhead Reactor".

### Vorträge:

- Tobias Roesener, 24. DGKK-Workshop 2009, Berlin, „Arsenid-/Phosphidwachstum mit AIXTRON 300 mm CRIUS Close Coupled Showerhead“.
- Tobias Roesener, 25. DGKK-Workshop 2010, Aachen, „Ge-Pufferwachstum auf Si mittels MOVPE zur Integration von III-V-Solarzellen auf Si-Substrat“
- Tobias Roesener, 26. DGKK-Workshop 2011, Stuttgart, „Metamorphe GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Pufferstrukturen auf Si mittels MOVPE zur Integration von III-V Solarzellen auf Si“
- Karen Dreyer, DPG-Frühjahrstagung 2011, „GaInP/GaAs/Si Triple-Junction Solar Cell Formed by Wafer-Bonden“
- Tobias Roesener, MRS Spring Meeting 2011, San Francisco, invited Talk on “Metamorphic Buffers for III-V Multi-Junction Solar Cells”
- Frank Dimroth, European Workshop on MOVPE 2011, Wroclaw, invited Talk on “Modern Architectures for III-V Multi-Junction Solar Cells”
- Frank Dimroth, IOP Meeting “Perspectives on Materials and Technologies for Photovoltaics”, Manchester 2011, invited Talk on “Technologies for Next Generation III-V Multi-junction Solar Cells”
- Frank Dimroth, Photovoltaic Technical Conference, Aix-en-Provence 2011, invited Talk on “III-V Multi-Junction Solar Cells and their Application in Concentrator PV Systems”

## Veröffentlichungen:

- E. Welsler, W. Guter, A. Wekkeli and F. Dimroth: "Memory Effect of Ge in III-V Semiconductors", Journal of Crystal Growth, Volume 310, Issue 23, 15 November 2008, Pages 4799-4802
- T. Roesener, H. Döscher, A. Beyer, S. Brückner, V. Klinger, A. Wekkeli, P. Kleinschmidt, C. Jurecka, J. Ohlmann, K. Volz, W. Stolz, T. Hannappel, A.W. Bett and F. Dimroth, 25<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2010, Valencia, Spain. "MOVPE Growth of III-V Solar Cells on Silicon in 200 mm Close Coupled Showerhead Reactor".

## Geplante wissenschaftliche Veröffentlichungen:

- Karen Derendorf (geb. Dreyer) et al. zu „ Development of GaInP/GaAs/Si solar cells by direct wafer Bonden”
- T. Roesener et al. zu direktem Wachstum von Ge auf Si mittels MOVPE (Abschnitt 3.2.4.2)
- T. Roesener et al. zur Optimierung der GaP-Nukleation (Abschnitt 3.2.3.3)
- T. Roesener et al. zu Wachstum von GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-Puffern für metamorphe III-V-Solarzellen auf Si-Substrat (Abschnitt 3.2.4.4)

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Guter, W., J. Schöne, S.P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welsler, E. Oliva, A.W. Bett and F. Dimroth, *Current-matched triple-junction solar cell reaching 41.1% conversion efficiency under concentrated sunlight*, Applied Physics Letters **94**(22): pp. 223504-1-3 (2009).
- [2] Dimroth, F. and S. Kurtz, *High-Efficiency Multijunction Solar Cells*, MRS Bulletin **32**: pp. 230-234 (2007).
- [3] Dimroth, F., *High-Efficiency Solar Cells from III-V Compound Semiconductors*, Physica Status Solidi C **3**(3): pp. 373-379 (2006).
- [4] Dimroth, F., P. Lanyi, U. Schubert and A.W. Bett. *Development of GaInP/GaAs tandem solar cells on GaAs and Germanium substrates*, Proceedings of the 8th European Workshop on Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy and Related Growth Techniques, Prague, Czech Republic, pp. 255-258 (1999).
- [5] Dimroth, F., M. Meusel, C. Baur, A.W. Bett and G. Strobl. *3-6 junction photovoltaic cells for space and terrestrial concentrator applications*, Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando, Florida, USA, pp. 525-529 (2005).
- [6] Dimroth, F., U. Schubert, A.W. Bett, J. Hilgarth, M. Nell, G. Strobl, K. Bogus and C. Signorini. *Next Generation GaInP/GaInAs/Ge Multi-Junction Space Solar Cells*, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Vol. 3, Munich, Germany: WIP Munich, pp. 2150-2154 (2001).
- [7] Bett, A.W., F. Dimroth, M. Meusel, U. Schubert and R. Adelhelm. *Development of GaInP/GaAs Tandem Solar Cells on an Industrial Size MOVPE Reactor*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Vol. 1, Glasgow, UK, pp. 951-954 (2000).
- [8] Meusel, M., C. Baur, W. Guter, M. Hermle, F. Dimroth, A.W. Bett, T. Bergunde, R. Dietrich, R. Kern, W. Köstler, M. Nell, W. Zimmermann, G. LaRoche, G. Strobl, S. Taylor, C. Signorini and G. Hey. *Development Status of European Multi-Junction Space Solar Cells with High Radiation Hardness*, Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, pp. 20-25 (2005).
- [9] Guter, W., F. Dimroth, M. Meusel and A.W. Bett. *Tunnel Diodes for III-V Multi-Junction Solar Cells*, Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, pp. 515-518 (2005).
- [10] Bett, A.W., C. Baur, F. Dimroth and J. Schöne, *Metamorphic GaInP-GaInAs Layers for Photovoltaic Applications*, Materials Research Society Symposium Proceedings **836**: pp. 223-234 (2005).
- [11] Dimroth, F., R. Beckert, M. Meusel, U. Schubert and A.W. Bett, *Metamorphic Ga<sub>y</sub>In<sub>1-y</sub>P/Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As Tandem Solar Cells for Space and for Terrestrial Concentrator Applications at C > 1000 Suns*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **9**(3): pp. 165-178 (2001).
- [12] Dimroth, F., P. Lanyi, M. Meusel, U. Schubert and A.W. Bett. *New Lattice Mismatched GaInP/GaInAs Tandem Solar Cell Concepts for High Efficiency Space and Terrestrial Concentrator Solar Cells*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Vol. 1, Glasgow, UK, pp. 106-109 (2000).
- [13] Dimroth, F., P. Lanyi, U. Schubert and A.W. Bett, *MOVPE grown Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As solar cells for GaInP/GaInAs tandem applications*, Journal of Electronic Materials **29**(1): pp. 42-46 (2000).
- [14] Dimroth, F., U. Schubert and A.W. Bett, *25.5 % efficient Ga<sub>0.35</sub>In<sub>0.65</sub>P/Ga<sub>0.83</sub>In<sub>0.17</sub>As tandem solar cells grown on GaAs substrates*, IEEE Electron Device Letters **21**(5): pp. 209-211 (2000).
- [15] Schöne, J., *GaInP/GaInAs/Ge-Heterostrukturen für Tripelsolarzellen*, Diplomarbeit, Technische Fakultät, Christian Albrechts Universität Kiel (2005).
- [16] Bett, A.W., K. Borgwarth, C. Schetter, O.V. Sulima and W. Wettling. *GaAs-on-Si solar cell structures grown by MBE and LPE*, Proceedings of the 6th International

- Photovoltaic Science and Engineering Conference, New Delhi, India: Oxford & IBH Publishing Co. Pvt. Ltd, New Delhi, Bombay, Calcutta, pp. 843-847 (1992).
- [17] Schöne, J., F. Dimroth, A.W. Bett, A. Tauzin, C. Jaussaud and J.C. Roussin. *III-V Solar Cell Growth on Wafer-Bonded GaAs/Si-Substrates*, Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, USA, pp. 776-779 (2006).
- [18] King, R.R., D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, D.D. Krut, J.H. Ermer, R.A. Sherif and N.H. Karam. *Metamorphic Concentrator Solar Cells with over 40% Conversion Efficiency*, Proceedings of the 4th International Conference on Solar Concentrators for the Generation of Electricity or Hydrogen, El Escorial, Spain, pp. 5-8 (2007).
- [19] Bett, A.W., F. Dimroth and G. Siefert, *Multijunction Concentrator Solar Cells*, in: *Concentrator Photovoltaics*, Heidelberg, Germany: Springer Verlag: pp. 67-87 (2007).
- [20] Umeno, M., T. Kato, M. Yang, Y. Azuma, T. Soga and T. Jimbo. *High Efficiency AlGaAs/Si Tandem Solar Cell Over 20%*, Proceedings of the 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, USA, pp. 1679-1684 (1994).
- [21] Soga, T., K. Baskar, T. Kato, T. Jimbo and M. Umeno, *MOCVD growth of high efficiency current-matched AlGaAs/Si tandem solar cell*, American Crystal Growth 1996 and Vapor Growth and Epitaxy 1996. Tenth American Conference on Crystal Growth and the Ninth International Conference on Vapor Growth and Epitaxy **174**(1-4): pp. 579-584 (1997).
- [22] Soga, T., T. Kato, M. Umeno and T. Jimbo, *Photovoltaic properties of an  $Al_xGa_{1-x}As$  solar cell ( $x=0-0.22$ ) grown on Si substrate by metalorganic chemical vapor deposition and thermal cycle annealing*, Journal of Applied Physics **79**(12): pp. 9375-9378 (1996).
- [23] Chilukuri, K., M.J. Mori, C.L. Dohrman and E.A. Fitzgerald, *Monolithic CMOS-compatible AlGaInP visible LED arrays on silicon on lattice-engineered substrates (SOLES)*, Semiconductor Science and Technology **22**(2): pp. 29-34 (2007).
- [24] Dadgar, A. and A. Krost, *Verfahren zur Herstellung von planaren und rißfreien Gruppe-III-Nitrid-basierenden Lichtemitterstrukturen auf Silizium Substrat*. 2001: Germany.
- [25] Dadgar, A., P. Veit, F. Schulze, J. Blasing, A. Krtischil, H. Witte, A. Diez, T. Hempel, J. Christen, R. Clos and A. Krost, *MOVPE growth of GaN on Si - Substrates and strain*, Thin Solid Films **515**(10): pp. 4356- 4361 (2007).
- [26] Yang, V.K., M. Groenert, C.W. Leitz, A.J. Pitera, M.T. Currie and E.A. Fitzgerald, *Crack Formation in GaAs Heteroepitaxial Films on Si and SiGe Virtual Substrates*, Journal of Applied Physics **93**(7): pp. 3859-3865 (2003).
- [27] Itoh, Y., T. Nishioka, A. Yamamoto and M. Yamaguchi, *14.5% conversion efficiency GaAs solar cell fabricated on Si substrates*, Applied Physics Letters **49**(23): pp. 1614-1616 (1986).
- [28] Soga, T., M. Yang, Y. Azuma, H. Uchida, T. Jimbo and M. Umeno. *Improvement of AlGaAs Solar Cell Grown on Si Substrate*, Proceedings of the 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, USA, pp. 1855-1858 (1994).
- [29] Ringel, S.A., J.A. Carlin, C.L. Andre, M.K. Hudait, M. Gonzalez, D.M. Wilt, E.B. Clark, P. Jenkins, D. Scheiman, A. Allerman, E.A. Fitzgerald and C.W. Leitz, *Single-Junction InGaP/GaAs Solar Cells Grown on Si Substrates with SiGe Buffer Layers*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **10**(6): pp. 417-426 (2002).
- [30] Sieg, R.M., J.A. Carlin, J.J. Boeckl, S.A. Ringel, M.T. Currie, S.M. Ting, T.A. Langdo, G. Taraschi, E.A. Fitzgerald and B.M. Keyes, *High Minority-Carrier Lifetimes in GaAs grown on Low-Defect-Density Ge/GeSi/Si Substrates*, Applied Physics Letters **73**(21): pp. 3111-3113 (1998).
- [31] Ringel, S.A., C.L. Andre, E.A. Fitzgerald, A.J. Pitera and D.M. Wilt. *Multi-junction III-V photovoltaics on lattice-engineered Si substrates*, Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando, Florida, USA, pp. 567-570 (2005).

- [32] Lee, M.L., D.A. Antoniadis and E.A. Fitzgerald, *Challenges in Epitaxial Growth of SiGe Buffers on Si (111), (110), and (112)*, Thin Solid Films **508**(1-2): pp. 136-139 (2006).
- [33] Wilt, D.M., A.M.T. Pal, N.F. Prokop, S.A. Ringel, C. Andre, M.A. Smith, D.A. Scheiman, P.P. Jenkins, W.F. Maurer, B. McElroy and E.A. Fitzgerald. *Thermal cycle testing of GaAs on Si and metamorphic tandem on Si solar cells*, Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando, Florida, USA, pp. 571-574 (2005).
- [34] Geisz, J.F., J.M. Olson, M.J. Romero, C.S. Jiang and A.G. Norman. *Lattice-Mismatched GaAsP Solar Cells Grown on Silicon by OMVPE*, Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, USA, pp. 772-775 (2006).
- [35] Isaacson, D.M., G. Taraschi, A.J. Pitera, N. Ariel, T.A. Langdo and E.A. Fitzgerald, *Strained-Silicon on Silicon and Strained-Silicon on Silicon-Germanium on Silicon by Relaxed Buffer Bonding*, Journal of the Electrochemical Society **153**(2): pp. G134-140 (2006).
- [36] Friedman, D.J. and J.F. Geisz, *Multi-junction solar cell device*. 2001.
- [37] Geisz, J.F., M. Olson and D.J. Friedman. *Toward A monolithic Lattice-Matched III-V on Silicon Tandem Solar Cell*, Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, pp. 3739-3742 (2004).
- [38] Hsieh, Y.C., E.Y. Chang, G.L. Luo, M.H. Pilkuhn, S.S. Tang, C.Y. Chang, J.Y. Yang and H.W. Chung, *Use of Si+ pre-ion-implantation on Si substrate to enhance the strain relaxation of the Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> metamorphic buffer layer for the growth of Ge layer on Si substrate* Applied Physics Letters **90**: pp. 083507-1-3 (2007).
- [39] Trinkaus, H., B. Holländer, S. Rongen, S. Mantl, H.J. Herzog, J. Kuchenbecker and T. Hackbarth, *Strain Relaxation Mechanism for Hydrogen-Implanted Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si(100) Heterostructures*, Applied Physics Letters **76**(24): pp. 3552-3554 (2000).
- [40] Chen, Y., S.W. Corzine, T.I. Kamins, M.J. Ludowise, P.H. Mertz and S.Y. Wang, *Integrated Circuit Substrate that Accommodates Lattice Mismatch Stress*. 2002: Palo Alto, California, USA. p. 4.
- [41] Welser, E., W. Guter, A. Wekkeli and F. Dimroth, *Memory effect of Ge in III-V semiconductors*, Journal of Crystal Growth **310**: pp. 4799-4802 (2008).
- [42] Yamaguchi, M. and C. Amano, *Efficiency calculations of thin-film GaAs solar cells on Si substrates*, Journal of Applied Physics **58**(9): pp. 3601-3606 (1985).
- [43] Fang, S.F., K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoç, H. Zabel, C. Choi and N. Otsuka, *Gallium Arsenide and other Compound Semiconductors on Silicon*, Journal of Applied Physics **68**(7): pp. R31-58 (1990).
- [44] Ahrenkiel, R.K., M.M. Al Jassim, B. Keyes, D. Dunlavy, K.M. Jones, S.M. Venon and T.M. Dixon, *Minority carrier lifetime of GaAs on silicon*, Journal of the Electrochemical Society **137**(3): pp. 996-1000 (1990).
- [45] Freundlich, A., M. Lermoux, J.C. Grenet, A. Leycuras, G. Neu and C. Verie. *GaAs on Si: New bicrystal for solar cell application*, Proceedings of the 8th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Florence, Italy (1988).
- [46] Fewster, P.F., *X-Ray Scattering from Semiconductors*, Vol. 2, London: Imperial College Press: p. 299 (2003).
- [47] Bauer, G. and W. Richter, *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, Berlin, Germany: Springer Verlag: p. 429 (1996).
- [48] AIAA S-111-2005, *Qualification and Quality Requirements for Space Solar Cells*, American Institute of Aeronautics and Astronautics (2005).
- [49] Reimer, L., *Transmission Electron Microscopy*, in series: Springer Series in Optical Sciences Heidelberg, Germany: Springer(1993).
- [50] Weightman, P., D.S. Martin, R.J. Cole and T. Farrell, *Reflection anisotropy spectroscopy*, Reports on Progress in Physics **68**(6): pp. 1251-1341 (2005).
- [51] Döscher, H., B. Kunert, A. Beyer, O. Supplie, K. Volz, W. Stolz and T. Hannappel, *In situ antiphase domain quantification applied on heteroepitaxial GaP growth on Si(100)*, Journal of Vacuum Science & Technology B **28**(4): pp. C5H1-C5H6 (2010).

- [52] Döscher, H. and T. Hannappel, *In situ reflection anisotropy spectroscopy analysis of heteroepitaxial GaP films grown on Si(100)*, Journal of Applied Physics **107**: pp. 123523-1-12 (2010).
- [53] Németh, I., B. Kunert, W. Stolz and K. Volz, *Ways to Quantitatively Detect Antiphase Disorder in GaP Films grown on Si(001) by Transmission Electron Microscopy*, Journal of Crystal Growth **310**(23): pp. 4763-4767 (2008).
- [54] Döscher, H., T. Hannappel, B. Kunert, A. Beyer, K. Volz and W. Stolz, *In situ verification of single-domain III-V on Si(100) growth via metal-organic vapor phase epitaxy*, Applied Physics Letters **93**(17): pp. 172110-1-3 (2008).
- [55] Volz, K., A. Beyer, W. Witte, J. Ohlmann, I. Németh, B. Kunert and W. Stolz, *GaP-nucleation on exact Si (001) substrates for III/V device integration*, Journal of Crystal Growth **315**(1): pp. 37-47 (2011).
- [56] Stringfellow, G.B., *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, 2 ed., San Diego, California, USA: Academic Press: p. 572 (1999).
- [57] Sakai, A., K. Sugimoto, T. Yamamoto, M. Okada, H. Ikeda, Y. Yasuda and S. Zaima, *Reduction of threading dislocation density in SiGe layers on Si (001) using a two-step strain-relaxation procedure*, Applied Physics Letters **79**(21): pp. 3398-3400 (2001).
- [58] Cheng, B.W., H.Y. Xue, D. Hu, G.Q. Han, Y.G. Zeng, A.Q. Bai, C.L. Xue, L.P. Luo, Y.H. Zuo, Q.M. Wang and Lee. *Low threading-dislocation-density Ge film on Si grown on a pitting Ge buffer layer*, Proceedings of 5th IEEE International Conference on Group IV Photonics, New York: IEEE, pp. 140-142 (2008).
- [59] Halbax, M., D. Bouchier, V. Yam, D. Debarre, L.H. Nguyen, Y. Zheng, P. Rosner, M. Benamara, H.P. Strunk and C. Clerc, *Kinetics of Ge growth at low temperature on Si(001) by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition*, Journal of Applied Physics **97**(6): pp. 064907-1-3 (2005).
- [60] Cunningham, B., J.O. Chu and S. Akbar, *Heteroepitaxial Growth of Ge on (100)Si by Ultrahigh-Vacuum, Chemical Vapor-Deposition*, Applied Physics Letters **59**(27): pp. 3574-3576 (1991).
- [61] Brückner, S., H. Döscher, P. Kleinschmidt and T. Hannappel, *In situ investigation of hydrogen interacting with Si(100)*, Applied Physics Letters **98**(21): pp. 211909-1-3 (2011).
- [62] Le Bourhis, E. and G. Patriarche, *Solid-solution strengthening in ordered  $In_xGa_{1-x}P$  alloys*, Philosophical Magazine Letters **84**(6): pp. 373-381 (2004).
- [63] Okada, Y. and Y. Tokumaru, *Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K*, Journal of Applied Physics **56**(2): pp. 314-320 (1984).
- [64] Watanabe, H., N. Yamada and M. Okaji, *Linear thermal expansion coefficient of silicon from 293 to 1000 K*, International Journal of Thermophysics **25**(1): pp. 221-236 (2004).
- [65] Levinshtein, M., S. Rumyantsev and M. Shur (eds.), *Si, Ge, C (Diamond), GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb*, in series: Handbook Series On Semiconductor Parameters, Vol. 1: World Scientific Publishing (1996).
- [66] Glazov, V.M., A.S. Pashinkin and L.M. Pavlova, *Thermal expansion and some characteristics of the interatomic bond strength in gallium and indium phosphides*, High Temperature **40**(3): pp. 369-378 (2002).
- [67] Adachi, S., *Thermal Expansion Coefficient of GaAs*, in: *Properties of Gallium Arsenide*, M.R. Brozel and G.E. Stillman (eds.), London: INSPEC, The Institute of Electrical Engineers(1996).
- [68] Terreault, B., *Hydrogen blistering of silicon: Progress in fundamental understanding*, Physica Status Solidi A - Applications and Materials Science **204**(7): pp. 2129-2184 (2007).
- [69] Cullis, A.G., T.E. Seidel and R.L. Meek, *Comparative study of annealed neon-, argon-, and krypton-ion implantation damage in silicon*, Journal of Applied Physics **49**(10): pp. 5188-5198 (1978).
- [70] Kelly, M.K., O. Ambacher, R. Dimitrov, R. Handschuh and M. Stutzmann, *Optical Process for Liftoff of Group III-Nitride Films*, physica status solidi (a) **159**(1): pp. R3-R4 (1997).

- [71] Wong, W., A. Wengrow, Y. Cho, A. Salleo, N. Quitoriano, N. Cheung and T. Sands, *Integration of GaN Thin Films with Dissimilar Substrate Materials by Pd-In Metal Bonding and Laser Lift-Off*, Journal of Electronic Materials **28**(12): pp. 1409-1413 (1999).
- [72] Bruel, M., B. Aspar, B. Charlet, C. Maleville, T. Poumeyrol, A. Soubie, A.J. Auberton-Herve, J.M. Lamure, T. Barge, F. Metral and S. Trucchi, "Smart cut": A Promising New SOI Material Technology, Proceedings of IEEE SOI Conference, Tucson, USA, pp. 178-179 (1995).
- [73] Bruel, M., *Process for the Production of Thin Semiconductor Material Films*, Commissariat à l'Energie Atomique: France.
- [74] Mayer, J.W. *Ion Implantation in Semiconductors*, International Electron Devices Meeting, pp. 3-5 (1973).
- [75] Dross, F., J. Robbelein, B. Vandeveld, E. Van Kerschaver, I. Gordon, G. Beaucarne and J. Poortmans, *Stress-induced large-area lift-off of crystalline Si films*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **89**(1): pp. 149-152 (2007).
- [76] Demeester, P. and et al., *Epitaxial Lift-Off and its Applications*, Semiconductor Science and Technology **8**(6): pp. 1124-1135 (1993).
- [77] Yablonovitch, E., T. Gmitter, J.P. Harbison and R. Bhat, *Extreme Selectivity in the Lift-Off of Epitaxial GaAs Films*, Applied Physics Letters **51**(26): pp. 2222-2224 (1987).
- [78] Schermer, J.J., G.J. Bauhuis, P. Mulder, W.J. Meulemeesters, E. Haverkamp, M.M.A.J. Voncken and P.K. Larsen, *High Rate Epitaxial Lift-Off of InGaP Films from GaAs Substrates*, Applied Physics Letters **76**(15): pp. 2131-2133 (2000).
- [79] Levinshtein, M.E., S.L. Rumyantsev and M.S. Shur, *Ternary and Quaternary III-V Compounds*, in series: Handbook Series on Semiconductor Parameters, Vol. 2 Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.(1999).
- [80] Voncken, M.M.A.J., J.J. Schermer, G. Maduro, G.J. Bauhuis, P. Mulder and P.K. Larsen, *Influence of Radius of Curvature on the Lateral Etch Rate of the Weight Induced Epitaxial Lift-Off Process*, Materials Science and Engineering B **95**(3): pp. 242-248 (2002).
- [81] Wu, X.S., L.A. Coldren and J.L. Merz, *Selective Etching Characteristics of HF for  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$* , Electronics Letters **21**(13): pp. 558-559 (1985).
- [82] Konagai, M. and K. Takahashi. *Thin Film GaAlAs-GaAs Solar Cells by Peeled Film Technology*, Proceedings of International Symposium on Solar Energy, Washington, USA, pp. 154-163 (1976).
- [83] Geelen, A.v., P.R. Hageman, G.J. Bauhuis, P.C. van Rijsingen, P. Schmidt and L.J. Giling, *Epitaxial Lift-Off GaAs Solar Cell from a Reusable GaAs Substrate*, Materials Science and Engineering B **45**(1-3): pp. 162-171 (1997).
- [84] Schermer, J.J., P. Mulder, G.J. Bauhuis, M.M.A.J. Voncken, J.v. Deelen, E. Haverkamp and P.K. Larsen, *Epitaxial Lift-Off for Large Area Thin Film III/V Devices*, physica status solidi (a) **202**(4): pp. 501-508 (2005).
- [85] Taguchi, H., T. Soga and T. Jimbo, *Epitaxial Lift-Off Process for GaAs Solar Cell on Si Substrate*, Solar Energy Materials and Solar Cells **85**(1): pp. 85-89 (2005).
- [86] Tong, Q.-Y. and U. Gösele, *Chapter 4: Surface Preparation and Room-Temperature Wafer Bonding*, in: *Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology*, New York, USA: John Wiley & Sons, Inc.: pp. 49-102 (1999).
- [87] Tong, Q.-Y. and U. Gösele, *Introduction*, in: *Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology*, New York, USA: John Wiley & Sons, Inc.: pp. 1-16 (1999).
- [88] Gösele, U., Y. Bluhm, G. Kästner, P. Kopperschmidt, G. Kräuter, R. Scholz, A. Schumacher, S. Senz, Q.-Y. Tong, L.-J. Huang, Y.-L. Chao and T.H. Lee, *Fundamental issues in wafer bonding*, Journal of Vacuum Science & Technology **17**(4): pp. 1145-1152 (1999).
- [89] Pasquariello, D. and K. Hjort, *Plasma-assisted InP-to-Si low temperature wafer bonding*, Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of **8**(1): pp. 118-131 (2002).
- [90] Kissinger, G. and W. Kissinger, *Hydrophilicity of Silicon Wafers for Direct Bonding*, physica status solidi (a) **123**(1): pp. 185-192 (1991).

- [91] Choi, W.B., C.M. Ju, J.S. Lee and M.Y. Sung, *Improvement of Silicon Direct Bonding Using Surfaces Activated by Hydrogen Plasma Treatment*, J. Korean Phys.Soc. **37**(6): pp. 878-881 (2000).
- [92] Reiche, M., *Semiconductor wafer bonding*, physica status solidi (a) **203**(4): pp. 747-759 (2006).
- [93] Byun, K.Y., I. Ferain and C. Colinge, *Effect of Free Radical Activation for Low Temperature Si to Si Wafer Bonding*, Journal of The Electrochemical Society **157**(1): pp. H109-H112 (2010).
- [94] Wada, H., H. Sasaki and T. Kamijoh, *Wafer bonding technology for optoelectronic integrated devices*, Solid-State Electronics **43**(8): pp. 1655-1663 (1999).
- [95] Zhou, Y.C., Z.H. Zhu, D. Crouse and Y.H. Lo, *Electrical properties of wafer-bonded GaAs/Si heterojunctions*, Appl. Phys. Lett. **73**(16): pp. 2337-2339 (1998).
- [96] Tong, Q.-Y., E. Schmidt, U. Gösele and M. Reiche, *Hydrophobic silicon wafer bonding*, Appl. Phys. Lett. **64**(5): pp. 625-627 (1994).
- [97] Kopperschmidt, P., S. Senz, G. Kastner, D. Hesse and U.M. Gosele, *Materials integration of gallium arsenide and silicon by wafer bonding*, Applied Physics Letters **72**(24): pp. 3181-3183 (1998).
- [98] Tong, Q.-Y. and U. Gösele, *Thermal Treatment of Bonded Wafer Pairs*, in: *Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology*, New York, USA: John Wiley & Sons, Inc.: pp. 103-136 (1999).
- [99] Tong, Q.-Y., G. Cha, R. Gafiteanu and U. Gösele, *Low temperature wafer direct bonding*, Journal of Microelectromechanical Systems **3**(1): pp. 29-35 (1994).
- [100] Gösele, U. and Q.-Y. Tong, *Semiconductor Wafer Bonding*, Annu. Rev. Mater. Sci. **28**: pp. 215-241 (1998).
- [101] Gösele, U., H. Stenzel, T. Martini, J. Steinkirchner, D. Conrad and K. Scheerschmidt, *Self-propagating room-temperature silicon wafer bonding in ultrahigh vacuum*, Applied Physics Letters **67**(24): pp. 3614-3616 (1995).
- [102] Akatsu, T., A. Plossl, R. Scholz, H. Stenzel and U. Gosele, *Wafer bonding of different III-V compound semiconductors by atomic hydrogen surface cleaning*, Journal of Applied Physics **90**(8): pp. 3856-3862 (2001).
- [103] Akatsu, T., A. Plößl, H. Stenzel and U. Gösele, *GaAs wafer bonding by atomic hydrogen surface cleaning*, Journal of Applied Physics **86**(12): pp. 7146-7150 (1999).
- [104] Razek, N. and A. Schindler, *Room-temperature ultrahigh vacuum bonding of Ge/GaAs p-n heterojunction wafer using 300eV hydrogen ion beam surface cleaning*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **25**(5): pp. 1480-1483 (2007).
- [105] Chung, T.R., L. Yang, N. Hosoda and T. Suga, *Room temperature GaAs-Si and InP-Si wafer direct bonding by the surface activated bonding method*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **121**(1-4): pp. 203-206 (1997).
- [106] Takagi, H., R. Maeda, N. Hosoda and T. Suga, *Si/Si interface bonded at room temperature by Ar beam surface activation*, Materials Science Forum **294**: pp. 341-344 (1999).
- [107] Takagi, H., R. Maeda and T. Suga, *Wafer-scale spontaneous bonding of silicon wafers by argon-beam surface activation at room temperature*, Sensors and Actuators A **105**(1): pp. 98-102 (2003).
- [108] Howlader, M.M.R., T. Watanabe and T. Suga *Investigation of the bonding strength and interface current of p-Si/n-GaAs wafers bonded by surface activated bonding at room temperature* Journal of Vacuum Science & Technology B **19**(6): pp. 2114-2118 (2001).
- [109] Takagi, H., R. Maeda, N. Hosoda and T. Suga *Transmission Electron Microscope Observations of Si/Si Interface Bonded at Room Temperature by Ar Beam Surface Activation*, Japanese Journal of Applied Physics **38**: pp. 1589-1594 (1999).
- [110] Suhara, M., M. Naoi, N. Matsuzaka, E. Matsuura and T. Okumura. *Fundamental Properties of intentionally neutralized argon fast atom beam etching for III-V semiconductors*, International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Matsue, Japan, pp. 121-124 (2007).

- [111] Tong, Q.-Y. and U. Gösele, *Influence of Particles, Surface Steps, and Cavities*, in: *Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology*, New York, USA: John Wiley & Sons, Inc.: pp. 33-48 (1999).
- [112] Howlader, M.M.R., T. Suga, F. Zhang, T.H. Lee and M.J. Kim, *Interfacial Behavior of Surface Activated p-GaP/n-GaAs Bonded Wafers at Room Temperature*, *Electrochemical and Solid-State Letters* **13**(3): pp. H61-H65 (2010).
- [113] Bower, R.W. and F.Y.-J. Chin, *Low Temperature Direct Silicon Wafer Bonding Using Argon Activation*, *Japanese Journal of Applied Physics* **36**: pp. L527-L528 (1997).
- [114] Maszara, W.P., *Silicon-On-Insulator by Wafer Bonding: A Review*, *Journal of The Electrochemical Society* **138**(1): pp. 341-347 (1991).
- [115] Yu, Z. and S. Boseck, *Scanning acoustic microscopy and its applications to material characterization*, *Reviews of Modern Physics* **67**(4): pp. 863–891 (1995).
- [116] Maszara, W.P., G. Goetz, A. Caviglia and J.B. McKitterick, *Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator*, *Journal of Applied Physics* **64**(10): pp. 4943-4950 (1988).
- [117] Tong, Q.-Y. and U. Gösele, *Basics of Interaction Between Flat Surfaces*, in: *Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology*, New York, USA: John Wiley & Sons, Inc.: pp. 17-32 (1999).
- [118] Brantley, W.A., *Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices*, *Journal of Applied Physics* **44**(1): pp. 534-535 (1973).
- [119] Bagdahn, J., M. Petzold, M. Reiche and K. Gutjahr. *Characterisation of directly bonded silicon wafers by means of the double cantilever crack opening method*, *Proceedings of the Fourth International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding*, Paris, France (1997).
- [120] Turner, K.T. and S.M. Spearing, *Accurate characterization of wafer bond toughness with the double cantilever specimen*, *Journal of Applied Physics* **103**(1): pp. 013514-1-7 (2008).
- [121] Eichler, M., *Anlage- und Prozessentwicklung für das Niedrigtemperatur-Direktbonden mittels Atmosphärendruck-Plasmaaktivierung*, Thesis, Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST, TU Braunschweig (2010).
- [122] DeMoulin, P.D., M. Lundstrom and R.J. Schwartz, *Back-Surface Field Design for n<sup>+</sup>p GaAs Cells*, *Solar Cells* **20**(3): pp. 229-236 (1987).
- [123] Aberle, A.G., *Untersuchung zur Oberflächenpassivierung von hocheffizienten Silicium-Solarzellen*, Dissertation, Fakultät für Physik, Universität Freiburg (1991).
- [124] Aberle, A.G., G. Heiser and M.A. Green, *Two-Dimensional Numerical Optimization Study of the Rear Contact Geometry of High-Efficiency Silicon Solar Cells*, *Journal of Applied Physics* **75**(10): pp. 5391-5405 (1994).
- [125] Tong, Q.-Y. and U. Gösele, *Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology*, New York, USA: John Wiley & Sons, Inc.(1999).
- [126] Pasquariello, D. and K. Hjort, *Plasma-Assisted InP-to-Si Low Temperature Wafer Bonding*, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **8**(1): pp. 118-131 (2002).
- [127] Universität Kiel. 2009, Institut für Materialwissenschaft, Mikrostrukturanalytik. p. Hochauflösende Gitterabbildung mit dem Transmissionselektronenmikroskop.
- [128] Garcia, I., I. Rey-Stolle, B. Galiana and C. Algora, *A 32.6 percent efficient lattice-matched dual-junction solar cell working at 1000 suns*, *Applied Physics Letters* **94**: pp. 053509-1-3 (2009).
- [129] Birmann, K., *Anisotropieverhalten alkalischer Ätzlösungen zur Texturierung monokristalliner Siliciumwafer*, Diplomarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Umwelt- und Naturstoffverfahrenstechnik, TU Bergakademie Freiberg (2008).

