Kapitel 1

Einleitung

Im modernen Kommunikationszeitalter ist der weltumspannende Transport und die Verwertung des „Rohstoffs“ Information eine Basisaufgabe und große Herausforderung. Gewaltige Datenmengen erfordern höchste Verarbeitungsgeschwindigkeit und breitbandige Übertragung mittels Funkwellen- und Lichtwellenleitern. In beiden Gebieten kommen die inhärenten Vorteile der III-V-Halbleiter zum Tragen: höchste Trägergeschwindigkeiten und die elektrische Erzeugung und Modulation von Licht [Pro97]. Der Fortschritt der hierfür benötigten elektronischen und optoelektronischen Systeme ist in einem sehr hohen Maße durch die Bereitstellung geeigneter Technologien zur realen Herstellung von Bauelementen und Schaltungen vorgegeben.

Seit der Erfindung der III-V-Halbleiter im Jahre 1951 durch Heinrich Welker werden heute zunehmend deren vorteilhafte optische und elektronische Eigenschaften für die Elektronik nutzbar gemacht. Anfänglich stand man dabei in Konkurrenz zu dem wegen seines relativ niedrigen Schmelzpunktes leicht herzustellenden einkristallinen Germanium, später zu Silizium, dem heutigen Standardmaterial der Halbleitertechnik.

III-V-Halbleiter sind aufgrund ihrer besonderen Bandstruktur vielfältig einsetzbar. In der Mehrzahl besitzen die hauptsächlich gebräuchlichen III-V-Halbleiter GaAs, GaN, InP, InAs und InSb ein absolutes Bandlückenminimum am Γ-Punkt der Brillouinzone, sind also direkte Halbleiter, und weisen dort ein gegenüber Silizium und Germanium stärker gekrümmtes Leitungsband auf. Damit verbunden ist eine geringere effektive Elektronenmasse und als Folge eine höhere Elektronenbeweglichkeit, die diese Materialien prädestiniert für den Bau schneller analoger und digitaler Schaltungen [Kie93]. Die direkte Bandlücke und die damit verbundenen optischen Eigenschaften hingegen ermöglichen die Realisierung optoelektronischer Bauelemente, wie z.B. Laserdioden, Leuchtdioden und Photodetektoren, die die Grundelemente der modernen Kommunikationstechnik bilden.

Trotz der prinzipiellen Überlegenheit der III-V-Halbleiter gegenüber dem überwiegend benutzten Halbleiter Silizium könnten diese noch mehr in der Halbleitertechnologie eingesetzt werden, Probleme ergeben sich jedoch bei der im Vergleich zu Silizium ungleich schwierigeren Herstellung der Substratmaterialien und deren weiteren Verarbeitung. Insbesondere in den Oberflächeneigenschaften zeigen sich gravierende Unterschiede. Im Gegensatz zum Silizium, dessen arteigenes Oxid sehr gute mechanische, chemische und elektrische Eigenschaften besitzt, wirken sich die natürlichen Oxide der III-V-Verbindungshalbleiter, wie im späteren Verlauf dieser Arbeit deutlich wird, negativ auf die Oberflächeneigenschaften aus.

Die Optimierung dieser Oberflächeneigenschaften ist deshalb heute für die Herstellung moderner Bauelemente auf der Basis der III-V-Halbleiter von zentraler Bedeutung, so kann z.B. die Strahlungsleistung und die Lebensdauer von Laserdioden erheblich gesteigert werden. Dieser Optimierungsprozess, der die Eigenschaften der Halbleiteroberfläche verbessern soll, wird **Passivierung** genannt.

In den 80 Jahren wurde erstmals von Sandroff et al. [San87] die passivierende Wirkung bei der Adsorption von Schwefel auf III-V-Halbleiteroberflächen entdeckt. Seitdem ist die Verbesserung der Oberflächen- und Grenzflächeneigen-

schaften von III-V-Halbleitern durch die sulfidische Passivierung vielfach bestätigt worden.

Aufbauend auf diesen Erfahrungen und Ergebnissen verfolgt diese vorliegende Arbeit das Ziel durch experimentelle und theoretische Untersuchungen ein grundlegendes Verständnis des sulfidischen Passivierungsvorgangs einer GaAs-Oberfläche zu erreichen, sowie durch gezielte Variation der Passivierungsparameter den Oberflächenbehandlungsprozess zu optimieren, dabei soll insbesondere durch eine gezielte Beleuchtung der Halbleiteroberfläche der Passivierungseffekt erheblich beschleunigt und deutlich verbessert werden.

Die Arbeit gliedert sich in insgesamt sechs Kapitel. Im sich dieser Einleitung anschließenden zweiten Kapitel werden zunächst die für das Verständnis wichtigen Eigenschaften von GaAs-Oberflächen im Hinblick auf deren Kristall- und Oberflächenstruktur behandelt.

Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit der Einführung in die Problematik der sulfidischen Passivierung von GaAs-Halbleiteroberflächen sowie mit den wesentlichen Einflussfaktoren auf den Passivierungsprozess.

Im vierten Kapitel werden die Charakterisierungsverfahren zusammen mit den für die Diskussion der Ergebnisse notwendigen theoretischen Grundlagen vorgestellt, die es ermöglichen die Effizienz der Passivierung der GaAs-Oberflächen zu beurteilen und weiterführende Schlüsse zu ziehen, den Passivierungsprozess weiter zu optimieren.

Das fünfte Kapitel präsentiert, diskutiert und analysiert die experimentell gewonnen Ergebnisse insbesondere auch im Hinblick auf die zusätzliche Beleuchtung der GaAs-Oberfläche während des Passivierungsprozesses und stellt erste Anwendungen der sulfidischen photochemischen Passivierungstechnologie vor.

Das abschließende sechste Kapitel fasst den Inhalt dieser Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick für weitergehende Forschungen und Entwicklungen.

Kapitel 2

Eigenschaften der GaAs-Oberfläche

Ziel dieser Arbeit ist es durch experimentelle und theoretische Untersuchungen ein grundlegendes Verständnis des sulfidischen Passivierungsvorgangs einer GaAs-Oberfläche, insbesondere auch bei Beleuchtung, zu erreichen, sowie durch gezielte Variation der Passivierungsparameter den Oberflächenbehandlungsprozess zu optimieren. Dazu sind detaillierte Kenntnisse über die Kristall- und Oberflächenstruktur des Halbleiters GaAs notwendig. Diese werden zusammen mit einigen wichtigen Materialeigenschaften von GaAs in diesem Kapitel vorgestellt.

2.1. Kristallstruktur von GaAs

GaAs gehört zur Gruppe der binären III-V-Halbleiter und kristallisiert in der der Diamantstruktur von Elementhalbleitern ähnlichen Zinkblendestruktur aus. Die Bindung erfolgt über tetraedrisch angeordnete sp^3-Hybridorbitale. Abbildung 2.1 zeigt die Einheitszelle der Zinkblende-Struktur.

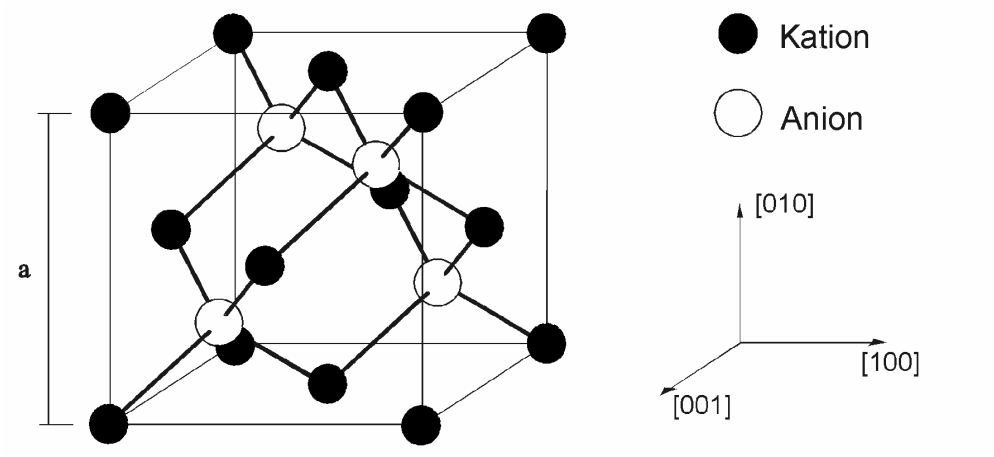

***Abbildung 2.1**: Schematische Darstellung der Zinkblende-Struktur*

Diese Struktur kann durch zwei um ein Viertel der Raumdiagonalen gegeneinander verschobene kubisch flächenzentrierte Untergitter der jeweiligen Atomspezies beschrieben werden, wobei ein Kubus jeweils nur mit Ga-Atomen, der andere Kubus jeweils nur mit As-Atomen in den Gitterpunkten besetzt ist. In einer Einheitszelle befinden sich insgesamt acht $(8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{1})$ Atome, jeweils vier Atome der Spezies Gallium (Ga) und vier der Spezies Arsen (As). Die kürzesten Verbindungen zwischen Atomen unterschiedlicher Spezies liegen in den [111]-Richtungen und die zwischen Atomen der gleichen Spezies liegen in den [110]-Richtungen [Bud98]. Somit enthalten die unpolaren (110)-Ebenen jeweils zwei der kürzesten Atombindungen zwischen Atomen unterschiedlicher und eine zwischen Atomen der gleichen Spezies. Sie sind somit die dicht gepacktesten Kristallebenen und aus diesem Grund die Spaltflächen der Zinkblende-Struktur.

2.2. Oberfläche von GaAs

Die Oberfläche ist die äußere Begrenzung eines Festkörpers, die mit der Umgebung in Kontakt tritt. Die oberste Atomlage kann physikalisch und chemisch andere Eigenschaften haben als das Volumenmaterial. Die Ursache dafür ist die

reduzierte Anzahl von Nachbaratomen derjenigen Atome, die sich unmittelbar an der Oberfläche befinden. Dies kann dazu führen, dass das Kristallgitter sich nicht mit der Periodizität des Volumens bis in die oberste Atomlage fortsetzt, sondern relaxiert oder rekonstruiert. Dabei weichen dann die Positionen der Oberflächenatome von den durch die Volumengleichgewichtsabständen bestimmten Positionen ab.

Auf Grund der unterschiedlichen Elektronenaffinitäten der Konstituenten des Verbindungshalbleiters GaAs besitzen diese ansonsten bei elementaren Halbleitern rein kovalenten Bindungen einen polaren Charakter. Dies macht sich beispielsweise in einem gegenüber Silizium geänderten Spaltverhalten aber auch in einer größeren Zahl unterschiedlicher Oberflächen bemerkbar.

Wie in Abbildung 2.2 zu erkennen ist, unterscheidet man fünf verschiedene Oberflächen. Davon besitzen vier, die (111) und die (100) Flächen, einen polaren und eine, die (110) Ebene, einen unpolaren Charakter.

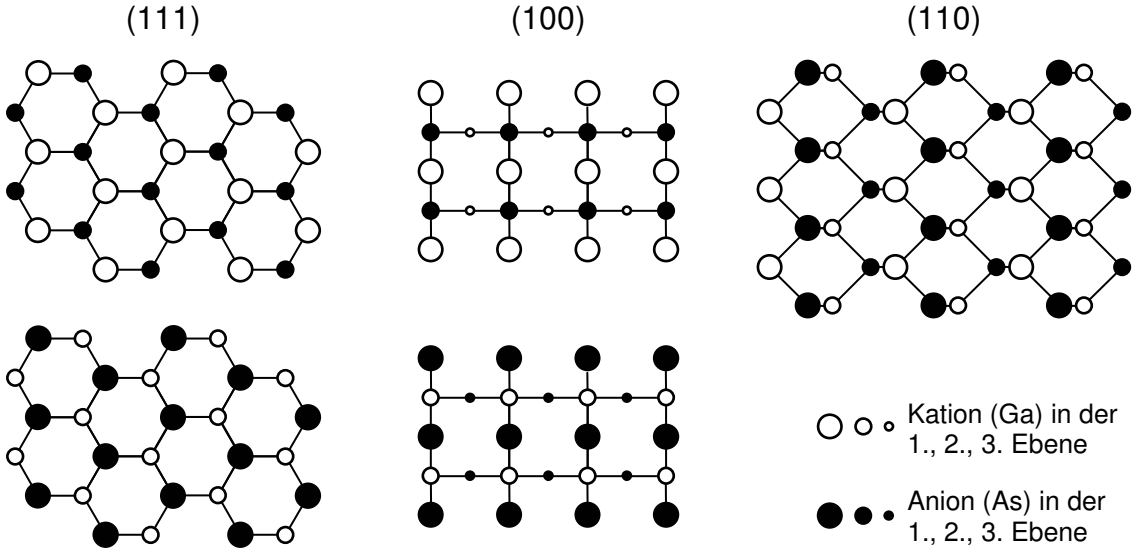

Abbildung 2.2: *Ideale Oberflächen von GaAs in Aufsicht [Ran81]*

Im Unterschied zu den dargestellten idealen Oberflächen zeigen reale Oberflächen, entsprechend ihrer Vorbehandlung und chemischen Zusammensetzung, eine Vielzahl von Umgruppierungen ihrer Oberflächenatome, so genannte Rekonstruktionen.

Bei der Rekonstruktion der GaAs Oberfläche werden zusätzliche Bindungen zwischen den Oberflächenatomen gebildet, z.B. durch Dimerbildung oder den Einbau von Leerstellen. Dies hat zur Folge, dass sich die Oberflächen-Einheitszelle im Vergleich zur nicht rekonstruierten Einheitszelle vergrößert. Die Rekonstruktion findet lediglich auf polaren Verbindungshalbleiter-Oberflächen statt, die jeweils nur eine Atomsorte, Kationen oder Anionen, beinhalten. Innerhalb dieser polaren Oberflächen ist im Gegensatz zu den unpolaren ein Ladungsausgleich zwischen Anion und Kation nicht möglich. Die Rekonstruktion ist daher abhängig von der Oberflächenbedeckung Θ.

Einzig die unpolare (110) Ebene scheint, wie aus LEED-Untersuchungen an GaAs-Spaltflächen bekannt ist, ihre Oberflächengitterzelle nicht zu ändern. Man beobachtet dort stattdessen eine leichte Relaxation des Gitters. Die Relaxation ist definiert als die Verschiebung der Atome aus deren Volumengleichgewichtslage unter Erhaltung der zweidimensionalen Einheitszelle in der Oberfläche. Dieser Prozess findet deshalb im Gegensatz zur Rekonstruktion auch auf unpolaren Halbleiteroberflächen, wie z.B. den (110)-Flächen der Zinkblende-Struktur statt. Es kommt dabei zu einem Ladungstransfer zwischen Kation und Anion der Oberfläche, wodurch abgesättigte bzw. leere Bindungsorbitale entstehen und die Atome aus ihren Gleichgewichtslagen verschoben werden [Kah96]. Beim GaAs wandert dabei das Anion Arsen etwas nach außen und das Kation Gallium nach innen [Duk80][Cha78]. Diese Relaxation der (110) Oberfläche bei GaAs verdeutlicht die Abbildung 2.3 schematisch.

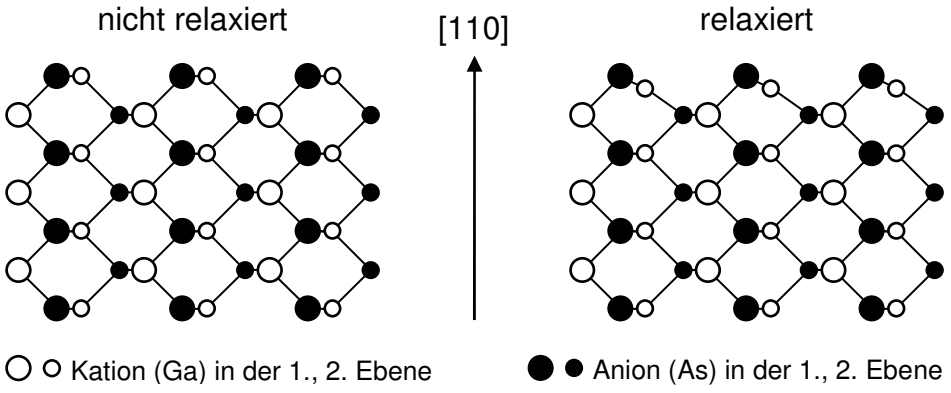

Abbildung 2.3: *Relaxation der (110) GaAs-Oberfläche*