

## 10 Versuche zur Herstellung homoepitaktischer p-n-Übergänge

*Die homoepitaktische Abscheidung von Pyrit auf natürlichen Pyritsubstraten mittels MOCVD konnte im HMI bereits von Thomas demonstriert werden [124]. Zur Verwendung kam dabei die von Höpfner im HMI entwickelte Eigenbau-MOCVD. Eine Dotierung der Schichten ist jedoch nur in der Aixtron-MOCVD-Anlage möglich. Untersucht wird daher, ob sich die Homoepitaxie auf die Aixtron-Anlage übertragen läßt und die homoepitaktische Abscheidung von n-dotierten Schichten auf natürlichen p-leitenden Substraten möglich ist.*

### 10.1 Verwendete Substrate

Für die Substrat-Gewinnung standen kubische n-leitende Pyritkristalle aus Spanien sowie p-leitende Pyritkristalle aus Gavorrano (Italien) zur Verfügung. Die Pyritkristalle aus Gavorrano wurden nach einer Durchmusterung der Pyritsammlung des Naturkundemuseums Berlin ausgewählt, weil Pyrit von diesem Fundort die größten Kristalle mit einheitlicher p-Leitung aufwies. Der Ladungsträgertyp der Kristalle wurde mit einem Thermoprobe-Gerät bestimmt. Die Kristalle wurden parallel zu einer Würfeloberfläche in Scheiben gesägt und im IKZ Berlin chemisch-mechanisch poliert. Die so erhaltenen unregelmäßig geformten (durch Bruch beim Sägen oder Polieren bedingt) Substrate hatten einen Durchmesser von 5 mm bis 10 mm (Kristall A) bzw. 10 mm bis 20 mm (Kristall B) und eine Dicke von 0.6 mm. Die aus Kristall A gewonnenen Substrate sind für Seebeckmessungen zu klein, Thermoprobe-Messungen zeigen jedoch weiterhin p-Leitung an. Die Leitfähigkeit dieser Substrate liegt im Bereich von  $\sigma = 1 \Omega\text{cm}$ . Substrate aus Kristall B weisen dagegen bei Thermoprobe-Messungen überwiegend n-Leitung auf und haben einen negativen Seebeck-Koeffizienten von ca.  $S = 300 \mu\text{V/K}$ .

XRD-Spektren der Substrate aus Gavorrano zeigen neben dem Pyrit-002-Reflex weitere um ein bis drei Größenordnungen schwächere Reflexe bei Beugungswinkeln von  $29.9^\circ$ ,  $31.8^\circ$  und  $50.6^\circ$  die nicht von Pyrit stammen, jedoch nicht zugeordnet werden können.

## 10.2 Substratvorbehandlung und Schichtabscheidung

Vor der Abscheidung wurden die Substrate mit organischen Lösungsmitteln entfettet und anschließend die Oberfläche mit einer Säuremischung angeätzt. Die Reinigungsprozedur bestand im einzelnen aus:

1. 1 min Spülen in Aceton (reinst)
2. 1 min Spülen in Ethanol (reinst)
3. Trockenblasen mit N<sub>2</sub>
4. 30s–600s ätzen in CH<sub>3</sub>COOH:HNO<sub>3</sub>:HF (1:2:1) („Pyritätze“)
5. 1 min Spülen in destilliertem H<sub>2</sub>O
6. 30 s Spülen in Ethanol (reinst)
7. Trockenblasen mit N<sub>2</sub>

Das Ätzen soll das während der Lagerung der Substrate entstandene Oberflächenoxid und die oberen durch das Polieren mechanisch gestörten Kristallschichten entfernen. Die Ätzrate beträgt ca. 50 nm/min, d.h. es wurden die obersten 25 ... 500 nm entfernt.

Die Prozessführung für die Homoepitaxie entspricht im wesentlichen der bei Abscheidung auf Glas und Si-Substrate (siehe Abschnitt 6.3). Der Ausheizschritt bei 600 °C entfällt, da sich bei diesen Temperaturen das Pyritsubstrat bereits zersetzen würde. Statt dessen wird das Substrat eine Stunde bei der Wachstumstemperatur von 450 °C ausgeheizt, wobei beim Hochheizen ab einer Temperatur von 100 °C der Fluß des Schwefelprecursors angeschaltet wird. Der Tempersschritt ermöglicht ein Ausheilen von nach der Substratvorbehandlung noch vorhandenen Defekten der oberen Atomlagen und möglicherweise eine Schwefelterminierung der Pyrit-Oberfläche. Nach dem Tempersschritt lassen sich LEED-Bilder der Pyritstruktur erhalten, was für die gute Oberflächenqualität spricht. Auf das Abscheiden einer Bekeimungsschicht kann bei der Homoepitaxie verzichtet werden.

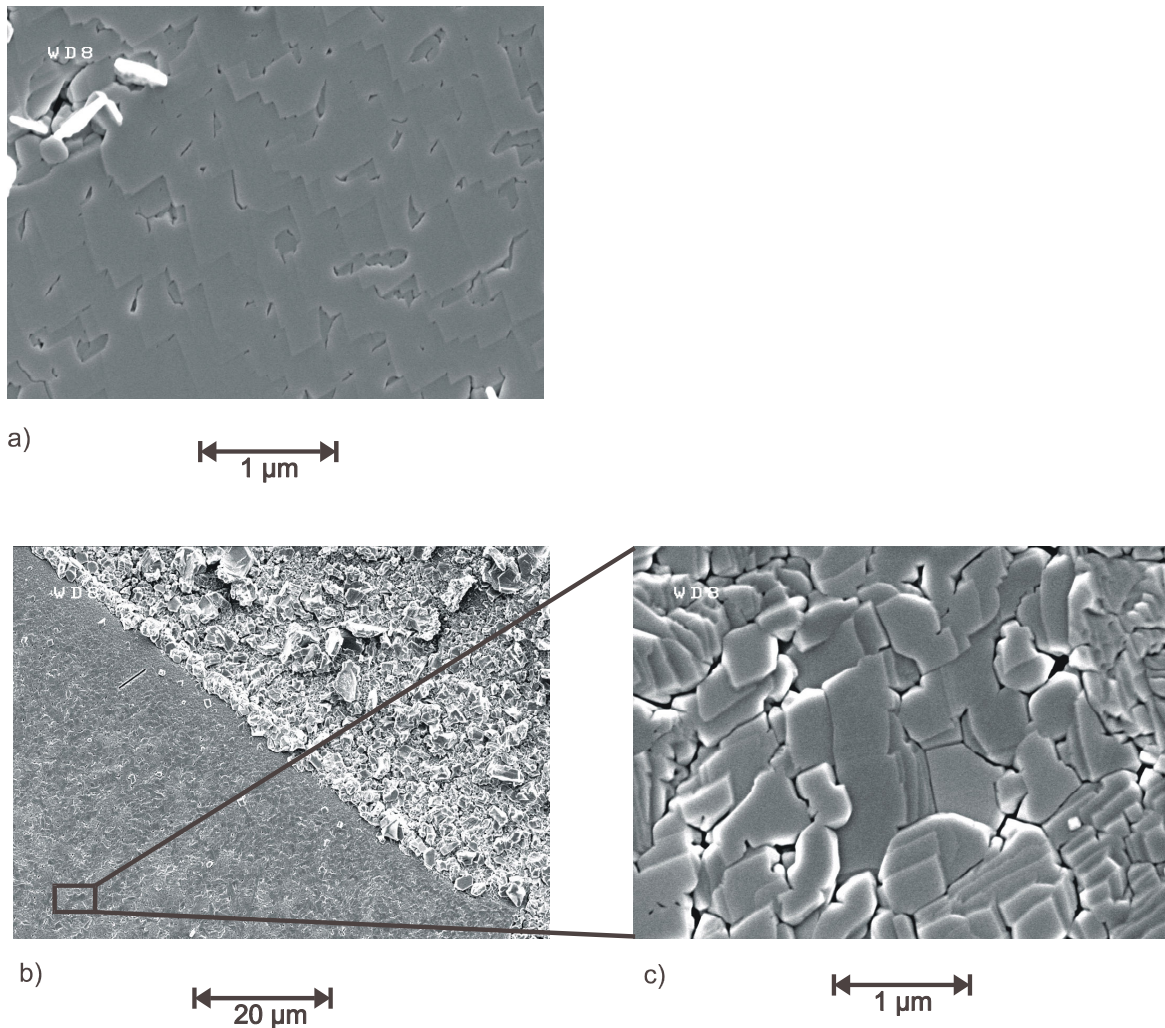


Fig. 10.1: REM-Aufnahmen von 400nm dicken Schichten auf Pyritsubstraten aus Spanien (a) und Gavorrano (b+c).

Bei gleichen Abscheidebedingungen unterscheidet sich die Morphologie von Schichten auf spanischen Substraten deutlich von Schichten auf Gavorrano-Substraten (Fig. 10.1). Beschichtete spanische Substrate behalten ganzflächig ihre goldglänzende Farbe, Schichten auf Gavorrano-Kristallen sind dagegen inhomogen matt. Die REM-Aufnahmen zeigen, daß die spanischen Substrate durch eine zusammenhängende Schicht mit annähernd gleich orientierten Wachstumsterrassen bedeckt sind. Die Terrassen haben einen Abstand von ein bis zwei  $\mu\text{m}$ . Aufnahmen mit einem Atom-Kraft-Mikroskop (AFM) ermöglichen die Bestimmung der Terrassenhöhe (Fig. 10.2). Sie beträgt durchschnittlich 15-20 nm. Abscheidungen auf Substraten aus Gavorrano bilden keine einheitliche Schicht, sondern bestehen aus einzelnen Körnern. Auf den Proben lassen sich jeweils Bereiche mit deutlich unterschiedlicher Morphologie finden. Neben Bereichen, in denen die Körner eine regelmäßige Ausrichtung haben (Fig. 10.1 b und Fig. 10.1 c links unten) finden sich deutlich

abgegrenzte Bereiche, in denen die Orientierung der Körner zufällig verteilt ist (Fig. 10.1 c rechts oben).

Die epitaktisch gewachsenen Schichten auf den spanischen Substraten beweisen, daß die Substratvorbehandlung und die verwendeten Abscheidparameter prinzipiell für die Homoepitaxie geeignet sind. Die scharf abgegrenzten Bereiche mit unterschiedlicher Morphologie auf den Gavorrano-Substraten zeigen, daß die Oberfläche eines Substrates trotz identischer Vorbehandlung unterschiedlich für die Homoepitaxie geeignet ist. Dies macht es unmöglich, Abhängigkeiten der Qualität der gewachsenen Schichten von den Abscheidparametern zu bestimmen, da diese prinzipiell nicht von dem Einfluß unterschiedlicher Substratoberflächen zu unterscheiden sind. Die Gavorrano-Substrate sind vor der Beschichtung morphologisch sehr homogen und glatt. Selbst nach der Ätzprozedur und dem Tempersschritt vor der eigentlichen Schichtabscheidung sind auf ihnen mit dem AFM-Mikroskop keine Inhomogenitäten in der Oberflächenmorphologie feststellbar (siehe Fig. 10.2 a). Nach der Abscheidung zeigen die einzelnen Körner ebenfalls glatte Oberflächen, die allerdings leicht zueinander verkippt sind.

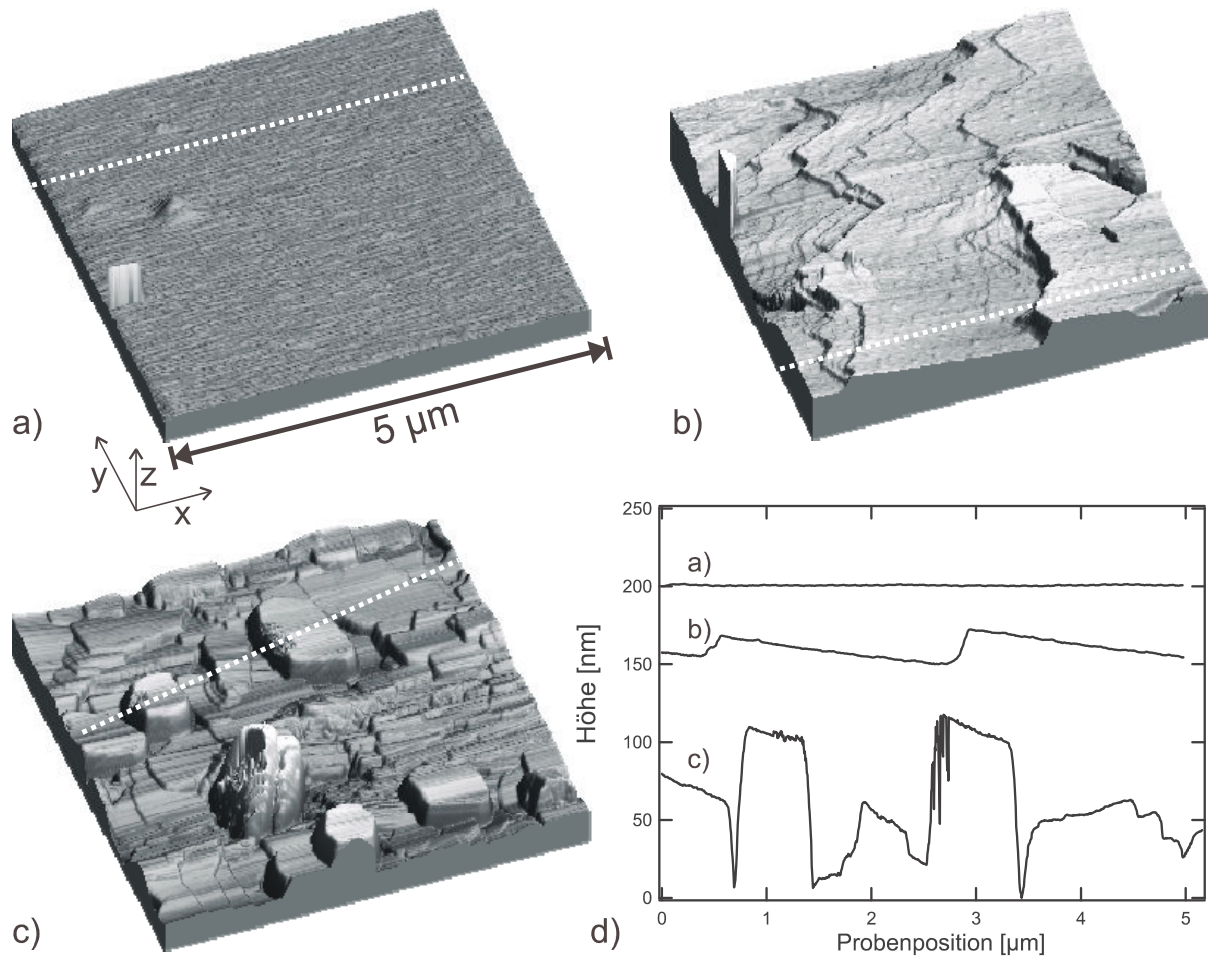


Fig. 10.2: AFM-Aufnahmen ( $5 \times 5 \mu\text{m}$  lateral, variable Höhenauflösung) eines Gavorrano-Substrates vor Beginn einer Schichtabscheidung (a), nach Abscheidung einer  $400 \text{ nm}$  dicken  $\text{FeS}_2$ -Schicht auf spanischem Substrat (b) und einer  $400 \text{ nm}$  dicken  $\text{FeS}_2$ -Schicht auf einem Substrat aus Gavorrano (c). Fig. 10.2d zeigt Höhenprofile entlang der in den AFM-Bildern eingezeichneten Linien.

Um den Grund für das unterschiedliche Wachstumsverhalten auf Substraten verschiedenen Ursprungs zu finden, wurden Rockingkurven des (200)-Reflexes der Substrate aufgenommen. Nach einem  $\Theta$ - $2\Theta$ -Scan zur Bestimmung des Peakmaximums wurde mit dem so bestimmten  $\Theta_{\text{max}}$ -Wert ein  $\phi$ -Scan durchgeführt. Dabei wird die Probe mit konstanten Einfallswinkel = Ausfallswinkel =  $\Theta_{002,\text{max}}$  um die Probenormale gedreht. Für eine homogene Probe mit den 002-Ebenen parallel zur Probenoberfläche würde man eine von Drehwinkel  $\phi$  unabhängige Intensität messen. Bei einer Verkipfung der (002)-Ebenen zur Probenoberfläche mißt man zwei Intensitätsmaxima bei den Drehwinkeln  $\phi_1$  und  $\phi_2$ , bei denen die Verkipfungsrichtung senkrecht zu der von Strahlenquelle, Probe und Detektor definierten Ebene liegt.  $\phi_1$  und  $\phi_2$  liegen theoretisch um genau  $180^\circ$  auseinander. Die Rockingkurven wurden bei den Winkeln  $(\phi_1 + \phi_2)/2$  und  $(\phi_1 + \phi_2)/2 + 180^\circ$  gemessen. Bei diesen Winkeln liegt die Verkipfungsrichtung in

der Ebene aus einfallendem und reflektiertem Strahl. Die Rockingkurven haben dann ihr Maximum bei den Winkeln  $\Theta_{002,\max} \pm \alpha_{\text{tilt}}$ , wobei  $\alpha_{\text{tilt}}$  der Verkippungswinkel zwischen Probennormale und der 002-Richtung ist. Die Messung in diesen beiden Orientierungen erlaubt die Bestimmung von  $\alpha_{\text{tilt}}$ .

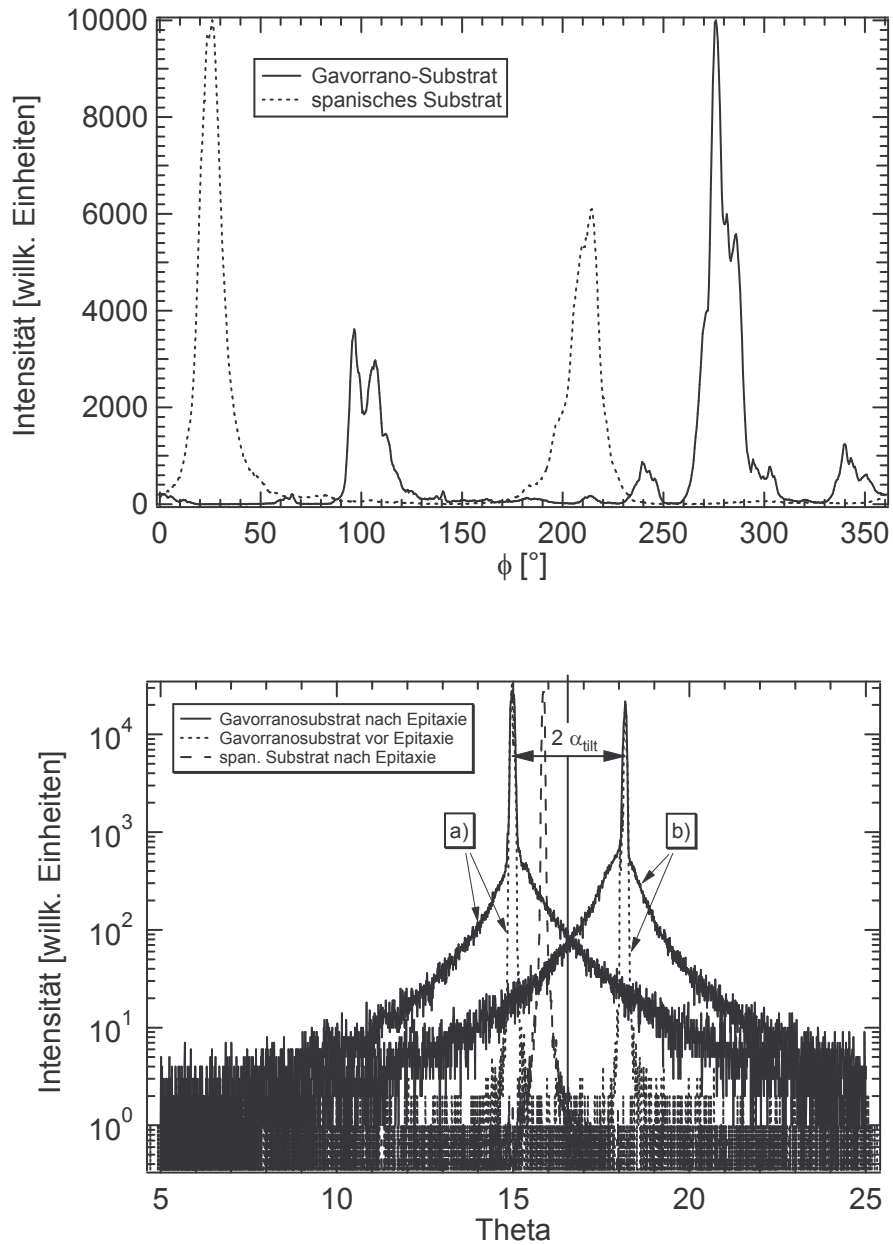


Fig. 10.3: Oben:  $\phi$ -Scan von Pyrit-Substraten aus Spanien und Gavorrano. Unten: Rockingkurven einer 200nm Schicht Pyrit auf Pyrit-Einkristallen aus Gavorrano. a) und b) zeigen Messungen derselben Probe mit Verkippungsrichtung zur Röntgenquelle (a) und zum Detektor (b) orientiert. Die gepunkteten Linie zeigen jeweils die Rockingkurven des unbeschichteten Substrates. Wäre das Substrat nicht fehlorientiert, würde die Rockingkurven an der Position der durchgezogenen Linie liegen.

Fig. 10.3 zeigt exemplarisch den  $\phi$ -Scan und die Rockingkurven für Proben aus Gavorrano und spanischen Pyritsubstraten. Der  $\phi$ -Scan zeigt sowohl bei spanischen Substraten als auch bei Substraten aus Gavorrano zwei um ca.  $180^\circ$  separierte Peaks. Bei Gavorrano-Substraten treten jedoch auch noch weitere Peaks geringerer Intensität bei anderen Winkeln von  $\phi$  auf (siehe Fig. 10.3). Dies weist darauf hin, daß die Substrate nicht über die gesamte Oberfläche homogen sind, sondern Bereiche unterschiedlicher Fehlorientierung aufweisen.

Der aus der Lage des Peakmaximums der Rockingkurven bestimmte Verkippungswinkel  $\alpha_{\text{tilt}}$  beträgt bei spanischen Substraten ca.  $0.5^\circ$ , bei Substraten aus Gavorrano ca.  $1.5^\circ \dots 2.5^\circ$ . Die Rockingkurven von unbeschichteten Pyritsubstraten sowohl aus Spanien als auch aus Gavorrano haben eine Breite von ca. 270 Bogensekunden. Nach der Beschichtung ist bei spanischen Substraten kein Unterschied in der Rockingkurve zu erkennen. Bei Proben aus Gavorrano besteht die Rockingkurve nach der Beschichtung jedoch aus einer Überlagerung des unverändert schmalen Peaks des Substrats mit einem sehr breiten Peak der Schicht. Dessen maximale Intensität ist um ca. zwei Größenordnungen kleiner als der Substratpeak.

Rockingkurven von einkristallinen Proben werden durch lokale Verkippung und Verspannung um Versetzungen verbreitert. Hochauflösende Rockingkurven, gemessen z. B. mit Doppelkristalldiffraktometern, lassen bei bekanntem Versetzungstyp daher Rückschlüsse auf die Versetzungsdichte zu [125]. Das hier benutzte Diffraktometer hat nur eine nominelle Strahldivergenz von 360 Bogensekunden. Die gemessene Breite der Rockingkurven der unbeschichteten Substrate entspricht der mit einkristallinen Siliziumsubstraten verifizierten Geräteauflösung. Thomas ermittelte an natürlichen Pyritkristallen eine ebenfalls meßtechnisch limitierte Rockingkurvenbreite von 90 Bogensekunden. Der breite Peak der Rockingkurve von beschichteten Gavorrano-Substraten zeigt in Übereinstimmung mit den REM- und AFM-Aufnahmen, daß die abgeschiedene Schicht aus einer Vielzahl von Körnern besteht, deren [002]-Richtungen um ein paar Grad divergieren.

Die Ergebnisse der Röntgenmessungen weisen darauf hin, daß die Orientierung der [002]-Richtung zur Substratoberfläche für das Wachstum einer geschlossenen Schicht entscheidend ist. Bei kleineren Verkippungen von  $0.5^\circ$  wie bei den spanischen Substraten wächst Pyrit in einer geschlossenen Schicht, der Unterschied zwischen der Probennormalen und der [002]-Richtung kann durch die Bildung von Terrassen ausgeglichen werden. Bei größeren Verkippungen, wie sie die Substrate aus Gavorrano aufweisen, entstehen bei Wachstumsbeginn viele einzelne Keime, die zu einzelnen Körnern heranwachsen. Diese

können entweder statistisch verteilt wie bei Abscheidung auf Glas oder Siliziumsubstraten (wie in Fig. 10.1 b oben rechts) oder weiterhin grob in [002]-Richtung orientiert sein (wie in Fig. 10.1 c). Im letzteren Fall hat das aufwachsende Material offensichtlich die Kristallorientierung des Substrates übernommen. Der Grund dafür, daß die Körner eine leicht unterschiedliche Orientierung haben, kann darin liegen, daß die im  $\phi$ -Scan beobachteten Bereiche ungleicher Fehlorientierung sehr klein sind, d. h., in der Größenordnung der lateralen Korngröße von etwa ein  $\mu\text{m}$  liegen. Eine andere Möglichkeit ist, daß während der Herstellung der Substrate beim Sägen und Polieren die Kristallstruktur in der obere Substratschicht so stark gestört wurde, daß auf der Oberfläche keine fehlerfreien [002]-Flächen mehr vorhanden sind.

### 10.3 Strom-Spannungskennlinien von pn-Übergängen

Obwohl die homoepitaktische Abscheidung auf den zur Verfügung stehenden natürlichen p-leitenden Substraten nicht vollständig gelang, wurde geprüft, ob sich trotzdem ein diodenartiges Verhalten im Stromtransport über die Grenze Substrat/Schicht beobachten läßt. Untersucht wurde der vertikale Transport über die Grenze zwischen einem p-leitenden Substrat aus Gavorrano und einer 200 nm dicken n-leitenden Schicht  $\text{Fe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{S}_2$ . Der Cobaltanteil dieser Schicht wurde so gewählt, daß nach den Ergebnissen aus Kap. 8 die Schicht eindeutig n-leitend ist. Zur Messung der Strom-Spannungskennlinie wurden die Schichten mittels einer Maske mit einer Reihe von kreisförmigen Kontakten bedampft. Diese haben einen Durchmesser von  $d = 0.3 \dots 1.5 \text{ mm}$  und bestehen aus einer Schichtfolge aus 20 nm Nickel und 400 nm Gold. Die Schicht außerhalb dieser Kontakte und etwa 100 nm des Substrats wurden mit der Pyritätze ( $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ ; 1:2:1) entfernt, so daß eine Mesastruktur entstand, wodurch sichergestellt war, daß der Strom nur über den pn-Übergang unterhalb des Kontaktes floß. Die Kontakte sind resistent gegenüber der Ätzlösung und dienten dabei als Ätzmaske.



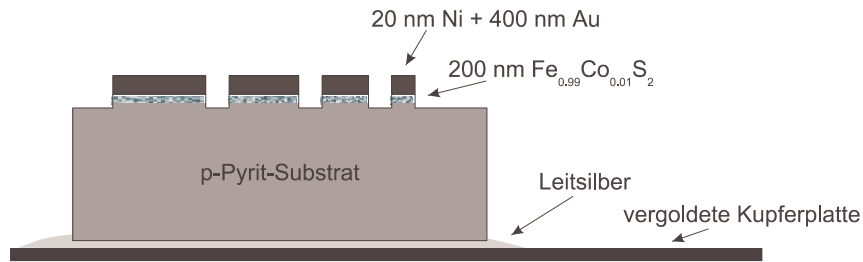


Fig. 10.4: Probenpräparation zur Messung des elektrischen Transportverhalten über den pn-Übergang

Von Gold ist bekannt, daß es mit n-Pyrit einen Schottky-Kontakt bildet [12, 126]. Kontaktierung mit Silber führt dagegen sowohl bei n- als auch p-leitenden Schichten zu guten ohmschen Kontakten. Für die Messung von Strom-Spannungskennlinien wird die Rückseite der Probe daher mit Leitsilber auf einer vergoldeten Kupferplatte aufgeklebt. Bei der Oberflächenkontaktierung wurde zwischen Schicht und Goldkontakt eine 20 nm dicke Nickelschicht aufgebracht. Die Kontaktierung geschah mit Meßspitzen, die oben auf die Kontakte sowie für den Rückkontakt direkt auf die Goldplatte aufgesetzt wurden. Eine identische Kontaktierung wurde an einer Schicht auf einem n-leitenden Pyritsubstrat präpariert. An dieser Probe konnte bestätigt werden, daß die gewählte Kontaktierung auch tatsächlich zu ohmschen Kontakten führt.

In Fig. 10.5 sind Strom-Spannungskennlinien für zwei gleichzeitig präparierte Proben mit pn-Übergang dargestellt. Die Spannung ist auf den Rückkontakt bezogen, d. h., bei negativen Spannungen fließt der Strom in Durchlaßrichtung. Die Kennlinien wurden im Dunkeln aufgenommen, die Beleuchtung mit Tageslicht ergibt keinen Einfluß auf die Kennlinien. Einige der Strukturen zeigen ein nahezu ohmsches Verhalten. Bei anderen ist dagegen ein sperrendes Verhalten (entsprechend der pn-Struktur bei positiven Spannungen) zu erkennen, das jedoch nur leicht ausgeprägt ist. Das Verhältnis von Vorwärtsstrom zu Rückwärtsstrom beträgt bei  $U = \pm 0.5 \text{ V}$  lediglich zwischen 1.7 und 2.7. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Kontaktgröße und Sperrverhalten läßt sich nicht beobachten. Allerdings weisen mit einer Ausnahme alle Strukturen mit Kontaktgrößen unter  $1 \text{ mm}^2$  ein nahezu ohmsches Verhalten auf.

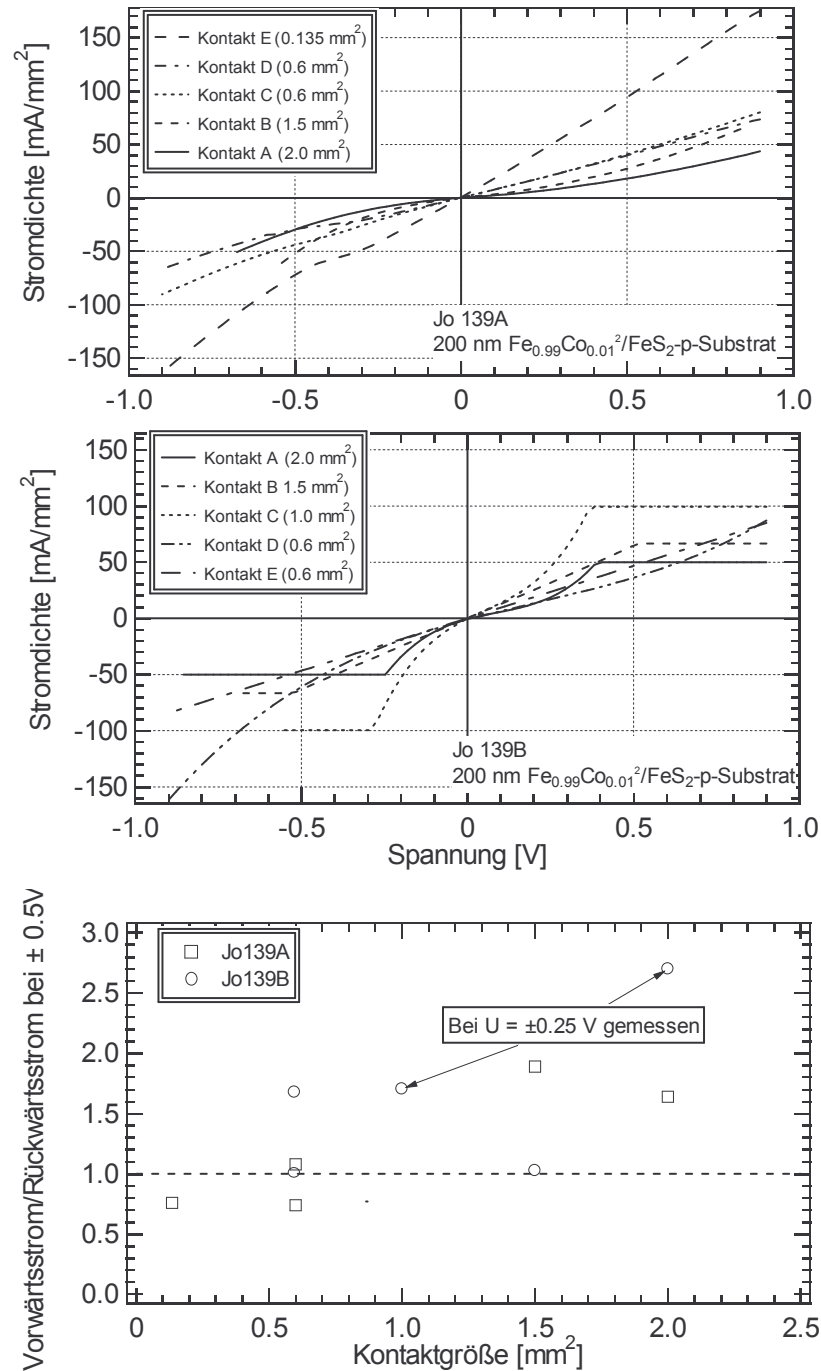


Fig. 10.5: Oben + Mitte: I-U-Kennlinien einer  $\text{Fe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{S}_2$  / p-Pyrit-Struktur; Unten: Verhältnis von Vorwärtsstrom bei  $U = -0.5\text{ V}$  zu Rückwärtsstrom bei  $U = 0.5\text{ V}$ .

Die Ursache für dieses schlechte Diodenverhalten kann auf das nicht vollständige epitaktische Wachstum der Schicht auf dem Substrat zurückgeführt werden. Analog zu den Korngrenzenzuständen zwischen den Körnern der Schicht ist auch an der Grenzfläche Substrat/Schicht das Vorhandensein von akzeptorartigen Zuständen zu erwarten. Diese

behindern die Diffusion von Elektronen aus der n-Schicht in das p-Substrat, wodurch sich im Substrat nur eine kleine Verarmungsschicht ausbilden kann. Bei den ohmschen Kontakten wurde diese sogar vollständig verhindert. Wie auch schon in Fig. 10.1 zu sehen, kann das Wachstum auf ein und derselben Probe lokal völlig unterschiedlich ausfallen und damit auch zu unterschiedlich hohen Trapdichten an der Grenzfläche führen. Anzunehmen ist daher, daß die Trapdichte an der Grenzfläche Substrat/Schicht unter den ohmschen Kontakten höher ist als unter den sperrenden. Bereiche unter den Kontakten, in denen keine Verarmungszone ausgebildet werden, führen zu einer Verringerung des Parallelwiderstandes  $R_p$  der Struktur. Andere Anteile zu  $R_p$  können durch Kriechströme entlang der Mesostruktur sowie punktuelle Kontakte der aufgedampften Kontaktmetalle mit dem Substrat durch Löcher in der Schicht entstehen. Solche Parallelwiderstände führen praktisch zu einem Kurzschluß der Diodenstruktur und verhindern das sperrende Verhalten.

### 10.4 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß die homoepitaktische Abscheidung von n-dotierten Pyritschichten auf natürlichen Pyrit-Substraten mit (001) - Orientierung prinzipiell möglich ist. Ob das Wachstum epitaktisch oder polykristallin erfolgt, hängt entscheidend vom Substrat ab. Auf n-leitenden Substraten aus Spanien kann epitaktisches Wachstum erzielt werden. Bei p-leitenden Substraten aus Gavorrano wachsen die Schichten polykristallin mit entweder zufällig orientierten Körnern oder stark (001)-texturierten Körnern auf. Das Ausmaß der Textur auf den Gavorrano-Substraten hängt nicht von der Probenpräparation alleine ab, sondern wird von der Mikrostruktur des Substrates bestimmt. Die Substrate aus Gavorrano bestehen aus Domänen, in denen die (001)-Richtung um wenige Grad zueinander verkippt ist. Dies scheint das unterschiedliche Texturverhalten zu bedingen.

Erstmalig konnten homo-pn-Übergänge mit Pyrit hergestellt werden. Die Ausbildung einer Verarmungsschicht an der Grenzfläche wird wahrscheinlich durch Korngrenzenzustände an der Grenzschicht Substrat/Schicht behindert. Sie zeigen daher ein nur schwach ausgeprägtes sperrendes Verhalten. Photoströme wurden an diesen Kontakten nicht beobachtet. Sie sind auch nur zu erwarten, wenn entweder ein p-Substrat mit hohen Beweglichkeiten und geringen Ladungsträgerdichten verwendet wird oder die Homoepitaxie niedrig n-dotierter Schichten auf den Substraten gelingt. Für diese Versuche wäre es sinnvoll, synthetische p-Kristalle zu verwenden, die allerdings bisher nicht in den benötigten Größen hergestellt wurden.

