

# **Germanium-Zinn Molekularstrahlepitaxie zur Herstellung von L-Band Photodioden**

Von der Fakultät Informatik, Elektrotechnik und Informationstechnik der  
Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte  
Abhandlung

Vorgelegt von  
Jens Werner  
aus Frankfurt am Main

Hauptberichter: Prof. Dr. habil. Jörg Schulze  
Mitberichter: Prof. Dr. Manfred Berroth

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Juli 2013

Institut für Halbleitertechnik der Universität Stuttgart  
2013

---

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben. Die verwendete Literatur und sonstige Hilfsmittel sind vollständig angegeben.

Backnang, Dezember 2012

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>7</b>
<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>10</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>13</b>
<b>2 STAND DER FORSCHUNG .....</b>	<b>15</b>
<b>3 DIE SILIZIUM-GERMANIUM-ZINN-MOLEKULARSTRAHLEPITAXIE .....</b>	<b>21</b>
3.1 Allgemeines zur Molekularstrahlepitaxie .....	21
3.2 Der prinzipielle Aufbau der MBE-Anlage .....	22
3.3 Das Vakuumsystem der MBE-Anlage .....	23
3.4 Die Substrateheizung .....	23
3.5 Silizium und Germanium Elektronenstrahlverdampfer .....	26
3.5.1 Silizium-, Germanium- und Zinnverteilung über ein 100 mm Substrat.....	28
3.6 Antimon Effusionszelle.....	36
3.7 Realisierung der Bordotierung .....	37
<b>4 MBE-WACHSTUM VON GESN-SCHICHTEN UND GESN-P-I-N-DIODEN .....</b>	<b>38</b>
4.1 Wachstumsvorbereitungen .....	38
4.1.1 Thermische Reinigung bei 900°C.....	38
4.1.2 HF-Reinigung zur Entfernung des Oxids von der Oberfläche .....	40
4.2 Das virtuelle Substrat .....	41
4.2.1 "Single-step" virtuelles Germanium Substrat .....	49
4.2.2 Virtuelles Germaniumsubstrat mit Hochtemperaturtemperschnitt.....	51
<b>5 ELEKTRISCHE UND SCHICHTANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNGSVERFAHREN .....</b>	<b>55</b>
5.1 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) .....	55
5.2 $\mu$ -Raman-Spektroskopie.....	58
5.3 Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	59

5.4	<b>Rasterkraftmikroskopie (AFM)</b> .....	60
5.5	<b>Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)</b> .....	60
5.6	<b>Selektive Ätztechnik zur Ermittlung der Durchstoßversetzungsdichte</b> .....	61
5.7	<b>Elektrische und optische Gleichstromanalyse</b> .....	61
<b>6</b>	<b>UNTERSUCHUNG VON GESN-SCHICHTEN HERGESTELLT MIT MBE-VERFAHREN</b> .....	<b>63</b>
6.1	<b>Untersuchung des Zinn-Einbaus in die Germanium-Matrix</b> .....	63
6.1.1	μ-Ramanuntersuchung der GeSn-Schichten auf virtuellen Ge-Substraten („single-step“-Verfahren)	64
6.1.2	Einfluss der virtuellen Substratqualität auf den Verspannungszustand der GeSn-Schichten .....	66
6.1.2.1	Verspannungszustand der GeSn-Schichten auf virtuellen Ge-Substraten im „single-step“ Verfahren .....	66
6.1.2.2	Verspannungszustand der GeSn-Schichten auf virtuellen Ge-Substraten mit reduzierter Durchstoßversetzungsdichte .....	68
6.2	<b>Ermittlung der absoluten Sn-Konzentration der GeSn-Schichten</b> .....	71
6.2.1	Einfluss der Verspannung der GeSn-Schicht auf die LO-Phononen-Verschiebung .....	73
6.3	<b>Untersuchung der ionenassistierten Herstellung von einkristallinen GeSn-Schichten</b> .....	77
6.3.1	Ionengeneration im Elektronenstrahlverdampfer .....	77
6.3.2	Die Ionenmesssonde .....	78
6.3.3	Die Ionenverteilung und der Einfluss der Beschleunigungsspannung .....	80
6.3.4	Einfluss der Ionen auf das Wachstum der GeSn-Schichten .....	84
<b>7</b>	<b>HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON GESN-PHOTODETEKTOREN</b> .....	<b>89</b>
7.1	<b>GeSn-Dioden mit einem MBE-Tieftemperaturverfahren hergestellt</b> .....	94
7.1.1	Elektrische Messergebnisse von Germanium-Zinn-Dioden hergestellt mit einem Tieftemperaturschritt .....	94
7.1.2	Schichtcharakterisierung der GeSn-Dioden hergestellt mit einem Tieftemperaturschritt .....	98
7.1.3	Optoelektrische Charakterisierung der GeSn-Photodioden .....	101
7.1.3.1	GeSn-p-i-n-Dioden als Photodetektor .....	101
7.1.3.2	GeSn-p-i-n- Dioden als Leuchtdiode .....	102
7.2	<b>GeSn-Dioden hergestellt mit ionenassistiertem Wachstum</b> .....	104
7.2.1	Schichtcharakterisierung der mit Ionenbeschuss hergestellten GeSn-Dioden .....	105
7.2.2	Gleichstromanalyse an den mit Ionenbeschuss hergestellten GeSn-Dioden .....	107
7.2.3	Optische Eigenschaften der GeSn-Dioden mit unterschiedlichen Herstellungsvarianten .....	110
	<b>FAZIT UND AUSBLICK</b> .....	<b>114</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>116</b>
	<b>DANKSAGUNG</b> .....	<b>120</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Si	Silizium
Ge	Germanium
Sn	Zinn
Sb	Antimon
B	Bor
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
HF	Flusssäure
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
AFM	“atomic force microscope”, Rasterkraftmikroskop
SPE	“solid phase epitaxy”
CVD	“Chemical vapour deposition”
MBE	Molekularstrahlepitaxie
ESV	Elektronenstrahlverdampfer
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
UHV	Ultrahochvakuum
HEMT	“High electron mobility transistor”
CMOS	“Complementary Metal Oxide Semiconductor”, komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter
LED	“light-emitting-diode”, Leuchtdiode
UV	ultra- violette Strahlung
IR	Infrarote Strahlung
NIR	Nahinfrarote Strahlung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
RT	Raumtemperatur
SIMS	Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie
RCA	Radio Corporation of America
EPD	„etch pit density“, Ätzgrubendichte verursacht durch eine strukturierende Ätzlösung
$a_f$	Gitterkonstante der aufgetragenen Schicht
$E_G$	Bandlücke im Energiebänderschema
$a_0$	Gitterkonstante des Substrats
E	Elastizitätsmodul
$\nu$	Poissonzahl
G	Schubmodul
d	schichtdicke
b	burgers vektor
$\epsilon$	Verspannung

f	Gitterfehlpassung
$t_{krit}$	kritische Schichtdicke
rms	„root mean square“
i	intrinsisch
xrd	“x-ray diffraction”, Röntgenbeugung
$R_{opt}$	optische Empfindlichkeit
$i_{ph}$	Photostromdichte
$P_{opt}$	optische Leistung
h	Plancksche Wirkungsquantum
c	Lichtgeschwindigkeit
q	elektrische Ladung
$\lambda$	Wellenlänge
$\alpha$	Absorptionskoeffizient
VS	virtuelles Substrat
$\Delta$	Segregationslänge
n	Atomkonzentration
$n_s$	Oberflächenkonzentration
T	Temperatur
UI	Strom-Spannung
EL	Elektrolumineszenz
IQE	internen Quanteneffizienz
EQE	externe Quanteneffizienz

### Konstanten:

Plancksches Wirkungsquantum:	$h = 6,62606957 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 4,135667516 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$
Lichtgeschwindigkeit:	$c = 299792458 \text{ m/s}$
Elementarladung:	$e = 1,602176565 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

### Materialdaten:

	Si	Ge	Sn	
			$\alpha$	$\beta$
<b>Gitterkonstante</b>	0,543 nm	0,565 nm	0,649 nm	a = 0,583 nm c = 0,318 nm
<b>Dichte (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,33	5,33	7,29	5,77
<b>Young's Modulus</b>	130 GPa	103 GPa	50 GPa	
<b>Bulk Modulus</b>	97,6 GPa	41 GPa	58,2 GPa	
<b>Poissonzahl</b>	0,28	0,26	0,36	
<b>Atome /cm<sup>3</sup></b>	$4,99 \cdot 10^{22}$	$4,42 \cdot 10^{22}$	$3,65 \cdot 10^{22}$	$2,89 \cdot 10^{22}$
<b>Atomgewicht</b>	28,09	72,63	118,71	
<b>Schmelzpunkt</b>	1415°C	937°C	232°C	

## Abstract

Since many years research and development of optoelectronic devices is done worldwide by plenty of universities and research institutions. This is partly due to the possibility to combine the positive effects of light for data transmission, such as the transfer rate, wide bandwidth and immunity to electrostatic fields, with the positive characteristics of electronic data processing. Meanwhile the broadcast of telecommunication signals is done mainly via optical fibres. In general, only the "last mile" to the customers is covered by conventional copper cables. In the near future, however, it will be necessary due to the increasing data volumes that optical signals are processed directly by the end customer. So also the chip-to-chip as well as the on-chip communication has to be done via optical signals due to the fact of higher data rates and immunity to interference. For this reason it is necessary that the device production of optoelectronic devices is as inexpensive as possible. Data broadcast via the most optical fibres takes place at a light wavelength of 850 nm to 1650 nm. The most important wavelengths for telecommunication systems are currently 1310 nm and 1550 nm, which is due to the fact that the currently used materials for optical fibres exhibit a low absorption at these wavelengths. For modern multiplexing method (e.g. the density-wavelength-division-multiplexing (DWDM)) operating wavelength of 1530 nm and 1625 nm, the so called C- and L-bands, are necessary. Therefore optoelectronic devices have to operate at these wavelengths, too. For an inexpensively production of these devices it is necessary to implement the devices on silicon. Silicon is the backbone of the CMOS technology, which is mainly due to fact that the cost of this material is low and the availability of silicon is quite high. Therefore, it is useful that future optoelectronic devices are fully integrable on silicon. The problem of using silicon for optoelectronic device is, that silicon has a high absorption in the range of ultraviolet (UV) and near infrared (NIR), but from a wavelength of 1.1  $\mu\text{m}$  silicon gets transparent because of the silicon-bandgap. An extension of the optical responsivity can be achieved by using SiGe alloys (with high Ge content >90% or pure Ge). Thereby it is possible to fabricate e.g. Si/Ge photosensors fully integrated on Si for the most important wavelengths for communications systems of  $\lambda = 1.31 \mu\text{m}$  and  $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ . Meanwhile high-speed vertical incidence Ge pin-photodetectors monolithically integrated on Si for the telecommunications wavelength of  $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$  were realized with a 3-dB bandwidth of 49 GHz. However the optical responsivity of Ge is also not very high in this wavelength regime. An increase of the absorption for these wavelengths can be achieved by adding tin to germanium. One epitaxial problem for the fabrication of germanium-tin-heterostructures is the huge lattice mismatch between  $\alpha$ -tin ( $a_0 = 0.64892 \text{ nm}$ ) and germanium ( $a_0 = 0.56579 \text{ nm}$ ) of 14.7%. Moreover, the low solubility (1 %) of tin in germanium is a serious problem for producing germanium-tin-alloys.

In this work different Molecular-Beam-Epitaxy (MBE) growth concepts are introduced for the realisation of mono-crystalline germanium-tin-alloys. An essential part of this work is the

---

study of germanium-tin alloys with tin contents of up to 2.7 %, which were prepared with a low-temperature growth-step. It will be shown, that the growth of germanium-tin alloys with a homogenous tin content succeeds at low growth temperatures of  $T_{\text{Sub}} = 85 \text{ }^\circ\text{C}$ . The produced germanium-tin samples were investigated with regard to their strain and the segregation effect of tin. An evaluation method based on the shift of the Ge-Ge-Peak signal of  $\mu$ -Raman-results is introduced for the strain and tin content of germanium-tin alloys. By this method a fast and non-destructive examination-method is implemented for the investigation of germanium-tin samples. It was found, that the growth of germanium-tin-layers directly on silicon occurs amorphous by using an MBE in contrast to the growth of germanium-tin-layers by CVD. The amorphous growth is mainly caused by the lower growth temperature compared with CVD-samples. Therefore a virtual germanium substrate is required for the growth of mono-crytsalline germanium-tin-Layers. The strain of the germanium-tin-layers depends on the quality of the used virtual germanium substrate.

In addition the first ion assisted growth experiments of germanium-tin-samples are presented. The ions are generated in-situ during the evaporation of germanium with an electron-beam-evaporator. The original idea was to use the ions to influence the segregation-effect of tin. But experimental results show that an influence of germanium-ions to the segregation-effect of tin can not be approved. Nevertheless there is an influence of the ion-bombardment to the strain of the germanium-tin-layers. This is an interesting aspect for prospective production of novel Germanium-Field effect-transistors with tensile strained germanium-channels. By the ion-bombardment an initialisation of the relaxation takes place far away from the critical thickness, so it is possible to realise thin, fully relaxed virtual germanium-tin-substrates.

Investigations of the temperature-stability of germanium-tin-Layers show that tin precipitations can be expected from temperatures above  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . So during the device fabrication process-temperatures should be limited to  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . By this result it becomes possible to use the low-temperature technology with a maximal thermal budget of  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . The low-temperature process-technology was implemented by the University of Stuttgart already few years ago for the fabrication of Germanium-photodiodes. By using the technology from the Germanium diodes it became possible in this work to realise Germanium-Tin diodes made by MBE with a tin content of up to 2,7 % on Si-substrates.

The germanium-tin diodes show the theoretical expected shift of the optical sensitivity to longer wavelengths, and an increase of the optical sensitivity at  $1550 \text{ nm}$  as compared to an ordinary germanium diode. Dark currents and photocurrents are investigated for reverse biased and forward biased diodes. The dark current of the  $80 \text{ }\mu\text{m}$  diameter photodetector with a tin content of 1,1 % is  $2 \text{ mA}$  at a reverse bias of  $1 \text{ V}$ . At the telecommunication wavelength of  $1.55 \text{ }\mu\text{m}$  the optical responsivity is increased by a factor of 3. Under reverse bias the typical constant photocurrent is observed. In addition the responsivity at  $1.55 \text{ }\mu\text{m}$  of the device reported in this work is  $R_{\text{opt}}=100 \text{ mA/W}$ .

Another useful aspect for the produced diode is, that it is possible to use it as a detector and light emitter. So the germanium-tin-diodes emit light in the range  $> 1550 \text{ nm}$ . By the fact that the germanium-tin alloy with a tin content  $> 6 - 7 \text{ }%$  becomes a direct semiconductor, it



---

will be possible to realise germanium-tin-laser for the C- and L-band fully integrated on Silicon in the future.

So by this work it was possible to show besides new concepts for the growth of monocrystalline germanium-tin-layers, the big potential of Germanium-Tin alloys for the realisation of optoelectronic devices working in the C- and L-band.

## Zusammenfassung

Seit vielen Jahren beschäftigen sich weltweit Universitäten und Forschungseinrichtungen mit der Erforschung und Entwicklung von optoelektronischen Bauelementen. Dies liegt unter anderem an der Möglichkeit die positiven Eigenschaften des Lichts bei der Datenübertragung, wie die Schnelligkeit, die Breitbandigkeit und die Störfestigkeit gegenüber elektrostatischen Feldern, mit den positiven Eigenschaften der elektronischen Datenverarbeitung zu verbinden. So findet mittlerweile die Verbreitung der Telekommunikationssignale im Wesentlichen über Glasfasernetze statt. In der Regel wird lediglich die sogenannte „letzte Meile“ zum Endnutzer durch die konventionellen Kupferkabel abgedeckt. In naher Zukunft jedoch wird es aufgrund der zunehmend anwachsenden Datenmengen nötig sein, dass optische Signale direkt beim Endnutzer verarbeitet werden. So wird auch in den datenverarbeitenden Endgeräten selbst (Chip-to-Chip und On-Chip) die Kommunikation aufgrund der höheren Datenraten und Störfestigkeiten auf optischem Wege verlaufen müssen. Damit diese Entwicklungen möglich sind und diese Bauteile in allen Bereichen eingesetzt werden können, müssen die optoelektronischen Bauelemente möglichst kostengünstig herstellbar sein. Die Datenübertragung in den meisten Glasfasernetzen findet bei einer Lichtwellenlänge von 850 nm bis 1650 nm statt. Die wichtigsten Lichtwellenlängen für Telekommunikationssysteme sind momentan 1310 nm und 1550 nm. Dies liegt vor allem an der geringen Dämpfung, der zurzeit verwendeten Glasfasermaterialien, bei diesen Wellenlängen. Um moderne Multiplexverfahren (wie z.B. dem Dichte-Wellenlängen-Multiplex-Verfahren (DWDM)) verwenden zu können werden vor allem Betriebswellenlängen zwischen 1530 nm und 1625 nm, den sogenannten C- und L-Bändern, benötigt. Die dann eingesetzten optoelektronischen Bauelemente müssen ihren Arbeitsbereich ebenfalls in diesen Wellenlängenbereichen haben. Damit Halbleiterbauelemente kostengünstig hergestellt und ebenso für On-Chip Kommunikation eingesetzt werden können, ist eine Realisierung dieser Bauteile auf Silizium notwendig. Silizium ist das Rückgrat der CMOS-Technologie, was vor allem an den Materialkosten und der Verfügbarkeit des Grundmaterials liegt. Somit ist es sinnvoll, dass zukünftige optoelektronische Bauelemente vollständig siliziumkompatibel sind. Das Problem bei der Verwendung von Silizium ist, dass Silizium aufgrund seiner Bandlücke zwar vor allem im Bereich von ultravioletten und nahem Infrarot (~1000 nm) Licht empfindlich ist, jedoch für Wellenlängen von > 1100 nm transparent ist. Eine Ausweitung der optischen Empfindlichkeit kann durch Beimischungen von hohen Anteilen an Germanium (> 90 %) erreicht werden. So konnte vor allem in den letzten Jahrzehnten, durch eine ständig steigende Qualität von Silizium-Germanium-Heterostrukturen, Photosensoren hergestellt werden für den wichtigen Lichtwellenlängenbereich von 1310 nm und 1550 nm. Der Vorteil an Germanium ist dabei, dass es auf Silizium vollständig integrierbar ist. Jedoch ist auch die optische Empfindlichkeit von Germanium bei 1550 nm nicht besonders hoch. Erste Berechnungen in den frühen 90ern

---

Jahren zeigten, dass durch eine Beimischung von 8 % Zinn, die optische Empfindlichkeit von Germanium bei 1550 nm erheblich erhöht werden kann und es zudem zu einer Verschiebung der optischen Empfindlichkeit zu größeren Wellenlängen  $> 1550$  nm kommt. Die wesentlichen Probleme bei der Herstellung von Germanium-Zinn-Legierungen sind unter anderem die sehr hohe Gitterfehlpassung von 14,7% zwischen Germanium und  $\alpha$ -Zinn, die hohen Segregationseigenschaften von Zinn, sowie die geringe Löslichkeit (1%) von Zinn in Germanium. Hier setzt diese Arbeit an und soll mögliche Lösungsvarianten für die Herstellung von Germanium-Zinn Legierungen durch das Vorstellen von verschiedenen Wachstumskonzepten, basierend auf dem Verfahren der Molekularstrahlepitaxie, geben. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist die Untersuchung von Germanium-Zinn-Legierungen mit Zinnanteilen von bis zu 2,7 %, die mittels eines Tieftemperaturschritts hergestellt wurden. Es wird gezeigt, dass durch das Wachstum bei einer Substrattemperatur von  $T_{\text{Sub}} = 85^{\circ}\text{C}$  die Herstellung von Germanium-Zinn-Legierungen mit homogenem Zinneinbau gelingt. Dabei wurden die hergestellten Schichten sowohl in Hinblick auf die Segregationseigenschaften von Zinn und dem Verspannungszustand der Germanium-Zinn-Schicht untersucht. Aus den experimentellen  $\mu$ -Ramanspektroskopie-Daten wurde eine Auswertemethode basierend auf der Verschiebung des Ge-Ge-Signals bezüglich des Verspannungszustands und des Zinn-Anteils entwickelt. Damit steht nun eine schnelle, quantitative und nicht zerstörende Untersuchungsmethode für die Germanium-Zinn-Legierungen zur Verfügung. Der Verspannungszustand der Germanium-Zinn-Schichten wird unter anderem durch die Qualität der eingesetzten virtuellen Germanium-Substrate bestimmt. Untersuchungen haben gezeigt, dass prinzipiell der Einsatz eines virtuellen Germanium-Substrats notwendig ist. Das direkte Wachstum von Germanium-Zinn-Legierungen auf einem Silizium-Substrat erfolgt bei Verwendung des Molekularstrahl-epitaxieverfahrens amorph, im Gegensatz zu der Verwendung von anderen Epitaxieverfahren, wie der CVD. Dies wird vor allem durch die wesentlich tieferen Wachstumstemperaturen bei der Molekularstrahlepitaxie verursacht. Zusätzlich wurde eine in Verbindung mit Germanium-Zinn noch nicht verwendete Wachstumsmethode, dem ionenassierten Wachstum, untersucht. Dabei werden die Ionen in-situ bei der Verdampfung von Germanium aus einem Elektronenstrahlverdampfer erzeugt. Die ursprüngliche Idee war es, die Segregationseigenschaften von Zinn durch den gleichzeitigen Beschuss mit Ionen zu verändern. Die Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass der Ioneneinfluss auf die Segregationseigenschaften von Zinn relativ gering ist, allerdings hat sich herausgestellt, dass die Relaxierung von pseudomorphen Germanium-Zinn-Schichten durch den Ionenbeschuss weit unterhalb der kritischen Schichtdicke initialisiert werden kann. Dies ist vor allem für die zukünftige Herstellung von zugverspannten Germaniumschichten, z.B. für neuartige Germanium-Feldeffekttransistoren, ein wichtiger Punkt, können doch mit der Methode des ionenassistierten Wachstums dünne, vollständig relaxierte, virtuelle Germanium-Zinn-Substrate hergestellt werden.

In Untersuchungen der Temperaturstabilität von Germanium-Zinn-Schichten konnte gezeigt werden, dass mit Zinn-Ausscheidungen in Germanium-Zinn-Schichten erst ab einer Temperatur von  $> 650^{\circ}\text{C}$  zu rechnen ist. Die Untersuchung der Temperaturstabilität von

---

Germanium-Zinn-Schichten war ein wichtiger Punkt für die erfolgreiche Herstellung von Germanium-Zinn-Dioden. Durch den Nachweis der Zinn-Ausscheidungen ab einer Temperatur von  $> 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , war es möglich für die Herstellung der Dioden die gleiche Prozesstechnologie, wie bei der Herstellung von Germanium-Dioden zu verwenden. Bei dieser Technologie handelt es sich um eine spezielle Tieftemperaturtechnologie, bei der keine Temperaturschritte über  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  erfolgen. So ist es in dieser Arbeit gelungen erstmals Germanium-Zinn-Dioden auf Siliziumsubstraten mit dem Verfahren der Molekularstrahlepitaxie herzustellen mit einem Zinn-Anteil von bis zu 2,7 %.

Die Germanium-Zinn-Dioden zeigen die zu erwartende theoretische Verschiebung der optischen Empfindlichkeit zu größeren Wellenlängen und eine Erhöhung der optischen Empfindlichkeit bei  $1550\text{ nm}$  im Vergleich zu einer gewöhnlichen Germanium-Diode. Der Vorteil der hergestellten Dioden ist, dass diese nicht nur als Sensor eingesetzt werden können, sondern ebenfalls als Emitter. Dabei strahlt die Diode ebenfalls vermehrt Licht aus im Bereich  $> 1550\text{ nm}$  als eine vergleichbare Germaniumdiode. Durch den zusätzlichen Aspekt, dass sich bei einem Zinngehalt von ungefähr 6-7 % der indirekte Halbleiter von Germanium zu einem direkten Germanium-Zinn-Halbleiter wandelt, scheint die Herstellung von zukünftigen Silizium basierten Germanium-Zinn-Lasern durchaus möglich.

In dieser Arbeit konnte neben neuen Wachstumsmethoden für Germanium-Zinn-Legierungen auch das große Potential von Germanium-Zinn für die Realisierung von optoelektronischen Bauelementen in den Wellenlängenbändern C und L gezeigt werden.

# 1 Einleitung

Die Halbleiterelektronik spielt in unserem Leben eine bedeutende technische und auch gesellschaftliche Rolle. Entwicklungen wie zum Beispiel Mobiltelefone und GPS-Navigationssysteme wären ohne die Halbleiterelektronik nicht möglich gewesen. In den letzten 30 Jahren begann zunehmend die Optoelektronik ein fester Bestandteil unseres täglichen Lebens zu werden. Bei der Optoelektronik werden Halbleiterbauteile durch optische Eigenschaften beeinflusst. So konnten Komponenten wie Halbleiterlaser, Flachbildschirme, optische Speicher und optische Datenträger entwickelt werden. Vor allem im Bereich der Nachrichtenübertragungstechnik hat sich die Optoelektronik in den letzten Jahren etablieren können. Dies liegt unter anderem an der Möglichkeit, Lichtwellenleiter statt herkömmlicher Kupferkabel für die Datenübertragung einzusetzen. Der Vorteil, seit den 70er Jahren, für den Einsatz von verlustarmen Lichtwellenleitern gegenüber Kupferkabeln besteht vor allem aus dem Fehlen elektromagnetischer Störeinflüsse und entfernungsbedingter Verluste durch Induktivität, Kapazität und Widerstand [1].

In der optischen Nachrichtenübertragungstechnik werden vor allem die Wellenlängen  $\lambda = 1300 \text{ nm}$  und  $\lambda = 1550 \text{ nm}$  eingesetzt. Für optische Ultrahochgeschwindigkeitsnetzwerke, wie sie unter anderem Anwendung in der Datenübertragung im Luftfahrt- und Automobilbereich findet, wird bevorzugt das L-Band mit einem Wellenlängenbereich von  $1565 \text{ nm}$  bis  $1625 \text{ nm}$  eingesetzt. Silizium besitzt gute Absorptionseigenschaften im Bereich von Ultraviolett bis ins nahe Infrarot (NIR). Ab einer Wellenlänge von  $1,1 \mu\text{m}$  wird es allerdings auf Grund seiner indirekten Bandlücke transparent [2]. Eine Erweiterung des Empfindlichkeitsbereiches bis hin zu Wellenlängen von  $1,55 \mu\text{m}$  lässt sich durch den Einbau von  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Legierungen in die Silizium-Matrix mit sehr hohem Germanium-Gehalt ( $x > 0,9$ ) erreichen [3]. Dadurch lassen sich z. B. auf Silizium integrierte optische Si/SiGe- bzw. Si/Ge-Sensoren ( $x = 1$ , das entspricht dem Übergang von einem Si/SiGe-Sensor zu einem Si/Ge-Sensor) für die wichtigen Kommunikationswellenlängen von  $1,31 \mu\text{m}$  [4] bzw.  $1,55 \mu\text{m}$  herstellen [5], [6]. Jedoch begrenzt die direkte Bandlücke von Germanium ( $E_G = 0,8 \text{ eV}$ ) den Gebrauch von Si/Ge-Sensoren für Wellenlängen  $> 1550 \text{ nm}$ . Somit sind Si/Ge-Sensoren für den Einsatz im optischen L-Band ( $1565 - 1625 \text{ nm}$ ) beziehungsweise dem daran anschließenden U-Band ( $1625 - 1675 \text{ nm}$ ) ungeeignet.

Theoretische Berechnungen [7] und erste experimentelle Untersuchungen zeigen, dass durch Zinnbeimischungen Si/Ge-Sensoren auch im L-Band Bereich eingesetzt werden können. Mit einem solchem Material wird nicht nur die optische Empfindlichkeit der Sensoren weiter in den IR-Bereich geschoben, sondern zusätzlich die Empfindlichkeit für das C-Band um 40 % und mehr erhöht [8]. Bereits eine 2 %-ige Germanium-Zinn-Legierung ( $\text{Ge}_{0,98}\text{Sn}_{0,02}$ ) reicht aus, um den kompletten Wellenlängenbereich für optische Telekommunikation abzudecken [8]. Mit GeSn-Verbindungen ist somit ein Material

gefunden, dass den Einstieg der Siliziumtechnologie, die den CMOS-Markt dominiert, in den Telekommunikationsbereich der Zukunft erlaubt.

In dieser Arbeit wird die Methode der Molekularstrahlepitaxie bei niedrigen Wachstumstemperaturen vorgestellt, die die Herstellung von GeSn Legierungen ermöglicht. Dabei wird insbesondere in Kapitel 6 auf das Problem der Phasenseparation von Zinn in GeSn-Legierungen eingegangen. Zusätzlich wird ein weiteres Verfahren für die Herstellung von relaxierten GeSn-Legierungen vorgestellt. Bei diesem Verfahren handelt es sich um das ionenassistierte Wachstum von GeSn-Legierungen. In dieser Arbeit gelang erstmals der Nachweis von Germaniumionen beim Verdampfen von Germanium mittels Elektronenstrahlverdampfer. Durch den Beschuss mit Ionen während dem Wachstum von GeSn-Legierungen wird die Relaxierung der Schicht initialisiert, die Ionen werden dabei in-situ im Elektronenstrahlverdampfer von Germanium erzeugt.

Am Ende der Arbeit wird dann eine GeSn Photodiode vorgestellt mit einer erhöhten Empfindlichkeit bei 1550 nm und einer Verschiebung der Empfindlichkeit um 40 nm in das L-Band der optischen Datenübertragung. Dabei wird erstmals über eine GeSn-Diode berichtet, die mit dem Verfahren der Molekularstrahlepitaxie hergestellt wurde.

Das besondere an der verwendeten GeSn-Schichtstruktur ist, dass sie sowohl als Detektor als auch als Leuchtdiode (LED) eingesetzt werden kann. Dabei wird in Kapitel 7 gezeigt, dass diese Diode eben auch IR-Licht emittiert und die Funktion der Diode nur durch die Wahl des Arbeitspunktes bestimmt wird. Durch diese Flexibilität in der Verwendung der GeSn-Schichten wird die Herstellung von optischen on-Chip-Übertragungsstrecken auf Silizium erst möglich. Zusätzlich wurde durch den Nachweis der IR-Lichterzeugung aus GeSn-Schichten ein essentieller Schritt für die Realisierung von auf Silizium Substraten integrierten IR-Lasern gemacht.

## 2 Stand der Forschung

Die Geschwindigkeit von auf Si integrierten Ge-Detektoren unter senkrechtem Lichteinfall ist inzwischen bei der optischen Telekommunikationswellenlänge von 1,55  $\mu\text{m}$  auf Rekordwerte von 49 GHz gestiegen [9]. Jedoch ist aufgrund der direkten Bandkante von Ge die optische Empfindlichkeit mit nur 50 mA/W sehr gering. Die noch mögliche Absorption über den indirekten Bandübergang von Ge fällt nur sehr schwach aus. Eine Möglichkeit zur deutlichen Vergrößerung der Absorption in diesem Wellenlängenbereich besteht in der Beimischung des nächsten Elementes der IV. Hauptgruppe, dem Element Zinn [10].

Das Element Zinn ist ein allotropisches Material, welches in drei verschiedenen Phasen,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Zinn, auftritt. Die Diamantstruktur  $\alpha$ -Zinn besitzt halbleitende Eigenschaften und ist nur bei Temperaturen unterhalb von 13,2 °C stabil [11]. Bei höheren Temperaturen geht  $\alpha$ -Zinn in die metallische verzerrt oktaedrische Phase  $\beta$ -Zinn (weißes Zinn) über, die im Temperaturbereich zwischen 13,2 °C und 162 °C stabil bleibt. Oberhalb von 162 °C bildet sich das stabile  $\gamma$ -Zinn (rhomboedrische Gitterstruktur). Die tiefe Temperatur von 13,2 °C für den Übergang der halbleitenden Phase in die metallische Phase konnte bereits 1954 durch Zumischung von 0,75 % Ge auf 60 °C erhöht werden [12]. Eine weitere Erhöhung gelang durch das Verfahren der Molekularstrahlepitaxie (MBE). Die Gruppe von Farrow wuchs 500 nm dicke einkristalline  $\alpha$ -Sn Schichten auf InSb- und CdTe-(100)-Substraten bei 25 °C metastabil auf [13]. Diese Schichten zeigen erst die Phasenumwandlung ab 70 °C. Jedoch zeigen sich bei der elektrischen Analyse der Schichten Probleme mit der Hintergrunddotierung. Das Zinn wurde dabei aus einer Knudsenzelle mit einem Bornitridtiegel bei 1270 °C verdampft. Hall Beweglichkeitsmessungen bei 77 K ergeben eine extrem hohe p-Typ Ladungsträgerkonzentration von  $1\text{-}4\cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  in den nominell undotierten Schichten. Drei mögliche Ursachen werden benannt: die Zersetzung des Bornitridtiegles bei 1270 °C, die Autodotierung durch Ausdiffusion von Substratelementen und zum Dritten die elektrische Aktivierung von Punktdefekten. Ähnliche Phänomene berichtet Harwit [14]. Die stabilsten  $\alpha$ -Sn Schichten können bisher auf InSb- [15] bzw. CdTe- [16] Substraten mit einer Temperatur von 130 °C für den Phasenübergang erzielt werden.

Neben der Herstellung von reinem  $\alpha$ -Sn mit verschiedenen Methoden wurde bereits in den 80er Jahren und in den frühen 90er Jahren intensiv die Herstellung von  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Legierungen untersucht. Eines der Hauptprobleme bei der Herstellung von Ge/ $\alpha$ -Sn Heterostrukturen besteht in der großen Gitterfehlpassung zwischen Ge ( $a_0 = 0,56579 \text{ nm}$ ) und  $\alpha$ -Sn ( $a_0 = 0,64892 \text{ nm}$ ) von 14,7 %. Dadurch betragen die kritischen Schichtdicken im thermischen Gleichgewicht für das pseudomorphe Wachstum von  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ - Schichten nur 5 nm für  $x = 0,25$ , 0,7 nm für  $x = 0,5$  und 0,2 nm für  $x = 0,75$  [17]. Dies bedeutet, dass sich verspannte GeSn-Legierungen nur bei tiefen Wachstumstemperaturen auf Ge abscheiden lassen. Dies bestätigt Gossmann mit RHEED Messungen (RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction) für das Wachstum von GeSn-Legierungen auf Ge (100) Substraten [18].

Er zeigt, dass alle Schichten für  $x \geq 0,15$  im Stranski-Krastanow-Modus wachsen. Die Dicke des zweidimensionalen Wachstums lag dabei im Bereich zwischen 3 nm für  $x = 0,15$  und 0,4 nm für reines Zinn.

Bei der experimentellen Herstellung von einkristallinen GeSn-Legierungen treten neben der geringen Mischbarkeit in der Bulkphase noch zwei weitere schwerwiegende Materialprobleme auf. Dies ist zum einen die geringe Löslichkeit, da die maximale Löslichkeit von Sn in Ge nur 1 % [19] und von Ge in Sn 0,6 % [20] beträgt. Andererseits wird durch Pukite der Effekt der Oberflächensegregation von Sn in Ge bereits ab Wachstumstemperaturen größer 140 °C nachgewiesen [21], so dass der Sn-Einbau bei höheren Temperaturen kompliziert ist. Ein Ansatz für die Lösung der Materialprobleme ist die Nutzung von Wachstumstechniken, die weit entfernt vom thermischen Gleichgewicht arbeiten. Die Gruppe von Oguz [22] schied  $\text{Ge}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}$  Schichten mit einer Dicke zwischen 0,1  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  mit HF Sputtern in Argon von einem polykristallinem Ge Target mit Sn Stücken ab und temperierte diese anschließend mit einem Eximer Laser. Dadurch wird aus dem amorphen  $\text{Ge}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}$  polykristallines Material. Experimente mit ionenunterstützter Abscheidung von  $\text{Ge}_x\text{Sn}_{x-1}$  Legierungen mit Sn Gehalten bis zu 15 % wurden durch die Gruppe von Shah durchgeführt [23]. Mit diesem Verfahren lassen sich einkristalline GeSn Schichten mit einem Zinngehalt von maximal 8 % herstellen und polykristallines Material bis zu 15 %. Hochqualitative zinnreiche GeSn Legierungen werden von verschiedenen Gruppen mit der MBE auf III/V und II/VI Substraten hergestellt. So scheidet die Gruppe von Asom metastabile einkristalline  $\text{Ge}_{0,08}\text{Sn}_{0,92}$  Schichten auf InSb Substraten ab [24]. Diese Schichten besitzen uniaxiale Kompressionen in Wachstumsrichtung mit einer effektiven tetragonalen Verzerrung von 1,66 %. Die Gruppe von Hoffman stellte mit MBE GeSn-Legierungen auf CdTe-Substraten mit maximal 2 % Ge her und untersuchte unter anderem Ladungsträgerdichten und Ladungsträgerbeweglichkeiten [25]. Sn wird dabei aus einer Effusionszelle mit einem hochreinen Bornitridtiegel verdampft. Eine Dotierung mit n-Ladungsträgern und einer mittlere Ladungsträgerdichte von  $3 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$  konnte bestimmt werden. Dies steht im Widerspruch zu anderen Untersuchungen bei denen eine p-Verunreinigung durch den Bornitridtiegel von  $> 1 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$  [13] festgestellt wurde.  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Schichten mit Sn-Gehalten bis zu 30 % werden mit dem Verfahren der MBE auf Si-(100)-Substraten mit einem 500 nm dicken virtuellen Ge Substrat abgeschieden [21]. Die Analysen ergaben jedoch, dass nur polykristallines GeSn-Material hergestellt wurde. Mittels FTIR Spektroskopie (Fourier Transformations Infrared) werden dabei die optischen Eigenschaften analysiert.

Ein weiterer interessanter Ansatz für die Herstellung von GeSn-Schichten wird von der Abstreiter-Gruppe umgesetzt. Sie stellt mit dem Verfahren der MBE Sn/Ge Übergitterstrukturen auf Ge(100) Substraten mit abwechselnd 2 ML Sn und 20 ML Ge her [26]. Zur Minimierung der Segregationseffekte werden die Wachstumstemperaturen mit einer speziellen apparativen Ausstattung zwischen -26°C und 150°C variiert. In der ersten Periode  $\text{Sn}_2\text{Ge}_{20}$  kann unabhängig von der Sn-Temperatur keine Vermischung festgestellt werden. In weiteren Experimenten wurden an solchen Übergitterstrukturen mit 20 Perioden



$\text{Sn}_1/\text{Ge}_m$  ( $m = 11 \text{ ML}, 15 \text{ ML}$  und  $21 \text{ ML}$ ) Photostrommessungen durchgeführt. Dazu wurden Ohmsche Kontakte (Ti/Sb/Au) hergestellt und bei  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  getempert. Die Photostrommessungen zeigen bei  $5 \text{ K}$  im Bereich zwischen  $0,4 \text{ eV}$  und  $1,1 \text{ eV}$  eine Verschiebung der Energielücke zu kleineren Energien mit dünnerer Ge Zwischenschicht (Erhöhung des Zinngehaltes) [27]. Gleichzeitig wurden für die Übergitterstrukturen die Temperaturen für die Phasenübergänge ermittelt. Mit Hilfe von Absorptionsmessungen zwischen  $25 \text{ K}$  und  $208 \text{ K}$  an diesen  $\text{Sn}_1/\text{Ge}_m$  Schichtsystemen, wurde die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke der  $\text{Sn}_1/\text{Ge}_m$  Multilayer-Strukturen berechnet [28]. Die Gruppe von Gurdal stellte ebenfalls  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ -Übergitter mit Zinngehalten bis zu  $24 \%$  auf Ge-(100)-Substraten her [29]. Mit hochauflösenden Röntgenmessungen (HR-XRD) und XTEM kann nachgewiesen werden, dass die  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ -Übergitter einkristallin und verspannt sind. Diese  $24 \%$  GeSn-Übergitter zeigen im TEM keine Defekte. Diese Gruppe untersuchte auch das MBE Wachstum von  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Legierungen mit Zinngehalten bis zu  $26 \%$  auf Ge-(100)-Substraten [30]. Bei Wachstumstemperaturen  $\leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$  ließen sich Segregationseffekte bzw. Phasentrennung nicht nachweisen. Bei den tiefen Wachstumstemperaturen sinkt jedoch die kritische Dicke für das epitaktische Wachstum  $t_{\text{epi}}$ , d.h. der Übergang zur amorphen Struktur. Es wurden bei  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  für Ge  $t_{\text{epi}} = 108 \text{ nm}$ ,  $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$   $t_{\text{epi}} = 13 \text{ nm}$  und  $\text{Ge}_{0,74}\text{Sn}_{0,26}$   $t_{\text{epi}} = 3,5 \text{ nm}$  bestimmt.

Die Gruppe von Atwater setzte die Methode SPE (Solid Phase Epitaxy) zur Unterdrückung der Sn Segregation ein [31]. Mit einer MBE-Anlage wird zunächst ein virtuelles Ge-Substrat bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt. Anschließend wird die Wachstumstemperatur auf  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  gesenkt, um eine amorphe Germanium-Deckschicht zu erzeugen. Danach wird eine ebenfalls amorphe  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Schicht abgeschieden. Anschließend erfolgt eine Temperung zur Rekristallisation. Hauptproblem dieser Herstellungsmethode ist, dass bei Zinn-Gehalten größer fünf Prozent die Temperung zu massiven Zinn-Ausscheidungen in der SPE Schicht führt, die den Einkristall zerstören. Die Gruppe von Zaima setzt ebenfalls die Methode der MBE zur Herstellung der  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z$ -Schichten ein [32]. Berichtet wird über Schichtsysteme mit Zinn-Gehalten im Bereich einiger Prozent, die bei Wachstumstemperaturen von  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden. Zur Verringerung der sich bildenden Durchstoßversetzungen wurden die Schichten anschließend bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre getempert.

In der aktuellsten Forschung wird auch das Verfahren der CVD (Chemical Vapor Deposition) für das epitaktische Wachstum von  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Legierungen eingesetzt. Die Gruppe von Kouvetakis berichtet über hergestellte  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Schichtsysteme mit Zinn-Anteilen im Bereich  $0,01 \leq x \leq 0,50$  unter Verwendung verschiedenster Substrattypen [33], [34]. Die publizierten Daten zeigen deutliche Fortschritte in der Qualität der Schichtsysteme.

Zusätzlich wurden in den letzten Jahren auch deutliche Erfolge bei der Herstellung von einkristallinen und polykristallinen GeSn-Schichten erzielt durch die Verwendung der Laserkristallisation und der Methode des DC-Dioden Sputterns. Auf dem Gebiet der Laserkristallisation von GeSn-Schichten konnte die Gruppe von Chiussi in Zusammenarbeit mit dem Institut für Halbleitertechnik der Universität Stuttgart zuletzt GeSn-Schichten mit

einem Zinn Gehalt von 0,6 % präsentieren mit geringer Versetzungsdichte [35]. Auf dem Gebiet des DC-Dioden Sputterns konnten zuletzt erfolgreich GeSn-Schichten mit Zinn Gehalten von bis zu 4 % hergestellt werden [36], jedoch mit deutlich geringerer Qualität.

Ein Großteil der GeSn-Legierung wird jedoch entweder auf GaAs- oder Ge- Substraten hergestellt. Für die Verwendung der GeSn-Schichten in der Silizium-dominierten Mikroelektronik ist es aber notwendig, GeSn-Schichten in hoher Qualität auf Si-Substraten herzustellen. Dies zeigt die besondere Bedeutung von guten virtuellen Germanium-Substraten, die nur von wenigen Forschungsgruppen in hoher Qualität erzeugt werden können, die sich dann auch mit der Umsetzung von GeSn-Schichten auf Silizium-Substraten beschäftigen [35, 37, 38, 39].

Durch die in den letzten Jahren vermehrte Forschung auf dem Gebiet der GeSn-Epitaxie konnte die Qualität der GeSn-Schichten deutlich verbessert werden. Durch die höhere Qualität der GeSn-Schichten und der nun in hoher Anzahl durch die unterschiedlichen Gruppen zur Verfügung stehenden GeSn-Schichten, begann seit einigen Jahren vermehrt die Erforschung von verschiedenen Bauelementen basierend auf GeSn-Schichten, die die elektrischen, optischen und kristallographischen Eigenschaften von Zinn zur Leistungssteigerung von bestehenden Bauelementkonzepten [8] beziehungsweise zur Herstellung von vollständig neuartigen Bauelementen ausnutzen [40].

Dabei haben sich für die Verwendung von GeSn-Legierungen zwei Gebiete herausgebildet. Zum einen ist dies, die Herstellung von zugverspanntem Germanium im Wesentlichen für die Realisierung von schnelleren Feldeffekttransistoren durch die Verwendung von Germanium-Kanälen mit erhöhten Beweglichkeiten von Elektronen. Diese Arbeiten werden besonders von der Gruppe von Zaima in Zusammenarbeit mit dem belgischen Forschungsinstitut IMEC dominiert [41]. So gelang zuletzt die Realisierung von GeSn-Legierungen mit 20 % Zinn-Gehalt [37]. Das Problem dabei ist jedoch die vollständige Relaxierung der GeSn-Schichten ohne Zinnausscheidungen. Zusätzlich konnten diese Schichten in hoher Qualität bisher nur auf Germanium-Substrat hergestellt werden [37], wodurch jedoch Probleme bei der Herstellung von auf Silizium integrierten Bauelementen entstehen. Die Gruppe von Zaima und IMEC konnten aber bereits die erhöhten Elektronenbeweglichkeiten in den auf virtuellen GeSn-Substraten hergestellten zugverspannten Germanium-Kanälen nachweisen [42], jedoch scheitert die Realisierung von zugverspannten Germanium-Feldeffekttransistoren momentan unter anderem noch an der Herstellung von einem Gateoxid hoher Qualität auf solchen Schichten.

Das andere Anwendungsgebiet von GeSn-Schichten ist die Optoelektronik und dabei besonders die Herstellung von GeSn-Photodioden. Dies liegt an den theoretischen Vorhersagen eines möglichen direkten Bandüberganges für diese Legierung. Die Berechnungen des Zinngehaltes für diesen Übergang zu einem direkten Halbleiter wurden in den vergangenen Jahren immer weiter nach unten korrigiert. Neueste Berechnungen sagen nun bereits ab einem Sn-Gehalt von 6,3 % eine direkte Bandlücke voraus [43]. Damit wäre das  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -System der erste Verbindungshalbleiter mit direkter Energielücke zur

Herstellung optoelektronischer Bauelemente, der mit der konventionellen Silizium-Halbleitertechnologie kompatibel ist. Trotz der theoretisch berechneten sehr geringen Zinngehalte von 6,3 %, gelang bis heute keiner der Forschungsgruppen, die sich mit der Erforschung von GeSn-Schichten beschäftigt, der experimentelle Nachweis dieses Übergangs und dies obwohl mittlerweile auch GeSn-Schichten mit ca. 50 % Zinn existieren [44]. Ein Grund für den fehlenden experimentellen Nachweis des direkten Übergangs liegt momentan immer noch an der sehr schlechten Qualität von GeSn-Schichten mit Zinn-Gehalten  $> 3\%$ . Zumindest gelang einigen Gruppen in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Optoelektronik die Herstellung von Photodioden mit GeSn-Schichten mit Zinn-Gehalten  $< 3\%$  auf Silizium-Substraten. So konnte die Gruppe von Kouvetakis 2009 den ersten mit CVD hergestellten GeSn-Photodetektor mit einem Zinn-Gehalt von 1 % herstellen [8]. Dieser Detektor zeigte das theoretisch erwartete Verhalten, dass die Empfindlichkeit für den IR-Bereich erhöht wird. Nur kurze Zeit nach der Veröffentlichung der Ergebnisse der Gruppe um Kouvetakis, gelang es der Universität Stuttgart ebenfalls, einen GeSn-Detektor mit vertikalen Lichteinfall und erhöhter Empfindlichkeit bei einer Wellenlänge 1550 nm sowie einer Verschiebung der optischen Empfindlichkeit um 40 nm ins IR herzustellen [46]. Dies sind auch die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit auf die in den folgenden Kapiteln tiefer eingegangen wird. Und nur wenige Monate nach der Veröffentlichung [46] konnte die Gruppe von Sun ebenfalls einen auf Silizium-Substraten realisierten GeSn-Detektor herstellen [47] ebenfalls mit einem Zinngehalt von 1 %. Somit konnten bisher lediglich GeSn-Bauelemente hergestellt werden mit Zinngehalten nahe der maximalen Löslichkeit von Zinn. Dennoch stellt dieser einen bedeutenden Fortschritt in der Herstellung von GeSn-Schichten dar, aufgrund einer höheren Schichtqualität von sowohl CVD als auch MBE hergestellten Schichten. Letzte Veröffentlichungen von der Gruppe von Kouvetakis zeigen Ergebnisse von einem mit CVD hergestellten GeSn-Detektor mit  $\sim 3\%$  Zinn [48]. Damit nähert man sich langsam dem theoretisch vorhergesagten, benötigten Zinn-Gehalt von 6,3 % für den direkten Bandübergang innerhalb dieses Materials, was die Herstellung von Lasern aus GeSn erleichtern würde. Einen ersten Schritt zu einem GeSn-Laser wurde 2011 gemacht, wo zwei Gruppen zeitgleich Elektrolumineszensergebnisse von GeSn-Photodioden mit einem Zinn Gehalt von  $\sim 1\%$  präsentierten [49], [50]. Diese ersten Elektrolumineszensergebnisse sind ebenfalls ein Bestandteil dieser Arbeit.

Neben den vielen experimentellen Arbeiten zur Epitaxie von GeSn-Schichten und den bisher noch wenigen Arbeiten an GeSn-Bauelementen zeigen zahlreiche Veröffentlichungen auf dem theoretischen Gebiet das große Potential von GeSn-Legierungen für die Mikroelektronik. Die theoretischen Betrachtungen beschäftigen sich im Wesentlichen mit den optischen und kristallographischen Eigenschaften von GeSn-Legierungen [51], [52]. Zusätzlich erfährt dieses Materialsystem aufgrund der vielen sehr guten Veröffentlichungen in den letzten Jahren nun auch vermehrt Beachtung auf internationalen Forschungskonferenzen durch spezielle Sitzungen, die sich ausschließlich mit dem Thema GeSn-Legierungen und Bauelementen beschäftigen.

Neben der Herstellung und Verwendung von GeSn-Schichten auf Silizium-Substraten findet vor allem im epitaktischen Bereich die Herstellung von SiGeSn-Schichten ein besonderes Interesse [53], [54]. Der Vorteil dieser ternären Legierung ist die große Variabilität in den Gitterkonstanten. Mit einem solchen ternären Material wäre es theoretisch möglich Gitterkonstanten von 0,5431 nm bis 0,6489 nm zu realisieren, was für die Integration von III/V-Verbindungshalbleitern auf Silizium-Substraten eine große Hilfe wäre [55]. In der Herstellung von diesen ternären Legierungen gibt es bereits erste Ergebnisse [56], jedoch konnten noch keine Bauelemente mit diesem Material realisiert werden.

## 3 Die Silizium-Germanium-Zinn-Molekularstrahlepitaxie

### 3.1 Allgemeines zur Molekularstrahlepitaxie

Die Methode der Molekularstrahlepitaxie wurde in den frühen 1960ern entwickelt [57]. Einer der Vorteile der MBE-Technologie gegenüber anderen Epitaxieverfahren ist die Möglichkeit, sowohl Zusammensetzungen von Schichtprofilen als auch Dotierungen innerhalb von Monolagen zu kontrollieren und zudem sehr tiefe Wachstumstemperaturen zu verwenden. Dabei können die Molekularstrahlen, die auf das Substrat gerichtet sind, mit Hilfe von Blenden, die an allen Verdampferzellen in den Anlagen angebracht sind, sehr schnell unterbrochen werden ( $< 0,1$  s), was weit unter der benötigten Zeit liegt, eine Monolage an Material aufzuwachsen (in der Regel 1 – 2 s). Zudem erlauben die bei der MBE verwendeten relativ tiefen Temperaturen das Herstellen von abrupten Dotierübergängen, sowie verspannten Schichten [58]. Durch die Möglichkeit Strukturen mit sehr kleinen räumlichen Abmessungen zu verwirklichen, konnten Halbleitereigenschaften basierend auf Quantenphänomene untersucht und in neuartigen elektronischen Bauelementen umgesetzt werden (z.B. Esaki-Tunnel-Dioden). Die MBE benötigt für die Herstellung qualitativ hochwertiger Schichten Ultra-Hoch-Vakuum- Bedingungen ( $UHV < 10^{-7}$  mbar). Dies liegt weniger an der mittleren freien Weglänge der Molekularstrahlen als vielmehr an dem Verhindern von Verunreinigungen der Substratoberfläche, weswegen vor allem auf ein ölfreies Herstellen des Vakuums Wert gelegt wird. Die Bereitstellung einer offenen und reinen Substratoberfläche ist für die MBE unerlässlich, daher wurden auch verschiedene Reinigungsmethoden [59] entwickelt, die dieses gewährleisten (siehe auch Kapitel 4.1). Die hohe Reinheit der MBE ermöglichte es im Jahre 1989 nahezu ideale modulationsdotierte Quantentopfstrukturen aus AlGaAs herzustellen [60] mit Elektronenbeweglichkeiten von  $10^7$  cm<sup>2</sup>/Vs. Derartige modulationsdotierte Quantentopfstrukturen sind auch Bestandteil von High-Electron-Mobility-Transistors (HEMTs). Die hohen Kosten bei der Verwendung von Materialien wie GaAs führten bald zu dem Wunsch, HEMTs basierend auf der wesentlich kostengünstigeren Siliziumtechnologie herzustellen. Dieser Wunsch und die Möglichkeit, abrupte Dotierübergänge auch in Si- und Ge-Bauelementen einzusetzen, führte zu Weiterentwicklung der Si- und Ge-MBE, die besonders in den 1970ern und 1980ern durch die Gruppen von Kasper und Bean vorangetrieben wurde [61]. Anfang der 1990er Jahre wurden vermehrt Versuche für das epitaktische Wachstum von GeSn-Schichten mittels MBE durchgeführt [62]. In diesen Jahren war man vor allem bemüht GeSn-Superlattice-Strukturen herzustellen. Vor allem die Möglichkeit der MBE, sehr geringe Wachstumstemperaturen einzusetzen, macht diese Methode äußerst attraktiv für das Wachstum von GeSn-Schichten aufgrund der sehr hohen Phasenseparationseigenschaften von Sn. Mit den Fortschritten in der Si- und Ge-Epitaxie ist es heute möglich, GeSn-Schichten sowohl als Superlatticestruktur als auch als homogene Schicht mit hoher Qualität sowohl mit MBE-Verfahren als auch mit

chemischer Abscheidung aus der Gasphase (Chemical-Vapour-Deposition CVD) [63], [64] herzustellen.

## 3.2 Der prinzipielle Aufbau der MBE-Anlage

Die in dieser Arbeit verwendete MBE-Anlage am Institut für Halbleitertechnik der Universität Stuttgart stammt von der Firma ATOMIKA. Sie besteht aus einem Zweikammersystem

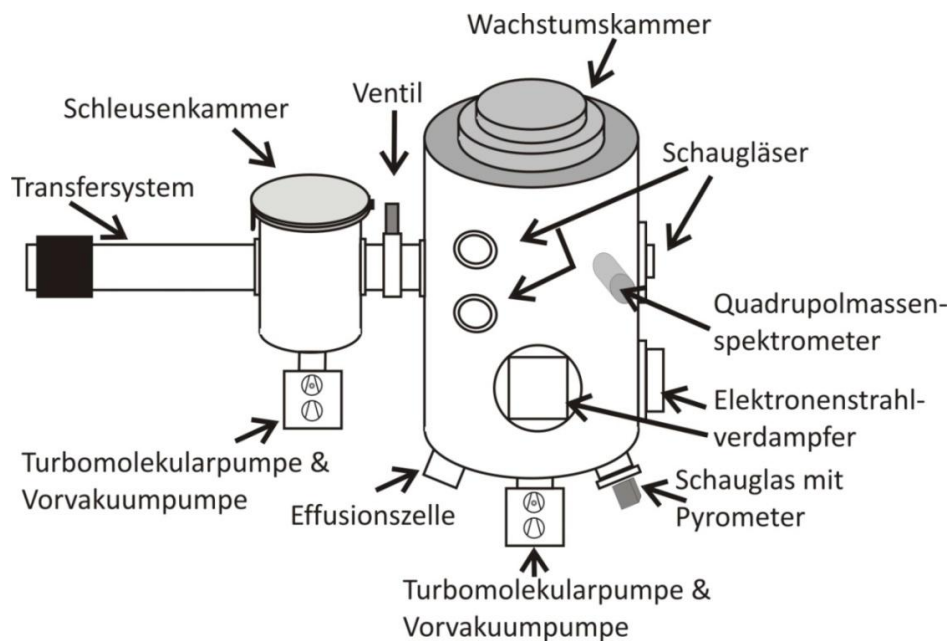


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der ATOMIKA-MBE Anlage für 150 mm bzw. 100 mm Substraten.

(Schließkammer und Wachstumskammer) (siehe Abbildung 3.1). Die Anlage erlaubt die Epitaxie auf 150 mm Substraten beziehungsweise auf 100 mm Substraten in einem Trägerring. Als Verdampfungsmaterialien stehen Silizium, Germanium und Zinn zur Verfügung, die aus Elektronenstrahlverdampfern beziehungsweise einer Effusionszelle verdampft werden. Für die Dotierung der Schichten steht Sb zur Verfügung, das aus einer Effusionszelle verdampft wird. Sb ist ein Element der V. Hauptgruppe und bewirkt somit eine n-Dotierung bei Elementen der IV. Hauptgruppe, zu denen Si, Ge und Sn gehören. Das Substrat wird durch einen Graphitmäander geheizt und kann während des Wachstums auf ein negatives Potential gelegt werden, um beschleunigte Si- und Ge-Ionen, die in-situ im Elektronenstrahlverdampfer erzeugt werden (siehe Kapitel 6.3), für Wachstumsprozesse auszunutzen. Eine Substratrotation, wie sie bei vielen Anlagen zur Homogenitätsverbesserung eingesetzt wird, ist bei dieser Anlage nicht möglich. Für die in-situ Analytik stehen ein Pyrometer, das die Substrattemperatur im Bereich von 550 °C – 1010 °C misst, sowie drei Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) zur Verfügung, die zum einen zur Vakuumüberwachung in der Wachstumskammer eingesetzt werden, zum anderen zur Messung des Si- und Ge-Flusses, sowie des Sn-Flusses. Für die Regelung von

Substrattemperatur, Effusionszellentemperatur, Si-, Ge- und Sn-Flüssen werden PID-Regler der Firma Eurotherm eingesetzt. Alle benötigten Wachstumsparameter und der exakte Ablauf des Schichtwachstums werden dabei vor dem Schichtwachstum in Form einer Textdatei festgelegt. Ein PC überträgt die einzelnen Befehle zu den entsprechenden Eurothermreglern, die das Wachstum steuern [65]. Diese Vorgehensweise erlaubt eine bessere Reproduzierbarkeit des Wachstums, da der subjektive Einfluss des Operators während des Wachstums so verhindert werden kann.

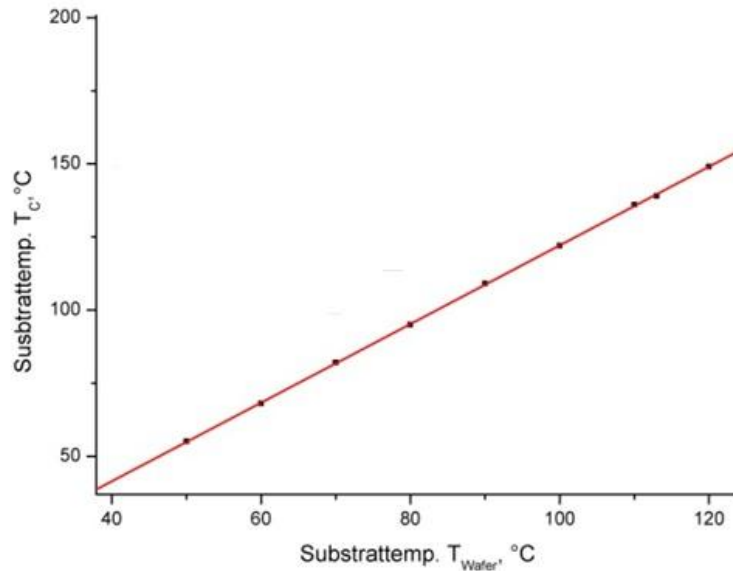
### 3.3 Das Vakuumsystem der MBE-Anlage

Die Schleusenkammer und die Wachstumskammer werden jeweils mit Hilfe eines Pumpsystems bestehend aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe auf einen Druck von  $< 1 \cdot 10^{-7}$  mbar in der Schleusenkammer bzw. auf einen Basisdruck von  $< 3 \cdot 10^{-10}$  mbar (Arbeitsdruck  $\approx 1 \cdot 10^{-9}$  mbar) in der Wachstumskammer abgepumpt. Durch die Verwendung eines Zweikammersystems muss somit das für das Wachstum benötigte UHV in der Wachstumskammer beim Beladen der Anlage mit Substraten nicht unterbrochen werden. In der Wachstumskammer werden hauptsächlich ausgewählte Materialien mit niedrigem Dampfdruck verwendet, wie z.B. pyrolytisches Graphit, Silizium oder Tantal, um auch während des Wachstumsprozesses mit eingeschalteten Verdampferquellen und Substratheizung einen Druck von  $\approx 1 \cdot 10^{-9}$  mbar aufrecht halten zu können. Zusätzlich sind alle erhitzten Teile soweit möglich mit Abschirmungen und Wasser gekühlten Kühlwänden versehen.

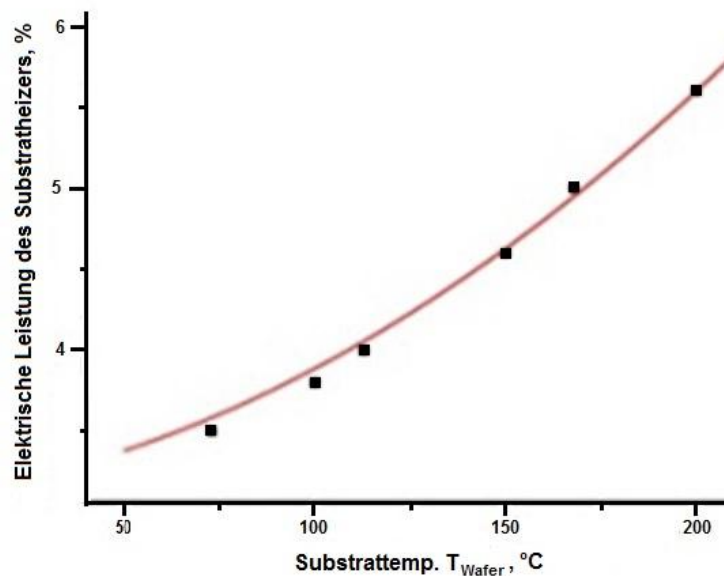
### 3.4 Die Substratheizung

Die Substrattemperatur ist ein sehr wichtiger Wachstumsparameter, beeinflusst diese doch alle Mechanismen des epitaktischen Wachstums, wie z.B. die kristalline Qualität der Schichten, den Einbaukoeffizient des Dotierstoffes, Relaxierungsprozesse bei Heterostrukturen und die Wachstumsmoden (2- oder 3-dimensionales Wachstum). Die Substratheizung besteht aus einem widerstandsgeheizten, pyrolytischen Graphit, das in Mäanderform ausgeführt ist. Die Substratheizung ist von Abschirmungen umgeben, die zum einen die Heizung vor Bedampfung schützen, zum anderen die thermische Belastung der Wachstumskammer verringern. Das Substrat befindet sich auf drei Halteklammern ca. 1 cm unterhalb des Mäanders und wird somit strahlungsgeheizt. Der Vorgang des Strahlungsheizens durch Fundamental- und Ladungsträgerabsorption kann bei Oehme [66] nachgelesen werden.

Das Thermoelement, das die Temperatur der Substratheizung misst und als Regelparameter an die Steuerung weitergibt, befindet sich wenige cm hinter dem Mäander und gibt somit



(a)



(b)

Abbildung 3.2: (a) Zusammenhang zwischen Thermoelementtemperatur  $T_c$  des Substratheizers und der Wafertemperatur  $T_{\text{Wafer}}$ . Abbildung 3.2 (b) zeigt den Zusammenhang der eingestellten elektrischen Leistung am Substratheizer und der Wafertemperatur.

nicht die Substrattemperatur an. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Zinn in Germanium und der ausgeprägten Neigung zur Phasenseparation (entweder an die Oberfläche (Segregation) oder in das Volumen in Form von Precipitaten), können GeSn-Verbindungen mit einigen Anteilen an Zinn nur unter nicht Gleichgewichtsbedingungen hergestellt werden. Dies macht das Wachstum bei sehr tiefen Wachstumstemperaturen ( $\leq 100$  °C) notwendig. Bei der Si-Ge-Molekularstrahlepitaxie liegen die Wachstumstemperaturen gewöhnlich



zwischen 150 °C und 700 °C, daher war für die GeSn-Epitaxie eine neue Substrattemperaturkalibrierung für den Temperaturbereich unterhalb von 150 °C erforderlich. Die Substrattemperaturkalibrierung wurde mit einem speziellen Si-Wafer durchgeführt, auf dem ein Thermoelement aufgebracht wurde. So ist es möglich, die Thermoelementtemperaturen des Substratheizers mit der tatsächlichen Wafertemperatur in Einklang zu bringen (siehe Abbildung 3.2). Die Regelung der Substrattemperatur bei tiefen Temperaturen über ein Thermoelement ist aufgrund des trägen Abkühlverhaltens des Systems sehr ungenau. Langzeitmessungen ergaben, dass ein wesentlich konstanteres Temperaturverhalten durch die Regelung über eine feste elektrische Leistung am Substratheizer erfolgt. In der eingesetzten Grafik von Abbildung 3.2 ist die Abhängigkeit der eingestellten elektrischen Leistung am Substratheizer und der gemessenen Wafertemperatur dargestellt.

Da es sich bei dem Mäander um einen endlich ausgedehnten Substratheizer handelt, kann es zu Temperaturabweichungen auf dem Substrat, vor allem zum Rand, kommen (Wärmeabstrahlungsverluste beim 150 mm Substrat, Temperaturerhöhung bei 100 mm Substraten verursacht durch die Trägerringauflage). Da in dieser Arbeit ausschließlich 100 mm Substrate verwendet werden, wird im Folgenden nur noch auf die Temperaturverteilung auf diesen Substraten eingegangen. Abbildung 3.3 zeigt die Temperaturverteilung auf einem 100 mm Substrat bei  $T_{\text{Sub}} = 700$  °C. Es ist eine Temperaturerhöhung um ca. 30 °C zu beobachten, die durch die Trägerringauflage verursacht wird. Dieser Temperaturanstieg erfolgt erst ca. 0.8 cm vom Rand entfernt. Da dieser Bereich bei der weiteren Untersuchung der GeSn-Schichten und Bauelemente keine Rolle spielt, kann von einer sehr homogenen Temperaturverteilung über den Wafer ausgegangen werden (siehe Abbildung 3.3).

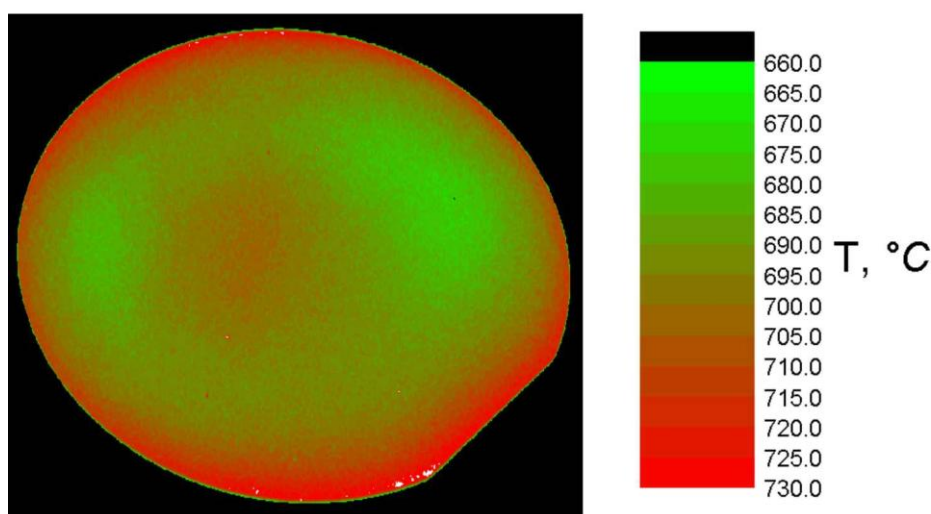


Abbildung 3.3: Temperaturverteilung über einem 100 mm Substrat bei  $T_{\text{Sub}} = 700$  °C.

### 3.5 Silizium und Germanium Elektronenstrahlverdampfer

Silizium und Germanium werden in der verwendeten MBE-Anlage durch Elektronenstrahlverdampfer verdampft. Dies ist vor allem für Silizium zwingend notwendig, da zum einen Silizium mit  $1414\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine relativ hohe Schmelztemperatur hat, zum anderen im geschmolzenen Zustand sehr aggressiv ist und jede Art von Tiegelmateriale sofort angreifen würde. Tiegelfreie Elektronenstrahlverdampfung aus einem Si-Block verhindert dabei Verunreinigung des Verdampfungsguts durch Tiegelmateriale.

Ein glühendes Wolfram-Filament erzeugt Elektronen, die durch ein elektrisches Feld ( $8\text{ kV}$ ) beschleunigt werden. Das Wolfram-Filament ist dabei unterhalb des Elektronenstrahlverdampfers angebracht und der erzeugte Elektronenstrahl wird durch ein magnetisches Feld um  $270^{\circ}\text{C}$  auf das Verdampfermaterial abgelenkt. Dieser Aufbau verhindert metallische Verunreinigung durch das Wolfram-Filament. Der hochenergetische Elektronenstrahl trifft, im Falle eines Si-Elektronenstrahlverdampfers, auf den Si-Block, der sich in einem wassergekühlten Kupferblock befindet, und schmilzt das Silizium in einem zentralen Punkt oberflächennah auf. Eine periodische Auslenkung des Elektronenstrahls bewirkt dabei eine gleichmäßigere Ausnutzung des Si-Blockes. Germanium wird ebenfalls mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers verdampft, obwohl es im geschmolzenen Zustand deutlich weniger aggressiv ist als Silizium und somit eine Verdampfung auch mit Hilfe einer gewöhnlichen Effusionszelle möglich wäre. Abbildung 3.4 zeigt den

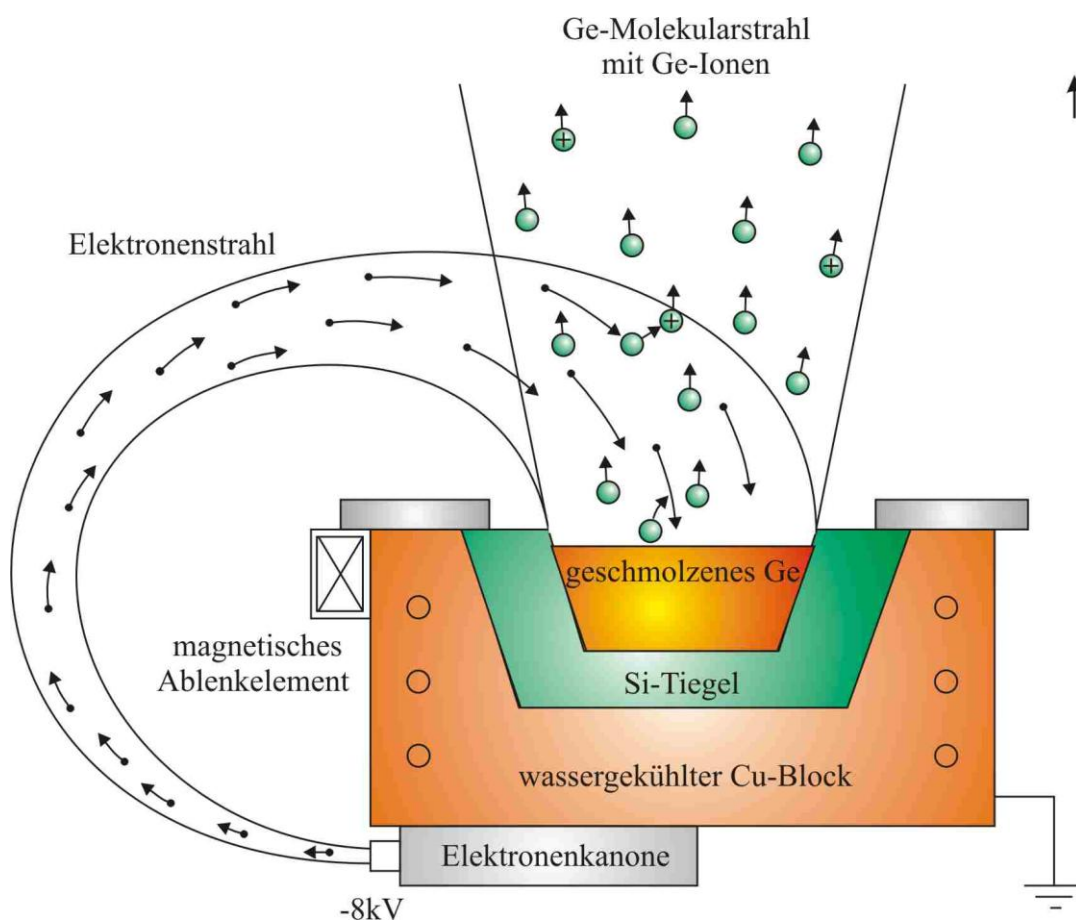


Abbildung 3.4: Aufbau eines Elektronenstrahlverdampfers am Beispiel vom Verdampfen von Germanium.

schematischen Aufbau eines Elektronenstrahlverdampfers für Germanium. Im Gegensatz zum Silizium schmilzt Germanium nicht nur oberflächennah auf, sondern der gesamte Germaniumblock wird durch den auftreffenden Elektronenstrahl aufgeschmolzen. Um mögliche Verunreinigungen durch den wassergekühlten Kupferblock zu vermeiden wird daher zusätzlich ein Siliziumeinsatz verwendet, damit das aufgeschmolzene Germanium lediglich mit dem Siliziumeinsatz Verbindung hat und nicht mit dem Kupfer. Sowohl beim Verdampfen von Silizium als auch von Germanium entstehen Si- und Ge-Ionen, da der Elektronenstrahl den Molekularstrahl kreuzt und es dabei zu Ionisierungen der verdampften Si- und Ge-Moleküle kommt. Der Nachweis der Ionenerzeugung innerhalb eines Elektronenstrahlverdampfers wurde bislang nur für Si geführt. In dieser Arbeit wird erstmalig über die Erzeugung von Ge-Ionen in einem Ge-Elektronenstrahlverdampfer berichtet (siehe Kapitel 6.3). Diese Ionen können das Wachstum gezielt beeinflussen, z.B. die Relaxierung [67] oder den Dotierstoffeinbau [68]. Dies wird durch Anlegen einer negativen Spannung an das Substrat erreicht, wodurch die Ionen entsprechend auf das Substrat beschleunigt werden. Um ein Wachstum ohne den Einfluss von Ionen zu gewährleisten, muss das Substrat geerdet sein, damit eventuelle Aufladungen des Substrates beim Wachstum und damit verbundene unbeabsichtigte Beschleunigungen der Ionen auf das Substrat verhindert werden.

Zur Verringerung der thermischen Belastung für die Wachstumskammer sind beide Elektronenstrahlverdampfer mit einer wassergekühlten Kaltwand ummantelt. Diese ist lediglich über dem Silizium- beziehungsweise Germaniumblock offen und erlaubt damit die auf das Substrat gerichteten Molekularstrahlen aus den Elektronenstrahlverdampfern auszutreten. Diese Strahlen können durch Blenden sehr schnell ab- beziehungsweise zugeschaltet werden, um den gewünschten Schichtaufbau herzustellen. Ein Quadrupol-Massenspektrometer ist in der Anlage so positioniert, dass es in beide Materialflüsse schauen kann, ohne den direkten Fluss auf das Substrat zu behindern (siehe Abbildung 3.5). Das Messsignal ist proportional zur Wachstumsrate von Silizium und Germanium auf dem Substrat und dient als Regelgröße für die Materialflüsse von Silizium und Germanium. Für eine genaue Einstellung der gewünschten Wachstumsrate ist für jedes Material das Erstellen einer Kalibrierung notwendig, die den entsprechenden Zusammenhang zwischen Wachstumsrate und QMS-Signal herstellt. Für die Herstellung der untersuchten  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Legierungen und den GeSn-Photodioden wurde eine Gesamtwachstumsrate von 0.05 nm/s verwendet. Ein wesentlicher Vorteil eines Elektronenstrahlverdampfers im Vergleich zu gewöhnlichen Effusionszellen ist eine relativ schnelle Änderung des Flusses und damit verbunden eine schnellere Regelung der Verdampfungszellen. Der Nachteil ist, dass beim Verdampfen mit Elektronenstrahlverdampfern der sogenannte Marangonieffekt auftritt [69]. Da das Verdampfungsgut nicht einheitlich erhitzt wird, sondern lediglich von oben, aber von unten und von der Seite gekühlt wird, kommt es zur Ausbildung eines Temperaturgradienten von der Mitte bis zum Rand der Schmelze. Damit verbunden ist ein Massentransport in der Schmelze, woraus turbulente Strömungen resultieren, die zu hohen Fluktuationen im Fluss des verdampften Materials führen. In Kapitel 6.3 wird gezeigt, dass

der Marangonieffekt auch einen Einfluss auf die Generierung von Ionen und damit auf die Ionenverteilung hat.

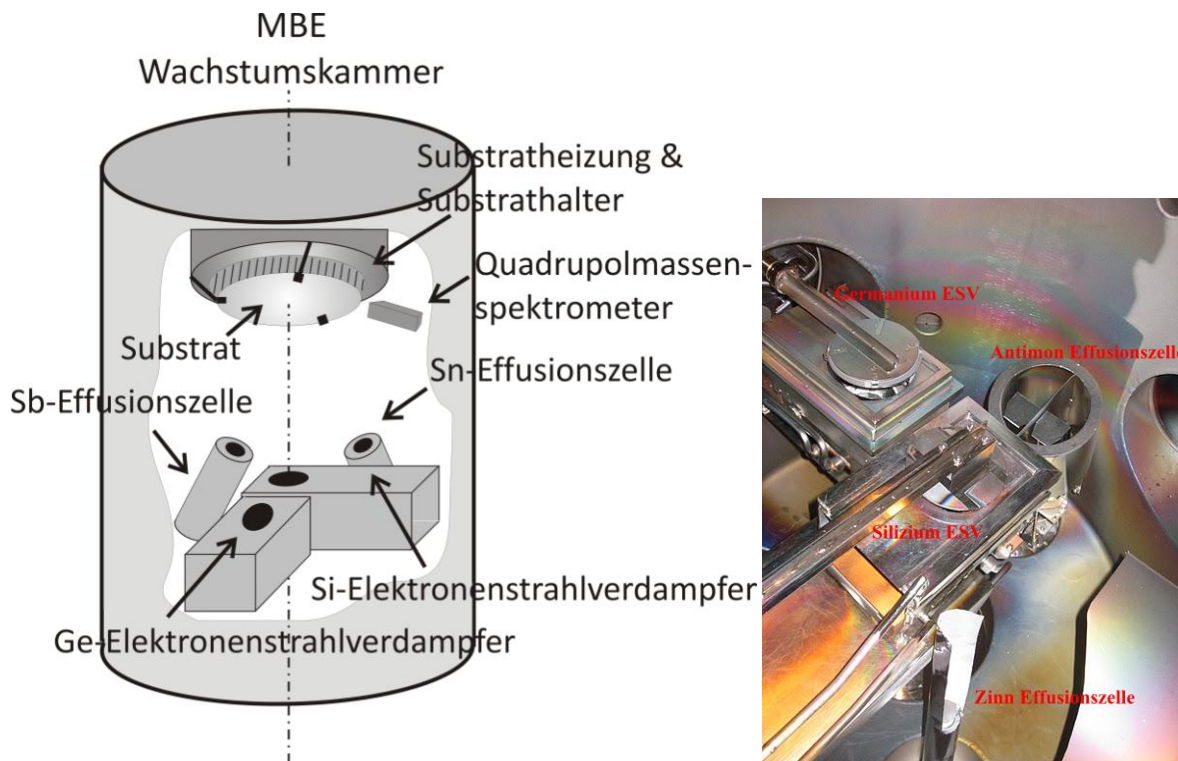


Abbildung 3.5: Anordnungen der Verdampferquellen und der Substratheizung in der Wachstumschamber.

#### 3.5.1 Silizium-, Germanium- und Zinnverteilung über ein 100 mm Substrat

Wie man Abbildung 3.5 entnehmen kann, ist lediglich der Silizium-Elektronenstrahlverdampfer senkrecht unterhalb der Substratheizung eingebaut. Der Elektronenstrahlverdampfer für Germanium hingegen sitzt um die halbe Breite des Siliziumverdampfers versetzt zum Substrat. Dies führt aufgrund fehlender Rotation des Substrates zu einer inhomogenen Verteilung des Germaniums über den Wafer, da der Strahlungskegel von Germanium nicht auf die Mitte des Substrates ausgerichtet ist. Die Folge ist eine erhebliche Germaniumverteilung von + 7 % bis - 9 % von Waferrand zu Waferrand (siehe Abbildung 3.6). Hingegen ist die Siliziumverteilung aufgrund der zentralen Position des Verdampfers sehr homogen und mit einer Abweichung von + 1 % bis - 2 % von Waferrand zu Waferrand vernachlässigbar gering (siehe Abbildung 3.7). Die erhebliche Germaniumverteilung über den Wafer muss selbstverständlich auch bei GeSn-Schichten berücksichtigt werden. Im folgenden Kapitel wird zusätzlich auf die Zinnquelle, ihre Position in der Anlage und der daraus resultierenden Zinnverteilung eingegangen. Somit ergibt sich nicht nur für die GeSn-Schichten eine gewisse Germanium-, sondern zusätzlich noch eine Zinnverteilung.

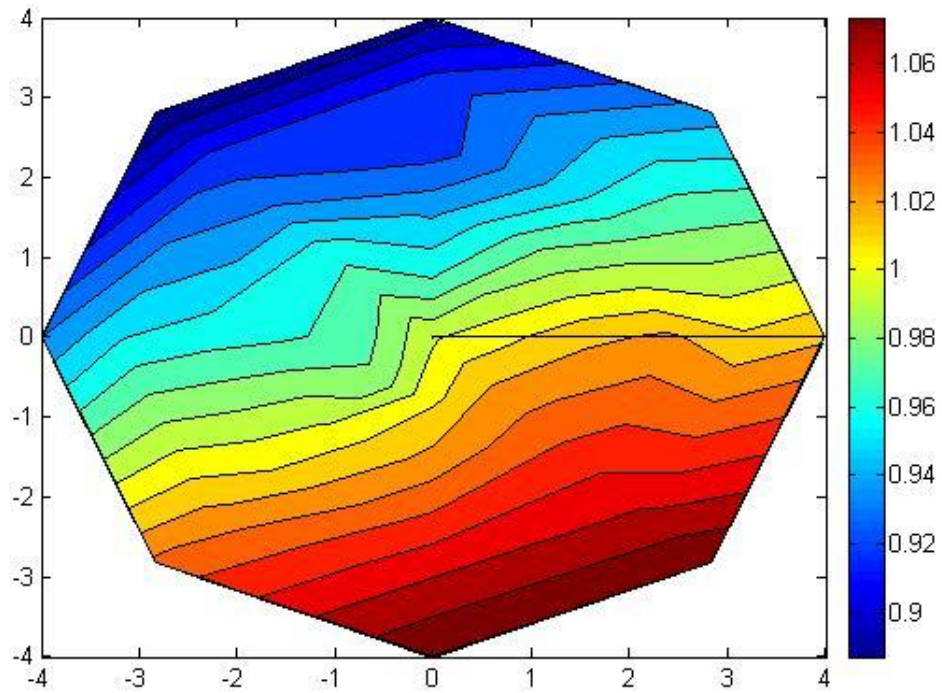


Abbildung 3.6: Germaniumverteilung über ein 100 mm Substrat.

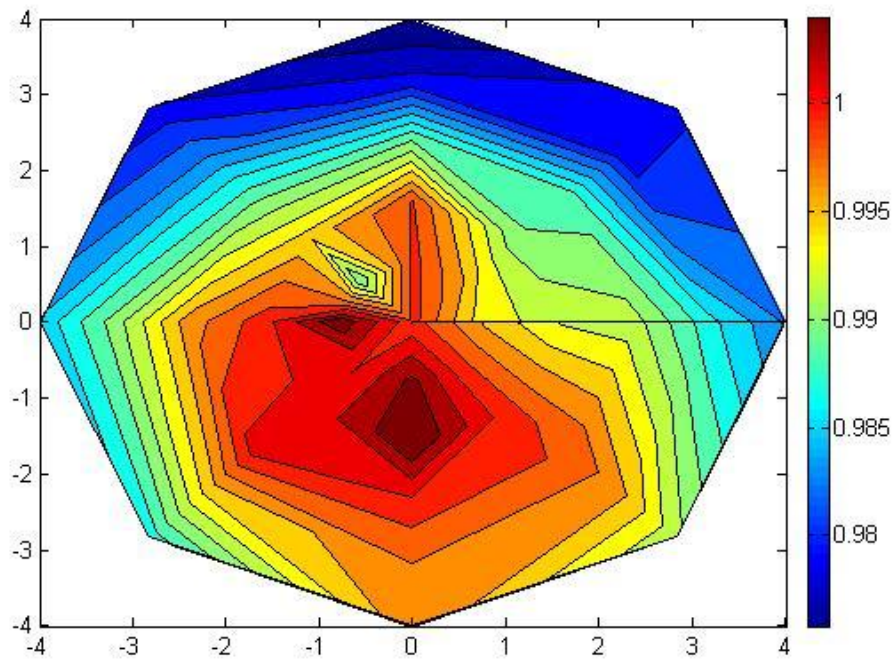


Abbildung 3.7: Siliziumverteilung über ein 100 mm Substrat.

Für die Sn-Verdampfung kam eine Hochtemperatureffusionszelle der Firma MBE-Komponenten zum Einsatz. Der Aufbau der Zinnquelle ist in Abbildung 3.8 skizziert. Das Zinngranulat befindet sich in einem pyrolytischen Bornitridtiegel. Farrow gibt in [13] jedoch zu bedenken, dass es durch die Verwendung von Bornitrid als Tiegelmaterial zu

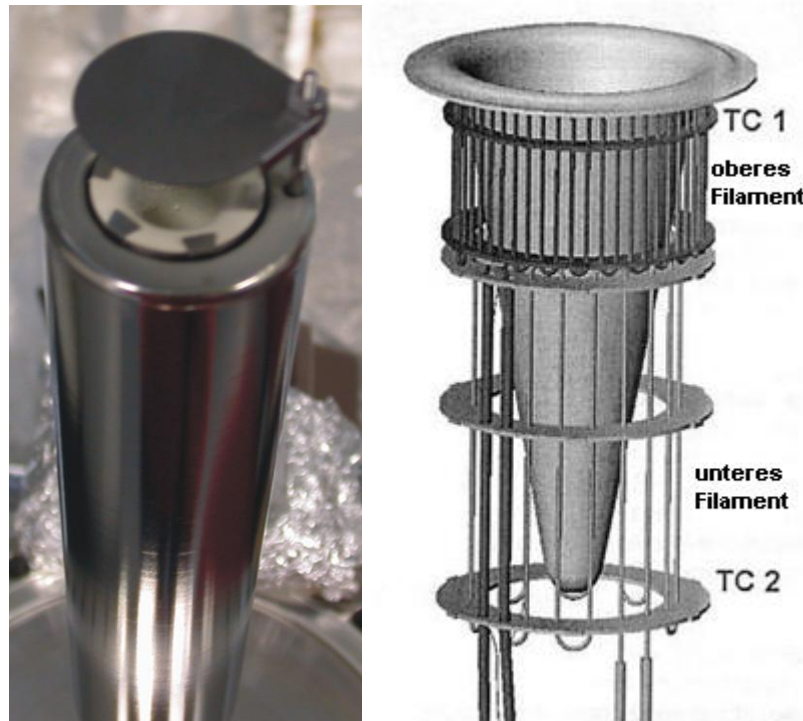


Abbildung 3.8: Zinnquelle und innere Aufbau der Sn Quelle

Verunreinigung des Verdampfungsguts mit Bor kommen kann, was zu einer p-Dotierung führt. Diese persistente p-Dotierung konnte jedoch in den in dieser Arbeit erzeugten Schichten nicht bestätigt werden, dies liegt sicher an dem heute wesentlich verbesserten und temperaturstabilisierten pyrolytischen Bornitridmaterial. Es gibt jedoch noch keine Langzeituntersuchungen zu dieser Thematik, so könnte es durch einen längeren Gebrauch des Verdampfungsguts im Bornitridtiegel zu einer Anreicherung von Bor über die Zeit kommen, was letzten Endes zu einer dauerhaft nachweisbaren p-Dotierung des Materials führt. Sollte sich dieser Fall bestätigen, muss das Verdampfungsgut regelmäßig vollständig ersetzt werden. Der Tiegel ist von zwei Tantal-Heizwendeln umgeben. Die zwei Heizwendel sind miteinander verbunden können aber unabhängig voneinander betrieben werden. Zusätzlich sind die Mänderschleifen bei der oberen Heizwendel enger ausgelegt als bei der unteren Heizwendel. Dadurch wird der obere Bereich wesentlich wärmer als der untere, falls die beiden Heizwendel miteinander, mit derselben Stromstärke, betrieben werden. Dadurch will man die Kriecheigenschaften von Zinn unterdrücken. In Abbildung 3.9 ist jedoch zu sehen, dass es am oberen Rand des Tiegels zur Tröpfchenbildung von Zinn kommt. Die Ursache hierfür liegt an einer niedrigeren Temperatur am Rand des Tiegels trotz der engeren oberen Heizwendel. Sollte sich diese Tröpfchenbildung als Problem herausstellen, so kann mit einer weiteren Stromversorgung die obere Heizwendel getrennt von der unteren mit

einer höheren Leistung betrieben werden. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit wurden die beiden Heizwendel mit der gleichen Leistung betrieben.

Um das Wachstum von GeSn-Schichten richtig beurteilen zu können, ist es essentiell, die jeweiligen Verdampfungsraten genau zu kennen. Zunächst wurden XPS-Messungen durchgeführt, um die Sn-Rate bei unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen zu bestimmen.

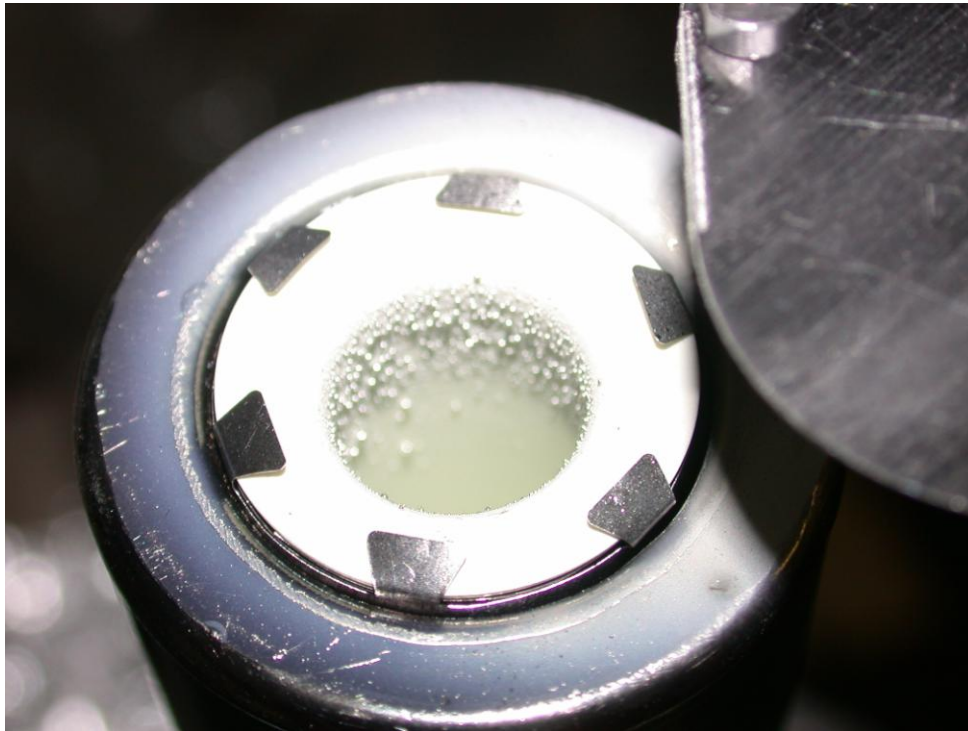


Abbildung 3.9: Tröpfchenbildung am oberen Rand des Tiegels.

Die Sn Schichten wurden für diese Untersuchung direkt auf Si bei RT mit unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen aufgebracht. Eine Übersicht über die Proben und XPS-Messungen gibt die Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Überblick über die Zinnrate bei unterschiedlichen Zinn-Verdampfertemperaturen beim Wachstum von Zinn direkt auf ein Si-Substrat bei RT. Die Zinnschicht ist aufgrund der hohen Gitterfehlpassung 3-dim. gewachsen, wodurch eine zu hohe Schichtdicke ermittelt wird.

Sample	Sn-Thermoelement-Temperatur, °C	Wachstumszeit, s	Gemessene Sn-Dicke nach XPS, nm	Sn Rate, nach XPS, nm/s
C3249	1000	3600	6,5 ± 0,3	0,0018 ± 8e-5
C3251	1050	3600	9,3 ± 0,4	0,0026 ± 0,0001
C3250	1100	3600	18,6 ± 0,9	0,0052 ± 0,0002
C3252	1150	1800	17,5 ± 0,8	0,0097 ± 0,0004
C3253	1200	900	15,7 ± 0,7	0,018 ± 0,0007

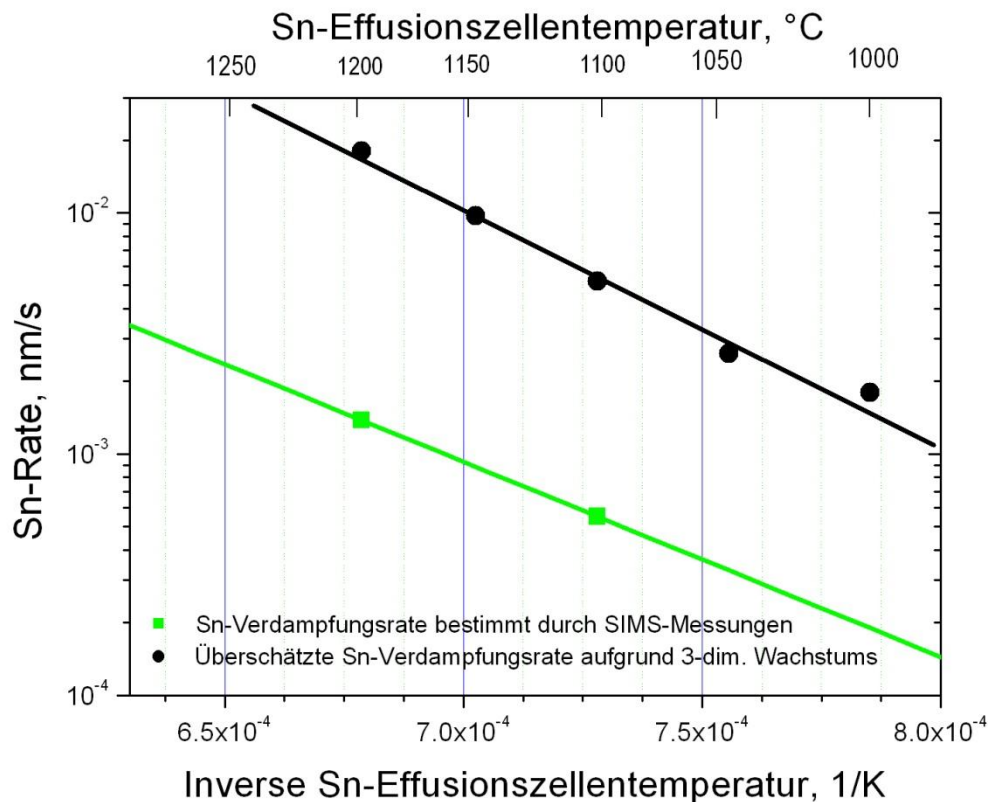


Abbildung 3.10: Zinn Verdampfungsrate in Abhängigkeit der Thermoelementtemperatur der Zinn Effusionsquelle ermittelt aus XPS-Messungen (Überschätzung aufgrund 3-dim. Wachstums), sowie korrigierte Sn-Verdampfungsrate bestimmt aus SIMS-Messungen.

In Abbildung 3.10 ist die Zinnverdampfungsrate in Abhängigkeit der Thermoelementtemperatur der Zinnverdampfungsquelle dargestellt. Die momentan höchste Effusionszellentemperatur, die mit der verwendeten Hardware (Design der Zinnquelle, elektrische Leistung des Netzteils, etc.) erreicht werden kann beträgt 1250 °C (Thermoelementtemperatur). Dies würde einer maximalen Zinn-Rate von 0,3 Å/s entsprechen. Mit einer später verwendeten Ge-Wachstumsrate von 0,5 Å/s und den mit XPS ermittelten Sn-Wachstumsraten von 0,018 – 0,18 Å/s sollten somit GeSn-Schichten mit Zinngehalten von ~ 3 – 26 % möglich sein (bei der maximalen Verdampfertemperatur von 1250 °C sollte sogar ein 37 % Zinngehalt realisierbar sein). Jedoch zeigte sich, dass die so bestimmten Sn-Wachstumsraten viel zu hoch waren. Profilvergleichsmessungen an dicken  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Filmen, die mit hohem Zinn-Anteil direkt auf Si-Substrat abgeschiedenen wurden (siehe Kapitel 6), lieferten Sn-Wachstumsraten, die um fast eine Größenordnung von den über XPS ermittelten Sn-Wachstumsraten abwichen. Ebenso wichen die erwarteten Zinnkonzentrationen um eine Größenordnung von den Werten ab, die mit den angenommenen Sn-Raten erwartet wurden. Darauf eingeleitete Untersuchungen zeigten, dass das direkte MBE-Wachstum von Sn auf Si nicht zweidimensional Lage für Lage erfolgt, sondern direkt zu dreidimensionalen Sn-Inselbildungen führt. Weiterhin zeigte sich, dass auch das epitaktische Wachstum von  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Legierungen direkt auf Si nicht funktioniert. Die extrem hohe Fehlpassung zwischen Si und Sn und die extrem tiefen



Wachstumstemperaturen auf der Si-Oberfläche sind vermutlich hierfür verantwortlich. Aus diesem Grund wurden alle weiteren Experimente nur noch auf virtuellen Ge-Substraten durchgeführt (siehe Kapitel 6), die zuvor auf Si-Substraten mit einem speziellen Fertigungsschritt hergestellt wurden worauf in Kapitel 4.2 näher eingegangen wird. Somit ergibt sich aufgrund des dreidimensionalen Wachstums eine Überschätzung der Sn-Rate bei der Ermittlung der Rate über die Sn-Schichtdicke. Zur vollständigen Charakterisierung der Sn-Effusionszelle gibt Tabelle 3.2 die ermittelte Sn-Rate wieder, die aus SIMS-Messungen auf die in Kapitel 6 tiefer eingegangen wird, bestimmt wurde (in Abbildung 3.10 ist die korrigierte Sn-Rate ebenfalls abgebildet). Aus der ermittelten Kurve für die Sn-Rate ergibt sich, dass die maximale Sn-Rate ( $T_{\text{Sn}} = 1250 \text{ °C}$ )  $0,02 \text{ Å/s}$  beträgt und somit nur eine maximale Sn-Konzentration von 3,85 % mit der verwendeten Effusionszelle möglich ist.

Tabelle 3.2: Korrigierte Sn-Rate aus SIMS-Messungen bestimmt (siehe Kapitel 6). Die Korrektur ist aufgrund des dreidimensionalen Wachstums bei Sn-Schichten direkt auf Si notwendig, da sonst nach Tabelle 3.1 eine zu hohe Sn-Rate angenommen wird.

Sample	Sn-Thermoelement-Temperatur, °C	Sn Rate, nach SIMS-Messung, nm/s
C3305	1100	$0,00065 \pm 3,2 \cdot 10^{-5}$
C3313	1200	$0,0013 \pm 6,5 \cdot 10^{-5}$

Da der Wafer beim Wachstum nicht rotiert werden kann und auch die Verdampferquellen fest positioniert sind, ergibt sich ausgehend von den jeweiligen Positionen der Quellen zum Substrat eine entsprechende Verteilung über den Wafer. In Abbildung 3.11 ist die Verteilung von Zinn über ein 100 mm Si Substrat dargestellt. Es ergibt sich eine relativ hohe Homogenität bei der Zinnverteilung. Diese Homogenität ist im wesentlichen durch den großen Abstand zwischen Sn-Effusionszelle und Substrat begründet, so befindet sich die Sn-Effusionszelle ca. 10 cm unterhalb der anderen Quellen. Diese Position der Effusionszelle erhöht die Homogenität über ein 100 mm Substrat mit dem Nachteil, dass nur ein maximaler Sn-Fluss von  $0,02 \text{ Å/s}$  erzeugt werden kann. Aufgrund dieser Position musste zusätzlich ein Tantalblech an die Sn-Effusionszelle befestigt werden, dass verhindert, dass es zu einer Bedampfung des Si- Elektronenstrahlverdampfers kommt (zu sehen in Abbildung 3.5).

Die Regelung des Ge-Flusses erfolgt mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers (QMS). Die Regelung der Sn-Quelle kann entweder über die Verdampfungstemperatur oder über den mit Hilfe eines QMS gemessenen Sn-Flusses erfolgen. Die einfache Regelung über das Thermoelement der Effusionszelle ist besonders beim Zuschalten des Flusses bzw. Öffnen der Blende kritisch. Die Wärmeabgabe durch Strahlung ist bei offener Blende größer als bei geschlossener. Daher ist, wenn ein genügend großer Fluss gemessen werden kann, die Regelung über die Flussmessung die zu bevorzugende Methode. Zinn besitzt insgesamt 10 natürliche Isotope, die in Tabelle 3.3 aufgeführt sind.

Tab. 3.3 Natürliche Zinn-Isotope und ihre relative Häufigkeit.

Masse	Anteil [%]
112	0,97
114	0,66
115	0,34
116	14,54
117	7,68
118	24,22
119	8,59
120	32,58
122	4,63
124	5,79

Dabei kommen die Isotope mit der Masse 116 (Anteil: 14,54 %), 118 (Anteil: 24,22 %) und 120 (Anteil: 32,58 %) am häufigsten vor. In Abbildung 3.12 ist das QMS-Signal für einen Sn-Fluss von 0,0065 Å/s dargestellt. Aus dieser Messung lassen sich ebenfalls die drei am häufigsten vertretenden Sn-Isotope gemäß ihrer Häufigkeit erkennen. Bild 3.13 zeigt das QMS-Signal für verschiedene Sn-Flüsse über der Zeit. Daraus erkennt man, dass die Masse 120 das stärkste Signal liefert. Eine Regelung über diese Masse ist somit für Sn-Flüsse  $\geq 0,0065$  Å/s sehr gut möglich. Für kleinere Sn-Flüsse reicht die Auflösung des mit einem Faraday-Cap ausgerüsteten QMS nicht mehr aus, da in dieser Arbeit jedoch GeSn-Schichten mit Sn-Gehalten  $>1\%$  hergestellt und untersucht werden sollen und somit höhere Sn-Flüsse notwendig sind, genügt die Auflösung des QMS für eine gute Regelung der Zinn-Verdampferquelle.

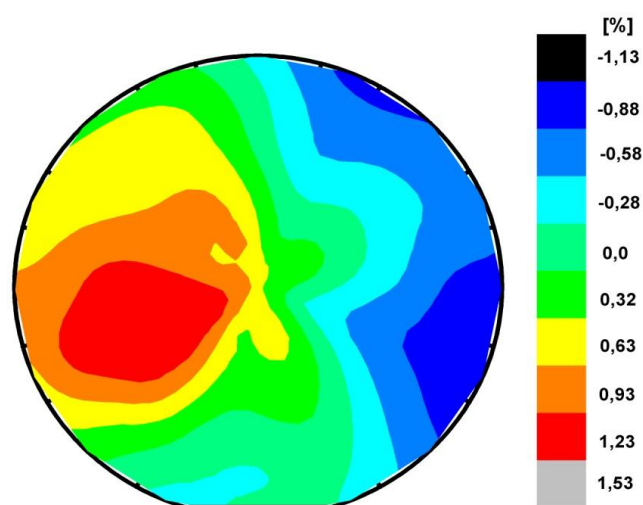


Abbildung 3.11: Zinnverteilung über ein 100 mm Wafer (100-Orientierung). Bei einer Verdampfungsrate von 0,013 Å/s.

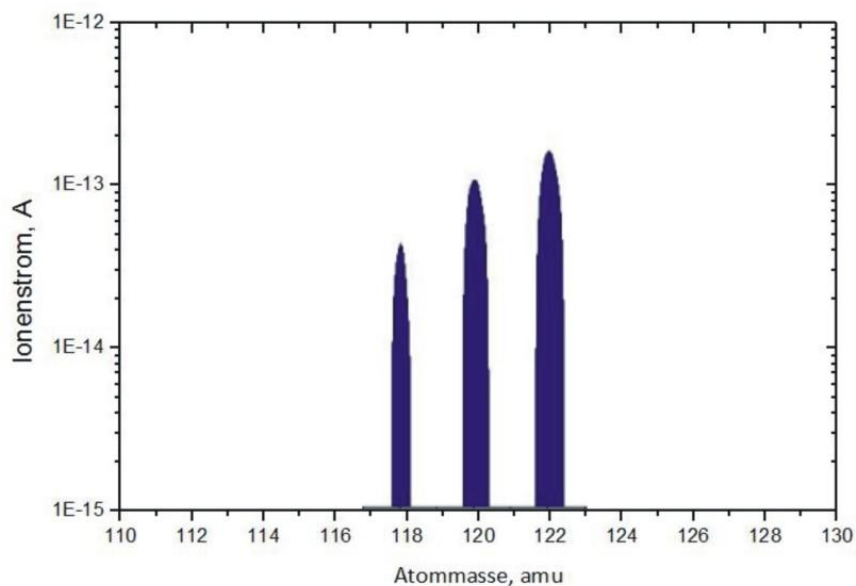


Abbildung 3.12: QMS-Messung des Zinnflusses. Bei einer Rate von  $0,0055 \text{ \AA/s}$  können die drei Hauptisotope gut aufgelöst werden.

Abbildung 3.13 zeigt den Zinnfluss bei einer Effusionszellentemperatur von  $T_{\text{Sn}} = 1100 \text{ °C}$  über die Zeit für verschiedene Zinnisotope. Die Regelung erfolgte dabei über die gemessene Zellentemperatur und nicht über den gemessenen Fluss. Obwohl es sich um eine Regelung des Flusses über die Temperatur handelt sieht man einen sehr konstanten Zinnfluss, der sich auch bereits sehr schnell nach dem Öffnen der Zinnquelle einstellt. Da die Regelung der Zinnquelle über die Temperatur auch für kleinere Flüsse möglich ist, im Gegensatz zur Flussmessung über das Massenspektrometer, wurden alle GeSn Proben in dieser Arbeit mit Temperaturregelung hergestellt.

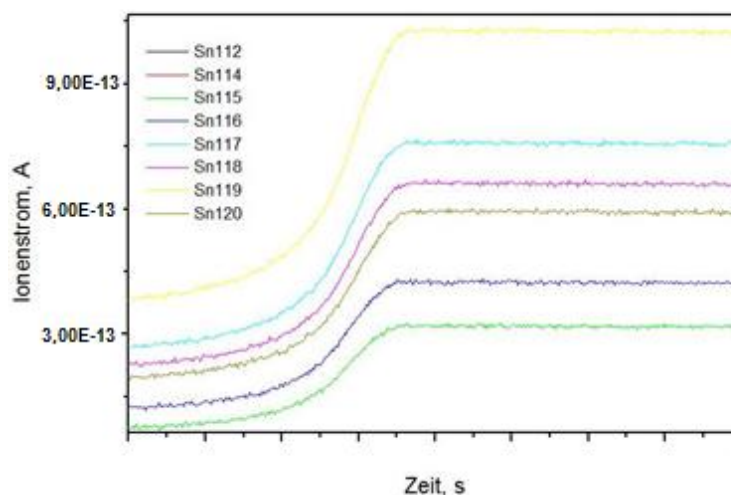


Abbildung 3.13: QMS-Messung über die Zeit für Zinnisotope von  $m_{\text{Sn}} = 112$  bis 120.

### 3.6 Antimon Effusionszelle

Zur Realisierung von dotierten Schichten kommt eine Antimon Effusionszelle zum Einsatz. Antimon bewirkt in Schichten der IV. Hauptgruppe (Silizium, Germanium) eine n-Dotierung. Antimon kann bereits bei relativ tiefen Temperaturen von ca. 235 °C sublimiert werden, so dass ein ausreichender Fluss von Sb-Atomen entstehen kann. Somit ist es möglich Antimon aus einer klassischen Effusionszelle zu verdampfen. Bei der verwendeten Effusionszelle wird das granulatformige Antimon aus einem Bornitridtiegel verdampft, der über ein Filament geheizt wird. Die ganze Effusionszelle ist großflächig mit einer wassergekühlten Kaltwand versehen, um die thermische Belastung auf die Wachstumskammer gering zu halten. Geregelt wird die Sb-Effusionszelle über ein Thermoelement, das sich unterhalb des Bornitridtiegels befindet. Der gewünschte Sb-Fluss kann dann über eine Kalibrierung von Thermoelementtemperatur zu Sb-Fluss (z.B. durch Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS) gemessen) eingestellt werden (Abbildung 3.14). So kann mit der verwendeten Effusionszelle bei einer Thermoelementtemperatur von  $T_c = 285^\circ\text{C}$  ein Sb-Fluss von  $3,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  erzeugt werden. Beim Dotieren von Si- beziehungsweise SiGe-Schichten mit Antimon ist zu beachten, dass Antimon ein Element ist, welches große Segregationseigenschaften aufweist, und damit eher bestrebt ist einen Oberflächenplatz einzunehmen als in den Kristall eingebaut zu werden. Daher haben sich verschiedene Dotiertechniken [68], [70] entwickelt, die dieses verhindern sollen. Eine weitverbreitete Technik, die auch hier angewendet wurde, ist der Einbau bei tiefen Wachstumstemperaturen (siehe Kapitel 7).

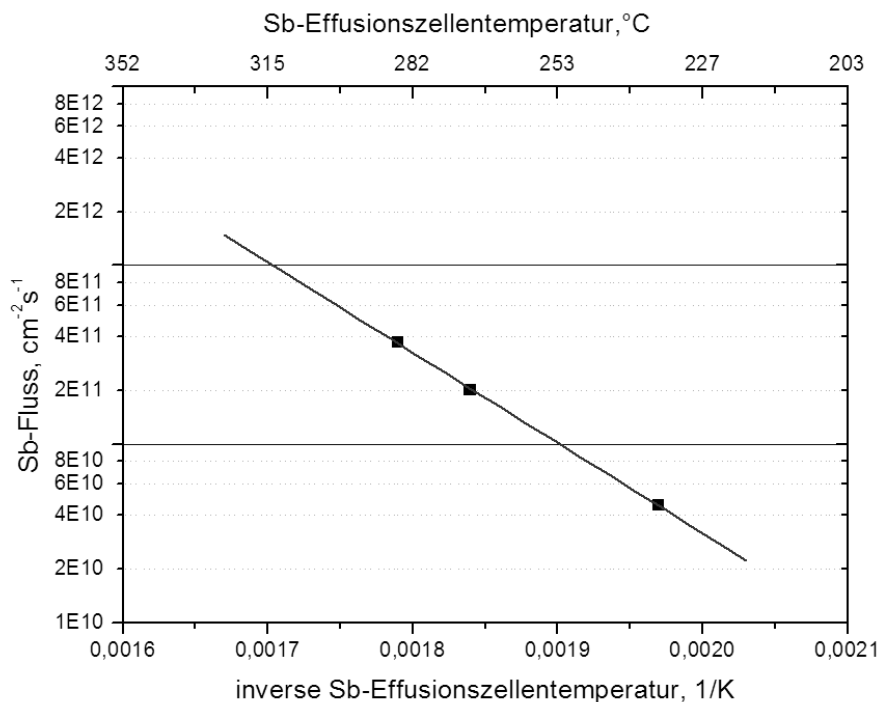


Abbildung 3.14: Kalibrierkurve für den Sb-Fluss der verwendeten Sb-Effusionszelle.

#### **3.7 Realisierung der Bordotierung**

Zur Realisierung der p-Dotierung wird Bor eingesetzt. Da in der verwendeten MBE-Anlage keine Möglichkeit besteht neben Si, Ge, Sb und Sn eine weitere Zelle einzubauen wurden die vergrabenen p-dotierten Schichten inklusive entsprechend virtuellem Ge-Substrat auf einer anderen MBE-Anlage des IHTs realisiert. In dieser Anlage wird Bor mit Hilfe einer Hochtemperaturzelle der Firma MBE-Komponenten aus einem pyrolytischem Graphittiegel bei Temperaturen von rund 2000°C sublimiert. Zusätzlich ist diese Anlage mit einer Ge-Effusionszelle ausgestattet mit der Ge-Schichten mit einer Wachstumsrate von bis zu 0,1 nm/s hergestellt werden können. Damit ist die Herstellung von  $1 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$  p-dotiertem Ge möglich, was für die Herstellung von Ohmschen Kontakt notwendig ist. Nach dem Wachstum der p-dotierten Ge-Schicht inklusive des virtuellem Ge-Substrates werden die Schichten einer chemischen Behandlung unterzogen (siehe Kapitel 4 und 7), um eine wiederum sehr gute Oberfläche für das weitere Wachstum (GeSn-Schicht) bereitzuhalten.

## 4 MBE-Wachstum von GeSn-Schichten und GeSn-p-i-n-Dioden

### 4.1 Wachstumsvorbereitungen

Das Wachstum der untersuchten Proben wurde auf p-dotierten 10-20  $\Omega\text{cm}$  (100)- 4"-Si-Wafern durchgeführt. Das Substratmaterial wird von Werk aus mit einem RCA-Oxid versehen. Dies dient zum einem zur Entfernung eventuell aufgetretener Dekontaminationen der Oberfläche, zum anderem dem Schutz der Oberfläche. Die sogenannte RCA-Reinigung wurde in den späten 1960ern in den RCA-Laboratorien entwickelt und besteht aus zwei Schritten. Der erste Schritt findet in einer  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$  Lösung statt, dabei werden Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt. In einem zweiten Reinigungsschritt wird  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCL-H}_2\text{O}$  eingesetzt. Bei diesem Prozess wird die Siliziumoberfläche oxidiert und lässt einen dünnen  $\text{SiO}_2$  Film zurück.

Die Siliziumoxid-Schicht muss vor der Epitaxie entfernt werden, da sonst die Kristallinformationen des Substrats nicht auf die aufgewachsene Schicht übertragen werden kann. Zur Entfernung dieser Schicht haben sich verschiedene Methoden entwickelt [59]. Die zwei gängigsten Verfahren sind Entfernen der Oxidschicht durch einen Flusssäure (HF)-Dip und anschließender Temperung bei 700 °C zur Entfernung der Wasserstoffterminierung (siehe Kapitel 4.1.2) oder durch einen Temperaturschritt von 900°C vor Beginn des Wachstums (siehe nächstes Kapitel).

#### 4.1.1 Thermische Reinigung bei 900°C

Bei der thermischen Reinigung bei 900°C wird das Silizium ohne weitere Vorbehandlung in die MBE-Anlage eingeschleust. Das Substrat wird dann auf 900°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur lässt sich diese Oxidschicht in flüchtiges Siliziummonoxid umwandeln [71]. Zurückbleibt eine perfekte Ausgangsoberfläche für das weitere epitaktische Wachstum. Zur Überprüfung der thermischen Reinigung wurde eine Testschicht bestehend aus einer 150 nm dicken Siliziumschicht bei  $T_{\text{sub}} = 700^\circ\text{C}$  gewachsen. Anschließend wurde diese Schicht auf Defekte untersucht (siehe Kapitel 5.6). Dabei wurden bei Reinigungstemperaturen von  $T_{\text{sub}} = 900^\circ\text{C}$  Defektdichten (etch-pit-densities EPD)  $< 1\text{e}3/\text{cm}^2$  ermittelt. Diese Defektdichte ist die Auflösungsgrenze dieser Defektbestimmungsmethode und steht für eine „defektfreie“ Epitaxieschicht. Der Vorteil der thermischen Reinigung ist, dass sie in-situ erfolgen kann und sehr gute Ausgangsoberflächen zurücklässt. Der Nachteil ist jedoch, dass es bei der hohen Reinigungstemperatur von  $T_{\text{sub}} = 900^\circ\text{C}$  zum elektrisch aktiven Einbau von Borverunreinigungen in den Wafern kommt [59]. Dies hat zur Folge, dass sich an der Oberfläche des Si-Substrats eine p-Delta-Dotierung in der Größenordnung von  $1 \cdot 10^{12} / \text{cm}^2$  ausbildet. Für reine schichtanalytische Untersuchung ist dies nicht weiter relevant. Werden

jedoch die Schichten für weitere elektrische Untersuchung oder gar als elektrisches Bauelement verwendet, muss dies berücksichtigt werden.

In dieser Arbeit werden ausschließlich p-i-n-Dioden als elektrische Bauelemente hergestellt und untersucht. Diese verwenden immer als vergrabene Kontaktschicht eine p-dotierte Schicht, in der Größenordnung von  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , somit hat die am Übergang von Substrat zu Epitaxieschicht befindliche p-Delta-Dotierung keine negativen Auswirkungen auf die Funktion des Bauelements. Jedoch hat sich zusätzlich herausgestellt, dass es bei der Verwendung von Zinn als Verdampfungsmaterial in einer Si-Ge-MBE-Anlage zu Zinn-Kontaminationen kommt. Zinn lagert sich bei der Verdampfung auch an der Substratheizerverkleidung und dem Substratshutter ab. Dies stellt für normale Si- und Ge-Prozesstemperaturen von  $330^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$  kein Problem dar, da bei diesen Temperaturen keine Desorption von Zinn von den bedampften Oberflächen erfolgt. Die thermische Reinigung benötigt jedoch Wafertemperaturen von  $900^\circ\text{C}$ . Aufgrund des Heizvorgangs von Si (siehe Kapitel 3.4) ist die Substratheizertemperatur  $> 900^\circ\text{C}$  um den Si-Wafer auf die von der thermischen Reinigung benötigten Temperatur zu heizen. Bei diesen Temperaturen findet jedoch eine signifikante Zinndesorption von den bedampften Oberflächen statt, was wiederum zu einer Anlagerung auf der Substratoberfläche und damit zu einer Verunreinigung des Substrats führt. Dies wurde mit einer Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)-Untersuchung bestätigt. Für die SIMS-Untersuchung wurde ein Si-Wafer einer thermischen Reinigung unterzogen und anschließend mit 200 nm Si bei der für Si typischen Wachstumstemperatur von  $680^\circ\text{C}$  bedampft. Anschließend wurde mit einem Wachstumsstopp die Temperatur auf  $< 200^\circ\text{C}$  gesenkt, bei dieser Temperatur sollte die Segregationseigenschaft von Zinn in Silizium gering sein, damit alles auf der Oberfläche

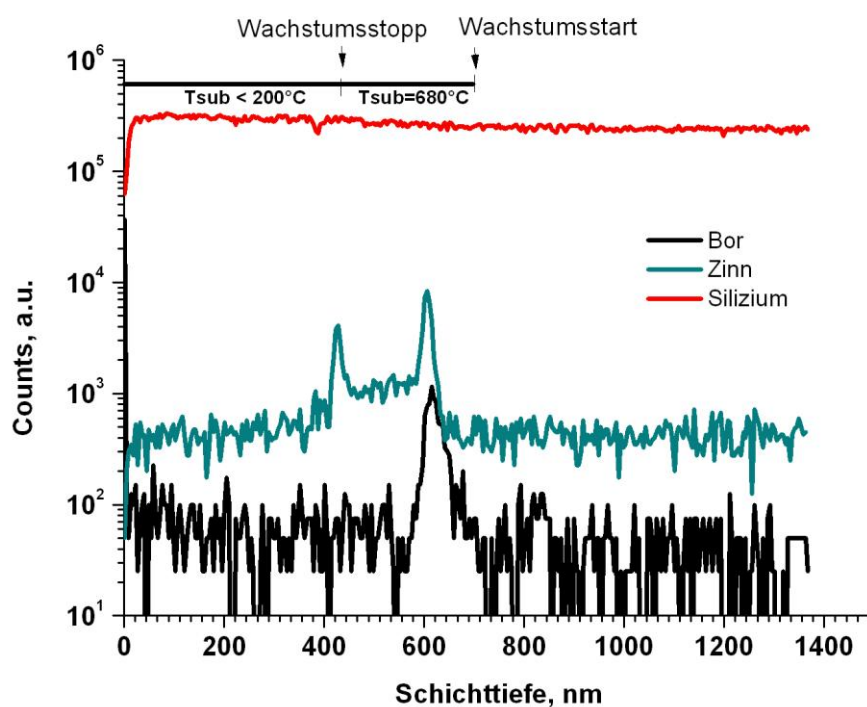


Abbildung 4.1: Auswirkung der thermischen Reinigung bei  $900^\circ\text{C}$  untersucht mit SIMS.

befindliche Zinn in den darauffolgenden 400 nm Si eingebaut werden kann. Abbildung 4.1 zeigt das Ergebnis der SIMS-Untersuchung. Bei der SIMS-Charakterisierung wurden die Massen 10 für Bor sowie zwei Isotopenmassen von Zinn (116 und 120) untersucht. Die Gesamtschichtdicke der gewachsenen Siliziumschicht beträgt 600 nm. In Abbildung 4.1 erkennt man deutlich die Bor-Spitze am Übergang Siliziumwafer und Epitaxieschicht, der eine Bordotierung in der Größenordnung von  $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  entspricht. Ebenso signifikant ist die Zinn-Spitze an derselben Stelle, der durch den Einbau von Zinn das sich durch Desorption von den bedampften Materialien auf das Substrat angelagert hat verursacht wird. Aufgrund von Segregation kommt es in den folgenden 200 nm Silizium zu einem geringen Zinneinbau. Durch das Absenken der Wachstumstemperatur kommt es zu einem „Ausfrieren“ des Zinns, was in der zweiten Spitze zu sehen ist. Dies zeigt, dass eine thermische Reinigung bei  $900^\circ\text{C}$  zur Desorption des Siliziumoxides zu einer Zinnverunreinigung der Schichten führen kann. Dies ist eine sehr wichtige Information für die Herstellung von zinnfreien Schichten mit einer MBE-Anlage, in der Zinn verdampft wurde. Um zinnfreie Schichten herstellen zu können, gibt es zwei Möglichkeiten. Die eine ist, dass man die Anlage nach dem Verdampfen von Zinn zunächst mehrmals bei dieser hohen Temperatur betreibt, damit alles Zinn von den Oberflächen verdampfen kann. Untersuchungen haben gezeigt, dass dies nach 4-5 Zyklen möglich ist und man danach wieder zinnfreie Schichten herstellen kann. Die andere Methode ist, die Verwendung eines HF-Dips zur Entfernung des Oxids, welche im nächsten Kapitel näher vorgestellt, um die hohen Temperaturen zur Desorption des Oxids zu vermeiden.

#### **4.1.2 HF-Reinigung zur Entfernung des Oxids von der Oberfläche**

Um die Zinndesorption von bedampften Materialien und damit Zinnverunreinigungen zu vermeiden, dürfen keine Substrattemperaturen von  $\geq 900^\circ\text{C}$  verwendet werden. Jedoch geschieht die Entfernung der Oxidschichten von Siliziumwafern erst bei diesen Temperaturen. Um dennoch das Oxid von der Oberfläche zu entfernen und somit eine für die Epitaxie geeignete Oberfläche zu schaffen, kann man eine Reinigung des Wafers mit HF durchführen. Die HF-Reinigung ist eine technisch sehr einfache Methode, bei der man das durch die RCA-Reinigung entstandene  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit Hilfe von einer 2 %-Flusssäurelösung entfernt und das Substrat anschließend in die MBE-Anlage transferiert. Bei diesem Verfahren wird das Oxid in der HF-Lösung entfernt und hinterlässt eine wasserstoff-passivierte Oberfläche. Da diese Passivierung nicht stabil ist, muss das Einschleusen des Substrates in das UHV und die Epitaxie auf dem Substrat zeitnah erfolgen. Die Wasserstoff-Passivierung lässt sich im Gegensatz zu einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht bereits bei typischen Wachstumstemperaturen von  $600^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$  entfernen, bei diesen Temperaturen erfolgt keine Desorption des Zinns von den bedampften Materialien.

Auch diese Methode wurde an Testschichten auf die Defektdichte untersucht. Das Ergebnis war, dass bei zeitnaher Prozessierung Defektdichten von  $\leq 1 \cdot 10^3 / \text{cm}^2$  erreicht werden können. Der Vorteil dieser Methode ist, dass der Einbau von Zinnverunreinigungen



verhindert wird, der Nachteil ist, dass der Reinigungsschritt ex-situ erfolgen muss und die Ausgangsoberfläche nicht so perfekt ist, wie nach einer thermischen Reinigung. Zusätzlich wurde mit SIMS-Untersuchungen herausgefunden, dass es bei dieser Methode zu einer Kohlenstoffverunreinigung am Übergang kommt, die jedoch keine negativen Auswirkungen auf die elektrische Funktion der folgenden Schicht hat.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass sie auch an Si-Wafer, auf die bereits eine Germaniumschicht abgeschieden wurde, einsetzbar ist. In Kapitel 3.7 wurde erwähnt, dass die MBE-Anlage, in der die Zinnquelle installiert ist, nicht über eine Borquelle verfügt. Zur Herstellung von GeSn-p-i-n-Dioden ist es daher notwendig, dass die Ge:B Schichten in einer anderen Anlage hergestellt werden und dann in die Zinn-MBE-Anlage transferiert werden. Da der Transfervorgang von MBE-Anlage zu MBE-Anlage am Institut für Halbleitertechnik nur unter Atmosphäre stattfinden kann, und es dabei zu einer Oxidation der Germaniumoberfläche kommt, muss dieses Oxid vor dem weiteren Wachstum in der Zinn-MBE entfernt werden. Jedoch beträgt der Schmelzpunkt von Ge ca. 938°C. Bei der thermischen Desorption des Oxids bei 900°C ist man sehr nahe am Schmelzpunkt von Germanium, was zu einer Zerstörung der Epitaxieschicht führt. Um das zu verhindern muss die Oberfläche dieser Schichten ebenfalls mit Hilfe eines HF-Dips für die Epitaxie vorbereitet werden. Der Vorteil ist, dass somit eben auch die Zinnverunreinigung vermieden wird. Bei diesem Vorgang kommt es zu einer Anreicherung von Kohlenstoff beim Wechsel der Anlagen am Übergang der Schichten. Bisher konnten keine negativen Auswirkungen durch diese Kohlenstoffschicht auf die elektrischen und schichtqualitativen Eigenschaften der nachfolgenden Schichten festgestellt werden.

## 4.2 Das virtuelle Substrat

In dieser Arbeit werden neuartige GeSn p-i-n-Dioden mit verbesserten optischen Eigenschaften für Wellenlängen > 1550 nm vorgestellt (siehe Kapitel 6). Diese Dioden müssen, damit sie eine echte Alternative für teure Verbindungshalbleiter sind, vollständig auf Si, dem Standardmaterial für CMOS-Anwendungen, integriert werden. Werden GeSn direkt mittels MBE auf Si-Substraten gewachsen, entstehen aufgrund der dafür benötigten sehr niedrigen Wachstumstemperaturen und sehr großen Gitterfehlpassung amorphe GeSn-Schichten, die ungeeignet für die Herstellung von GeSn-Dioden sind. Die Gitterfehlpassungen betragen:

- zwischen  $\alpha$ -Sn und Si 19,5 %
- zwischen  $\alpha$ -Sn und Ge 14,7 %
- zwischen Si und einer 2 % GeSn-Schicht ~4,5 %
- zwischen Ge und einer 2 % GeSn-Schicht „nur“ ~2,4 %

In Kapitel 3.5.1 wurde gezeigt, dass das Wachstum von Sn auf Si dreidimensional erfolgt. Veröffentlichungen [72] zeigen, dass jedoch mittels CVD-Verfahren GeSn-Schichten direkt

einkristallin auf Si gewachsen werden können, dies liegt hauptsächlich an den wesentlich höheren Wachstumstemperaturen, die bei dem Wachstum von GeSn-Schichten mittels CVD möglich sind, verglichen mit den niedrigen Wachstumstemperaturen bei der MBE-Variante. Bei der MBE gelingen einkristalline GeSn-Schichten entweder nur auf Ge-Substraten [73], auf III/V-Substraten (z.B. InP) [74] oder virtuellen Ge-Substraten [75]. Bei virtuellen Ge-Substraten handelt es sich um vollständig relaxierte Ge-Schichten, die auf einem Siliziumsubstrat gewachsen werden.

Im Folgenden wird für das bessere Verständnis von virtuellen Ge-Substraten kurz auf das allgemeine Verständnis eines Si/Ge-Heteroübergangs eingegangen. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten zwischen Silizium und Germanium und deren Legierung ergibt sich bei der Epitaxie von Ge-Schichten auf Siliziumsubstraten beziehungsweise von Siliziumschichten auf Ge-Substraten die Gitterfehlpassung  $f$ :

$$f = \frac{a_f - a_0}{a_0}$$

4.1

Wobei  $a_f$  und  $a_0$  die Gitterkonstanten der aufgewachsenen Schicht und des Substrats sind. Die Gitterfehlpassung zwischen zwei Materialien wird durch unterschiedliche Mechanismen ausgeglichen. Zum einen besteht die Möglichkeit der elastischen Anpassung, dem sogenannten pseudomorphen Wachstum. Bei diesem Wachstum passen sich die Einheitszellen einer Schicht mit größerer Gitterkonstanten dem Substrat durch Druckverspannung in der Ebene des Übergangs ( $xy$ -Ebene) und die Einheitszellen einer Schicht mit kleinerer Gitterkonstanten durch Zugverspannung an [76]. In vertikaler Richtung ergibt sich dabei den Gesetzen der Elastizität folgend eine entgegengesetzte Verzerrung der Einheitszelle (siehe Abbildung 4.2). Pseudomorphe SiGe-Schichten nehmen somit nicht die nach der Vegardschen Regel bestimmte Gitterkonstante ein, sondern parallel zur Substratoberfläche, die des Substrats. Eine quadratische Einheitszelle wird dabei durch die biaxiale Spannung am Übergang der beiden Materialien zu einer tetragonalen Zelle verformt.

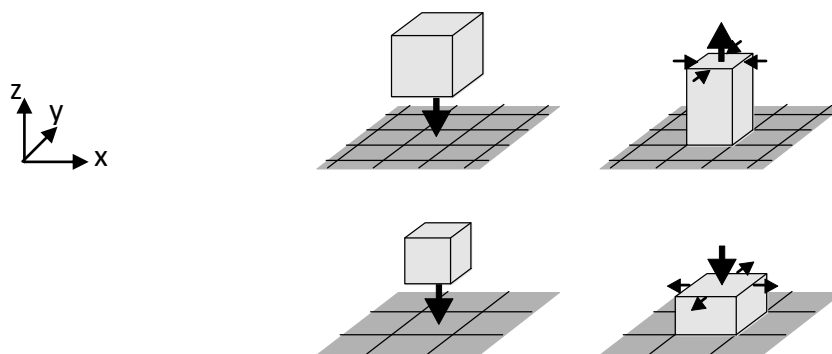


Abbildung 4.2: Elastische Anpassung der Einheitszelle der aufgewachsenen Schicht an das Gitter des Substrates [76].

Dabei erfahren die Einheitszellen der aufgewachsenen Schicht eine mechanische Spannung  $\sigma$  in der xy-Ebene (mechanische Spannung  $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$ ,  $\sigma_z = 0$ ). Diese Spannung führt zu einer Dehnung  $\varepsilon$  in z-Richtung. Für die einzelnen Dehnungskomponenten gilt dabei:

$$\begin{aligned}\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon &= \frac{1 - \vartheta}{E} \sigma \\ \varepsilon_z &= -\frac{2\vartheta}{1 - \vartheta} \varepsilon\end{aligned}\tag{4.2}$$

(mit E dem Elastizitätsmodul und  $\vartheta$  der Poissonzahl).

Das Elastizitätsmodul und die Poissonzahl sind durch das Schubmodul G miteinander verbunden [76]:

$$G = \frac{E}{2(1 + \vartheta)}\tag{4.3}$$

Bei elastischer Anpassung heben sich die Verspannung  $\varepsilon$  der Schicht und die elastische Relaxierung der Schicht mit der Gitterfehlpassung f auf.

$$\varepsilon + f = 0\tag{4.4}$$

Die Energie  $E_{hom}$  einer homogen verspannten Schicht steigt linear mit der Dicke d der Schicht an und ist proportional zum Quadrat der Verspannung  $\varepsilon$  [76].

$$E_{hom} = 2G \frac{1 + \vartheta}{1 - \vartheta} \varepsilon^2 d\tag{4.5}$$

Mit zunehmender Dicke d der pseudomorphen Schicht werden andere Anpassungsmechanismen energetisch günstiger. Eine weitere Möglichkeit zur Gitteranpassung zweier kristalliner Materialien mit unterschiedlichen Gitterkonstanten ist die Verspannungsanpassung durch das Ausbilden von Linienversetzungen (misfit-dislocations) am Übergang der Materialien. Wenn die Einheitszelle der aufgewachsenen Schicht größer ist als die des Substrats, dann enden atomare Ebenen des Substrats am Übergang ohne das sie sich in die aufgewachsenen Schicht fortsetzen können (siehe Abbildung 4.3). An dieser Stelle bildet sich dann eine Linienversetzung aus. Linienversetzungen sind eindimensionale Kristalldefekte, die weder Anfang noch Ende besitzen, und sich durch den Kristall bewegen (wandern) können. Die wesentlichen Eigenschaften solcher Versetzungen sind zum einem, dass sie eine Richtung  $\mathbf{l}$  besitzen, ihr Verzerrungsfeld durch den Burgers-Vektor  $\mathbf{b}$  charakterisiert wird (siehe Abbildung 4.4), sowie dass sie eine Gleitebene besitzen, in der sich die Versetzungen am leichtesten bewegen können. Versetzungen können sich auch außerhalb der Gleitebene bewegen,

dieser Vorgang wird Klettern genannt und ist wesentlich unwahrscheinlicher, da eine höhere Anregungsenergie und Punktdefekte im Gitter benötigt werden.

Um den Burgers-Vektor einer Linienversetzung zu bestimmen, legt man einen geschlossenen Umlauf um die Versetzung (siehe Abbildung 4.4 Verbindungen der Punkte 1 – 8). Legt man anschließend diesen ermittelten Umlauf in ein ungestörtes Gitter (ohne Linienversetzung), so kann der Umlauf nur durch Einführen eines zusätzlichen Vektors geschlossen werden. Dieser Vektor ist der Burgers Vektor  $\mathbf{b}$ , der für jede einzelne Versetzung erhalten bleibt, während sich die Richtung  $\mathbf{l}$  durchaus auch ändern kann. Die Ebene, die durch die Linien Richtung  $\mathbf{l}$  und dem Burgers Vektor  $\mathbf{b}$  aufgespannt wird ( $\mathbf{b} \times \mathbf{l}$ ), stellt die Gleitebene der Versetzung dar.

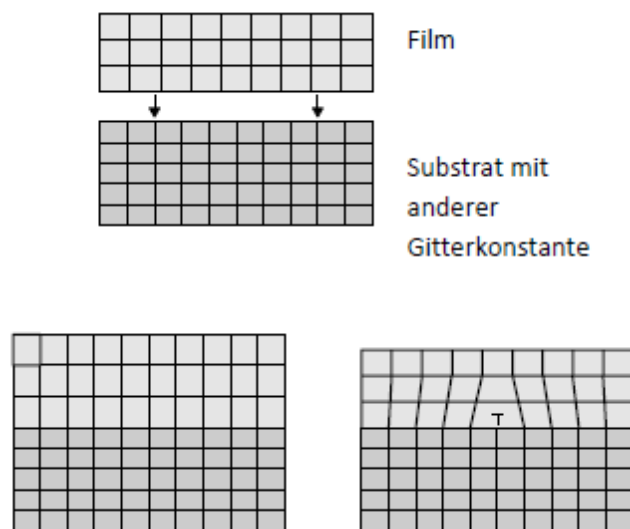


Abbildung 4.3: Unterschiedliche Mechanismen zur Anpassung der Gitterfehlpassung. Linke Seite: Pseudomorphe (verspannte Schicht). Rechte Seite: Gitteranpassung durch Ausbildung einer Linienversetzung.

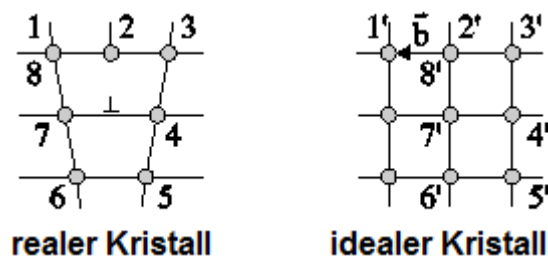


Abbildung 4.4: Wesentliche Elemente einer Linienversetzung [76].

Wird um eine Linienversetzung nach den Definitionen von Volterra ein Modellzylinder gelegt, dessen innerer Radius  $r_i$  die Größenordnung eines Atomabstands hat und mit dem Burgers Vektor angenähert werden kann, und dessen äußerer Radius  $r_a$  für die Ausdehnung des verspannten Gebiets steht (d.h. entweder der Dicke der aufgewachsenen Schicht bei einzelnen Versetzungen oder bei einer hohen Versetzungsdichte dem halben Abstand

zwischen zwei benachbarten Versetzungen), so beträgt die Energie einer einzelnen Linienversetzung:

$$E_{ds} = \frac{G\mathbf{b}^2}{4\pi(1-\vartheta)} \left[ \ln \frac{r_a}{r_i} \right] \quad 4.6$$

(G = Schubmodul,  $\mathbf{b}$  = Burgers Vektor,  $\vartheta$  = Poissonzahl).

Für die Energie eines zweidimensionalen Versetzungsnetzwerkes (siehe Abbildung 4.5) gilt dann unter der Annahme, dass sich die Linienversetzungen an der Übergangsebene äquidistant mit dem Abstand  $p$  verteilen und ein Netzwerk bilden:

$$E_d = \frac{2}{p} E_{ds} \quad 4.7$$

Der Theorie von van der Merwe folgend [77], ergibt sich die totale Energie  $E_{ges}$  einer Schicht mit Gitterfehlpassung aus der Summe der elastischen Energie  $E_{hom}$  durch homogene Verspannung (pseudomorphe Schicht) und der Energie der Versetzung  $E_{ds}$  beziehungsweise des Versetzungsnetzwerkes  $E_d$ :

$$E_{ges} = E_{hom} + E_d \quad 4.8$$

Somit sind die beiden Energieanteile miteinander verknüpft. Verkleinert man einen Anteil, erhöht sich der andere. Im Minimum der Energie  $E_{ges}$  ( $\frac{\partial E_{ges}}{\partial (\frac{1}{p})} = 0$ ) ergibt sich das Verhältnis der beiden Anteile für den Fall, bei dem die erste Versetzung auftritt. Es ist somit energetisch günstiger die Gitterfehlpassung durch Ausbildung von Versetzungen anzupassen. Dadurch ist man in der Lage, die kritische Schichtdicke  $t_{krit}$  anzugeben (siehe Abbildung 4.6), bis zu der es möglich ist, pseudomorphe Schichten herzustellen. Dabei geht man davon aus, dass jede Versetzung das atomare Gitter um die effektive Länge  $b'$  des Burgers Vektors verschiebt. Für den effektiven Burgers Vektor gilt:  $b' = b \cos \lambda$  mit dem Winkel  $\lambda$  zwischen Burgers Vektor und Ebene. Bei einem Diamantgitter und (100) Übergang gilt:  $b' = b/2$ . Die elastische Verzerrung und der Abbau der Gitterfehlpassung durch Ausbildung von Versetzungen sind dabei mit der Gitterfehlpassung durch

$$f + \varepsilon = \frac{b'}{b} \quad 4.9$$

miteinander verbunden. Überschreitet eine fehlangepasste Schicht die kritische Schichtdicke treten Versetzungen am Übergang der aufgewachsenen Schicht und dem Substrat auf.

Reicht die Anzahl an Versetzungen nicht aus, die Verspannung der Schicht vollkommen abzubauen, so spricht man von einer teilrelaxierten Schicht. Bei ausreichend vorhandenen Versetzungen spricht man von vollständig relaxierten beziehungsweise entspannten Schichten.

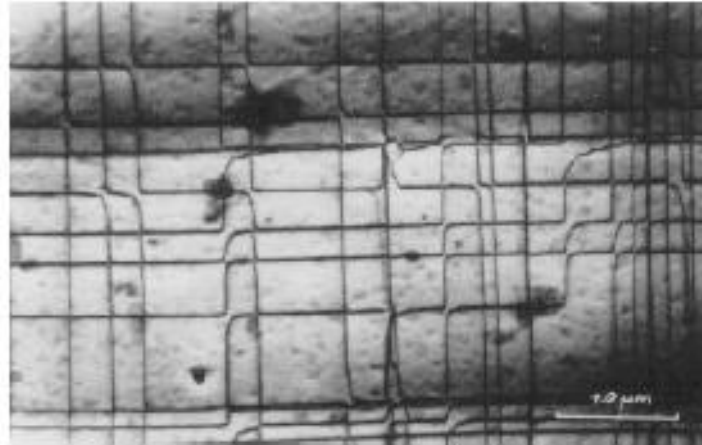


Abbildung 4.5: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Versetzungsnetzwerkes an einer SiGe/Si Grenzfläche.

Eine gleichwertige Methode zum Bestimmen der kritischen Schichtdicken wurde erstmals von Matthews-Blakeslee [78] vorgeschlagen, die die Kräfte von Versetzungen in Betracht zieht. Dabei ergibt sich nach [76] für die kritische Schichtdicke:

$$t_{krit} \times f - \ln \frac{t_{krit}}{r_i} \frac{b^2}{b'} \frac{1}{8\pi(1-\nu)} = 0$$

4.10

In der Praxis ist es möglich Schichten über die kritische Schichtdicke hinaus pseudomorph zu wachsen. Dies liegt daran, dass kinetische Limitierungen des Wachstums (Versetzungskeimbildung, Bewegungen von Versetzungen) die Bildung von Versetzungen bei Erreichen der kritischen Schichtdicke verhindert. Somit erreicht die Schicht ihr Gleichgewicht (d.h. den Zustand der minimalen Energie) nicht, da eine Aktivierungsenergie für den Übergang vom verspannten Zustand in den relaxierten erforderlich ist. Die Schicht befindet sich in einem metastabilen Zustand. Solche metastabilen Schichten dürfen keine Nachbehandlung mit höheren Temperaturen erfahren, da sie sonst relaxieren. Die experimentell gefundene, kritische Schichtdicke ist abhängig von der Wachstumstemperatur (siehe Abbildung 4.6). Im SiGe-System wird in der Regel eine an die experimentellen Ergebnisse von People/Bean [79] gefittete Kurve als kritische Schichtdicke verwendet. Über die kritische Schichtdicke hinaus wird ein Netzwerk aus Linienversetzungen mit zunehmender Dichte an Versetzungen gebildet bis zu einem begrenzenden Versetzungsabstand  $p_0$ .

$$p_0 = \frac{b'}{f}$$

4.11

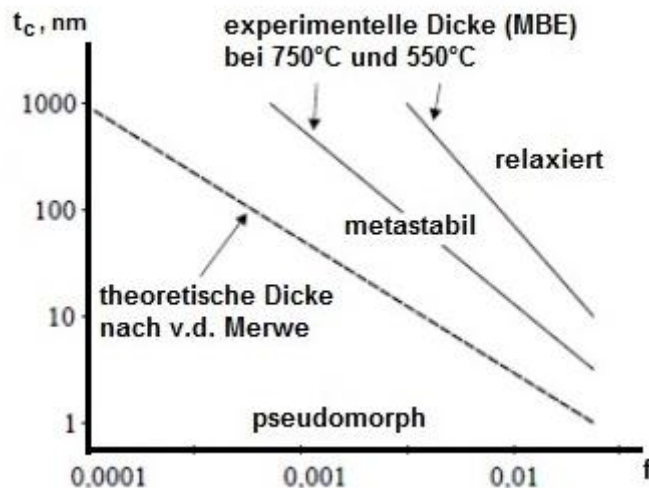


Abbildung 4.6: Kritische Schichtdicke  $t_{\text{krit}}$  in Abhängigkeit der Gitterfehlpassung [66].

Diese Schichten müssen, um vollständig relaxieren zu können, zahlreiche Linienversetzungen ausbilden. Diese befinden sich am Heteroübergang Silizium-Substrat zur Germanium-Schicht und haben weder einen Anfang noch ein Ende. Die Linienversetzungen können in Schichten mit hohem Germanium-Anteil nicht lang werden, da für eine hohe Relaxierung eine große Dichte von diesen erforderlich ist. Daher verbinden sich die meisten durch Ausbildung von sogenannten Durchstoßversetzungen (threading-dislocations) mit der Oberfläche. Wie der Name bereits vermuten lässt, durchstoßen diese Versetzungen alle weiteren Schichten bis zur Oberfläche (siehe Abbildung 4.7). Treffen zwei Versetzungen mit entgegengesetzten Burgers-Vektoren aufeinander, so können sie sich auslöschen. An diese Durchstoßversetzungen können Strompfade durch das gesamte spätere Bauelement ausgebildet werden, was zu einer Erhöhung des Dunkelstroms der Diode führt. Daher ist eine hohe Qualität der virtuellen Substrate mit geringen Defektdichten wichtig, um Dioden mit akzeptablen Dunkelströmen herstellen zu können. Es haben sich über die Jahre verschiedene erfolgreiche und weniger erfolgreiche Methoden zur Herstellung qualitativ hochwertiger virtueller Substrate entwickelt. Die unterschiedlichen Methoden sind dabei: Herstellen der benötigten Relaxierung durch gradierten Anstieg des Germaniumgehalts [80], [81], diese Methode hat den Vorteil, dass durch den langsamen Anstieg des Germaniumgehaltes die Versetzungslinien sehr lang werden können, damit kann die Verspannung sehr gut abgebaut werden bei gleichzeitig sehr geringer Anzahl an Durchstoßversetzungen ( $\sim 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ). Der Nachteil dieser Variante ist, dass für die Herstellung eines reinen Ge-virtuellen Substrats der graduelle Anstieg des Ge-Gehaltes ca. 10% pro  $\mu\text{m}$  ist, damit beträgt die Gesamtdicke dieser Schicht ca. 10  $\mu\text{m}$  und damit ist diese Schicht vollkommen ungeeignet für die Integration der Dioden mit den weiteren CMOS-Bauteilen. Eine andere Methode realisiert zwar eine dünne Schicht, jedoch ist die Qualität dieser Schicht nicht sehr hoch. Bei dieser Methode wird die Relaxierung durch Punktdefekte initialisiert [82]. Die Punktdefekte werden durch einen Wachstumsschritt bei sehr tiefer Temperatur eingeführt, die anschließende Ge-Schicht relaxiert dabei bereits weit unterhalb

der kritischen Schichtdicke, die Linienversetzungen bilden dabei aufgrund der Relaxierung über Punktdefekte geschlossene Versetzungsschleifen, wodurch die Anzahl der Durchstoßversetzungen reduziert wird. Um genügend Punktdefekte zu erzeugen, muss das Wachstum sehr dicht an der Amorphisierungsgrenze erfolgen, woran die Schichtqualität dieser und aller nachfolgenden Schichten sehr leidet. Eine weitere Methode ist das Herstellen eines Ge-virtuellen Substrats einfach durch Überschreiten der kritischen Schichtdicke („single-step“). Dabei werden am Ge/Si-Übergang genügend Linienversetzungen ausgebildet, die zur vollständigen Relaxierung der SiGe-Schicht führen. Aufgrund der sehr hohen Anzahl an Linienversetzungen können sich natürlich nur kurze Linienversetzungen ausbilden, was in einer sehr hohen Durchstoßversetzungsdichte ( $> 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) resultiert. Die Methode mit der sowohl dünne als auch qualitativ hochwertige Schichten hergestellt werden können besteht in einem Wachstum von Ge auf Si bei relativ tiefen Wachstumstemperaturen und anschließendem Ausheilen der Schichten bei Temperaturen nahe an der Schmelztemperatur von Ge [83], wodurch die Versetzungen beweglich werden und ausheilen können

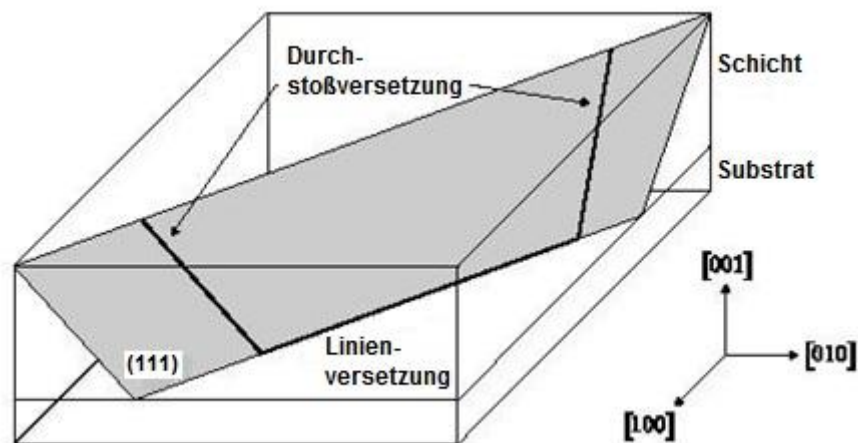


Abbildung 4.7: Ausbildung von Durchstoßversetzungen (threading dislocations) durch Verspannungsabbau [76].

An dieser Stelle wird auf zwei Verfahren näher eingegangen, die auch in dieser Arbeit Verwendung fanden. Zum einen ist dies, Germanium dicker als die kritische Schichtdicke zu wachsen, und so die gesamte Germaniumschicht zu relaxieren. Diese Methode wurde aufgrund ihrer Einfachheit und guten Reproduzierbarkeit gewählt, zum anderen ist es ein Verfahren mit anschließender Temperung, da diese Methode ein sehr gutes virtuelles Germanium-Substrat zur Verfügung stellt bei gleichzeitig guter Eignung für integrierte Schaltungen (Bauelementschichten und virtuelles Substrat  $< 1 \mu\text{m}$ ).



### 4.2.1 "Single-step" virtuelles Germanium Substrat

Die virtuellen Substrate, die lediglich eine Schicht zur Überwindung der Gitterfehlpassung verwenden, werden in dieser Arbeit als „single-step“ virtuelle Substrate bezeichnet. Eines der entscheidendsten Kriterien für ein virtuelles Substrat ist, dass es vollständig relaxiert ist und somit für alle nachfolgenden Schichten die gewünschte Gitterkonstante bereithält, zusätzlich sollte es eine planare Oberfläche aufweisen. Damit der Relaxierungsprozess einsetzt, muss die kritische Schichtdicke überschritten werden. Die kritische Schichtdicke ist, wie man Abbildung 4.6 entnehmen kann, von der Wachstumstemperatur abhängig. Je höher die Wachstumstemperatur, desto geringer ist die kritische Schichtdicke. Werden Germaniumschichten bei Temperaturen von 500 bis 750°C auf Silizium abgeschieden, wandelt sich das 2-dimensionale Schichtwachstum in ein 3-dimensionales Schichtwachstum um. Dabei schließt das Wachstum sowohl eine 2- dimensionale Schicht als auch 3-dimensionale Inseln ein. Dieser Wachstumsmechanismus ist unter dem sogenannten Stranski-Krastanov-Wachstum bekannt. Bei so hohen Wachstumstemperaturen erfolgt sowohl der Übergang von einer 2-dimensionalen zu einer 3-dimensionalen Schicht als auch die Ausbildung von Versetzungen für die Relaxierung bereits nach nur wenigen Monolagen. Aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit durch das Ausbilden von Inseln sind Germaniumschichten, die bei so hohen Wachstumstemperaturen direkt auf Silizium gewachsen worden, ungeeignet als virtuelles Substrat. Um überhaupt die benötigten glatten Germaniumschichten herstellen zu können, muss das 3-dimensionale Wachstum verhindert

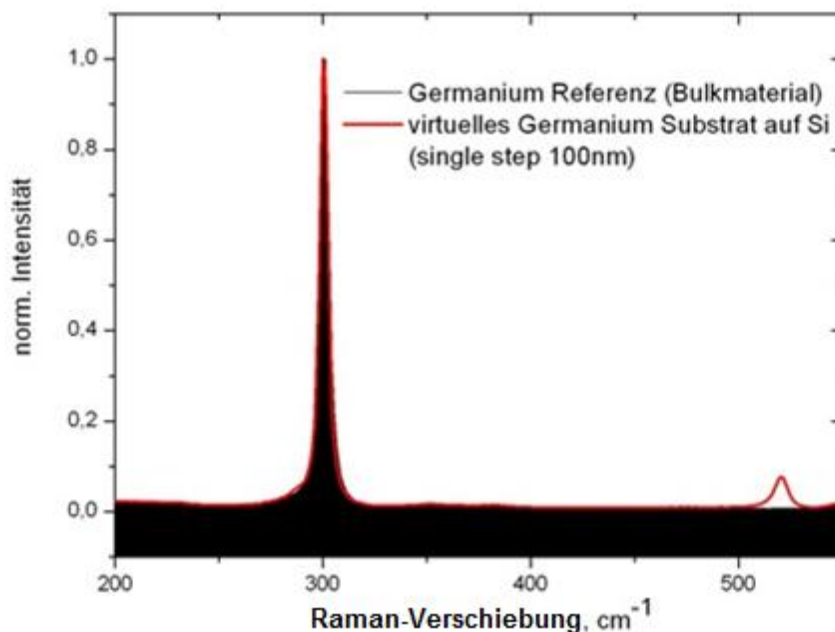


Abbildung 4.8: Ramanuntersuchung von virtuellem „single-step“ Germanium Substrat und Bulk-Germaniummaterial. Beim virtuellen Substrat ist zusätzlich das Si-Si-Signal vom Siliziumsubstrat zu erkennen bei einer Ramanverschiebung von 520  $\text{cm}^{-1}$ .

werden. Dies geschieht bei Wachstumstemperaturen  $< 500\text{ }^\circ\text{C}$ . Die in dieser Arbeit verwendeten „single-step“ virtuellen Germanium-Substrate werden bei einer Wachstumstemperatur von  $T_{\text{sub}} = 330\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt. Bei so tiefen Wachstumstemperaturen kann gemäß dem Kriterium für die kritische Schichtdicke  $t_{\text{krit}} \sim 1/\epsilon^4 L$  (mit  $L =$  Oberflächendiffusionslänge) die Inselbildung verzögert bzw. unterdrückt werden. Dabei wird natürlich die kritische Schichtdicke erhöht.

Bei dieser Temperatur beträgt die kritische Schichtdicke  $\sim 5\text{ nm}$  (d.h. ab dieser Dicke werden die ersten Versetzungen gebildet). Die verwendete Schichtdicke für diese Schichten betrug  $100\text{ nm}$ . In Abbildung 4.8 ist die Ramanuntersuchung an solchen Schichten im Vergleich zu einem Germaniumsubstratmaterial zu sehen. Zu erkennen ist, dass die Ge-Ge-Signalposition der Materialien identisch ist und bei  $300,5\text{ /cm}$  Raman-Verschiebung liegt. Die  $100\text{ nm}$  dicke Germaniumschicht ist somit vollständig relaxiert. Hingegen sollte die Ge-Ge-Signalposition einer pseudomorphen Germaniumschicht bei  $318\text{ /cm}$  Raman-Verschiebung liegen gemäß Gleichung 4.12 und somit einen Versatz zum Germaniumsubstrat bei der Raman-Verschiebung um  $\sim 17,5\text{ /cm}$  aufweisen.

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = \frac{1}{\omega_0} [p\epsilon_{zz} + q(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})]$$

4.12

( $\omega_0 =$  LO Phonon in unverspannten Germanium,  $p$  und  $q$  sind die Deformationspotentiale von Germanium,  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{//} =$  Verspannung in  $x$ - und  $y$ -Richtung.  $\epsilon_{zz} =$  Verzerrung in  $z$ -Richtung  $= (-2C_{12}/C_{11}) * \epsilon_{//}$ ).

AFM-Untersuchung von der Oberfläche der „single-step“ virtuellen Substrate (siehe Abbildung 4.9) weisen eine RMS-Rauhigkeit von  $3\text{ nm}$  auf. Dies ist eine Oberflächenrauhigkeit, die für weiteres Schichtwachstum ausreichend glatt ist. Das Problem dieser virtuellen Substrate ist lediglich ihre sehr hohe Anzahl an Durchstoßversetzungen, die das weitere Schichtwachstum beeinflussen. Defektuntersuchungen an diesen Schichten ergaben eine Durchstoßversetzungsdichte von größer  $1 * 10^{10}\text{ cm}^{-2}$ . Die Versetzungsdichte kann zwar durch das Wachstum einer wesentlich dickeren Germaniumschicht als  $100\text{ nm}$  verringert werden, da man den Durchstoßversetzungen mehr Zeit gibt und sie sich so mit entgegengesetzten Burgersvektoren auslöschen können (siehe Kapitel 4.2). So haben Untersuchungen von Känel gezeigt, dass man mit einer  $1\text{ }\mu\text{m}$  dicken „single-step“-Schicht das virtuelle Substrat wesentlich verbessern kann für z.B. Photovoltaikanwendungen [84]. Eine dickere Germaniumschicht als virtuelles Substrat ist jedoch kontraproduktiv für die Anwendung als virtuelles Substrat für integrierte Schaltungen. Aufgrund von CMOS-Prozessen erfolgt die erste Metallisierungsebene bereits nach  $1\text{ }\mu\text{m}$ , ein virtuelles Substrat sollte also wesentlich dünner als  $1\text{ }\mu\text{m}$  sein.

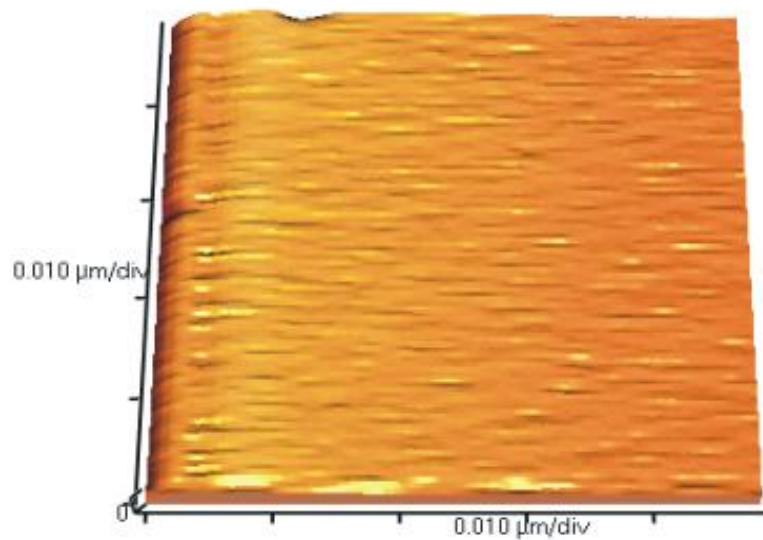


Abbildung 4.9: AFM Untersuchung der Oberflächenmorphologie eines „single-step“ virtuellen Germaniumsubstrates ergab eine RMS-Rauhigkeit von 3 nm.

#### 4.2.2 Virtuelles Germaniumsubstrat mit Hochtemperaturtempersschritt

Am IHT wurde ein virtuelles Ge-Substrat entwickelt, dass ebenfalls zu einer deutlichen Reduzierung der Defektdichte führt und dafür nur eine Schichtdicke von  $\sim 100\text{nm}$  benötigt [83]. Damit ist dieses Verfahren sowohl für die MBE geeignet als auch für den Einsatz in der CMOS Mikroelektronik.

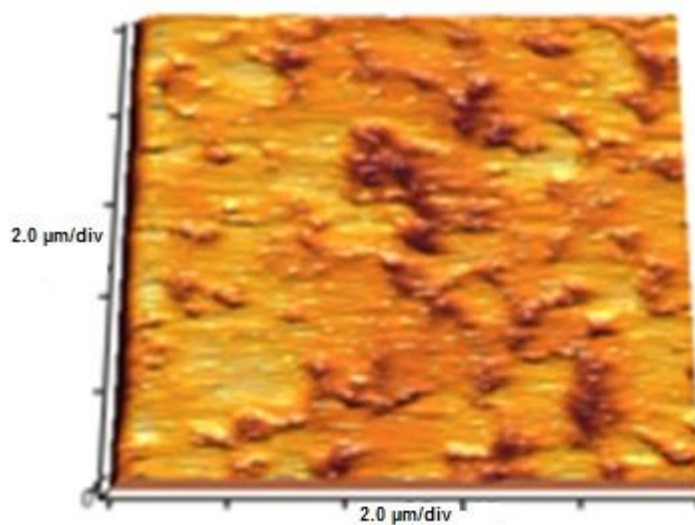


Abbildung 4.10: AFM Untersuchung der Oberflächenmorphologie eines virtuellem Germaniumsubstrats mit Hochtemperaturannealingschritt ergab eine RMS-Rauhigkeit von 8 nm.

Für diese virtuellen Substrate wird wie bei der „single-step“ Variante zunächst 50 nm Germanium bei einer Wachstumstemperatur von  $T_{\text{sub}} = 330^\circ\text{C}$  abgeschieden, um eine glatte zweidimensionale Germaniumschicht zu erzeugen. Diese Schicht ist ebenfalls über die kritische Schichtdicke relaxiert, jedoch mit der hohen Anzahl an Versetzungen (sowohl Misfit- als auch Durchstoßversetzungen (siehe Abbildung 4.11)). Durch einen anschließenden Ausheilschritt (Annealing) bei sehr hoher Temperatur ( $850^\circ\text{C}$  – [Schmelzpunkt von Ge beträgt  $938^\circ\text{C}$ ]) werden die Versetzungen sehr beweglich. Treffen nun Durchstoßversetzungen mit entgegengerichteten Burgers Vektoren aufeinander, so heilen diese Durchstoßversetzungen aus, wodurch es zu einer Reduzierung der Durchstoßversetzung kommt. Durch den Ausheilschritt kommt es zu einer Aufrauung der Oberfläche, die jedoch wieder durch eine zusätzliche Ge-Schicht bei Standard-Ge-Wachstumstemperatur geglättet wird (zusätzliche 50nm – dadurch wird eine RMS-Rauhigkeit von 8 nm erreicht (siehe Abbildung 4.10)). Die Oberflächenrauigkeit ist bei dieser Methode höher als bei der „single-step“ Variante, dennoch ist die Oberflächenmorphologie glatt genug für die Epitaxie der weiteren Schichten, zusätzlich ist der positive Effekt der Durchstoßversetzungsdichtereduzierung weitaus größer. Die nachfolgenden aktiven Schichten auf diesem virtuellen Ge-Substrat enthalten nur noch wenige Durchstoßversetzungen (siehe Abbildung 4.11). Defektuntersuchungen an diesen virtuellen Substraten ergaben eine Durchstoßversetzungsdichte von kleiner  $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Dem TEM-Bild in Abbildung 4.11, das den gesamten Schichtstapel einer Ge-p-i-n-Diode auf Silizium zeigt, kann man entnehmen, dass vor allem die ersten 50 nm, die vor der Temperung gewachsen wurden, von Durchstoßversetzungen durchzogen sind. Hingegen ist die Durchstoßversetzungsdichte in den darauffolgenden 50 nm bereits deutlich reduziert, zusätzlich nimmt die Versetzungsdichte in den folgenden Schichten mit zunehmender Dicke der Germaniumschichten weiter ab. Zudem können die Durchstoßversetzungen durch besondere Schichten blockiert werden. So eine Blockierschicht kann zum Beispiel durch Kohlenstoff erzeugt werden, durch die die Versetzungsdichte weiter reduziert werden kann. In der TEM-Aufnahme ist zu sehen, dass die Durchstoßversetzungsdichte weiter abnimmt bei Erreichen der i-Zone der p-i-n-Diode. In Kapitel 3.7 wird darauf eingegangen, dass die MBE-Anlage in der Zinn verdampft wird, über keine Borzelle verfügt und somit keine Möglichkeit besteht, eine p-Dotierung herzustellen. Daher muss diese Schicht in einer anderen MBE-Anlage gewachsen werden und in die Zinn-MBE transferiert werden. Bei diesem Transfervorgang bildet sich eine Kohlenstoffschicht zwischen den Schichten der unterschiedlichen Anlagen aus (siehe Kapitel 4.1.1). Diese Schicht hat keine negativen elektrischen Auswirkungen, führt aber zu einer wesentlichen Reduzierung der Defektdichte, was ein großer Vorteil am Anlagenwechsel ist. Zur Steigerung der Quanteneffizienz der Ge- und GeSn-p-i-n-Dioden mit vertikalem Lichteinfall kann (vor allem bei der Verwendung der dünnen virtuellen Substrattechnik) sowohl die p- als auch die n-Schicht der Diode mit Silizium ersetzt werden, da Silizium im nahen Infrarot nicht absorbiert und damit mehr Licht in der aktiven i-Zone der GeSn-Dioden zur Verfügung steht.

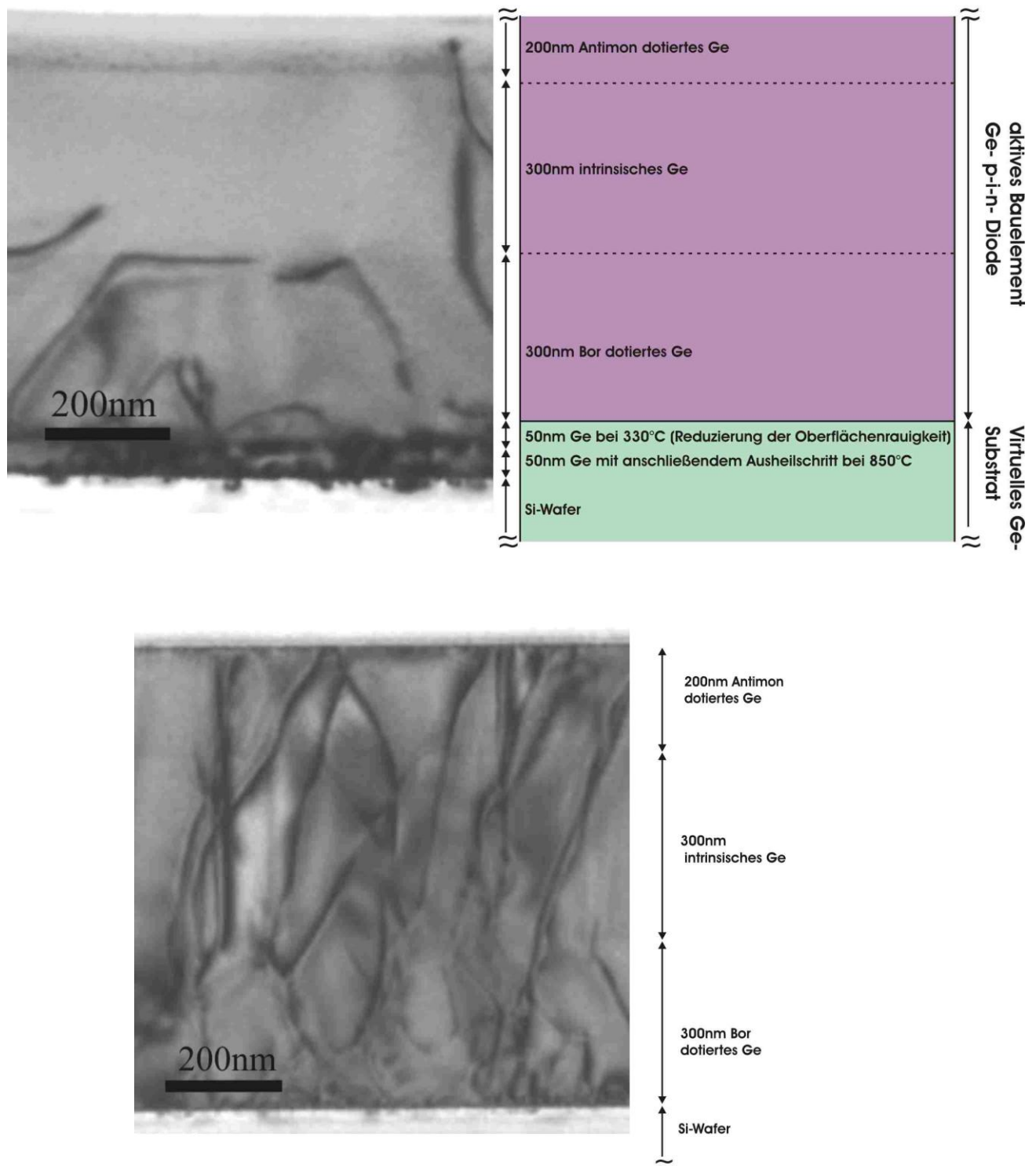


Abbildung 4.11: TEM-Aufnahme im Querschnitt einer vollständigen Ge-p-i-n-Diode mit einem dünnen Ge-VS mit Tempersschritt. Im Vergleich zu Abbildung 4.11 a) eine Ge-p-i-n-Diode, bei der die aktive Schicht direkt auf Si gewachsen wurde mit einem „single-step“ virtuellem Substrat.

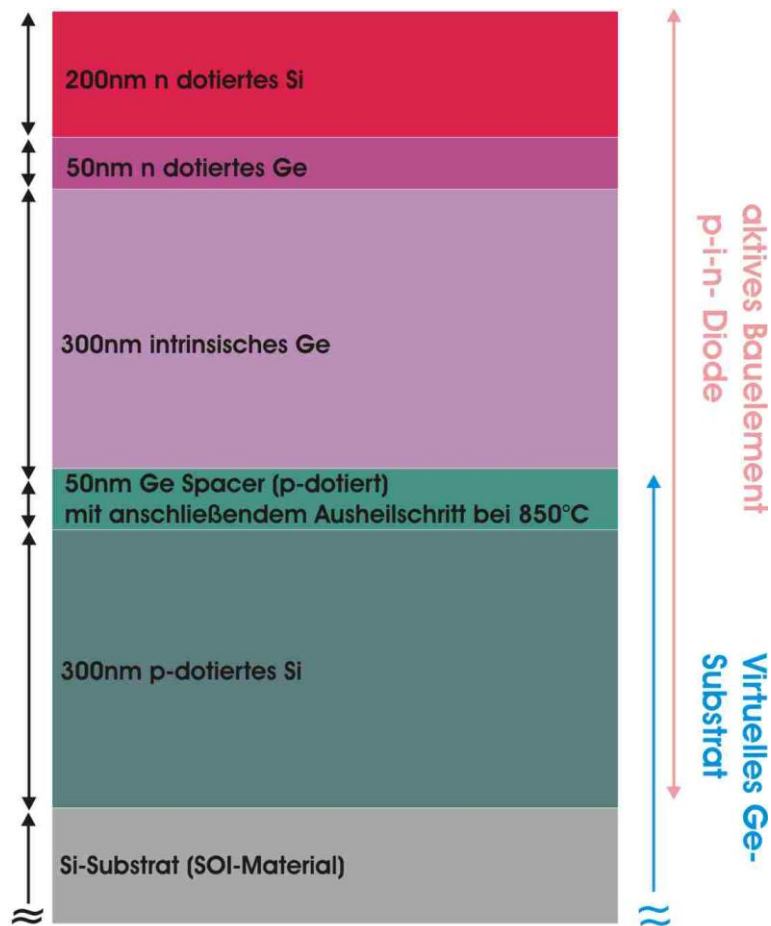


Abbildung 4.12: Optimiertes Schichtdesign für eine höhere Quanteneffizienz des Ge-p-i-n-Photodetektors. Überlappung von virtuellem Substrat und aktivem Bauelement.

Um zu vermeiden, dass sich das zur Relaxierung notwendige Versetzungsnetzwerk aus Linienversetzungen am p-i- oder n-i-Übergang befindet, wird eine p- bzw. n- dotierter Ge-Abstandsschicht (Spacer) eingeführt. Somit findet die Versetzungsbildung lediglich in den hoch dotierten Bereichen statt, wodurch der Defektstrom klein gehalten werden kann. Das virtuelle Substrat würde sich bei diesem, für höhere Quanteneffizienz optimierten Design aus dem Si-Wafer (SOI-Substrat) einer p-dotierten Si-Schicht als vergrabene Kontaktschicht (buried layer) und einem 50-100nm dicken Ge-Spacer (p-dotiert) zusammensetzen. Das virtuelle Substrat wird so in das aktive Bauelement mit einbezogen (siehe Abbildung 4.12). Die auf diese Weise hergestellten virtuellen Germaniumsubstrate zeigen in Ramanuntersuchungen, dass die gesamte kompressive Verspannung der Germaniumschicht, die durch das Wachstum auf Silizium entsteht, abgebaut wurde.

## 5 Elektrische und schichtanalytische Charakterisierungsverfahren

### 5.1 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Zur absoluten Bestimmung der Sn-Konzentration in den Ge-Schichten wurde das Verfahren der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) gewählt. Die Messungen wurden am Institut für Photovoltaik der Universität Stuttgart mit Hilfe einer Atomika 6500 Ion Microprobe Anlage durchgeführt. Die Sekundärionen-Massenspektroskopie beruht auf dem Prinzip des Ionensputterns. Dabei werden Ionen in einem elektrischen Feld auf die zu analysierende Oberfläche beschleunigt und tragen diese beim Auftreffen ab. Als Ionenstrahl wurden  $O_2$ -Ionen verwendet die mittels Elektronenstoßionisation erzeugt werden. Das Massensignal des Isotopes  $^{120}Sn$  wurde für die Tiefenprofilierung verwendet, da dieses Ion am häufigsten vorkommt und es auch zu keiner Überschneidung mit dem Antimon-Isotopen kommt (Sb hat nur ein synthetisches Isotop mit der Masse 120), da Antimon, wie in Kapitel 3.6 beschrieben in der MBE-Anlage für die Realisierung von n-Dotierungen verwendet wird und somit durchaus als Verunreinigung vorkommen kann, was jedoch bei den verwendeten Prozesstemperaturen ohnehin nicht der Fall sein sollte.

Um absolut Aussagen aus den SIMS-Profilen treffen zu können, werden entsprechende Kalibrierstandards benötigt. Diese Standards wurden am Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena durch Implantation hergestellt. Es wurden insgesamt 6 verschiedene Sn-Konzentrationen in (100)-Ge-Substraten mit unterschiedlichen Ionendosen von Sn-120 realisiert. Dabei entsprechen Ionendosen von  $5,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ,  $2,75 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ,  $5,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ,  $2,75 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  und  $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  unter der Berücksichtigung der Dichte von Ge ( $4,42 \cdot 10^{22} \text{ Atome/cm}^3$ ) einer Sn-Konzentration von 1 %, 0,5 %, 0,2 %, 0,1 %, 0,05 % und 0,02 %. Die Herstellung dieser Sn-Konzentrationen erfolgte durch Implantation mit den jeweiligen Ionenflüssen und einer Ionenenergie von 380 keV. Das Implantationsprofil ergibt dabei eine mittlere Reichweite von etwa 110 nm. In Abbildung 5.1 a) & b) sind die SIMS-Profilmessungen der einzelnen Sn-Kalibrierstandards dargestellt. Mit Hilfe der Sn-Kalibrierstandards ist es nun möglich absolut Aussagen über die Sn-Konzentration in den Ge-Schichten zu machen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass mit dieser Methode nicht festgestellt werden kann, ob die Sn-Atome auf Gitter- oder Zwischengitterplätzen sitzen.

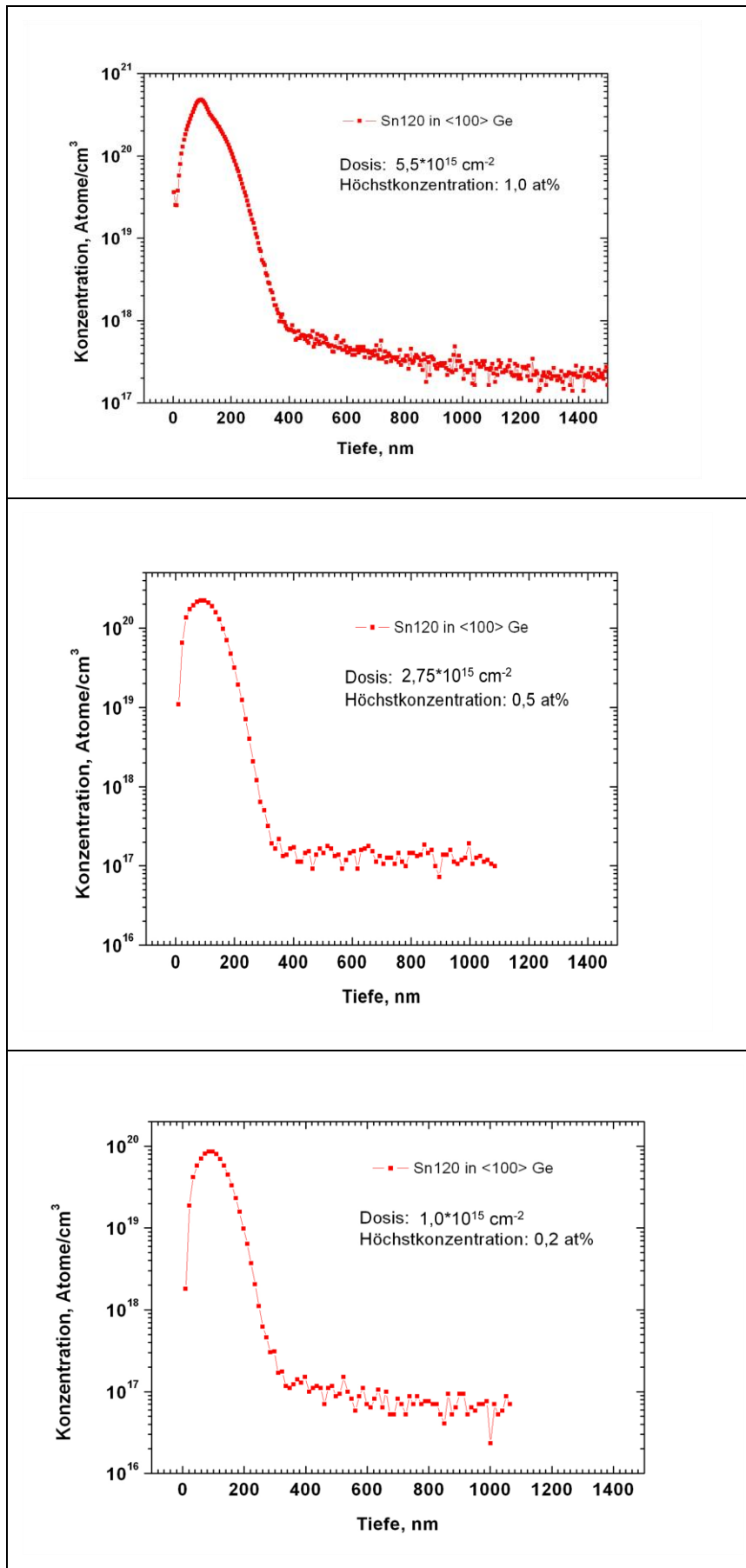


Abbildung 5.1a): SIMS-Messung der Sn-Kalibrierstandards hergestellt mit Ionenimplantation.



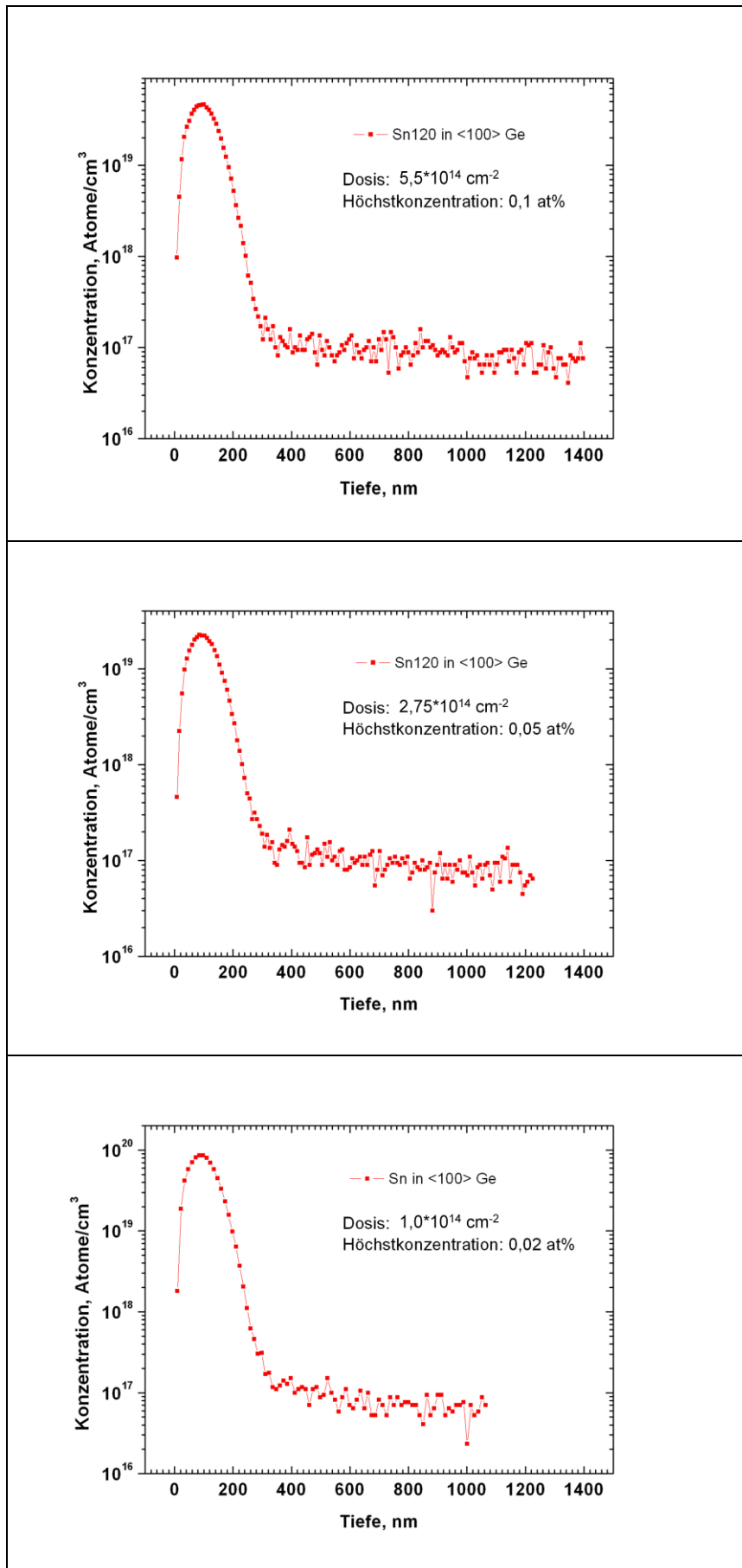


Abbildung 5.1 b): SIMS-Messung der Sn-Kalibrierstandards hergestellt mit Ionenimplantation.

### 5.2 $\mu$ -Raman-Spektroskopie

Eine zerstörungsfreie, optische Untersuchungsmethode für Heterostrukturschichten ist die Ramanspektroskopie. Bei der Ramanspektroskopie wird ein Laserstrahl auf die Probe fokussiert. Dabei dringen die Photonen in die Probe ein und können dort mit den Phononen im Gitter wechselwirken, sowohl mit den longitudinalen (LO) als auch mit den transversalen (TO) optischen Phononen [85]. Mit dem am Institut für Halbleitertechnik verwendeten Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm beträgt die Eindringtiefe der Photonen in Germanium ca. 100 nm, während in Silizium die Photonen mehrere  $\mu\text{m}$  tief eindringen können. Die eingedrungenen Photonen führen mit den Phononen, unter dem Gesichtspunkt der Energie- und Impulserhaltung, Stöße aus. Dabei erhöht sich entweder die Energie des Photons um die Energie des Phonons oder sie verringert sich um die Energie des Phonons. Die Folge ist, dass es zu einer Rückstrahlung von Photonen kommt, die in der Wellenlänge um die Energie des Phonons verschoben sind. Dabei wird von der Stoke- bzw. Anti-Stoke-Strahlung gesprochen. Das von der Probe zurückgeschickte Licht wird spektral zerlegt und die dabei zurückgestrahlte Lichtintensität wird in [counts] über der Wellenzahl in [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben [85].

Im reinen kristallinen Germanium ist jedes Ge-Atom tetraedrisch und von vier weiteren Ge-Atomen umgeben. Das Raman-Spektrum entsprechend dieser Konfiguration zeigt ein ausgeprägtes Signal unmittelbar um den theoretischen Wert  $300,5 \text{ cm}^{-1}$  [86], das in unserem Fall entsprechend der Messanordnung ausschließlich dem LO-Mode in Germanium zugeordnet werden kann. Werden weitere Fremdatome im Ge-Kristallgitter unterschiedlicher Masse eingebaut, z.B. Zinnatome, wird die räumliche Periodizität des Kristallgitters gestört. Dementsprechend erfolgt eine Modulierung der Schwingungsfrequenz, die sich als Verschiebung des Ge-Signals im Raman-Spektrum erweist. Entsprechend dem Austausch der Germaniumatome mit Zinnatomen erhöht sich die Intensität der Ge-Sn-Moden und der Sn-Sn-Moden des Ramanspektrums. Nach [87] soll sich das LO-Phonon von  $\alpha$ -Zinn bei einer Raman-Verschiebung von  $197 \text{ cm}^{-1}$  befinden. Die Ge-Sn-Moden sollten Literaturangaben [87] gemäß zwischen  $230$  und  $260 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten GeSn-Proben handelt es sich um germaniumreiche Schichten, so dass die Intensitäten der Ge-Sn- und Sn-Sn-Moden sehr gering sind und somit wie in Kapitel 6 beschrieben nur sehr schwer auswertbar sind.

Die  $\mu$ -Ramanmessungen in dieser Arbeit werden bei Raumtemperatur in der Backscattering-Anordnung durchgeführt mit einem inVia Ramanmikroskop der Firma RENISHAW. Das System ist mit einer CCD-Kamera und einem Leica-Mikroskop ausgestattet. Ein Gitter mit  $1800 \text{ Linien/mm}$  wird für alle Messungen verwendet (das Gitter zerlegt das Streulicht in die einzelnen Wellenvektoren). Ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von  $633 \text{ nm}$  und einer Leistung von  $10 \text{ mW}$  wird als Anregungsquelle benutzt. Die Ramanspektren werden im statischen Modus mit einer Einstrahlzeit (exposure time) von  $1 \text{ s}$  und insgesamt  $20$  Akkumulationen durchgeführt, um möglichst durch den Laser verursachte Erwärmungen zu vermeiden. Der Laserspot wird mit einem 50-fach Objektiv auf die Oberfläche fokussiert. Die

Spektren werden mit einer Mischung aus Gauß und Lorentz gefittet um die bestmöglichen Ergebnisse bezüglich Signakposition, Intensität und Linienweite zu erhalten.

### 5.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mithilfe der Röntgenanalyse (XRD, x-ray-defraction) lassen sich atomare Parameter, wie die Gitterkonstante, bestimmen. Die XRD-Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung am Max-Planck-Institut in Stuttgart und am Institut für Photovoltaik der Universität Stuttgart durchgeführt. Die XRD-Untersuchung ist zerstörungsfrei und erfordert lediglich eine geringe Vorbereitung des Substrats [88].

Eine Kupfer- $\alpha$ -Kalium-Röntgenquelle erzeugt den benötigten Röntgenstrahl mit einer Wellenlänge von  $\lambda(\text{CuK}\alpha)=1.5406 \text{ \AA}$ . Die Probe lässt sich über einen verstellbaren Probenstisch in eine beliebige Position bezüglich der Röntgenquelle bringen. Dies ermöglicht einen variablen Einfallswinkel des Röntgenstrahls auf jede Oberflächenorientierung nach den Millerschen Indizes. Der Detektor zeichnet die Intensität der reflektierten Strahlung winkelabhängig auf. Die Auswertung erfolgt nach dem Prinzip der Bragg-Reflexion.

Abbildung 5.5 zeigt die Reflexion einer einfallenden Lichtwelle an einer atomaren Struktur. Besitzt die einfallende Lichtwelle eine genügend kleine Wellenlänge, tritt an den Atomen im

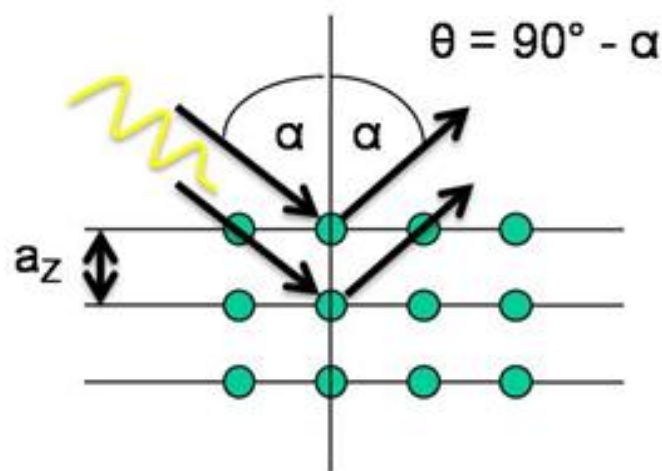


Abbildung 5.5: Bragg-Reflexion einer einfallenden Lichtwelle an einer atomaren Struktur [88].  
Mit  $a_z$  = Gitterkonstante in z-Richtung.

Gitter eine Streuung auf. Aufgrund des Abstands der Atomlagen zueinander, kommt es bei der reflektierten Strahlung zu Interferenzerscheinungen. Mithilfe der Bragg-Gleichung

$$m\lambda = 2a_z \sin \theta \quad m = 1,2,3, \dots$$

5.1

berechnet sich, aus der Lage der Interferenzpunkte, der Abstand der Atomebenen und man erhält die Gitterkonstante in Abhängigkeit der Probenlage [hkl]. Prinzipiell gibt die Bragg-Gleichung den Phasenunterschied, der durch den Abstand im Atomgitter zustande kommt,

an. Im Falle der Germanium- $\alpha$ -Zinn-Heterostruktur soll die Gitterkonstante in z-Richtung (senkrecht zur Substratoberfläche) mithilfe des [004]-Reflexes und die Gitterkonstante waagrecht zur Substratoberfläche mithilfe des [004]- und [224]-Reflexes ermittelt werden. Ein Messvorgang beinhaltet das Messen der Reflexionsintensität bei unterschiedlichen Winkeln von  $2\theta$ .

### 5.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Beim Rasterkraftmikroskop wird die Probe mit Hilfe einer feinen Nadel abgetastet. Die Nadel wird dabei mit einer konstanten Kraft zeilenweise über die Probe gefahren (sogenannter „contact-mode“), und dabei die Auslenkung der Nadel, die sich auf einem kleinen Biegebalken („cantilever“) befindet mit einem Laserstrahl über einen Photodetektor detektiert [89]. Da die Strecke zwischen Cantilever und Detektor um ein Vielfaches größer ist als die Länge des Cantilevers, entsteht eine sehr große Vergrößerung der Spitzenbewegung. Die verwendeten Nadeln sind größtenteils aus Si, so können durch moderne Lithographieverfahren sehr feine Spitzen hergestellt werden. Somit kann mit einem AFM eine Auflösung von unter 1 nm erreicht werden. Damit ist dieses Verfahren sehr gut geeignet, Oberflächenmorphologien zu bestimmen.

### 5.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die konventionelle Art der Elektronenmikroskopie ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie werden bei der TEM Beschleunigungsspannungen von 50-150 kV eingesetzt, wodurch dann an nicht biologischen Objekten, wie den Silizium- und Germanium-Schichten, eine maximale Auflösung von 0,2-0,3 nm erreicht werden kann [90]. Die Elektronenstrahlerzeugung und Elektronenführung erfolgt ähnlich wie beim Rasterelektronenmikroskop. Im Gegensatz zum REM jedoch tritt der Elektronenstrahl durch das Objekt hindurch, an dem er partiell abgelenkt wird. Der Grad der Ablenkung hängt von der Elektronendichte der Atome im Präparat ab. Je höher deren Atommasse ist, desto stärker ist die Ablenkung. Damit der Elektronenstrahl überhaupt durch das Objekt hindurch treten kann, dürfen die Objekte nicht dicker als 100 nm sein, dadurch wird auch eine durch Elektronenabsorption stattfindende Temperaturerhöhung möglichst gering gehalten. Dies bedeutet, dass alle zu untersuchenden Objekte zunächst in einem sehr aufwendigen Verfahren auf die 100 nm verdünnt werden. Dabei muss darauf geachtet werden, dass innerhalb dieser 100 nm auch die interessanten Bereiche enthalten sind.

Nach Durchtritt durch das Objekt werden die gestreuten Elektronen von einem Objektiv gesammelt; es entsteht dadurch ein Zwischenbild, das anschließend durch ein weiteres Linsensystem (Projektiv) nachvergrößert wird. Das dabei entstehende Bild wird auf einem

fluoreszierenden Schirm sichtbar gemacht oder auf photographischem Film dokumentiert. Elektronenmikroskopische Bilder sind stets schwarz-weiß. Der Schwärzungsgrad (Grauschattierungen) spiegelt die Elektronendichte (=Atommassenunterschiede) im durchstrahlten Präparat wider.

Die TEM-Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit freundlicher Unterstützung der Universität Viego in Spanien durchgeführt.

### **5.6 Selektive Ätztechnik zur Ermittlung der Durchstoßversetzungsdichte**

Das selektive Ätzen ist eine einfache und schnelle Methode um die Strukturqualität von einkristallinem Material zu bestimmen. Die grundlegende Idee, die hinter dem Einsatz von Strukturätzlösungen steht, ist es Versetzungen oder andere Defekte in der Art zu markieren, dass sie mikroskopisch beobachtbar werden. Zeigt eine Halbleiteroberfläche vor dem Ätzen keinerlei Strukturen, so können nach dem Ätzen am Durchstoßpunkt von Versetzungen (scharfe) „etch-pits“ (Ätzgrübchen), flache Grübchen bei Ausscheidungen und bei 2-dimensionalen Defekten (wie zum Beispiel Stapelfehlern) sogar Ätzgräben beobachtet werden. Diese werden durch Veränderungen der elektrochemischen Potentialverhältnisse in der unmittelbaren Umgebung von Defekten, beziehungsweise an den Durchtrittstellen von Durchstoßversetzungen erzeugt. Derartige Veränderungen führen bei Strukturätzlösungen zu einer lokalen Erhöhung oder Erniedrigung der Ätzrate, was zur Ausbildung von prägnanten Ätzfiguren führt. Zur Untersuchung der virtuellen Germanium-Substrate wurde eine spezielle Ätzlösung entwickelt [91]. Die Ätzlösung ist anwendbar für SiGe-Legierungen von 100 % Silizium bis zu 100 % Germanium [92] und basiert auf einer von Schimmel [93] entwickelte Strukturätzlösung.

### **5.7 Elektrische und optische Gleichstromanalyse**

Für die genaue Beurteilung der Qualität der GeSn-Dioden sind vor allem die elektrischen und optischen Messungen wichtig. Die elektrischen Messungen wurden an einem Gleichstromhalbleitertester über eine Vierpunktmessmethode durchgeführt, damit die Stromkomponente spannungslos gemessen werden konnte.

Die optische Messung der Empfindlichkeiten der Ge- und GeSn-Detektoren wurde mit einem Halbleiteranalysator und einem speziellen Super-Kontinuum-Laser mit einem Wellenlängenbereich von 650 - 1700 nm durchgeführt. Das Licht wird dabei in den Detektor senkrecht zur Oberfläche mit einer single-Mode-Glasfaser eingekoppelt. Die Laserleistung wird mit einem kalibrierten Referenzdetektor (InGaAs-Detektor) gemessen. Derselbe Messaufbau mit senkrechter Ankoppelung der Glasfaser wurde ebenfalls bei der Emissivitätsmessung verwendet. Dafür ist es entscheidend, dass das Design der Photodioden ein entsprechendes optisches Fenster bereitstellt, damit die Ein- bzw. Auskoppelung gelingt.

Entscheidend für die Qualität und Güte des pin-Photodetektors ist die optische Empfindlichkeit. Das Ziel der GeSn-Heterostruktur besteht in einer wesentlichen Erhöhung der optischen Empfindlichkeit im Wellenlängenbereich über 1500 nm im Vergleich zu herkömmlichen Germanium-Detektoren. Die optische Empfindlichkeit

$$R_{opt} = \frac{I_{ph}}{P_{opt}} \left[ \frac{A}{W} \right] \quad 5.2$$

definiert sich über das Verhältnis aus Photostrom  $I_{ph}$  zur eingekoppelten, optischen Leistung  $P_{opt}$ . Die maximale optische Leistung

$$R_{opt,max} = \frac{q\lambda}{hc} \quad 5.3$$

hängt von der jeweiligen Wellenlänge  $\lambda$  ab. Die optische Empfindlichkeit für einen pin-Detektor

$$R_{opt} = R_{opt,max}(1 - R)e^{-\alpha_t d_t}(1 - e^{-\alpha_i d_i}) \quad 5.4$$

berechnet sich aus der maximalen optischen Leistung der jeweiligen Lichtwellenlänge, einem Verlustfaktor verursacht durch Reflexion, einer Absorption des Lichts in der  $n^+$ -dotierten Schicht und der Absorption in der intrinsischen Heteroschicht. Die Reflexionsdaten werden experimentell ermittelt. Abbildung 5.7 zeigt den schematischen Strahlengang des Lichts durch den p-i-n-Detektor. Ein Teil der Lichtstrahlung reflektiert direkt an der Oberfläche. Die oberen Schichten des Detektors absorbieren ebenfalls einen Teil der Strahlung. Der verbliebene Rest gelangt in die intrinsische Schicht, wird absorbiert und trägt effektiv zum Photostrom bei.

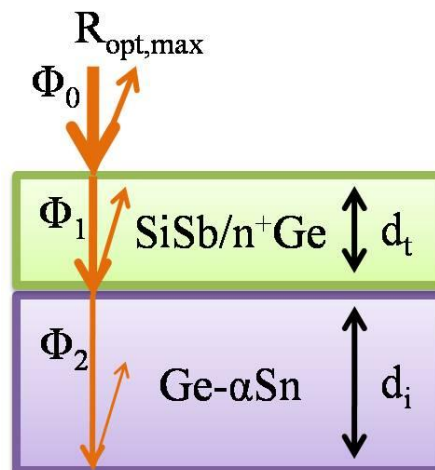


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des Strahlengangs durch den p-i-n-Detektor [88].

## 6 Untersuchung von GeSn-Schichten hergestellt mit MBE-Verfahren

### 6.1 Untersuchung des Zinn-Einbaus in die Germanium-Matrix

Zur Untersuchung des Zinn-Einbaus in die Germanium-Matrix wurden spezielle Teststrukturen hergestellt. Diese bestehen aus einem Si-Substrat mit einem virtuellen Ge-Substrat, um die Gitterfehlpassung zwischen GeSn-Schicht und Si-Substrat möglichst gering zu halten (siehe Kap. 4.2). Das virtuelle Ge-Substrat setzt sich bei diesen Schichten aus einem einfachen „single-step“ virtuellem Ge-Substrat zusammen (siehe Kap. 4.2.1), dieses virtuelle Substrat garantiert eine vollständige Relaxierung der Ge-Schicht mit einer sehr glatten Oberfläche (Oberflächenrauigkeit  $rms=3$  nm). Im Anschluss an das virtuelle Substrat wurde das Wachstum unterbrochen, um die Wachstumstemperatur auf  $T_{sub} = 85^{\circ}C$  abzusenken. Die Herstellung von GeSn-Schichten gelingt aufgrund der hohen Separationseigenschaften von Sn nur bei tiefen Wachstumstemperaturen. Durch die tiefe Wachstumstemperatur werden zum einen Sn-Ausscheidungen in der GeSn-Schicht vermieden, zum anderen wird die Segregation von Sn auf die Oberfläche der GeSn-Schicht verringert. Das einkristalline Wachstum der GeSn-Schichten bei dieser tiefen Wachstumstemperatur gelingt nur auf Ge-Substraten bzw. virtuellen Ge-Substraten. Auf Si-Substraten wächst die GeSn-Schicht bei dieser geringen Wachstumstemperatur amorph. Für die Herstellung der GeSn-Schichten wurden unterschiedliche Sn-Flüsse verwendet (siehe Tabelle 6.1). Die Wachstumsrate von Ge betrug für alle Schichten 0,05 nm/s. Die Schichtdicke der GeSn-Schichten betrug bei allen Proben 200 nm.

Tabelle 6.1: Verwendete Zinnflüsse bei der Herstellung der GeSn-Testschichten

Probe	Sn-Effusionszellen-temperatur, °C	Sn-Rate nm/s
Ge-Ref.	0	0
c3299	980	0,00014
c3300	1000	0,00018
c3301	1020	0,00024
c3302	1040	0,0003
c3303	1060	0,00038
c3308	1080	0,00045
c3305	1100	0,00065
c3312	1180	0,0011
c3313	1200	0,0014

### 6.1.1 $\mu$ -Ramanuntersuchung der GeSn-Schichten auf virtuellen Ge-Substraten („single-step“-Verfahren)

Die hergestellten GeSn-Schichten wurden zunächst mittels  $\mu$ -Ramanspektroskopie untersucht. Abbildung 6.1 zeigt das Ergebnis einer  $\mu$ -Ramanmessung an zwei GeSn-Schichten. Aufgrund des geringen Sn-Gehaltes gelingt es nur das Ge-Ge-Signal in hoher Intensität zu messen. Vergleicht man das Ge-Ge-Signal mit einer Ge-Schicht ohne Sn (siehe Abbildung 6.2) erkennt man, dass sich das Ge-Ge-Signal zu einer kleineren Ramanverschiebung hin verschoben hat. Die ursprüngliche Ge-Ge-Signalposition für relaxiertes Ge ohne Sn liegt bei  $300,5 \text{ cm}^{-1}$ . In Tabelle 6.2 wird aufgeführt, dass sich diese Position mit zunehmendem Sn-Fluss zu kleineren Ramanpositionen verschiebt.

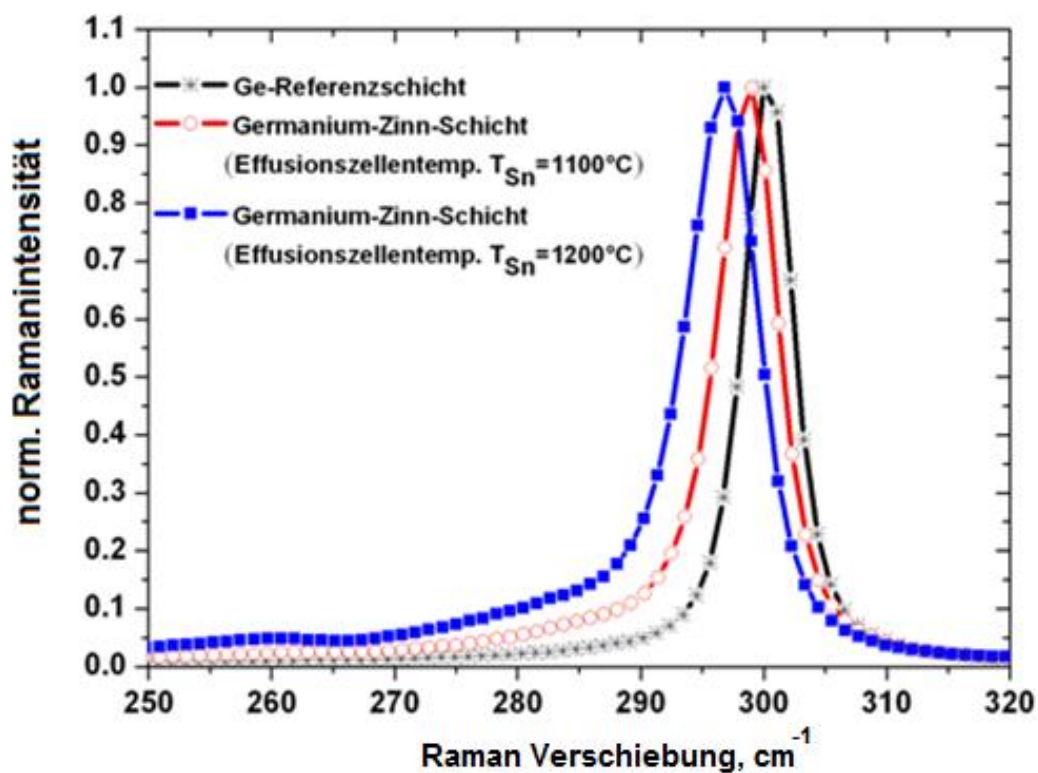


Abbildung 6.1: Ramanuntersuchung an GeSn-Schichten hergestellt bei unterschiedlichen Zinneffusionszellentemperaturen und einer Germanium-Referenzschicht ohne Zinn.

Ausgehend von diesen Messungen ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen verwendetem Sn-Fluss und gemessener Ge-Ge-Signalposition (siehe Abbildung 6.2). Abbildung 6.2 kann man entnehmen, dass sich diese Abhängigkeit durch zwei lineare Gleichungen beschreiben lässt. Demnach gibt es unterschiedliche lineare Abhängigkeiten für große (schwarze Kurve) und kleinere Sn-Angebote (grüne Kurve).



Tabelle 6.2: Ergebnisse der  $\mu$ -Raman-Untersuchung an den Germanium-Testschichten hergestellt auf „single-step“ Germanium virtuellem Substrat.

Probe	Sn-Rate nm/s	Ge-Ge-Signal Position	Erwarteter Sn-Einbau in % bei einer Ge-Rate von 0,05 nm/s
Ge-Ref.	0	300,5	0
c3299	0,00014	300,85	0,27
c3300	0,00018	300,61	0,35
c3301	0,00024	300,45	0,47
c3302	0,0003	300,05	0,6
c3303	0,00038	299,75	0,75
c3308	0,00045	299,27	0,9
c3305	0,00065	298,6	1,3
c3312	0,0011	296,58	2,1
c3313	0,0014	295,74	2,7

In erster Linie gilt für die Verschiebung der Ge-Ge-Signalposition:

$$\Delta\omega_{Ge-Ge} = a \cdot \text{Zinnfluss}$$

6.1

Die Verschiebung der Ge-Ge-Signalposition hängt somit eindeutig von der angebotenen Zinnmenge ab und ist damit eine direkte Ursache des Zinneinbaus in die Germanium-Matrix. Für die Untersuchung von GeSn-Schichten ist es von besonderem Interesse, genaue Aussagen über den Sn-Gehalt geben zu können. Aus den bisherigen Ergebnissen sieht man, dass die  $\mu$ -Ramanspektroskopie eine gute, einfache und zerstörungsfreie Methode wäre, diese Aussage zu treffen. Jedoch wird die Verschiebung von materialspezifischen Signalpositionen nicht nur von der Materialzusammensetzung (in diesem Fall Sn-Gehalt) beeinflusst, sondern zusätzlich durch den Verspannungszustand der jeweiligen Schicht. Dadurch entstehen auch die zwei linearen Abhängigkeiten in Abbildung 6.2 für die unterschiedlichen Sn-Flüsse. Kleinere Sn-Flüsse führen zu einem geringeren Sn-Gehalt in den GeSn-Schichten. Die kritische Schichtdicke, die die maximale Dicke einer pseudomorphen Schicht angibt, ist abhängig vom Sn-Gehalt. Die Folge ist, dass eine vollständige Relaxierung der GeSn-Schichten erst mit Erreichen einer entsprechend hohen Sn-Konzentration erfolgt. GeSn-Schichten mit kleinerer Sn-Konzentration hingegen sind noch teilweise bis ganz verspannt. Um wirklich Aussagen über den Sn-Gehalt mittels Ramanspektroskopie treffen zu können muss man somit den Verspannungszustand der Schicht kennen. Im allgemeinen Fall gilt somit für die Gleichung der Ge-Ge-Signalposition für GeSn-Legierungen:

$$\Delta\omega_{Ge-Ge} = 300,5 - a \cdot x + b \cdot \varepsilon$$

6.2

Mit  $x$  = Sn-Gehalt und  $\varepsilon$  = Verspannungsgrad.

Der einfachste Fall ist eine vollständig relaxierte GeSn-Schicht. In diesem Fall wird die Verschiebung ausschließlich durch den Sn-Gehalt verursacht. Für die untersuchten GeSn-Proben ist es somit notwendig, weitere Informationen über den Verspannungszustand zu erhalten.

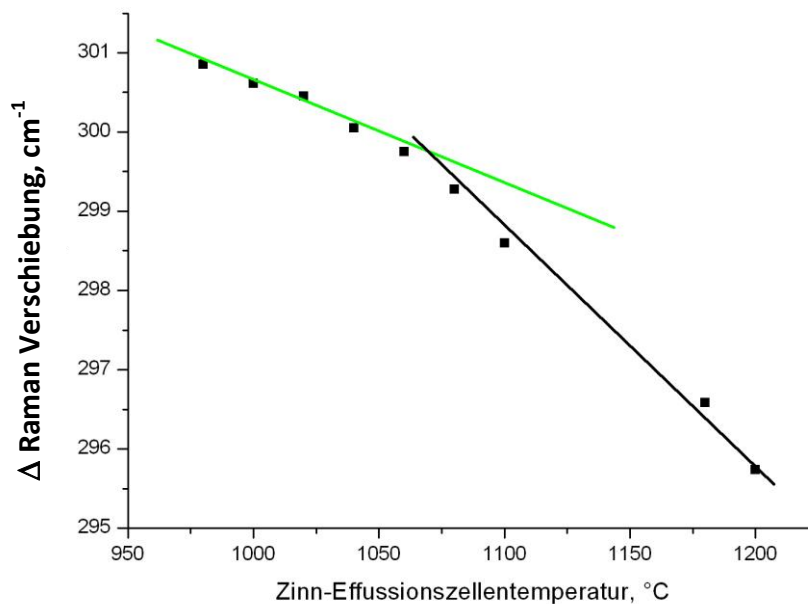


Abbildung: 6.2: Abhängigkeit der Ge-Ge-Peakposition von der verwendeten Sn-Effusionszellentemperatur (bzw. angebotenen Zinnmenge). Grüne Kurve für geringes Sn-Angebot, schwarze Kurve für hohes Sn-Angebot.

### 6.1.2 Einfluss der virtuellen Substratqualität auf den Verspannungszustand der GeSn-Schichten

#### 6.1.2.1 Verspannungszustand der GeSn-Schichten auf virtuellen Ge-Substraten im „single-step“ Verfahren

Entscheidend bei der Interpretation der Ramanspektroskopie-Ergebnisse bezüglich des Sn-Einbaus in Ge ist die Kenntnis des Verspannungszustands der GeSn-Schicht. Durch einen post-annealing Schritt bei Temperaturen größer als die Wachstumstemperatur kann der Relaxationsprozess in den GeSn-Schichten initialisiert werden. Zur Überprüfung des Verspannungszustands wurden daher an den Schichten Temperexperimente durchgeführt. Die Temperaturen betragen dabei 300°C – 800°C. In Abbildung 6.3 sind die Raman-Ergebnisse für die unterschiedlichen Temperschritte an jeweils einer GeSn-Schicht auf Ge-VS mit hoher Versetzungsdichte bis 600°C für unterschiedliche Sn-Flüsse dargestellt. Der Temperschritt wurde in einem AST/STEAG RTA 2800 System durchgeführt. Nachdem Aufheizen auf die jeweiligen Tempertemperaturen wird die Temperatur 5 min konstant

gehalten. Anschließend wird kontrolliert abgekühlt um thermische Verspannungen zu vermeiden. Es ist zu erkennen, dass sich die Ge-Ge-Signalposition für die GeSn, die mit einem größeren Sn-Fluss hergestellt wurden, sich durch das post-annealing nicht verändert. Hingegen schiebt das Ge-Ge-Signal bei den Proben mit niedrigem Sn-Fluss durch das post-annealing zu kleineren Wellenzahlen.

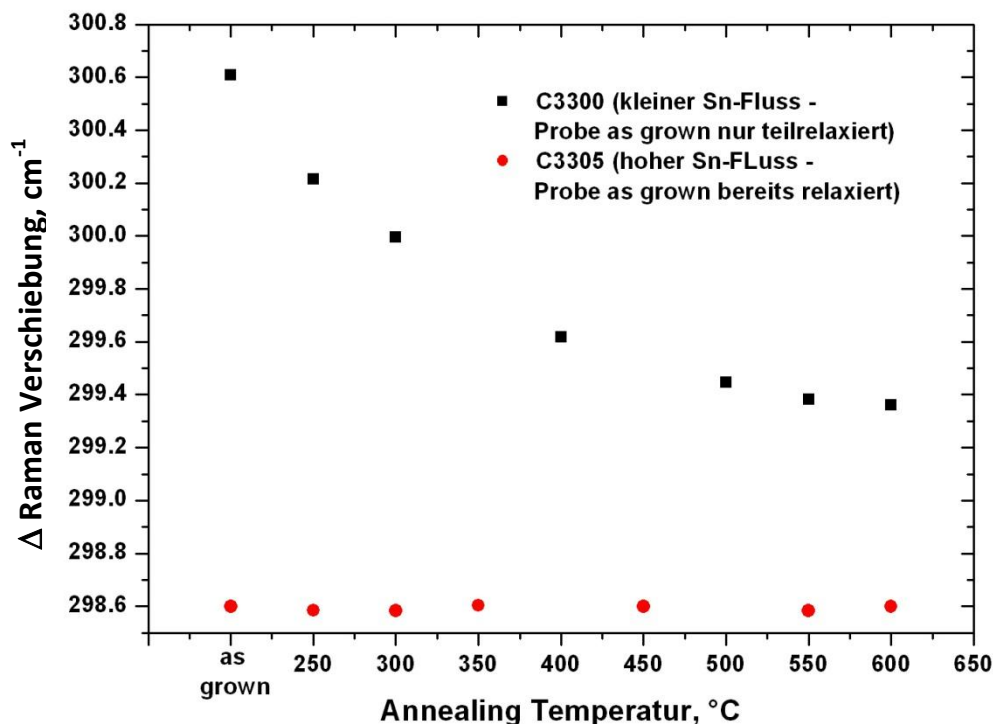


Abbildung 6.3: Ramanuntersuchung an zwei GeSn-Schichten mit unterschiedlichen Sn-Flüssen hergestellt. Anschließendes Annealen bei verschiedenen Temperaturen größer als die Wachstumstemperatur von  $T_{\text{Sub}} = 85 \text{ °C}$ , zeigt den unterschiedlichen Verspannungszustand der GeSn-Schichten.

Diese Beobachtungen sind ein Zeichen dafür, dass die Proben mit höherem Sn-Fluss vollständig relaxiert sein müssen, während die Proben mit kleineren Sn-Flüssen pseudomorph beziehungsweise teilrelaxiert sind, da ein Tempersschritt zu der Verschiebung des Ge-Ge-Signals führt. Jedoch könnte eine weitere Ursache für die Verschiebung des Ge-Ge-Signals ebenso eine Reduzierung des Sn-Gehaltes innerhalb der GeSn-Legierung sein, verursacht durch die Phasenseparation von Sn ins Volumen. Gegen die Sn-Ausscheidung spricht zum einen, dass der Effekt der Ge-Ge-Signalverschiebung lediglich bei den GeSn-Schichten auftritt, die mit niedrigerem Sn-Fluss gewachsen wurden und somit auch einen kleineren Sn-Gehalt besitzen müssen. Die Neigung zur Sn-Phasenseparation steigt jedoch mit zunehmendem Sn-Gehalt, weswegen die Herstellung von GeSn-Legierung so schwierig ist. Zum anderen sprechen XRD-Messungen ebenso gegen Sn-Ausscheidung.

Für post-annealing Temperaturen  $> 600 \text{ °C}$  wird eine Verschiebung des Ge-Ge-Signals zu höheren Wellenzahlen bei der Ramanspektroskopie beobachtet. Diese Verschiebung ist

besonders deutlich für die Proben mit höheren Sn-Gehalten (siehe Abbildung 6.4) und wird durch Sn-Ausscheidungen verursacht, was zu einer Reduzierung des Sn-Gehalts in der GeSn-Legierung führt.

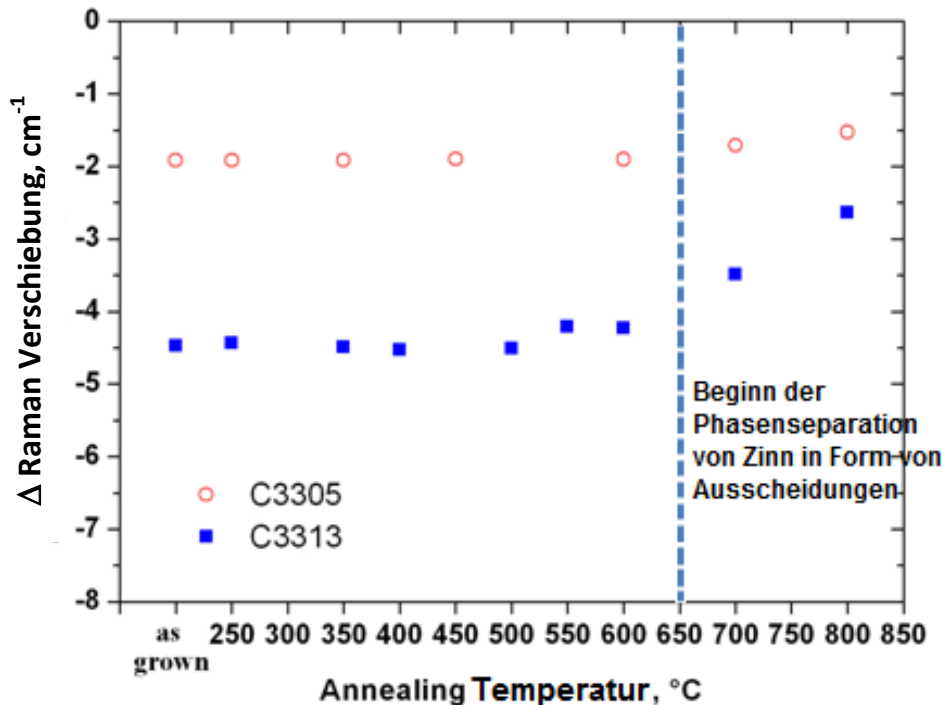


Abbildung 6.4: Vergleich der Auswirkung des Ausheilens auf die Ge-Ge-Peakposition für GeSn-Schichten mit unterschiedlichen Zinngehalten auf virtuellen Germaniumsubstraten mit hoher Versetzungsdichte.

### 6.1.2.2 Verspannungszustand der GeSn-Schichten auf virtuellen Ge-Substraten mit reduzierter Durchstoßversetzungsdichte

Ein höherer Sn-Gehalt bewirkt eine kleinere kritische Schichtdicke und damit eine frühere Relaxierung im Vergleich zu GeSn-Schichten, die einen kleineren Sn-Gehalt aufweisen. Im Folgenden soll die Frage beantwortet werden, ob auch die Versetzungsdichte des virtuellen Substrats einen Beitrag zum Relaxierungsvorgang der GeSn-Schichten liefert. Aus diesem Grund wird der Verspannungszustand von GeSn-Schichten auf virtuellem Ge-Substrat mit reduzierter Durchstoßversetzungsdichte analysiert. Auf den virtuellen Ge-Substraten mit hoher Qualität wurden 200 nm GeSn bei 85°C mit unterschiedlichen Sn-Flüssen abgeschieden. Die Schichten wurden mit  $\mu$ -Raman-Spektroskopie und XRD-Analyse untersucht. Abbildung 6.5 zeigt die Ramanmessungen einer GeSn-Schicht auf den unterschiedlichen virtuellen Ge-Substraten mit demselben Sn-Fluss. Das Ge-Ge-Signal der GeSn-Schicht auf den virtuellen Ge-Substraten mit reduzierter Defektdichte befindet sich bei  $300,7 \text{ cm}^{-1}$ . Die Wellenzahl dieser Schicht ist damit geringfügig größer als die Wellenzahl

einer Ge-Referenzschicht ( $\omega_{\text{Ge-Ge}} = 300,5 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese Rechtsverschiebung ist ein Anzeichen für eine kompressiv gespannte GeSn-Schicht (siehe Kapitel 4.2). Auch diese Schichten wurden anschließend einem Tempersschritt unterzogen. Abbildung 6.5 zeigt den Verlauf der Ge-Ge-Signalposition in Abhängigkeit der jeweiligen Tempertemperatur. Mit steigender Tempertemperatur verschiebt sich das Ge-Ge-Signal zu kleineren Wellenzahlen. Ab ca.  $550^\circ\text{C}$  ist keine weitere Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen vom Ge-Ge Signal zu beobachten. Ab  $550^\circ\text{C}$  Tempertemperatur entspricht die Ge-Ge-Signalposition dem Ge-Ge-Signal der vergleichbaren GeSn-Schicht auf virtuellem Ge-Substrat mit hoher Versetzungsdichte. Auch bei der Röntgenanalyse beobachtet man, dass durch das Tempern die GeSn-Gitterkonstante in z-Richtung kleiner wird. Dies spricht für den Relaxierungsprozess der kompressiv gespannten GeSn Schicht. Die durch die Röntgenmessung ermittelte Gitterkonstante strebt in Abhängigkeit der Tempertemperatur zur Gitterkonstanten der vollständig relaxierten GeSn auf virtuellen Ge-Substraten mit hoher Versetzungsdichte. Der Spannungszustand der GeSn-Schicht ist somit abhängig von der Qualität des verwendeten Substrats. Vor allem die Anzahl der Durchstoßversetzungen, die auch die nachfolgenden Schichten durchstoßen, beeinflussen offensichtlich den Spannungszustand der GeSn-Schichten.

Ebenso wie bei den GeSn-Schichten auf virtuellen Ge-Substraten mit hoher Versetzungsdichte findet ab ca.  $650^\circ\text{C}$  eine Rechtsverschiebung des Ge-Ge-Signals statt. Diese Verschiebung wird durch Sn-Ausscheidungen und damit durch die Reduzierung des Sn-Anteils in der GeSn-Legierung verursacht. Unabhängig von der Qualität des verwendeten virtuellen Ge-Substrats beobachtet man die gleiche Verschiebung der Ge-Ge-Signalposition. Offensichtlich wird der Effekt der Phasenseparation in das Volumen nicht wesentlich durch die Anzahl der Versetzungen innerhalb der Schicht beeinflusst. Dies ist eine entscheidende Beobachtung für eine spätere Bauelementprozessierung. Somit gibt es ein oberes Temperaturlimit, das man den GeSn-Proben aussetzen darf ohne das es zu Sn-Ausscheidungen kommt unabhängig von der Schichtqualität der GeSn-Legierung.

Aufgrund von Segregationseffekten (siehe Kapitel 6.2) sammelt sich über eine Monolage Sn an der  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Schicht an. Da Zinn bereits bei  $232^\circ\text{C}$  in den flüssigen Zustand übergeht, ist es von besonderem Interesse, wie sich die Oberflächenmorphologie bei der Temperung, die über dem Schmelzpunkt von Zinn liegt, verändert.

AFM-Messungen erfolgten an verschiedenen GeSn-Proben nach Annealing-Temperaturen von  $T = 350^\circ\text{C}$ ,  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $T = 500^\circ\text{C}$  und  $T = 600^\circ\text{C}$ . Generell verändert sich die Oberflächenstruktur der einzelnen Proben kaum. Zur Auswertung stellt Abbildung 6.6 die Rauigkeit der Proben C3300, C3305, C3310 und C3313 über die Temperatur des jeweiligen Annealing-Prozesses dar. Diesen Ergebnisse ist zu entnehmen, dass die Oberflächenstruktur bis zu einer Temperatur von  $T = 600^\circ\text{C}$  unbeeinflusst bleibt. Erst die Probe c3313 mit dem höchsten Zinn-Anteil zeigt während des Temperaturprozesses eine leichte Abnahme der Oberflächenrauigkeit. Die durchschnittliche Rauigkeit der Proben c3305 und c3313 entsprechen einander.

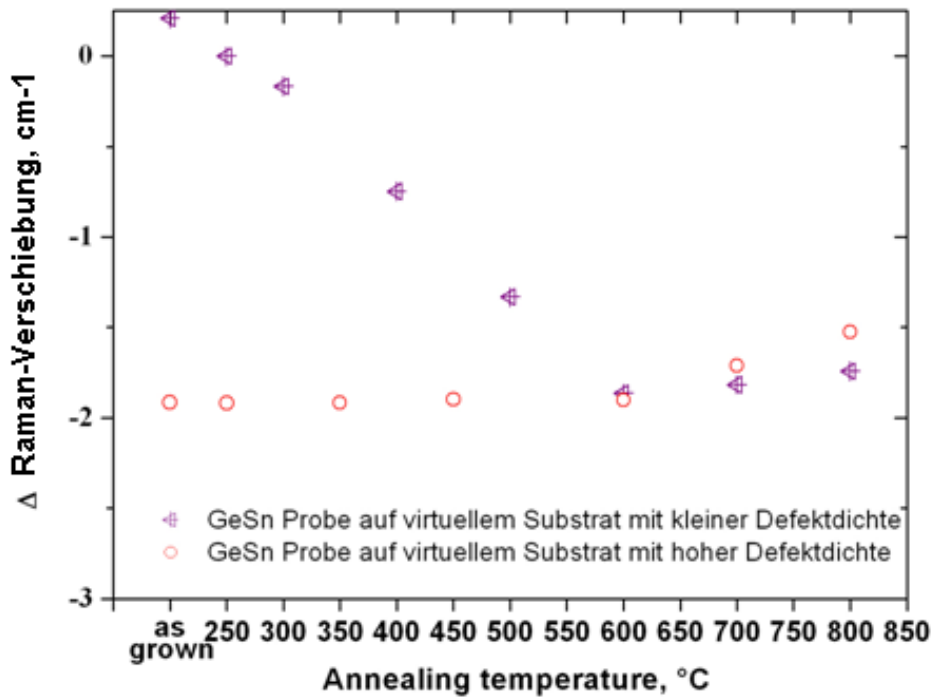


Abbildung 6.5: Vergleich der Auswirkung des Ausheilens auf die Ge-Ge-Peakposition für GeSn-Schichten mit gleichem Zinngehalt auf virtuellen Germaniumsubstraten mit hoher und niedriger Versetzungsdichte.

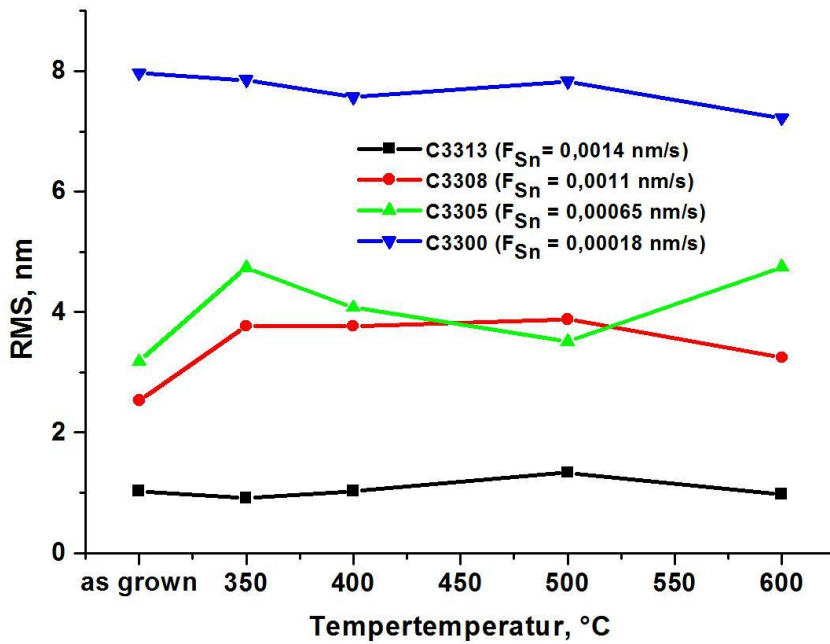


Abbildung 6.6: Entwicklung der Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit der Annealingtemperatur.

## 6.2 Ermittlung der absoluten Sn-Konzentration der GeSn-Schichten

Zur absoluten Bestimmung der Sn-Konzentration in den Ge-Schichten wurde das Verfahren der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) eingesetzt (siehe Kapitel 5.1). In Abbildung 5.1 sind die SIMS-Profilmessungen der einzelnen Sn-Kalibrierstandards dargestellt. Mit Hilfe der Sn-Kalibrierstandards ist es nun möglich, Aussagen über die genaue Sn Konzentration in den Ge-Schichten zu machen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass mit dieser Methode nicht festgestellt werden kann, ob die Sn-Atome auf Gitter- oder Zwischengitterplätzen sitzen.

Abbildung 6.7 zeigt SIMS-Profile von zwei GeSn-Schichten, die bei Tieftemperatur (85°C) und einer Ge-Wachstumsrate von 0,5 Å/s mit unterschiedlichen Sn-Flüssen hergestellt wurden. Beide Profile sind über die gesamte Schichtdicke betrachtet sehr konstant. Die Schichten wurden mit Koevaporation von Sn gewachsen. Dargestellt ist das SIMS-Profil für Sn<sup>120</sup>. Unter Berücksichtigung der Volumenkonzentration für Ge ( $4,42 \cdot 10^{22}$  Atome/cm<sup>3</sup>) ergibt sich eine Sn-Konzentration von 1,3 % bzw. 2,7 % für das Wachstum einer GeSn-Schicht mit einer Sn-Effusionszellentemperatur von 1100°C bzw. 1200°C. Bei der Koevaporation wird die Oberfläche gleichzeitig einer konstanten Ge-Wachstumsrate  $R = 0,5$  Å/s und einem Sn-Fluss  $F_{\text{Sn}}$  ausgesetzt, ohne dass eine Sn-Anfangskonzentration ( $n_s(0) = 0$ ) vorhanden ist. In Folge der Segregation steigen Oberflächenkonzentration  $n_s$  und Sn-Einbau  $n$ , bis sich bei den Werten  $n_{s\text{GW}}$  (Oberflächenkonzentrationsgleichgewicht) und  $n_{\text{GW}}$  (Sn-Gleichgewichtskonzentration) ein Gleichgewicht zwischen Fluss und Einbau einstellt.

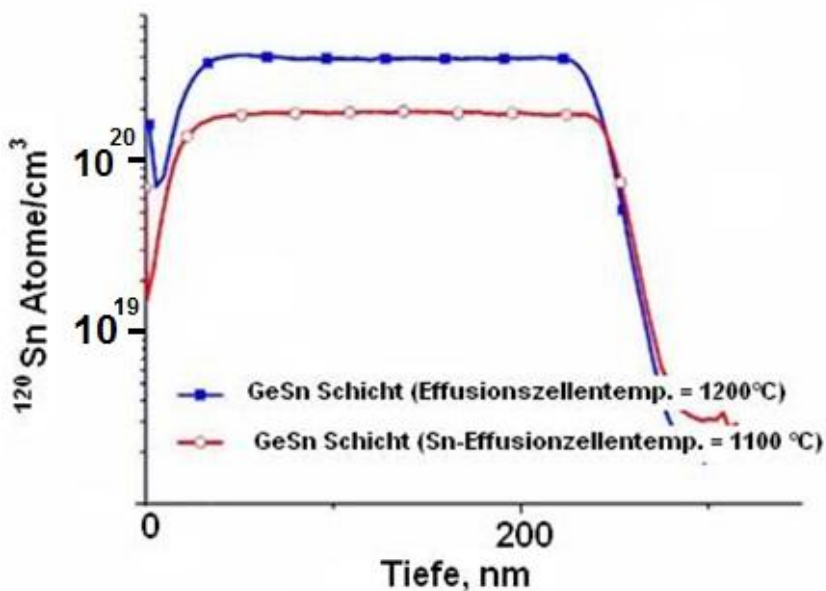


Abbildung 6.7: SIMS-Profil von GeSn-Schichten hergestellt bei 85°C Wachstumstemperatur mit unterschiedlichen Sn-Flüssen.

Die unterschiedlich aufgebauten Oberflächenkonzentrationen  $n_{s\text{GW}}$  sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Es ergibt sich eine Oberflächenkonzentration von  $2,3 \cdot 10^{15}$  /cm<sup>2</sup> (Sn-Effusionszellentemperatur  $T_{\text{Sn}} = 1100^\circ\text{C}$ ) bzw.  $5,2 \cdot 10^{15}$  /cm<sup>2</sup> (Sn-Effusionszellentemperatur  $T_{\text{Sn}} = 1200^\circ\text{C}$ ).

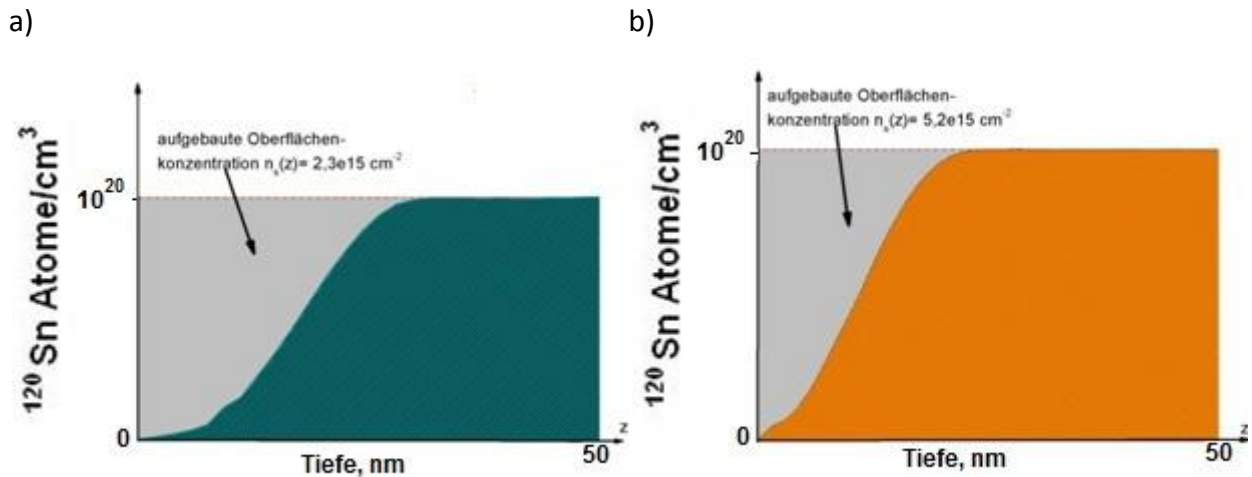


Abbildung 6.8: a) Aufgebaute Oberflächenkonzentration bei Koevaporation von Sn mit einer Sn-Effusionszellentemperatur von 1100°C. b) Aufgebaute Oberflächenkonzentration bei Koevaporation von Sn bei einer Sn-Effusionszellentemperatur von 1200°C).

Als Maß der Segregation wird die Segregationsweite  $\Delta$  als Verhältnis der Oberflächenkonzentration  $n_s$  und der Volumenkonzentration  $n$  definiert:

$$\Delta = \frac{n_s}{n} \text{ [cm]}$$

6.3

Damit ergibt sich für Sn bei 85°C Wachstumstemperatur eine Segregationslänge von 45 nm bei der Herstellung von GeSn-Legierungen.

Ausgehend von den absoluten Angaben bezüglich Sn-Konzentration aus der SIMS-Messung, lässt sich nun die Abhängigkeit der Ge-Ge-Signalposition aus der Ramanspektroskopie und der Sn-Konzentration aufstellen (siehe Abbildung 6.9). Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass sich für kleine Sn-Konzentrationen ein linearer Zusammenhang zwischen der Sn-Konzentration und der resultierenden LO-Phononen-Verschiebung von Ge-Ge ergibt. In erster Näherung ergibt sich damit eine experimentell bestimmte LO-Phononen-Verschiebung des Ge-Ge-Signals in Abhängigkeit des Sn Einbaus in die Ge-Matrix von

$$\Delta\omega_{bond} = -154,06 \cdot x$$

6.4

Diese experimentell bestimmte Gleichung gilt nur für vollständig relaxierte Proben.



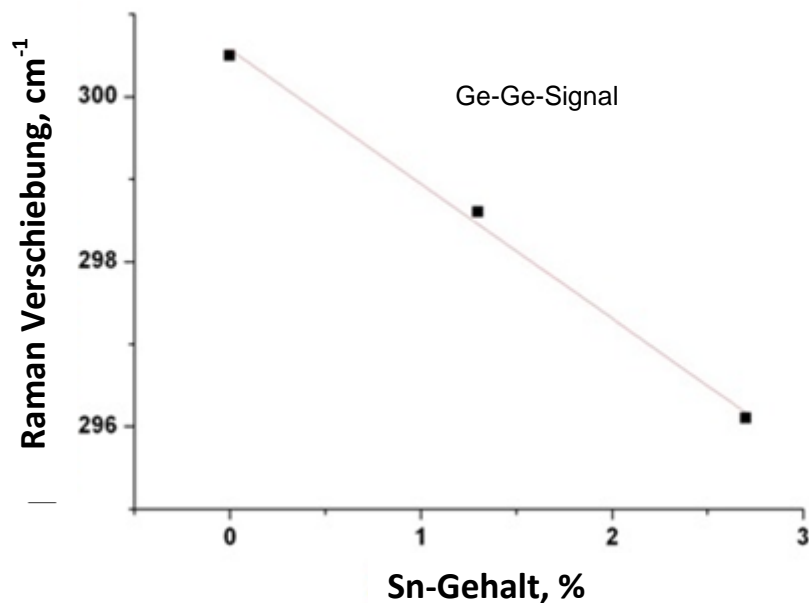


Abbildung 6.9: Abhängigkeit der Ge-Ge-Signalposition ( $\mu$ -Ramanspektroskopie) von der Sn-Konzentration in der GeSn-Legierung.

Um eine vollständige Aussage über die LO-Phononen-Verschiebung des Ge-Ge-Signals für GeSn-Schichten zu bekommen, muss, wie bereits in Kapitel 6.1.1 erwähnt, die Verspannung der Schicht berücksichtigt werden. Gemäß Gleichung 6.2 ergibt sich für die Position des Ge-Ge-Signals von GeSn-Schichten:

$$\omega_{\text{Ge-Ge}} = 300,5 - 154,06 \cdot x + b \cdot \epsilon$$

6.5

Zunächst ging man von vollständig relaxierten GeSn Schichten aus (0 % Verspannung), damit die Sn-Konzentration der GeSn Legierung die einzige Einflussgröße für die Verschiebung des LO-Phonons des Ge-Ge-Signals ist. Um den Einfluss der Verspannung auf die Signalverschiebung zu ermitteln, müssen einige weitere Annahmen getroffen werden.

### 6.2.1 Einfluss der Verspannung der GeSn-Schicht auf die LO-Phononen-Verschiebung

Um den Einfluss der Verspannung auf die LO-Phononen-Verschiebung des Ge-Ge-Signals der GeSn-Schichten beurteilen zu können, werden zunächst theoretische Betrachtungen über die Gitterkonstante von GeSn-Legierung gemacht. Aus Kapitel 4.2 war ersichtlich, dass sich die Verspannung aus dem Verhältnis der Gitterkonstanten der betrachteten Schicht und deren Unterlage zusammensetzt. Die Schwierigkeit bei GeSn ist, dass es noch keine vollständige Untersuchung des Zusammenhangs GeSn-Gitterkonstante zu Sn-Konzentration gibt. 1917 machte L. Vegard eine umfassende Arbeit zum Thema „Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome“ [94]. Nach Vegards Annahmen liefert die

lineare Interpolation zwischen den Gitterkonstanten der Komponenten einer Legierung in erster Näherung verlässliche Ergebnisse. In Abbildung 6.10 ist die lineare Interpolation zwischen der Gitterkonstante von Germanium und  $\alpha$ -Sn dargestellt. Erste experimentelle Untersuchungen von Chizmeshya et al zeigen jedoch, dass es offensichtlich eine Abweichung zu der linearen Interpolation gibt [95] (siehe Abbildung 6.10). Werden die experimentellen Daten von Chizmeshya mit denen in dieser Arbeit hergestellten GeSn-Proben verglichen (Sn-Konzentration mittels SIMS und GeSn-Gitterkonstante mittels Röntgendiffraktometrie ermittelt), so ergibt sich für die experimentellen Daten eine sehr hohe Übereinstimmung. Aus diesem Grund wird für die Ermittlung der Gitterkonstante für die jeweilige GeSn-Legierung die experimentelle Näherung von Chizmeshya verwendet. Ausgehend von diesen Daten kann jetzt die maximale theoretische Verspannung  $\epsilon$  der GeSn-Schicht für den entsprechenden Sn-Gehalt bestimmt werden. Somit ergeben sich für die in dieser Arbeit hergestellten GeSn die in Tabelle 6.3 aufgeführten theoretischen Verspannungen.

Tabelle 6.3: Beispiele für die maximale theoretische Verspannung  $\epsilon$  der GeSn-Schicht unter Berücksichtigung der experimentellen Daten von Chizmeshya et al [95].

Zinngehalt %	Gitterkonstante nm	Verspannung $\epsilon$
0	0,5658	0
0,25	0,565975	0,00031
0,5	0,56615	0,00063
0,75	0,566325	0,00094
1	0,5665	0,00126
1,25	0,566675	0,00157

Tabelle 6.4: Vergleich von gemessener und berechneter Ge-Ge-Raman-Signalposition unter der Annahme, dass die GeSn-Schichten pseudomorph sind.

Probe	Zinn Gehalt %	Gemessener Ge-Ge-Signal-Position	Berechnete Ge-Ge-Signal-Position
Ge-Ref.	0	300,50	300,50
c3299	0,14	300,85	300,75
c3300	0,27	300,61	300,57
c3301	0,38	300,45	300,60
c3302	0,62	300,05	300,62
c3303	0,76	299,75	300,70
c3308	0,97	299,28	300,75
c3316	1,3	300,70	300,79

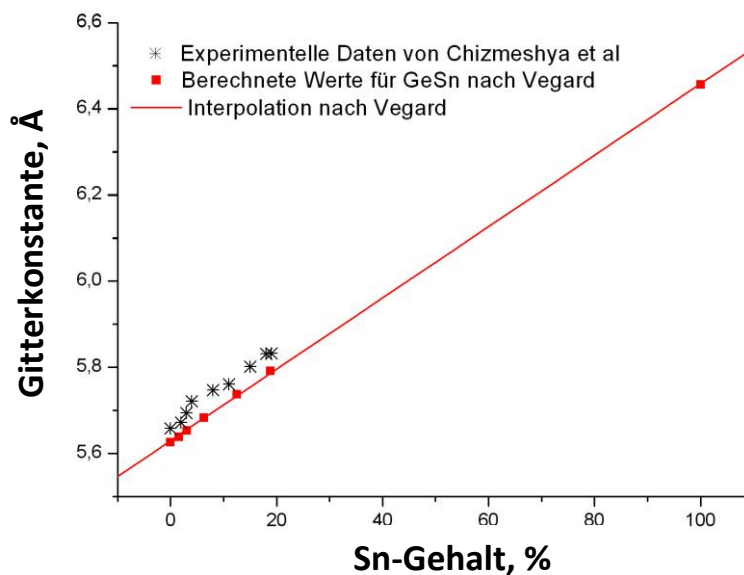


Abbildung 6.10: Gitterkonstante von GeSn nach Vegard und experimentelle Daten von Chizmeshya et al [95].

Im Folgenden wird die Probe C3316 betrachtet. Diese Probe wurde auf einem Ge-virtuellen Substrat mit reduzierter Durchstoßversetzungsdichte hergestellt. Röntgendiffraktometrie Messungen in (224)-Richtung ergaben, dass diese Schicht pseudomorph ist. Zusätzlich zeigen SIMS Messungen, dass die Sn-Konzentration in dieser Legierung  $\sim 1,27\%$  beträgt. Die LO-Phononen-Verschiebung des Ge-Ge-Signals verursacht durch den Sn-Einbau sollte bei ca.  $\Delta\omega_{\text{Ge-Ge}} = -2,0$  liegen.  $\mu$ -Ramanmessungen an dieser Schicht zeigen, dass das Ge-Ge-Signal jedoch bei  $\omega_{\text{Ge-Ge}} = 300,7$  liegt. Dies kann ausgehend vom allgemeinen Ansatz für die Position des Ge-Ge-Signals (siehe Gleichung 6.5) ausschließlich durch die Verspannung in der GeSn-Schicht hervorgerufen werden. Da diese Schicht pseudomorph ist und somit die maximale theoretische Verspannung aufweist, folgt der Zusammenhang:

$$\omega_{\text{Ge-Ge}} = 300,5 - 154,06 * x + 1430 * \epsilon \quad 6.6$$

Ausgehend von diesem Ergebnis werden die Proben C3299 bis C3303, die keine vollständige Relaxierung aufwiesen, erneut betrachtet. Tabelle 6.3 zeigt die sich nach Gleichung 6.6 ergebende Verspannung der GeSn-Schichten. Es ist zu entnehmen, dass diese Schichten verspannt sind, dies wird auch durch Röntgendiffraktometriemessungen bestätigt. In Tabelle 6.4 sieht man, dass es für die Proben C3299, C3300 und C3316 eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Ge-Ge-Signal gibt. Somit sind diese Schichten, was auch XRD zeigte, pseudomorph. Hingegen ergibt sich bei den anderen Proben eine Abweichung, was beweist, dass diese Proben bereits teilrelaxiert sind. Somit ist ein auf experimentellen Daten basierender Zusammenhang für das Ge-Ge-Signal von GeSn-Schichten bezüglich Sn-Gehalt und GeSn-Verspannungszustand gefunden. Leider gelangen

mit dem am IHT zur Verfügung stehenden Ramanspektrometer keine Messungen des Ge-Sn-Signals (beziehungsweise nur sehr schwach ausgeprägt).

Die unter Annahme von pseudomorphen  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Schichten bzw. vollständig relaxierten  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Schichten bestimmten Sn-Gehalte aus den Ramanmessungen stimmen mit den Sn-Gehalten überein, die erwartet werden bei den jeweiligen Sn-Raten. Abbildung 6.11 zeigt die Kurve der Sn-Rate (siehe Kapitel 3.5.1) in Abhängigkeit von der Effusionszellentemperatur. In Abbildung 6.11 sind zusätzlich die Proben eingezeichnet, bei denen ausgehend vom ermittelten Sn-Gehalt die Sn-Rate bestimmt wurde. Dabei wird deutlich, dass die Raten dieser Proben auf der erwarteten Kurve für die Sn-Rate liegen. Diese Übereinstimmung ist eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Raman-Messungen. Lediglich die Proben mit sehr kleiner Sn-Rate (Sn-Effusionszellentemperatur von  $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) weichen etwas ab, was an einer Nichtlinearität der Sn-Effusionszelle zu Beginn des Sn-Verdampfens zu tun hat.

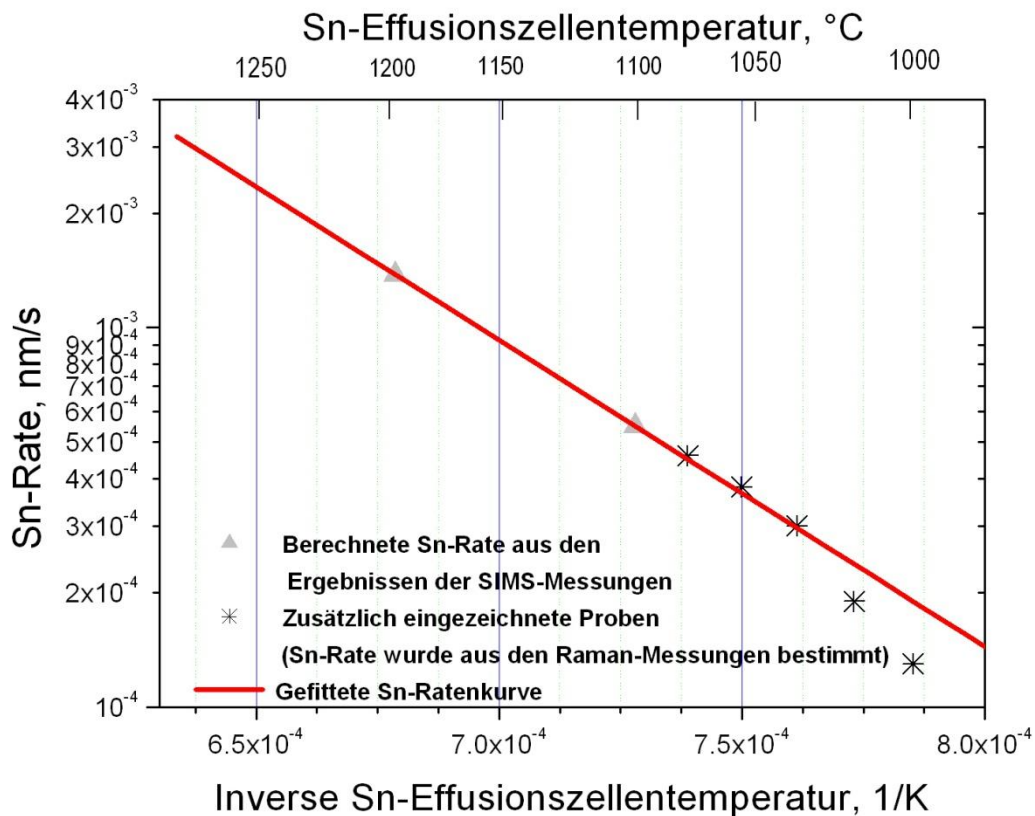


Abbildung 6.11: Sn-Rate bei den pseudomorphen Proben wurde aus den Ergebnissen der Raman-Untersuchung bestimmt. Die jeweiligen Raten liegen auf der nach SIMS-Messungen gefitteten Kurve, was die Annahmen der Raman-Messungen bezüglich Sn-Gehalt und Verspannung bestätigt.

## 6.3 Untersuchung der ionenassistierten Herstellung von einkristallinen GeSn-Schichten

### 6.3.1 Ionengeneration im Elektronenstrahlverdampfer

Der verwendete Germanium-Elektronenstrahlverdampfer (Leybold ESV 04) ist nicht nur eine Quelle für verdampfte Ge-Atome, etwa 20% der Elektronen aus dem Strahl werden an der Ge-Schmelze reflektiert oder rückgestreut. Außerdem erzeugt der Elektronenstrahlverdampfer eine große Zahl von Sekundärelektronen mit geringer Energie ( $W_{el} < 100\text{eV}$ ), positive und negative Ge-Ionen sowie thermische Strahlung und Röntgenstrahlung, die das Wachstum, den Druck und die Messgeräte beeinflussen können [96]. Der Einfluss von Si-Ionen auf das Wachstum von Antimon dotierten Silizium-Schichten wurde in der Dissertation von Georg Eifler sehr tiefgreifend untersucht [96]. Im Folgenden wird, ausgehend von den Ergebnissen aus seiner Arbeit, der Einfluss von Ge-Ionen auf das Wachstum von GeSn-Legierungen untersucht. Eifler hat gezeigt, dass magnetisch fokussierte Elektronenstrahlverdampfer als Ionenquelle genutzt werden können, um mit einem negativen Substratpotential einen Ionenfluss auf das Substrat zu erzeugen. Elektrostatisch fokussierte Elektronenstrahlverdampfer sind dazu ungeeignet [96]. Eifler konnte den experimentellen Nachweis für Si-Ionen aus einem magnetisch fokussierten Elektronenstrahlverdampfer der Firma Leybold führen. In dieser Arbeit hingegen gelang erstmals der experimentelle Nachweis von Ge-Ionen aus einem magnetisch fokussierten Elektronenstrahlverdampfer. Im Gegensatz zu anderen ionenassistierten Wachstumsmethoden, die im epitaktischen Bereich verwendet werden, wie u.a. die Ionenstrahlgestützte Deposition von GaN [97], bei der spezielle Ionenquellen beziehungsweise Ionenkanonen, in denen die notwendigen Ionen erzeugt werden, zum Einsatz kommen, wird bei der Verwendung von Elektronenstrahlverdampfern keine zusätzliche Ionisierungseinheit benötigt, da im Elektronenstrahlverdampfer automatisch Ionen erzeugt werden. Der Vorteil dabei ist, dass die Ge-Ionen keine Verunreinigung für die aufwachsende Schicht darstellen. Die Ionen werden durch Stoßionisation des Elektronenstrahls mit verdampften Ge-Atomen oberhalb der Schmelze generiert (siehe Abbildung 3.4). Die Ionisierung ist somit auf den Bereich, in dem sich der Elektronenstrahl und der Germaniummolekularstrahl kreuzen, begrenzt und entspricht somit dem Schnittvolumen der beiden Strahlen. Allgemein gilt, dass die Wahrscheinlichkeit für ein Atom aus einem Elektronenstrahlverdampfer, ionisiert zu werden, proportional zur Elektronenflussdichte  $F_{ESV}$  und zu seinem Ionisationsquerschnitt  $\sigma_i$  ist. Eifler zeigte, dass die Gesamtzahl der pro Zeit generierten Ionen, die Generationsrate  $G_{ion}$ , neben der Ionisationswahrscheinlichkeit auch proportional zur Ge-Atomdichte über der Schmelze  $n_{Ge}$  und zum Ionisationsvolumen  $V_{ion}$  ist [68]:

$$G_{ion} = F_{ESV} \cdot n_{Ge} \cdot \sigma_i \cdot V_{ion} \quad [s^{-1}]$$

6.7

wobei nach Eifler  $F_{ESV}$  und der Emissionsstrom  $I_{ESV}$  über die Elementarladung  $e$  und die Fläche  $A$  zusammenhängen, die der Elektronenstrahl abrastert:

$$I_{ESV} = A \cdot F_{ESV} \cdot e$$

6.8

Damit folgt für die Generationsrate  $G_{ion}$  [68] mit  $\beta$  = Verdampfungswinkel;  $M_{Ge}$  = molare Masse von Germanium;  $r_{sub}$  = Radius des Siliziumwafers,  $N_B$  = atomare Volumendichte des Kristalls;  $T_{Ge}$  = Verdampfungstemperatur;  $R$  = Wachstumsrate:

$$G_{ion} = I_{ESV} \cdot R \cdot \frac{\sigma_i \cdot V_{ion} \cdot N_B \cdot \frac{\pi \cdot r_{sub}^2}{\cos^2 \beta}}{A^2 \cdot e \cdot \sqrt{\frac{N_A \cdot k_B \cdot T_{Ge}}{2\pi \cdot M_{Ge}}}} \quad [s^{-1}]$$

6.9

Nach Eifler ist das Produkt aus Emissionsstrom  $I_{ESV}$  und Wachstumsrate  $R$  die entscheidende Größe für die Ionengenerationsrate  $G_{ion}$ , wenn angenommen wird, dass alle anderen Werte annähernd konstant sind. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass vereinfacht die Fläche des Elektronenstrahls gleich der Fläche der Ge-Schmelze ist und dass diese Fläche  $A$ , die Temperatur  $T$  und das Ionisationsvolumen  $V_{ion}$  näherungsweise konstant sind.

Für die weiteren Betrachtungen wird vorausgesetzt, wie bei Eifler [96] angenommen, dass die Ionen nach der Generation eine geringe Anfangsenergie besitzen. Das heißt, ohne äußeren Einfluss rekombinieren sie mit Sekundärelektronen, treffen auf die Abschirmung oder verlassen die Abschirmung durch deren Öffnung in die Wachstumskammer, wo sie jedoch mangels Energie keine Auswirkungen haben. Der wesentliche Teil der Ionen kann erst durch Anlegen eines negativen Potentials an das Substrat aus der Abschirmung herausgezogen (Extraktion) und im elektrischen Feld des Substrats beschleunigt werden. Somit können die Ionen erst einen Einfluss auf das Wachstum nehmen, wenn am Substrat ein entsprechendes Potential angelegt wird. Allerdings kann das elektrische Feld der Substratspannung nur abgeschwächt ins Innere der geerdeten ESV-Abschirmung eindringen. Daher wird nur ein Teil der generierten Ionen extrahiert, der zudem, wie man sehen wird, stark vom Substratpotential  $U_{sub}$  abhängt.

### 6.3.2 Die Ionenmesssonde

Um Aussagen über den Einfluss von beschleunigten Ge-Ionen auf das Wachstum von GeSn-Legierungen treffen zu können, wird eine Methode zur Untersuchung der Ionenenergie, der Ionenflussdichte und der Verteilung der Ionen über dem Wafer benötigt. Eifler et al haben am Institut für Halbleitertechnik der Universität Stuttgart eine spezielle Ionen- und Elektronenstromdichte entwickelt. Diese wurde in die MBE-Anlage auf einer beweglichen Halterung eingebaut (siehe Abbildung 6.12).

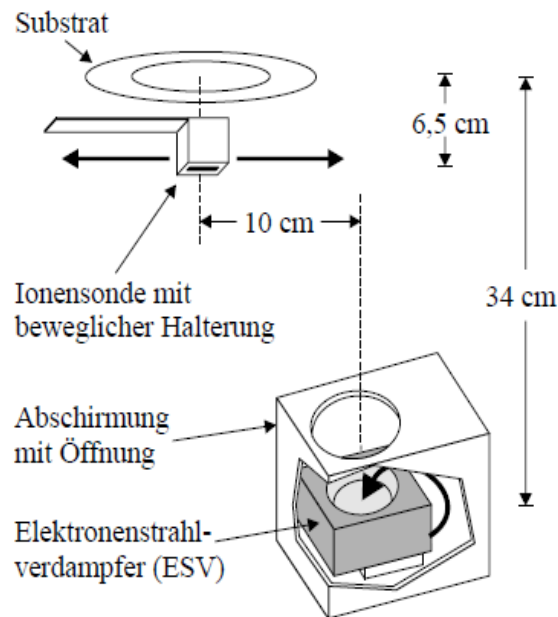


Abbildung 6.12: Messung des im ESV erzeugten Ionenstrahls mit einer speziellen Ionenmesssonde [96].

Um die Ionenverteilung über dem Substrat zu bestimmen, wurde die Ionenmesssonde auf eine bewegliche Halterung mit einer Lineardurchführung montiert mit deren Hilfe die Sonde auf einer Geraden unter dem Substrat bewegt werden kann. Konstruktionsbedingt kann die Ionenmesssonde nicht direkt über die Substratmitte positioniert werden. Abbildung 6.13 zeigt den möglichen Verfahrensweg der Ionenmesssonde über ein 100 mm Wafersubstrat.

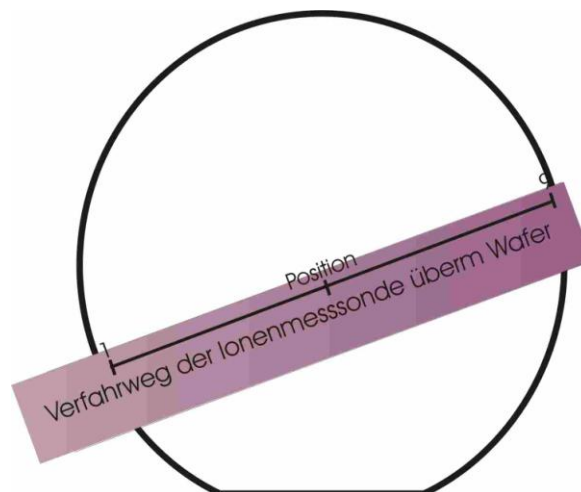


Abbildung 6.13: Prinzipiell Verfahrensweg der Ionenmesssonde über ein 100 mm Wafersubstrat.

Eine ausführliche Beschreibung der Ionenmesssonde und ihrer Arbeitsweise kann bei Eifler [96] entnommen werden. Im Folgenden wird nur auszugsweise eine kurze Beschreibung der Ionenmesssonde wiedergegeben, soweit es für das weitere Verständnis der Untersuchung des Ioneneinflusses auf das Wachstum von GeSn-Legierung notwendig ist. Die Ionensonde

besteht aus einem Tantalgehäuse mit einer Öffnung. Im Gehäuse sind zwei Elektrodenplatten so angebracht, dass sie vom Ge-Atomfluss nicht getroffen werden (siehe Abbildung 6.14). Diese beiden Platten besitzen das entgegengesetzte Potential  $\pm U_{pl}$  gegenüber dem Gehäuse, um Ionen und Elektronen, die durch die Öffnung ins Innere des Gehäuses gelangen, auf die jeweiligen Elektrodenplatten zu ziehen. An den Kontakten der Platten werden die Ströme  $I_i$  und  $I_e$  für Ionen und Elektronen gemessen. Wenn man davon ausgeht, dass jedes Ion, das die Öffnung durchquert, auf die negative Messelektrode trifft, kann mit Hilfe der Öffnungsfläche  $A_{Sonde} = 1 \text{ cm}^2$  aus dem gemessenen Ionenstrom  $I_i$  die Stromdichte  $j_{ion}$  am Ort der Sondenöffnung angegeben werden:

$$j_{ion} = \frac{I_i}{A}$$

6.10

Aus der Stromdichte  $j_{ion}$  kann wiederum die Ionenflussdichte  $F_{ion}$  berechnet werden:

$$F_{ion} = \frac{j_{ion}}{e}$$

6.11

Dementsprechend können auch Strom- und Flussdichte der Elektronen aus dem Strom  $I_e$  berechnet werden [96].

### 6.3.3 Die Ionenverteilung und der Einfluss der Beschleunigungsspannung

In einem ersten Versuch wurde zum besseren Verständnis des Einflusses der Ionen auf das Wachstum der GeSn-Schichten der Emissionstrom des Germanium-Elektronenstrahlverdampfers schrittweise von 30 bis 210 mA erhöht. Bei jedem Schritt wurden Ionen-, Elektronen- und Gesamtstrom bei Substratpotentialen zwischen 0 V und -1000 V gemessen. Die Ionenmesssonde befand sich bei diesem Versuch in der Mitte des Verfahrensweges über einem 100 mm Substrat (siehe Abbildung 6.14), die Beschleunigungsspannung für die Elektronen im Elektronenstrahlverdampfer betrug 8 kV. In Abbildung 6.14 ist der verwendete Messaufbau an der Ionenmesssonde zu sehen. Für den Versuch wurde das Substrat nicht geheizt, da die Kristallqualität keine Rolle spielt und der Wafer nur als Bedampfungsschutz für den Substratheizer eingesetzt wurde, sowie um dieselben Potentialverhältnisse am Substratheizer vorzufinden wie bei den späteren Wachstumsexperimenten. Das Plattenpotential betrug 300 V ( $\pm 150$  V). Die positiv geladenen Germaniumionen erfahren dabei eine Ablenkung auf die negativ geladene Platte der Ionenmesssonde. Über zwei  $1 \text{ M}\Omega$  Widerstände wird der dabei erzeugte Strom (Ionenstrom) zur Masse abgeleitet und kann so mit Hilfe eines Strommessgeräts gemessen werden. Ungeladene Germaniumatome aus dem Molekularstrahl erfahren von den beiden



Platten der Ionenmesssonde keine Ablenkung und dringen ungehindert durch die Ionenmesssonde auf das Substrat. Der mit der Sonde gemessene Elektronenstrom steigt annähernd linear mit dem Emissionsstrom des Elektronenstrahlverdampfers. Das zeigt, dass der Elektronenstrom aus Sekundär-, sowie reflektierten und rückgestreuten Elektronen eine direkte Folge des Emissionsstroms des Elektronenstrahlverdampfers ist. Erst bei hohen Emissionsströmen knicken die Kurven leicht ab.

Durch Anlegen eines negativen Substratpotentials werden Elektronen vom Substrat und Ionenmesssonde abgestoßen. Der gemessene Elektronenstrom sinkt dadurch mit steigendem negativem Potential, die lineare Abhängigkeit wird dadurch nicht gestört. Die größte Änderung findet zwischen 0 und -100 V statt, was vermuten lässt, dass ein großer Anteil der Elektronen eine Energie kleiner 100 eV besitzt (Sekundärelektronen).

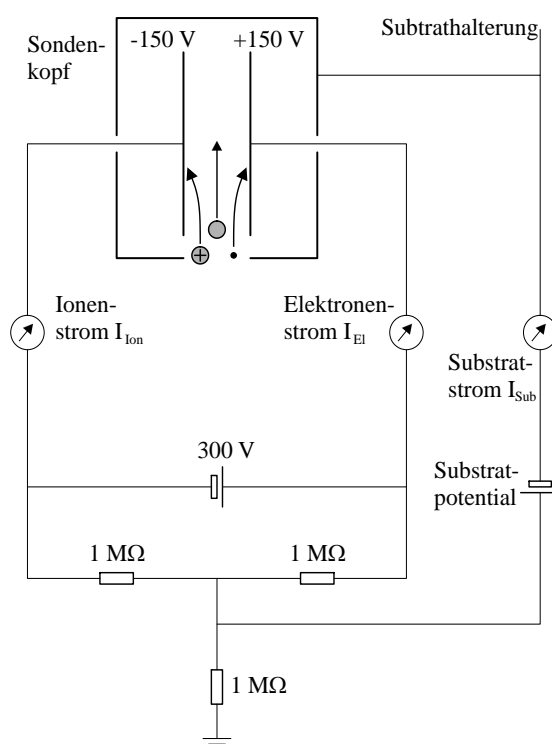


Abbildung 6.14: Kompletter Messaufbau bei der Messung des Ionenstroms und des Substratstroms sowie des Elektronenstroms.

Auch bei einem Substratpotential von -1000 V ist noch ein deutlicher Elektronenstrom vorhanden. Das zeigt, dass ein weiterer großer Anteil der Elektronen eine Energie größer 1000 eV hat (reflektierte und rückgestreute Elektronen). Dies verdeutlicht, dass die Ionenmesssonde nicht nur zur Ermittlung der lokalen Verteilung über dem Substrat benötigt wird, sondern auch zur Ermittlung der tatsächlich auftreffenden Ionen, da eine Interpretation des Ionenstroms über den gemessenen Substratstrom falsch wäre, da dieser sich aus dem Ionenstrom und dem Elektronenstrom (der auch bei großen E-Feldern nicht vernachlässigbar ist) zusammensetzt.

Abbildung 6.15 zeigt den Zusammenhang zwischen gemessenem Ionenstrom und verwendetem Emissionsstrom am Ge-Elektronenstrahlverdampfer bei einer

Substratspannung von 600 V in der Mitte des Verfahrensweges. Damit ist erstmals auch der Beweis für die Generierung von Ionen in einem Ge-Elektronenstrahlverdampfer erbracht, was bisher nur für die Verwendung von Silizium gelang. Der Ionenstrom auf dem Substrat steigt linear mit der Erhöhung des Emissionsstroms des Elektronenstrahlverdampfers an bis zu einem Emissionsstrom von 180 mA. Ein Emissionsstrom von 180 mA entspricht einer Wachstumsrate von 0,06 - 0,07 nm/s. Ab einem Emissionsstrom von größer 180 mA ist eine Abweichung vom linearen Zusammenhang von Ionenstrom und Emissionsstrom zu beobachten. Ursache für diese zu beobachtende Abweichung ist der sogenannte Marangonieeffekt [69]. Dieser Effekt tritt bei jedem Elektronenstrahlverdampfer auf und ist vor allem bei Germanium besonders stark ausgeprägt, da Germanium, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, beim Elektronenstrahlverdampfen vollständig aufschmilzt. Das Problem ist, dass das Verdampfergut nicht einheitlich erhitzt wird, sondern lediglich von oben, aber von unten und von der Seite gekühlt wird, dadurch kommt es zur Ausbildung eines Temperaturgradienten von der Mitte bis zum Rand der Schmelze. Damit verbunden ist ein Massentransport in der Schmelze, woraus turbulente Strömungen resultieren, die zu hohen Fluktuationen im Fluss des verdampften Materials führen. Diese Fluktuationen werden beim Verdampfen von Germanium mit zunehmender Germanium-Verdampfungsrate größer, wodurch der Germaniumfluss und somit auch der Ionenfluss immer instabiler werden. An der verwendeten Anlage hat sich herausgestellt, dass der höchste noch stabil zu regelnde Germaniumfluss 0,05 nm/s (entspricht einer Elektronenemission von ca. 170-175 mA) ist, bei dem nach Abbildung 6.15 auch der Ionenfluss im linearen Verhältnis zu der Elektronenemission steht.

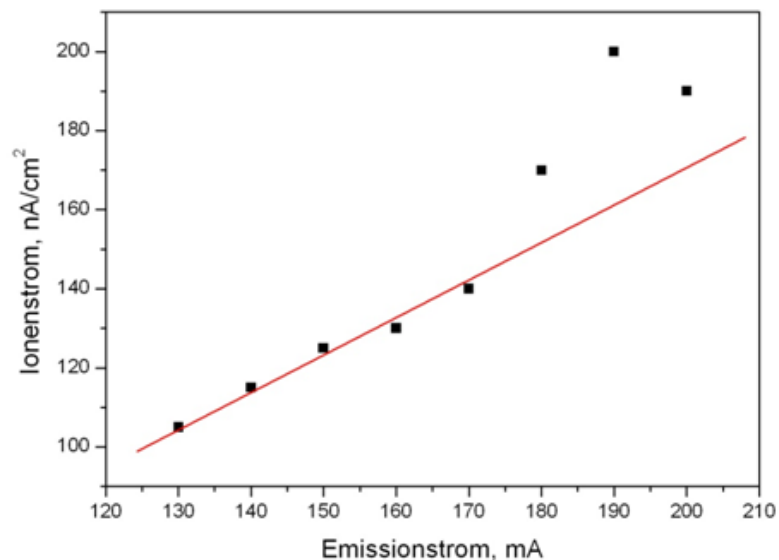


Abbildung 6.15: Zusammenhang Ionenmesstrom und Emissionsstrom vom Elektronenstrahlverdampfer für Germanium. Die Abweichung ab einem Emissionsstrom von 180 mA wird durch den Marangonieeffekt verursacht.

Abbildung 6.16 zeigt den Einfluss der Beschleunigungsspannung bezüglich des Ionenstroms für die Mitte des Verfahrensweges bei unterschiedlichen Emissionen des Elektronenstrahlverdampfers. Dabei ist zu erkennen, dass ab einer Spannung von 600 V der Ionenstrom in eine Sättigung übergeht und es durch höhere Substratspannung zu keiner weiteren Erhöhung des Ionenstroms kommt. Dies bedeutet für die weiteren ionen-assistierten Wachstumsexperimente, dass bereits bei einer Substratspannung von 600 V alle Germaniumionen abgesaugt werden können und durch höhere Substratspannung nicht mehr Ionen auf das Substrat gelangen können, sondern sich nur noch die Energie der auftreffenden Ionen erhöht aufgrund einer größeren Beschleunigungsspannung.

Um Germaniumionen gezielt für das Wachstum von GeSn-Schichten einsetzen zu können, benötigt man auch Informationen über die lokale Verteilung der Ionen auf einem Wafersubstrat sowie Informationen über Fokussierungseffekte durch die Substratspannung. In Abbildung 6.17 ist der gemessene Ionenstrom in Abhängigkeit der Position für verschiedene Beschleunigungsspannungen  $U_{\text{Sub}}$  dargestellt. Der Abbildung kann entnommen werden, dass sich die Ionen auf dem Verfahrensweg der Ionenmesssonde sehr gleichmäßig verteilen und es selbst bei 1kV Substratspannung zu keiner Fokussierung des Ionenstrahls kommt. Dies entspricht einer sehr homogenen Ionenverteilung über ein 100 mm Wafersubstrat, was die Interpretation der weiteren Wachstumsexperimente bezüglich des Ioneneinflusses erleichtert.

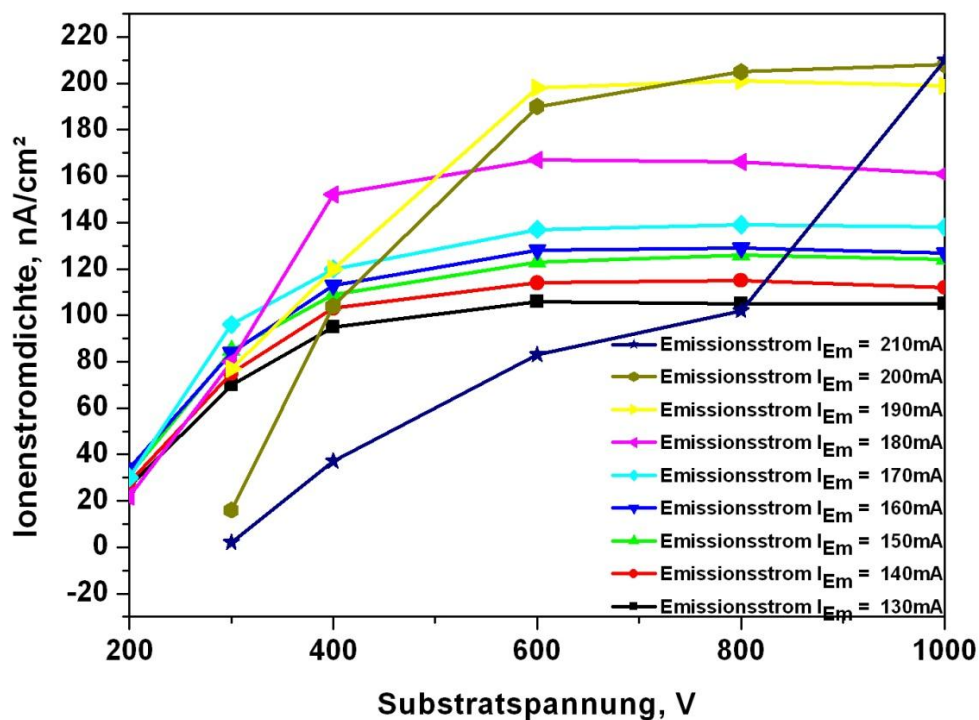


Abbildung 6.16: Ionenstrom in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung  $U_{\text{sub}}$  bei unterschiedlichen Emissionen der ESV. Bei einem hohen Emissionsstrom ( $> 200\text{ mA}$ ) kommt es zu Fluktuationen im Ge-Fluss, was zu einem instabilen Ionenfluss führt.

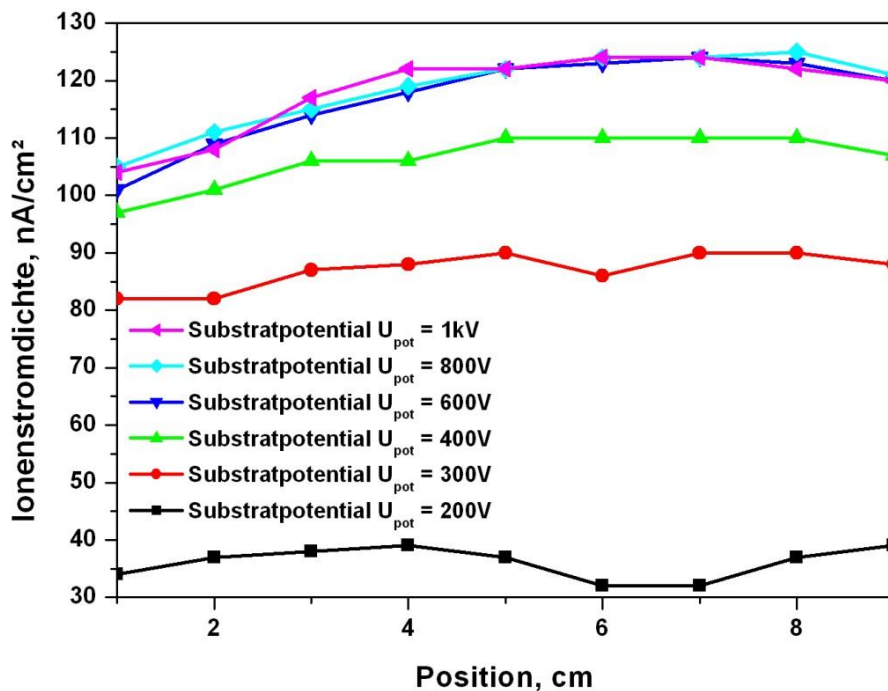


Abbildung 6.17: Ionenverteilung über ein 100 mm Wafersubstrat.

### 6.3.4 Einfluss der Ionen auf das Wachstum der GeSn-Schichten

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, dass bei der Verwendung von magnetisch fokussierten Elektronenstrahlverdampfern sowohl für Si- als auch für Ge-Ionen erzeugt werden können. Bei der Si-MBE werden die im Si-Elektronenstrahlverdampfer erzeugten Ionen zum Dotieren von Si-Schichten mit Sb eingesetzt (sogn. DSI = Doping by Secondary Ions). Sb neigt, wie Sn, sehr stark zu segregieren, dies macht bei der Herstellung von Si:Sb tiefe Wachstumstemperaturen erforderlich. Eine weitere Möglichkeit ist das Dotieren mittels DSI. Dabei können deutlich höhere Wachstumstemperaturen verwendet werden. Da, wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, in dem verwendeten Elektronenstrahlverdampfer für Germanium ebenfalls Ionen erzeugt werden, bestand die Vermutung, dass mittels Ionenbeschuss es zu einem Einbau des segregierten Sn kommt. So hätten deutlich höhere Wachstumstemperaturen verwendet werden können, was zu einer Anhebung der Schichtqualität der GeSn-Schichten führen würde. In ersten Experimenten wurden 300 nm dicke GeSn-Schichten auf virtuellen Germanium Substraten mit hoher Versetzungsdichte bei Wachstumstemperaturen von 210° und 300°C jeweils mit und ohne Ionenbeschuss hergestellt. Beim Ionenbeschuss wurden 600 V Substratspannung angelegt, da bei dieser Beschleunigungsspannung die meisten Ionen abgesaugt werden können. Die Proben wurden anschließend mittels SIMS-Messung und  $\mu$ -Ramanspektroskopie untersucht.

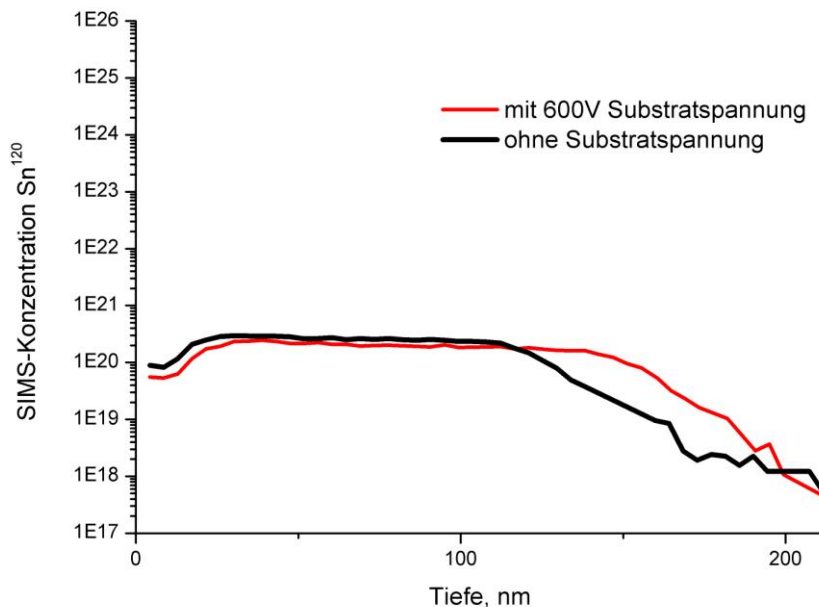


Abbildung 6.18: SIMS-Profilmessung der GeSn Proben bei 330°C Wachstumstemperatur mit und ohne Ionenbeschuss.

Dabei wurde für die Probe mit Ionenbeschuss und einer Wachstumstemperatur von 330°C eine Verschiebung des Ge-Ge-Signals auf 299,0 cm<sup>-1</sup> beobachtet, dies würde den  $\mu$ -Ramanergebnissen aus Kapitel 6.2 folgend einem Sn-Gehalt von 0,8 % bei vollständiger Relaxation entsprechen. Das Ge-Ge-Signal der Probe ohne DSI bei derselben Wachstumstemperatur hingegen liegt bei 300,5 cm<sup>-1</sup> (dies entspräche einem reinen Ge-Material ohne Sn-Einbau). Dies würde die Vermutung bestätigen, dass das ionenassistierte Wachstum von GeSn-Schichten zu einer Veränderung der Segregationslänge führt, ähnlich wie es bei Silizium und Antimon der Fall ist. Jedoch konnte mittels SIMS-Messungen bei beiden Proben ein Sn-Einbau nachgewiesen werden (siehe Abbildung 6.18). Der durch SIMS Messungen ermittelte Sn-Anteil liegt bei beiden Proben bei ungefähr  $\sim 0,8\%$  Sn. Dieser Gehalt entspräche dem Sn-Anteil der an der mit Ionenbeschuss gewachsenen GeSn-Schicht mittels  $\mu$ -Ramanspektroskopie ermittelt wurde, was wiederum bedeuten würde, dass diese GeSn-Schicht vollständig relaxiert ist. Da nach SIMS Messungen aber auch ein Sn-Einbau in die Probe ohne Ionenbeschuss stattgefunden hat, haben die Ionen offensichtlich keinen höheren Sn-Einbau erwirkt, aber eine Relaxierung der GeSn-Schicht. Zusätzlich zeigen die SIMS Messungen aus Abbildung 6.18, dass bei beiden Proben der Sn-Gehalt über die Schichtdicke der GeSn-Schicht sehr homogen erfolgt, selbst bei den für GeSn sehr hohen Wachstumstemperaturen von  $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ . Bei einer Wachstumstemperatur von 300°C erreicht man bei ausreichendem Zinn Angebot einen maximalen Sn-Einbau, der der absoluten Löslichkeitsgrenze von 1 % entspricht. Dies zeigt erneut, dass für einen Zinneinbau von  $>1\%$  das Wachstum außerhalb der Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt werden

muss. Die Notwendigkeit nach tiefen Wachstumstemperaturen wird somit wesentlich durch die maximale Löslichkeitsgrenze definiert. Anschließende Temperexperimente zeigen, dass die Proben ohne Ionenbeschuss und hoher Wachstumstemperatur noch kompressiv verspannt sind, während die GeSn-Schichten mit Ionenbeschuss vollständig relaxiert sind. Nach Temperung bei 600°C, waren die Ge-Ge-Signalpositionen aus der  $\mu$ -Ramanspektroskopie bei den Proben mit und ohne DSI gleich. Somit haben die Ionen den positiven Einfluss, dass die Relaxierung initialisiert werden kann, was für die Herstellung von verspannungslosen GeSn-Schichten sehr wichtig ist, ohne einen Tempersschritt, der immer die Gefahr von Sn-Ausscheidung birgt. Dies wird auch durch XRD-Messungen an diesen Proben bestätigt. In Abbildung 6.19 ist die XRD-Messung (004) an drei Proben zu sehen, die alle mit demselben Sn-Fluss (gleiches Zinn-Angebot) aber bei unterschiedlichen Temperaturen beziehungsweise mit und ohne Ionenbeschuss hergestellt wurden. Die lila Striche zeigen die Signalpositionen eines Ge-Substrats für die zwei verwendeten Röntgenwellenlängen an. Die grüne Kurve dient als Referenz für die unter Ionenassistentz gewachsenen GeSn-Legierungen und wurde bei einer Wachstumstemperatur von  $T_{\text{Sub}} = 85^\circ\text{C}$  gewachsen. Diese Probe ist vollständig relaxiert und hat einen Zinn-Gehalt von 1,38 %. Es ist zu erkennen, dass die Probe ohne Ionenbeschuss in z-Richtung eine deutlich größere Gitterkonstante aufweist als die Referenzprobe und die Probe mit Ionenbeschuss. Dies zeigt, dass die Probe ohne Ionenbeschuss eine kompressive Verspannung aufweist. Hingegen kann an der Probe mit Ionenbeschuss eine Gitterkonstante von  $a_{\text{GeSn}} = 0,5664 \text{ nm}$  bestimmt werden.

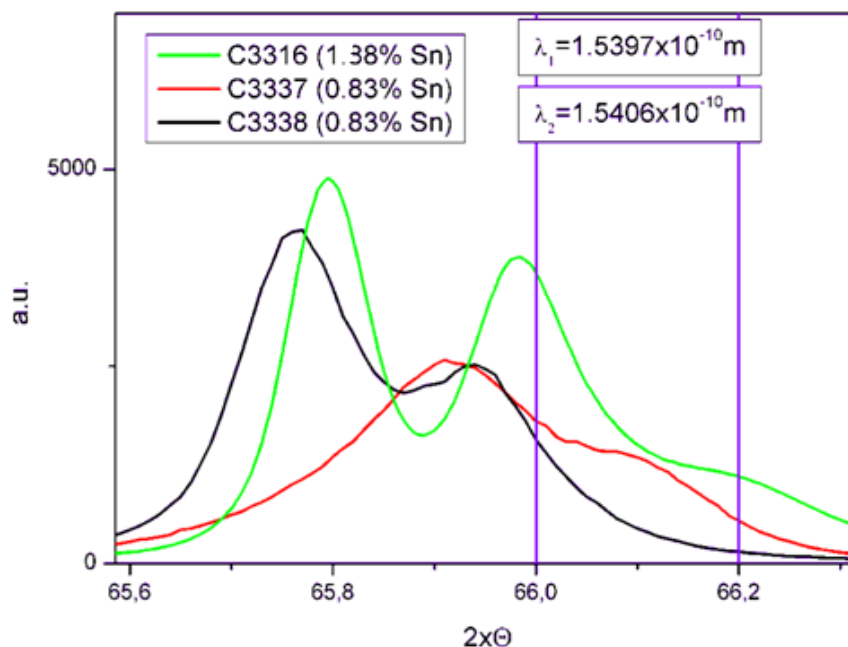


Abbildung 6.19: XRD Messungen an GeSn-Proben, die mit (rote Kurve) und ohne (schwarze Kurve) Ionenbeschuss bei einer Wachstumstemperatur von  $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, sowie eine GeSn-Vergleichsschicht (grüne Kurve) bei tiefen Wachstumstemperatur  $T_{\text{Sub}} = 85^\circ\text{C}$  ohne Ionenbeschuss gewachsen.

Dies entspricht nach den Daten von Chizmeshya [95] einem Zinn-Gehalt von 0,8 %, dies wiederum bestätigt die  $\mu$ -Ramanmessung. Die XRD-Messung offenbart noch ein weiteres Detail des ionenassistierten Wachstums. So kommt es durch den Ionenbeschuss zu einer Signalverbreiterung, was dafür spricht, dass durch den Ionenbeschuss Defekte innerhalb der Schicht erzeugt worden sind. Dahingegen ist die Signalbreite der anderen beiden Proben relativ gleich. Es muss also beim ionenassistierten Wachstum mit höchster Vorsicht vorgegangen werden, damit der Kristall nicht durch die hohe Energie der Ionen beschädigt wird. Eine genaue Analyse der SIMS-Messungen zeigt auch, dass zwar bei den Proben mit und ohne Ionenbeschuss dieselbe Volumenkonzentration von Zinn in Germanium erreicht wird, jedoch die aufgebauten Oberflächenkonzentrationen um den Faktor zwei verschieden sind. Beträgt die Segregationsweite bei den Proben ohne Ionenbeschuss bei einer Wachstumstemperatur von  $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$  bereits  $\sim 90$  nm, so kann diese durch den Ionenbeschuss auf  $\sim 52$  nm verringert werden, was in etwa der Segregationsweite bei einer Wachstumstemperatur von  $T_{\text{Sub}} = 85^\circ\text{C}$  entspricht. Somit lässt sich sagen, dass sich ähnlich wie bei Antimon, die Segregationsweite durch den Einsatz von Ionenbeschuss verringern lässt. Leider führt dies nicht wie bei Antimon zu einem höherem Einbau, man erkennt jedoch, dass die Phasenseparationseigenschaften von Zinn auf die Oberfläche tatsächlich eine untergeordnete Rolle spielt, da eine Segregationsweite von 90 nm, wie sie bei der Probe ohne Ionenbeschuss bei einer Wachstumstemperatur von  $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$  auftritt, immer noch eine relativ kleine und gut kontrollierbare Segregationsweite ist.

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass das ionenassistierte Wachstum von GeSn-Legierung nicht zur Erhöhung des Zinneinbaus beiträgt, jedoch dazu führt, dass der Relaxierungsprozess in pseudomorphen Schichten initialisiert wird. Bei den Experimenten wurde zusätzlich ein weiterer Effekt festgestellt, der den Einsatz des ionenassistierten Wachstums sehr interessant macht.

So wurde beobachtet, dass die Ionen neben der Initialisierung der Relaxierung einen weiteren positiven Einfluss auf die Wachstumsmoden haben. In Abbildung 6.20 ist die Oberfläche von zwei GeSn-Schichten dargestellt bei  $300^\circ\text{C}$  Wachstumstemperatur abgeschieden einmal mit und einmal ohne Ionenbeschuss. Aufgrund der hohen Wachstumstemperatur kommt es zum 3-dimensionalen Wachstum von Zinn. Die resultierenden Zinn-Inseln sind so groß, dass sie bereits im optischen Mikroskop sichtbar sind (siehe Abbildung 6.20). Hingegen weisen die Proben mit Ionenbeschuss eine sehr glatte Oberfläche auf ( $\text{rms} = 2$  nm). Der Ionenbeschuss verhindert somit das Ausbilden von Inseln und führt so zu einer defektfreien Oberfläche. Dieser Punkt ist besonders entscheidend für alle nachfolgenden Schichten.

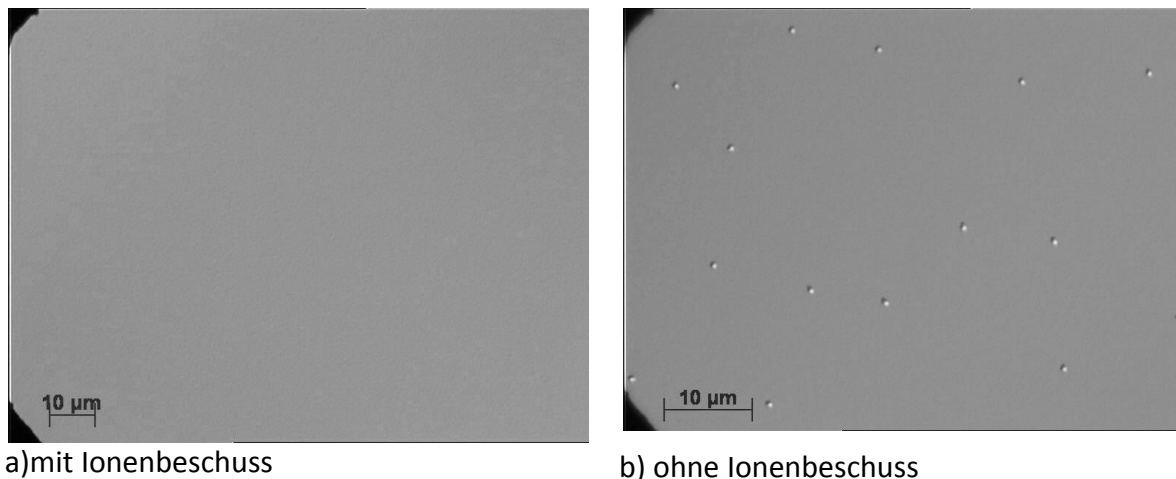


Abbildung 6.20: GeSn-Schicht bei 330°C Wachstumstemperatur mit und ohne Ionenbeschuss. In Bild b) sind große Sn-Inseln zu sehen, dahingegen ist die Oberfläche von Bild a) glatt.

Die veränderte Oberflächenmorphologie und die Initialisierung der Relaxierung machen das Instrument des ionenassistierten Wachstums besonders für die Herstellung von dünnen zugverspannten Ge-Schichten interessant, wie sie in den Feldeffekttechnologien Verwendung finden, da diese zum einen ein virtuelles GeSn-Substrat benötigen, das vollständig relaxiert ist und zudem muss die Oberfläche auf die die aktive Ge-Kanalschicht kommt möglichst glatt und defektfrei sein. Dies alles gewährleistet das ionenassistierte Wachstum. Der Vorteil dabei ist, dass die mit Ionenbeschuss hergestellte Schicht lediglich als Trägermaterial für die nachfolgenden Schichten dient, aber selber keine elektronische Funktion einnimmt. Das folgende Kapitel wird jedoch zeigen, dass die ionenassistierte Wachstumsmethode nicht geeignet ist für die Herstellung von elektrisch aktiven Halbleiterschichten aufgrund der dabei auftretenden hohen Punktdefektdichte. Das ionenassistierte Wachstum kann aber sehr gut für passive GeSn-Schichten genutzt werden, wie z.B. virtuelle GeSn-Substrate, die in späteren Bauelementen im Idealfall keinen Strombeitrag liefern.



## 7 Herstellung und Charakterisierung von GeSn-Photodetektoren

Die Herstellung der GeSn-p-i-n-Dioden erfolgte mit einer Gesamtwachstumsrate von 0,05 nm/s und ist damit vergleichbar mit der Wachstumsrate der voran untersuchten GeSn-Schichten. Als Substrat wurde ein p-Si-Substrat (10-20  $\Omega\text{cm}$ ) gewählt. In Abbildung 7.1 ist der schematische Schichtaufbau der hergestellten Diode zu sehen.

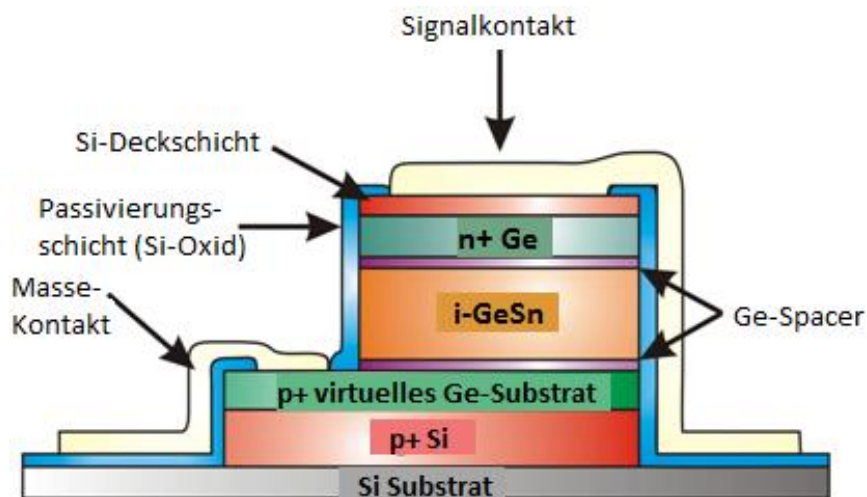


Abbildung 7.1: Schematischer Schichtaufbau der Doppelmesa GeSn-p-i-n-Diode.

Die vergrabene Kontaktschicht (Massekontakt) setzt sich aus einer 400 nm dicken Si:B ( $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ) und einem Bor dotierten Ge-VS mit einer Dicke von 100 nm zusammen. Das Ge-VS besteht aus zwei Abschnitten. Zunächst werden 50 nm Ge:B bei einer Wachstumstemperatur von 330°C direkt auf die Si:B Schicht abgeschieden. Die kritische Schichtdicke beträgt bei dieser Wachstumstemperatur nur wenige nm, daher ist diese Schicht nahezu vollständig relaxiert. Zur Reduzierung der Durchstoßversetzungsdichte erfolgt daher, wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, nach den 50 nm Ge:B ein Tempersschritt bei 850°C, wodurch die Versetzungsdichte auf eine  $\text{EPD} \sim 1 \times 10^8/\text{cm}^2$  verringert werden kann. Zur Glättung der Oberflächen werden anschließend wieder bei 330°C weitere 50 nm Ge:B abgeschieden, die die Oberflächenrauigkeit auf einen rms-Wert von 5-7 nm einglättet. Das gesamte Ge-VS ist  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  p-dotiert. Vor dem Wachstum der GeSn-Schicht wird ein 13 nm dicker Ge-Spacer eingeführt. Zum einen soll diese Abstandsschicht den Heteroübergang zwischen Ge und GeSn vom elektrischen p-i-Übergang zu trennen. Damit wird verhindert, dass segregiertes Bor in die folgende GeSn-Schicht miteingebaut wird, da alles segregierte Bor in den 13 nm abgebaut wird. Damit kommt es zu keiner Vermischung von Bor und GeSn, und zur Verhinderung von sogenannten „Surfactant“-Effekten (Beeinflussung des Heterowachstums durch ein weiteres Element). Zum anderen dient die Abstandsschicht als weitere Pufferschicht, da die Silizium-Germanium-Bor-Epitaxie und die Germanium-Zinn-Epitaxie in zwei unterschiedlichen MBE-Anlagen durchgeführt werden

muss (siehe Kapitel 3.7). Nach dem Wachstum der Masse-Kontaktschicht erfolgt ein Wachstumsstopp, in dem die Schicht in die MBE-Anlage transferiert wird in der das GeSn-Wachstum stattfindet. Der Transfer zwischen den Anlagen findet unter Atmosphärenbedingungen statt, daher wird die Schicht vor dem Einschleusen mittels einer 2 % HF-Reinigung (siehe Kapitel 4.1.2) von der bei Atmosphäre gebildeten Oxidschicht befreit. Die wasserstoffpassivierte Schicht erfährt in der GeSn-MBE einen  $T_{\text{Sub}} = 750^\circ\text{C}$  Temperaturschritt. Durch diesen Temperaturschritt wird die wasserstoffpassivierte Oberfläche für die Epitaxie freigelegt. Die 13 nm dicke Germanium-Abstandsschicht übernimmt zusätzlich die Aufgabe, dass an dieser Grenzfläche, die durch den Transfer zwischen den beiden Anlagen entstanden ist, nicht direkt die aktive GeSn-Schicht beginnt. Die GeSn-Schicht wird mit unterschiedlichen Wachstumsstrategien hergestellt, um die GeSn-Diode mit den besten optoelektrischen Eigenschaften zu finden. Dafür wird zum einen die GeSn-Schicht mit einem Tieftemperaturschritt bei  $T_{\text{Sub}} = 85^\circ\text{C}$  abgeschieden, zum anderen wird das Verfahren des ionenassistierten Wachstums eingesetzt bei der es, wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, zur Relaxierung der GeSn kommt. Die Dioden werden mit Ge-p-i-n-Dioden verglichen, die dieselben Schichtstrukturen (Schichtdicken) wie die GeSn-Dioden aufweisen. Dabei wird eine 49 GHz Ge-p-i-n-Diode herangezogen [98], das gesamte Schichtdesign ist somit eher auf eine Hochfrequenzdiode ausgelegt, als auf eine mit hohem optischen Wirkungsgrad, was bereits an der sehr dünnen intrinsischen Zone von 300 nm zu erkennen ist. Nach dem Wachstum der GeSn-Schicht wird ein weiterer Ge-Spacer eingeführt. Diese Abstandsschicht dient zum Abbau eines großen Anteils des segregierten Sn, bevor das Wachstum des Ge:Sb Topkontakts erfolgt, um ebenfalls eventuelle sogenannte „Surfactant“-Effekte zu vermeiden. Der Topkontakt wird mit einer Sb-Vorbelegung gestartet, um einen abrupten Dotierübergang zu realisieren. Das Wachstum der Ge:Sb Schicht erfolgt bei  $160^\circ\text{C}$ , was zu einer verbesserten Schichtqualität führt, verglichen mit dem  $85^\circ\text{C}$  Wachstumsschritt. Zum Schluss wird aus technologischen Gründen (u.a. für einen verbesserten Trockenätzprozess) der gesamte Schichtstapel mit einer 25 nm dicken Si-Deckschicht abgedeckt. Die Sb-Konzentration des Topkontakts beträgt  $1 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$ .

Für die GeSn-Diode wird eine Doppel-Mesa-Struktur verwendet (siehe Abbildung: 7.1). Die Mesastruktur wird in einem induktiv gekoppelten Plasmaätzter trocken geätzt. Der Ätzprozess ist der gleiche, der auch bei der Herstellung der Hochfrequenz-Germanium-Photodioden [98] verwendet wird. Für GeSn-Dioden mit Zinngehalten von  $> 3\%$  wird man die Ätzparameter für eine glatte und defektfreie Ätzoberfläche anpassen müssen. Der erste Mesa-Prozess definiert das Abmaß der Diode, die zweite Mesastruktur isoliert die Dioden untereinander. Die Mesas werden durch eine 300 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht passiviert. Die Siliziumoxidschicht wird mit einem speziellen Niedertemperaturverfahren mittels Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) abgeschieden, die Tetra-Ethoxy-Silan (TEOS) und Sauerstoff als Precursor verwendet. Bei diesem Verfahren werden keine Temperaturen  $> 400^\circ\text{C}$  erreicht. In Kapitel 6 wurde gezeigt, dass bei diesen Temperaturen die GeSn-Schicht teilrelaxiert ist, und sich keine Zinnausscheidungen bilden, was für die Qualität der Diode sehr entscheidend ist. Um die ganzen optischen Eigenschaften von GeSn ausnutzen zu können, ist eine relaxierte Germanium-Zinn-Schicht anzustreben. Dies ist momentan noch

das generelle Problem bei der GeSn-Epitaxie. In Kapitel 6.3 wird daher die Methode des ionenassistierten Wachstums von Germanium-Zinn vorgestellt, die zu relaxierten Germanium-Zinn-Schichten führt. Das gesamte Design des Photodetektors ist auf eine vertikale Lichteinkopplung ausgelegt. Das Kontaktfenster für den vertikalen Lichteinfall wird dabei mit einem  $\text{CF}_4$  Ätzprozess mittels reaktiven Ionenätzens (RIE) realisiert.

Beim vertikalen Lichteinfall muss das Licht von oben in den Detektor eingekoppelt werden. Somit muss das Licht zunächst auch durch den Topkontakt, ehe es in der intrinsischen Zone Ladungsträgerpaare erzeugen kann, die dann im elektrischen Feld des p-i-n-Übergangs getrennt und als Strom detektiert werden können. Da der Topkontakt hauptsächlich (200 nm) aus Germanium besteht, wird ein Teil des Lichts bereits im Topkontakt absorbiert, was zu einer effektiven Verringerung der Effizienz der Detektoren führt. Da aber auch die Vergleichsdioden dieselbe Topkontaktausführung besitzen, kann eine gute Beurteilung der GeSn-Dioden erfolgen. Bei der Entwicklung der Ge-p-i-n-Photodetektoren wurde der Topkontakt, zur Effizienzsteigerung der Dioden, durch eine Siliziumschicht ersetzt. Da Silizium für die zu untersuchenden Wellenlängen durchsichtig ist, findet keine Absorption des Lichts mehr im Topkontakt statt, und das gesamte eingestrahelte Licht steht der intrinsischen Schicht zur Verfügung. In dieser Arbeit wurde jedoch auf diese Art der Topkontaktgestaltung verzichtet. Der Grund dafür ist das segregierte Zinn (siehe auch Kapitel 6). Für diese Art des Topkontakts muss sichergestellt sein, dass sich beim Wachstumsstart des Topkontaktes kein Zinn mehr auf der Oberfläche befindet, da das Wachstum der Silizium-Antimon-Schicht bei Temperaturen von  $> 400^\circ\text{C}$  stattfinden muss, um amorphes Wachstum der Siliziumschicht zu vermeiden. Diese Wachstumstemperatur ist sehr viel höher als die Schmelztemperatur von Zinn, dies und die Anwesenheit von Antimon während dem Siliziumwachstums kann zu einer kristallografischen Zerstörung der Topkontaktschicht führen.

In zukünftige Anwendungen werden die GeSn-Detektoren eher mit lateraler Lichteinkopplung als Wellenleiterdetektoren eingesetzt. Die Herstellung von Germanium-p-i-n-Dioden mit lateraler Lichteinkopplung befindet sich zurzeit aber immer noch im Entwicklungsstadium. Daher wurde, um die Effektivität des Zinneinbaus zu zeigen, auf die einfachere Variante des Topkontakts zurückgegriffen und eine Effizienzverringern in Kauf genommen.

Für die Herstellung der in dieser Arbeit berichteten Ge- und GeSn-Dioden wurde ein Maskensatz verwendet, der während eines DFG-Förderprojektes („Breitbandiger, hocheffizienter Fotodetektor basierend auf dem SiGe-Materialsystem“) vom Institut für Halbleitertechnik und dem Institut für Elektrische und Optische Nachrichtentechnik (INT) der Universität Stuttgart entwickelt wurde. Abbildung 7.2 zeigt das Maskenfeld mit den in dieser Arbeit charakterisierten Dioden.

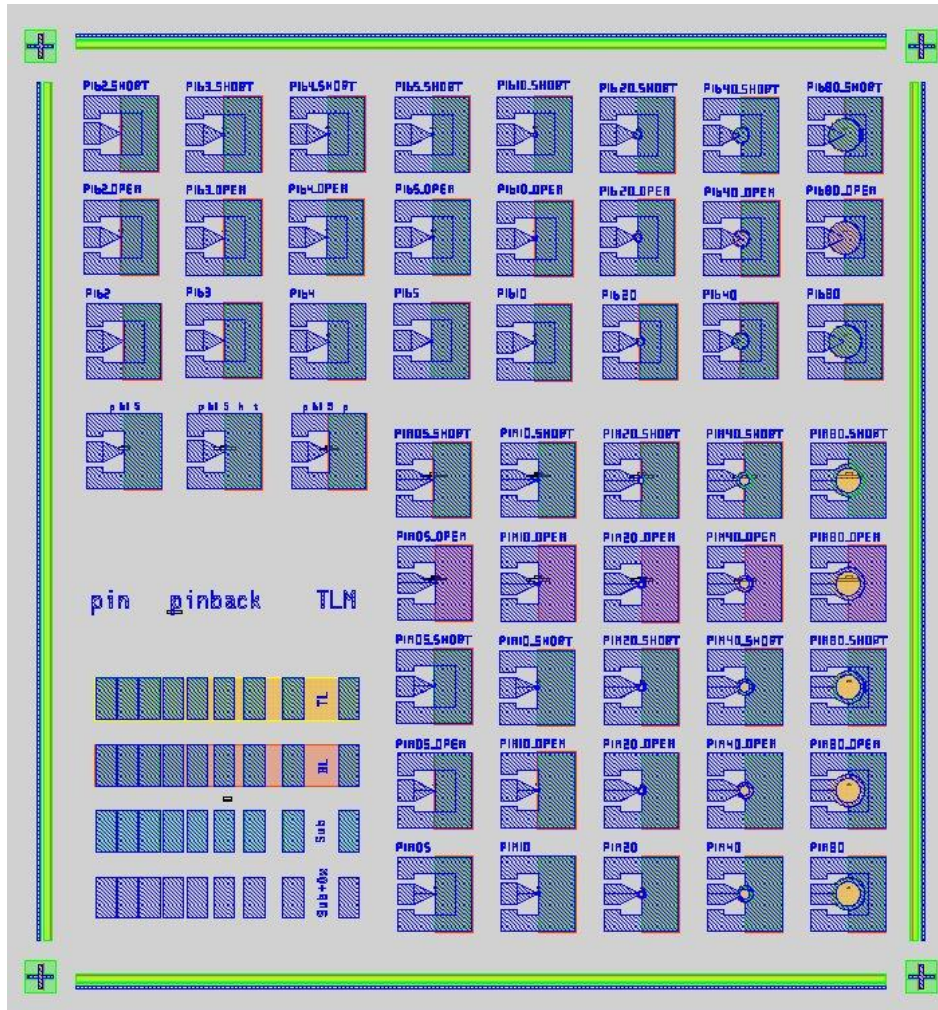


Abbildung 7.2: Typisches Maskenfeld der verwendeten Maske mit verschiedenen ausgeführten Diodenstrukturen.

Auf diesem Maskensatz sind unter anderen zwei verschiedenen Arten von Dioden mit unterschiedlichen Durchmessern enthalten. Es wird zwischen sogenannten p-i-n-Dioden und p-i-n-back-Dioden unterschieden. Abbildung 7.3 und Abbildung 7.4 zeigen jeweils den Aufbau der zwei Diodenarten und die verwendeten Durchmesser. Der Unterschied zwischen p-i-n und p-i-n-back ist, dass bei der p-i-n-back Version der Topmetallkontakt als geschlossenen Fläche ausgeführt ist, somit eignet sich diese Variante aufgrund der größeren Anschlussstruktur zwar sehr gut für elektrische Messungen, jedoch nicht so gut für optische Messungen, da das Licht vertikal eingekoppelt werden muss. Aus diesem Grund ist der Topmetallkontakt bei den p-i-n-Dioden als Ring ausgeführt, damit eine Lichteinkopplung erfolgen kann.

## 7. Herstellung und Charakterisierung von GeSn-Photodetektoren

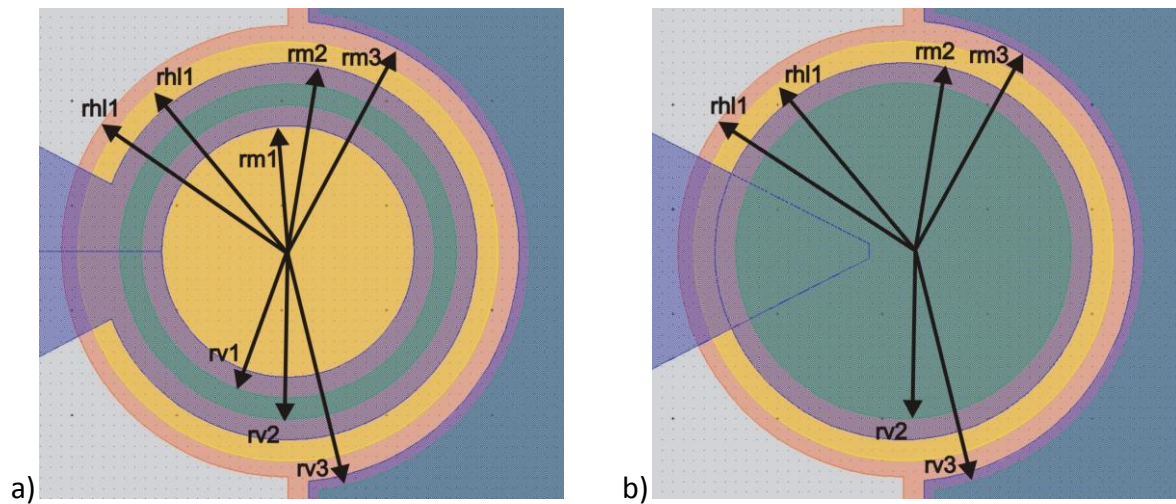


Abbildung 7.3: a) Typische p-i-n-Struktur mit optischem Fenster. Tabelle 7.1 gibt die Abmaße in  $\mu\text{m}$  wieder. b) Typische p-i-n-back Struktur ohne optisches Fenster für bessere DC-Messungen. Tabelle 7.2 gibt die Abmaße in  $\mu\text{m}$  wieder.

Tabelle 7.1: Abmaße der pin-Strukturen mit optischem Fenster.

	<b>pin05</b>	<b>pin10</b>	<b>pin20</b>	<b>pin40</b>	<b>pin80</b>
<b>rm1</b>	1	6	12	24	59
<b>rm2</b>	4	9	18	38	78
<b>rm3</b>	7	12	22	42	82
<b>rv1</b>	2	7	14	26	61
<b>rv2</b>	3	8	16	36	76
<b>rv3</b>	8	13	23	43	83
<b>rh11</b>	5	10	20	40	80
<b>rh12</b>	7	12	22	42	82

Tabelle 7.2: Abmaße der pin-Strukturen ohne optisches Fenster für bessere DC-Messungen.

	<b>pib1,5</b>	<b>pib02</b>	<b>pib03</b>	<b>pib04</b>	<b>pib05</b>	<b>pib10</b>	<b>pib20</b>	<b>pib40</b>	<b>pib80</b>
<b>rm2</b>	1.2	1	1	2	3	6	16	36	76
<b>rm3</b>	2.5	3	5	6	7	12	22	42	82
<b>rv2</b>	1	1.4	2	3	4	8	18	38	78
<b>rv3</b>	3	4	6	7	8	13	23	43	83
<b>rh11</b>	1.5	2	3	4	5	10	20	40	80
<b>rh12</b>	2	3	4.5	4.5	6.5	11.5	21.5	41.5	81.5

### 7.1 GeSn-Dioden mit einem MBE-Tieftemperaturverfahren hergestellt

#### 7.1.1 Elektrische Messergebnisse von Germanium-Zinn-Dioden hergestellt mit einem Tieftemperaturschritt

Zunächst wurden Dioden untersucht, bei denen die intrinsische GeSn-Schicht mit einem Tieftemperaturschritt von  $T_{\text{sub}} = 85^\circ\text{C}$  hergestellt wurden. Der Zinn-Gehalt der untersuchten Dioden betrug 1,3 % und 2,7 %. Abbildungen 7.4 und 7.5 zeigen jeweils die IU-Kennlinien der verwendeten Diodenvarianten (p-i-n-Dioden und p-i-n-back-Dioden) für die  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Dioden mit  $x = 1,3\%$ . Der Vorteil der p-i-n-back-Dioden ist, dass auch kleine Diodenradien bis  $1,5\ \mu\text{m}$  realisiert werden können, hingegen sind die p-i-n-Dioden aufgrund des optischen Fensters auf einen minimalen Diodenradius von  $5\ \mu\text{m}$  begrenzt. Die beiden Abbildungen zeigen den Betrag des Stroms in logarithmischer Darstellung über einen Spannungsbereich von  $-3\ \text{V}$  bis  $1\ \text{V}$ . Alle Dioden zeigen eine charakteristische IU-Diodenkennlinie. Diese sind besonders gut bei den Dioden mit kleinem Mesadurchmesser ausgeprägt. Dies liegt an den deutlich geringeren Strömen, die durch die kleineren Dioden fließen können. Dadurch werden auch die Defektströme der Dioden verringert. Die hohen Ströme im Sperrbereich lassen auf eine hohe Anzahl an Defekten innerhalb der Dioden schließen und damit auf eine reduzierte Diodenqualität. Es ergibt sich ein Serienwiderstand von ca.  $R_s = 4,13\ \Omega$ , und der wird im Wesentlichen durch das Design der Dioden und dem Strukturierungsprozess bestimmt. Entscheidend für die weitere Analyse der Dioden ist die Information, ob die Defekte, die für den hohen Sperrstrom verantwortlich sind, durch das epitaktische Material und damit von der GeSn-Schicht verursacht wird, oder ob es eine Ursache von Oberflächendefekten ist, die bei der Herstellung der Dioden auftreten könnten (vor allem Verunreinigungen an der Grenzfläche Halbleiter-Passivierungsschicht oder durch beim Trockenätzprozess entstandene Defekte). Um eine Aussage treffen zu können, ob der Defektstrom im wesentlichen über die Außenflächen und damit den Umfang der Diode, oder durch die gesamte Fläche fließt, werden die Diodenströme im Verhältnis zur Fläche der Diode dargestellt. Abbildung 7.6 zeigt die volumenbezogene UI-Kennlinien der Dioden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Diodenkennlinien, werden sie auf ihre Fläche bezogen, zusammenfallen. Der hohe Defektstrom der Dioden steht somit im Zusammenhang mit der vom Strom durchflossenen Fläche und muss somit von Defekten verursacht sein, die sich im Volumen der Dioden befindet. Dies können nur Defekte sein, die bei der Epitaxie der Diode aufgetreten sind und nicht bei der Strukturierung des Bauelements.

## 7. Herstellung und Charakterisierung von GeSn-Photodetektoren

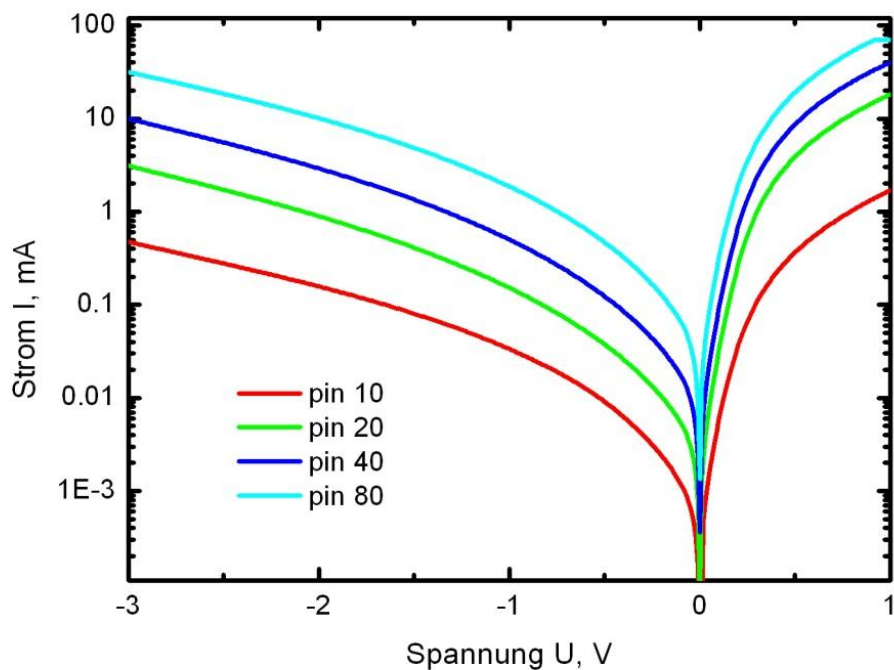


Abbildung 7.4: IU-Kennlinie der p-i-n-Dioden (Sn-Gehalt = 1,3 %) im Maskenfeld B2. Aufgetragen ist der Betrag des gemessenen Stroms in logarithmischer Darstellung über die angelegte Spannung im Bereich von -3V bis +1V.

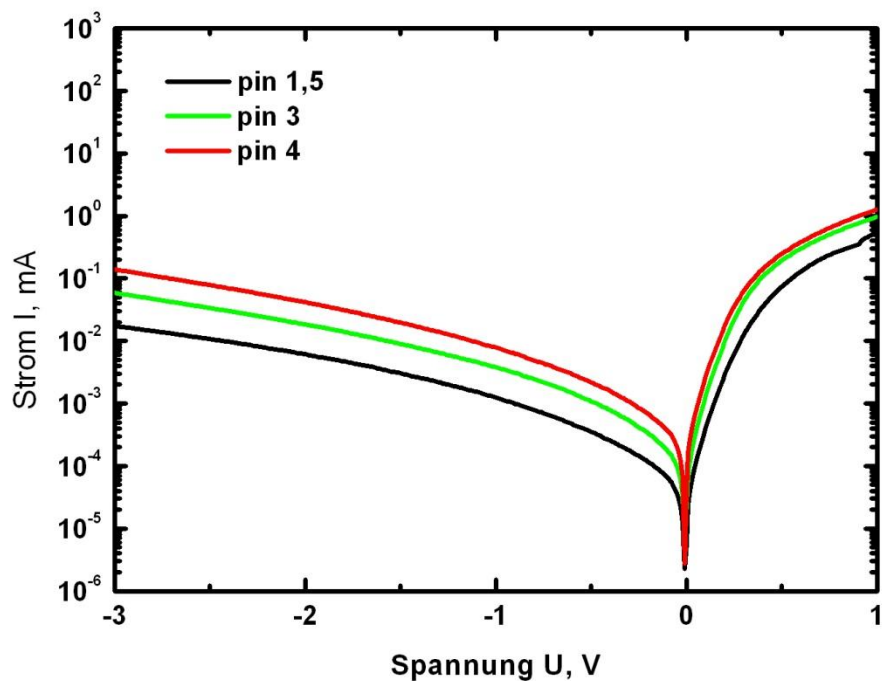
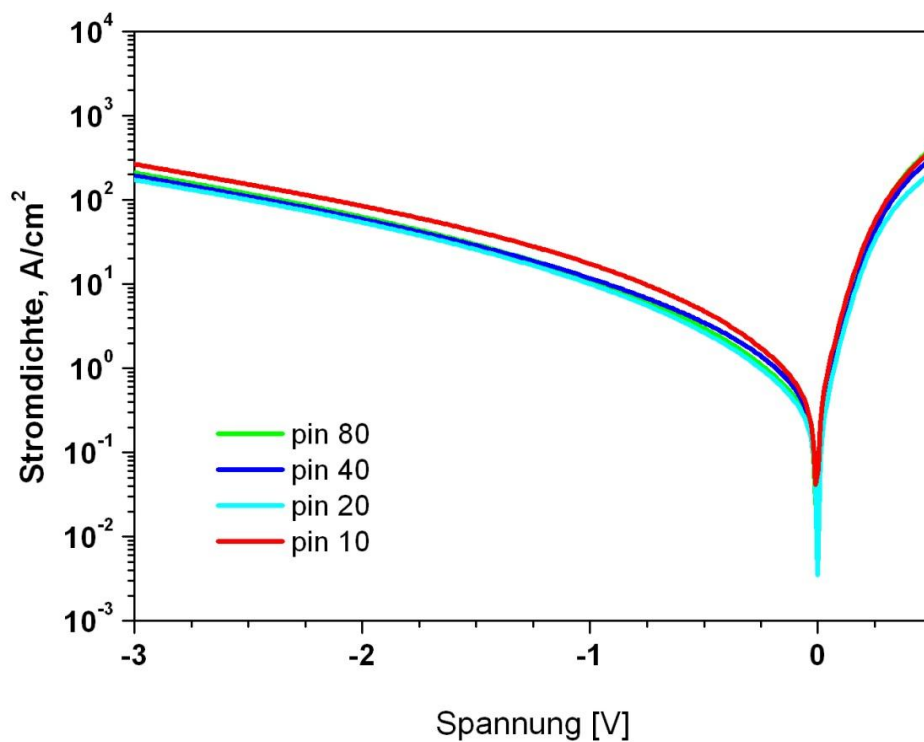


Abbildung 7.5: IU-Kennlinie der p-i-n-back-Dioden (Sn-Gehalt = 1,3 %) im Maskenfeld B2. Der Betrag des gemessenen Stroms (in logarithmischer Darstellung) ist aufgetragen über die angelegte Spannung im Bereich von -3V bis +1V.

Da die Epitaxie des GeSn aufgrund der hohen Phasenseparationseigenschaften von Zinn bei sehr tiefen Wachstumstemperaturen stattfinden muss, werden sehr wahrscheinlich die Volumendefekte der Dioden bei diesem Wachstumsschritt erzeugt. Ein Beweis für diese Vermutung ist der Vergleich der Kennlinien von Dioden mit und ohne Zinneinbau. Die intrinsische Zone der Germanium p-i-n-Dioden beziehungsweise der p-i-n-back-Dioden ohne Zinn wurde bei einer Wachstumstemperatur von  $T_{\text{Sub}} = 330 \text{ °C}$  gewachsen. Bei dieser Temperatur findet eine defektfreie Germaniummolekularstrahlepitaxie statt. Abbildung 7.7 zeigt die UI-Kennlinie einer zinnfreien Germanium-Diode in der p-i-n-back Variante mit einem Mesaradius von  $40 \text{ }\mu\text{m}$  im Vergleich zu p-i-n-back-Dioden derselben Größe mit Zinn. Der Sperrstrom der zinnfreien Diode ist um den Faktor 100 kleiner als der Sperrstrom der zinnhaltigen Variante. So beträgt der Dunkelstrom der  $40 \text{ }\mu\text{m}$  großen Diode mit 1,3 % Zinn  $0,5 \text{ mA}$  bei einer Rückwärtsspannung von  $-1 \text{ V}$ , dies entspricht einer Stromdichte von  $10 \text{ A/cm}^2$ , im Vergleich dazu beträgt bei  $-1 \text{ V}$  Rückwärtsspannung die Stromdichte bei der zinnfreien Germanium-p-i-n Referenz  $0,1 \text{ A/cm}^2$ . Dieser Defektstrom wird zum einen im wesentlichen von den Durchstoßversetzungen des virtuellen Ge-Substrats (Kapitel 4.2 zeigte, dass die Defektdichte in den virtuellen Germaniumsubstraten mit Ausheilsschritt bei ca.  $1 \cdot 10^8 / \text{cm}^2$  liegt) bestimmt und zum anderen dadurch, dass es sich bei Germanium um einen Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke (low bandgap) handelt ( $0,69 \text{ eV}$ ). Durch die kleine Bandlücke entstehen im Sperrbereich höhere Dunkelströme, da der Sperrstrom  $I_s \sim \exp(-E_G)$  ist. Damit haben Germanium-Dioden selbst mit einer Durchstoßversetzungsdichte von theoretischen  $0 / \text{cm}^2$  immer noch einen höheren Sperrstrom, als zum Beispiel eine vergleichbare Siliziumdiode (Bandkante von Silizium beträgt  $1,1 \text{ eV}$ ). Es ist aber sehr deutlich, dass die weitere Erhöhung des Dunkelstroms durch den Zinneinbau verursacht sein muss. Dies kann zum einen durch den tiefen Wachstumsschritt verursacht sein, bei dem eine hohe Anzahl an Punktdefekten entstehen können. Zum anderen können Zinnausscheidungen eine Erhöhung des Sperrstromes verursachen. Dies zeigt auch die DC-Charakterisierung von  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Dioden mit einer Sn-Konzentration von 2,7 % (siehe Abbildung 7.7). Im Vergleich zu der  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Diode mit 1,3 % Sn ist der Dunkelstrom bei der Diode mit 2,7 % Sn um über eine Größenordnung weiter gestiegen (siehe Abbildung 7.7). TEM-Untersuchungen an dieser GeSn-Diode zeigen im Vergleich zu der GeSn-Diode mit geringerer Sn-Konzentration bereits Sn-Ausscheidungen (siehe Kapitel 7.1.2). Die Gleichstromanalyse an den  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Dioden mit 1,3 % bzw. 2,7 % Zinngehalt zeigen aber für alle GeSn-Dioden ein eindeutiges Diodenverhalten, damit gelang in dieser Arbeit bereits vor der Realisierung einer 3 % GeSn-Diode durch die Gruppe von Kouvetakis [48] die erfolgreiche Herstellung einer GeSn-Diode mit einem Zinngehalt  $> 1 \text{ %}$ . Jedoch führt der hohe Dunkelstrom zu einem Problem bei der optischen Charakterisierung des  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Detektors mit einem Zinngehalt von 2,7 % (siehe Kapitel 7.1.3).



## 7. Herstellung und Charakterisierung von GeSn-Photodetektoren



A2904\_2 A1

Abbildung 7.6: Berechnete Volumenstromdichte der IV-Kennlinie für die p-i-b-Dioden (Sn-Gehalt = 1,3 %) des Maskenfelds B2.

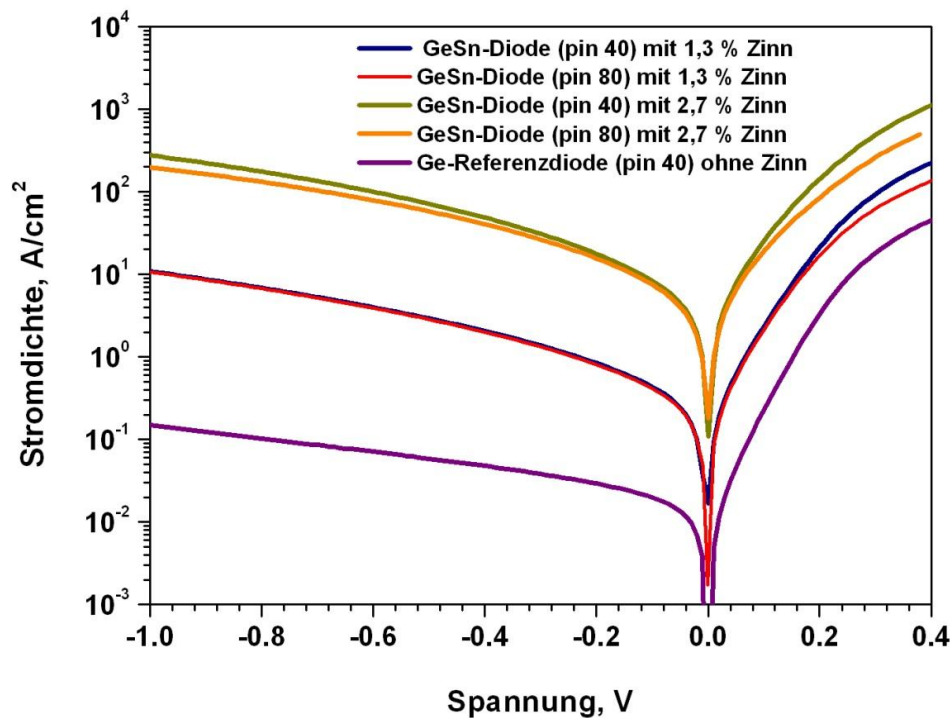


Abbildung 7.7: IU-Kennlinien einer zinnfreien Ge-Dioden und einer GeSn-Diode mit 1,3 % Zinn.

### 7.1.2 Schichtcharakterisierung der GeSn-Dioden hergestellt mit einem Tieftemperaturschritt

In Abbildung 7.8 ist eine „cross-section“ TEM-Aufnahme einer GeSn-p-i-n-Diode mit 1,3 % Zinngehalt zu sehen. Im GeSn-Gebiet sind keine größeren Sn-Ausscheidungen zu beobachten, was auch für einen vollständigen Einbau des Sn in Ge spricht. Das TEM Bild zeigt deutlich die Grenzfläche, die durch den Wechsel der beiden MBE-Anlagen aufgrund von Kohlenstoffablagerungen entstanden ist. Im Buried Layer Bereich, der auch das virtuelle Germanium-Substrat bildet, konnte mittels selektiver Defektätztechnik eine Durchstoßversetzungsdichte von  $1 \cdot 10^8 / \text{cm}^2$  festgestellt werden. Diese Defektdichte ist für die verwendete TEM Auflösung zu gering, daher sind in dem Bildausschnitt keine Durchstoßversetzungen aus dem virtuellen Germaniumsubstrat zu sehen. Die anschließende i-GeSn-Zone, die nach dem Anlagenwechsel gewachsen wurde, ist ebenso relativ defektfrei. Das entscheidende an dieser Schicht ist, dass man im TEM keine größeren Zinncluster entdecken kann. Somit hat keine Phasenseparation von Zinn in das Volumen stattgefunden. Entscheidend dafür ist, dass die höchste Temperatur, die die Schichten während der Bauelementherstellung nach dem Wachstum ausgesetzt sind,  $400^\circ\text{C}$  beträgt. In Kapitel 6 wurde gezeigt, dass bei dieser Temperatur die Relaxierung der GeSn-Schicht initiiert werden kann, aber weder eine vollständige Relaxation, was mit einer höheren Anzahl an Defekten verbunden wäre, noch Zinnausscheidungen auftreten. Das TEM-Bild bestätigt hier das Ergebnis der  $\mu$ -Ramanuntersuchung an GeSn-Testschichten. Die TEM-Aufnahme zeigt aber auch, dass beim Wachstum der Ge:Sb-Topkontaktschicht eine hohe Anzahl an Versetzungen entstanden sind. Die Ursache für diese Versetzungen ist noch nicht vollständig gefunden. Die Vermutung ist, dass das während des Wachstums der GeSn-Schicht auf die Oberfläche segregierte Zinn einen sogenannten „Surfactant“-Effekt mit Antimon auslöst.

Dieses hätte sich jedoch vermehrt in Form von Antimon- oder Zinn- Ausscheidung bemerkbar machen müssen, statt in Form von Durchstoßversetzungen. Daher werden diese Defekte eher mit einer falsch hergestellten, Ge:Sb Schicht in Verbindung gebracht. So konnte bereits an Si:Sb nachgewiesen werden [70], dass es bei einem Überangebot von Sb (zu hoher Sb-Fluss) zur vermehrten Ausbildung von Versetzungen kommt. Dieser Effekt geht soweit, dass es sogar zu einer Verringerung des aktiven Einbaus von Antimon in Silizium kommt. Untersuchungen an Germanium, die sehr hoch mit Antimon dotiert sind ( $\sim 1 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$ ), zeigen, dass es ebenfalls wie bei Silizium bei einem zu großem Angebot von Antimon zu einer Reduzierung des aktiven Einbaus kommt. Das Wachstum der Ge:Sb Schicht wurde ausgehend von den Untersuchungen von Oehme [99] dahingehend optimiert, dass es zu dem maximalsten elektrisch aktiven Einbau von Antimon kommt ( $1 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$ ). Die Ergebnisse in [70] zeigen jedoch, dass die Anzahl an Durchstoßversetzungen bereits zunimmt, obwohl das angebotene Antimon noch elektrisch aktiv eingebaut wird.

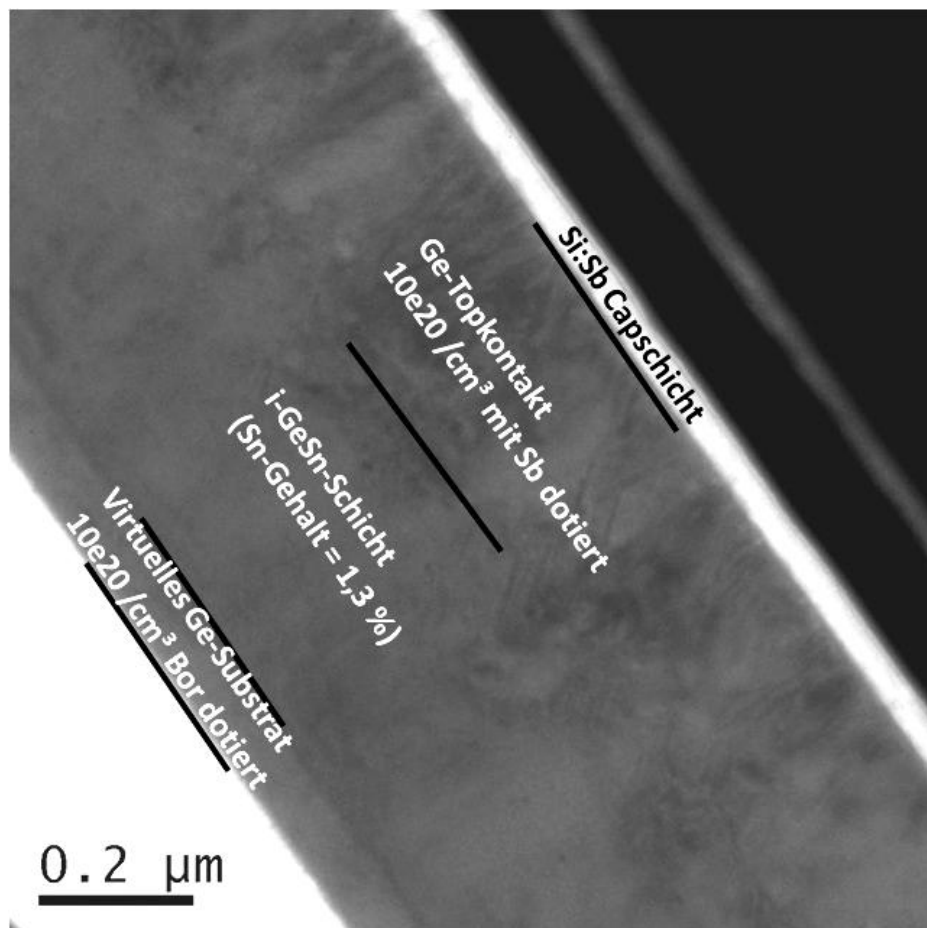


Abbildung 7.8: TEM Aufnahme einer Germanium-Zinn-Diode mit 1,3 % Zinn-Gehalt in der intrinsischen Zone.

Somit weisen alle Ergebnisse darauf hin, dass die in der TEM-Aufnahme zu sehenden Defekte innerhalb der Ge:Sb-Schicht durch ein zu hohes Angebot von Antimon verursacht werden. Es wird trotzdem auf diese Art der Topkontaktherstellung zurückgegriffen, da wie Oehme [99] zeigt, bei den verwendeten Wachstumsbedingungen der höchste elektrisch aktive Einbau von Antimon stattfindet. Da diese Schicht nur dazu dient, die eigentlich aktive Schicht, die intrinsische GeSn-Schicht, zu kontaktieren, haben diese Defekte keinen störenden Einfluss auf die elektrische Eigenschaft der GeSn p-i-n-Dioden.

Abbildung 7.9 zeigt ein SIMS-Profil einer GeSn-Diode mit 1,3 % Sn Anteil. Wie erwartet ist der Sn-Einbau sehr homogen in der GeSn-Schicht erfolgt.

Auch bei dem Wachstum auf einer vergrabenen Borkontaktschicht findet sich dieselbe Segregationslänge und damit Anstieg des Zinseinbaus wie in Kapitel 6, bei dem Wachstum von GeSn-Testschichten auf undotiertem virtuellem Germanium Substrat. Das Antimonsignal aus der SIMS Analyse wird leider aufgrund von Massenüberlagerungen von Antimon- und Zinnisotopen verfälscht.

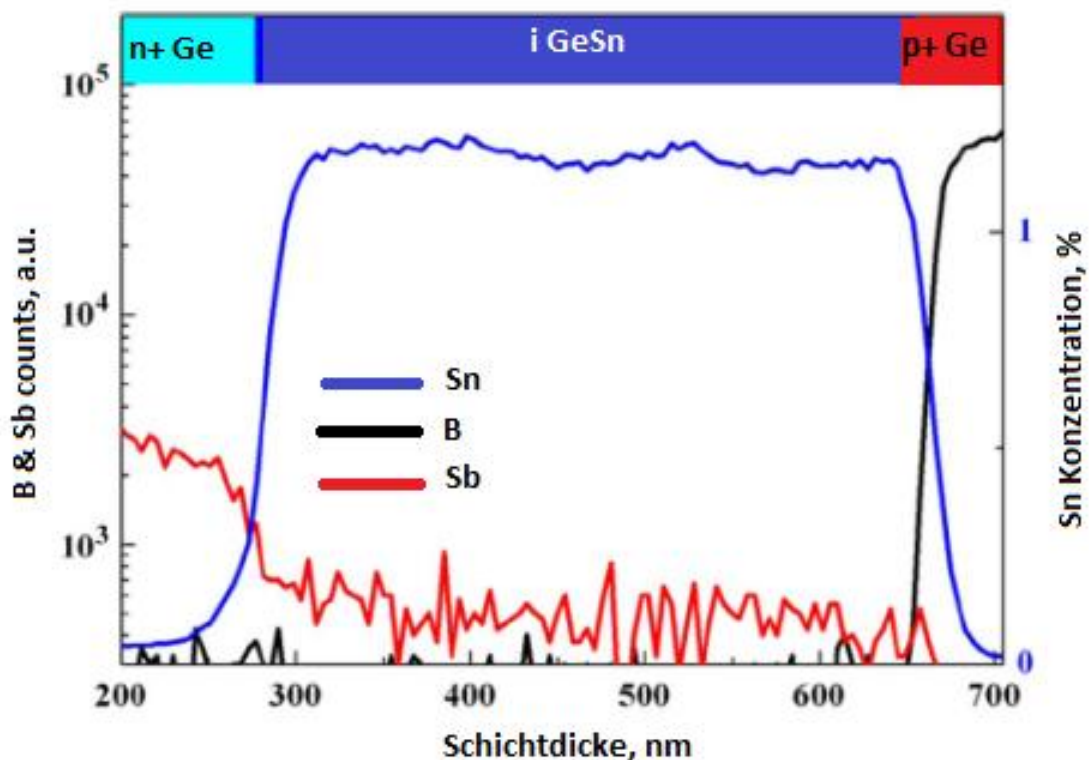


Abbildung 7.9: SIMS-Profil einer GeSn-p-i-n Schichtstruktur mit 1,3 % Sn-Gehalt.

Im Gegensatz zu der  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Diode mit 1,3 % Zinn, weist die  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Diode mit einer Zinnkonzentration von 2,7 % bereits deutliche Sn-Ausscheidungen auf. Diese Defekte sind auch maßgeblich für den höheren Dunkelstrom dieser Dioden (siehe Kapitel 7.1.2) verantwortlich. Die Sn-Ausscheidung wird im Wesentlichen durch die verwendete Wachstumstemperatur verursacht, die zur Reduzierung von Punktdefekten und zur Verhinderung von Verunreinigungen während der Abkühlphase mit Bedacht auf  $T_{\text{Sub}} = 85 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt wurde, die sich jedoch für die Herstellung von GeSn-Schichten mit Zinngehalten von  $> 2 \%$  als zu hoch erwiesen hat. Damit deutlich geringere Wachstumstemperaturen in einer annehmbaren Abkühlzeit erreicht werden können, wäre ein wassergekühlter Substratheizer sehr von Nutzen. Leider steht ein solches System an der verwendeten MBE-Anlage nicht zur Verfügung.

An den  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Dioden mit einer Zinnkonzentration von 2,7 % Zinn konnte leider aufgrund des hohen Dunkelstroms kein Photostrom extrahiert werden. Damit  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Dioden mit höherem Zinngehalt auch ihre optoelektrischen Eigenschaften vollständig zeigen können, muss die Schichtqualität verbessert werden und Zinnausscheidungen vermieden werden.

### 7.1.3 Optoelektrische Charakterisierung der GeSn-Photodioden

#### 7.1.3.1 GeSn-p-i-n-Dioden als Photodetektor

Die GeSn-Dioden sind, wie in Kapitel 7.1 beschrieben, als Doppelmesa Strukturen realisiert (siehe Abbildung 7.1) mit unterschiedlichen Radien ( $1.5\ \mu\text{m} - 80\ \mu\text{m}$ ). Für die optischen Untersuchungen an den Dioden wurden die Diodentypen mit einem optischen Fenster gewählt (siehe Kapitel 7.1.1). Die Dioden werden mit einem speziellen Tieftemperaturprozeß ( $< 400^\circ\text{C}$ ) hergestellt, um wie in den vorangegangenen Kapitel gezeigt vor allem Zinnausscheidungen während dem Herstellungsprozess zu vermeiden. Das Setup für die optische Messung besteht aus einem Halbleiter-Tester mit speziellem Probenhalter und einem Superkontinuumlaser mit einer Wellenlänge von  $650 - 1700\ \text{nm}$ . Das Licht wird senkrecht zur Detektoroberfläche mit einer einmoden Glasfaser eingekoppelt [88]. Die Laserleistung wird mit einem kalibrierten Referenzdetektor (InGaAs-Detektor) bestimmt. Der Photostrom und Dunkelstrom wird mit dem on-Wafer-Halbleitertester gemessen.

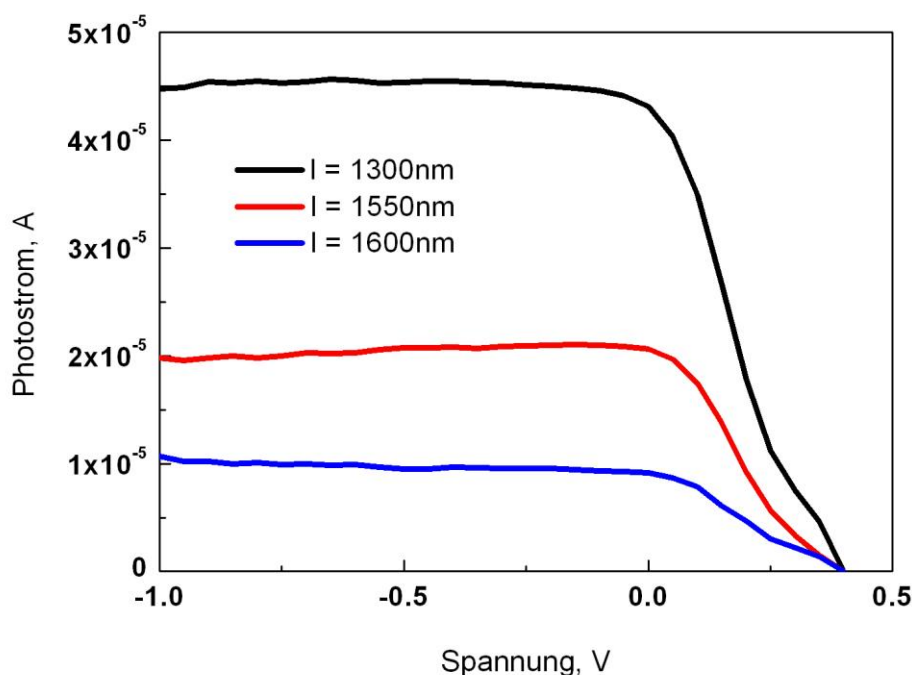


Abbildung 7.10: Photostrom-Spannung-Charakteristik für eine GeSn-Diode (Sn-Gehalt 1,3 %) mit einem Radius von  $80\ \mu\text{m}$  für drei verschiedenen Wellenlängen. Der Photostrom ist nahezu konstant über den Spannungsbereich.

Abbildung 7.10 zeigt einen sehr konstanten Photostrom für eine GeSn-p-i-n-Diode mit 1,3% Sn-Gehalt für verschiedene Wellenlängen. Dies ist ein Indiz für eine vollständig ausgeräumte Verarmungszone bei  $0\ \text{V}$  Vorspannung. Es besteht somit also nicht, wie in der Literatur angenommen, das Problem einer Borverunreinigung des Sn durch die Verwendung eines Bornitridtiegels, da die Hintergrunddotierung des GeSn vernachlässigbar klein ist. Abbildung 7.11 zeigt die optische Empfindlichkeit  $R_{\text{opt}}$  als Funktion der Wellenlänge zwischen  $1230\ \text{nm}$

und 1700 nm für die GeSn-Heterodiode. Der GeSn-Detektor wird mit einer Ge-Diode verglichen ohne Sn und ohne Tieftemperaturschritt von 85°C. Ein Anstieg der optischen Empfindlichkeit kann bei dem GeSn-Detektor beobachtet werden verursacht durch den Sn-Einbau. Bei  $\lambda = 1550$  nm beträgt die optische Empfindlichkeit 0,1 A/W für die GeSn-Diode, während die Ge-Diode ohne Sn nur eine optische Empfindlichkeit von 0,032 A/W aufweist. Zusätzlich ist eine Verschiebung der Empfindlichkeit um 40 nm ins IR zu beobachten. Dies macht die Verwendung von GeSn als Detektormaterial sehr interessant [46].

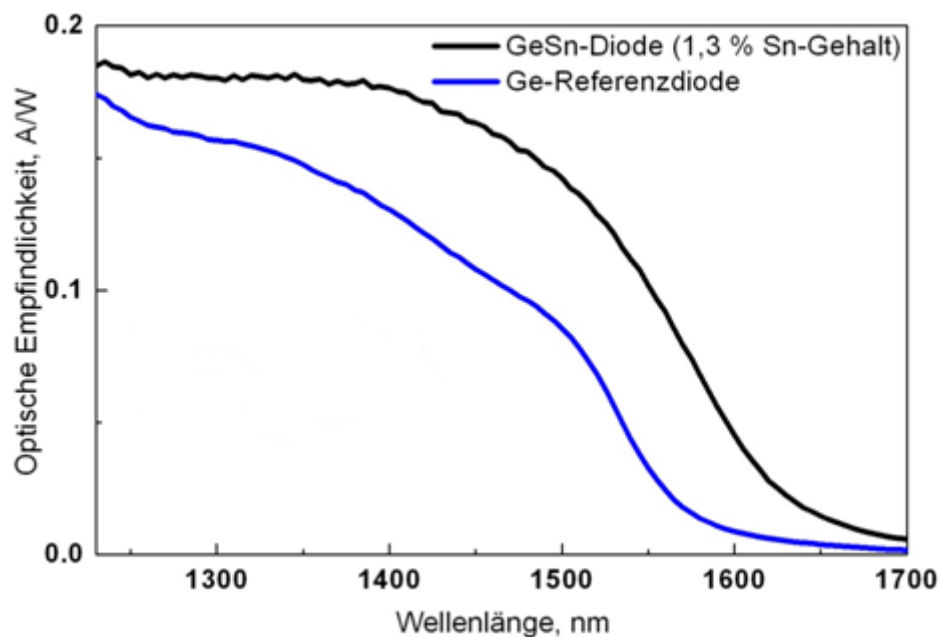


Abbildung 7.11.: Optische Empfindlichkeit für einen Ge p-i-n Detektor ohne und mit 1,3% Sn.

### 7.1.3.2 GeSn-p-i-n- Dioden als Leuchtdiode

Zusätzlich wurden an den Ge- und GeSn-p-i-n-Dioden mit 1,3 % Sn Elektrolumineszenz (EL) Messungen durchgeführt. Dafür kam ein optischer Spektrum-Analysator (OSA-Ando AQ6315A) zum Einsatz. Eine Multimode-Glasfaser mit einem Kernradius von 800  $\mu\text{m}$  wurde über die Oberfläche der Diode ausgerichtet, um das ausstrahlende Licht einzusammeln. Der Arbeitsbereich des OSA geht von 350 nm bis 1750 nm, jedoch ist es schwierig kleine Signale über 1700 nm zu detektieren, da das Rauschen aufgrund des verwendeten InGaAs-Detektors in diesem Bereich zunimmt. Die EL Charakteristik bei Raumtemperatur einer GeSn-LED mit verschiedenen Strömen ist in Abbildung 7.12 dargestellt. Die EL Kurve bei 400 mA zeigt einen direkten Band zu Band Übergang bei einer Signalposition von 1590 nm. Die Wellenlänge des EL-Signals verschiebt sich mit zunehmendem Strom aufgrund der thermischen Erwärmung des Bauteils durch die größere elektrische Leistung (bis zu 4 W bei 1 A). Die Strom-

Spannungscharakteristik im Vorwärtsbereich (siehe eingesetzte Grafik von Abbildung 7.12) zeigt ein typisches Diodenverhalten. Für Spannung größer als 0,5 V wird die Strom-Spannungskennlinie durch den Serienwiderstand von 4  $\Omega$  begrenzt. Der Vergleich der EL-Messungen von Ge-Dioden mit 1,3 % Sn und ohne Sn (siehe Abbildung 7.13) zeigt beim gleichen Strom eine Verschiebung ins IR um 40 nm. Die Verschiebung ins IR wird durch die kompressive Verspannung der GeSn-Schicht reduziert [100].

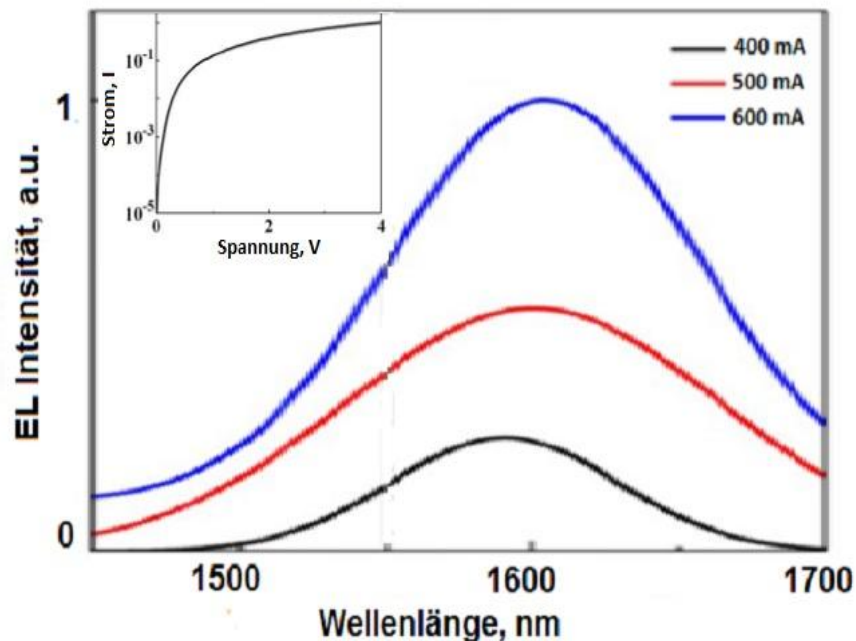


Abbildung 7.12.: Elektrolumineszenzspektrum bei Raumtemperatur für eine GeSn-LED (Mesa-Radius 80 $\mu\text{m}$ ) für unterschiedliche Ströme. Die eingesetzte Grafik zeigt die Strom-Spannungscharakteristik für den Vorwärtsbereich einer GeSn-LED.

Die Elektrolumineszenz zeigt somit dieselbe IR-Verschiebung, wie das Absorptionsspektrum des Photodetektors. Aufgrund der Bandlückenverringerung durch den Zinneinbau schieben die optischen Eigenschaften der GeSn-p-i-n-Dioden weiter ins IR.

Da besonders die on-Chip-Kommunikation ein wesentliches Anwendungsgebiet solcher Dioden werden soll, ist es von besonderem Interesse, dass hier eine Diodenstruktur gezeigt wird (sowohl mit Zinn für zukünftige IR-Anwendungen als auch als gewöhnliche Ge-Diode) die sich nur durch das Ändern des Arbeitspunkts sowohl als Detektor, als auch als Leuchtdiode einsetzen lässt. Untersuchungen in [101] haben bereits gezeigt, dass sich eine Ge-Diode sogar als Modulator einsetzen lässt. Womit die optische Übertragungstrecke vollständig ist. Der Nachweis als Modulator an den GeSn-Dioden gelang bisher nicht aufgrund des sehr hohen Dunkelstroms dieser Dioden. Die verwendete Wachstumstemperatur begünstigt die Ausbildung von Punktdefekten, die u.a. den hohen Dunkelstrom verursachen. Für eine Verringerung des Dunkelstroms muß somit ein

Kompromiss zwischen möglichst hohem Zinneinbau und Reduzierung der Punktdefekte durch Erhöhen der Wachstumstemperatur gefunden werden.

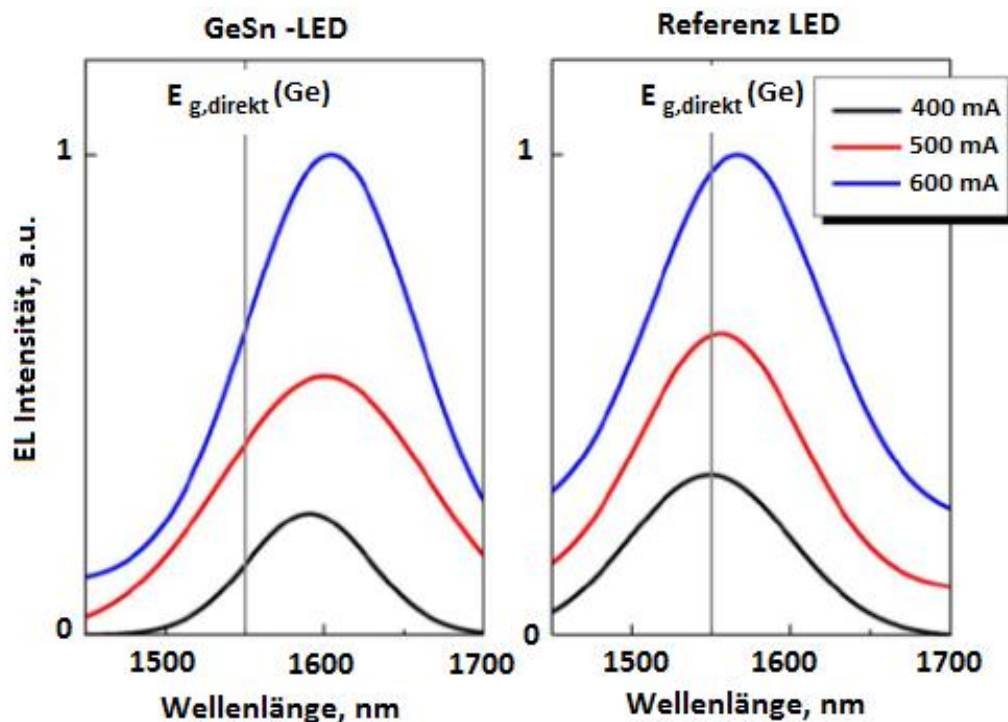


Abbildung 7.13.: Vergleich der Elektrolumineszenzspektren einer GeSn-LED und einer Ge-LED. Eine deutliche Verschiebung um 40 nm ins IR wird für die GeSn-LED beobachtet.

Somit ist die Herstellung neuartiger Detektoren für den Infrarot-B-Bereich (1400 nm – 3000 nm) mit einer höheren Empfindlichkeit im Wellenlängenbereich > 1550 nm möglich.

## 7.2 GeSn-Dioden hergestellt mit ionenassistiertem Wachstum

In Kapitel 6.3 wurde gezeigt, dass mit ionenassistiertem Wachstum bei wesentlich höheren Temperaturen ebenfalls die Herstellung von  $\sim 1\%$  GeSn-Legierungen gelingt, was die Punktdefektdichte und damit den Dunkelstrom reduzieren sollte. Um den positiven oder negativen Einfluss auf das Wachstum von elektrisch aktiven GeSn-Schichten zu untersuchen, werden GeSn-p-i-n-Dioden mit demselben Schichtlayout hergestellt wie in Kapitel 7.1 beschrieben. In diesem Fall wird jedoch die GeSn-Schicht nicht bei einer tiefen Wachstumstemperatur von  $T_{\text{Sub}} = 85^\circ\text{C}$  hergestellt, sondern mit einem ionenassistiertem Wachstumsschritt bei einer Wachstumstemperatur von  $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ . Kapitel 6.3 hat gezeigt, dass bei dieser Wachstumstemperatur auch ohne den Ionenbeschuss der Einbau von Zinn in die Germaniummatrix gelingt. Dabei ist die Segregationslänge zwar um den Faktor 2 größer,



was somit zu einem flacheren Anstieg des Zinngehalts in der GeSn-Schicht führt, bei der Verwendung einer 300 nm dicken GeSn-Schicht, würde die Vergrößerung der Segregationslänge jedoch nur zu einer unwesentlichen Verringerung der intrinsischen GeSn-Zone führen. Kapitel 6.3 zeigt zusätzlich, dass der Ionenbeschuss während dem Wachstum von GeSn bei hohen Temperaturen eine Glättung der Oberflächenmorphologie bewirkt. Daher wurden zusätzlich GeSn-Dioden ohne Ionenbeschuss bei einer Wachstumstemperatur von  $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$  hergestellt. Diese werden zum einen mit den Dioden mit Ionenbeschuss und zum anderen mit den GeSn-Dioden, die einen Tieftemperaturwachstumsschritt haben, verglichen. Gemäß Kapitel 6.3 wird als Substratspannung  $-600\text{ V}$  gewählt, da bei dieser Substratspannung der maximalste Ionenbeschuss mit minimalster Ionenenergie erzeugt wird. Eine weitere Erhöhung der Substratspannung würde zu keinem weiteren Anstieg der Ionenmenge führen, jedoch zu deutlich mehr Beschädigungen der Epitaxieschicht aufgrund der höheren Energie der Ionen. Nach dem Wachstum der GeSn-Schicht wird das Substrat wieder geerdet, damit die Ionen aus dem Elektronenstrahlverdampfer keinem elektrischen Feld ausgesetzt sind und zum Substrat beschleunigt werden.

### 7.2.1 Schichtcharakterisierung der mit Ionenbeschuss hergestellten GeSn-Dioden

Abbildung 7.14 zeigt eine Lichtmikroskopaufnahme im NDIC-Verfahren. Die Aufnahme zeigt die Oberfläche des gesamten Schichtstapels für die Germanium-Zinn-p-i-n-Diode (die letzte Schicht des Schichtstapels ist eine 25 nm dicke Silizium-Deckschicht). Die Oberflächenmorphologie ist sehr glatt, nur an vereinzelt Stellen sind größere Zinninseln zu sehen. Das bedeutet, dass das auf die Oberfläche segregierte Zinn sowohl durch die Germanium:Antimon Kontaktschicht als auch durch die Silizium-Deckschicht segregiert sein muss. Die Ergebnisse in Kapitel 6.3 haben bereits gezeigt, dass die auf der Oberfläche befindliche Zinnmenge aufgrund der höheren Segregationslänge deutlich zugenommen hat. Die Germanium-Zinn-Dioden mit ionenassistiertem Wachstum haben ebenfalls eine 13 nm intrinsische Abstandsschicht aus Germanium bevor die Antimon dotierte Germanium-Topkontaktschicht beginnt. Diese Abstandsschicht wird jedoch im Gegensatz zu den GeSn-Dioden mit Tieftemperaturwachstumsschritt nicht bei  $T_{\text{Sub}} = 85^\circ\text{C}$  gewachsen, sondern die Wachstumstemperatur bleibt bei  $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ . Damit reicht die Schichtdicke nicht aus, um genügend Zinn von der Oberfläche abzubauen und somit kann das Zinn bei den folgenden Wachstumsschritten sowohl durch die Germanium-Topkontaktschicht, als auch durch die Silizium-Deckschicht segregieren. Trotzdem ist wie erwartet, die Oberflächenrauigkeit der GeSn-Diode mit Ionenbeschuss sehr glatt. Durch die nachfolgenden Schichten ist somit keine Aufrauung der glatten GeSn Schichten (zu sehen in Kapitel 6.3) entstanden.

Die Oberfläche der Germanium-Zinn-Diode ohne Ionenbeschuss und hoher Wachstumstemperatur von  $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$  zeigt hingegen eine sehr ausgeprägte Oberflächenmorphologie (siehe Abbildung 7.15). Dies entspricht auch den Erwartungen, da

## 7. Herstellung und Charakterisierung von GeSn-Photodetektoren

die Untersuchungen in Kapitel 6.3 gezeigt haben, dass die Oberfläche nach dem Wachstum der GeSn-Schicht zum Teil mit aufgeschmolzenem Zinn als auch mit großen Zinninseln bedeckt ist. Die nachfolgenden Schichten können dies nicht mehr ausgleichen, da auch hier das Zinn durch alle nachfolgenden Schichten aufgrund der höheren Wachstumstemperatur segregiert ist.



Abbildung 7.14: NDIC Aufnahme einer GeSn-Diode mit ionenassistentem Wachstum bei einer Wachstumstemperatur von  $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$  während dem Wachstum der intrinsischen Zone.

Vergleicht man die Oberfläche nach dem GeSn-Wachstum mit der Oberfläche des gesamten Schichtstapels, so fällt auf, dass die Dichte der Zinninseln sogar noch weiter zugenommen hat. Ein weiteres Problem ist, dass die Silizium-Deckschicht wie in Kapitel 6.3 beschrieben bei  $T_{\text{sub}} = 430^\circ\text{C}$  gewachsen wird. Dies ist über dem Schmelzpunkt von Zinn, dadurch kommt es eben zu der Zunahme der Oberflächenrauigkeit bei diesen Proben.

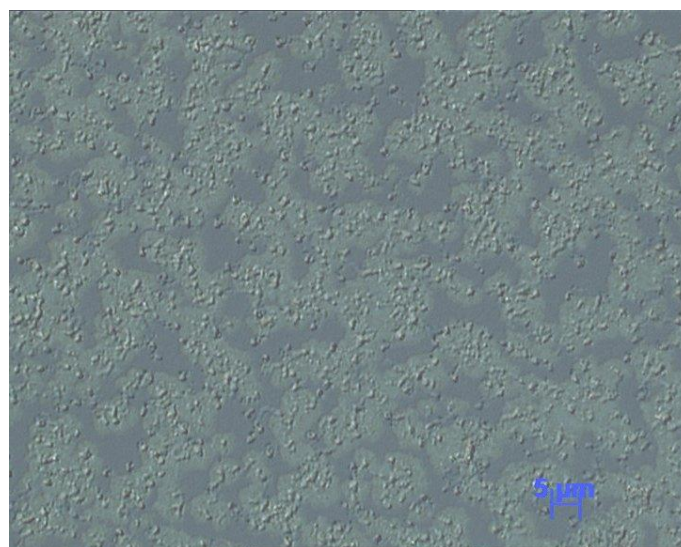


Abbildung 7.15: NDIC Aufnahme einer GeSn-Diode ohne Ionenbeschuss bei einer GeSn-Wachstumstemperatur von  $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ .

### 7.2.2 Gleichstromanalyse an den mit Ionenbeschuss hergestellten GeSn-Dioden

Die Untersuchungen in Kapitel 6.3 haben gezeigt, dass durch den Ionenbeschuss der Zinngehalt in den Proben nicht erhöht wird. Sowohl die Germanium-Zinn-Schicht mit als auch ohne Ionenbeschuss weist einen Zinngehalt von 1,1 % auf. Nach Kapitel 7.2.1 ist jedoch die Oberflächenstruktur bei der Probe mit Ionenbeschuss sehr glatt, hingegen ist die Oberfläche der Probe ohne Ionenbeschuss sehr rau. Im Folgenden wird untersucht, welche Auswirkungen der Ionenbeschuss auf die elektrischen Eigenschaften der Dioden hat und ob die glattere Oberfläche zu einer Verbesserung der elektrischen Eigenschaften führt. Insbesondere interessiert hier die Entwicklung des Dunkelstroms als eine sehr charakteristische Kenngröße für die Defekte innerhalb der Dioden. Durch die höhere Wachstumstemperatur wird erwartet, dass die Punktdefektdichte zurückgeht und damit der Dunkelstrom verbessert wird. Abbildung 7.16 zeigt die flächennormierte IU-Kennlinie der Germanium-Zinn-Diode ohne Ionenbeschuss. Die Diode zeigt eine typische Diodencharakteristik, jedoch mit einem hohen Dunkelstrom. Das Problem an dieser Probe ist, dass aufgrund der sehr hohen Oberflächenrauigkeit die Ätzbedingungen während der Herstellung der Diode über den Wafer sehr stark variieren. So findet man auch sehr häufig Stellen auf dem Wafer an denen keine Diode funktioniert. Nur an Stellen, an denen die Oberflächenrauigkeit etwas geringer ist, werden überhaupt funktionierende Dioden gefunden. Durch die Skalierung der elektrischen Messungen über die Mesafläche (siehe Abbildung 7.16), fallen die Messkurven der unterschiedlichen Diodengrößen zusammen. Der Strom geht somit im Wesentlichen durch die gesamte Diode und nicht am Umfang entlang. Der Sperrstrom der Diode wird somit hauptsächlich durch Defekte innerhalb der Schichten verursacht wie bei der Vergleichsdiode mit einem Tieftemperaturwachstumsschritt (siehe Kapitel 7.1). Vergleicht man diese Diode mit der Diode mit einem Tieftemperaturschritt, so erkennt man, dass sich die elektrischen Kennlinien kaum voneinander unterscheiden. In Abbildung 7.7 ist zusätzlich eine Germanium-Referenzdiode mit dem gleichen Schichtaufbau jedoch ohne Zinn zu sehen. Der Sperrstrom der GeSn-Diode sowohl hergestellt mit einem Tieftemperaturwachstumsschritt als auch mit hoher Wachstumstemperatur ohne Ionenbeschuss beträgt bei -1 V ca.  $10 \text{ A/cm}^2$  und ist somit um den Faktor 10 höher als bei den Dioden ohne Zinn. Die höhere Wachstumstemperatur hat somit zu keiner Verbesserung der Sperreigenschaften der Diode geführt. Die Frage ist nun, ob die glattere Oberfläche, die die Dioden mit Ionenbeschuss haben, zu einer Verbesserung führen.

Abbildung 7.17 zeigt die flächennormierte IU-Kennlinie der Germanium-Zinn-Dioden mit Ionenbeschuss bei einer Substratspannung von 600 V. Bei diesen Dioden ist nur noch schwer das typische Diodenverhalten zu erkennen. Die Dioden zeigen nahezu kein Sperrverhalten mehr. Man erkennt, dass der Strom ganz deutlich mit der Fläche skaliert. Somit wird der hohe Dunkelstrom auch bei dieser Probe durch die Qualität der Epitaxieschichten bestimmt.

## 7. Herstellung und Charakterisierung von GeSn-Photodetektoren

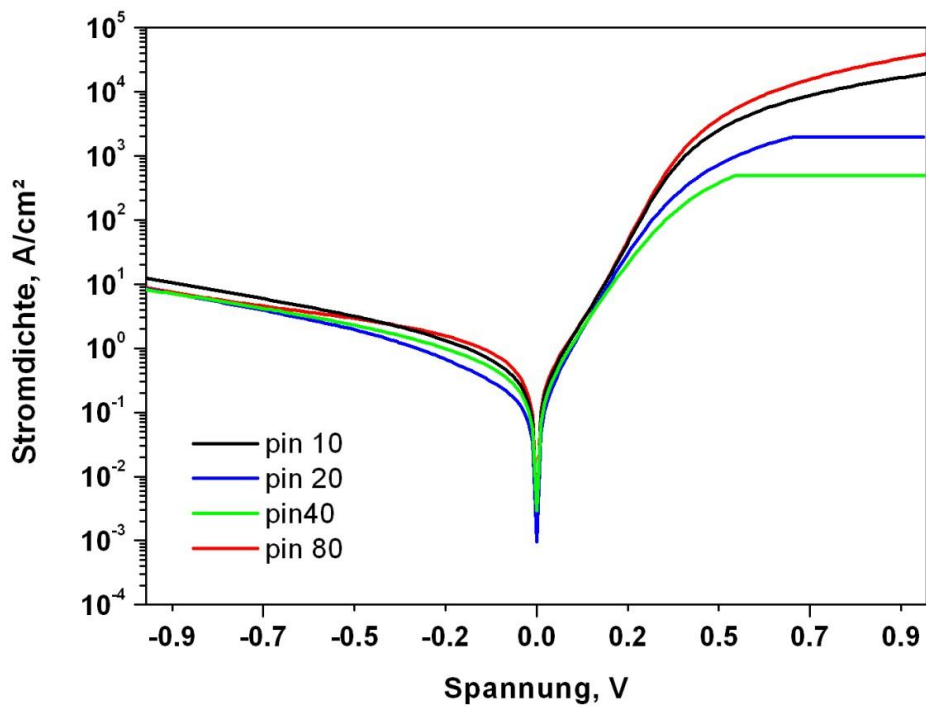


Abbildung 7.16: IU-Kennlinie der Germanium-Zinn Dioden ohne Ionenbeschuss auf die Fläche skaliert. Man sieht einen deutlichen Volumenstrom.

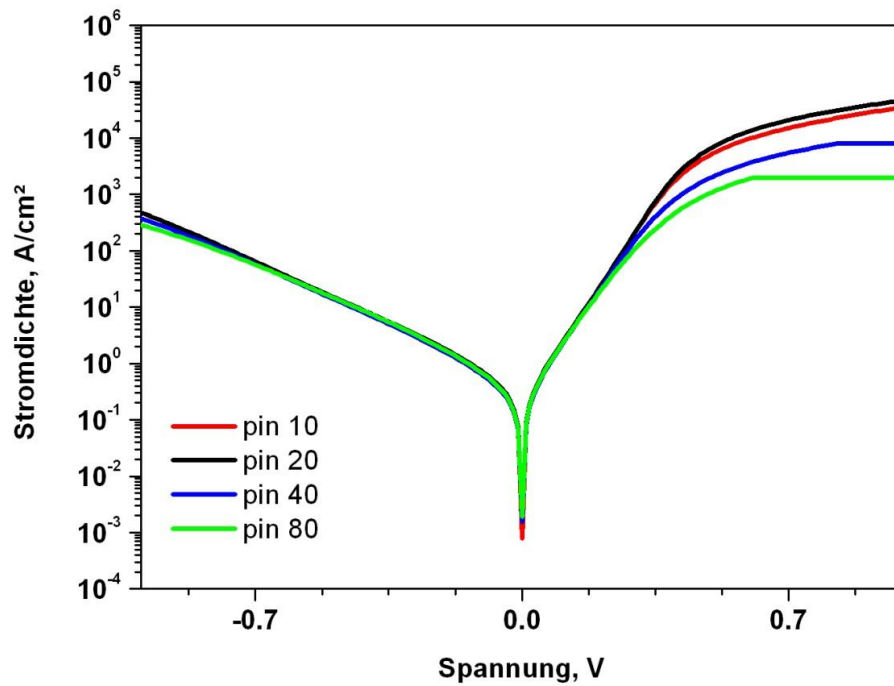


Abbildung 7.17: Auch die flächennormierte IU-Kennlinie der Diode mit Ionenbeschuss zeigt einen Volumenstrom.

Vergleicht man die IU-Kennlinien aller GeSn-Dioden miteinander (Abbildung 7.18), so hat die Diode mit Ionenbeschuss und höhere Wachstumstemperatur den höchsten Dunkelstrom. Hingegen zeigen die beiden anderen GeSn-Dioden keinen großen Unterschied. Die glattere Oberfläche führt somit leider nicht zu einer Verringerung des Sperrstroms, vielmehr verursachte der Ionenbeschuss offensichtlich eine hohe Anzahl an Punktdefekten aufgrund der hohen Energie der Ionen. Durch die hohe Anzahl an Punktdefekten leidet die Schichtqualität so stark, dass dies zum Anstieg des Dunkelstroms führt. Aber auch die Verwendung einer höheren Wachstumstemperatur führt nicht wie erwartet zu einer Verringerung des Dunkelstroms. Bei der Erhöhung der Wachstumstemperatur können zwar die Punktdefekte, die durch den Tieftemperaturschritt erzeugt werden, gar nicht erst entstehen, jedoch zerstört offensichtlich wiederum die höhere Zinnbedeckung die Kristallqualität der GeSn-Schicht und der nachfolgenden Schichten. Das optimale Temperaturfenster für die Herstellung von Germanium-Zinn-Schichten ergibt sich somit aus einem „trade-off“ zwischen Punktdefekte durch Tieftemperatur und Defekte durch die Zinnbedeckung. Der Vorteil, der sich jedoch gezeigt hat, ist, dass zumindest, im Gegensatz zu den Erwartungen zu bisherigen Annahmen, der Einbau von Zinn in Germanium-Schichten mit Zinn Gehalten von  $< 2\%$  über einen weiten Temperaturbereich gelingt.

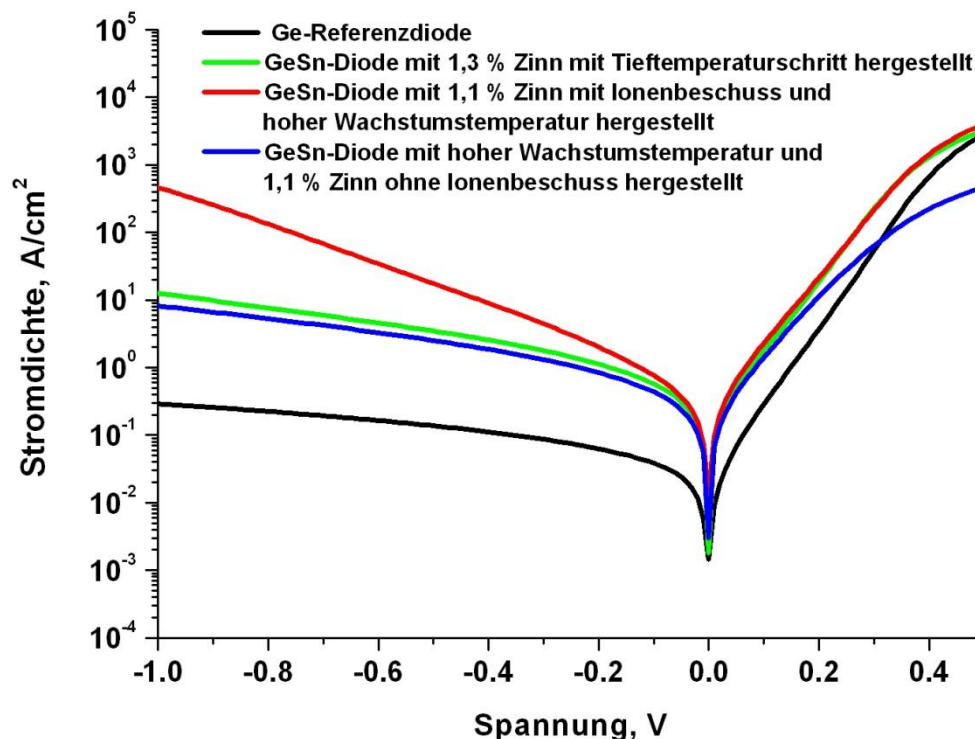


Abbildung 7.18: Vergleich der IU-Kennlinien von Germanium-Diode mit und ohne Zinn, sowie mit und ohne Ionenbeschuss.

### 7.2.3 Optische Eigenschaften der GeSn-Dioden mit unterschiedlichen Herstellungsverfahren

Aus Gründen der Vollständigkeit werden die GeSn-Dioden auch in ihren optischen Eigenschaften verglichen. Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die Diode mit Ionenbeschuss die schlechteste elektrische Kennlinie aufwies. In Abbildung 7.19 sind nun die optischen Empfindlichkeiten der Germanium-Zinn-Dioden (mit den unterschiedlichen Herstellungsverfahren) und eine Germanium-Referenzdiode ohne Zinn zu sehen. Auch hier zeigt die GeSn-Diode mit Ionenbeschuss die geringste optische Empfindlichkeit. Dies wird im Wesentlichen dadurch verursacht, dass der Photostrom dieser Diode aufgrund des sehr hohen Dunkelstroms nur noch sehr schwer gemessen werden kann. Es ist anzunehmen, dass aufgrund des gleichen Zinngehalts, die optische Empfindlichkeit über die Wellenlänge identisch ist mit den anderen beiden Dioden, aber durch den hohen Dunkelstrom beeinflusst wird. Die Dioden bei denen die GeSn-Schicht mit einem Tieftemperaturschritt hergestellt wurde und die Dioden ohne Ionenbeschuss mit höherer Wachstumstemperatur zeigen dasselbe optische Verhalten über die Wellenlänge. Die optische Empfindlichkeit wird bei beiden Diodentypen um 40 nm ins IR verschoben.

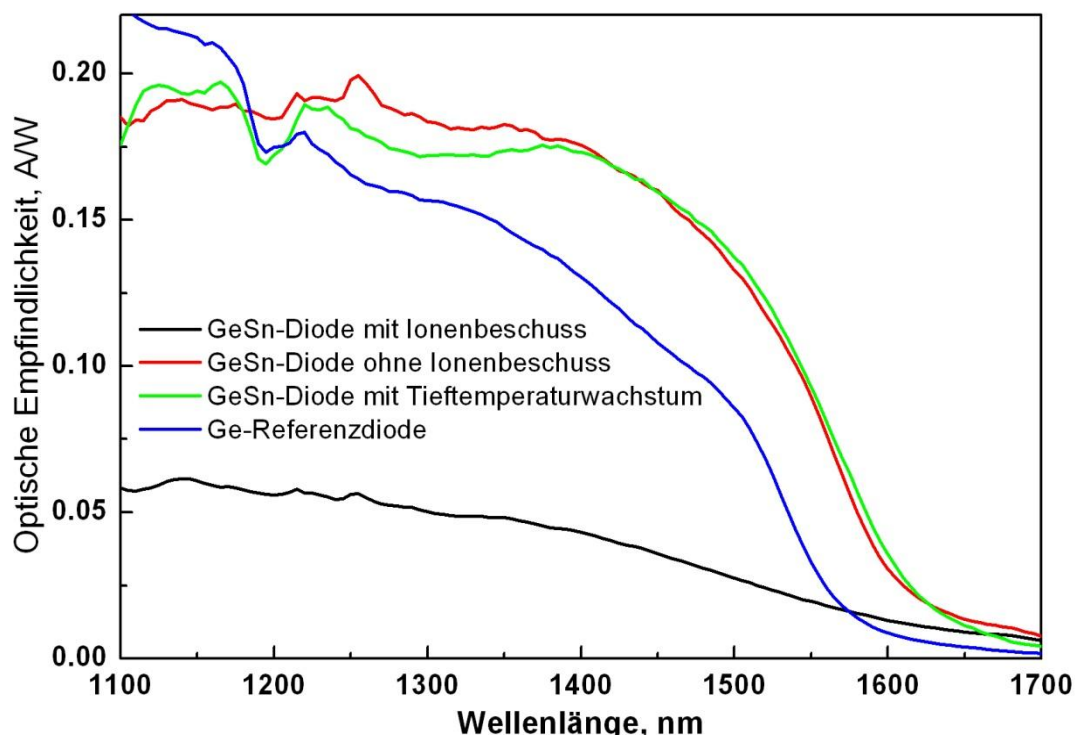


Abbildung 7.19: Vergleich der optischen Empfindlichkeit aller in dieser Arbeit hergestellten Photodioden (sowohl mit Tieftemperaturschritt als auch mit und ohne Ionenbeschuss, sowie eine Germanium-Referenz).

## 7. Herstellung und Charakterisierung von GeSn-Photodetektoren

Da die Oberflächenrauigkeit der Probe ohne Ionenbeschuss relativ hoch ist, kann dies zu einer höheren Reflexion des eingestrahnten Lichts führen, wodurch eine falsche optische Empfindlichkeit gemessen werden wird, da ein Großteil des Lichts bereits beim Einkoppelung verloren geht. Aus diesem Grund wurde für diese Dioden die externe und interne Quanteneffizienz bestimmt.

Aus den Ergebnissen der Reflexionsmessung (siehe Abbildung 7.20) und der optischen Empfindlichkeit ( $R_{opt}$ ) kann man über die externe Quantenausbeute gemäß Gleichung 7.1 (siehe Abbildung 7.21) die interne Quantenausbeute ermitteln, bei der die Einkoppelverluste des Lichts durch die Reflexion der Oberfläche berücksichtigt werden.

$$EQE = R_{opt} \cdot \frac{hc}{q\lambda}$$

7.1

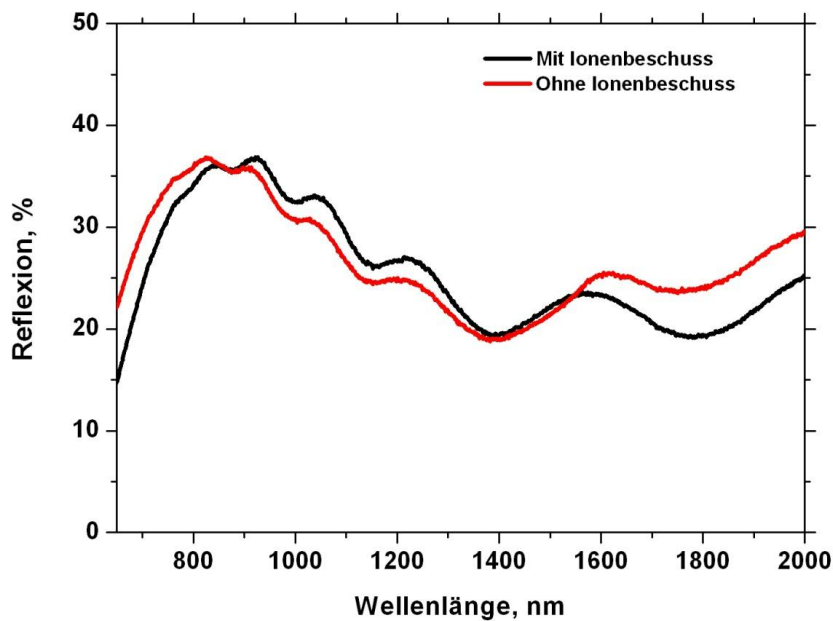


Abbildung 7.20: Reflexionsmessung durchgeführt mit Unterstützung des Instituts für Photovoltaik der Universität Stuttgart an den Diodenschichten mit und ohne Ionenbeschuss.

## 7. Herstellung und Charakterisierung von GeSn-Photodetektoren

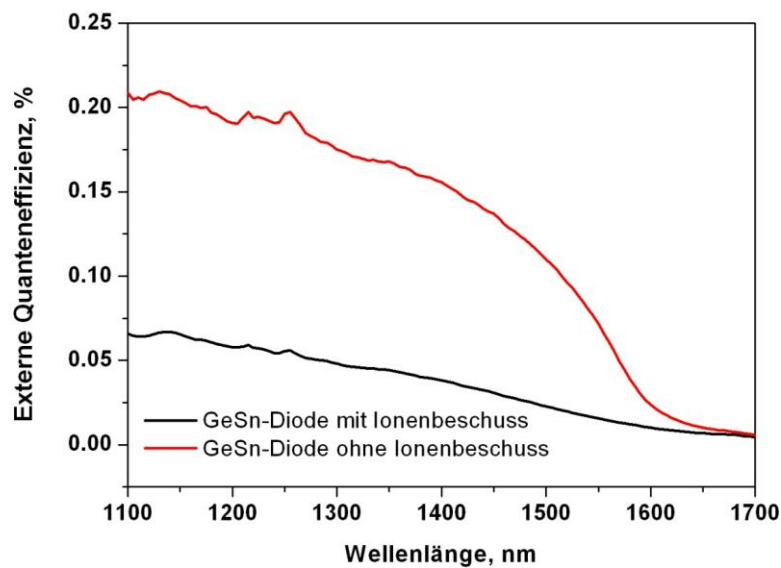


Abbildung 7.21: Externe Quanteneffizienz gemäß Gleichung 7.1

Aus der Reflexion kann man wiederum die Koppelverluste nach Gleichung 7.2 berechnen:

$$\eta_{koppel} = 1 - R$$

7.2

Mit der externen Quantenausbeute kann dann nach Gleichung 7.3 die interne Quantenausbeute berechnet werden (siehe Abbildung 7.22):

$$IQE = \frac{EQE}{\eta_{Koppel}}$$

7.3

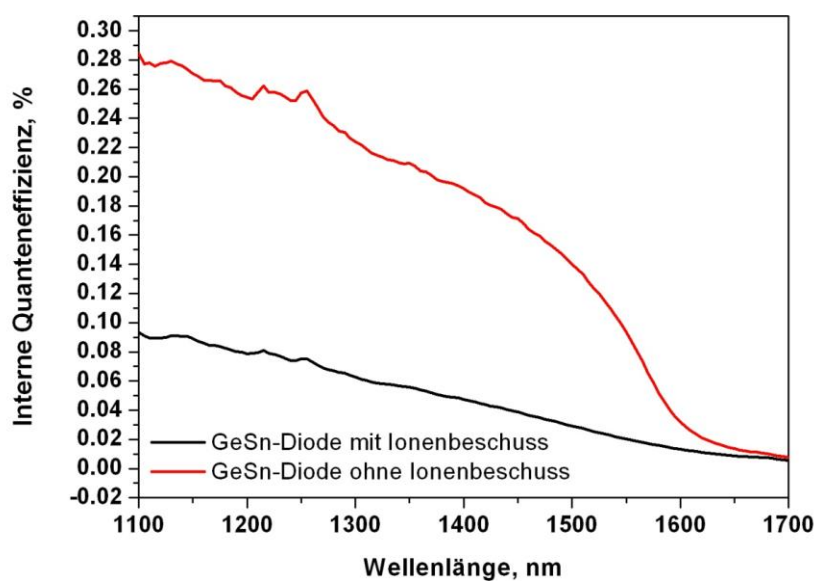


Abbildung 7.22: Interne Quantenausbeute gemäß Gleichung 7.3



## 7. Herstellung und Charakterisierung von GeSn-Photodetektoren

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der Ionenbeschuss zu keiner Verbesserung der elektrischen und optischen Eigenschaften der GeSn-Schichten führt, trotz sehr glatter Oberfläche. Diese glatte Oberfläche kann aber immer noch ein Vorteil des ionenassistierten Wachstums von GeSn-Schichten sein. Offensichtlich führt der Ionenbeschuss zu vielen Punktdefekten innerhalb der Schicht, so dass diese Schicht nicht mehr als aktive Schicht eingesetzt werden kann (zu sehen am hohen Dunkelstrom der Diode). Wird jedoch ein Bauelement gewählt, bei dem die GeSn-Schicht nicht an den elektrischen Eigenschaften beteiligt ist, so könnte diese Herstellungsvariante eine gute Alternative sein. In der Einleitung wurde darauf eingegangen, dass es verschiedene Anwendungsgebiete für GeSn gibt. Neben dem Einsatz für optoelektronische Bauelemente, könnte Germanium-Zinn auch als virtuelles Substrat zur Herstellung von zugverspannten Germanium-Schichten (z.B. „strained Germanium-FETs“ mit erhöhter Elektronenbeweglichkeit) eingesetzt werden. Dabei findet der Stromfluss idealerweise nur im Germaniumkanal statt und nicht im virtuellen Substrat. Für die Herstellung von zugverspannten Germaniumkanälen mit hoher Qualität spielt die Oberflächenmorphologie der Unterlage eine entscheidende Rolle (je glatter umso besser für den Germanium Kanal). In diesem Anwendungsbereich kann das ionenassistierte Wachstum von GeSn-Schichten eine Zukunft haben.

## Fazit und Ausblick

GeSn-Legierungen haben Materialeigenschaften, die diese Legierung für die Verwendung in Halbleiterbauelementen sehr interessant machen. Jedoch sind GeSn-Legierungen für die Halbleiterindustrie nur dann interessant, wenn es gelingt, diese Legierungen auf Silizium umzusetzen. So können durch die Verwendung von GeSn neuartige Bauelemente geschaffen werden, in dem man die GeSn-Legierung aufgrund seiner größeren Gitterkonstanten im Vergleich zu Germanium dazu einsetzt, zugverspanntes Germanium zu erzeugen, mit dem Germanium basierende Feldeffekttransistoren mit deutlich höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten erzeugt werden können. Das Problem bei der Verwendung von GeSn als virtuelles Substrat ist, dass diese Schicht vollständig relaxiert sein muss. Die Herstellung von GeSn-Legierungen, die vollständig relaxiert sind und eine niedrige Defektdichte aufweisen, ist äußerst schwierig und bis heute nicht gelöst. Diese Arbeit gibt dafür einen neuen Lösungsansatz. So kann das Verfahren des ionenassistierten Wachstums eingesetzt werden, bei dem mit dem Verfahren der Molekularstrahlepitaxie in-situ erzeugte Germaniumionen dazu verwendet werden, die GeSn-Schicht vollständig zu relaxieren. Durch dieses Verfahren ist es nicht mehr nötig, die GeSn-Schichten nachträglich mittels eines Temperschrittes bei deutlich höheren Temperaturen als der eigentlichen Wachstumstemperatur zu behandeln. Dadurch können Zinnausscheidungen verhindert werden, die bei Temperaturen von  $> 650\text{ °C}$  auftreten können und dies bereits bei niedrigem Zinngehalten von  $< 3\%$ . Da der Trend zu höheren Zinn-Gehalten geht, um einen deutlichen Materialunterschied zu Germanium zu gewinnen, werden Zinn-Ausscheidungen dann bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen auftreten. Um dann überhaupt noch relaxierte GeSn-Schichten auf Silizium erzeugen zu können, könnte das ionenassistierte Wachstum von GeSn-Schichten eine mögliche Lösung sein.

Ein weiterer interessanter Aspekt von GeSn-Legierungen sind die optischen Eigenschaften (u.a. das Absorptionsvermögen für Wellenlängen im nahinfraroten Bereich) von GeSn. Zudem kann bereits ab einem Zinn Gehalt von nur  $6,3\%$  ein direkter Halbleiter geschaffen werden. Damit wäre erstmals ein Material gefunden, das vollständig integrierbar auf Silizium wäre und ein direkter Halbleiter ist. Dies würde zum Beispiel die Herstellung von auf Silizium basierenden Lasern deutlich erleichtern. Jedoch ist die Herstellung von GeSn-Schichten mit hoher Qualität, wie sie für optische Bauelemente benötigt wird, sehr schwierig. Diese Arbeit zeigt erstmals die Herstellung von GeSn-Legierungen auf Silizium, die mit dem Verfahren der Molekularstrahlepitaxie bei Tieftemperatur von  $85\text{ °C}$  hergestellt werden und für die Herstellung von GeSn-Photodioden geeignet sind. Dabei werden in dieser Arbeit GeSn-Legierungen mit Zinngehalten bis  $2,7\%$  auf virtuellen Germanium-Substraten hergestellt. Die Verwendung von virtuellen Germanium-Substraten ist für die Herstellung von einkristallinen GeSn-Schichten notwendig, da das Wachstum von GeSn-Schichten direkt auf Silizium, aufgrund der sehr geringen Wachstumstemperatur, amorph erfolgen würde. Es wurde

gezeigt, dass der Spannungszustand der GeSn-Legierung durch die Qualität des verwendeten virtuellen Germanium-Substrats beeinflusst werden kann. Werden virtuelle Germanium-Substrate mit hoher Versetzungsdichte verwendet, wird in den nachfolgenden GeSn-Schichten der Relaxierungsvorgang bereits unterhalb der kritischen Schichtdicke initialisiert. Werden jedoch virtuelle Germanium-Substrate mit geringer Durchstossversetzungsdichte eingesetzt, sind die nachfolgenden GeSn-Schichten pseudomorph. Pseudomorphe GeSn-Schichten sind nicht temperaturstabil. So wird der Relaxierungsvorgang in GeSn-Schichten mit Zinn-Gehalten von  $< 3\%$  ab einer Temperatur von  $400^{\circ}\text{C}$  initialisiert. Erst ab einer Temperatur von  $600^{\circ}\text{C}$  sind diese Schichten vollständig relaxiert und wären dann temperaturstabil, wenn nicht bereits bei Temperaturen von  $> 650\text{ C}$  Zinnausscheidungen stattfinden würden. Das Problem der Temperaturinstabilität nimmt mit zunehmendem Zinngehalt weiter zu, so dass die Herstellung von Bauelementen mit einem solchen Material deutlich erschwert wird. In dieser Arbeit konnte mit Hilfe eines speziellen Niedertemperaturverfahrens GeSn-Photodioden auf Silizium mit Zinn-Gehalten von bis zu  $2,7\%$  realisiert werden. Damit konnten die Ergebnisse der Gruppe um Kouvetakis [45] bestätigt werden, die nur kurze Zeit vorher bereits erfolgreich GeSn-Dioden mit Zinngehalten von  $1\%$  hergestellt haben. Diese Gruppe setzt jedoch für die Herstellung von GeSn Legierungen eine andere Methode der Epitaxie ein, die Methode der chemischen Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition CVD). Bei dieser Methode werden höhere Wachstumstemperaturen verwendet, so dass die Herstellung der Dioden kein spezielles Niedertemperaturverfahren benötigt. Die optischen Eigenschaften dieser Dioden sind identisch und zeigen eine durch den Zinneinbau verursachte Verschiebung der optischen Empfindlichkeit um etwa  $40\text{ nm}$  ins infrarote. Durch diese Verschiebung wird auch die optische Empfindlichkeit bei  $1550\text{ nm}$  im Vergleich zu gewöhnlichen Germanium-Photodioden erhöht.

Zusätzlich konnte in dieser Arbeit erstmals über Elektrolumineszenergebnissen von GeSn-Legierungen auf Silizium berichtet werden. Die GeSn-Dioden strahlen bei einem Zinngehalt von  $1,3\%$  infrarotes Licht ab, das um etwa  $40\text{ nm}$  weiter im infraroten Bereich liegt als vergleichbare Germanium-Dioden ohne Zinneinbau. Durch GeSn-Legierungen wird es möglich werden, Dioden vollständig integriert auf Silizium herzustellen, die den vollständigen Wellenlängenbereich der optischen Telekommunikation abdecken. In dieser Arbeit konnten dafür erste Ansätze und Ergebnisse dafür gezeigt werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] H. IBACH UND H. LÜTH, *Festkörperphysik*, Springer Verlag Berlin, 7. Auflage (2009).
- [2] C. H. L. GOODMAN, *Solid-State and Electron Devices IEE Proceedings I* 129 (5), pp.189 (1982).
- [3] R. F. Potter; Germanium (Ge), *Handbook of Optical Constants of Solids II*; Academic Press , New York, 465 (1985)
- [4] M. Morse, O. Dosunmu, T. Yin, Y. Kang, H.D. Liu, G. Sarid, E. Ginsburg, R. Cohen, S. Litski, M.Zadka, *ECS Transactions*, 16 (10), 563 (2008)
- [5] M. Rouviere, L. Vivien, X. Le Roux, J. Mangeney, P. Crozat, C. Hoarau, E. Cassan, D. Pascal, S. Laval, *Appl. Phys. Lett.* 87, 231109 (2005)
- [6] O. I. Dosunmu; D. D. Cannon ; M. K. Emsley ; L. C. Kimerling ; M. S. Unlu; *IEEE Phot. Techn. Lett.* 17, 175 (2005)
- [7] Y. Chibane, M. Ferhat, *Appl. Phys. Lett.* 107, 053512 (2010)
- [8] R. Roucka, J. Mathews, C. Weng, R. Beeler, J. Toole, J. Menedez, J. Kouvetakis, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 47, Nr.2, 213, (2011)
- [9] S. Klinger, M. Berroth, M. Kaschel, M. Oehme, E. Kasper, *IEEE Phot. Techn. Lett.* 21 ,920 (2009)
- [10] R. Soref, *The Past*, *IEEE J. Selected Topics Quantum Electron.* 12 (6), 1678 (2006)
- [11] G.A. Busch and R. Kern, *Solid State Physics*, 11, 1 (1960)
- [12] A.W. Ewald, *J. Appl. Phys.* 25, 1436 (1954)
- [13] R.F.C. Farrow, D.S. Robertson, G.M. Williams, A.G. Cullis, G.R. Jones, I.M. Young and P.N.J. Dennis, *J. Crystal Growth* 54, 507 (1981)
- [14] A. Harwit, P.R. Pukite, J. Angilello, S.S. Iyer, *Thin Solid Films* 184, 395 (1990)
- [15] M.T. Asom, A.R. Kortan, L.C. Kimerling, and R.C. Farrow, *Appl. Phys. Lett.* 55, 1439 (1989)
- [16] J.L. Reno and L.L. Stephenson, *Appl. Phys. Lett.* 54, 2207 (1989)
- [17] O. Gurdal, P. Desjardins, J.R.A. Carlsson, N. Taylor, H.H. Radamson, J.E. Sundgren, and J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* 83, 162 (1998)
- [18] H.J. Gossmann, *J. Appl. Phys.* 68, 2791 (1990)
- [19] C.D. Thurmond, F.A. Trumbore, and M. Kowalchik, *J. Chem. Phys.* 24, 799 (1956)
- [20] C.D. Thurmond, *J. Phys. Chem.* 57, 827 (1953)
- [21] P.R. Pukite, A. Harwit, and S.S. Iyer, *Appl. Phys. Lett.* 54, 2142 (1989)
- [22] S. Oguz, W. Paul, T.F. Deutsch, B-Y. Tsaur, and D.V. Murphy, *Appl. Phys. Lett.* 43, 848 (1983)
- [23] S.I. Shah, J.E. Greene, L.L. Abels, Qi Yao and P.M. Raccah, *J. Crystal Growth* 83, 3 (1987)
- [24] M.T. Asom, E.A. Fitzgerald, A.R. Kortan, B. Spear and L.C. Kimerling, *Appl. Phys. Lett.* 55, 578 (1989)
- [25] C.A. Hoffman, J.R. Meyer, R.J. Wagner, F.J. Bartoli, M.A. Engelhardt, H. Höchst, *Phys. Rev. B* 40, 11693 (1989)
- [26] W. Wegscheider, K. Eberl, U. Menczigar, and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* 57, 875 (1990)
- [27] J. Olajos, P. Vogl, W. Wegscheider, and G. Abstreiter, *Phys. Rev. Lett.* 67, 3164 (1991)
- [28] J. Olajos, W. Wegscheider and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* 61, 3130 (1992)
- [29] O. Gurdal, M.-A. Hasan, M.R. Sardela, Jr., J.E. Greene, H.H. Radamson, J.E. Sundgren, and G.V. Hansson, *Appl. Phys. Lett.* 67, 956 (1995)

- [30] O. Gurdal, P. Desjardins, J.R.A. Carlsson, N. Taylor, H.H. Radamson, J.E. Sundgren, and J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* 83, 162 (1998)
- [31] M.E. Taylor, G. He, H.A. Atwater, A. Polman, *J. Appl. Phys.* 80 (8), 4384 (1996)
- [32] S. Takeuchi, A. Sakai, K. Yamamoto, O. Nakatsuka, M. Ogawa and S. Zaima, *Semicond. Sci. Technol.* 22, S231 (2007)
- [33] J. Kouvetakis and A.V.G. Chizmeshya, *J. Mater. Chem.* 17, 1649 (2007)
- [34] J. Tolle, A.V.G. Chizmeshya, Y.Y. Fang, J. Kouvetakis, V.R. D'Costa, C.W. Hu, J. Menéndez and I.S.T. Tsong, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 231924 (2006)
- [35] S. Stefanov, J. C. Conde, A. Benedetti, C. Serra, J. Werner, M. Oehme, J. Schulze, D. Buca, B. Holländer, S. Mantl, and S. Chiussi, *Appl. Phys. Lett.* 100, 204102 (2012)
- [36] H. Pérez Ladrón de Guevara, H. Navarro-Contreras, M.A. Vidal, *Superficies y Vacío* 16(4), 22, (2003)
- [37] M. Nakamura, Y. Shimura, S. Takeuchi, O. Nakatsuka, and S. Zaima, *Thin Solid Films* 520 (8), 3201 (2012)
- [38] J. Werner, M. Oehme, A. Schirmer, E. Kasper, J. Schulze, *Thin Solid Films* 520 (8), 3361 (2012)
- [39] F. Gencarelli, B. Vincent, L. Souriau, O. Richard, W. Vandervorst, R. Loo, M. Caymax, M. Heyns, *Thin Solid Films* 520 (8), 3211 (2012)
- [40] S. Takeuchi, Y. Shimura, O. Nakatsuka, S. Zaima, M. Ogawa, A. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* 92, 231916 (2008)
- [41] Y. Shimura, S. Takeuchi, O. Nakatsuka, B. Vincent, F. Gencarelli, T. Clarysse, W. Vandervorst, M. Caymax, R. Loo, A. Jensen, D.H. Petersen, S. Zaima, *Thin Solid Films* 520 (8), 3206 (2012)
- [42] O. Nakatsuka, N. Tsutsui, Y. Shimura, S. Takeuchi, A. Sakai, and S. Zaima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 04DA10 (2010)
- [43] W.J. Yin, X.G. Gong, *Phys. Rev B*, 78, 161203, (2008)
- [44] J. Mathews, R. T. Beeler, J. Tolle, C. Xu, R. Roucka, J. Kouvetakis, J. Menéndez, *Applied Physics Letters* 97, 221912 (2010).
- [45] J. Mathews, R. Roucka, J. Xie, S.-Q. Yu, J. Menéndez, J. Kouvetakis, *Applied Physics Letters* 95, (13), 133506 (2009).
- [46] J. Werner, M. Oehme, M. Schmid, M. Kaschel, A. Schirmer, E. Kasper, J. Schulze, *Appl. Phys. Lett.* 98, 061108 (2011)
- [47] G.Sun, R.A. Soref, H.H. Cheng, *Optics Express*, 18, 19, (2010)
- [48] J. Mathews, R. Roucka, C. Weng, R. Beeler, J. Tolle, J. Menéndez, J. Kouvetakis, *ECS Transactions* 33 (6), 765 (2010).
- [49] R. Roucka, J. Mathews, R. Beeler, J. Tolle, J. Kouvetakis, J. Menendez, *Applied Physics Letters* 98(6), 061109 (2011).
- [50] M. Oehme, J. Werner, M. Gollhofer, M. Schmid, M. Kaschel, E. Kasper, J. Schulze, *IEEE Phot. Techn. Lett.*, vol. 23, No. 23, 1751 (2011)
- [51] R. Soref, J. Kouvetakis, J. Menendez, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 958, L01 (2007)
- [52] P. Moontragoon, Z. Ikonc, P. Harrison, *Semiconductor Science and Technology*, 22, 742, (2007)
- [53] V.R. D'Costa, Y.-Y. Fang, J. Tolle, J. Kouvetakis and J. Menéndez, *Thin Solid Films* 518 (9), 2531 (2010).
- [54] J. Kouvetakis, J. Tolle, J. Mathews, R. Roucka, and J. Menéndez, *ECS Transactions* 33 (6), 615 (2010).

- [55] R. T. Beeler, C. Weng, J. Tolle, R. Roucka, J. Mathews, J. Menéndez, J. Kouvetakis, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94, 23620 (2010)
- [56] R. Beeler, R. Roucka, A.V.G. Chizmeshya, J. Kouvetakis and J. Menéndez, *Physical Review B* 84, 035204 (2011).
- [57] A.Y Cho, *J. Vac. Sci. Technol.* Volume 8, 5, 31 (1971)
- [58] V. A Shchukin, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, "Epitaxy of Nanostructures", Berlin: Springer-Verlag, (2004)
- [59] G. Lippert, „Verunreinigung in der Siliziummolekularstrahlepitaxie“, Egelsbach ,Hänsel-Hohenhausen, (1995)
- [60] C. T. Foxon, J. J. Harris, D. Hilton, J. Hewett, C. Roberts, *Semicond. Sci. Technol.* 4, 582. (1989)
- [61] R. Hull, J.C. Bean, " Semiconductors and Semimetals *Germanium Silicon: Physics and Materials*, Vol. 56, (1999).
- [62] W. Wegscheider, K. Eberl, U. Menczgar, G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 875, (1990)
- [63] M. R. Mc Cartney, Jose Menendez, D. J. Smith, John Tolle, M. Bauer, Erika Duda, N. V. Edwards, and J. Kouvetakis, Jennifer Taraci, S. Zollner, *Materials Research Society Symp. Proc.* 602, 1141 (2002).
- [64] B. Vincent, F. Gencarelli, H. Bender, C. Merckling, B. Douhard, D. H. Petersen, O. Hansen, H. H. Henrichsen, J. Meersschaut, W. Vandervorst, M. Heyns, R. Loo, and M. Caymax, *Appl. Phys. Lett.*, 99, 152103 (2011)
- [65] T. Tran, "Entwicklung einer Steuer- und Prozessüberwachungs-Software für eine Silizium-GeSn-Molekularstrahlepitaxie-Anlage", Studienarbeit, Universität Stuttgart, (2009)
- [66] M. Oehme, E. Kasper, *Skriptum zur Vorlesung Halbleitertechnologie II*. Institut für Halbleitertechnik : Universität Stuttgart, (2007)
- [67] J. Werner, K. Lyutovick, C. Hofer, C. Teichert, E. Kasper, *Surface Science.* 2007, 601, 2774 (2007)
- [68] G. Eifler, E. Kasper, Kh. Ashurov, S. Morozov, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 945, (2002)
- [69] T. Boeck, A. Thess, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Universität Dresden* Bd. 47, Heft 2, 92 (1998)
- [70] J. Werner, M. Oehme, O. Kirfel, E. Kasper, *Thin Solid Films*, 517, 227 (2008)
- [71] E. Kasper, M. Bauer, M. Oehme, *Thin Solid Films.* 1998, Bd. 321, 148. (1998)
- [72] R. Roucka, R. Beeler, Liying. Jiang, J. Mathews, J. Kouvetakis, J. Menendez, *Applied Physics Letters* 99, 17010 (2011)..
- [73] Y. Shimura, T. Asano, O. Nakatsuka, S. Zaima, *Appl. Phys. Express* 5, 015501 (2011).
- [74] M. Nakamura, Y. Shimura, S. Takeuchi, O. Nakatsuka, S. Zaima, *Thin Solid Films* 520 (8), 3201 (2012).
- [75] S. Takeuchi, A. Sakai, O. Nakatsuka, M. Ogawa, S. Zaima, *Thin Solid Films* 517 (1), 159 (2008)
- [76] E. Kasper, D.J. Paul, *Silicon Quantum Integrated Circuits*. Heidelberg : Springer, 2005.
- [77] van der Merwe, J.H. 1963. Crystal Interfaces. Part I. Semi-Infinite Crystals. *J. Appl. Phys.* 1963, Bd. 34, 117. (1963)
- [78] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth.* 1974, Bd. 27, 118 (1974)
- [79] R. People, J.C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* 1985, Bd. 47, 3, 322 (1985)
- [80] A.D Capewell, T. Grasby, T. Whall E. Parker, *J. Appl. Phys.*, Bd. 81, 4775 (2002)

- [81] E. Fitzgerald, Y.-H. Xie, M. L. Green, D. Brasen, A. R. Kortan, J. Michel, Y.-J. Mii, B. E. Weir E, *Appl. Phys. Lett.* 1991, Bd. 59, 811 (1991)
- [82] M. Bauer, *Ultradünne hochrelaxierte SiliziumGermanium Pufferschichten auf Si als virtuelle Substrate*. [Hrsg.] Dissertation Universität Stuttgart. Stuttgart : Shaker Verlag, 2003. ISBN-3-8322-2059. (2003)
- [83] M. Oehme, J. Werner, M. Jutzi, G. Wöhl, E. Kasper and M. Berroth, *Thin Solid Films* 508, 393 (2006)
- [84] R Ginige, B Corbett, M Modreanu, C Barrett, J Hilgarth, G Isella, D Chrastina H von Känel, *Semicond. Sci. Technol.*, 21, 775, (2006)
- [85] U. Ruhnau, "Epitaktisches Wachstum von beta-SiC-Schichten auf Siliziumsubstraten durch chemische Gasphasenabscheidung", Dissertation Universität Stuttgart, (1996)
- [86] S. Stefanov, J.C. Conde, A. Benedetti, C. Serra, J. Werner, M. Oehme, J. Schulze, S. Chiussi, *Thin Solid Films*, doi:10.1016/j.tsf.2011.10.101 (2011)
- [87] V.R. D'Costa, J. Tolle, R. Roucka, C.D. Poweleit, J. Kouvetakis, J. Menendez, *Solid State Communications* 144, 240 (2007)
- [88] A. Schirmer, "Herstellung und Charakterisierung von GeSn-Schichten für Detektoren", Diplomarbeit Universität Stuttgart, (2011)
- [89] T. Drobek, *Praktikumsunterlagen: "Die Rasterkraftmikroskopie"*. Universität München : Institut für Kristallographie und angewandte Mineralogie", (2001).
- [90] H. Robenek, "Mikroskopie in Forschung und Praxis", GIT-Verlag (1995)
- [91] J. Werner, "Schichtanalytik an dünnen virtuellen SiGe-Substraten für MOSFETs", Diplomarbeit Universität Stuttgart, (2002)
- [92] J. Werner, K. Lyutovich, C.P. Parry, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2004, Bd. 27, 367 (2004)
- [93] A.F. Bogenschütz, *Ätzpraxis für Halbleiter*. s.l. : Hanser Verlag, (1957)
- [94] L.Vegard, H. Schjelderup, "Die Konstitution der Mischkristalle", *Phys. ZS.*, 18, 93, (1917)
- [95] A.V.G Chizmeshya, M. Bauer and J. Kouvetakis, *Chemistry of Materials* 15, 2511 (2003).
- [96] G. Eifler, *Ionenunterstützte Antimon-Dotierung für die Silizium-Molekularstrahlepitaxie von Bauelementstrukturen*. Institut für Halbleitertechnik Universität Stuttgart : Dissertation, (2005).
- [97] B. Rauschenbach, Ion assisted deposition of thin layers, *Advances in Solid State Physics*, Ed. B. Kramer, Vieweg & Sohn Braunschweig 40, 439 (2000)
- [98] S. Klinger, M. Berroth, M. Kaschel, M. Oehme, E. Kasper, *IEEE Phot. Techn. Lett.* 21, 920 (2009)
- [99] M. Oehme, J. Werner, E. Kasper, *J. Crystal Growth* 310, 4531 (2008)
- [100] K. Alberi, J. Blocksberg, I.D. Bell, S. Nikzad, K.M. Yu, O.D. Dubon, W. Walukiewicz, *Phys.Rev. B* vol77, 073202 (2008)
- [101] M. Oehme, J. Werner, M. Gollhofer, M. Schmid, M. Kaschel, E. Kasper, J. Schulze, *IEEE Phot. Techn. Lett.*, vol. 23, No. 23, 1751 (2011)

## Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. habil. Jörg Schulze bedanken, der es mir ermöglicht hat mich mit diesem interessanten Halbleitermaterial auseinanderzusetzen. Im Besonderen für seine spontane Bereitschaft, die Betreuung dieser Arbeit zu übernehmen, sowie für seine Motivationen und Ratschlägen, wenn es mal nicht voranging.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Manfred Berroth recht herzlich für die Mitberichterstattung.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Michael Oehme bedanken für die vielen anregenden und hilfreichen Diskussionen, sowie für die langjährige, tatkräftige und freundschaftliche Zusammenarbeit an den MBE-Maschinen. Seine Unterstützung trug im Wesentlichen zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Auch möchte ich mich bei Frau Dr. Klara Lyutovich für die gemeinsame, interessante und lehrreiche Arbeit an vielen Veröffentlichungen und Projektanträgen, sowie für die vielen hilfreichen Diskussionen und Ratschläge bedanken.

Andreas Schirmer und Konrad Kostecki danke ich für Ihre Hilfe und Unterstützung bei der Durchführung vieler Experimente und den anschließenden Auswertungen.

Herrn Dr. Gerhard Bilger vom Institut für Photovoltaik danke ich für die vielen sehr zeitaufwendigen SIMS- und XPS-Messungen.

Außerdem danke ich Herrn Dr. Olaf Kirfel für die tatkräftige Unterstützung an den MBE-Maschinen und seinem erfrischenden norddeutschen Humor.

Meinen Kollegen Mathias Kaschel, Marc Schmid, Klaus Matthies und Sabine Rohmer danke ich für Ihre Unterstützung bei der Technologie und Messtechnik.

Desweiteren möchte ich mich bei dem gesamten Team und Studenten des Instituts für Halbleitertechnik bedanken für die wirklich sehr schöne und harmonische Zeit.