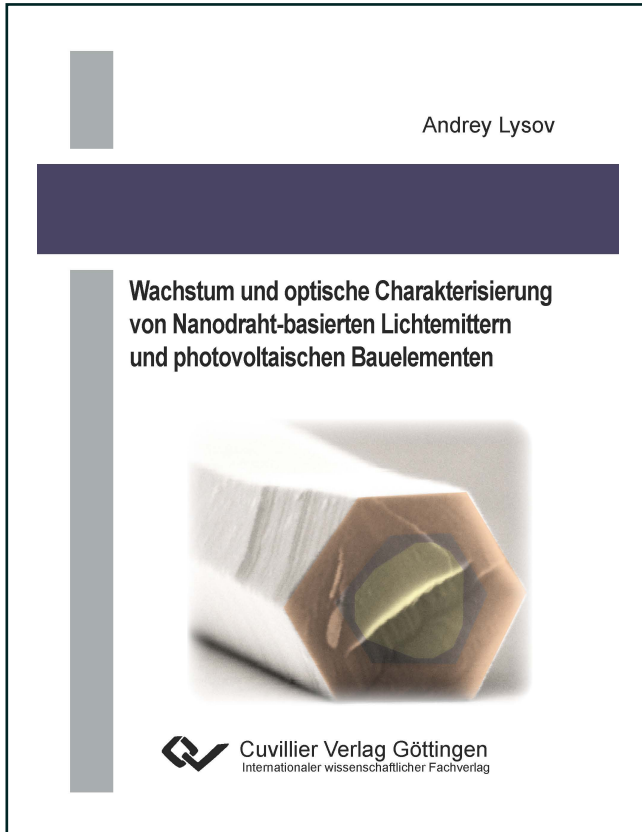




Andrey Lysov (Autor)

Wachstum und optische Charakterisierung von Nanodraht-basierten Lichtemittern und photovoltaischen Bauelementen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6753>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung und Motivation

Die voranschreitende Entwicklung der Mikroelektronik basiert auf der stetig zunehmenden Miniaturisierung der Bauelemente, wodurch sich immer höhere Integrationsdichten mit erhöhter Leistungsfähigkeit erreichen lassen [1, 2]. Eine Reduktion der Strukturdimensionen bis in den nm-Bereich wird im Top-Down Verfahren durch den Einsatz aufwendiger Lithographiemethoden erzielt. Im Gegensatz dazu, versucht das Bottom-Up Verfahren nano-dimensionierte Bauelemente ohne Einsatz komplexer Strukturierungsmethoden mittels Selbstorganisation aus einzelnen Atomen zusammenzustellen [3].

Halbleiter-Nanodrähte sind Strukturen mit einem Durchmesser von einigen bis mehreren hundert Nanometern und einer Länge von typischerweise einigen Mikrometern. Der Nanodraht-Ansatz ermöglicht mit Hilfe des Bottom-Up Verfahrens Bauelemente für photonische [4, 5] und photovoltaische [6] Anwendungen herzustellen. Aufgrund des geringen Nanodrahtquerschnitts erlaubt dieser Ansatz unterschiedliche Verbindungshalbleiter entlang der Nanodrahtlänge trotz Gitterfehlanpassung miteinander zu kombinieren [4, 7–9]. Das macht eine Integration der in der optischen Nachrichtentechnik üblichen III-V-Verbindungshalbleiter mit der konventionellen Siliziumtechnologie [10–12] und nicht-epitaxialen Substraten [13–18] möglich. Das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis macht Nanodrähte zu guten Kandidaten für die Herstellung nano-dimensionierter Lichtemitter mit

1 Einleitung und Aufgabenstellung

einer effizienten Lichtauskopplung [19]. Die Möglichkeit, stark gitterfehlangepasste Halbleiterheterostrukturen entlang der Nanodrahtlänge miteinander zu kombinieren, eröffnet den Weg für die Integration eines Quantentopfs in einen axialen Nanodraht pn-Übergang (Abbildung 1.1).

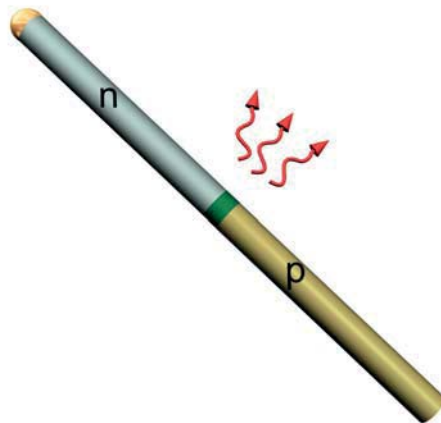


Abb. 1.1: Prinzipskizze eines Lichtemitters auf Basis eines axialen Nanodraht-pn-Übergangs mit einem integrierten Quantentopf

Auf diese Weise könnten elektrisch gepumpte Nanodraht-Lichtemitter realisiert werden. Durch die Einstellung der Materialkomposition im Quantentopf lässt sich dessen Bandlücke gezielt variieren und so die Lichtemission bei den Kommunikationswellenlängen von $1,3\ \mu\text{m}$ oder $1,55\ \mu\text{m}$ erreichen. Solche Nanodrahtlichtemitter wurden bereits für das InP-Materialsystem demonstriert [5].

Die ersten GaAs Nanodraht-basierten Lichtemitter wurden im Jahr 1992 von der Forschergruppe von K. Hiruma mit Hilfe der top-kontaktierten Nanodrahtarrays demonstriert [20, 21]. Die Nanodrahtdioden wurden auf einem n-dotierten GaAs-Substrat gewachsen und profitierten von der Hintergrunddotierung mit Kohlenstoff in den stark getaperten Nanodrahthüllen. Eine gezielte p- und n-Dotierung von GaAs-Nanodrähten während des Wachstums erwies sich dabei als äußerst schwierig. So waren zum Anfang der vorliegenden Arbeit im Jahr 2007 in der Fachliteratur keine Berichte über eine erfolgreiche p-

und n-Dotierung von GaAs-Nanodrähten vorzufinden. Ebenfalls gab es keine Beispiele für die Realisierung von Lichtemittern auf Basis eines einzelnen GaAs-Nanodraht-pn-Übergangs, obwohl ihre Herstellung für nanophotonische und optoelektronische Anwendungen ein großes Potential besitzt.

Aufgrund mikrostrukturierter nicht-planarer Geometrie und viel größerer Oberfläche zeigen Nanodrahtarrays eine erheblich effizientere Sonnenlichtabsorption im Vergleich zu konventionellen Dünnschichten. So absorbieren Si-Nanodrahtarrays mehr als 90 % des einfallenden Lichtes in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 1100 nm [22], was den Einsatz solcher Strukturen für Solarzellen interessant macht. Der Materialbedarf für eine Nanodraht-basierte Solarzelle beträgt dabei nur 1 % dessen, was für eine herkömmliche planare Solarzelle mit dem gleichen Absorptionsvermögen notwendig ist [22]. Neben der verbesserten Lichtabsorption sollte eine Nanodraht-Solarzelle eine effiziente Trennung und Abführung der Ladungsträger ermöglichen. Die Geometrie, die sich für eine Nanodraht-basierte Solarzelle gut eignet, stellt ein Array radialer Nanodraht-p-i-n-Übergänge dar (Abbildung 1.2a). Der radiale Nanodraht-pn-Übergang kombiniert lange Lichtabsorptionswege mit kurzen Transportwegen der Ladungsträger (Abbildung 1.2b) und verspricht somit eine hohe Quanteneffizienz. Außerdem können Nanodraht-basierte Solarzellen auf kostengünstigen nicht-epitaxialen Substraten wie Glasscheiben oder mit Silizium beschichteten Folien gewachsen werden.

Das Material, welches häufig für die Nanodraht-basierte Photovoltaik zum Einsatz kommt, ist Silizium [23, 24]. Im Unterschied zu Silizium haben III-V-Verbindungshalbleiter einen deutlich größeren Absorptionskoeffizienten, wodurch eine stärkere Lichtabsorption erzielt wird. Sie besitzen Bandlücken, die einen breiten Spektralbereich abdecken, und erlauben die Herstellung von Mehrfachsolarzellen, womit die Shockley-Queisser-Grenze des Wirkungsgrades überwunden werden kann [25]. Planare Mehrfach-Solarzellen werden oft auf Basis von GaAs-Teilzellen aufgebaut. GaAs wird dabei aufgrund seiner Bandlücke von 1,42 eV in der mittleren Teilzelle verwendet, auf der GaInP- und AlGaInP-basierte Ober-

1 Einleitung und Aufgabenstellung

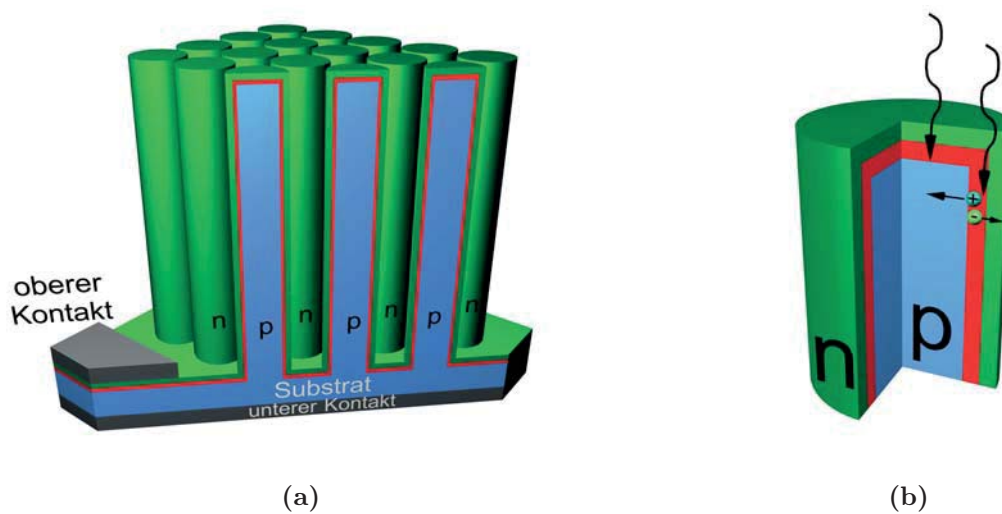


Abb. 1.2: a) Solarzellenkonzept auf Basis eines Arrays radialer Nanodraht p-i-n-Übergänge b) Physikalisches Bauelementmodell eines radialen Nanodraht p-i-n-Übergangs unter Beleuchtung

zellen gitterangepasst aufgewachsen werden können [26, 27]. Somit ist eine Realisierung von koaxialen GaAs-Nanodraht-pn-Dioden und Untersuchung ihrer photovoltaischen Eigenschaften von großer Bedeutung für die Herstellung von Nanodraht-basierten Solarzellen.

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Dissertation sollen mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie III-V-Nanodraht-basierte Bauelemente für optoelektronische und photovoltaische Anwendungen wachstumstechnisch realisiert werden. Deren optische und photovoltaische Eigenschaften sollen mittels ortshochauflösender Photolumineszenz, Elektrolumineszenz und Photostrommessungen charakterisiert werden.

Das Wachstum der GaAs-Nanodrähte wurde in einer teilweise parallel zu dieser Arbeit laufenden Dissertation von I. Regolin entwickelt [28]. Da Dotierung der Nanodrähte einen



1.2 Aufgabenstellung

entscheidenden Parameter für die richtige Bauelementfunktion darstellt, sollte im Rahmen dieser Dissertation eine kontrollierte p- und n-Dotierung der Nanodrähte während des Wachstums erzielt werden.

Zunächst wird hier die p-Dotierung der GaAs-Nanodrähte mit Zink erforscht. Eine Untersuchung der Nanodraht-Dotierung mit Zink erfolgte in enger Zusammenarbeit mit I. Regolin. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein verstärktes Augenmerk auf die Entwicklung des theoretischen Modells zur Beschreibung des Dotierungsprozesses gelegt. Ebenso wird die Erzielung einer homogenen p-Dotierung entlang der Nanodrahtlänge mittels unterschiedlicher Wachstumstechniken untersucht. Des Weiteren soll eine erfolgreiche n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte während des Wachstums erreicht werden. Die optischen Eigenschaften der dotierten Nanodrähte sowie die Dotierstoffverteilung entlang der Nanodrahtlänge sollen mit Hilfe der ortshochauflösenden Mikro-Photolumineszenz (μ -PL) an einzelnen Nanodrähten untersucht werden.

Auf Basis erfolgreicher Dotierungen sind Nanodraht-basierte pn-Dioden in axiale und radiale Wachstumsrichtung zu realisieren. Die optischen Eigenschaften der erzeugten pn-Dioden sind mittels der Mikro-Photolumineszenz und Elektrolumineszenz zu charakterisieren. Da solche pn-Dioden potenzielle Kandidaten für die Anwendung in der Nanodraht-basierten Photovoltaik darstellen, sollen ihre photovoltaischen Eigenschaften unter Standardbeleuchtung (Sonnensimulator) und mittels lichtleistungsabhängiger Photostrommessungen untersucht werden. Diese Bauelemente werden eine Grundlage für die weitere Realisierung von großflächigen Arrays aus Nanodraht-Dioden bilden.

Die Prozessierung einer Einzelnanodrahtdiode erfordert den Transfer der gewachsenen Nanodrähte auf ein semi-isolierendes Trägersubstrat. Anschließend erfolgt die Definition der Kontakte mittels Elektronenstrahlolithographie. Für die Massenproduktion der Nanodraht-basierten Lichtemitter und Solarzellen sind jedoch nicht die Einzelnanodrahtbauelemente sondern vielmehr großflächige Nanodraht-Arrays interessant. Jedoch ist die Elektronenstrahlolithographie für die Kontaktierung großer Nanodrahtarrays wegen des



1 Einleitung und Aufgabenstellung

großen Zeitaufwands nicht geeignet. Aus diesem Grund bestand eine weitere Aufgabe dieser Arbeit in der Entwicklung eines Ansatzes zur Top-Kontaktierung von freistehenden großflächigen Nanodrahtarrays. Dabei sollten die p-dotierten Nanodrähte direkt auf dem n-dotierten Wachstumssubstrat mittels optischer Lithographie über einen nicht transparenten Kontakt von oben kontaktiert werden. Die Arbeit erstreckte sich vom Maskenentwurf über das Wachstum und die Betreuung der Prozessierung bis hin zur optoelektrischen Charakterisierung von top-kontaktierten Nanodrahtdioden.

Für eine vollständige und präzise Untersuchung der optischen und photovoltaischen Eigenschaften von Nanodraht-pn-Übergängen sind Messungen an einzelnen Nanodrähten notwendig. Zu Beginn dieser Dissertation im Jahr 2007 stand dem Fachgebiet Halbleitertechnik/Halbleitertechnologie (HLT) allerdings nur der Messaufbau zur großflächigen optischen Probencharakterisierung mittels Photolumineszenz zur Verfügung. Aus diesem Grund wurde im Laufe der Dissertation ein ortshochauflösender optischer Messplatz für die Photolumineszenz-, Elektrolumineszenz- und Photostrommessungen an einzelnen Nanodrähten aufgebaut und automatisiert.

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen und die wichtigsten experimentellen Methoden erläutert, die für das Wachstum und die opto-elektrische Charakterisierung von Nanodraht-basierten Bauelementen zum Einsatz kamen. Zuerst werden die eingesetzte MOVPE-Anlage sowie die wichtigsten Prozessparameter beschrieben. Danach werden verschiedene Template mit Gold-Nanopartikeln, die für das Nanodraht-Wachstum verwendet wurden, vorgestellt. Des Weiteren wird eine Einführung in die theoretischen Grundlagen des Wachstums- und Dotierungsmechanismus der Nanodrähte mittels des in dieser Arbeit eingesetzten Vapor-Liquid-Solid-Prozesses gegeben. Abschließend wird der verwendete hochauflösende optische Messplatz vorgestellt, der im Laufe der Dissertation für die optoelektronische Charakterisierung der Nanodraht-basierten Bauelemente aufgebaut wurde.

2.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Es existiert eine Vielzahl von Methoden, die zum Wachstum von Halbleiternanodrähten verwendet werden. Neben der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (engl. **M**etalorganic **V**apour **P**hase **E**pitaxy, MOVPE) kommen hierbei Molekularstrahlepitaxie (MBE), Chemische Molekularstrahlepitaxie (CBE), Laserablation und Aerotaxy zum Einsatz. Die im



2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

Rahmen dieser Arbeit hergestellten Nanodrähte wurden mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie gewachsen.

Metallorganische Gasphasenepitaxie ist eine industriell breit genutzte Prozesstechnik zum Wachstum von III–V–Verbindungshalbleitern. Die meisten GaN–basierten Lichtemitterdioden (LED) sowie die arsenid– und phosphidbasierten Bauelemente, die in der Datenkommunikation Anwendung finden, werden heutzutage mittels der MOVPE–Abscheidetechnik hergestellt. Gegenüber der Molekularstrahlepitaxie zeichnet sich die MOVPE–Methode dadurch aus, dass sie ohne Ultrahochvakuum–Bedingungen auskommt und eine großflächige Abscheidung bei hoher Homogenität erlaubt. So gestattet die zurzeit größte auf dem Markt vorhandene MOVPE–Anlage für die industrielle LED–Massenfertigung eine gleichzeitige Beschichtung von bis zu 19×4 –Zoll– oder 69×2 –Zoll–Wafer, was zur Kostensenkung der LED–Fertigung beiträgt [29].

Für das Wachstum sämtlicher, in dieser Arbeit beschriebenen Nanodrähte, wurde eine kommerzielle MOVPE–Anlage der Firma AIXTRON vom Typ AIX 200 verwendet. Der schematische Aufbau der verwendeten MOVPE–Anlage ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Anlage kann in folgende Baugruppen entsprechend ihrer Funktion unterteilt werden: das Gasmischsystem, der Reaktorbereich, das Abgassystem und die Anlagensteuerung.

Innerhalb des Gasmischsystems werden metallorganische Verbindungen entnommen und durch eine komplexe Verschaltung von Druck–, Massenflussreglern (engl. **Mass Flow Controller**, MFC) und Pneumatikventilen in den notwendigen Mengen bereitgestellt. Als Trägergase für Metallorganika werden der Anlage Stickstoff und Wasserstoff zugeführt, die oben links in Abbildung 2.1 zu erkennen sind. Wasserstoff wird für die Precursorentnahme zu den Quellen geleitet. Stickstoff strömt durch die RUN– und VENT–Leitungen und transportiert die Quellenmaterialien wahlweise in den Reaktor oder ins Abgassystem. Mit pneumatisch gesteuerten 5–Wege–Ventilen können diese Flüsse zwischen der RUN– und VENT–Leitung abrupt geschaltet werden. Mittels der VENT–Leitung werden die Quellflüsse über die Abgasseite eingestellt und stabilisiert, so dass sie ohne Flussschwankungen

2.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

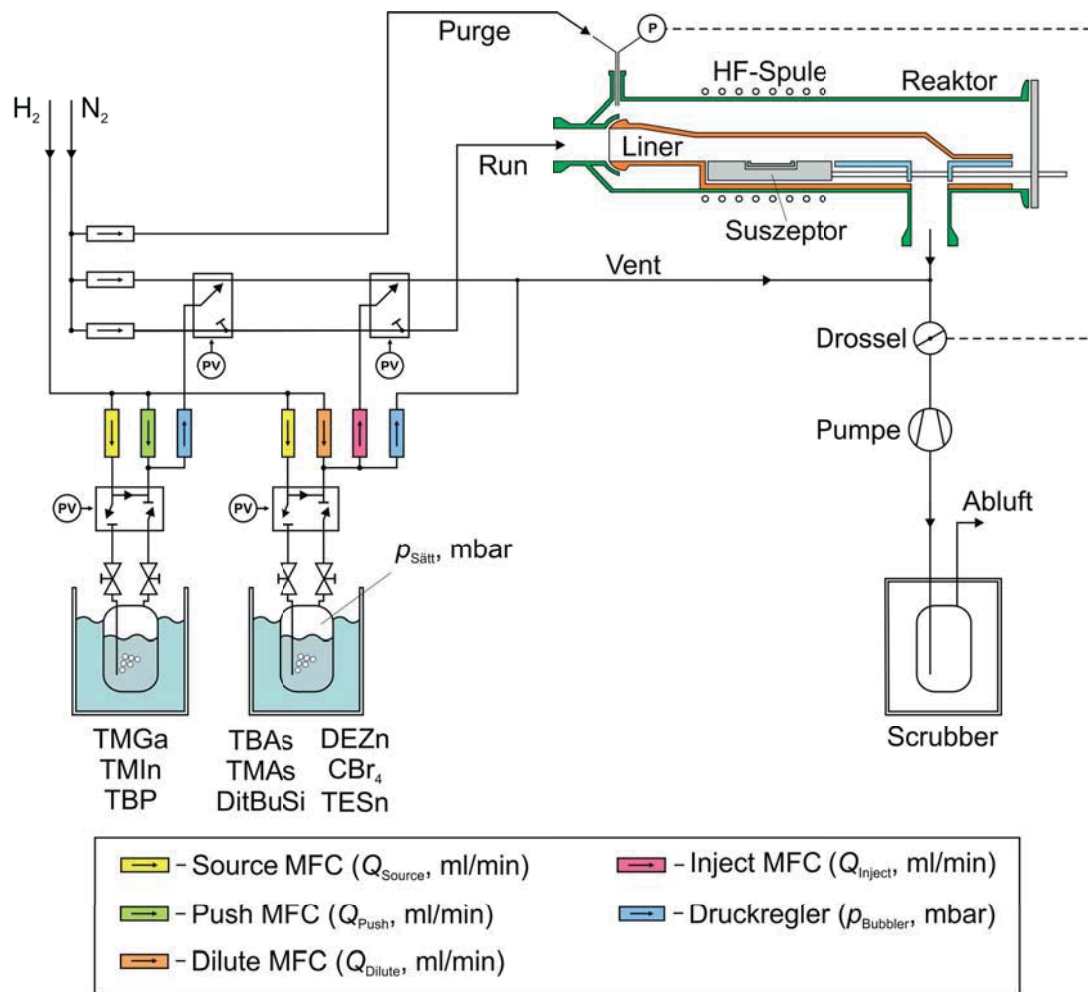


Abb. 2.1: Fließbild der verwendeten MOVPE-Anlage AIX 200. MFC: Massenflussregler, PV: Pneumatikventil, P: Baratron.

in den Reaktor eingeleitet werden können. Ebenfalls wird Stickstoff der PURGE-Leitung zugeführt, die für das Spülen des Reaktors notwendig ist. Der Trägergasfluss durch alle Hauptlinien kann über Massenflussregler kontrolliert werden.

Wegen ihres niedrigeren Gefährdungspotentials wurden zum Wachstum nicht-gasförmige Precursoren eingesetzt, die meist in flüssiger Form vorlagen. Diese befinden sich in Edelstahlbehältern (Bubblern), die in Temperaturbädern auf konstanter Temperatur gehalten werden.



2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

Als Gruppe-III-Quellenmaterialien kamen Trimethylgallium (TMGa) und Trimethylindium (TMIn) zum Einsatz. Tertiärbutylphosphin (TBP), Tertiärbutylarsin (TBAs) und Trimethylarsin (TMAs) wurden als Gruppe-V-Precursoren verwendet. Für die Dotierung der III-V-Nanodrähte waren an der Anlage Ditertiärbutylsilan (DitBuSi), Tetraethylzinn (TESn), Kohlenstofftetrabromid (CBr_4) und Diethylzink (DEZn) installiert. Zur Entnahme des Quellenmaterials durchströmt Wasserstoff mit einem kontrollierten Eingangsfluss (Q_{Source}) über das Source-MFC das Metallorganikum und reichert sich mit dessen Dämpfen an. Die entnommene Materialmenge ist dabei dem Sättigungsdampfdruck des Quellenmaterials im Bubbler proportional. Dieser ist stark temperaturabhängig und wird durch die folgende Formel berechnet [30]:

$$p_{\text{Sätt}} = 10^{-\frac{A}{T[\text{K}]} + B} \cdot 1,33 \text{ mbar}. \quad (2.1)$$

Die Konstanten A und B sind materialabhängig und können den Materialdatenblättern entnommen werden.

Im weiteren Verlauf wird der Materialfluss je nach Quellenart mit verschiedenen Kombinationen aus Druck- und Massenflussreglern in geeigneter Weise verdünnt und gesteuert. Bei einer regulären metallorganischen Quellenkonfiguration (linke Quelle im Bild 2.1) wird dem entnommenen Quellenmaterial hinter dem Bubbler mit Hilfe des Push-MFCs Stickstoff mit dem Fluss Q_{Push} zugemischt. Der auf diese Weise verdünnte Gasfluss wird über den Druckregler direkt der RUN/VENT-Leitung zugeführt. Ebenfalls wird durch den Druckregler der Gesamtdruck im Bubbler p_{Bubbler} eingestellt und konstant gehalten. Für einen schwankungsfreien Materialfluss muss p_{Bubbler} höher sein als der Dampfdruck des Precursors $p_{\text{Sätt}}$. Der Partialdruck des Quellenmaterials im Reaktor p_{Material} berechnet sich für eine reguläre Quellenkonfiguration zu [31, 32]:

$$p_{\text{Material}} = p_{\text{Total}} \cdot \frac{Q_{\text{Source}}}{Q_{\text{Total}}} \cdot X, \text{ mit } X = \frac{p_{\text{Sätt}}(T)}{p_{\text{Bubbler}} - p_{\text{Sätt}}(T)}, \quad (2.2)$$

wobei Q_{Total} und p_{Total} den Reaktorgesamtfluss und -druck bezeichnen.