

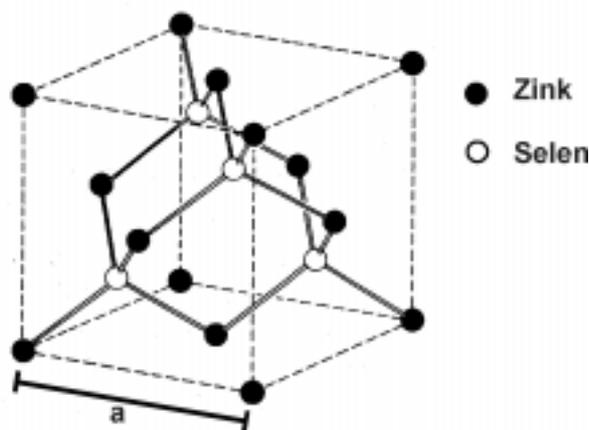
## 2 Materialeigenschaften

In diesem Kapitel werden die aus der Literatur bekannten Materialeigenschaften von ZnSe referiert. In Hinblick auf die in dieser Arbeit aufgeworfene Fragestellung und die damit verbundenen Charakterisierungsmethoden konzentriert sich die Darstellung auf ausgewählte kristallographische, optische und elektronische Eigenschaften.

### 2.1 Kristallstruktur

ZnSe kristallisiert je nach Wachstumsmethode und Wachstumstemperatur in Wurtzit- oder Zinkblendestruktur, wobei letztere die stabile Niedertemperaturphase für Temperaturen unterhalb von  $T = 1425^\circ\text{C}$  darstellt [Lux91]. Aus dem Phasendiagramm des Zn-Se-Systems ist der schmale Existenzbereich für festes ZnSe zu entnehmen, der besagt, daß keine nennenswerte Abweichung (einige 0,1 at.%) von der Stöchiometrie auftritt [Har82, Sha88]. Da die Abscheidung von ZnSe in dieser Arbeit zum einen in einem Temperaturbereich weit unter  $1425^\circ\text{C}$  erfolgt und zum anderen ausschließlich Substrate in kubischer (GaAs) oder der verwandten Chalkopyrit-Struktur ( $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ ) zum Einsatz kommen, die somit ein Zinkblende-Wachstum von ZnSe vorgeben, wird im weiteren nur auf diese Modifikation eingegangen.

In Abb. 2.1 ist ein schematisches Modell der Zinkblendestruktur von ZnSe dargestellt. Es handelt sich um ein kubisch flächenzentriertes (fcc) Gitter mit zweiatomiger Basis aus je einem Zink- und Selenatom, so daß die Einheitszelle aus vier Zn-Se-Paaren



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung der Zinkblendestruktur.

gebildet wird. Bezogen auf das Zinkatom ist dabei die Position des Selenatoms um  $\frac{1}{4}$  der Raumdiagonalen auf dieser verschoben. Der Kristall besitzt eine  $T_2^d$ -Symmetrie, in der jedes Atom tetraedisch von Atomen der anderen Sorte in gleichem Abstand umgeben ist. Verantwortlich dafür ist eine  $sp^3$ -Hybridisierung. Aus der unterschiedlichen Elektronegativität der Komponenten ergibt sich für die Zn-Se-Bindung eine Ionizität von  $f_i = 0,63$  [Har82]. Die Gitterkonstante der ZnSe-Einheitszelle beträgt  $a_{\text{ZnSe}} = 5,668 \cdot 10^{-10}$  m bei Raumtemperatur [Bha97].

Bei der Abscheidung von ZnSe auf verschiedenen Substraten stimmen in der Regel die Gitterkonstanten von Schicht  $a_l$  und Substrat  $a_s$  nicht überein, sondern weisen eine Gitterfehlpassung  $f$  von

$$f = \frac{a_s - a_l}{a_l} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

auf. Zu berücksichtigen ist hier die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten. Wächst man eine Schicht epitaktisch auf einem Substrat auf, so paßt sich zunächst das Kristallgitter der Schicht der Unterlage an und es kommt zu einer elastischen, tetragonalen Verzerrung der Schicht (pseudomorphes Wachstum). Ab einer kritischen Schichtdicke  $h_c$  wird die Verzerrung der Schicht durch Fehlanpassungsversetzungen ausgeglichen. Eine Abschätzung für den Wert der kritischen Schichtdicke liefert der Zusammenhang [Dun91]:

$$h_c \approx |f|^{-1} \text{ nm} \quad (\text{Gl. 2.2}).$$

Für das Wachstum von ZnSe auf GaAs(001) hat die kritische Schichtdicke einen Wert von  $h_c \approx 150$  nm [Yao87]. Eine vollständige Relaxation der ZnSe-Schicht auf GaAs(001) wird ab einer Schichtdicke von  $d \geq 1$   $\mu\text{m}$  beobachtet [Gut90].

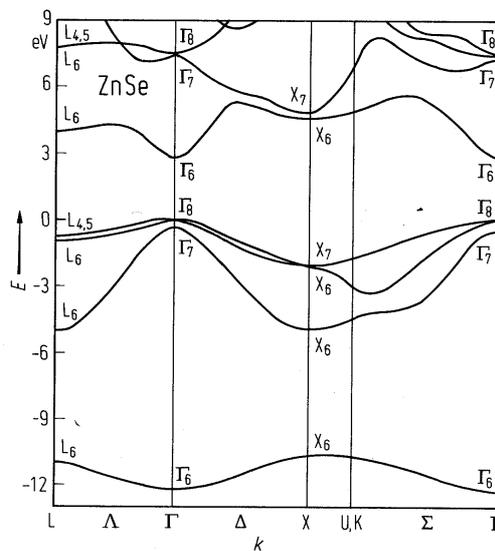
In Tab. 2.1 sind die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  sowie die thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_a$  für ZnSe und die in dieser Arbeit verwendeten Substrate zusammengestellt.

**Tab. 2.1:** Gitterkonstanten  $a$ ,  $c$  und thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_a$  für ZnSe und verschiedene Substrate bei  $T = 300$  K.

	ZnSe	GaAs	CuGaSe <sub>2</sub>	CuInSe <sub>2</sub>
$a$ [ $10^{-10}$ m]	5,668 [Bha97]	5,653 [Bla82]	5,611 [Lan85]	5,781 [Lan85]
$c$ [ $10^{-10}$ m]	= $a$	= $a$	11,002 [Lan85]	11,552 [Lan85]
$\alpha_a$ [ $10^{-6}$ K <sup>-1</sup> ]	6,8 [Yao87]	5,8 [Bla82]	7,7 [Lan85]	11,4 [Lan85]

## 2.2 Optische Eigenschaften

ZnSe ist ein Halbleiter mit einer direkten Bandlücke, d.h. daß sich Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum im Impulsraum an der gleichen Stelle des  $\vec{k}$ -Vektors befinden, bei ZnSe am  $\Gamma$ -Punkt ( $\vec{k} = 0$ ). Die Bandlücke an dieser Stelle beträgt für unverspanntes Material  $E_g = 2,67$  eV bei Raumtemperatur und weitet sich auf zu  $E_g = 2,82$  eV bei  $T = 4$  K [Bha97].



**Abb. 2.2:** Bandstruktur von ZnSe nach Chelikowsky und Cohen [Che76].

Die Größe der Bandlücke ist ebenfalls abhängig vom Verspannungsgrad der ZnSe-Schicht, was anhand einer Betrachtung der Bandstruktur kurz erläutert wird (Abb. 2.2): ZnSe in kubischer Struktur besitzt am  $\Gamma$ -Punkt ein zweifach entartetes Leitungsband ( $\Gamma_6$ ) und ein Valenzband, das aufgrund von Spin-Bahnwechselwirkung in ein vierfach entartetes ( $\Gamma_8$ ) und ein energetisch tieferliegendes zweifach entartetes ( $\Gamma_7$ ) Band aufgespalten ist. Entfernt man sich vom  $\Gamma$ -Punkt spaltet sich das  $\Gamma_8$ -Band in ein sogenanntes light-hole- bzw. heavy-hole-Band auf. Unter biaxialer, lateraler Druckverspannung, wie sie beim epitaktischen Aufwachsen von ZnSe auf GaAs(001) entsteht, wird auch am  $\Gamma$ -Punkt die Entartung des  $\Gamma_8$ -Bands aufgehoben. Insgesamt ergibt sich eine Aufweitung der Bandlücke mit zunehmender Druckverspannung in der Größenordnung von einigen meV [Gut90]. Daher muß in Photolumineszenzuntersuchungen bei der Identifizierung von Übergängen neben der

Temperatur der Verspannungsgrad der Schicht, der mit der Schichtdicke zusammenhängt, berücksichtigt werden.

Aufgrund der direkten Bandlücke hat ZnSe ein hohes optisches Absorptionsvermögen, das sich in einem Absorptionskoeffizienten von  $\alpha \approx 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  für Energien direkt oberhalb der Bandlücke niederschlägt.

Aufschluß über Verunreinigungen und indirekt über die kristalline Qualität der Schichten gewinnt man insbesondere durch Photolumineszenz(PL)-Messungen. Das Vorhandensein von intrinsischen Defekten und Fremdstoffen/Verunreinigungen äußert sich im Auftreten signifikanter Linien in den PL-Spektren. Für ZnSe ist die Zuordnung vieler Linien bereits bekannt, so daß bei der Auswertung der PL-Messungen auf diese Daten zurückgegriffen werden kann. Eine umfangreiche Zusammenstellung bekannter PL-Ergebnisse bietet der Übersichtsartikel von Gutowski et al. [Gut90]. Die Zuordnung der Linien wird in Tab. 2.2 zusammengefaßt.

Bandkanten nahe Lumineszenz bei  $T \approx 12 \text{ K}$ :

- Die Rekombination freier Exzitonen (FE) tritt bei  $E \approx 2,802 \text{ eV}$  auf. Ihr Vorhandensein setzt eine sehr geringe Defektdichte der Schicht voraus. Bei verspannten Schichten wird eine Aufspaltung in eine heavy-hole- und eine light-hole-Linie beobachtet.
- An Akzeptoren oder Donatoren gebundene Exzitonen liegen energetisch tiefer als die freien Exzitonen. Mit  $I_2$  wird der Übergang eines an einen neutralen, flachen Donator gebundenen Exzitons bei  $E = 2,797 \text{ eV}$  bezeichnet ( $D^0, X$ ), mit ca. 2 meV Abstand darunter liegt die  $I_2'$ -Linie, die entweder einem angeregten ( $D^0, X$ )-Komplex oder einem an einen ionisierten Donator gebundenen Exziton zugeordnet wird. Der Übergang von Exzitonen, die an flache Akzeptoren gebunden sind, bei  $E = 2,792 \text{ eV}$  trägt die Bezeichnung  $I_1$ . Exzitonen, die an tief in der Bandlücke liegende Akzeptoren gebunden sind, zeigen eine Emission von  $E = 2,780 \text{ eV}$  ( $I_1^{\text{deep}}$ ). Das Auftreten von  $I_1^{\text{deep}}$  ist nicht zwangsläufig ein Hinweis auf eine Verunreinigung, da diese Linie auch bei sehr reinen Proben beobachtet wird und dann Zinkleerstellen ( $V_{\text{zn}}$ ), die als tiefer Akzeptor fungieren, zugerechnet wird. Eine eindeutige Benennung der Donatoren oder Akzeptoren aus der Lage der exzitonischen Übergänge ist wegen der geringen Linienabstände kaum zu leisten. Im Vergleich mit Literaturdaten sind stets Verspannungsgrad der Schicht und Meßtemperatur zu berücksichtigen.
- Bei  $E \approx 2,7 \text{ eV}$  finden sich Donator-Akzeptor-Paar(DAP)-Übergänge meist verbunden mit ihren Phononenrepliken (LO-Phonon), die um jeweils 31 meV tiefer liegen.

Emission aus tiefen Störstellen:

- Bei  $E = 2,6$  eV liegt die sogenannte Y-Linie, die mit ausgedehnten Defekten und Versetzungen in Zusammenhang gebracht wird.
- Die Emission bei  $E = 2,5$  eV wird als M-Zentrum bezeichnet und ergibt sich aus einem Übergang zwischen flachem Donator und tiefem Akzeptor. Dieser Übergang wird meist auch von Phononenrepliken begleitet.
- Eine breite Emission, die bei  $E = 2,3 - 2,4$  eV auftritt, wird Cu-grün genannt, da sie zuerst im Zusammenhang mit Kupferkontaminationen beobachtet wurde. Die Linie wird jedoch auch ohne Kupferkontamination gefunden und dann einem intrinsischen Defekt, einem  $V_{Zn}$ -Exziton-Komplex, zugerechnet.
- Lumineszenz selbstaktivierter (SA) Zentren findet sich bei  $E = 1,97 - 2,14$  eV. Ihr Ursprung wird mit Zinkleerstellen oder auch einem Komplex aus Zinkleerstelle und Verunreinigung in Zusammenhang gebracht.

**Tab. 2.2:** Energielage der Übergänge in der Photolumineszenz von ZnSe bei  $T = 12$  K nach [Gut90]. Je nach Verspannungsgrad und Meßtemperatur treten Abweichungen von einigen meV auf.

Linienbezeichnung	Energie [eV]	Übergang
FE	2,802	freies Exziton
I <sub>2</sub>	2,797	an neutralen Donator gebundenes Exziton ( $D^0, X$ )
I <sub>2</sub> '	2,795	an ionisierten Donator gebundenes Exziton oder angeregter ( $D^0, X$ )-Komplex
I <sub>1</sub>	2,792	an flachen Akzeptor gebundenes Exziton
I <sub>1</sub> <sup>deep</sup>	2,780	an tiefen Akzeptor gebundenes Exziton
DAP	2,7 - $n \cdot 0,031$	Donator-Akzeptor-Paarübergang mit Phononenrepliken
Y	2,6	ausgedehnte strukturelle Defekte und Versetzungen
M-Zentrum	2,5 - $n \cdot 0,031$	Übergang zwischen flachem Donator und tiefem Akzeptor mit Phononenrepliken
Cu-grün	2,3 - 2,4	Cu-Verunreinigung oder ( $V_{Zn}, X$ )-Komplex
SA	1,97 - 2,14	selbstaktiviertes Zentrum, $V_{Zn}$ oder Komplex aus $V_{Zn}$ und Verunreinigung

Eine dominierende bandkantennahe Emission in der Photolumineszenz wird generell als Merkmal für eine erreichte hohe Schichtqualität herangezogen. Das Auftreten von starker Emission aus der Rekombination gebundener Exzitonen sowie eine geringfügige Emission aus tiefen Störstellen sind ein Indikator für eine erfolgreiche Dotierung ohne ungewollte Ausbildung kompensierender tiefer Defekte [Gut90].

### 2.3 Elektrische Eigenschaften

Die gezielte Dotierung von ZnSe erfolgt üblicherweise durch das Einbringen von Fremdatomen in das Kristallgitter. Für die p-Leitung bieten sich grundsätzlich hierbei Elemente der Gruppen Ia (z.B.: Li, Na, K) an, die substitutionell auf Kationengitterplätzen (Zinkplätze) eingebaut werden oder Elemente der Gruppe V (z.B.: N, P, As), die substitutionell Anionengitterplätzen (Selenplätze) besetzen. Für die n-Leitung können prinzipiell Elemente der Gruppe III (z.B.: Al, Ga) auf Zinkplätzen oder Elemente der Gruppe VII (z.B.: Cl, Br, I) auf Selenplätzen dienen.

Für eine effektive Dotierung ist eine Kontrolle über ungewünschte Kompensationseffekte entscheidend. Die Nettoladungsträgerkonzentration  $n$  im Falle eines n-Leiters ergibt sich aus der Konzentrationsdifferenz aktivierter Donatoren  $[N_D^*]$  und Akzeptoren  $[N_A^*]$ :

$$n = [N_D^*] - [N_A^*] \quad (\text{Gl. 2.3}).$$

Die intrinsische Ladungsträgerkonzentration  $n_i$  von ZnSe kann hier wegen  $n_i = 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$  bei Raumtemperatur vernachlässigt werden. Der Grad der Kompensation für einen n-Leiter wird mit

$$\Theta = \frac{[N_A^*]}{[N_D^*]} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

beschrieben.

Für die ungewollte Kompensation eines II-VI-Halbleiters, die häufig als Selbstkompensation bezeichnet wird, spielen intrinsische, stöchiometrische Defekte eine Hauptrolle. Demnach wird ein absichtlich in den Kristall eingebrachter Donator oder Akzeptor automatisch kompensiert durch die Ausbildung elektrisch aktiver, intrinsischer Defektzentren. Die Energie zur Bildung dieser Defekte bezieht das System direkt aus der Rekombination von Ladungsträgern an diesem Defekt [Har82]. Nach der klassischen Selbstkompensationstheorie verhalten sich dabei Kationenleerstellen und interstitielle Anionen wie Akzeptoren, Anionenleerstellen und interstitielle Kationen wie Donatoren [Man64].

Ein wichtige Rolle in ZnSe spielt hier die zweifach geladene Zinkleerstelle ( $V_{\text{Zn}}^{2-}$ ). Diese bildet einen tiefen Akzeptor und ist wegen einer geringen Aktivierungsenergie für Migration von  $\Delta E = 1,26 \text{ eV}$  hochbeweglich. Ferner neigt sie zur Bildung von Komplexen mit anderen Defekten, insbesondere mit Donatoren. Der Zinkleerstelle-

Donator-Komplex ( $V_{Zn}^{2-}-D$ ) wirkt dabei akzeptorisch und reduziert somit die n-Leitfähigkeit. Er gilt als vorrangige Ursache für Kompensation in hochreinem n-ZnSe [Har82].

Neben der Selbstkompensation wird die Leitfähigkeit durch ungewollte Kontamination des Materials mit anderen Fremdstoffen insbesondere durch Kupfer beeinträchtigt. Kupfer hat in ZnSe einen hohen Diffusionskoeffizienten und neigt wegen seiner hohen Beweglichkeit zur Ausbildung von Komplexen, die als tiefe Störstellen wirken [Har82]. Der bei der MOCVD-Abscheidung von ZnSe mögliche Einbau von Wasserstoff führt in der Regel zu Kompensation für p-leitendes Material, eine Kompensation flacher Donatoren wurde bisher nicht beobachtet [Fis94].