



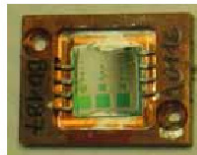
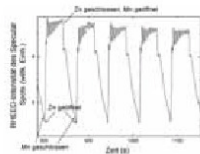
Bruno Daniel (Autor)

Molekularstrahlepitaxie von $Zn_{1-x}Mn_x$ Se-basierten semimagnetischen Halbleiter-Heterostrukturen sowie Untersuchungen zu ihren strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften

Physik

Bruno Daniel

Molekularstrahlepitaxie von $Zn_{1-x}Mn_x$ Se-basierten semimagnetischen Halbleiter-Heterostrukturen sowie Untersuchungen zu ihren strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2273>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 1

Einleitung

Um sich neue physikalische Effekte in zukünftigen elektronischen Bauelementen zunutze machen zu können, studieren die Halbleiterphysiker seit einigen Jahrzehnten mit zunehmendem Interesse Halbleiter-Schichtsysteme aus verschiedenen dotierten oder undotierten Materialien, in denen die Ladungsträger in bestimmten Schichten senkrecht zur Schichtebene räumlich eingeschlossen sind. Mit der Wachstumsmethode der Molekularstrahlepitaxie können solche Halbleiter-Heterostrukturen mit stetig verbesserten strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften hergestellt werden. Durch Kombination verschiedener Materialien kann man für die Ladungsträger eine hügelige Potentiallandschaft kontrolliert herstellen. Dieses Verfahren wird als Band-Engineering bezeichnet.

Seit einiger Zeit wächst in diesem Zusammenhang das Interesse für sogenannte semimagnetische Legierungshalbleiter. Hierbei handelt es sich um Verbindungshalbleiter, in denen ein Teil der Kationen durch magnetische Ionen ersetzt worden sind. Magnetische Ionen sind Ionen mit einem hohen permanenten magnetischen Moment, das gegenüber dem (induzierten) diamagnetischen Moment überwiegt. Dies ist beispielsweise für die Elemente der Nebengruppen im Periodensystem der Fall, bei denen die d-Orbitale nicht vollständig mit Elektronen besetzt sind und daher nicht alle Spinnomente einander absättigen. Mangan eignet sich hier sehr gut für Verbindungshalbleiter aus Elementen der Gruppe II und der Gruppe VI (sogenannte II-VI-Halbleiter), weil es wie das Gruppe-II-Element zweiwertig ist und mit einer halb gefüllten d-Schale einen sehr hohen resultierenden Spin von $5/2 \hbar$ aufweist. Alle Spins dieser d-Schale richten sich nach der ersten Hundschen Regel (der Gesamtspin S ist maximal) parallel zueinander aus. Die s-Elektronen des Mangan-Atoms stehen für die sp^3 -Bindung mit Atomen des Gruppe-VI-Elements im Kristallgitter zur Verfügung. Zwischen den sp -Zuständen der Bandelektronen im Kristallgitter und den d-Orbital-Zuständen der Elektronen des Mangan-Atoms besteht eine sehr starke Austauschwechselwirkung, die Ursache einer sehr großen Zeeman-Aufspaltung von Bandkantenenergien und lokalisierten Zuständen in Magnetfeldern ist [2].

Diese Aufspaltung der Energien der Elektronen ist für das Band-Engineering hochinteressant, erlaubt sie es doch, die Hügelandschaft für Elektronen verschiedener

Spinrichtung verschieden zu gestalten. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Schichten können daher in hohen Magnetfeldern als Spinausrichter (Spinaligner) dienen. Die Grundlagenforschung an Bauelementen, die den Spinfreiheitsgrad der Elektronen ausnutzen, die sogenannte Spintronik, ist eines der Themen des *Center for Functional Nanostructures* (CFN), das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) in Zusammenarbeit mit dem Land Baden-Württemberg errichtet wurde. Vorteile einer fortgeschrittenen Spintronik könnten darin bestehen, daß die Schaltzeiten von Spinzuständen wesentlich kleiner sind als die charakteristischen Zeiten zur Verschiebung elektrischer Ladung, daß mit diesen Strukturen eine weitere Miniaturisierung möglich ist und daß möglicherweise kohärente Überlagerungen von Spinzuständen informationstechnisch ausgenutzt werden könnten.

Für das Band-Engineering sind die Gitterfehlpassungen, die Natur der beim Wachstum entstehenden Defekte, die kritischen Schichtdicken, die Vermischung von Materialien an Grenzflächen und die Dotierbarkeit als einschränkende Größen wesentliche Parameter.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für strukturelle, optische, elektrische und Wachstums-Untersuchungen insgesamt 310 Proben mit Schichten und Schichtkombinationen der Materialien ZnSe, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, MnSe, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se:Cl}$, CdSe, CdS, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se:Cl}$ epitaktisch hergestellt. Kapitel 2 stellt das Verfahren der Molekularstrahlepitaxie und die verwendete Anlage vor. In Kapitel 3 wird die in-situ-Analyse RHEED diskutiert. Kapitel 4 enthält eine Einführung in die verschiedenen Materialien, ihre strukturellen Eigenschaften und Defekte in Epitaxieschichten solcher Materialien. Kapitel 5 stellt für die Diskussion von Halbleiter-Heterostrukturen die theoretischen Grundlagen zur Verfügung. Experimentelle Methoden und Parameter des Wachstums und der Wachstumskontrolle sowie Wachstumsergebnisse werden in Kapitel 6 vorgestellt: Flußverhältnisse, Wachstumsraten, Gitterkonstanten und Strukturen in Photolumineszenzspektren. Strukturelle Eigenschaften von Volumenschichten und Heterostrukturen sind Thema des 7. Kapitels. Darin werden das Wachstum und die resultierenden Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Volumenschichten, ZnSe/MnSe-Übergittern und CdSe/ZnSe-Quantenfilmen beschrieben, sowie die Änderung der im RHEED beobachteten Gitterkonstanten beim epitaktischen Wachstum von MnSe auf ZnSe untersucht und die kritischen Schichtdicken von CdSe auf ZnSe und von MnSe auf ZnSe bestimmt. Kapitel 8 beschäftigt sich mit der Dotierung von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$, insbesondere mit ihrer kompositionsabhängigen Dotierbarkeit. Die hergestellten Spinaligner und ihre Anwendungen in der optischen und elektrischen Spininjektion sind Thema des Kapitels 9. Kapitel 10 stellt weitere Untersuchungen anderer Gruppen vor, für die im Rahmen dieser Arbeit Proben hergestellt wurden.

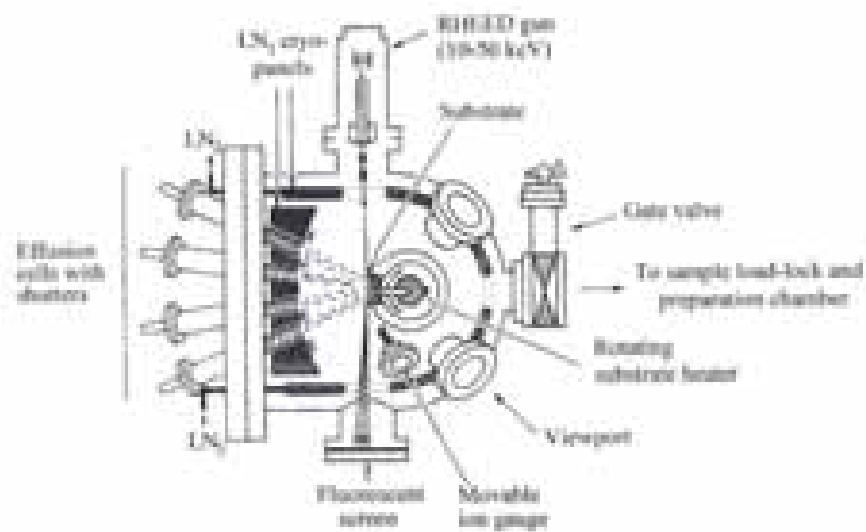


Abbildung 1.1: Die II-VI-Molekularstrahlepitaxie am Institut für Angewandte Physik und eine Prinzipskizze [1].

Kapitel 2

Einführung in die Molekularstrahlepitaxie

Die Entdeckung präziser epitaxialer Wachstumsmethoden hat in den letzten drei Jahrzehnten die Untersuchung einer Vielfalt von Halbleitermaterialien und Heterostrukturen aus solchen Materialien ermöglicht. Eine Heterostruktur ist ein Einkristall aus mehreren Schichten unterschiedlicher, näherungsweise gitterangepaßter Halbleitermaterialien mit relativ guten Grenzflächen. Durch geeignete Wahl der Materialien in der Schichtfolge kann man die Dotierung und die Variation der Bandlücke sowie des Leitungs- und Valenzbandes so gestalten ("Band-Engineering"), daß es gelingt, Photonen, freie Elektronen und Löcher im Bauelement zu kontrollieren. Erstmals wurden 1969 und in den 70er Jahren solche Strukturen aus GaAs/Al_xGa_{1-x}As für Heterostrukturlaser epitaktisch hergestellt [4, 5, 6]. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde in den Bell Labs von A. Y. Cho die Methode der Molekularstrahlepitaxie (MBE) entwickelt. Epitaxie ist orientiertes Wachstum einkristalliner Schichten auf einer gleichartigen (Homoepitaxie) oder ungleichen (Heteroepitaxie) Wachstumssunterlage (Substrat). Bei der MBE werden in einer Ultrahochvakuumumgebung dazu Strahlen von Atomen und Molekülen auf einen erhitzten Substratkristall gelenkt, auf dem sie einen kristallinen Film bilden. Sie erlaubt eine genaue Wachstumskontrolle in der Richtung senkrecht zur wachsenden Oberfläche, so daß Schichten hergestellt werden können, in denen aufgrund der räumlichen Einschränkung (Confinement) für die Elektronen und Löcher Quanteneffekte beobachtet werden können. Dünne Filme, auch Quantenfilme genannt, eines Halbleitermaterials, in dem für die freien Elektronen *und* Löcher durch Einschluß in einer Raumrichtung gebundene Zustände (genauer: Subbänder, siehe Kapitel 5) entstehen, werden als Typ-I-Heterostrukturen bezeichnet. Sie weisen im Leitungsband einen Potentialgraben und im Valenzband einen umgekehrten, die Löcher einschließenden Potentialgraben auf. Werden nur die freien Elektronen oder nur die Löcher eingeschlossen, dann spricht man von Typ-II-Heterostrukturen. Eine weitere interessante Struktur ist das Übergitter: eine Folge von sehr dicht benachbarten, gleich gestalteten Quantenfilmen, in der die eingeschlossenen Ladungsträger durch den Überlapp der Wellenfunktionen Gelegenheit haben,

von einem Potentialminimum zum nächsten zu tunneln, was zur Auffächerung der Energien der gebundenen Zustände, zu sogenannten Minibändern führt.

Außer der Herstellung von extrem abrupten und dennoch fast perfekten Grenzflächen ermöglicht die Molekularstrahlepitaxie auch abrupte Dotierungsprofile und eine präzise Kontrolle des Schichtwachstums bis in den Bereich einzelner Kristall-Monolagen. Die Molekularstrahlepitaxie wird zur Herstellung von Gruppe IV-, III-V- und II-VI-Halbleitern, Metallen, magnetischen Materialien, Nitriden, Oxiden sowie Fluoriden verwendet.

Im Vergleich zu anderen Wachstumsmethoden spielen sich keine komplizierten chemischen Reaktionen an der Substratoberfläche ab. Dies erleichtert die Analyse von Wachstumsprozessen wie die Oberflächenmigration und den Einbau von Dotierungsatomen.

Die UHV-Umgebung in der Wachstumskammer erlaubt die Anwendung von verschiedenen in-situ-Meßmethoden zur Untersuchung der Prozesse, die das Kristallwachstum bestimmen. Diese Messungen können zur Echtzeitregelung des Wachstums genutzt werden.

Da die Quellen (Effusionszellen) den Bereich der Kammer vor dem Substrat ausfüllen, sind abgesehen von einem kleinen Fenster mit direktem Blick auf die Probe die Beobachtungsmethoden auf streifenden Einfall beschränkt. Daher ist RHEED (reflektive Elektronenbeugung, siehe Kapitel 3) zur analytischen Methode der Wahl geworden. Giftige Chemikalien bleiben in der Wachstumskammer eingeschlossen.

Die Molekularstrahlepitaxie (MBE) ist ein PVD-Verfahren (physical vapor deposition), d.h. die Gasphase, die sich auf dem Substrat abscheidet, enthält ausschließlich die Komponenten, die schließlich auch in die wachsende Schicht eingebaut werden. Im Gegensatz dazu stehen CVD-Verfahren (chemical vapor deposition), bei denen chemische Trägerverbindungen verwendet werden.

2.1 Aufbau der MBE-Anlage

In den Abbildungen 1.1 und 2.1 sind eine Photographie der MBE-Anlage am Institut für Angewandte Physik, eine Prinzipskizze und eine technische Schemazeichnung mit den Bestandteilen zu sehen. Zur Erzeugung der Molekularstrahlen werden polykristalline Quellenmaterialien in elementarer Form oder in einer chemischen Bindung (hochreine Feststoff-Quellen, 6N = 99.9999% rein) im Ultrahochvakuum in elektrisch geheizten temperaturgeregelten Effusionszellen sublimiert. Die Temperaturstabilität der Effusionszellen ist typischerweise 0.1 °C. Die Quellenmaterialien befinden sich dabei in einem pyrolytischen Bornitrid-Tiegel, um Kontamination durch Verunreinigungen, die zum Beispiel in Form einer Dotierung die Ergebnisse stark beeinträchtigen könnten, zu vermeiden. Die Molekular- und Atomstrahlen können durch Verschlüsse (Shutter) über den Tiegel an- und abgeschaltet werden. Diese Verschlüsse werden durch computergesteuerte Motoren bewegt. Bei Wachstumsraten von etwa 0.3 - 1 Monolage pro Sekunde kann so das Wachstum sehr abrupt gestartet und gestoppt werden. Durch Kombination verschiedener Molekularstrahlen können

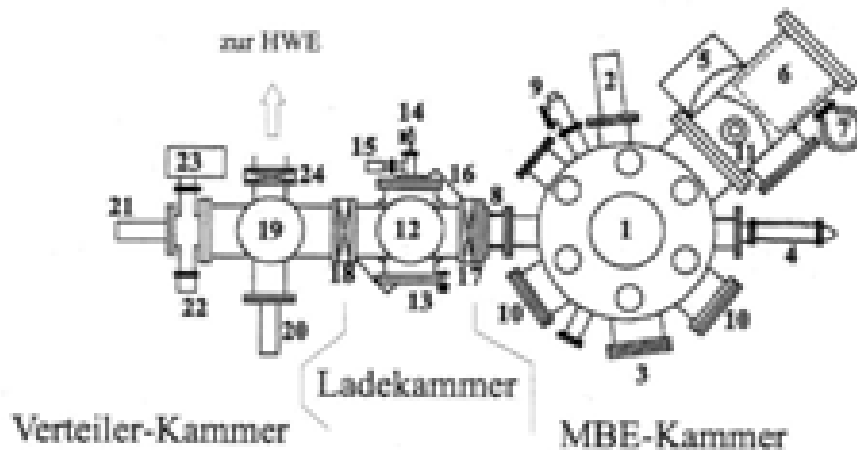


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der MBE-Anlage (von oben betrachtet) [3].

- | | |
|-----|--|
| 1 | CF-150-Flansch des Probenmanipulators |
| 2 | RHEED-Kanone |
| 3 | RHEED-Leuchtschirm mit integriertem Shutter und Bleiglasvorsatz |
| 4 | Flußmeßröhre (Beam Flux Monitor) |
| 5 | Ionengetterpumpe |
| 6 | Titan-Sublimationspumpe |
| 7 | Quadrupol-Massenspektrometer |
| 8 | Balgverbindung zur Ladekammer |
| 9 | Ventil zur Notbelüftung |
| 10 | Sichtfenster mit integriertem Shutter und Bleiglasvorsatz |
| 11 | Ionivac (AML) für Druckmessung |
| 12 | Linear-Vertikalverschieber der Aufnahmegabel |
| 13 | klappbares Schleusenfenster |
| 14 | Wasserstoff-Einlaß |
| 15 | Pirani-Meßkopf zur Druckmessung und Kontrolle des Wasserstoffflusses |
| 16 | Turbomolekularpumpe |
| 17 | VAT-Zugschieberventil zur Verteilerkammer |
| 18 | Odelga-Zugschieberventil zur Verteilerkammer |
| 19 | Sichtfenster in die Verteilerkammer |
| 20 | Auslaufrohr für die Transferstange zur HWE-Anlage |
| 21 | Auslaufrohr für die Transferstange zur MBE-Anlage |
| 22 | Ionovac (Edwards) zur Druckmessung |
| 23 | Ionengetterpumpe |
| 24 | Zugschieberventil (Meca) zur HWE-Anlage |
| HWE | Hot-Wall-Epitaxie-Anlage |

Filme aus verschiedenen binären, ternären und quaternären Halbleiterverbindungen hergestellt werden.

Mit einer Flußmeßröhre (Ionisationsvakuummeter, "Beam Flux Monitor") wird der Strahlfluß gemessen. Dazu wird sie in Substratposition gebracht, und man mißt den von den Effusionszellen an dieser Stelle erzeugten Strahlfluß. Um Proben reproduzierbar herstellen zu können, ist eine genaue Flußkontrolle notwendig, vor allem bei ternären Materialien. Die Temperatur der Effusionszelle bestimmt zwar den Fluß der sublimierten Atome oder Moleküle, ist aber selbst kein ausreichend reproduzierbarer Anhaltspunkt für den Strahlfluß, denn dieser hängt deutlich vom Füllstand der Effusionszelle ab. Daher müssen vor und nach dem Wachstum der Probe alle Temperaturen der beteiligten Effusionszellen auf die gewünschten Flüsse geeicht oder geprüft werden.

Das Abpumpen wird erreicht durch eine Kombination von Vorpumpe, Turbomolekularpumpe, Ionengetterpumpe, Titan-Sublimationspumpe und einem Kühlschild, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird und den größten Teil der Innenseite der Wachstumskammer ausmacht. Ein zusätzlich Stickstofffluß in das Kühlschild während der kritischen Phasen (Deoxidation, Wachstumsstart) erhöht die Qualität des Wachstumsstarts. Um auch geringe Kontaminationen durch Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe möglichst zu vermeiden, müssen spezielle Materialien für die heißen Bauteile im Vakuum verwendet werden. Zudem ist das gesamte System zum Ausheizen bei einer Temperatur von 140 °C geeignet.

Zur Verbesserung der Homogenität der Schicht wird im allgemeinen das erhitzte Substrat während des Wachstums gedreht (siehe Abschnitt 2.2). Das ist leider in der verwendeten MBE nicht zuverlässig möglich.

Reproduzierbares Einschleusen und Plazieren des Probenhalters im Manipulator ist sehr wichtig, weil nur dadurch garantiert werden kann, daß die Beziehung zwischen der angezeigten Temperatur des Heizelementes und der tatsächlichen Temperatur des Substrates unverändert der Eichung (siehe Abschnitt 2.5) entspricht.

2.2 Probleme durch die fehlende Probenrotation

Als Folge der Geometrie der auf die Probe auftreffenden Strahlflüsse aus den Effusionszellen wird die Schicht inhomogen in Dicke und Komposition: die Flüsse nehmen mit $1/r^2$ ab und die Zellen werden üblicherweise in einem Kranz mit einem Winkel von mindestens 10 – 20° zur Normalen auf die Probenoberfläche angeordnet. Daher ist die Ankunftsrate der Atome auf der Oberfläche für die verschiedenen Atomsorten nicht konstant über die Oberfläche hinweg. Dieser Effekt ist aber bei kleinen Proben (die Proben dieser Arbeit hatten eine Größe von 10 × 10 mm) zu vernachlässigen gegenüber der Temperaturinhomogenität auf der Probe durch die Montierung mittels Klemmen auf dem Probenhalter. Diese Temperaturinhomogenität läßt sich auch durch Probenrotation nicht beseitigen.

Wenn das Substrat nicht gedreht werden kann, treten beim Wachstum auf lithographisch prozessierten Proben Abschattungseffekte auf. In Abbildung 2.2 wurde das