

|

Teil I

Kurzbericht

Quantenemitter Infrarot Leuchtdioden zur Gasetektion

Akronym: QuirLED



QuirLED

KMU-innovativ
Photonik und Quantentechnologien

ZE: Lehrstuhl für Angewandte Festkörperphysik, Ruhr-Universität Bochum	Förderkennzeichen: 13N15478
Vorhabenbezeichnung: KMU-Innovativ: Quantenemitter Infrarot Leuchtdioden zur Gasdetektion (QuirLED) Teilvorhaben: Simulation, Herstellung und Charakterisierung von LEDs im mittleren Infrarot	
Laufzeit des Vorhabens: 01.02.2021 – 31.01.2025	
Berichtszeitraum: 01.02.2021 – 31.01.2025	

Inhalt

1	Kurzbericht	2
1.1	Wissenschaftlicher und technischer Stand	2
1.2	Aufgabenstellung.....	2
1.3	Ablauf des Vorhabens	2
1.4	Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit Dritten	3

1 Kurzbericht

1.1 Wissenschaftlicher und technischer Stand

In Gassensoren werden bisher meist breitbandige Wärmequellen wie Miniatur-Glühlampen oder MEMS-Strahler eingesetzt. Diese decken zwar den mittleren Infrarotbereich teilweise ab, benötigen aber zusätzliche Filter, um bestimmte Gase selektiv nachzuweisen. Außerdem benötigen Glühfäden eine relativ hohe Betriebs-Stromleistung (Standzeit von Akkus reduzierend) und sind bei Vibrationen und Stößen bruchgefährdet.

LEDs und Halbleiterlaser bieten prinzipiell Vorteile, stehen aber nur für wenige infrarotaktive Wellenlängen zur Verfügung. Infrarot-LEDs haben eine starke Temperaturabhängigkeit der Emissionswellenlänge, da die Halbleiter-Bandlücke temperaturabhängig ist. Dies kann dazu führen, dass das Emissionsspektrum aus dem Zielbereich herauswandert, was das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert. Interferenzfilter werden eingesetzt, um die spektrale Breite zu verringern und die Temperaturdrift zu begrenzen. Dies zeigt, aber nur eingeschränkten Erfolg. Zwar existieren kommerzielle LEDs auf Basis spezialisierter Halbleitermaterialien wie InAsSb oder PbCdSe, doch bleibt die Emission meist zu breitbandig und instabil für hochpräzise Gasanalyse. Für eine zuverlässige Detektion ist eine schmalbandige, spektral stabile Quelle notwendig, die exakt auf die Absorptionsbande des Zielgases abgestimmt ist.

1.2 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung des Vorhabens umfasste die Herstellung, Erforschung und Erprobung fortschrittlicher Emittoren im mittleren Infrarot, welche anschließend, der Emissionswellenlänge angepasst, für die Detektion technisch-relevanter Gase und hier insbesondere Kohlenstoffmonoxid (CO, Absorptionsmaximum bei 4,7 μm) eingesetzt werden sollen.

Dabei bestehen anwendungsbedingt Anforderungen an die Emissionswellenlänge und -bandbreite, sowie die Temperaturstabilität.

1.3 Ablauf des Vorhabens

Die Herstellung der Emittoren ist durch Halbleiterschichtwachstum mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) vorgesehen. Bei der hierfür vorgesehenen Anlage handelte es sich um eine gebrauchte II-VI-MBE-Anlage, welche sich zu Projektbeginn noch im Aufbau befand. Daher waren zunächst die technische Komplettierung sowie die Inbetriebnahme erforderlich, einschließlich der Dekontamination der UHV-Kammern und ihrer Komponenten. Anschließend begann das Halbleiterwachstum mit Test- und Referenzproben um geeignete Wachstumsparameter zu ermitteln und die Probenqualität zu validieren.

Im folgenden Entwicklungsschritt wurde die LED-Technologie gezielt vorangetrieben. Dies umfasste die Kombination des MBE-Wachstums von Arseniden und Antimoniden in einer Typ II-Quantentopf-Struktur. Um eine kurze Feedback-Schleife zwischen Halbleiterwachstum und Charakterisierung zu ermöglichen, mussten vorhandene Messaufbauten teilweise erweitert werden.

Ein wichtiges Ergebnis war ein funktionsfähiger Demonstrator, der die grundsätzliche Tauglichkeit des Konzepts unter Laborbedingungen bestätigte.

Begleitend dazu wurden Untersuchungen für die Weiterverarbeitung und Strukturierung der Halbleiterproben durchgeführt. Außerdem wurde das Kristallwachstum genauer untersucht, um das Auftreten von Defekten im Material zu verstehen und deren Entstehung gezielt zu minimieren.

1.4 Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit Dritten

Im Förderprojekt fand eine Zusammenarbeit zwischen dem Lehrstuhl für Angewandte Festkörperphysik der Ruhr-Universität Bochum (LS-AFP) und der Gesellschaft für Gerätebau mbH Dortmund (GfG), sowie dem assoziierten Partner Minimax Viking Research & Development GmbH statt.

Die Halbleiterwachstumsanlage wurde in einem Labor der GfG aufgebaut und in Betrieb genommen. Dies umfasste die Dekontamination und Befüllung mit einem anderen Materialsystem. Nach Validierung und Kalibrierung der Anlage mittels geeigneter Proben wurde die LED-Technologie vorangetrieben. Die Halbleiterschichten wurden in Laboren des LS-AFP charakterisiert. Aufbau und Tests eines Demonstrators wurden bei der GfG durchgeführt.

|

Teil II

Abschlussbericht

Quantenemitter Infrarot Leuchtdioden zur Gasetektion

Akronym: QuirLED

 **QuirLED**

KMU-innovativ
Photonik und Quantentechnologien

ZE: Lehrstuhl für Angewandte Festkörperphysik, Ruhr-Universität Bochum	Förderkennzeichen: 13N15478
Vorhabenbezeichnung: KMU-Innovativ: Quantenemitter Infrarot Leuchtdioden zur Gasdetektion (QuirLED) Teilvorhaben: Simulation, Herstellung und Charakterisierung von LEDs im mittleren Infrarot	
Laufzeit des Vorhabens: 01.02.2021 – 31.01.2025	
Berichtszeitraum: 01.02.2021 – 31.01.2025	

Inhalt

1	Eingehende Darstellung	2
1.1	Komplettierung und Inbetriebnahme der MBE-Anlage	2
1.1.1	Aufbau und Reinigung der UHV-Kammern und -Komponenten	2
1.2	Optimierung der Wachstumsparameter	5
1.2.1	Arsenid-Epitaxie.....	5
1.2.2	Epitaxie von Antimoniden	7
1.3	FTIR-Umrüstung und Spektroskopie	11
1.4	FTIR-Spektroskopie von W-Quantentopf-Strukturen.....	12
1.5	Prozessierung der MBE-Schichten.....	13
1.6	Veröffentlichungen.....	14

1 Eingehende Darstellung

Im Folgenden werden kapitelweise die wichtigsten durchgeführten Arbeiten und dazugehörige Ergebnisse dargestellt. Die Reihenfolge der Kapitel entspricht in etwa der chronologischen Abfolge der Durchführung, auch wenn zeitliche Überschneidungen natürlich vorhanden waren.

Das Projekt begann mit der Qualifizierung der Molekularstrahlepitaxie-Anlage bei der Gesellschaft für Gerätebau in Dortmund. Dies umfasste die Dekontamination, Aufbau und Inbetriebnahme der gebrauchten Anlage.

Nachdem dieser wichtige Schritt vollzogen war, konnten die relevanten Parameter für das epitaktische Wachstum von Arseniden und Antimoniden mittels in situ Methoden als auch Teststrukturen ex situ studiert und optimiert werden. Auftretende Kristalldefekte beim Wachstum von Antimoniden wurden genauer untersucht und ursächliche Mechanismen ermittelt. Die für die Charakterisierung notwendigen Messungen wurden am Lehrstuhl für Angewandte Festkörperphysik (LS-AFP), der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Neben der Nutzung vorhandener Messaufbauten wurde auch ein vorhandenes Fourier-Transform-Infrarotspektrometer für Elektrolumineszenz- und Photolumineszenz-Messungen erweitert, um die verfügbaren Charakterisierungsmethoden für den mittleren Infrarotbereich zu erweitern. Dies erlaubte die gezielte Optimierung der angestrebten Emissionswellenlängen der aktiven Epitaxieschichten im Rahmen eines Feedback-Loops zwischen Schichtwachstum und Charakterisierung. Studien zum nasschemischen Ätzen von Antimoniden wurden durchgeführt, um die gezielte Strukturierung von Mesa-Strukturen zu ermöglichen und dabei unerwünschte Effekte zu minimieren.

1.1 Komplettierung und Inbetriebnahme der MBE-Anlage

Die zuvor für II-VI-Halbleiter verwendete Molekularstrahlepitaxie-Anlage (MBE-Anlage), wurde im Rahmen des Projekts dekontaminiert und wieder neu aufgebaut. Dieses Kapitel beschreibt die für die erfolgreiche Inbetriebnahme wesentlichen Schritte.

1.1.1 Aufbau und Reinigung der UHV-Kammern und -Komponenten

Voraussetzung für hochwertige Proben ist eine möglichst hohe Materialreinheit bei gleichzeitig geringer Defektdichte. Um dies zu gewährleisten, wurde besonderes Augenmerk auf die Sauberkeit und Dekontamination der verwendeten Ultrahochvakuum-(UHV)-Komponenten gelegt. Alle wiederverwendeten Bauteile wurden daher einer besonders gründlichen Reinigung unterzogen. Im Fokus standen dabei insbesondere jene Komponenten, die während des MBE-Wachstumsprozesses hohen Temperaturen ausgesetzt sind und somit potenziell zur Ausgasung beitragen können. Dazu zählten vor allem Zell-Shutterbleche und -stäbe, der Haupt-Shutter, zugehörige Montageteile sowie Zelltrennbleche aus der MBE-Wachstumschamber. Für diese überwiegend aus Molybdän und Tantal bestehenden Teile wurde eine mehrstufige Reinigungsprozedur etabliert, die folgende Schritte umfasst: eine abrasive Vorreinigung, die Behandlung mit Lösungsmitteln, nasschemische Prozesse sowie ein abschließendes Ausglühen unter Hochvakuumbedingungen (s. Abb. 1).



Abb. 1: Prozess der chemischen Reinigung mit anschließendem Ausheizen im Hochvakuum wird hier exemplarisch am Beispiel von Molybdän-Zellport-Trennern veranschaulicht.

Diese Maßnahmen tragen wesentlich dazu bei, die Reinheit der Vakuumumgebung zu sichern und damit die Qualität der hergestellten Proben zu maximieren.

Für die Ausglüh-Prozedur wurde eine am Lehrstuhl für Angewandte Festkörperphysik (LS-AFP) vorhandene Vakuumkammer mit einer Elektronenstoß-Heizung verwendet und zur Kontrolle mit einem Massenspektrometer ausgerüstet. Das Ausheizen bzw. Ausglühen diente dazu späteres Ausgasen und damit potenzielle Kontaminationen der MBE-Hauptkammer zu verringern. Cadmium (Cd) und Quecksilber (Hg) gehören zu dem ursprünglichen Materialsystem der MBE-Anlage, weshalb auf diese besonders geachtet und deren zeitlicher Verlauf mittels Massenspektrometrie verfolgt wurde (s. Abb. 2).

Neben der Wiederverwendung von gebrauchten Teilen wurden auch neue Komponenten entworfen und angefertigt. Dazu zählen Molybdän-Platen für 2-Zoll- und 3-Zoll-Viertel Waferstücke (s. Abb. 3), ein Zelltrenner für die Hauptkammer und eine Schutzhülse für die Parkposition der Flussmessröhre. Für die Platen wurde neben der Reinigungsprozedur ein zusätzlicher Ätz-Prozess durchgeführt, um die metallische Oberfläche anzurauen, was die thermischen Eigenschaften während des Probenwachstums verbessert.

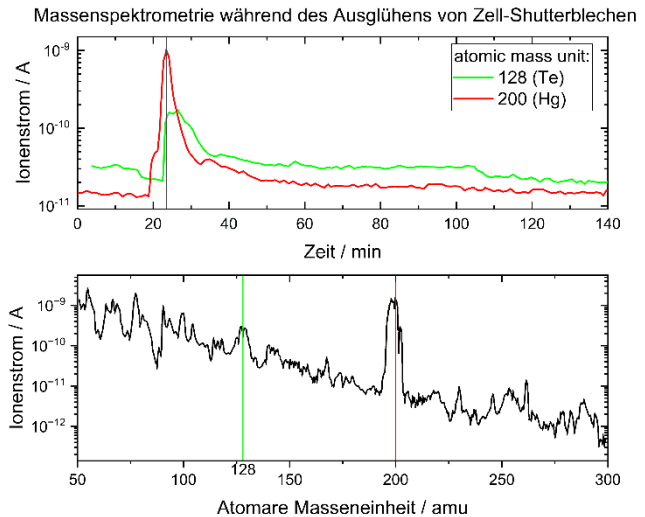


Abb. 2: Zeitlicher Verlauf der Partialdrücke von Cadmium und Quecksilber (oben) und Massenspektrum (unten) während des Ausheizens.



Abb. 3: Molybdän-Platen vor und nach nasschemischer Behandlung (links). Anschließende Ausheizprozedur unter Hochvakuumbedingungen (Mitte). Die Oberfläche des Platen ist nach der Behandlung gleichmäßig matt (rechts).

Die großen MBE-Vakuumkammern wurden von einer Spezialfirma ausgeätzt und dekontaminiert, dennoch mussten nachträglich Rückstände händisch entfernt werden. Anschließend konnte schrittweise die Hauptkammer fertiggestellt werden.

Die wesentlichen Schritte waren hierbei:

- Einsetzen des Haupt-Kühl-Shrouds
- Montage und Einbau des Manipulators (beinhaltet kleinen Kühl-Shroud, Ofen und Rotator)
- Installation der Effusionzellen
- Installation der Flussmessröhre und weiterer Druckmessröhren
- Installation der Zell-Shutter und Fensterflansche
- Wiederholtes Ausheizen der Kammern und Lecktests
- Anschließen der Wasser- und LN₂-Kühlung

Die MBE-Anlage verfügt weiterhin über eine Präparationskammer, die mit einer Ausheizstation zum Ausgasen der Substrate, einer Kassette zur temporären Zwischenlagerung von Proben sowie einem Transferstab für den kontrollierten Transfer der Platen zwischen Haupt- und Präparationskammer ausgestattet ist. Zusätzlich ermöglicht ein Lift den vertikalen Transfer der Platen zwischen Lade- und Präparationskammer.

Im Rahmen der Inbetriebnahme mussten die Ausheizstation zusammengebaut und installiert, sowie die Transfermechanismen präzise ausgerichtet werden, um einen sicheren und reproduzierbaren Transfer der Platen zwischen den Kammern zu gewährleisten.

Abschließend wurden die Tiegel der Effusionszellen mit den erforderlichen Rohmaterialien Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In), Arsen (As), Antimon (Sb), Silizium (Si) sowie Gallium-Tellurid (GaTe) befüllt.

Mit Abschluss dieser Arbeiten war die Komplettierung der MBE-Anlage vollzogen und sie konnte in Betrieb genommen werden. Dies entspricht dem Hauptergebnis des Arbeitspakets 3 (Teil-AP-Nr. 1). Die geleisteten Arbeiten erforderten hohe Sorgfalt, um Kontamination insbesondere der MBE-Hauptkammer zu verhindern und rechtfertigt die beschriebenen Prozeduren und Arbeitsschritte. Projektmittel wurden neben Personal- und Verbrauchskosten auch für die Investition in Effusionszellen (und der Materialbefüllung der Arsenzelle) aufgewendet, da diese bei der gebrauchten II-VI-Anlage nicht weiterverwendet werden konnten.



Abb. 4: Molekularstrahlepitaxie (MBE) Anlage im Labor der GfG mbH in Dortmund nach Komplettierung und Inbetriebnahme.

1.2 Optimierung der Wachstumsparameter

Weitere zu AP-Nr. 3 assoziierte Aufgaben, waren nach erfolgreicher Inbetriebnahme der MBE-Anlage das Einfahren der Effusionszellen, die Ermittlung von optimalen Halbleiter-Wachstumsparametern, sowie das Wachsen unterschiedlicher Teststrukturen zur Validierung der Materialqualität. Letzteres ergab Aufschluss darüber, ob die Dekontamination der Anlage erfolgreich und Schichten von hoher Qualität erzeugt werden konnten.

Basierend auf der umfangreichen Erfahrung des LS-AFP in der Epitaxie von Arseniden, wurden anhand etablierter Test- und Vergleichsproben Wachstumsparameter ermittelt und die Materialqualität bewertet. Dazu wurden Teststrukturen, wie z.B. eine Multi-Quantentopfprobe und eine High-Electron-Mobility-Transistor-Struktur (HEMT) gewachsen. Anschließend wurde auch das Wachstum von Antimon-haltigen Verbindungshalbleitern begonnen und optimiert. Die folgenden Absätze beschreiben Details dieser Arbeiten, welche Teil-AP-Nr. 2 zugeordnet werden. Der Begriff Quantentopf wird in diesem Bericht bedeutungsgleich zum Begriff Quantenfilm verwendet.

1.2.1 Arsenid-Epitaxie

Multi-Quantentopfprobe

Eine Probe mit fünf Quantentöpfen, bestehend aus Galliumarsenid (GaAs) mit Aluminium-Galliumarsenid ($\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,66}\text{As}$) als Barrierenmaterial wurde zur Charakterisierung der Materialqualität hergestellt (Probe #30006). Die Probe wurde in einem Photolumineszenz-Spektroskopie Aufbau vermessen und daraus eine PL map erzeugt, welche in (links) dargestellt ist. Dort ist orts aufgelöst die PL-Intensität auf dem Probenstück dargestellt. Mit diesen PL-Daten lassen sich Aussagen über die Probenqualität treffen, da eine hohe PL-Intensität ein Indikator für hohe Probenreinheit ist. Zusätzlich erhält man Informationen über das Abstrahlprofil der Effusionszellen oder die Probenheizer-Homogenität.

Anhand der Farbskala dieser PL map ist zu erkennen, dass im unteren linken Bereich des Wafers die PL-Intensität am höchsten ist. Abb. 5 (rechts) zeigt das Spektrum einer einzelnen Stelle der PL map. Das schwarze Spektrum stammt von der mit einem grünen Kreuz markierten Stelle der PL map, das rote Spektrum stammt von einer Referenzprobe des LS-AFP. (schwarz) an der Stelle dargestellt, die in der PL map mit einem grünen Kreuz markiert ist.

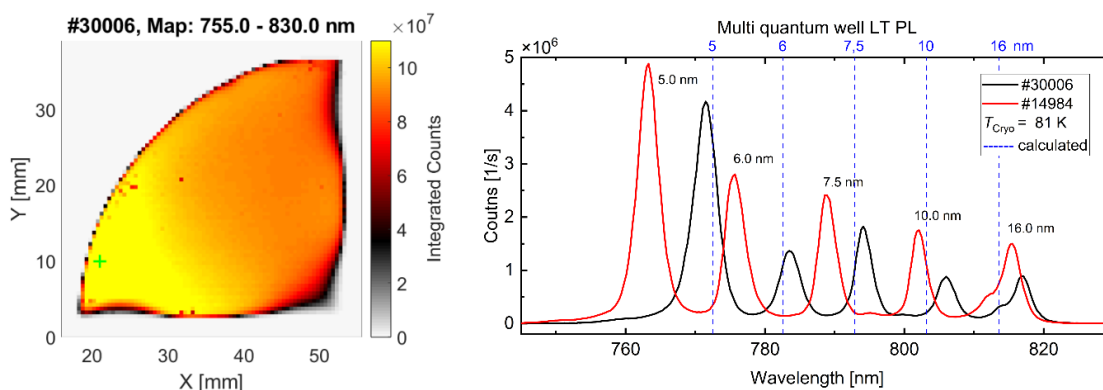


Abb. 5: PL map von Probe #30006 (links). Dargestellt ist die integrierte PL-Intensität von 755–830 nm. PL-Spektren von Multi-Quantentopfproben (rechts). Das schwarze Spektrum stammt von Probe #30006, das Rote von der Referenzprobe #14984.

Das rote Spektrum stammt von einer Referenzprobe, welche mit den nominell gleichen Schichtdicken wie Probe #30006 gewachsen wurde. Die Referenzprobe stammt aus der Riber Epineat MBE-Anlage des LS-AFP. Sie wurde zu einer Zeit gewachsen, in der die Materialqualität der MBE-Proben nachweislich gut war und dient daher als interner Standard. Die Probe #30006 aus der GfG-MBE-Anlage besitzt eine ähnliche Peak-PL-Intensität (insb. bei dem nominell 5,0 nm dicken Quantentopf). Zusätz-

lich sind die theoretisch zu erwartenden Quantentopf-Emissionswellenlängen als blaue, vertikale Linien eingezeichnet. Diese wurden mit der Bandstruktur-Simulationssoftware nextnano berechnet (s. Abb. 6 links). Es ist zu sehen, dass die einzelnen Emissions-Peaks der Quantentöpfe nahe an der Zielwellenlänge liegen.

Zur Charakterisierung der Oberflächen-Topografie wird standardmäßig Rasterkraftmikroskopie (AFM) angewendet, da damit Informationen über die Qualität des Schichtwachstums und etwaige Epitaxie-Defekte gewonnen werden können. In Abb. 6 (rechts) ist die mit AFM gemessene Probenoberfläche dargestellt. Es sind kleine Inseln und Terrassen zu erkennen, welche die Höhe einer einzelnen GaAs-Monolage von GaAs haben.

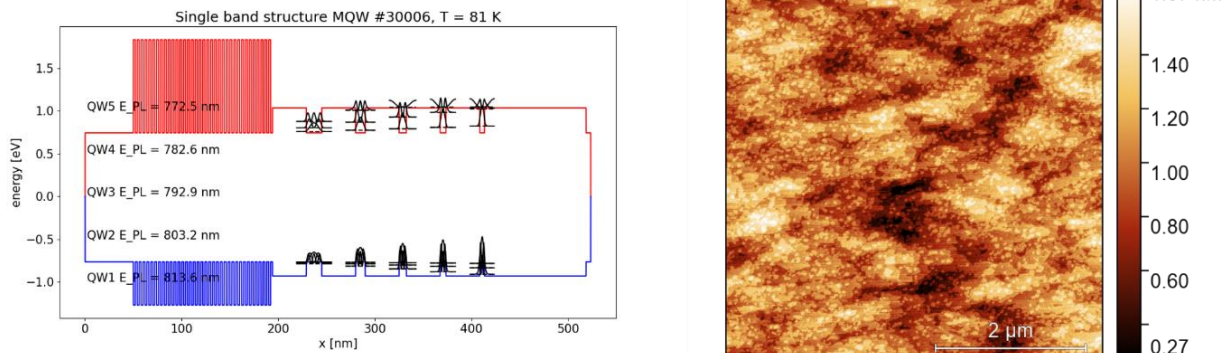


Abb. 6: Simulierte Bandstruktur der Multiquantentopf-Struktur. Valenzbandkante (blau), Leitungsbandkante (rot). In schwarz sind jeweils die ersten drei gebundenen Elektron- und Lochwellenfunktionen dargestellt.

High-Electron-Mobility-Transistor Struktur

Zur Bestimmung der Beweglichkeit von Elektronen in einem 2D Elektronengas wurde eine *high electron mobility transistor* Struktur hergestellt (#30009). Hierbei befindet sich ein zweidimensionaler Elektronenkanal in GaAs an der Grenzfläche zu *delta*-dotiertem AlGaAs. Über Hall-Effekt-Messungen in einem *closed cycle cryostat* wurde temperaturabhängig die Elektronenbeweglichkeit und Ladungsträgerdichte bestimmt. In Abb. 7 (links) sind beide Größen gegen die Temperatur aufgetragen. Eine maximale Elektronenbeweglichkeit von $\mu = 4,5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wurde bei der kleinsten erreichten Temperatur von ca. 2,6 K erreicht. Die dazugehörige Ladungsträgerdichte betrug $n_{2d} = -3,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Auch bei dieser Probe wurde glattes Schichtwachstum erzielt, s. Abb. 7 (rechts).

Zusammenfassend zeigt das Wachstum der Arsenid-basierten Strukturen eine hohe epitaktische Qualität: Die gemessene PL-Peak-Intensität deutet auf eine hervorragende Material- und Schichtqualität hin. Die beobachtete PL-Peak-Wellenlänge entspricht den erwarteten Werten und bestätigt eine

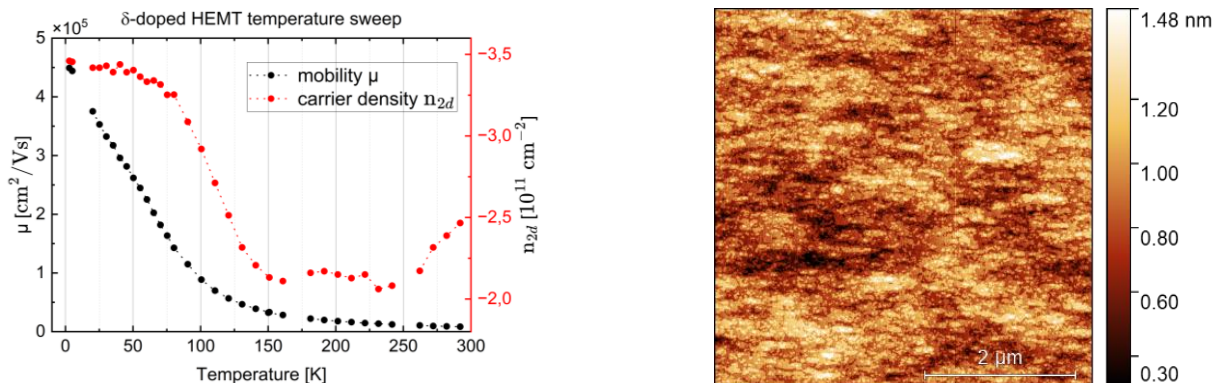


Abb. 7: Temperaturabhängige Hall-Effekt-Messungen der HEMT-Struktur (links). Rechts: AFM-Aufnahme der Probenoberfläche.

präzise Kontrolle der Schichtdicke. Im untersuchten Bereich ist die Oberfläche glatt und defektfrei. Auch die gemessene Elektronenbeweglichkeit liegt, insbesondere im Hinblick auf die nicht weiter optimierte Teststruktur, in einem sehr guten Bereich.

1.2.2 Epitaxie von Antimoniden

Im Gegensatz zum Arsenid-Wachstum gab es innerhalb dieses Projekts keine Vorerfahrung zum epitaktischen Wachstum von Antimon-Verbindungshalbleiter. Dennoch lassen sich die Grundprinzipien der III-V-Epitaxie auf dieses Materialsystem übertragen. Durch Literaturstudium und Epitaxie-Experimente wurden Wachstumsparameter und -Prozeduren, teils in Analogie zum Arsenid-Wachstum erarbeitet.

Zunächst mussten geeignete Deoxidationsparameter und Wachstumsbedingungen für Galliumantimonid (GaSb) gefunden werden. Mit Probe #30011 ist dies gelungen. In Abb. 8 (links) ist eine AFM-Aufnahme der Probenoberfläche dargestellt. Es sind breite, aneinandergereihte Monolagen-Terrassen zu sehen, welche Wachstum im *step-flow* Modus erkennen lassen. Die RMS-Rauigkeit dieser Oberfläche beträgt lediglich 125 pm.

Die PL map der Probe (s. Abb. 8, Mitte) zeigt ein deutlich größeres PL-Signal im Bereich der epitaktischen Schichten als am Probenrand, wo das Substrat lediglich schwache PL-Emission zeigt. Das abgebildete Spektrum (s. Abb. 8, rechts) zeigt die gemessenen PL-Signale in der Mitte der Probe. Die undotierten GaSb-Schichten emittieren bei 1540 nm, während das n-dotierte Substrat bei ca. 1630 nm emittiert. Die Emission bei 1340 nm kann dem GaSb/AlSb-Übergitter zugeordnet werden.

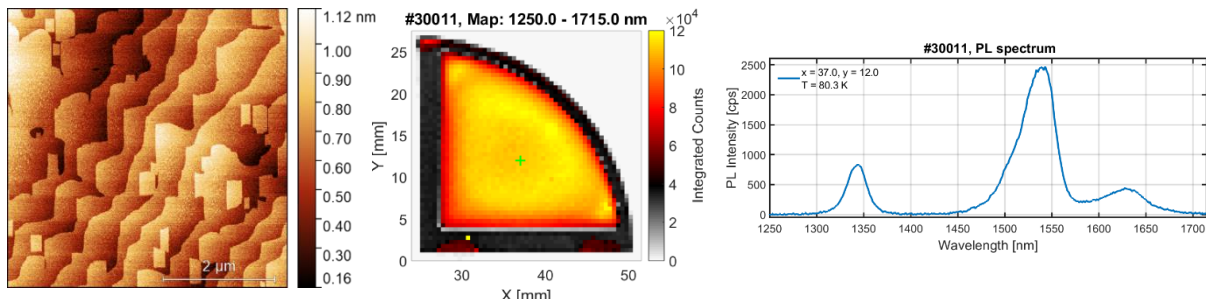


Abb. 8: Messungen an Probe #30011. Links: AFM-Aufnahme zeigt glatte Monolagenstufen. PL map, welche die integrierte Intensität (1250–1715 nm) zeigt (Mitte). Das grüne Kreuz markiert die Position, an welcher das PL-Spektrum gemessen wurde (rechts). Das Spektrum zeigt Emission der gewachsenen GaSb-Schichten (1540 nm), des GaSb-Substrats (1630 nm) und eines GaSb/AlSb Übergitters bei ca. 1345 nm.

AFM-Aufnahmen mit größeren Messfeldern zeigten, dass bei vielen Proben Kristalldefekte an der Oberfläche auftreten. Die hier beobachteten Defekte werden bis ca. 8 nm hoch und treten in Dichten von 10^4 – 10^6 cm⁻² auf. Ein solcher Defekt ist in Abb. 9 (links) abgebildet. Der Vergleich mit Literaturquellen ergab, dass es sich dabei um pyramidale Defekte handelt. Weiterhin wurde bei vereinzelt Proben, insbesondere bei frühen Antimonid-Proben Tröpfchen auf der Oberfläche festgestellt. Die Tröpfchen wurden als Ga-Tröpfchen identifiziert und sprechen für zu geringen Sb-Fluss während des Wachstums (Abb. 9: AFM-Aufnahmen von GaSb-Oberflächen. Links: Pyramidaler Defekt, Mitte: Ga-Tröpfchen. Rechts: Schematische Diagramm zur Darstellung der Wachstumsregime von GaSb, durch das V/III-Flussverhältnis definiert (nach Yu et al.).Abb. 9, Mitte).

Es existieren Publikationen, welche beschreiben, dass das Verhältnis der Molekularflüsse von Gruppe-V- zu Gruppe-III-Elementen einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung kristallographischer Defekte hat (Yu et al.¹). Demnach existiert nur ein enger Bereich des V/III-Flussverhältnisses, welcher

¹ Tian Yu et al., "Defect Formation and Elimination During the Growth of GaSb Epilayer," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 18, no. 11 (November 1, 2018): 7455–59, <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.16079>.

ein nahezu defektfreies epitaktisches Wachstum ermöglicht.

Darüberhinaus weist eine Studie darauf hin, dass das gezielte Einbringen einer AlAsSb-Zwischenschicht in die Pufferschicht die Bildung pyramidalen Defekte wirksam unterdrücken kann. Zusätzlich soll die Rauigkeit der Kristalloberfläche nach dem initialen Entfernen der nativen Oxidschicht zur Nukleation von pyramidalen Defekten beitragen (Murray et al.²). Eine Alternative zum

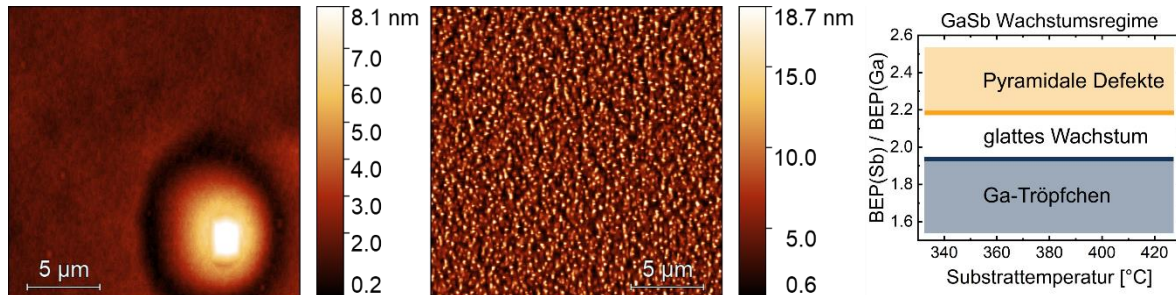


Abb. 9: AFM-Aufnahmen von GaSb-Oberflächen. Links: Pyramidaler Defekt, Mitte: Ga-Tröpfchen. Rechts: Schematische Diagramm zur Darstellung der Wachstumsregime von GaSb, durch das V/III-Flussverhältnis definiert (nach Yu et al).

Entfernen dieses Oxids ist die *in situ flashes of atomic gallium* Methode (FLAG-Methode, Mathews et al.³), bei welcher die Oberfläche, in Abwesenheit von Sb-Fluss, zyklischer Ga-Deposition ausgesetzt wird. Dies soll zu einer glatteren Oberfläche führen, indem nicht-volatiles Ga- und Sb-Oxid umgewandelt wird und bei niedrigeren Temperaturen desorbiert werden kann.

Vor diesem Hintergrund wurde eine Wachstumsstudie durchgeführt, mit dem Ziel, die Pufferschicht im Hinblick auf defektarmes Wachstum zu optimieren. Dabei wurde zusätzlich die FLAG-Methode zur Oxid-Entfernung erprobt.

Für diese Studie wurden drei Probenstrukturen, welche sich in der Methode der Oxidentfernung und Struktur der Pufferschicht unterscheiden, epitaktisch gewachsen (schematische Probenstruktur Probe 3, s. Abb. 10):

- Probe 1: Thermische Oxidentfernung, 200 nm GaSb Puffer
- Probe 2: FLAG Oxidentfernung, 200 nm GaSb Puffer
- Probe 3: Thermische Oxidentfernung, 30 nm AlAsSb eingefügt in 170 nm GaSb Puffer

Die Proben haben gemein, dass auf der GaSb-Pufferschicht drei Quantentöpfe aus GaSb, in einer Barriere aus AlSb, deponiert wurden. Die Intensität der Photolumineszenz aus diesen Quantentöpfen dient als Maß der Materialqualität. Mittels AFM-Messungen wurde die Oberflächenmorphologie und -Rauigkeit ermittelt. In Abb. 11 sind jeweils die PL-Map, eine AFM-Aufnahme und ein PL-Spektrum an der markierten Position dargestellt.

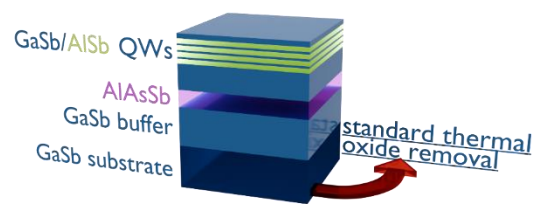


Abb. 10: Schematische Darstellung der Schichtstruktur von Probe 3 der GaSb-Pufferschicht-Studie.

² Lee M. Murray et al., "Causes and Elimination of Pyramidal Defects in GaSb-Based Epitaxial Layers," *Journal of Vacuum Science & Technology B* 31, no. 3 (February 20, 2013): 03C108, <https://doi.org/10.1116/1.4792515>.

³ Sen Mathews et al., "In Situ Flashes of Gallium Technique for Oxide-Free Epitaxial GaSb (100) Surface," *Journal of Vacuum Science & Technology B* 35, no. 2 (March 20, 2017): 02B114, <https://doi.org/10.1116/1.4978604>.

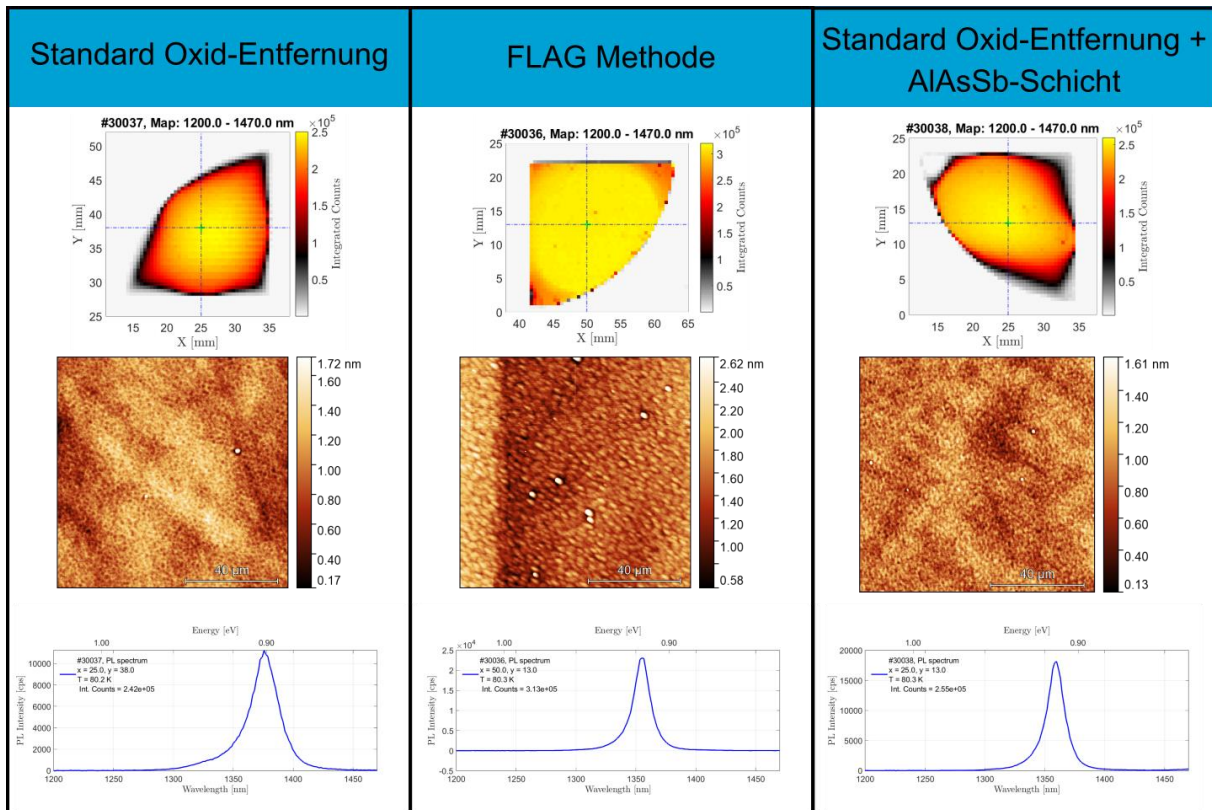


Abb. 11: Übersicht der Messergebnisse der drei Probentypen zur Optimierung des GaSb-Pufferwachstums. Die Spalten zeigen die PL-Map, eine 100x100 μm^2 AFM-Aufnahme und das PL-Spektrum an der jeweils markierten Position.

Tabelle 1 stellt die ermittelten Parameter zum Vergleich der Proben dar. Es ist zu erkennen, dass Probe 2 die stärkste PL-Intensität aufweist (sowohl im QW-Peak als integriert im Bereich von 1200–1500 nm), obwohl sie gleichzeitig die höchste Oberflächenrauigkeit besitzt. Das Einfügen einer AlAsSb-Schicht in den Puffer (Probe 3) zeigt im Vergleich nur eine minimal höhere Intensität (integriert) im Vergleich zur reinen GaSb-Schicht, sodass der Effekt vernachlässigbar scheint.

Es ist davon auszugehen, dass mit angepassten FLAG-Parametern, hierbei insbesondere die Substrattemperatur, die Oberflächenrauigkeit verringert werden kann. Die Beherrschung dieser Methode bietet darüber hinaus Potenzial für den Prozess der Oxidentfernung, da sie eine deutlich kürzere Prozessdauer im Vergleich zur derzeit verwendeten thermischen Reinigung ermöglicht.

Tabelle 1: Übersicht der Analyseergebnisse von AFM- und PL-Messungen der drei Probentypen.

Parameter	Probe 1 Therm. De-Oxid.	Probe 2 FLAG-Methode	Probe 3 AlAsSb-Schicht
QW-Peak Intensität / cps	$1,2 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$
Integ. Counts / cps	$2,42 \cdot 10^5$	$3,13 \cdot 10^5$	$2,55 \cdot 10^5$
RMS / pm	223 pm	304 pm	187 pm
V/III-Verhältnis	2,27	2,30	2,27

Probe 1 konnte nahezu defektfrei hergestellt werden. Dies spricht dafür, dass es, gemäß der Interpretation aus (Yu et al.¹), durch präzise Anpassung der Wachstumsparameter (insb. das V/III-Verhältnis) möglich ist im *step-flow* Wachstumsmodus das Auftreten pyramidaler Defekte zu verhindern. Bei Probe 1 lag das bestimmte V/III-Verhältnis bei 2,27. Yu et al.¹ suggerieren, dass bei der gewählten Wachstumstemperatur, das V/III-Verhältnis für glattes, defektfreies Wachstum unter 2,20 liegen sollte.

Bei einer Probe, die analog zu Probe 1 gewachsen wurde und ein V/III-Verhältnis von 2,10 aufwies, traten im zentralen Bereich bereits vermehrt Defekte auf, während im Randbereich zusätzlich Ga-Tröpfchen beobachtet wurden.

Die Ergebnisse zeigen, dass Wachstumsparameter nicht direkt aus der Literatur übernommen werden können, sondern anlagenspezifisch angepasst werden müssen. Ursachen hierfür sind unter anderem geometrische Unterschiede der Anlage, Abweichungen in den effektiven Zelltemperaturen – insbesondere des Gruppe-V-Crackers – sowie die Charakteristik der eingesetzten Flussmessröhren.

Die durchgeführten Studien tragen zum tieferen Verständnis der vorherrschenden Wachstumsprozesse bei. Dies ist für die Entwicklung komplexerer Schichtstrukturen und Optimierung von resultierenden Emittern essenziell. Die Arbeiten an der Optimierung der Oxidentfernung und des defektarmen Pufferschicht-Wachstums werden AP-Nr.4 zugeordnet und sind für die Realisierung von effizienten, optisch aktiven Schichten notwendig.

1.3 FTIR-Umrüstung und Spektroskopie

Arbeitspaket-Nr.4 sah die Charakterisierung von W-Quantentöpfen im mittleren Infrarot vor. Um Photo- und Elektrolumineszenz (PL und EL) in diesem Wellenlängenbereich messen zu können, wurde im Rahmen des Projekts ein am Lehrstuhl AFP zur Verfügung stehendes Fourier-Transform-Infrarot (FTIR) IRFTS 113v (Vakuum) BRUKER - Spektrometer umgerüstet. Als Detektor dient ein LN₂ gekühlter MCT-Detektor, welcher für den relevanten Wellenlängenbereich (3–6 μm) und darüber hinaus sensitiv ist. Ein ebenfalls für diesen Wellenbereich kompatibler Strahlteiler (Thorlabs 1" coated pellicle beamsplitter) wird verwendet.

Folgende Arbeitsschritte wurden für die Realisierung von FTIR-PL und -EL Messungen durchgeführt:

- Evaluierung der verfügbaren Komponenten
- Design und Einbau CaF₂-Fensterflansch
- Optimierung der Signal-Einkopplung einer MIR-Test-LED, EL-Messung
- Modulierung und Detektion mittels Lock-In-Verstärker
- Anregung von MBE-Proben mittels Laser, PL-Messung
- Austausch Laserdiode, Erhöhung der Laserleistung, Einhausung des Lasers, Verbesserung der Probenpositionierung

Abb. 12 zeigt eine Reihe von FTIR-EL-Messungen, die zu verschiedenen Zeitpunkten während der schrittweisen Durchführung der zuvor beschriebenen Modifikationen aufgenommen wurden. Die logarithmische Skalierung der vertikalen Achse verdeutlicht, dass sich das EL-Peaksignal im Verlauf der Optimierung um drei Größenordnungen steigern ließ. Diese signifikante Verbesserung der Messsensitivität ist insbesondere für die spätere Detektion der vergleichsweise schwachen PL-Intensität notwendig.

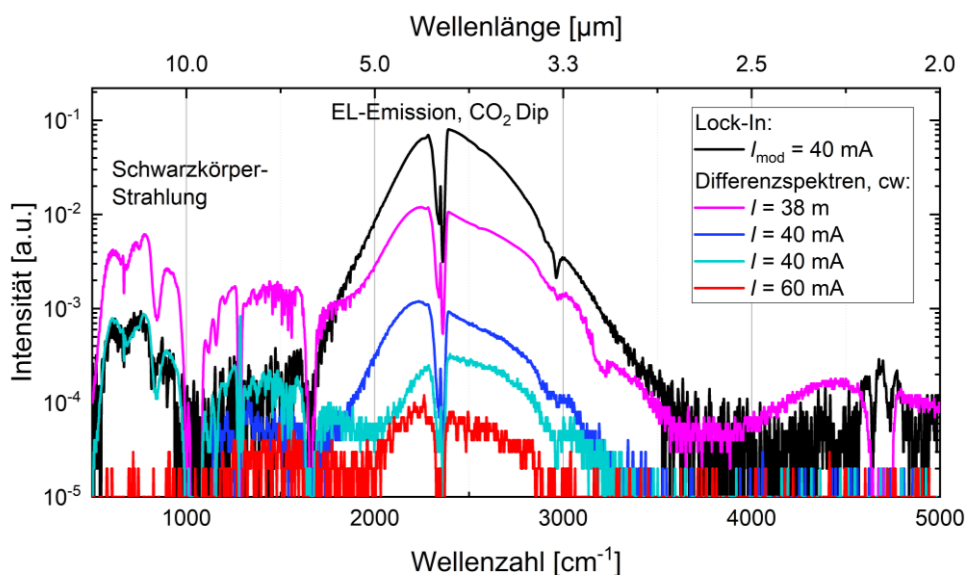


Abb. 12: FTIR-EL-Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten während der Umrüstung des Spektrometers.

Mit diesem Messaufbau wurden die epitaktisch gewachsenen Schichten untersucht. Fokus lag auf den W-Quantentopf Strukturen (W-QW), mit denen schrittweise die Zielwellenlänge von 4,7 μm erreicht werden sollte. Bei der PL-Messung werden die hergestellten Schichten mit einer Laserdiode angeregt und die entstehende PL wird mit dem FTIR-Spektrometer aufgezeichnet. Abb. 13 zeigt den FTIR-PL-Versuchsaufbau. Zu sehen ist der xyz-Tisch, welcher zum Positionieren der Probe verwendet wird. Streulicht der violetten Laserdiode (Wellenlänge = 405 nm) innerhalb der Einhausung ist zu sehen.

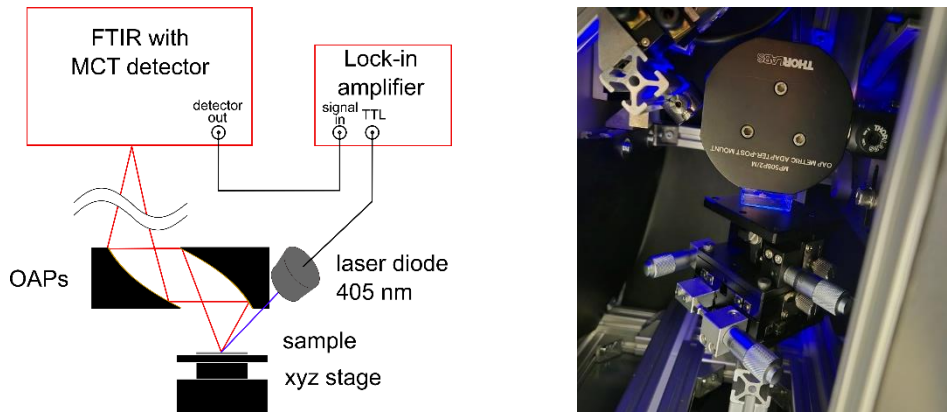


Abb. 13: Schematische Darstellung des FTIR-PL Messaufbaus (links). Rechts: Einblick in die Einhausung des Lasers am Messplatz. Unter dieser Einhausung befindet sich die Laserdiode zum Anregen der MBE-Proben. Letztere werden mit einem xyz-Tisch positioniert.

1.4 FTIR-Spektroskopie von W-Quantentopf-Strukturen

Für die Realisierung von mid-IR-Quantenemittern agiert die W-Quantentopf-Struktur als aktiver Schichtstapel. Dabei befindet sich ein InAs-Quantentopf eingebettet zwischen zwei GaInSb-Quantentöpfen, welche wiederum von einer AlSb Barriere umgeben sind.

Abb. 14 zeigt FTIR-PL Spektren der Proben #30034 und #30041. Beide Proben enthalten W-QW-Teststrukturen. Der W-Quantentopf von #30034 war auf eine Emissionswellenlänge von 3,3 μm ausgelegt, während die Struktur von #30041 4,7 μm entworfen wurde.

Besonders hervorzuheben ist die weiterhin hohe FTIR-PL-Intensität bei Probe #30041 – trotz der Rotverschiebung in Richtung der angestrebten Rekombinationswellenlänge. Dies ist aufgrund der zu erwartenden Zunahme der nicht-strahlenden Rekombinationsprozesse bei längeren Emissionswellenlänge ein Indikator für gute Materialqualität und unterstreicht die Eignung der eingesetzten Typ II QW-Struktur (welche Auger-Prozesse reduziert).

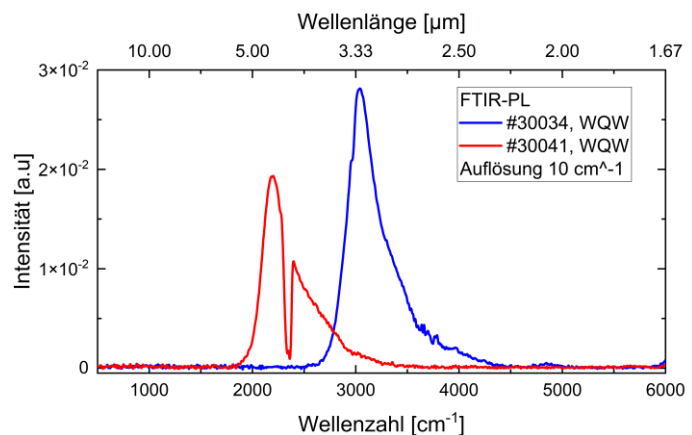


Abb. 14: FTIR-PL Spektren zweier W-QW Proben. Die Schichtstrukturen wurden für Emissionswellenlängen von 3,3 μm und 4,7 μm entworfen.

1.5 Prozessierung der MBE-Schichten

Als Teil von AP-Nr. 4 wurden in Teil-AP-Nr. 6 Studien zur Optimierung der Strukturierung von Antimoniden durchgeführt. Gezieltes Definieren von Mesa-Strukturen ist ein wesentlicher Arbeitsschritt in der Realisierung elektrisch gepumpter Emittoren.

Dazu ist es notwendig über eine geeignete Ätzlösung mit bekannten Eigenschaften wie Ätzrate und Selektivität zu verfügen. Mittels Literaturrecherche wurde eine geeignete Lösung, bestehend aus Zitronensäure ($C_6H_8O_7$), Phosphorsäure (H_3PO_4), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Wasser identifiziert (Arafin et al.⁴). Ihre Funktionsweise besteht aus einem Zusammenspiel aus Oxidation, Komplexbildung und -Lösung, sowie Verdünnung, weshalb die Komponenten optimal abgestimmt sein müssen.

Über Variation von $C_6H_8O_7$ und H_2O_2 wurden Ätz-Experimente an epitaktischen GaSb-Schichten und W-Quantentopfstrukturen durchgeführt und geätzte Mesa-Strukturen in Hinsicht auf Ätztiefe und Oberflächenrauigkeit untersucht.

Abb. 15 zeigt exemplarisch anhand von AFM-Aufnahmen die Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit, die bei der Verwendung verschiedener Ätzlösungen auftreten können. Darüber hinaus wurde der sogenannte Graben-Ätz-Effekt (*trench etching effect*) beobachtet, bei dem sich aufgrund einer erhöhten Ätzrate in unmittelbarer Nähe zur Ätzkante ein konvexes Ätzprofil ausbildet. Abb. 16: Linienprofile aus den AFM-Aufnahmen aus der obigen Abbildung stellt hierzu Linienprofile aus den zuvor gezeigten AFM-Aufnahmen dar und verdeutlicht, dass durch den Einsatz einer optimierten Ätzlösung der Graben-Ätz-Effekt deutlich reduziert werden kann.

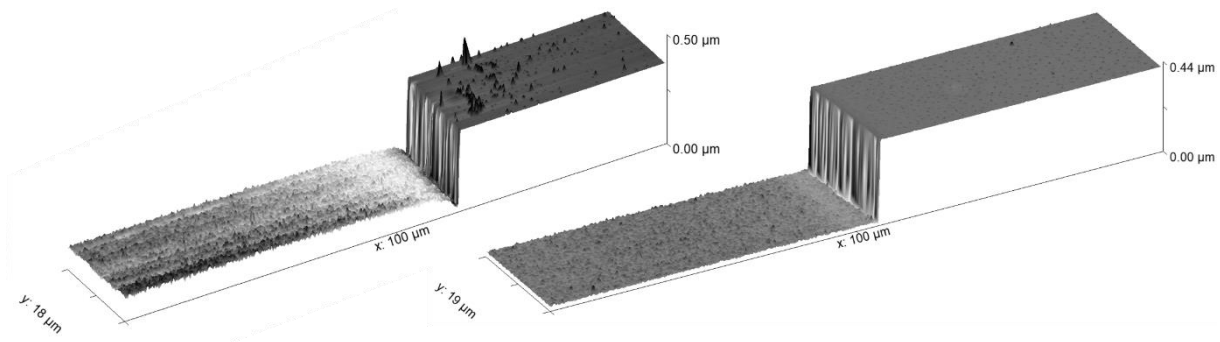


Abb. 15: 3D-Darstellung von AFM-Aufnahmen an der Ätzkante zweier Proben. Als Teil der Studie wurde der Anteil von H_2O_2 in der Ätzlösung variiert. Es bestehen große Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit und der Form des Ätzprofils. Hier werden die beide Extremfälle dargestellt.

Für diese Studie lässt sich zusammenfassen, dass eine optimierte Ätzlösung ermittelt wurde, welche mit einer Ätzrate von 202 ± 5 nm/min einen relativen Graben-Ätz-Effekt von unter 3% aufweist. Anzumerken ist, dass die Ätzrate durch den Wasseranteil in der Lösung angepasst werden kann.

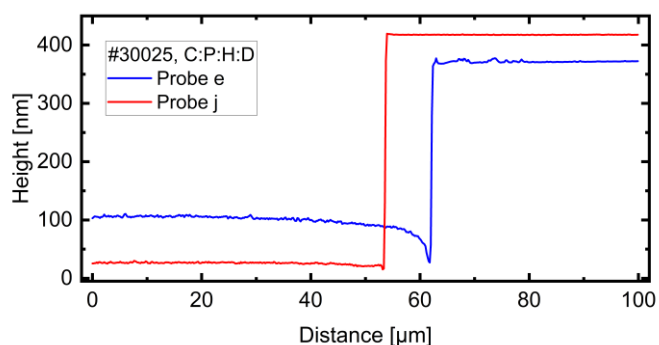


Abb. 16: Linienprofile aus den AFM-Aufnahmen aus der obigen Abbildung, welche den Unterschied der Ätzprofile zeigen.

⁴ Shamsul Arafin et al., "Study of Wet and Dry Etching Processes for Antimonide-Based Photonic ICs," *Optical Materials Express* 9, no. 4 (April 1, 2019): 1786, <https://doi.org/10.1364/OME.9.001786>.

1.6 Veröffentlichungen

Sascha R. Valentin, Timo A. Kurschat, Peter Zajac, Rainer Krage, Arne Ludwig, and Andreas D. Wieck High Resolution Temperature Mapping of Intentionally Induced Thermal Gradients on GaSb Wafers during Growth. *Präsentation, Euro MBE Workshop 2025, Auron*

Peter Zajac, Sascha R. Valentin, Timo A. Kurschat, Rainer Krage, Arne Ludwig, Andreas D. Wieck Optimization of GaSb(100) Substrate Preparation for MBE Growth of GaSb Layers. *Postervortrag, DPG-Tagung SKM 2025, Regensburg*

Timo A. Kurschat, Sascha R. Valentin, Peter Zajac, Rainer Krage, and Andreas D. Wieck High Resolution Temperature Mapping of GaSb Wafers during MBE Growth. *Postervortrag, DPG-Tagung SKM 2025, Regensburg*

Peter Zajac, Sascha R. Valentin, Timo A. Kurschat, Rainer Krage, Arne Ludwig, and Andreas D. Wieck Characterization of Arsenic- and Antimony-Containing Layers Grown in a Material Transformed MBE. *Postervortrag, DPG-Tagung SKM 2024, Berlin*

Sascha R. Valentin, Timo A. Kurschat, Rainer Krage, Peter Zajac, Arne Ludwig, and Andreas D. Wieck Transforming a used II-VI MBE into a III-V MBE – challenges and first results. *Präsentation, joint workshop DGKK DEMBE 2023, Stuttgart*

Peter Zajac, Sascha R. Valentin, Timo A. Kurschat, Rainer, Arne Ludwig, and Andreas D. Wieck Transforming a used II-VI MBE into a III-V MBE – Growth, Characterization and Analysis of the first Samples. *Präsentation, joint workshop DGKK DEMBE 2023, Stuttgart*

Die Wachstumsergebnisse wurden mit internationalen Gruppen, wie z.B. der von Prof. Eric Tournié (Montpellier/France) diskutiert und abgeglichen.