

Heusler

Herstellung blauleuchtender
SiC-Lumineszenzdioden mittels
Flüssigepitaxie

Der Fakultät für Maschinenwesen
der Technischen Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

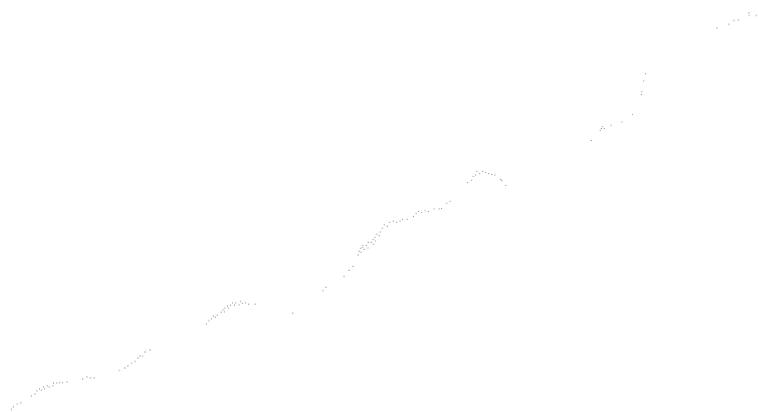
vorgelegte

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Werner Kürzinger
geboren am 18.5.1947 in Wiedelah Krs. Goslar

1977



Inhaltsverzeichnis	Seite
<u>Verzeichnis der verwendeten Symbole</u>	5
1. <u>Einleitung</u>	9
2. <u>Herstellungsverfahren für SiC-Leuchtdioden</u>	12
2.1 Theoretische Überlegungen zur Flüssigepitaxie mittels Tiegelverfahren	15
2.1.1 Maximale Schichtdicke bei der Tempera- turprogramm-Methode	17
2.1.2 Schichtwachstumsgeschwindigkeit bei der Temperaturgradienten-Methode	18
2.2 Vergleich der beiden Kristallisationsmethoden	21
3. <u>Flüssigepitaxieanlage zur Herstellung von SiC- Schichten</u>	22
3.1 Versuchsablauf beim Flüssigepitaxieverfahren	26
3.2 Optimaler Temperaturgradient und Wachstums- raten	29
3.3 Vergleich mit Flüssigepitaxie anderer Autoren	33
4. <u>Dotierung von Flüssigepitaxieschichten</u>	36
4.1 Grundverunreinigung	36
4.2 Einbaumöglichkeiten für Dotierstoffe	37
4.3 Einbauraten für Stickstoff und Aluminium	40
4.4 PN-Übergänge mit Flüssigepitaxieschichten	43
4.5 Praktische Messung von Ladungsträger- konzentrationen	46
5. <u>Technologie für SiC-Leuchtdioden</u>	48
5.1 Selektives Ätzen nach dem Chlor-Sauerstoff- Verfahren	48
5.2 Diodenkontaktierung	50
5.3 Herstellung gebrauchsfertiger Dioden	52

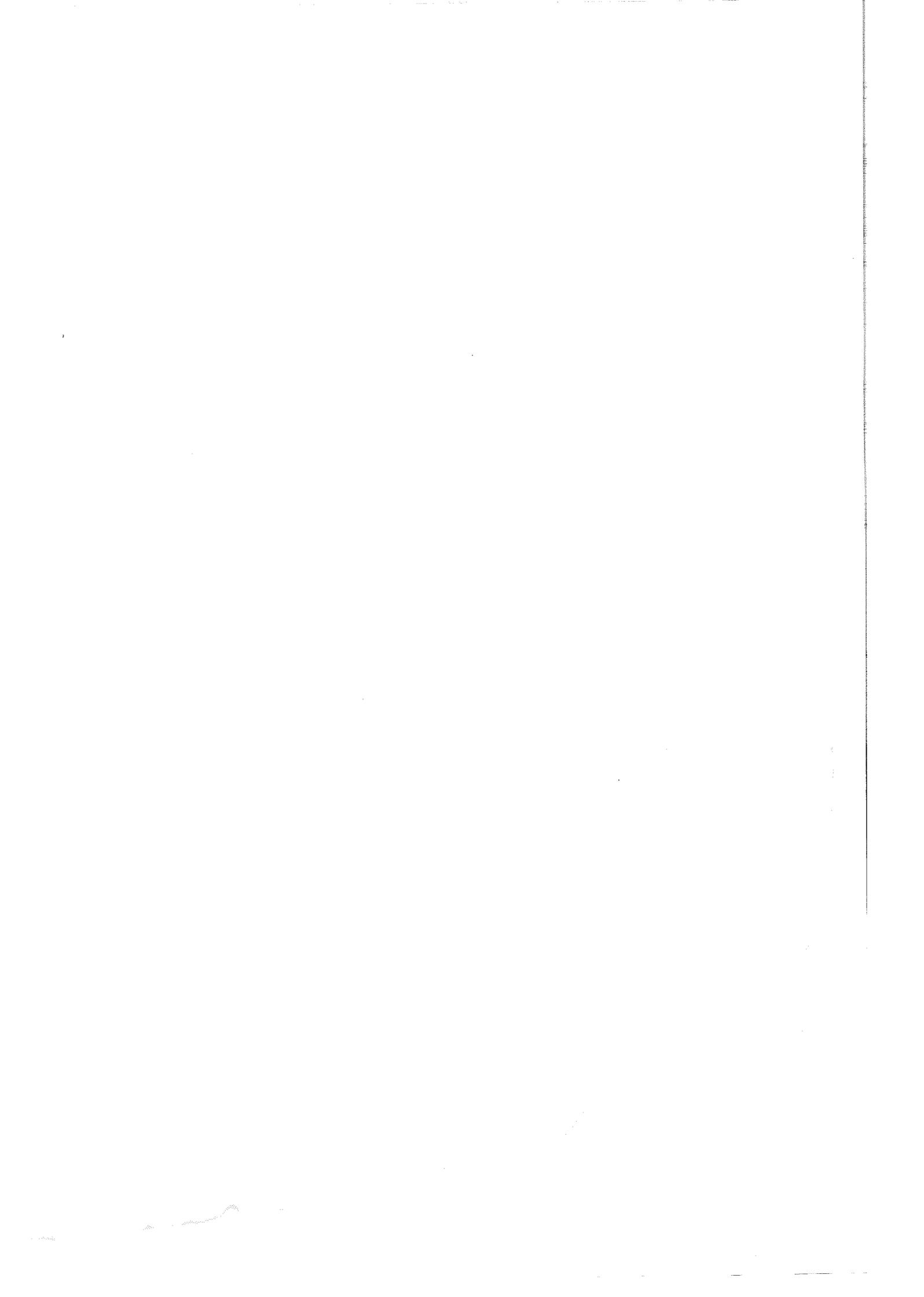
	Seite
6. <u>Untersuchungen an Epitaxieschichten und Kristallen</u>	57
6.1 HALL-Messungen	57
6.2 Hinweise zu optischen Meßverfahren	63
6.3 Absorptions- und Totalreflexionsverluste - Effektive Ladungsträgermassen	65
6.4 Energieniveaus der Akzeptoren B, Al, Ga und In	69
7. <u>Untersuchung blauleuchtender Dioden</u>	75
7.1 Doppelepitaxiedioden mit verschiedener Do- tierungskonzentration	75
7.1.1 Temperaturverhalten	80
7.1.2 Injektionsströme	84
7.2 Dioden mit überkompensierter Epitaxieschicht verschiedener Dotierungskonzentration	89
7.2.1 Temperaturverhalten	94
7.2.2 Injektionsströme	96
8. <u>Folgerungen aus den Untersuchungsergebnissen</u>	100
8.1 Rekombinationsmechanismen für blaue Strahlung	100
8.2 Entwicklungsstand blauer Leuchtdioden	102
8.3 Steigerungsmöglichkeiten der Quantenausbeute	105
9. <u>Zusammenfassung</u>	106
<u>Literaturverzeichnis</u>	108

Verzeichnis der verwendeten Symbole

a_o	effektiver BOHRradius
c	Lichtgeschwindigkeit
C	Kohlenstoffkonzentration
C_a	Konstante für Fundamentalabsorption
C_d	Sperrschichtkapazität
C^*	charakteristische Konzentration
d, d_m, d_r	Schichtdicke, maximale, relative
D	Diffusionskonstante
E_a	Akzeptorenenergie
E_A	Ionisierungsenergie der Akzeptoren
E_c	COULOMB-Energie
E_d	Donatorenenergie
E_D	Ionisierungsenergie der Donatoren
E_F	FERMI-Niveau
E_G	Bandabstand
E_n	Phononenenergie
E_p	Photonenenergie
F	Kristallisationsfläche
g	Geometriefaktor
h	PLANCK'sches Wirkungsquantum
i_n, i_p	Elektronen-, Löcherinjektionsstromdichte
i_r	Rekombinationsstromdichte in der Raumladungszone
I_A	Intensität der Interbandrekombination
I_B	Intensität der Rekombination über Akzeptoren
I_d	Diodenstrom
I_n	durch Totalreflexion verringerte Intensität
I_o	Anfangsintensität
I_s	Diodenreststrom
I_{sc}	Kurzschlußstrom der Solarzelle
I_x	durch Absorption verringerte Intensität
k	BOLTZMANN-Konstante
L_n, L_p	Diffusionslängen der Elektronen, der Löcher
m	Exponentialfaktor der Diodengleichung
m_n, m_p	eff. Elektronenmasse, eff. Löchermasse

m_o	Elektronenruhemasse
n	Elektronenkonzentration
n_b	Brechungsindex
n_i	Inversionsdichte
N	Donatorenkonzentration
N_C	Kohlenstoffatomdichte
N_L	effektive Termdichte des Leitungsbandes
N_{Si}	Siliziumatomdichte
N_{SiC}	Kohlenstoffatomdichte im SiC-Kristall
N_V	effektive Termdichte des Valenzbandes
O_s	Oberfläche der Schmelze
p	Löcherkonzentration
P	Akzeptorenkonzentration
P_w	Strahlungsleistung
q	Elementarladung
r	Störstellen-Paarabstand
R	Gegenkopplungswiderstand
R_b	Rate der Interbandrekombination
R_s	Rate der Störstellenrekombination
R_o	Rekombinationsrate für thermisches Gleichgewicht
t	Zeit
T	Temperatur
T_o	Sättigungstemperatur
T^*	charakteristische Temperatur
U	Spannung
U_b	Durchbruchspannung
U_d	Diodenspannung
U_{sc}	Meßspannung der Solarzelle
v	Wachstumsgeschwindigkeit
V_K	Kristallisationsvolumen
V_S	Volumen der Schmelze
w	Wahrscheinlichkeit bei Paarrekombination
w_b	Wahrscheinlichkeit bei Interbandrekombination
w_m	charakteristische Wahrscheinlichkeit

w_s	Wahrscheinlichkeit bei Störstellenrekombination
x	Längeneinheit
a	Absorptionskoeffizient
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante, relative
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
η_e	externer Quantenwirkungsgrad
$\eta_i, \eta_{in}, \eta_{ip}$	Injektionswirkungsgrad, für Elektronen, für Löcher
η_o	optischer Wirkungsgrad
η_r	Rekombinationswirkungsgrad
λ	Wellenlänge
λ_s, λ_k	Wärmeleitfähigkeit in der Schmelze, im Kristall
μ_n, μ_p	Ladungsträgerbeweglichkeit von Elektronen, von Löchern
μ_0	magnetische Feldkonstante
ρ	spezifischer Widerstand
τ	Lebensdauer



1. Einleitung

Leuchtdioden, in denen durch Umkehrung des inneren Photoeffektes Licht entsteht, weisen gegenüber anderen Leuchtörpern Vorteile auf. Praktisch unbegrenzte Lebensdauer, geringe Erwärmung und hohe Betriebssicherheit erschließen ihnen immer größere Anwendungsgebiete. Sie sind deshalb in den letzten Jahren ein bedeutender Forschungsgegenstand der Halbleitertechnologie geworden. Der fundamentale Zusammenhang zwischen kürzester Lichtwellenlänge und Bandabstand des verwendeten Halbleiters läßt mit den derzeit technologisch beherrschbaren Materialien GaAsP, GaAlAs, GaP nur die Herstellung rot-, gelb- und grünleuchtender Dioden zu. Blauleuchtende Dioden kommerzieller Fertigung gibt es dagegen noch nicht.

Als Halbleitermaterialien mit dem für blaue Lumineszenz erforderlichen Bandabstand ($E_G > 2,6$ eV) stehen derzeit hauptsächlich GaN, SiC und ZnS zur Diskussion [5]. Davon sind GaN und ZnS direkte Halbleiter, die bei Rekombinationsvorgängen ohne Phononenbeteiligung hohe Quantenwirkungsgrade erwarten lassen. In beiden Materialien konnte bislang jedoch keine, für eine wirksame Ladungsträgerinjektion in Leuchtdioden erforderliche, P-Leitfähigkeit durch Dotieren erreicht werden.

Die Dotierung von GaN mit den (Akzeptor-)Elementen Zn und Mg, welche aufgrund ihrer Ionisierungsenergie für blaues Leuchten geeignet sind, führt nur zu stark kompensierten, hochohmigen Kristallschichten. Versuchsweise durch Heteroepitaxie auf Al_2O_3 -Substratkristallen hergestellte GaN Leuchtdioden haben deswegen eine MIN-Schichtfolge, in der durch Stoßionisation die zur Rekombination erforderlichen Defektelektronen erzeugt werden. Trotz innerer Quantenwirkungsgrade von nahezu 100 % weisen diese Bauelemente wegen ihrer hohen Betriebs-

spannungen (bis 100V) nur geringe Leistungswirkungsgrade auf. Sie sind damit für Anwendungen bei den in Halbleiterschaltungen üblichen niedrigen Versorgungsspannungen nicht geeignet.

Auch versuchsweise hergestellte ZnS-Lumineszenzzellen, in denen blaue Lumineszenz ebenfalls durch Stoßionisation in Cu-dotiertem, pulverisiertem ZnS angeregt wird, haben nicht die für Leuchtdioden zu fordernden Eigenschaften. Hohe Feldstärken und damit hohe Betriebsspannungen sowie eine kurze Betriebslebensdauer lassen die Entwicklung solcher Lumineszenzzellen nicht erfolgversprechend erscheinen.

Im Gegensatz zu GaN und ZnS ist beim indirekten Halbleiter SiC P- und N-Leitfähigkeit durch Dotieren zu erreichen, womit die wesentliche Voraussetzung für eine wirksame Ladungsträgerinjektion durch einen PN-Übergang gegeben ist. Es konnte allerdings, trotz zahlreicher Untersuchungen in der Vergangenheit, der Rekombinationsvorgang in SiC bislang nicht geklärt und deshalb der Lumineszenzwirkungsgrad besonders im blauen Spektralbereich nicht auf praktikable Werte gesteigert werden. Erschwerend wirkten sich auch die für die Herstellung von PN-Übergängen erforderlichen Prozeßtemperaturen über 1600 °C aus.

Die inzwischen erfolgreiche Herstellung von GaP-Dioden zeigt jedoch, daß bei guter technologischer Beherrschung des Halbleitermaterials, durch geeignete Dotierung auch in indirekten Halbleitern strahlende Rekombination mit sehr hohen Wirkungsgraden möglich ist. Es stellt sich deswegen für die Realisierung blauleuchtender Dioden aus SiC die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, welches

durch gezielte Dotierung die Herstellung von PN-Übergängen ermöglicht. Außerdem muß versucht werden, die bislang nicht genau bekannten Rekombinationsvorgänge in SiC zu klären, und die bestmöglichen optischen Daten für die Dioden-Herstellung herauszufinden. Weiterhin sind schon bekannte Verfahren auszuwählen oder ggf. neue zu entwickeln, welche eine Verarbeitung von SiC-Kristallen zu Einzelbauelementen unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten gestatten.

Da Siliziumkarbid in praktisch unendlich vielen Kristallmodifikationen auftreten kann [24], wobei Halbleitereigenschaften wie Bandabstand, Störstellen-Ionisierungsenergien, Leitfähigkeit u.a. sich mit dem Polytyp ändern, ergibt sich für die Leuchtdiodenherstellung eine unübersehbare Anzahl zu beachtender Parameter. Die Herstellung und Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten blauen Leuchtdioden bezieht sich deswegen ausschließlich auf den Polytyp 6H. Diese Einschränkung erscheint beim derzeitigen Stand der SiC-Technologie zweckmäßig, denn bei den heute überwiegend angewendeten Herstellungsverfahren (ACHESON-Verfahren, LELY-Verfahren) entstehen hauptsächlich Kristalle dieses Polytyps, die außerdem als Substrate eine zur weiteren Verarbeitung ausreichende Größe aufweisen.

2. Herstellungsverfahren für SiC-Leuchtdioden

Leuchtdioden sind üblicherweise in Flußrichtung betriebene PN-Übergänge. Die in dieser Betriebsart injizierten Minoritätsladungsträger rekombinieren unter Aussendung von sichtbarer elektromagnetischer Strahlung. Abhängig vom jeweiligen Halbleitermaterial und den Dotierstoffen entsteht dabei Licht unterschiedlicher Wellenlänge. Das wesentliche Problem bei der Herstellung von Leuchtdioden ist deshalb die Erzeugung von PN-Übergängen in geeignetem, einkristallinem Halbleitermaterial, wobei die Auswahl der Dotierstoffe und ihre gezielt eingestellte Konzentration eine wichtige Rolle spielen.

Diffusion, Legierungstechnik, Ionenimplantation und Gas- bzw. Flüssigepitaxie sind bekannte Verfahren, mit denen solche PN-Übergänge hergestellt werden können. Welches dieser Verfahren für die jeweilige Aufgabenstellung am besten geeignet ist, hängt entscheidend von den Eigenschaften des verwendeten Halbleitermaterials mit ab. Bei der Wahl des Herstellungsverfahrens ist deshalb ein Vergleich der bisherigen Versuche anderer Experimentatoren, SiC-Leuchtdioden herzustellen, sehr aufschlußreich.

Am häufigsten wurde bislang versucht, SiC-Leuchtdioden durch Diffusion herzustellen [7] , [29] , [31] , [32] . Recht hohe Aktivierungsenergien für die Diffusion von Dotierstoffen (z.B. 4,8 eV für Al [12]) erfordern über Diffusionszeiten von einigen Stunden verhältnismäßig hohe und damit schwer zu regelnde Temperaturen (1800 bis 2200 °C); darüber hinaus muß die bei diesen Temperaturen schon merklich einsetzende Sublimation

von SiC unterdrückt werden. Da es ferner für diese hohen Temperaturen kein geeignetes Maskierungsmaterial gibt, ist eine wünschenswerte selektive Diffusion nicht möglich. Deswegen erscheint, insbesondere im Vergleich mit Epitaxieverfahren, die Diffusion zur Herstellung von blauleuchtenden SiC-Dioden weniger geeignet, obwohl gelb-grünleuchtende, Bor-dotierte Dioden kurzzeitig schon einmal nach diesem Verfahren produziert wurden ("Grünleuchtende SiC-Diodenlämpchen" Fa. General Electric).

Noch weniger dürfte die Legierungstechnik aus folgenden Gründen geeignet sein: Halbleiterschichten, die nicht transparent sind (als Legierungsmaterialien kommen z.B. AlSi und BSi in Betracht), verhindern einen guten Lichtaustritt aus den Dioden. Außerdem lassen sich mit der Legierungstechnik Störstellenkonzentrationen kaum gezielt einstellen. Trotzdem gelangen aber HALL [19] Versuche, auf diese Art grünleuchtende Dioden herzustellen, jedoch mit nur geringem Wirkungsgrad.

Versuche zur Herstellung von SiC-Leuchtdioden durch Ionenimplantation sind bislang kaum bekannt geworden, obwohl MARSH rot- und gelbleuchtende Dioden mit sehr geringen Quantenausbeuten inzwischen so hergestellt haben soll. Offenbar gelingt - wie übrigens bei anderen Verbindungshalbleitern auch - die Ausheilung des durch Ionenbeschuss zerstörten Kristallgitters nicht ausreichend [14] .

Mit Epitaxieverfahren sind dagegen bisher gute Versuchsergebnisse erzielt worden [9] , [10] , [27] , [37] . Neben niedrigeren und dadurch einfacher zu beherrschen-

den Prozeßtemperaturen (ca 1600 bis 1800 °C) ist hierbei auch der Einbau von Störstellen einfach durchzuführen. Unterscheidet man weiter nach Gas- und Flüssigepitaxieverfahren, dann läßt sich vermutlich die Flüssigepitaxie mit größeren Wachstumsraten durchführen als die Gasepitaxie. Im Vergleich mit anderen Verfahren weisen mittels Flüssigepitaxie versuchsweise hergestellte Leuchtdioden, vor allem im blauen Spektralbereich, z. Zt. den besten Wirkungsgrad auf [27]. Zur Herstellung und Untersuchung von SiC-Leuchtdioden bietet daher die Flüssigepitaxie beim derzeitigen Stand der SiC-Technologie offenbar die günstigsten Voraussetzungen.

2.1 Theoretische Überlegungen zur Flüssigepitaxie mittels Tiegelverfahren

Niedrige Prozeßtemperaturen ($< 2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$) und die aus Reinheitsgründen angestrebte ausschließliche Verwendung von Silizium und Kohlenstoff als Ausgangsmaterialien, lassen nur die Kristallisation von SiC-Epitaxieschichten aus einer nichtstöchiometrischen Schmelze zu. Die verhältnismäßig geringe Löslichkeit von Kohlenstoff in flüssigem Silizium läßt sich durch die Gleichung

$$C(T) = C^* \cdot e^{-T^*/T} \quad (1)$$

(C(T) in Atomprozent)

an die von SCACE und SLACK [33] experimentell gefundenen Werte anpassen, wenn man die Konstanten $C^* = 1,67 \cdot 10^3$ und $T^* = 2,92 \cdot 10^4 \text{ K}$ wählt. Die von der Temperatur abhängige Löslichkeit des Kohlenstoffs in Silizium gestattet grundsätzlich zwei Methoden zur Auskristallisation von SiC aus der nichtstöchiometrischen Schmelze, die häufig bei praktischen Kristallzuchtverfahren auch überlagert sind:

a) Die Temperaturprogramm-Methode

In einem gleichmäßig erwärmten Kohletiegel befindliches flüssiges Silizium wird bei einer Temperatur T_0 mit Kohlenstoff aus der Tiegelwand gesättigt. Anschließendes Abkühlen der Schmelze führt zu einer übersättigten Lösung, aus der SiC auskristallisiert.

b) Die Temperaturgradienten-Methode

In einem mit flüssigem Silizium gefüllten Kohletiegel wird ein Temperaturgradient eingestellt. Während die Siliziumschmelze an den heißeren Tiegelwänden ständig mit Kohlenstoff gesättigt wird, entsteht an den kühleren Stellen der Tiegelwände eine schmale Zone übersättigter Lösung, aus der SiC kontinuierlich auskristallisiert.

Bringt man bei beiden Methoden jeweils in die übersättigten Schmelzen einen SiC-Substratkristall, dann wirkt dieser als Kristallisationskeim. Auf diesem ist mit dem Wachstum einer einkristallinen Epitaxieschicht gleicher Gitterstruktur zu rechnen, sofern beim Phasenübergang Schmelze-Kristall sich die freie Enthalpie des Systems verringert. Dies ist praktisch gleichbedeutend mit der Forderung, daß der Substratkristall trotz der freiwerdenden Kristallisationswärme immer kühler bleibt als die ihn umgebende Schmelze [41] (Bedingung für stabiles Kristallwachstum). Die annähernd gleichen Wärmeleitfähigkeiten von Kristall und Schmelze $\lambda_k \simeq \lambda_s$ bei SiC und flüssigem Silizium [17] führen unter Berücksichtigung der Kontinuität des auftretenden Wärmestromes mit der eben genannten Bedingung für stabiles Kristallwachstum zu verhältnismäßig kleinen maximalen Wachstumsgeschwindigkeiten.

Welche der beiden Kristallisationsmethoden für die Herstellung von SiC-Epitaxieschichten günstiger ist, soll im folgenden durch Abschätzung der Wachstumsraten unter vereinfachenden Annahmen untersucht werden.

2.1.1 Maximale Schichtdicke bei der Temperaturprogramm-Methode

N_C sei die Atomkonzentration von Kohlenstoff in flüssigem Silizium, N_{Si} die Atomkonzentration von flüssigem Silizium und N_{SiC} die Atomkonzentration von Kohlenstoff in SiC; dann beträgt das bei der Temperaturprogramm-Methode mit einem Schmelzvolumen V_S maximal kristallisierbare SiC-Kristallvolumen sicher

$$V_K \leq \frac{N_C}{N_{SiC}} \cdot V_S \quad (2)$$

Unter Berücksichtigung von $C(T) = N_C / N_{Si}$ ergibt sich mit Gleichung (1) das von der Sättigungstemperatur T_0 abhängige und in einem Temperaturprogramm-Zyklus maximal entstehende Kristallvolumen zu

$$V_K(T_0) \leq V_S \cdot \frac{N_{Si}}{N_{SiC}} \cdot c^* \cdot e^{-T^*/T_0} \quad (3)$$

Wird weiter vorausgesetzt, daß SiC ausschließlich an der Oberfläche des Schmelzvolumens kristallisiert, so erhält man unter Berücksichtigung der Kugelgeometrie für ein kleinstmögliches Volumen-Oberflächenverhältnis die maximal mögliche Epitaxieschichtdicke

$$d_m \simeq \frac{V_K}{O_S} = (36\pi)^{-\frac{1}{3}} \cdot V_S^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{N_{Si}}{N_{SiC}} \cdot c^* \cdot e^{-T^*/T_0}, \quad (4)$$

wobei O_S die Kugeloberfläche für das Schmelzvolumen V_S ist.

Für praktische Versuchsbedingungen mit $V_S = 1 \text{ cm}^3$ und $T_o = 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich mit $N_{\text{Si}} / N_{\text{SiC}} = 1,04$ die maximale Schichtdicke

$$d_m \approx 2,7 \text{ } \mu\text{m}$$

für einen Temperaturprogramm-Zyklus. Eine Vergrößerung ist gemäß Gleichung (4) entweder durch Erhöhung der Sättigungstemperatur T_o oder durch Vergrößern des Schmelzvolumens möglich. Darüber hinaus besteht auch noch die Möglichkeit, mehrere Temperaturprogramm-Zyklen nacheinander durchzuführen.

2.1.2 Schichtwachstumsgeschwindigkeit bei der Temperaturgradienten-Methode

Bei dieser Kristallisationsmethode wird die erreichbare Schichtdicke durch die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt. Das Abschätzen der Geschwindigkeit erfolgt unter der Annahme, daß der zum Kristallisieren erforderliche Kohlenstoff aus einer bei T_o gesättigten Schmelze durch eine schmale Phasengrenzschicht diffundiert. Nach dem 1. FICK'schen Gesetz ist die Diffusionsstromdichte

$$\frac{1}{F} \cdot \frac{dN_C}{dt} = D \cdot \frac{dN_C}{dx} = D \cdot N_{\text{Si}} \cdot \frac{dC(T_o)}{dx} \quad (5)$$

D ist die Diffusionskonstante für Kohlenstoff in Silizium ($D = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ [3]) und F die Fläche der Kristallisationsfront. Mit $\Delta V_K = F \cdot v \cdot \Delta t$ ergibt sich die Wachstumsgeschwindigkeit

$$v = D \frac{N_{\text{Si}}}{N_{\text{SiC}}} \cdot \frac{dC(T)}{dx} \quad (6)$$

Vernachlässigt man für kleine Schmelzvolumen den Einfluß der Konvektion, dann stellt sich der für den Diffusionsstrom maßgebliche Konzentrationsgradient als Gleichgewichtskonzentration zum Temperaturgradienten in der Phasengrenzschicht nach Gleichung (1) ein. Damit wird aus (6)

$$v = D \frac{N_{\text{Si}}}{N_{\text{SiC}}} \cdot \frac{T^* \cdot C^*}{T_o^2} \cdot e^{-T^*/T_o} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (7)$$

GILLESSEN [17] schätzt die Breite der Phasengrenzschicht im flüssigen Silizium auf etwa 10^{-2} cm . Für einen Temperaturunterschied von 20 K des Tiegels im Bereich der Schmelze beträgt der Temperaturgradient in der Grenzschicht dann etwa 2000 K/cm. Bei einer Sättigungstemperatur der Schmelze von $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich nach (7) die Wachstumsgeschwindigkeit

$$v = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s} = 1,7 \text{ } \mu\text{m/min} \quad .$$

Durch Vergrößerung des Temperaturgradienten im Tiegel, durch Erhöhen von T_o oder beides gemeinsam, läßt sich die Wachstumsgeschwindigkeit steigern. Die damit zu er-

zielende, relativ große Schichtdicke (s. Kap. 3.2) kann durch Verlängerung der Versuchsdauer noch weiter erhöht werden.

Gleichung (7) läßt jedoch keine Aussage über die maximal mögliche Wachstumsgeschwindigkeit unter Einhaltung der oben erwähnten Bedingung für stabiles Kristallwachstum zu. Diese Berechnung ist für die reale Geometrie einer Kristallzuchtapparatur einerseits äußerst schwierig, andererseits lassen die teilweise nur ungenau bekannten Materialkonstanten, insbesondere die Wärmeleitfähigkeiten von flüssigem Silizium und SiC, eine solche Abschätzung nicht sinnvoll erscheinen. Außerdem ist die maximale Wachstumsgeschwindigkeit sicher nicht zugleich auch die optimale. Bei sehr schnellem, durchaus noch stabilem Wachstum kann durch zufällige Keimbildung in der stark übersättigten Lösung polykristallines Wachstum auftreten. Die optimale Wachstumsgeschwindigkeit läßt sich am besten durch Versuche ermitteln. Hierzu vergrößert man durch geeignete Anordnung den Temperaturgradienten im Tiegel soweit, daß gerade noch ebene, einkristalline Schichten auftreten.

2.2 Vergleich der beiden Kristallisationsmethoden

Schon für verhältnismäßig kurze Versuchszeiten (etwa 20 min) zeigt ein Vergleich der Ergebnisse von Gleichung (4) und (7), daß bei gleicher Sättigungstemperatur mit der Temperaturgradienten-Methode erheblich dickere Epitaxieschichten erzeugt werden können. Darüber hinaus kann das Schmelzvolumen gegenüber der Temperaturprogramm-Methode klein sein, was die störenden Einflüsse von zu starker Konvektion in der Schmelze vermeidet und die Temperaturgradienten-Methode wirtschaftlicher macht.

In der Praxis werden immer Temperaturunterschiede und Temperaturschwankungen in einem Tiegel auftreten. Das Kristallwachstum erfolgt dann aus einer Überlagerung beider Kristallisationsmethoden. Die obigen Abschätzungen zeigen, daß in diesem Fall der Einfluß eines Temperaturgradienten auf das Wachstum größer ist als eine zeitliche Änderung der Sättigungstemperatur.

3. Flüssigepitaxieanlage zur Herstellung von SiC-Schichten

Unter Berücksichtigung der in den vorhergehenden Kapiteln diskutierten Verhältnisse wurde eine Epitaxieapparat aufgebaut, die in Abb. 1 schematisch dargestellt ist.

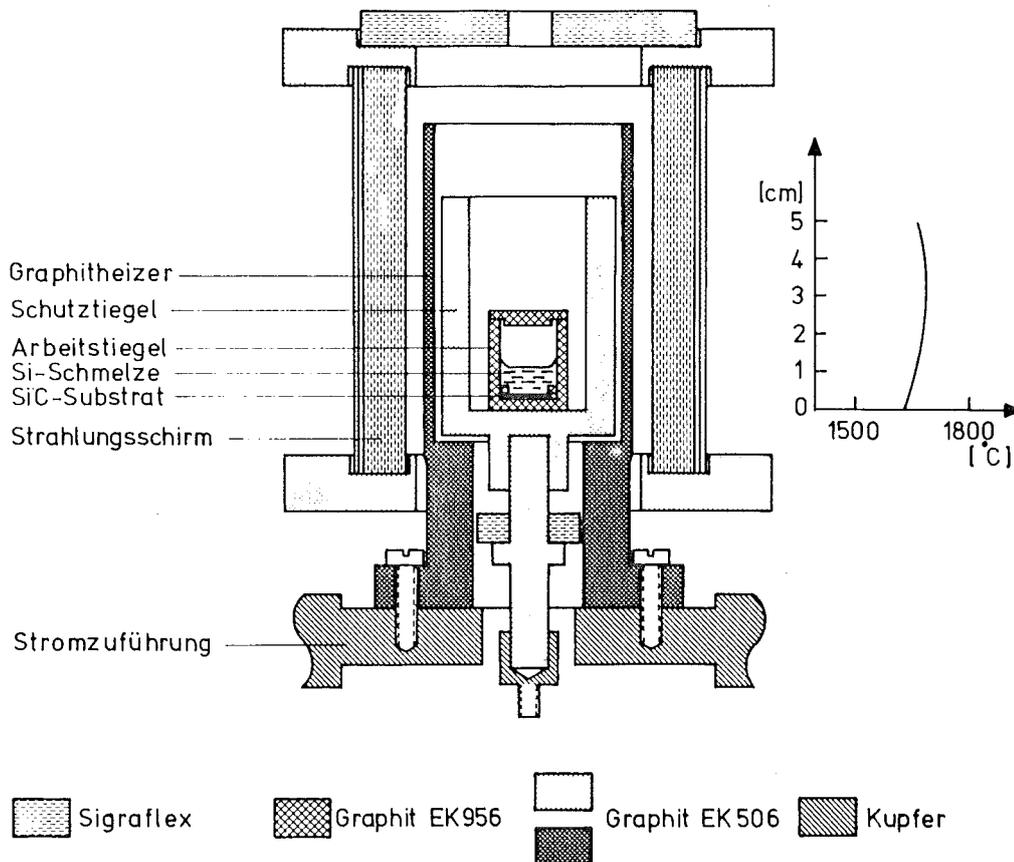


Abb. 1 Schematische Darstellung der Apparatur für SiC-Flüssigepitaxie

Ein aus hochreinem Graphit (Typ EK 956, Fa. Ringsdorff) hergestellter und mit einem Deckel versehener Arbeitstiegel befindet sich in einem Schutztiegel innerhalb eines durch direkten Stromdurchfluß geheizten Graphitrohres (TAMMANN-Ofen). Zur Verringerung der erforderlichen Heizleistung und zur Verkleinerung der auftretenden Temperaturgradienten ist der Graphitheizer fast vollständig mit einem Strahlungsschirm aus pyrolytischem Graphit (Typ Sigraflex, Fa. Sigri) umgeben. Abb. 2 zeigt die verschiedenen Einzelteile der Epitaxieapparatur im ausgebauten Zustand.

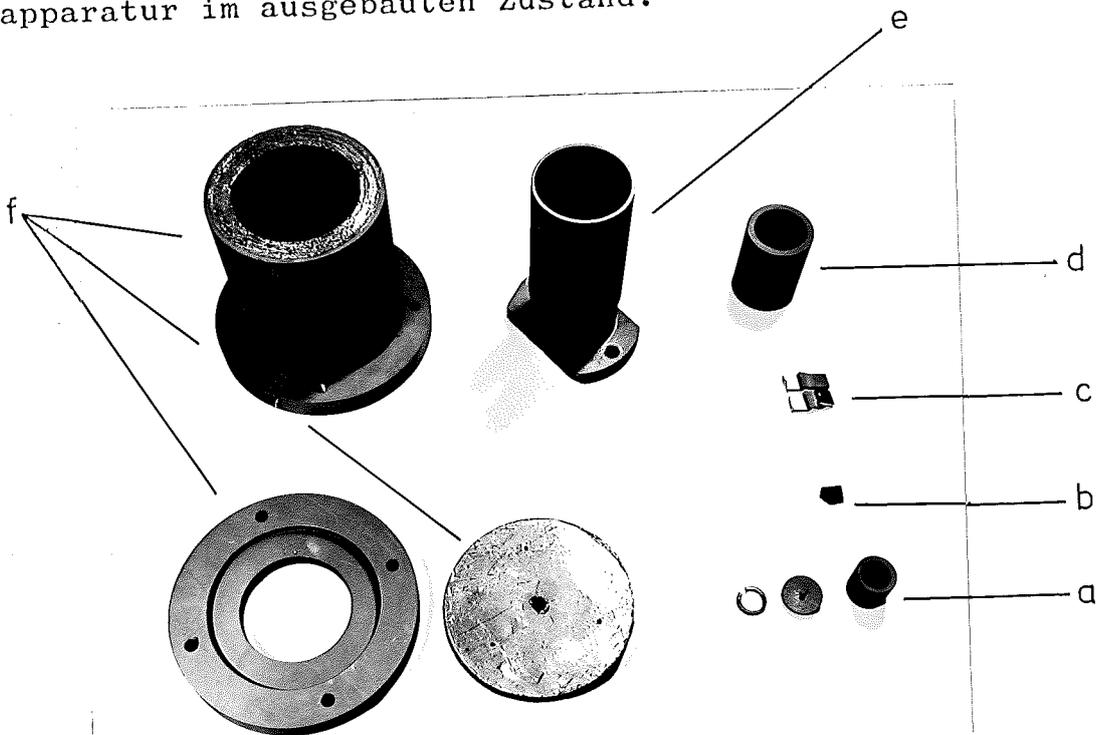


Abb. 2 Einzelteile der Epitaxieapparatur:
a = Arbeitstiegel mit Deckel
b = SiC-Substratkristall
c = Silizium
d = Schutztiegel
e = Graphitheizer
f = Strahlungsschirm

Durch Messung mit einem Pyrometer kann man feststellen, daß innerhalb des Graphitheizrohres, etwa von der Mitte des Ofenraumes ausgehend, wo die höchste Temperatur herrscht, ein nichtlinearer Temperaturverlauf in vertikaler Richtung, parallel zur Tiegelachse auftritt. Dieser Temperaturgradient ist in allen Temperaturbereichen gleich. Temperaturunterschiede in horizontaler Richtung sind pyrometrisch nicht mehr zu messen und daher sicher sehr klein. Befindet sich der Arbeitstiegel im Bereich des Temperaturgradienten unterhalb der Maximaltemperatur, dann ist ein am Tiegelboden angebrachter SiC-Substratkristall zwangsläufig immer kühler als die über ihm befindliche Siliziumschmelze, wodurch die in Kap. 2.1 erwähnte Bedingung für stabiles Kristallwachstum erfüllt wird. Durch Verschieben des Arbeitstiegels in vertikaler Richtung kann darüber hinaus ein optimaler Temperaturgradient für das Kristallwachstum eingestellt werden.

Die in Abb. 1 gezeigte Kristallzuchtapparatur befindet sich in einem Edelstahlrezipienten, der zur Abführung der Strahlungswärme wassergekühlt ist. Kristallisationsversuche können dadurch im Hochvakuum oder auch in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Die Temperatur im Ofenraum wird über den primärseitigen Heizstrom eines Hochstrom-Anpassungstransformators mit einem Thyristorsteller geregelt. Eine im Thyristorsteller eingebaute Konstantstrom-Regelung sorgt für ausreichende Temperaturkonstanz während des Kristallwachstums. Aus diesem Grunde und weil, wie oben gezeigt, Sättigungstemperaturschwankungen nur wenig Einfluß auf das Kristallwachstum haben, kann auf eine (problematische) Temperaturregelung mit automatischen Pyrometern oder Thermoelementen verzichtet werden. Die Reproduzierbarkeit

der Ofentemperaturen über die Einstellung der elektrischen Heizleistung wurde von Zeit zu Zeit mit einem Pyrometer überprüft und ist ebenfalls für die Wachstumsversuche völlig ausreichend.

Die gesamte Flüssigepitaxieanlage besteht aus der in einen Rezipienten eingebauten Apparatur nach Abb. 1, dem Heiztransformator mit Thyristorsteller, einem Hochvakuum-pumpstand und einer einfachen Gasversorgung.

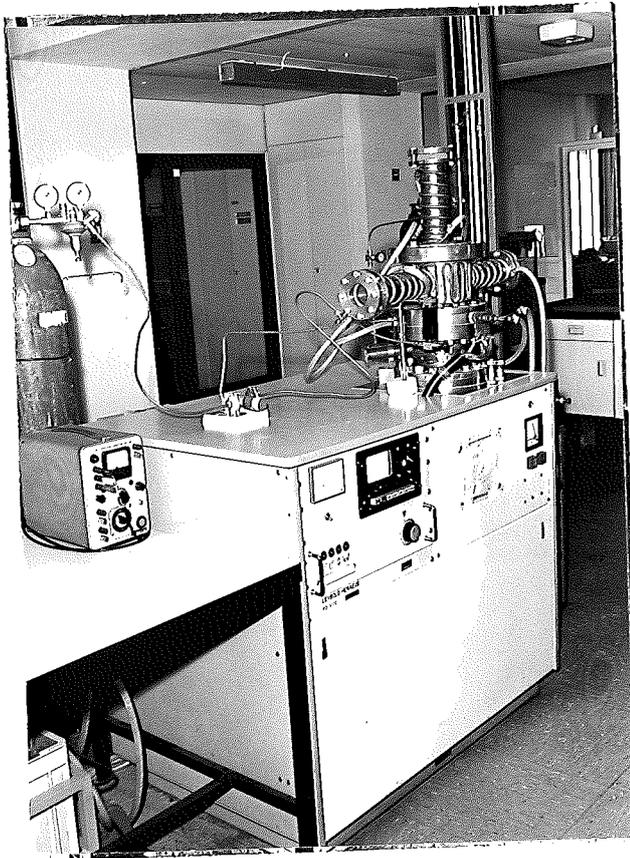


Abb. 3 Die gesamte Flüssigepitaxieanlage

Abb. 3 zeigt den Gesamtaufbau, bei dem Heiztransformator und Thyristorsteller im Tischpumpstand mit untergebracht sind. Die maximale Heizleistung beträgt 6 kW, womit bei optimaler Heizereanpassung Temperaturen von 2100°C erreicht werden können. Ein durchschnittliches Silizium-Schmelzvolumen von 1 cm^3 ermöglicht es, Epitaxieschichten auf Substratkristallen mit Flächen bis zu $1,5\text{ cm}^2$ in einem Versuch, herzustellen.

3.1 Versuchsablauf beim Flüssigepitaxieverfahren

Mit der beschriebenen Flüssigepitaxieanlage hat sich zur Herstellung von SiC-Schichten der nachfolgend erläuterte Versuchsablauf bewährt.

Für jeden Wachstumsversuch wird ein neuer Arbeitstiegel verwendet. Die SiC-Substratkristalle werden auf der zu beschichtenden Fläche mit Diamantpaste der Körnung 6 μm poliert, das zu schmelzende Silizium in kleine Stücke gesägt und durch Oberflächenätzung mit CP4-Lösung [8] gereinigt. Vor dem eigentlichen Kristallisationsvorgang wird zunächst durch Ausheizen die Apparatur einschließlich Arbeitstiegel - jedoch ohne Keimkristall und Silizium - gereinigt. Dazu wird bei einer Temperatur, die über der vorgesehenen Sättigungstemperatur liegt, der Rezipient solange evakuiert, bis der Enddruck unter $3 \cdot 10^{-5}$ mbar abgesunken ist. Nach dem Abkühlen wird der Rezipient zum Entnehmen des Arbeitstiegels mit nachgereinigtem Argon belüftet. Mit einem Spannring aus Graphit wird der Substratkristall am Tiegelboden befestigt; die Siliziumstücke werden daraufgestellt und ggf. eine abgewogene Menge Dotierstoff eingefüllt. Nachdem der gefüllte und mit einem Deckel verschlossene Tiegel sich wieder in der Kristallzuchtapparatur befindet, folgt der eigentliche Versuchsablauf in vier Phasen.

1. Reinigungsphase

Zur nochmaligen Reinigung, vor allem des Tiegelinhalts, wird bei einer etwas unter dem Schmelzpunkt des am niedrigsten schmelzenden Materials liegenden Temperatur, der Rezipient etwa 1 Stunde lang evakuiert.

2. Aufheizphase

Der Heizstrom wird in etwa 3 Minuten auf den für die gewünschte Sättigungstemperatur erforderlichen Wert eingestellt. In einem von jetzt an zu messenden Zeitraum steigt die Temperatur im Tiegel schnell an und erreicht asymptotisch den Sättigungswert T_0 (Abb. 6).

3. Verweilphase

Während der Verweilphase ist die Sättigungstemperatur konstant. Es entsteht jetzt der größte Teil der Epitaxieschichtdicke. Durch die Dauer der Verweilphase läßt sich die endgültige Schichtdicke beeinflussen.

4. Abkühlphase

Von der Sättigungstemperatur wird die Schmelze mit einer Rate von etwa $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis auf $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Hierdurch soll einerseits eine plötzliche Übersättigung der Lösung vermieden werden, die zu polykristallinem Schichtwachstum und damit zu unbrauchbaren Schichtoberflächen führen kann. Andererseits kann das flüssige Silizium langsam in einer Front vom Tiegelboden zur freien Oberfläche der Schmelze hin erstarren. Das Zerbrechen des Keimkristalles und des Tiegels durch Volumenvergrößerung des erstarrenden Siliziums wird so vermieden.

Nach vollständigem Abkühlen wird der Arbeitstiegel aus der Apparatur genommen, geöffnet und das Silizium durch Ätzen in einem Gemisch aus Fluß- und Salpetersäure entfernt, wodurch der mit einer Epitaxieschicht versehene Substratkristall nunmehr zugänglich ist.

Zur Demonstration zeigt Abb. 4 einen nach dem Kristallisationsversuch aufgesägten Arbeitstiegel.

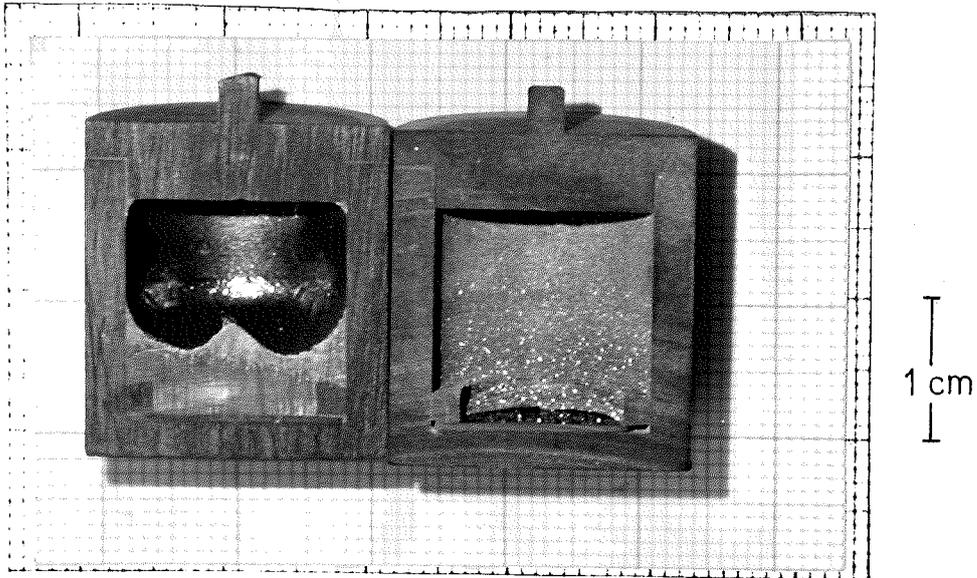


Abb. 4 Arbeitstiegel nach Flüssigepitaxieversuch aufgesägt

In der rechten Tiegelhälfte ist das Silizium durch Ätzen entfernt worden. Man erkennt dort eine infolge des Temperaturgradienten zum Tiegelboden hin stärkere Abscheidung von polykristallinem SiC an der Tiegelwand. Die kegelförmige freie Siliziumoberfläche in der linken Tiegelhälfte bestätigt das Wandern der Erstarrungsfront vom Tiegelboden zur Siliziumoberfläche.

3.2 Optimaler Temperaturgradient und Wachstumsraten

Zur Ermittlung des für das Epitaxie-Schichtwachstum optimalen Temperaturgradienten wurden Wachstumsversuche, mit jeweils verschiedenen Höhenlagen des Arbeitstiegels im Heizrohr, durchgeführt. Die vertikale Verschiebung des Tiegels wurde dabei durch Einlegen von Graphit-Distanzscheiben im Schutztiegel vorgenommen. Für Schichtwachstum mit guten Oberflächen im gesamten Temperaturbereich von 1600 - 1800 °C konnte durch pyrometrische Messungen an einem stufenförmigen Graphiteinsatz, in der Höhe des Arbeitstiegels ein Temperaturgradient von 30 °C/cm festgestellt werden. Bei einer Höhe der Schmelze im Tiegel von 0,5 cm (Abb. 4) ergibt das einen Temperaturgradienten von 1500 °C/cm in der schmalen Phasengrenzschicht nach Kap. 2.1.1. LAUE-Transmissionsaufnahmen einer größeren Anzahl so beschichteter Kristalle zeigen dann immer einkristallines Schichtwachstum mit einer dem Substrat entsprechenden Gitterstruktur (6 H). Bei Verdoppelung des o.g. Temperaturgradienten wuchsen die Epitaxieschichten sehr ungleichmäßig und größtenteils polykristallin.

Der Wachstumsvorgang während der einzelnen Wachstumsphasen ließ sich ebenfalls durch Versuche überprüfen. Hierzu wurde mit einem Feindosierventil der Stickstoff-Partialdruck im Rezipienten in bestimmten zeitlichen Abständen stufenweise angehoben. Der Stickstoff diffundiert durch die Siliziumschmelze und wird abhängig vom Partialdruck mit unterschiedlicher Konzentration in die wachsende Schicht eingebaut. Durch schräges Anschleifen und Oxidieren des Kristalles [26] lassen sich dann die Konzentrationsstufen in der Epitaxieschicht sichtbar machen, Abb. 5. Das durch Ausmessen der Stufenbreiten einfach zu ermittelnde relative Schichtwachstum ist in Abb. 6 über dem mit einem automatischen Pyrometer gemessenen Temperatur-Zeitverlauf

aufgetragen. Mehr als 60 % der Gesamtschichtdicke wachsen hiernach während der Verweilphase, was in Übereinstimmung mit den Aussagen von Kap. 2.2 bestätigt, daß ein Temperaturgradient in der Siliziumschmelze den überwiegenden Beitrag zum SiC-Schichtwachstum liefert.

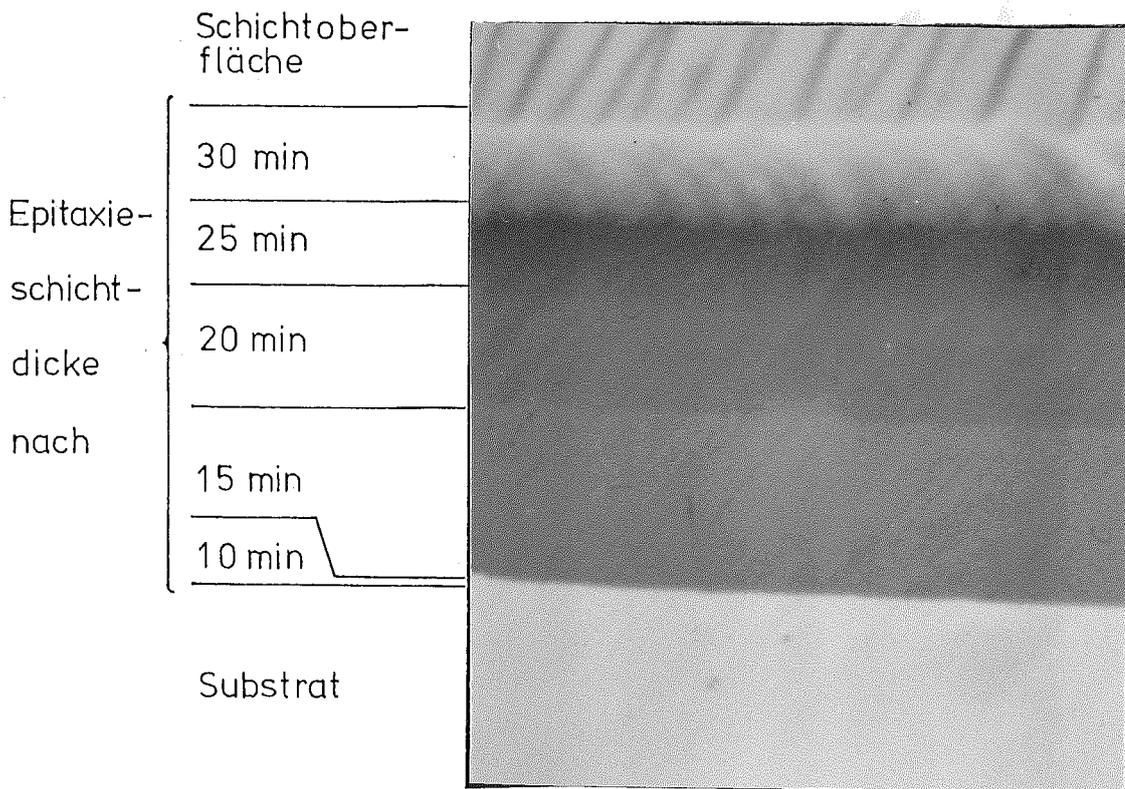


Abb. 5 Oxidierter Schrägschliff einer SiC-Epitaxie-schicht mit während des Wachstumsverlaufs stufenweise geänderter Dotierkonzentration

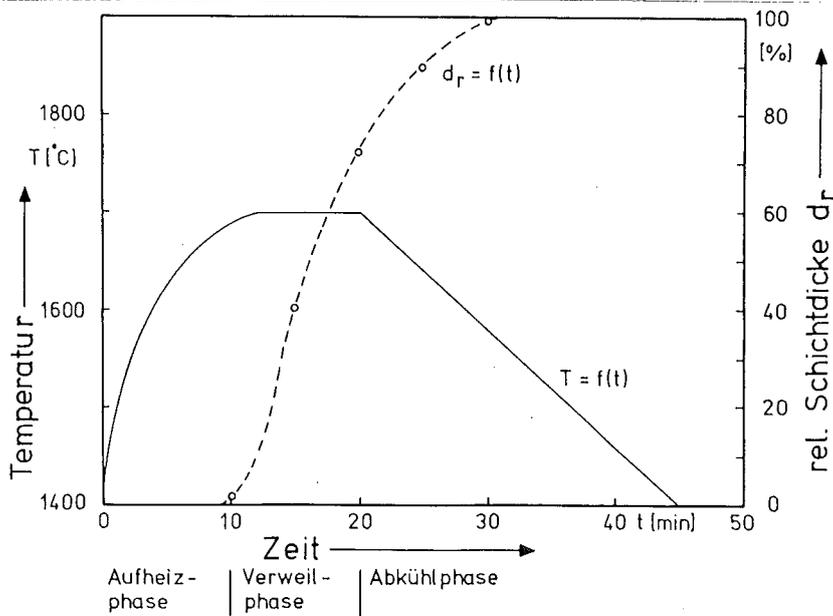


Abb. 6 Temperatur-Zeitverlauf und relatives Schichtwachstum bei der SiC-Flüssigepitaxie

Um festzustellen, welche Wachstumsraten sich mit der Flüssigepitaxieanlage erreichen lassen, wurde eine weitere Versuchsserie durchgeführt, bei der die Sättigungstemperatur und die Dauer der Verweilphase variiert wurden. Für alle Versuche betrug dabei der (optimale) Temperaturgradient im Bereich des Tiegels $30\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 zusammengestellt.

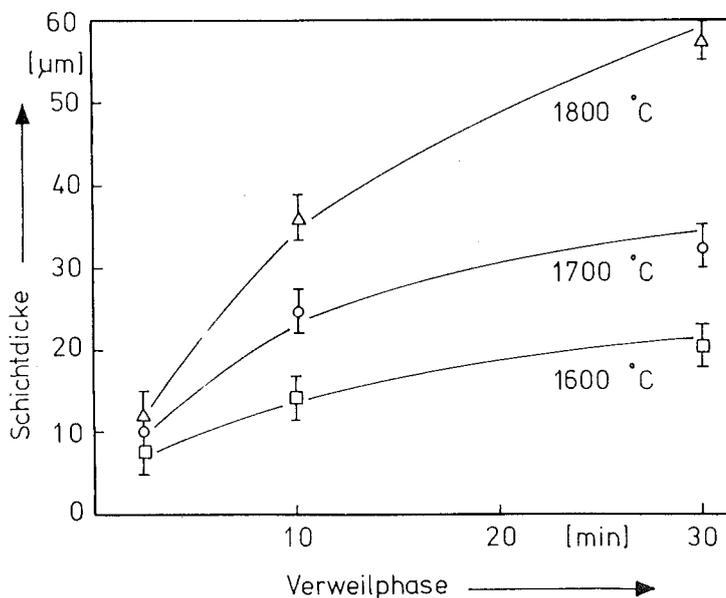


Abb. 7 Epitaxieschichtdicke in Abhängigkeit von der Verweilphasendauer mit Sättigungstemperatur als Kurvenparameter (Temperaturgradient $30\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$; 000I-Seiten)

Der dabei zu beobachtende nichtlineare Kurvenverlauf bei kleineren Verweilzeiten, läßt sich durch den stärkeren Einfluß von Schichtwachstum außerhalb der kurzen Verweilphase erklären. Nimmt man die sich asymptotisch in Abb. 7 einstellende Steigung der Kurven als Wachstumsgeschwindigkeit an, dann ergibt sich für eine Sättigungstemperatur $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ in guter Übereinstimmung mit Gleichung (7)

eine Geschwindigkeit von etwa $1 \mu\text{m}/\text{min}$. Die Ergebnisse in Abb. 7 sind auf 000 $\bar{1}$ -Seiten von 6H-SiC-Kristallen ermittelt. Messungen der auf 0001-Seiten gewachsenen Schichten zeigen denselben Kurvenverlauf, jedoch mit etwa 10 % geringeren Schichtdicken.

3.3 Vergleich mit Flüssigepitaxie anderer Autoren

Ein Vergleich mit Flüssigepitaxieverfahren anderer Autoren zeigt die Vorteile des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahrens.

BRANDER [9] ordnet SiC-Substratkristalle in einem Winkel von 40° zur Horizontalen in der Mitte eines Graphittiegels an, Abb. 8.

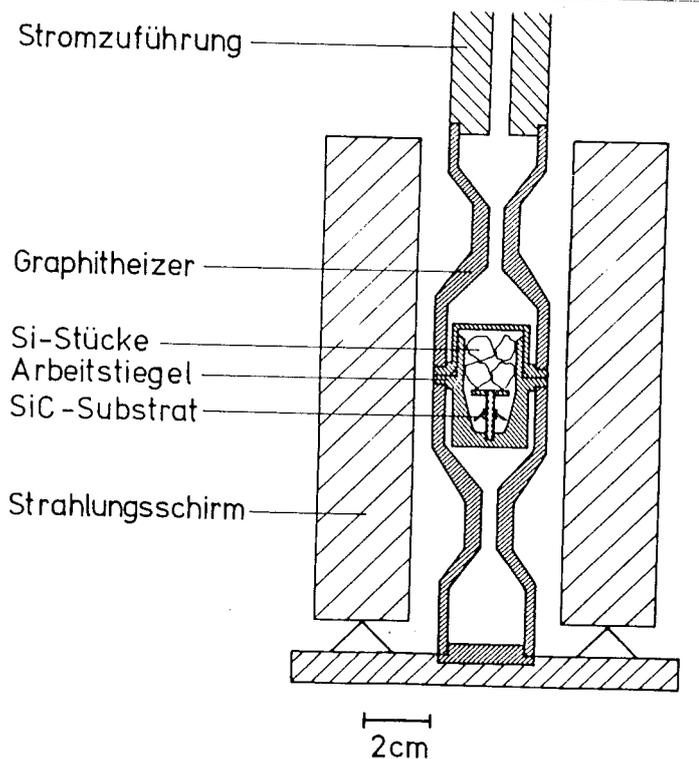


Abb. 8 SiC-Flüssigepitaxieanlage nach BRANDER [9]

Temperaturunterschiede im Tiegel werden zwar durch einen Strahlungsschirm kleingehalten, betragen aber nach Angaben des Autors trotzdem etwa $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$ Sättigungstemperatur. Durch Anordnung in der Tiegelmitte und kleinflächige Befestigung unterkühlen die Substratkristalle jedoch nur wenig und ungleichmäßig, was keilförmiges, langsames Epitaxieschichtwachstum zur Folge hat.

SUZUKI und Mitarbeiter [37] tauchen an einem Graphitstab befestigte SiC-Substratkristalle in einen mit flüssigem Silizium gefüllten Graphittiegel ein. Temperaturunterschiede werden im Tiegel bewußt extrem klein gehalten, so daß ein sehr langsames Schichtwachstum auftritt.

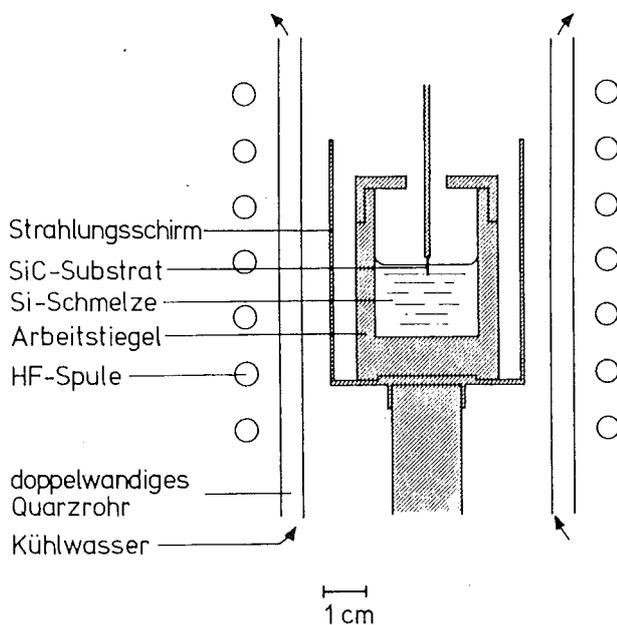


Abb. 9 SiC-Flüssigepitaxie nach SUZUKI et al. [37]

In Tabelle I sind für die Epitaxie wichtige Daten der beiden Autoren denen des hier beschriebenen Flüssigepitaxieverfahrens gegenübergestellt.

	Sättigungs- Temperatur	Temperatur- unterschied im Tiegel	Versuchs- dauer	Schicht- dicke	Schmelz- volumen	Kristall- fläche
	[°C]	[°C]	[min]	[µm]	[cm ³]	[cm ²]
BRANDER [9]	1650-1850	100	300	100	10	?
SUZUKI et al. [37]	1500-1650	5	300	30-100	10	0,07
Eigenes Verfah- ren	1600-1800	30	30	5- 60	1	1,5

Tabelle I: Daten verschiedener Flüssigepitaxieverfahren

Durch die genaue Einstellung eines optimalen Temperaturgradienten und die folgerichtige Anordnung des Substratkristalls an der kühlfsten Stelle des Tiegels, können bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Flüssigepitaxieverfahren die größten z.Zt. herstellbaren SiC-Kristalle in sehr kurzen Versuchszeiten beschichtet werden. Die dazu notwendige Silizium-Schmelzmenge ist äußerst gering.

4. Dotierung von Flüssigepitaxieschichten

4.1 Grundverunreinigung

Art und Anordnung der Dotierstoffe in der Rekombinationszone der herzustellenden PN-Übergänge bestimmen das Emissionsspektrum einer Leuchtdiode. Der Einbau unerwünschter Dotierstoffe muß daher möglichst unterdrückt werden; das ist gleichbedeutend mit einer geringen Grundverunreinigung der Epitaxieschichten während des Wachstums. Beim oben beschriebenen Flüssigepitaxieverfahren sind vier Quellen für unerwünschte Dotierstoffe denkbar:

1. Die Graphitteile der Epitaxieeinrichtung.
2. Die Siliziumschmelze.
3. Die Gasatmosphäre im Rezipienten.
4. Ein teilweise in Lösung gehender Substratkristall.

Um den Einfluß dieser Quellen auf die Grundverunreinigung der Schichten gering zu halten, wurde neben den schon in Kap. 3.1 beschriebenen Reinigungsprozessen auf folgendes besonders geachtet:

Alle in der Kristallzuchtapparatur aufgeheizten Einzelteile sind aus Reinstgraphit nach den Angaben gemäß Abb. 1. Das für die Schmelze verwendete polykristalline Reinstsilizium hat nach Herstellerangaben Restverunreinigungskonzentrationen, die unter 0,3 ppB liegen.

Sofern keine gezielte Dotierung über die Gasatmosphäre erfolgt, wird im Rezipienten mit einer Diffusionspumpe und einer mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfalle während des gesamten Epitaxieversuches der Restgasdruck unter 10^{-4} mbar gehalten.

Ein Anlösen des Substratkristalls konnte nicht festgestellt werden. Offenbar wird dies durch seine Anordnung an der kühleren Tiegelwand und den in allen Versuchsphasen gleichen Temperaturgradientenverlauf verhindert.

Zwischen Epitaxieversuchen mit gezielter Dotierung ohne Zugabe von Dotierstoffen durchgeführte Testversuche zeigen Ladungsträgerkonzentrationen von höchstens 10^{16} cm^{-3} in den Schichten. Bei mehreren hintereinander vorgenommenen Epitaxieversuchen ohne Dotierung verringerte sich die Ladungsträgerkonzentration bis auf 10^{15} cm^{-3} .

Epitaxieschichten mit Grundverunreinigung haben immer N-Leitfähigkeit, was auf Stickstoff aus der Restgasatmosphäre als hauptsächliche Verunreinigungsquelle hindeutet.

4.2 Einbaumöglichkeiten für Dotierstoffe

Bei der Dotierung einer SiC-Flüssigepitaxieschicht muß das Dotiermaterial durch die Siliziumschmelze bis in die Kristallwachstumsfront vordringen. Es besteht daher einmal die Möglichkeit, das Dotiermaterial vor dem Epitaxiever such zum Tiegelinhalt hinzuzugeben. Eine Steuerung der Dotierungskonzentrationen in der Epitaxieschicht kann dabei über das Mengenverhältnis von Dotiermaterial zu Silizium vorgenommen werden. Zum anderen besteht die Möglichkeit, wie schon bei der in Kap. 3.1 beschriebenen Ermittlung des Wachstumsverlaufes, den Dotierstoff über die Gasphase im Rezipienten der Siliziumschmelze zuzuführen. Die Steuerung der Dotierungskonzentrationen in der

Epitaxieschicht erfolgt dann über die Einstellung entsprechender Dotiergasdrucke im Rezipienten. Ein zur Vermeidung des Abdampfens von Silizium nur lose auf den Arbeitstiegel aufgelegter Deckel (Abb. 1), läßt dabei die Dotiergasatmosphäre des Rezipienten auch im Tiegel ungehindert entstehen.

Welches der beiden Verfahren bei einem Dotierstoff oder auch einer seiner Verbindungen möglich ist, hängt von seinem Aggregatzustand bei Raumtemperatur und dem Dampfdruck am Siliziumschmelzpunkt ab.

Tabelle II zeigt Einbaumöglichkeiten für Elemente der III. und V. Gruppe des Periodensystems, die für SiC als Verbindungshalbleiter der IV. Gruppe als Dotierstoffe infrage kommen.

Die Dotierung von SiC-Epitaxieschichten durch Zugabe der elementaren Dotierstoffe für Akzeptoren zum Tiegelinhalt wurde experimentell überprüft. Mit allen in Tabelle II aufgeführten Elementen konnten P-leitfähige Schichten hergestellt werden. Die dabei jeweils durch Einwiegen einer bestimmten Dotierstoffmenge erzielte effektive Defektelektronenkonzentration ist in Tabelle III angegeben.

	Aggregatzustand bei 20 °C	Dampfdruck nach [23] bei 1408°C [bar]	Einbaumöglich- keit elementar	Einbaumöglich- keit als Verbindung
Akzeptoren				
B	fest	$2,7 \cdot 10^{-11}$	Beigabe zum Tiegelinhalt	B_2H_6 über Gasphase
Al	fest	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Beigabe zum Tiegelinhalt	
Ga	fest	$2 \cdot 10^{-2}$	Beigabe zum Tiegelinhalt	
In	fest	$8 \cdot 10^{-3}$	Beigabe zum Tiegelinhalt	
Donatoren				
N	gasförmig	> 1	über Gasphase	PH_3 über Gasphase AsH_3 über Gasphase
P	fest	> 1		
As	fest	> 1		
Sb	fest	0,27	Beigabe zum Tiegelinhalt ?	

Tabelle II: Einbaumöglichkeiten für Dotierstoffe der III. und V. Gruppe bei der SiC-Flüssigepitaxie

Dotierstoff	Lösungskonzentration in der Si-Schmelze [At %]	eff. Löcherkonzentration in Epitaxieschichten [cm ⁻³]
B	0,5	$> 10^{20}$
Al	0,5	$5 \cdot 10^{18}$
Ga	1	10^{18}
In	1	10^{17}

Tabelle III: Ladungsträgerkonzentrationen in SiC bei elementarer Dotierstoffkonzentration von Akzeptoren in der Si-Schmelze

Man erkennt deutlich eine abnehmende effektive Ladungsträgerkonzentration mit zunehmender Ordnungszahl der Elemente bei etwa gleicher Dotierstoffkonzentration in der Schmelze. Ferner fällt auf, daß die für übliche Ladungsträgerkonzentrationen erforderliche Dotierstoffkonzentration in flüssigem Silizium erheblich größer ist als die Kohlenstofflöslichkeit bei der Sättigungstemperatur um 1700 °C ($C = 0,06 \text{ At } \%$ nach Gleichung (1)).

4.3 Einbauraten für Stickstoff und Aluminium

Wie die im folgenden noch ausführlich beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen, kommen für die Herstellung blauer Leuchtdioden durch Epitaxie auf 6H-Substratkristallen hauptsächlich Aluminium und Stickstoff als Dotierstoffe in Frage. Die genaue Einstellung von Ladungsträgerkonzentrationen mit diesen Elementen über einen größeren Wertebereich wurde deshalb am Einbau in Epitaxieschichten weiter untersucht. Die Versuchsergebnisse zur Bestimmung der effektiven Löcherkonzentration in Epitaxieschichten, abhängig von der im Silizium eingestellten Aluminiumkonzentration, zeigt Abb. 10.

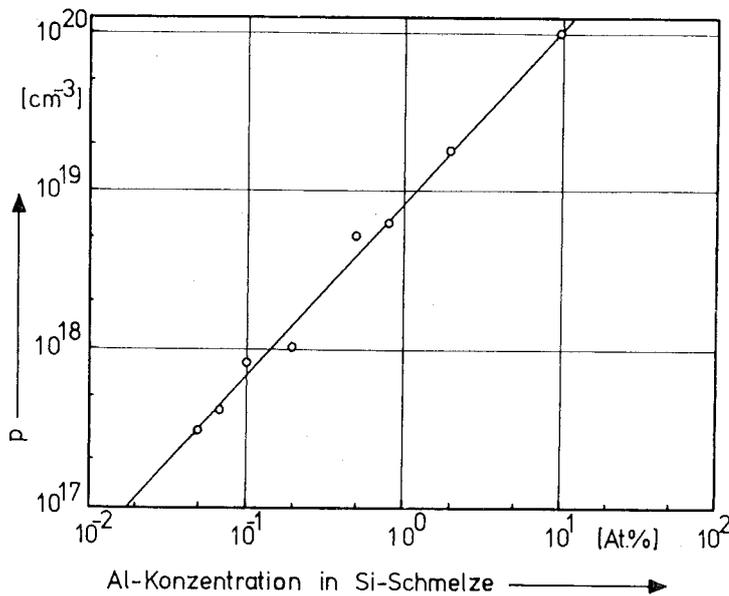


Abb. 10 Effektive Löcherkonzentration in SiC-Flüssig-epitaxieschichten bei unterschiedlicher Al-Konzentration in der Si-Schmelze

Es ergibt sich dabei ein streng proportionaler Zusammenhang zwischen beiden Konzentrationen. Nach hohen Konzentrationen scheint die Dotierung bis zur völligen Entartung der wachsenden Kristallschicht möglich zu sein. Bei niedrigen Konzentrationen ergibt sich eine untere Grenze für die einstellbare Ladungsträgerkonzentration bei etwa 10^{17} cm^{-3} , da das Abwiegen der dazu erforderlichen kleinen Aluminiummengen nicht mehr möglich ist. Die Steigung der Kurve in Abb. 10 ergibt einen effektiven Verteilungskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-2}$ für das Verhältnis von in SiC eingebauten, ionisierten Aluminiumatomen zu in Silizium gelösten Aluminiumatomen.

Der experimentell ermittelte Zusammenhang zwischen Stickstoffdruck im Rezipienten und der effektiven Elektronenkonzentration in der Epitaxieschicht ist in Abb. 11 aufgetragen.

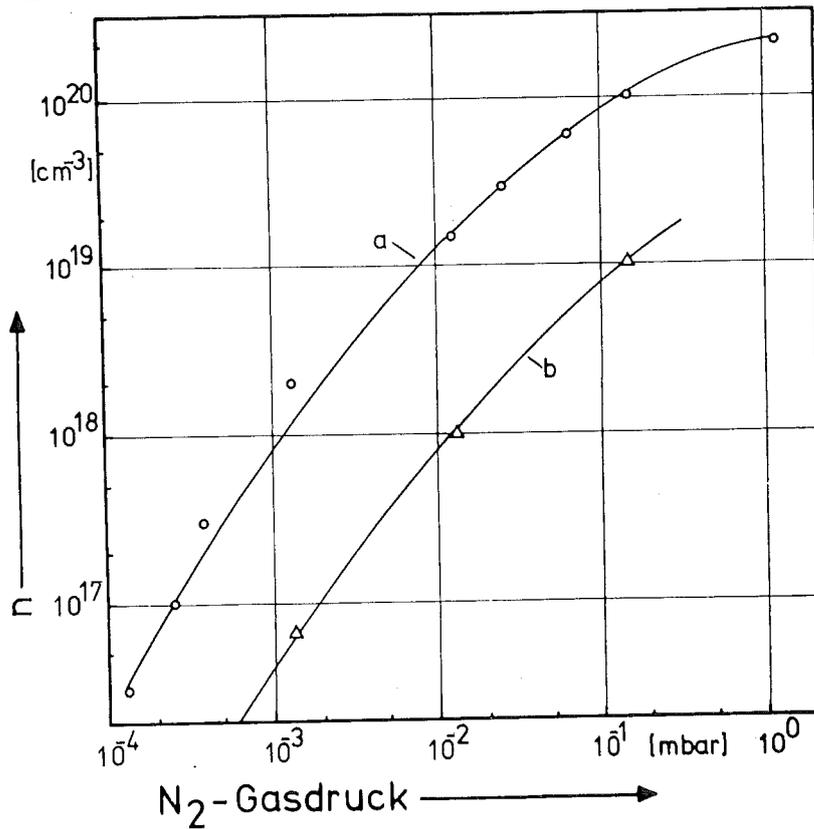


Abb. 11 Vom Stickstoffgasdruck im Rezipienten abhängige freie Elektronenkonzentration: a in einer ca 1 μm breiten Zone an der Schichtoberfläche, b in der Epitaxieschicht

Es besteht kein proportionaler Zusammenhang zwischen Stickstoffdruck und Ladungsträgerkonzentration. Dies wird wahrscheinlich durch eine begrenzte Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Silizium und einer im folgenden noch gezeigten Verschiebung des FERMI-Niveaus bei hoher Dotierung verursacht.

Darüber hinaus erfolgt der Stickstoffeinbau während des gesamten Epitaxieschichtwachstums nicht gleichmäßig. Genaue Untersuchungen an stickstoffdotierten Schichten zeigen eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration um etwa eine Größenordnung in einer ca 1 μm breiten Zone an der Schichtoberfläche, während der übrige Teil der Epitaxieschicht homogen dotiert ist. In Abb. 11 sind deshalb der Verlauf der Konzentration in der Epitaxieschicht und ihrer Randkonzentration in Abhängigkeit vom Stickstoffdruck eingetragen.

Die starke Zunahme der Ladungsträgerkonzentration an den Oberflächen der Epitaxieschichten ist vermutlich auf eine Zunahme der Stickstofflöslichkeit in flüssigem Silizium bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt zurückzuführen, da das Schichtwachstum nach den im Kap. 3.1 angegebenen Versuchsablauf durch das Erstarren des Silizium beendet wird.

4.4 PN-Übergänge mit Flüssigepitaxieschichten

Zur Ladungsträgerinjektion erforderliche PN-Übergänge lassen sich auf verschiedene Art mit Flüssigepitaxieschichten herstellen. Am einfachsten erhält man einen PN-Übergang durch eine Epitaxieschicht mit komplementärem Leitfähigkeitstyp auf einem Substratkristall. Die hierzu erforderliche Herstellung von gezielt dotierten SiC-Substratkristallen mit geringer Grundverunreinigung und guter Kristallqualität ist jedoch derzeit noch nicht möglich. Auf diese Weise hergestellte PN-Übergänge sind deshalb für Leuchtdioden nicht geeignet.

Eine weitere Möglichkeit, PN-Übergänge herzustellen besteht darin, auf einem Substratkristall zwei Epitaxieschichten unterschiedlichen Leitfähigkeitstyps übereinander aufzutragen, Abb. 12. Der Substratkristall hat dann nur die Funktion eines Leiters für den elektrischen Strom und der Wärmeableitung. Die dafür erforderliche elektrische Leitfähigkeit des Substrates läßt sich durch hohe Dotierung erreichen. Eine Dotierung der Epitaxieschichten kann dagegen mit allen im vorigen Kapitel angegebenen Konzentrationen, Einbaumöglichkeiten und Dotierstoffen vorgenommen werden.

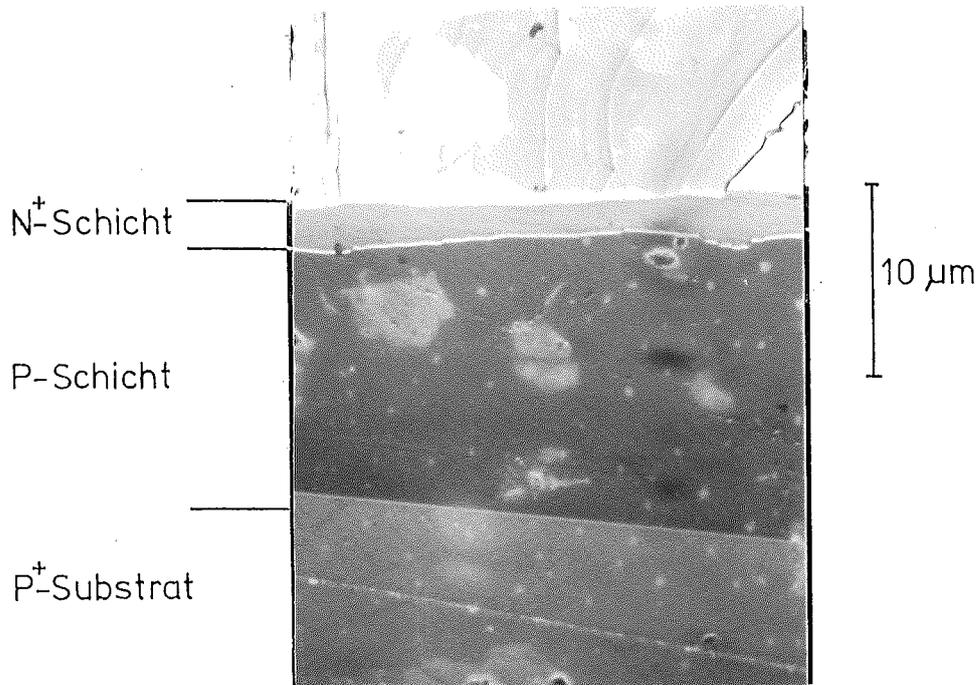


Abb. 12 Oxidierter Schrägschliff einer SiC-Doppelepitaxieschicht

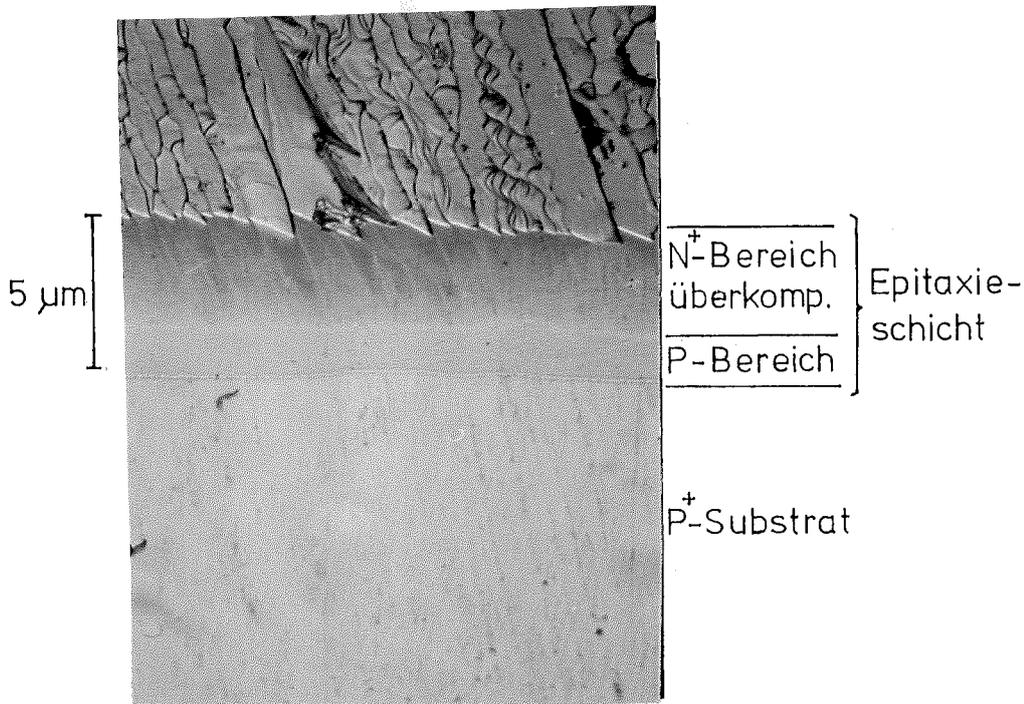


Abb. 13 Oxidierter Schrägschliff einer partiell überkompensierten SiC-Flüssigepitaxieschicht

Allerdings sind zwei Epitaxieprozesse zur Herstellung eines PN-Überganges notwendig. Der dann zwischen den beiden Epitaxieschichten liegende PN-Übergang hat aufgrund seiner Herstellung einen abrupten Dotierungskonzentrationsverlauf.

Eine dritte Möglichkeit zur Herstellung von gezielt dotierten PN-Übergängen ergibt sich aus der Kombination der beiden im vorigen Kapitel beschriebenen Einbauweisen der Dotierstoffe. Dafür wird der Epitaxievorgang zunächst mit einer bestimmten, dem Tiegelinhalt zugegebenen Dotierstoffmenge begonnen. Während der Verweilphase wird dann im Rezipienten der Gasdruck eines Dotiergases für den komplementären Leitungstyp eingestellt. Sofern die Konzentrationen richtig gewählt sind, wird

während des Wachstums die zunächst entstehende Epitaxieschicht in den komplementären Leitungstyp übergeführt. Der PN-Übergang entsteht dabei in einem einzigen Epitaxievorgang und hat daher einen sehr ebenen Verlauf zur Substratoberfläche, Abb. 13. Aufgrund der sich kontinuierlich vollziehenden Überkompensation ist allerdings ein "weicher" Konzentrationsverlauf im Bereich der Sperrschicht zu erwarten. Durch die Wahl eines bestimmten Einschaltzeitpunktes für die Dotiergasatmosphäre während der Verweilphase läßt sich mit dem in Abb. 6 ermittelten Wachstumsverlauf ein bestimmtes Schichtdickenverhältnis der beiden Zonen unterschiedlichen Leifähigkeitstyps einstellen.

Die verschiedenen Einbaumöglichkeiten für Dotierstoffe nach Tabelle II ergeben mit den zwei Herstellungsarten für PN-Übergänge eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten bei der Diodenanfertigung. Die für die Herstellung von blauen Leuchtdioden gewählten Schichtanordnungen werden im Zusammenhang mit den Untersuchungsergebnissen noch näher erörtert.

4.5 Praktische Messung von Ladungsträgerkonzentrationen

Die für eine gezielte Dotierung erforderlichen Messungen der Ladungsträgerkonzentrationen in den Epitaxieschichten können grundsätzlich nach allen bei Halbleitern üblichen Methoden vorgenommen werden. Bei der Weiterverarbeitung störende Metallkontakte und bei gleichem Leitfähigkeitstyp nicht durch Sperrschichten vom übrigen Kristall elektrisch isolierte Epitaxieschichten lassen jedoch Konzentrationsmessungen nach der VAN DER PAUW-Methode [28] oder der Vier-Spitzen-Methode oft nicht zu. In diesen Fällen können

die Konzentrationsmessungen durch Bestimmung der Durchbruchspannung eines Halbleiter-Spitzenkontaktes erfolgen. Der dafür experimentell in [30] gefundene Zusammenhang zwischen Spitzen-Durchbruchspannung und Ladungsträgerkonzentration in P-leitendem SiC wurde um entsprechende Werte für N-leitendes SiC erweitert. Die beiden dafür ermittelten Kurven sind in Abb. 14 eingetragen.

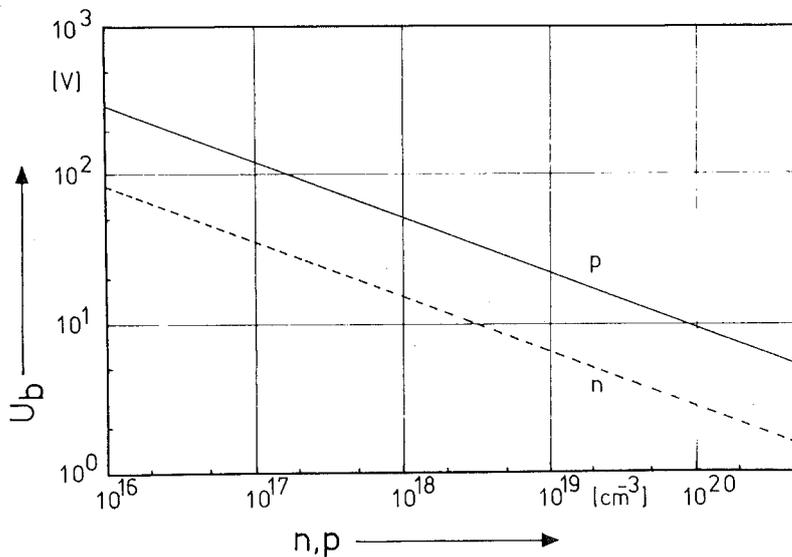


Abb. 14 Ladungsträgerkonzentration in SiC als Funktion der Spitzen-Durchbruchspannung

Aufgrund der schlecht reproduzierbaren Kontaktgeometrie einer Metallspitze vermutet man zunächst nicht sehr genaue Meßergebnisse. Aus Kapazitätsmessungen ermittelte Ladungsträgerkonzentrationen an später hergestellten Dioden zeigen aber, daß die Spitzen-Durchbruchspannung zur überschlägigen Konzentrationsmessung für die Diodenherstellung mit ausreichender Genauigkeit herangezogen werden kann.

5. Technologie für SiC-Leuchtdioden

5.1 Selektives Ätzen nach dem Chlor-Sauerstoff-Verfahren

Im Flüssigepitaxie-Verfahren hergestellte großflächige PN-Übergänge müssen zur Anfertigung von Leuchtdioden in kleine Einzelbauelemente aufgeteilt werden. Das normalerweise chemisch völlig inerte SiC läßt sich bei Temperaturen um $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Einwirkung einer Chlor-Sauerstoffatmosphäre ätzen [4]. Da Siliziumdioxid unter diesen Bedingungen chemisch nicht reagiert, ergibt sich eine Möglichkeit zum selektiven Ätzen von SiC, wobei eine thermisch gewachsene SiO_2 -Schicht auf dem Kristall als Ätzmaske dient [12].

Eine für selektives Ätzen von SiC-Kristallen aufgebaute Anlage ist schematisch in Abb. 15 dargestellt.

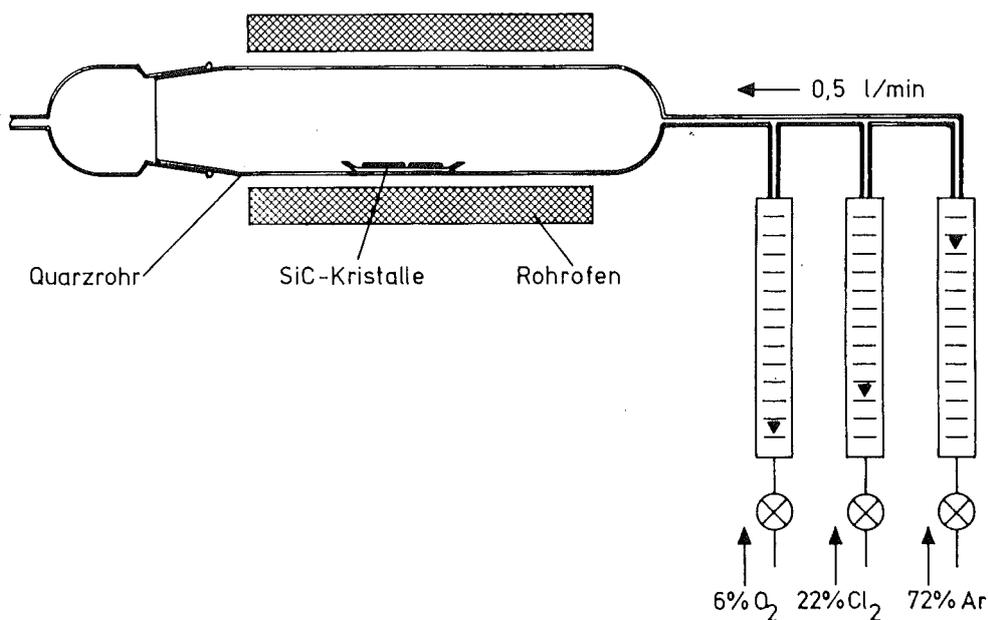


Abb. 15 Schematische Darstellung einer Chlor-Sauerstoff-Ätzanlage für SiC-Kristalle. Durchflußmengen nach [12]

Ein nach CAMPBELL und BERMAN [12] gewähltes Gasmischungsverhältnis von Chlor, Sauerstoff und Argon wird mit Flußmessern eingestellt. Das Gemisch wird dann über die in einem Quarzschiffchen liegenden SiC-Kristalle geleitet, welche in einem Quarzrohr mit einem Rohrofen aufgeheizt werden.

Genaue Untersuchungen [34] zeigen, daß die Ätzrate beim Chlor-Sauerstoff-Verfahren nur wenig von der Dotierung der Kristalle und der Gaszusammensetzung abhängig ist. Die ermittelte starke Temperaturabhängigkeit der Ätzrate auf $000\bar{1}$ -Seiten von SiC-Kristallen ist in Abb. 16 dargestellt. Auf den 0001 -Seiten wurde bei entsprechender Temperaturabhängigkeit eine 40 mal kleinere Ätzrate gemessen.

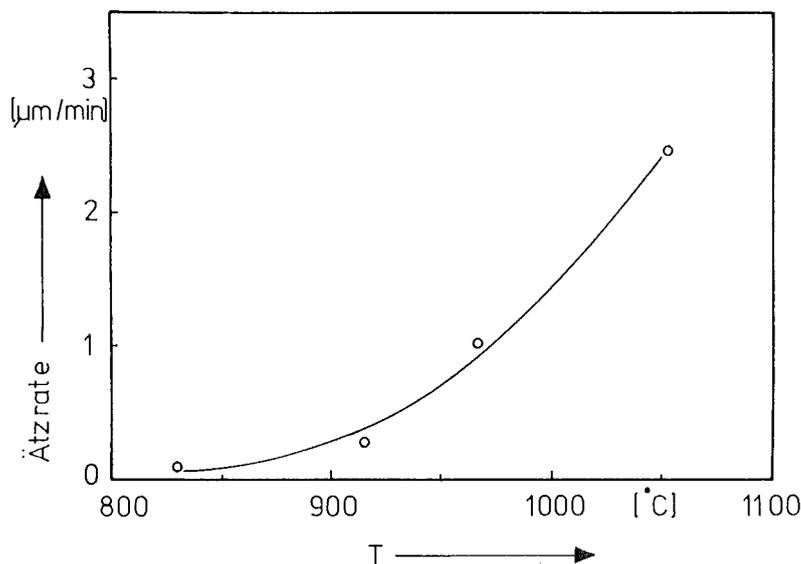


Abb. 16 Temperaturabhängige Ätzrate auf $000\bar{1}$ -Seiten von SiC-Kristallen

Für die Maskierung erforderliche SiO_2 -Schichten werden mittels der bereits erwähnten thermischen Oxidation [26] hergestellt. Eine beim Chlor-Sauerstoff-Ätzen erforderliche

Oxidstärke von ca 300 nm wächst in etwa 250 min auf der 000 $\bar{1}$ -Seite bei 1050 °C in einer Sauerstoffatmosphäre, die bei 90 °C mit Wasserdampf gesättigt wurde. Auf der 0001-Seite ist auch die Oxidationsrate von SiC-Kristallen etwa 10 mal kleiner.

Man ersieht aus diesen Werten, daß die erheblich kleineren Ätz- und Oxidationsraten auf der 0001-Seite von SiC-Kristallen die Herstellung von Leuchtdioden bei Anwendung des Chlor-Sauerstoff-Ätzverfahrens praktisch nur auf den 000 $\bar{1}$ -Seiten sinnvoll erscheinen lassen. Kristalle mit anderen großflächigen Symmetrieebenen treten bei den heute praktizierten Zuchtverfahren nicht auf.

Zur Herstellung der erforderlichen Maskenstruktur in dem thermisch gewachsenen SiO₂ können alle schon aus der Silizium-Planartechnik bekannten Verfahrensschritte für Fotolacktechnik völlig identisch übernommen werden [34] .

5.2 Diodenkontaktierung

Kontakte an Leuchtdioden sollen einerseits einen guten elektrischen Anschluß ermöglichen, andererseits den Lichtaustritt nur wenig behindern. Bei den hochdotierten Schichten von SiC-Dioden ist für den N-leitenden Bereich Nickel und für den P-leitenden Bereich eine eutektische AlSi-Legierung geeignetes Kontaktmaterial. Wie im folgenden noch näher begründet wird, erfolgt der Lichtaustritt bei SiC zweckmäßigerweise durch N-leitende Schichten. Deswegen sind Nickelkontakte mit kleinflächiger Geometrie im Rastermaß der Mesastruktur anzubringen, was auf zwei verschiedenen Wegen erreicht werden kann. Entweder wird der epitaktisch beschichtete und schon mit Mesastruktur rasterförmig geätzte SiC-Kristall ganzflächig mit einer ca.

100 nm dicken Ni-Schicht bedampft, ein Photolithographie-schritt durchgeführt und das überschüssige Nickel durch Ätzen mit einer wässrigen FeCl_3 -Lösung selektiv wieder entfernt. Oder aber das Nickel wird durch eine dem Rastermaß der Mesastruktur entsprechende Lochmaske aufgedampft.

Entsprechende Versuche zeigen, daß gleichmäßiges Auftragen von Fotolack und seine richtige Belichtung vor allem im Bereich der Flanken von Mesarändern sehr problematisch ist. Häufig dabei an den Mesaflanken verbleibende Nickelreste führen zu Kurzschlüssen im Bereich der Sperrschicht und verringern dadurch stark die Quantenwirkungsgrade der Leuchtdioden. Im Rahmen dieser Arbeit wird deswegen für die Leuchtdiodenherstellung das Aufdampfen von Nickel durch eine Lochmaske vorgezogen.

Das aufgedampfte Kontaktmaterial ist in jedem Falle nachzusintern, da Aufdampfen allein keine sperrfreien Kontakte ergibt. Hierbei sind für Nickel höhere Sintertemperaturen als für AlSi erforderlich, und es muß deshalb eine bestimmte Reihenfolge der Kontaktierungsschritte eingehalten werden.

Für die Herstellung von blauen Leuchtdioden hat sich daher folgende Kontaktierungsmethode als zweckmäßig erwiesen: Zuerst wird auf der N-leitenden SiC-Schicht Nickel ca. 100 nm dick aufgedampft, wobei seine Haftung durch Substrattemperaturen um $200\text{ }^\circ\text{C}$ verbessert wird. Anschließend wird das Nickel bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum 30 Sekunden lang nachgesintert. Danach wird das P-leitende SiC-Substrat mit einer 150 nm dicken Schicht aus AlSi bei ebenfalls $200\text{ }^\circ\text{C}$ bedampft und anschließend 30 Sekunden lang im Vakuum bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ nachgesintert. Auf der Lichtaustrittsseite beträgt die aufgedampfte Ni-Kontaktfläche höchstens 2 % der Diodenfläche, während das Substrat ganzflächig mit AlSi bedampft ist.

5.3 Herstellung gebrauchsfertiger Dioden

Aus der Zusammenfassung aller beschriebenen Einzelverfahren zur Leuchtdiodenherstellung ergibt sich der in Abb. 17 gezeigte technologische Ablauf. Hierzu ist noch zu ergänzen, daß die Substratkristalle wegen ausreichender mechanischer Stabilität bei den einzelnen Herstellungsschritten zunächst mindestens eine Dicke von 500 μm aufweisen sollten. Zur Verringerung des Bahnwiderstandes und zum Erleichtern des Zerteilens in Einzelbauelemente kann das Substratmaterial, vor dem ganzflächigen Bedampfen mit dem Rückseitenkontakt, bis auf 150 μm dünn geschliffen werden.

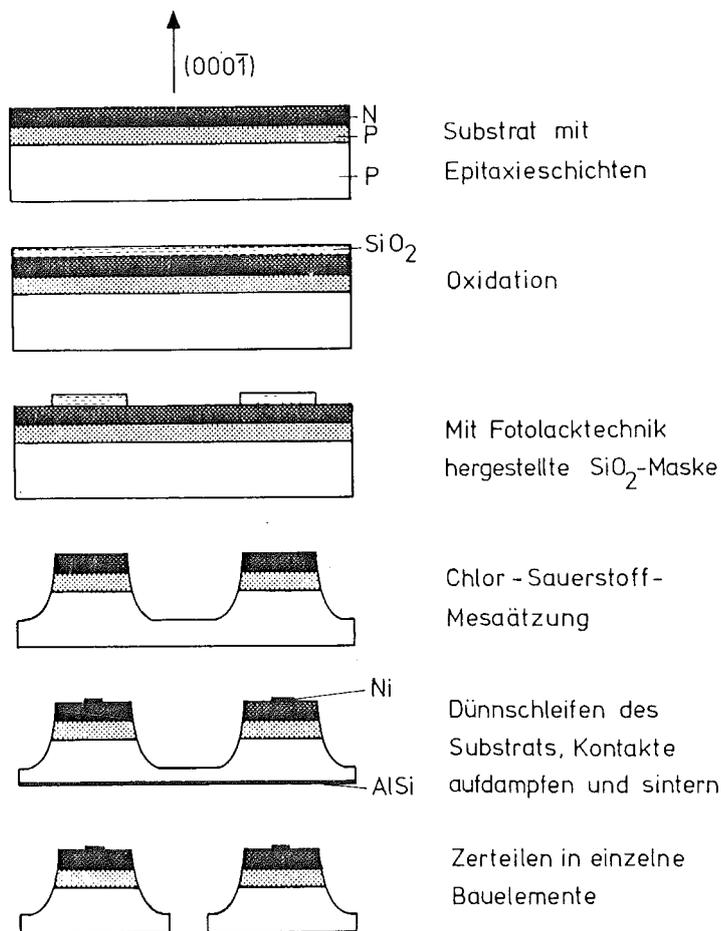


Abb. 17 Technologische Schritte zur Herstellung von SiC-Leuchtdioden

Beim ACHESON-Prozeß für die Herstellung technischen Siliziumkarbids zufällig entstehende oder nach dem LELY-Verfahren gezüchtete Einkristalle haben im allgemeinen die für diese Technologie geforderten Abmessungen. Aus dem ACHESON-Prozeß stammende Kristalle werden jedoch häufig den LELY-Kristallen vorgezogen. Erstere sind die zur Zeit größten zur Verfügung stehenden SiC-Einkristalle. Bei ihrer Verarbeitung nach den in Abb. 17 dargestellten Schritten zeigt sich besonders eindrucksvoll der zusammen mit dem Flüssigepitaxie-Verfahren erreichte Stand der SiC-Technologie. Die herstellungsbedingte große Verunreinigung dieser Kristalle hat dabei keinen Einfluß auf die optischen Daten der Dioden, was durch Vergleich mit Dioden aus reinerem LELY-Substratmaterial mehrfach nachgewiesen werden konnte.

Der ACHESON-Prozeß wird z. Zt. überwiegend zur Herstellung von Ausgangsmaterial für die Schleifmittelindustrie angewendet (Elektroschmelzwerk Kempten). Größere Einkristalle werden deswegen zunächst aus diesem polykristallinen Material herausgetrennt. Durch Planschleifen und Polieren ihrer größten Flächen, die immer senkrecht zur c-Achse liegen, entstehen dann daraus für die Flüssigepitaxie geeignete Substratkristalle.

In Abb. 18a ist ein fertig bearbeiteter und kontaktierter SiC-Einkristall mit etwa 100 Einzeldioden zu sehen. Durch Ritzen und Brechen - besser jedoch durch Sägen - lassen sich daraus Einzelbauelemente herstellen, die dann Abmessungen nach Abb. 18b aufweisen. Solche Einzeldioden können nach allen heute üblichen Verfahren zu Anzeigelampen, Siebensegmentanzeigen und anderen optoelektronischen Komponenten verarbeitet werden.

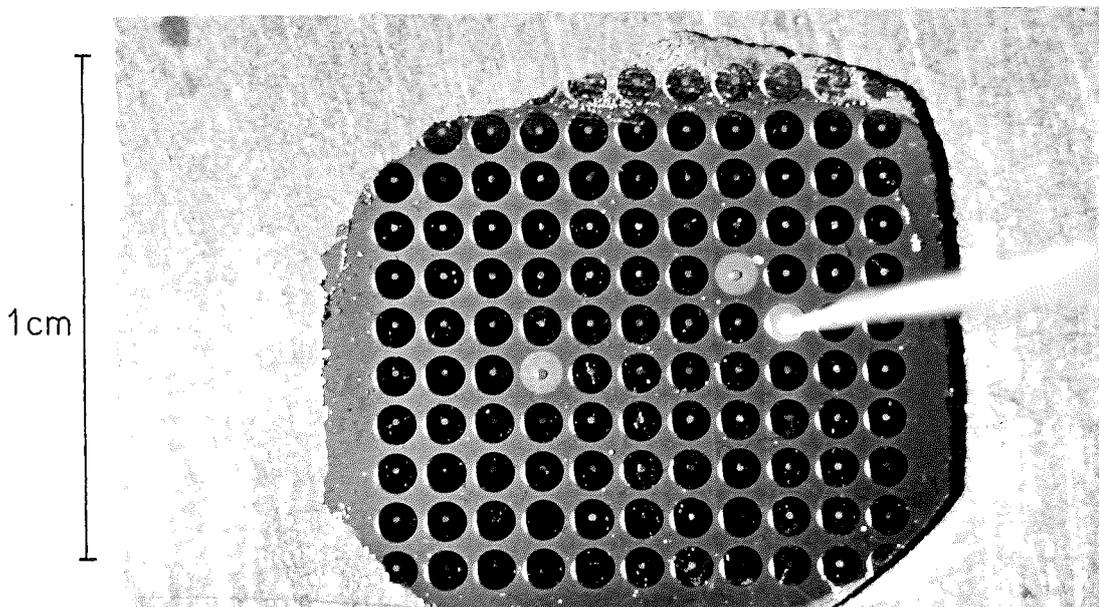


Abb. 18a SiC-Substratkristall mit ca 100 Einzeldioden

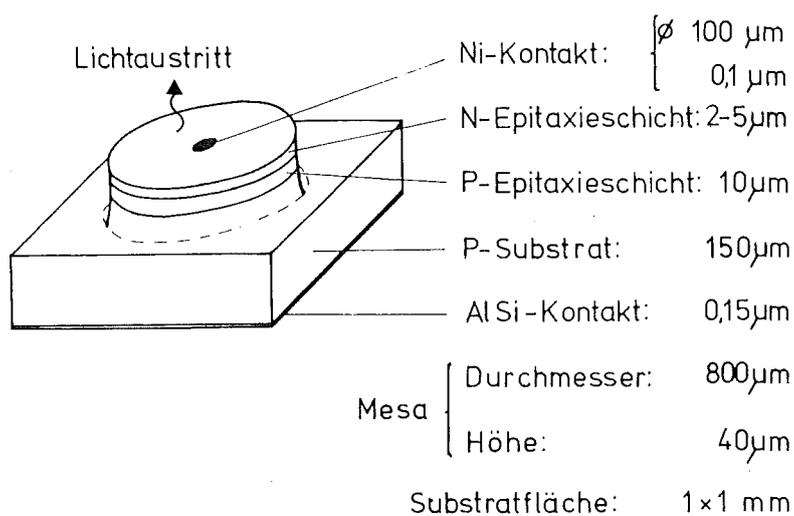


Abb. 18b Für Untersuchungen gewählte Abmessungen von SiC-Leuchtdioden

Ein für Meßzwecke verwendeter Leuchtdioden-Aufbau ist in Abb. 18c dargestellt. Dabei ist das SiC-Bauelement mit einem leitfähigen Zweikomponenten-Kleber (Epotek, Fa. Epoxy Technology Inc.) auf einem TO-18 Sockel befestigt, der zur Verringerung des Lichtabstrahlwinkels mit einem Aluminiumreflektor versehen wurde. Der Anschluß des Nickel-Kontaktes ist über einen ultraschallgebondeten Golddraht vorgenommen. Durch abschließendes Eingießen von hochtransparentem Kunststoff in den Reflektor entsteht schließlich eine betriebsfertige Leuchtdiode.

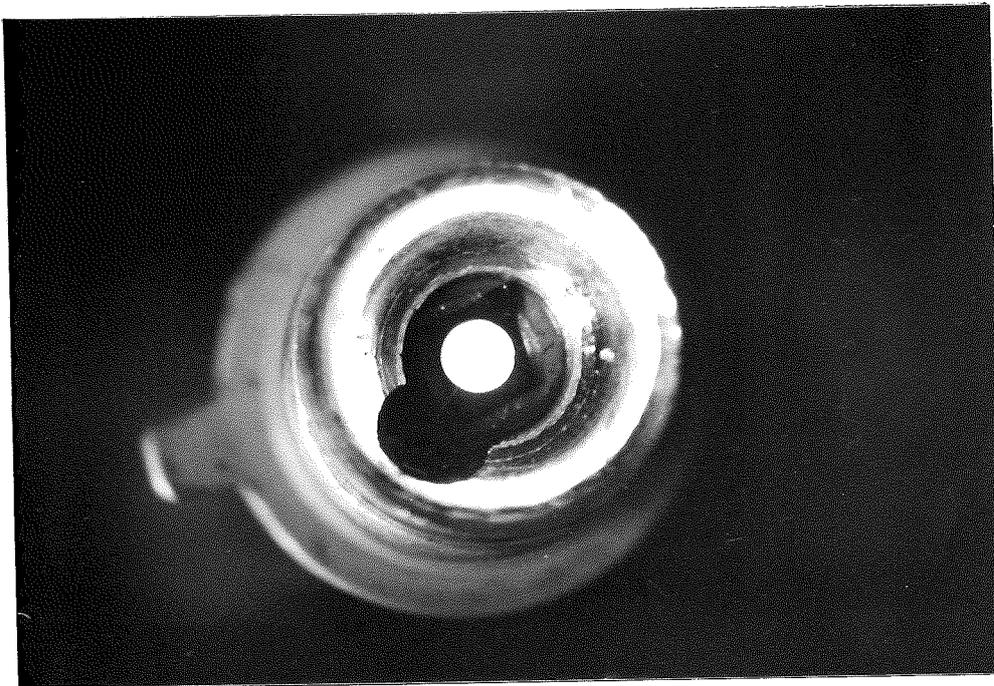


Abb. 18c Betriebsfertige blauleuchtende SiC-Diode auf TO-18 Sockel

Außer der Rasterung großflächiger PN-Übergänge zu Einzelbauelementen ergibt sich mit dem Chlor-Sauerstoff-Ätzverfahren auch die Möglichkeit, vollständige Anzeigeelemente auf einem Substratkristall herzustellen. Dies

demonstriert das monolithisch integrierte Sieben-Segment-Anzeigeelement in Abb. 19.

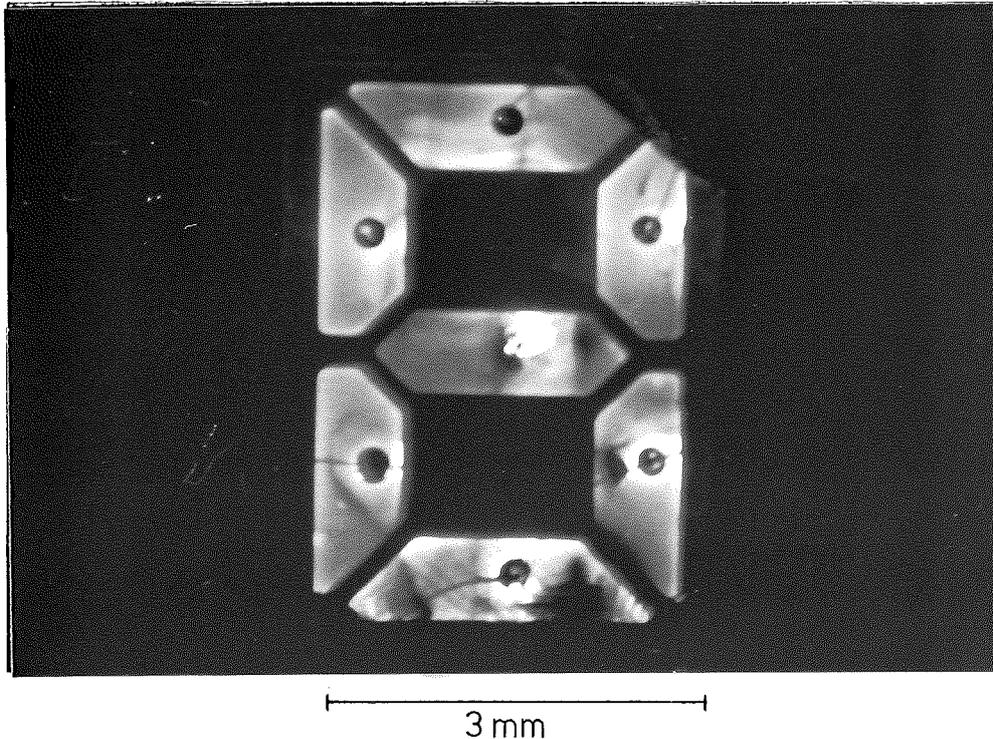


Abb. 19 Blauleuchtendes monolithisch integriertes SiC-Ziffern-Anzeigeelement

Hier sind auf einem P-leitenden Substratkristall mit einer Schichtfolge wie in Abb. 18b durch Chlor-Sauerstoff-Ätzung mit entsprechender Maskenvorlage sieben getrennte Diodenbereiche entstanden, die sich über sieben einzelne Kontakte voneinander unabhängig elektrisch ansteuern lassen. Hohe Absorptionskoeffizienten im stark dotierten Substrat verhindern dabei die Lichtleitung im rückwärtigen Kristallbereich weitgehend und erhöhen so den Umgebungskontrast der einzelnen Segmente. Allerdings ist bei den verhältnismäßig großen Diodenflächen in Abb. 19 die Ausleuchtung der Segmente ungleichmäßig. Mit einer anderen Kontaktgeometrie, die eine günstigere Stromverteilung in der Lichtaustrittsschicht ergibt, läßt sich dies verbessern.

6. Untersuchungen an Epitaxieschichten und Kristallen

6.1 HALL-Messungen

An einigen durch PN-Übergänge elektrisch isolierten Epitaxieschichten wurden nach der VAN DER PAUW-Methode die Leitfähigkeiten und HALL-Konstanten in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Abb. 20a und 20b zeigen die daraus ermittelten Konzentrationsverläufe für zwei stickstoffdotierte und zwei aluminiumdotierte Schichten mit jeweils niedriger und hoher Ladungsträgerkonzentration.

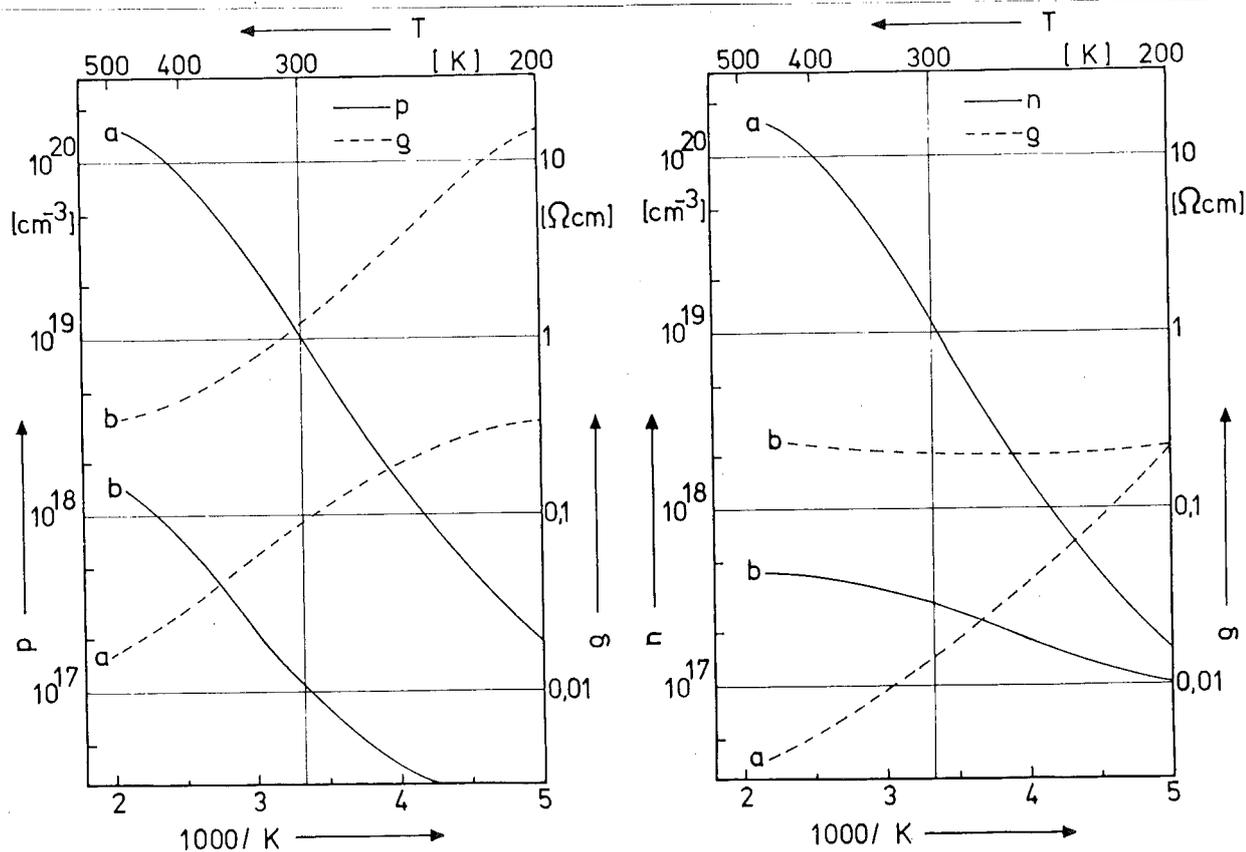


Abb. 20a

Temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration und spezifischer Widerstand in SiC-Flüssigepitaxieschichten
a: stark, b: schwach
aluminiumdotiert

Abb. 20b

Temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration und spezifischer Widerstand in SiC-Flüssigepitaxieschichten
a: stark, b: schwach
stickstoffdotiert

Bei Anwendung der FERMI-Statistik [35]

$$n = \frac{N}{2} \cdot e^{\frac{E_d - E_F}{kT}} \quad \text{bzw.} \quad p = \frac{P}{2} \cdot e^{\frac{E_F - E_a}{kT}} \quad (8)$$

jeweils für den Fall der Störstellenreserve

$$E_d < E_F \quad \text{und} \quad E_a > E_F \quad (8a)$$

lassen sich aus den differentiellen Steigungen der Kurven für die temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration um 300 K bei einem in diesem Konzentrationsbereich temperaturunabhängigen FERMI-Niveau Akzeptor- bzw. Donatoraktivierungsenergien nach

$$E_d - E_F = \ln \frac{n_1}{n_2} \cdot k \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \quad (9a)$$

$$E_F - E_a = \ln \frac{p_1}{p_2} \cdot k \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \quad (9b)$$

mit den Konzentrationsänderungen $\Delta n = n_1 - n_2$, $\Delta p = p_1 - p_2$ für eine Temperaturänderung $\Delta T = T_1 - T_2$ bestimmen. Werden für nur wenig verunreinigte Flüssigepitaxieschichten Kompensationseffekte vernachlässigt, dann ergeben sich aus Abb. 20a und 20b mit Gleichung (9a) und (9b) die in Tabelle IV eingetragenen Werte.

	Ladungsträgerkonzentration bei 300 K n bzw. p [cm ⁻³]	Aktivierungsenergie E _d -E _F bzw. E _F -E _a [eV]
Stickstoff (Donator)	a: 1·10 ¹⁹ b: 2,9·10 ¹⁷	0,26 0,05
Aluminium (Akzeptor)	a: 1·10 ¹⁹ b: 1·10 ¹⁷	0,25 0,16

Tabelle IV: Aktivierungsenergien von Stickstoffdonatoren und Aluminiumakzeptoren nach Abb. 20a und 20b

Beim Vergleich dieser Werte fällt eine starke Änderung der Aktivierungsenergie für verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen auf. Berücksichtigt man weiterhin die Lage der Entartungsgrenzen, dann ergeben sich mit den im folgenden (Kap. 6.3) noch bestimmten effektiven Ladungsträgermassen $m_n = 0,54 \cdot m_0$ und $m_p = 1,24 \cdot m_0$ in 6H SiC-Kristallen für die effektiven Termdichten des Leitungs- und Valenzbandes

$$N_L = 2 \left(\frac{2 \pi \cdot m_n \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (10a)$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2 \pi \cdot m_p \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (10b)$$

bei 300 K die Werte:

$$N_L = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad \text{und} \quad N_V = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

Für Schichten mit hoher Ladungsträgerkonzentration in Abb. 20a und 20b ist die Entartungsgrenze etwa erreicht. In SiC tritt danach eine im Vergleich zu anderen Halbleiterwerkstoffen ungewöhnliche Zunahme der Aktivierungsenergie mit höherer Dotierungskonzentration auf. Als Ursache dafür kommen vermutlich eine starke Verschiebung des Fermi-niveaus und eine Zunahme der Ionisierungsenergie durch COULOMB-Wechselwirkungsenergien gleichartiger Störstellen in Frage [20].

Aus den HALL-Messungen lassen sich somit die Ionisierungsenergien von Aluminium- und Stickstoffstörstellen nur sehr überschlägig abschätzen. Vergleicht man die Angaben anderer Autoren [1], [6], [18], [37] und [38], dann werden für Aluminium Werte von E_A von 0,23 - 0,28 eV angegeben. Donator-Ionisierungsenergien für Stickstoff sind dagegen unterschiedlich angegeben. Autoren, die Lumineszenzmessungen zugrunde legen, nehmen Werte um $E_D = 0,2$ eV an; allerdings werden auch Werte von $E_D < 0,1$ eV genannt [38]. Letztere beruhen jedoch auf HALL-Messungen an niedriger dotiertem SiC-Material ($n \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), bei denen offenbar nur kleinere Aktivierungsenergien berücksichtigt werden.

Trotz der großen Spanne der Aktivierungsenergien lassen sich aus den HALL-Messungen in Abb. 20a und 20b für die Herstellung blauleuchtender SiC-Dioden einige wichtige Schlüsse ziehen: Photonenenergien E_p , die sich bei Rekombination über Aluminium- und Stickstoffstörstellen mit

Ionisierungsenergien im Bereich der Aktivierungsenergien nach Tabelle IV ergeben, entsprechen blauer Strahlung mit Wellenlängen $430 \leq \lambda \leq 480$ nm, wobei

$$E_p = E_G - E_D, E_A \quad (11a)$$

mit $E_G = 2,9$ eV für 6H-SiC und

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_p} \quad (11b)$$

mit $h =$ PLANCK'sches Wirkungsquantum und $c =$ Lichtgeschwindigkeit ist ($h \cdot c = 1,24 \mu\text{m} \cdot \text{eV}$). Bei höherer Dotierungskonzentration ($p, n > 1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$) ist dagegen mit einer Abnahme der Photonenenergie zu rechnen, entsprechend einer Farbverschiebung nach Grün gemäß Gleichung (11b).

Lichtaustrittsschichten in Leuchtdioden sollen wegen der Absorptionsverluste dünn sein und außerdem nur kleinflächig kontaktiert werden. Für eine günstige Stromverteilung, die Leuchten auf der gesamten Ebene des PN-Übergangs zur Folge hat, muß die Lichtaustrittsschicht einen kleineren spezifischen Widerstand als der restliche Diodenbereich haben. Für SiC-Dioden kommen daher nur die, gegenüber den P-Schichten bei gleicher Dotierungskonzentration, besser leitfähigen N-Schichten als Lichtaustrittsschicht in Betracht.

Ebenfalls aus HALL- und Leitfähigkeitsmessungen ermittelte Ladungsträgerbeweglichkeiten in Flüssigepitaxieschichten sind für einen größeren Temperaturbereich in Abb. 21a und 21b dargestellt. Auffällig ist hier das besonders hohe

Beweglichkeitsmaximum der schwach dotierten N-Schicht bei niedrigen Temperaturen. Die hier gemessenen Werte von $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sind für 6H-SiC noch nicht beobachtet worden. Die höchsten bisher bekanntgewordenen Elektronenbeweglichkeiten hat BARRETT [2] mit $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ angegeben. Da das Beweglichkeitsmaximum bei niedrigen Temperaturen ein Beurteilungskriterium für die Reinheit von Halbleiterkristallen ist [20], deuten die hohen Werte auch auf sehr reine Flüssigepitaxieschichten hin.

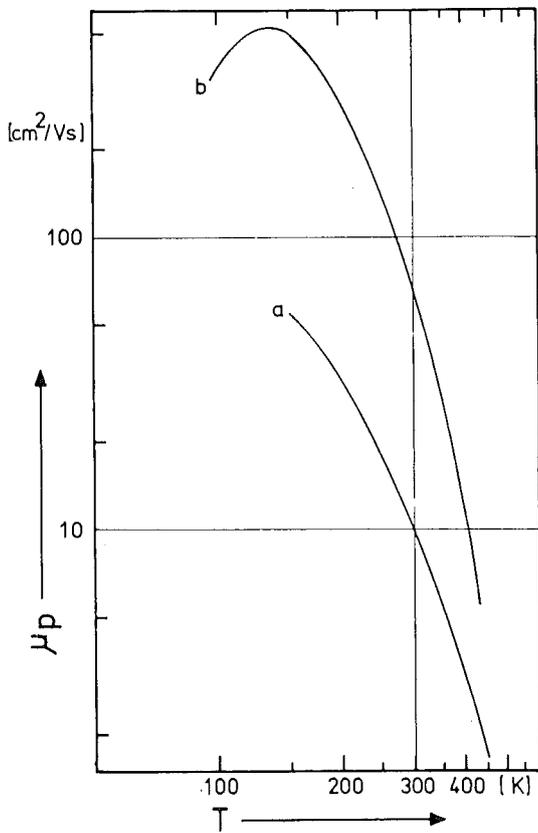


Abb. 21a
Temperaturabhängige Ladungsträgerbeweglichkeiten in SiC-Flüssigepitaxieschichten
a: stark, b: schwach
aluminiumdotiert

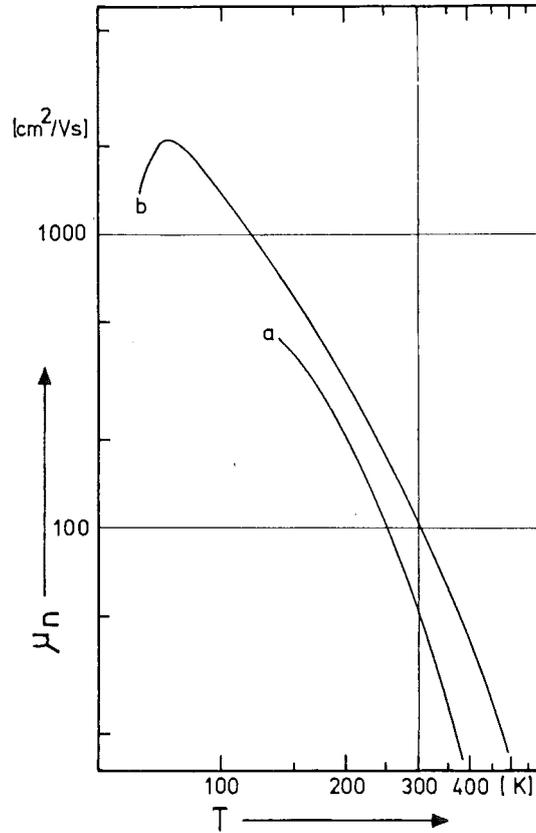


Abb. 21b
a: stark, b: schwach
stickstoffdotiert

6.2 Hinweise zu optischen Meßverfahren

Elektrische Meßverfahren sind als Standardverfahren weitgehend bekannt, bei den hier angewandten optischen Meßverfahren ist jedoch auf einige wichtige Einzelheiten hinzuweisen, die beim Vergleich mit Meßergebnissen anderer Autoren u.U. zu beachten sind.

Lumineszenzspektren werden mit einem 0,25m-Ebert-Monochromator (Jarrel Ash) aufgenommen. Das Gitter mit 1180 Strichen/mm und ein SEV mit GaAs-Photokatode (Typ R636, Fa. Hamamatsu) ergeben für die gesamte Meßanordnung im Bereich von 400-700 nm spektrale Empfindlichkeitsunterschiede von maximal 20 %. Das absolute Auflösungsvermögen beträgt etwa 0,3 nm.

Photolumineszenz wird durch Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe angeregt, das mittels Filter (UG1 und UG5, Fa. Schott) auf den UV-Spektralbereich von 340-390 nm begrenzt wird. Zur Trennung des meist sehr schwachen Lumineszenzleuchtens vom UV-Lampenlicht haben sich hochtransparente SiC-Kristalle bewährt. Schwachdotierte (N-leitende) SiC-Kristalle sind wegen der Lage ihrer Fundamentalabsorptionskante ideale UV-Sperrfilter (Abb. 23).

Der für die Katodolumineszenz erforderliche Elektronenstrahl wird mit einer Fernfokus-Elektronenquelle erzeugt. Mit Beschleunigungsspannungen von 15 kV und Strahlströmen um 50 μ A werden, durch die Geometrie des Elektronenstrahls bedingt, die Kristalle auf einer Fläche von etwa 1 mm² zum Leuchten angeregt.

Äußere Quantenwirkungsgrade von Leuchtdioden werden über den durch ihren Lichtstrom in einer geeichten Silizium-Solarzelle erzeugten Kurzschlußstrom I_{sc} gemessen. Abb. 22a zeigt schematisch den dafür hergestellten Meßaufbau.

Der ab 550 nm zu kleineren Wellenlängen hin abnehmende Quantenwirkungsgrad η_{sc} der Solarzelle gemäß Abb. 22b wird für das spektrale Emissionsmaximum der jeweiligen Diode berücksichtigt und in die Wirkungsgradberechnung einbezogen. Der äußere Quantenwirkungsgrad einer Diode ergibt sich damit zu

$$\eta_e = \frac{I_{sc}}{I_d \cdot \eta_{sc}} \quad (12)$$

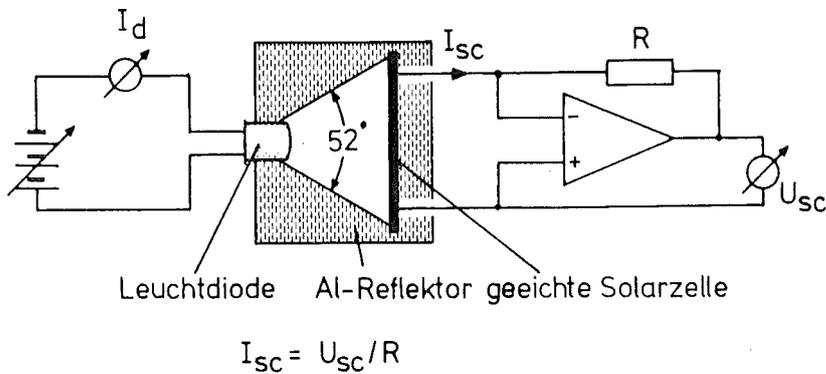


Abb. 22a Schematische Darstellung des Meßaufbaus zur Bestimmung der äußeren Quantenausbeute von Leuchtdioden

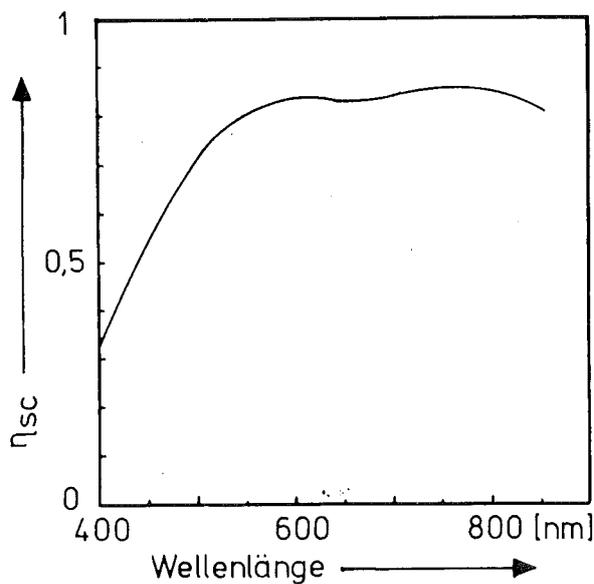


Abb. 22b Wellenlängenabhängiger Quantenwirkungsgrad einer Silizium-Solarzelle

6.3 Absorptions- und Totalreflexionsverluste - Effektive Ladungsträgermassen

Rekombinationsstrahlung in Leuchtdioden wird durch Absorption im Halbleiterkristall und durch Totalreflexion beim Austritt aus dem optisch dichteren Kristall abgeschwächt. Bisher sind keine zuverlässigen Angaben über den Absorptionskoeffizienten in SiC bekannt. Daher wurde dieser in Abhängigkeit von der Wellenlänge für den sichtbaren Spektralbereich jeweils an einem aluminiumdotierten und einem stickstoffdotierten SiC-Substratkristall gemessen (Abb. 23). Die untersuchten Kristalle waren nach dem LELY-Verfahren [22] mit besonders reinem Ausgangsmaterial hergestellt.

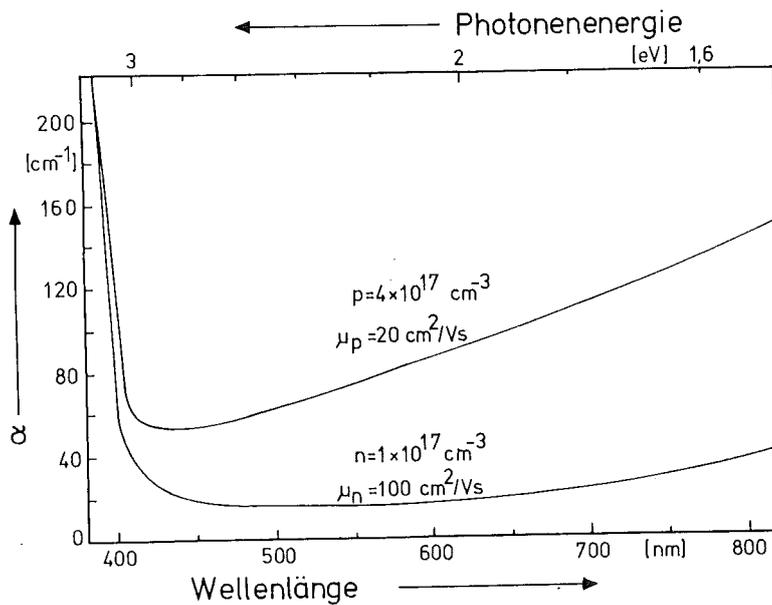


Abb. 23 Absorptionsspektrum von aluminium- und stickstoffdotierten SiC-Kristallen bei 300 K

Für Licht ausreichend kurzer Wellenlänge $\lambda \leq (h \cdot c / E_G)$, läßt sich der Verlauf des Absorptionskoeffizienten im Bereich der Fundamentalabsorptionskante für den indirekten Halbleiter SiC wie folgt beschreiben:

$$\alpha = C_a \cdot \left(\frac{hc}{\lambda} \pm E_n - E_G \right)^3, \quad (13)$$

wobei E_n die Energie der beteiligten Phononen und C_a eine temperatur- und energieabhängige Konstante ist. In Gleichung (13) ist der Einfluß einer Kristalldotierung nicht berücksichtigt; eine dafür gültige mathematische Abschätzung ist bislang bei indirekten Halbleitern noch nicht gefunden worden [25]. Der Einfluß von Störstellen auf das Absorptionsspektrum von SiC-Kristallen in Form von Absorptionsbanden wird aber auch kaum nachweisbar sein; denn die Raten bei der Störstellenrekombination (Kap. 7.1) sind im Vergleich zur Interbandrekombination bei Leuchtdioden sehr gering.

Für den Spektralbereich, in dem nicht mehr durch Erzeugung von Ladungsträgerpaaren absorbiert wird ($\lambda > h \cdot c / E_G$), entsteht die Strahlungsabsorption durch Streuung von Photonen an freien Ladungsträgern. GIBSON [16] weist bei Germanium folgenden, aus der Dispersionstheorie abgeleiteten, von der Wellenlänge abhängigen Verlauf des Absorptionskoeffizienten nach:

$$\alpha = \lambda^2 \left(\sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \frac{q^2}{4\pi^2 \cdot n_b \cdot c^2} \right) \cdot \left(\frac{n}{m_n^2 \cdot \mu_n} + \frac{p}{m_p^2 \cdot \mu_p} \right) \quad (14)$$

mit den magnetischen und elektrischen Feldkonstanten

μ_0 , ϵ_0 , der Elementarladung q , dem Brechungsindex n_b (= 2,69 für SiC [39]) und den effektiven Ladungsträgermassen m_n , m_p .

Mit den angegebenen Zahlenwerten ergibt sich dieser Verlauf auch recht genau für die Absorptionskurven in Abb. 23, wobei die gerechneten Absorptionskoeffizienten wie bei GIBSON etwa um den Faktor 1000 kleiner als die gemessenen sind, wenn man für die Ladungsträgermassen die Elektronenruhemasse m_0 einsetzt. ELLIS und MOSS [15] konnten seinerzeit diesen Verlauf an ihren hochdotierten Kristallen ($n = 1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) nicht nachweisen, offenbar waren die Proben zu stark verunreinigt.

Bestimmt man umgekehrt nach Gleichung (14) die effektiven Ladungsträgermassen, so erhält man bei Durchstrahlung parallel zur c-Achse der 6H Kristalle, unter Berücksichtigung eines Faktors 1000 nach GIBSON, aus Abb. 23 folgende Werte:

Effektive Elektronenmasse	Effektive Löchermasse
$0,54 \cdot m_0$	$1,24 \cdot m_0$

Die effektiven Elektronenmassen stimmen recht gut mit den von ELLIS und MOSS ermittelten Werten (senkrecht zur c-Achse $m_n = 0,25 \cdot m_0$ bzw. parallel zur c-Achse $m_n = 1,2 \cdot m_0$) überein.

Gleichung (14) liefert auch die Erklärung für die häufig zur Identifizierung des Leitfähigkeitstyps von 6H-Kristallen benutzte Transparenzfarbe. Aufgrund der wellenlängenabhängigen Dispersion des Lichtes an Elektronen und Löchern mit unterschiedlichen Beweglichkeiten und Massen ergeben sich blaue Transparenz für P-Dotierung (Aluminium) und grüne für N-Dotierung (Stickstoff).

Die in Abb. 23 dargestellten Untersuchungsergebnisse ermöglichen mit den üblicherweise bekannten Daten von Epitaxieschichten nun eine einfache Berechnung der Absorptionsverluste in SiC-Leuchtdioden, wenn ihre Strahlung

nicht zu bandkanten nah ist. Bekanntlich sinkt die Ausgangsintensität I_o der Rekombinationsstrahlung auf

$$I_x = I_o \cdot e^{-a x} \quad (15)$$

ab, wenn sie die Schichtdicke x durchdrungen hat. Bei den im folgenden beschriebenen blauen Leuchtdioden werden N-leitende Kristallschichten mit Ladungsträgerkonzentrationen bis $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ als Lichtaustrittsschicht verwendet. Aus Abb. 23 entnimmt man einen Absorptionskoeffizienten $a = 20 \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda = 450 \text{ nm}$ und $n = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Unter Berücksichtigung $p \ll n$ ergeben sich mit Gleichung (14) für die höchsten Ladungsträgerkonzentrationen Absorptionskoeffizienten um $a = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in den Lichtaustrittsschichten. Nach Gleichung (15) verringert sich dann schon bei Schichtdicken von $2,3 \mu\text{m}$ die Strahlungsintensität um den Faktor 10!

Der Lichtintensitätsverlust durch Totalreflexion beim Austritt aus dem optisch dichteren Kristall in Luft beträgt bei bekanntem Brechungsindex n_b für eine einfache, ebene Diodengeometrie mit einseitiger Abstrahlrichtung senkrecht zur Oberfläche

$$I_n = I_o \frac{1}{n_b (n_b + 1)^2} \quad [25] \quad (16)$$

Dies entspricht dem üblichen Diodenaufbau Abb. 18b, welcher zur Messung der externen Quantenausbeute gemäß Abb. 22a verwendet wurde. Es ergibt sich dadurch mit $n_b = 2,69$ [39] eine weitere Verringerung der Strahlungsintensität um den Faktor 40.

Diese Abschätzungen zeigen, daß der äußere Quantenwirkungsgrad von SiC-Leuchtdioden ganz entscheidend von dem optischen Wirkungsgrad η_0 mit beeinflußt wird. Für die genannten Verhältnisse ist mit $2 \cdot 10^{-3} \lesssim \eta_0 \lesssim 5 \cdot 10^{-3}$ zu rechnen. Insbesondere muß der hohe Absorptionskoeffizient durch sehr dünne Lichtaustrittsschichten kompensiert werden. Für die Leuchtdiodenherstellung wurde deswegen bei den Flüssigepitaxie-Versuchen die Wachstumsrate, auf die in Kap. 3.2 beschriebene Weise, durch Herabsetzen des Temperaturgradienten im Bereich des Arbeitstiegels verringert.

6.4 Energieniveaus der Akzeptoren B, Al, Ga und In

Hauptsächlich Akzeptoren haben sich bei vielen in der Vergangenheit an SiC-Kristallen durchgeführten Untersuchungen [18] , [6] , [1] u.a. als wirksame Lumineszenzzentren herausgestellt. Akzeptorionisierungsenergien sind jedoch teilweise widersprüchlich angegeben oder gar nicht bekannt. Um ihre mögliche Verwendung für die Herstellung blauer Leuchtdioden genauer zu überprüfen, wurden auf Al-dotierte Substratkristalle Epitaxieschichten aufgetragen, die jeweils mit verschiedenen Akzeptorelementen nach den Angaben in Tabelle III (Kap. 4.2) dotiert waren. Von diesen Schichten wurden zunächst die Photolumineszenz- und Katodolumineszenzspektren gemäß Kap. 6.2 aufgenommen. Nach Auftragen einer weiteren, hoch stickstoffdotierten Epitaxieschicht ($n = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), wurden daraus Leuchtdioden hergestellt und deren Elektrolumineszenzspektren gemessen. Die so mit den verschiedenen Anregungsarten ermittelten Lumineszenzspektren sind in Abb. 24a - Abb. 24d zusammengestellt.

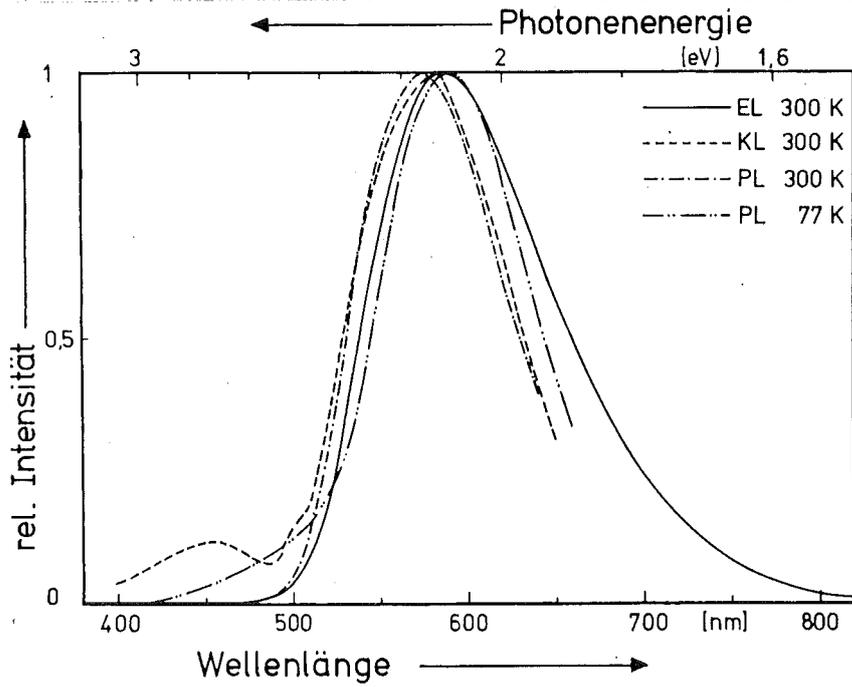


Abb. 24a Lumineszenzspektren B o r -dotierter Flüssigepitaxieschichten
EL = Elektrolumineszenz
KL = Katodolumineszenz
PL = Photolumineszenz

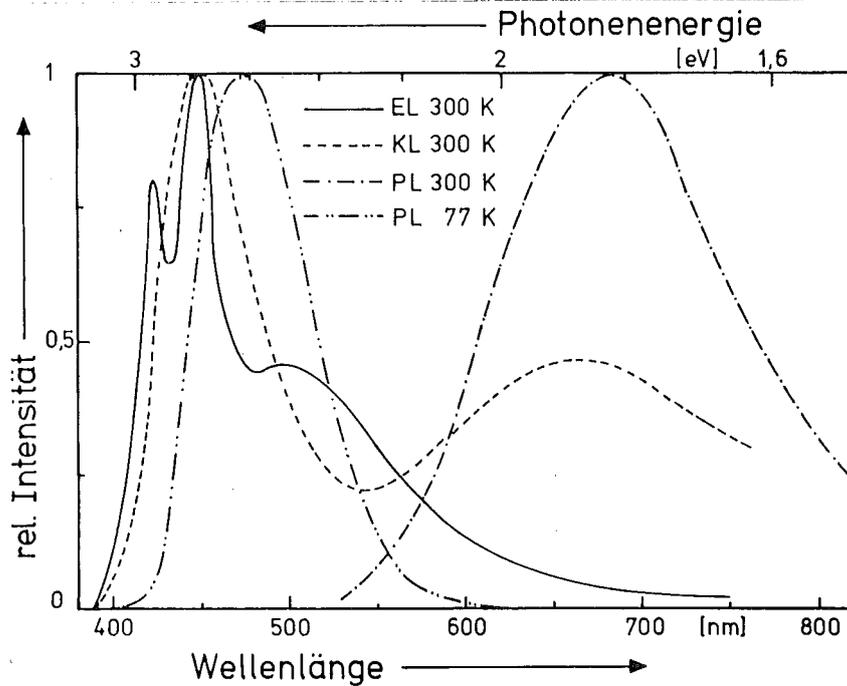


Abb. 24b Lumineszenzspektren A l u m i n i u m - dotierter Flüssigepitaxieschichten

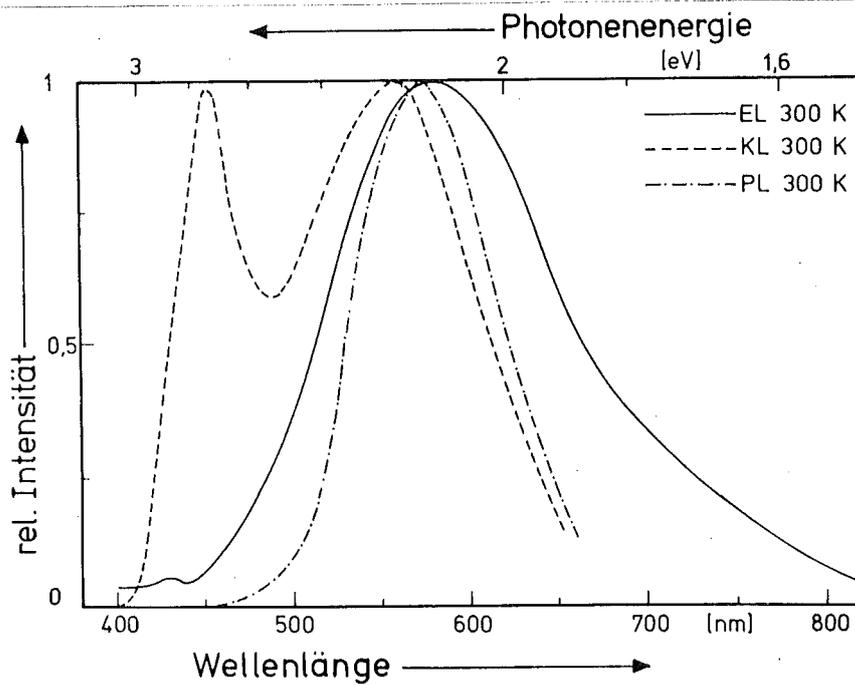


Abb. 24c Lumineszenzspektren Gallium-dotierter Flüssigepitaxieschichten

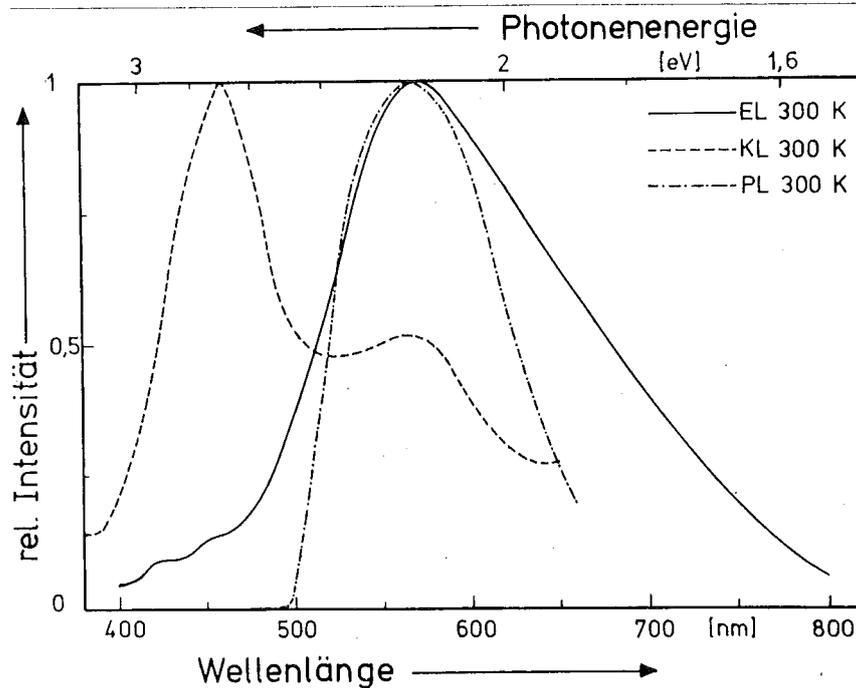


Abb. 24d Lumineszenzspektren Indium-dotierter Flüssigepitaxieschichten

Man erkennt, daß die bei den Akzeptorelementen B, Ga, In mit verschiedenen Anregungsarten gewonnenen Lumineszenzspektren recht gut miteinander übereinstimmen. Die nicht in Abb. 24c und 24d eingezeichneten Photolumineszenzspektren bei 77 K von Ga und In haben den gleichen Verlauf wie das Photolumineszenzspektrum von Al bei 77 K. Offenbar durchdringt die UV-Strahlung noch die Epitaxieschichten und regt Al-Akzeptoren im Substrat an, die als Rekombinationszentren wirksamer sind. Darauf deutet auch die bei der Katodolumineszenz in allen Spektren mit einer Wellenlänge von 450 nm auftretende Emission hin.

Auffällig sind dagegen die Unterschiede der Photolumineszenzspektren bei 77 K und 300 K von Al-dotierten Epitaxieschichten (Abb. 24b). Während bei 77 K die Photolumineszenz mit etwa der gleichen spektralen Verteilung - im Bereich von 400 - 500 nm - wie die Elektrolumineszenz auftritt, zeigt das Photolumineszenzspektrum bei 300 K nur ein Emissionsmaximum um 700 nm. Dieser bislang unbekannte Effekt ist nur durch tiefe Störstellenniveaus (~ 1 eV) zu erklären, die zusätzlich bei der Al-Dotierung in SiC auftreten. Bei der für die Elektrolumineszenz üblichen starken Ladungsträgerinjektion scheinen diese Niveaus jedoch nur wenig wirksam zu sein. Weiterhin deuten die mit verschiedenen, diskreten Emissionslinien auftretenden Lumineszenzspektren bei den Al-dotierten Schichten auf einen komplizierten Rekombinationsvorgang hin. Aus den vergleichsweise kontinuierlichen und sehr breitbandigen Lumineszenzspektren von B-, Ga- und In-dotierten Schichten läßt sich dagegen ein ausschließlich über Akzeptorniveaus mit starker Phononenbeteiligung ablaufender Rekombinationsvorgang ableiten.

In Tabelle V sind die aus der spektralen Lage der Emissionsmaxima und mit $E_G = 2,9$ eV Bandabstand sich ergebenden Ionisierungsenergien der Akzeptoren zusammengestellt.

Außerdem ist auch der externe Quantenwirkungsgrad für die Elektrolumineszenz bei einer Stromdichte von 10 A/cm^2 angegeben.

Akzeptor	Ionisierungsenergie E_A [eV]	Externer Quantenwirkungsgrad (bei 10 A/cm^2) η_e
B	0,7	$2,9 \cdot 10^{-5}$
Al	0,16	$4 \cdot 10^{-6}$
Ga	0,65	$6 \cdot 10^{-7}$
In	0,63	$5 \cdot 10^{-7}$

Tabelle V: Aus der Lumineszenz und mit $E_G = 2,9 \text{ eV}$ ermittelte Akzeptorionisierungsenergien und externe Quantenwirkungsgrade bei Elektrolumineszenz

Die aus den Katodolumineszenz- und Elektrolumineszenzspektren in Abb. 24b ermittelte Ionisierungsenergie für Aluminium liegt also noch innerhalb des Bereiches der in Tabelle IV angegebenen Aktivierungsenergien. Jedoch zeigen diese Lumineszenzmessungen auch, daß die Ionisierungsenergie für Aluminium niedriger anzunehmen ist, als sie von den bereits in Kap. 6.1 zitierten Autoren [1], [6], [18], [37], [38] angegeben wird. Für die Ionisierungsenergien von Gallium und Indium werden in einigen dieser Literaturstellen aufgrund der Photolumineszenz entsprechend dotierter Kristalle kleinere Werte vermutet. So ist z.B. bei ADDAMIANO [1] für Gallium $E_A = 0,23 \text{ eV}$ und für Indium $E_A = 0,12 \text{ eV}$ angegeben. Dagegen stimmt die Ionisierungsenergie für Bor mit dem Wert von SUZUKI [37] ($E_A = 0,68 \text{ eV}$) gut überein.

Wie die Untersuchungen dieses Kapitels zeigen, lassen sich Ionisierungsenergien aus Photoluminiszenzspektren auch bei tiefen Temperaturen oft nur schwer ermitteln. Dies gilt besonders auch für die Akzeptoren Gallium und Indium mit geringen Lumineszenzintensitäten. Als recht zuverlässig sind dagegen Werte anzusehen, die aus den gut reproduzierbaren Elektrolumineszenzspektren entnommen werden. Sofern man sich auf den SiC-Polytyp 6H mit 2,9 eV Bandabstand beschränkt, zeigen diese Untersuchungsergebnisse, daß für blau strahlende Leuchtdioden ($400 \leq \lambda \leq 500$ nm) ausschließlich Aluminium als Akzeptor in Frage kommt.

7. Untersuchung blauleuchtender Dioden

7.1 Doppelepitaxiedioden mit verschiedener Dotierungs- konzentration

Blauleuchtende Dioden lassen sich auf die im vorigen Kapitel beschriebene Weise herstellen, indem aus einer stickstoffdotierten Epitaxieschicht Minoritätsladungsträger in eine weitere, aluminiumdotierte Lumineszenzschicht injiziert werden. Entscheidenden Einfluß auf das Emissionsspektrum und die Quantenwirkungsgrade solcher Dioden hat dann die Dotierungskonzentration in der Lumineszenzschicht. Um diesen Einfluß genauer zu untersuchen, werden zunächst stark P-dotierte Substratkristalle mit aluminiumdotierten Flüssigepitaxieschichten jeweils unterschiedlicher Ladungsträgerkonzentration versehen. Die anschließend aufgetragenen Injektionsschichten sind bei diesen Dioden durch ein Gasepitaxieverfahren [30] hergestellt und haben deswegen eine homogene Ladungsträgerkonzentration von $n = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ über die gesamte Schichtdicke. Die typischen Lumineszenzspektren und äußeren Quantenwirkungsgrade der daraus hergestellten Dioden für vier Konzentrationsstufen der Akzeptoren zeigt Abb. 25.

Bei kleinen Ladungsträgerkonzentrationen $p = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in der Lumineszenzschicht dominiert eine bandkantennahe Emissionslinie A im violetten Bereich des Spektrums. Wird die Ladungsträgerkonzentration auf $p = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ angehoben, dann tritt zusätzlich eine weitere Emissionslinie B im Blauen bei $\lambda = 450 \text{ nm}$, entsprechend einer Ionisierungsenergie von 0,16 eV, auf. Eine weitere Erhöhung der Konzentration auf $p = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ läßt schließlich eine dritte, ebenfalls blaue Emissionslinie C bei etwa 470 nm entstehen, die einer Ionisierungsenergie von 0,26 eV entspricht. Sehr hohe Ladungsträgerkonzentrationen in der P-Schicht verschieben das Spektrum vollständig nach Grün,

was nach den Ergebnissen der HALL-Messungen an hochdotierten Epitaxieschichten zu erwarten war. Die externen Quantenausbeuten nehmen zunächst mit der Dotierkonzentration zu und haben bei Konzentrationen um $p = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ die höchsten Werte.

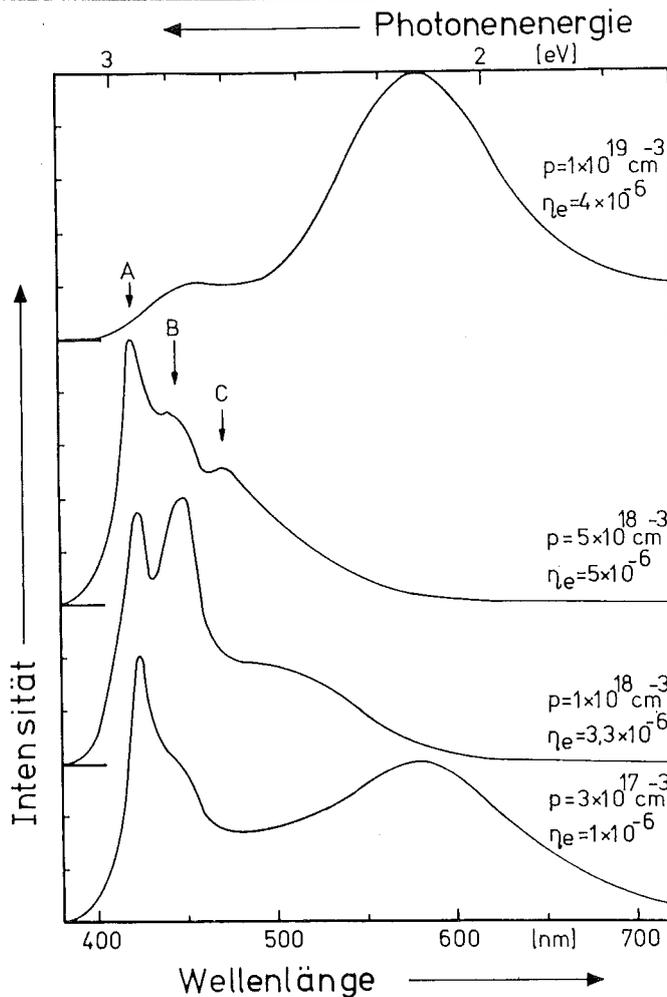


Abb. 25 Emissionsspektren von SiC-Doppelepitaxiedioden mit unterschiedlicher Aluminiumkonzentration in der Lumineszenzschicht und $n = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ in der Injektionsschicht bei 300 K und 10 A/cm^2

Wie die folgenden theoretischen Überlegungen zeigen, lassen sich für nicht zu hohe Ladungsträgerkonzentrationen die Emissionsspektren dieser Dioden hauptsächlich auf Interbandrekombination (A) und Rekombination über Aluminiumstörstellen (B) in der P-Schicht zurückführen.

In einem Halbleiter ist die Rekombinationsrate für Ladungsträger untereinander, ohne Berücksichtigung von Störstellen, proportional zum Produkt der freien Ladungsträgerkonzentrationen

$$R_b = \frac{n \cdot p}{n_i^2} \cdot R_o \quad , \quad (17)$$

wobei R_o die Rekombinationsrate für thermisches Gleichgewicht ist. Bei kleinen Konzentrationsänderungen Δn ,

Δp , wie sie für Injektionsströme in Leuchtdioden angenommen werden können, ändert sich die Rekombinationsrate gemäß

$$R_b = \frac{(\Delta n + n) (\Delta p + p)}{n_i^2} \cdot R_o \quad . \quad (17a)$$

Die Abweichung der Rekombinationsrate von der Rate für thermisches Gleichgewicht läßt sich dann durch die Lebensdauer τ , entsprechend dem Kehrwert der Rekombinationswahrscheinlichkeit, für die injizierten Überschußladungsträger durch

$$R_b - R_o = \frac{\Delta n}{\tau} = \frac{\Delta p}{\tau} \quad (18)$$

beschreiben, wenn man $\Delta n = \Delta p$ annimmt. Aus (17a), (18) erhält man somit für die Rekombinationswahrscheinlichkeit

$$w_b = \frac{1}{\tau} = \frac{n + p}{n_i^2} \cdot R_o \quad . \quad (19)$$

Da die Lumineszenzschicht in den Doppelpitaxiedioden nicht kompensiert ist, errechnet sich mit $p \gg n$ aus Gleichung (19) die Rekombinationswahrscheinlichkeit für Interbandrekombination zu

$$w_b = p \cdot \frac{R_o}{n_i^2} \quad (20)$$

Sind im Halbleiter außer freien Ladungsträgern auch noch neutrale Störstellen vorhanden, so ist Rekombination weiterhin durch kurzzeitige Ionisierung dieser neutralen Störstellen möglich. Hierfür ist die Rekombinationswahrscheinlichkeit w_s proportional zur Konzentration der neutralen Störstellen [25]

$$w_s = (P - p) \cdot \frac{R_s}{n_i} \quad (21)$$

mit der Rekombinationsrate R_s für Störstellenrekombination.

Nach dem Massenwirkungsgesetz für Ladungsträger in der Schreibweise der FERMI-Statistik ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen freier Ladungsträgerkonzentration und neutraler Akzeptorenkonzentration unabhängig von der Lage des FERMI-Niveaus, sofern die Entartungsgrenze N_V (Gl. 10) nicht überschritten ist [35]

$$p^2 = \frac{N_V}{2} \cdot (P - p) \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (22)$$

(für Störstellenreserve) .

Damit wird aus Gleichung (21)

$$w_s = \frac{R_s}{n_i} \cdot p^2 \cdot \frac{2}{N_V} \cdot e^{\frac{E_A}{kT}} \quad (23)$$

Da ein funktioneller Zusammenhang zwischen Übergangsenergie und Rekombinationsraten R_o und R_s , insbesondere wegen der Phononenkopplung, für indirekte Halbleiter noch nicht gefunden wurde [25], ist die Bestimmung der Strahlungsleistungen für beide Rekombinationsvorgänge durch Integration von R_o und R_s in einem entsprechenden Energieintervall nicht möglich. Jedoch lassen sich die Intensitäten der Emissionslinien für beide Vorgänge vergleichen. Diese Intensitäten ergeben sich aus Gleichung (20) und (23) zu

$$I_A = g \cdot w_b = g \cdot p \cdot \frac{R_o}{n_i^2} \quad (24a)$$

für Interbandrekombination und zu

$$I_B = g \cdot w_s = g \cdot p^2 \cdot \frac{R_s}{n_i^2} \cdot \frac{2}{N_V} \cdot e^{\frac{E_A}{kT}} \quad (24b)$$

für Störstellenrekombination über Akzeptoren, wobei ein Faktor g von den Abmessungen und dem Aufbau der Diode, der Stromdichte und den Diffusionslängen der Ladungsträger abhängig ist.

Das Intensitätsverhältnis der beiden Emissionslinien in einer Diode ergibt sich dann aus (24a) und (24b):

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{w_b}{w_s} = \frac{R_o}{R_s} \cdot \frac{N_V}{2 \cdot p} \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (25a)$$

Bei gleichen Abmessungen, Temperaturen und Stromdichten folgt für das Intensitätsverhältnis der Interbandrekombination zur Störstellenrekombination über Aluminiumakzeptoren bei Doppelpitaxiedioden mit unterschiedlicher Löcher-

konzentration in der P-Schicht:

$$\frac{I_{A1}}{I_{B1}} = \frac{I_{A2}}{I_{B2}} \cdot \frac{p_2}{p_1} \quad (25b)$$

Mit $p_1 = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $p_2 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich also $I_{A1}/I_{B1} = 3,3 \cdot I_{A2}/I_{B2}$, was mit den Intensitätsverhältnissen der entsprechenden Dioden in Abb. 25 übereinstimmt. Die Intensitätsverhältnisse der Emissionslinien bei Dioden mit höherer Löcherkonzentration in Abb. 25 stimmen dagegen nicht mehr mit Gleichung (25) überein. Dies ist wahrscheinlich einmal auf die entgegen den Annahmen in Gleichung (22) überschrittene Entartungsgrenze N_V und zum anderen auf Kompensationseffekte durch Störstellendiffusion bei der Herstellung der zweiten Epitaxieschicht zurückzuführen. Letzteres führt vermutlich auch zur Rekombination über nahe Akzeptor-Donatorpaare (Linie C).

7.1.1 Temperaturverhalten

Weiteren Einfluß auf den Rekombinationsvorgang und damit auf das Emissionsspektrum blauleuchtender Doppelepitaxiedioden hat die Temperatur. Abb. 26a und 26b zeigen Lumineszenzspektren und die zugehörige relative Strahlungsintensität einer Doppelepitaxiediode im Temperaturbereich zwischen 77 K und 373 K. Man erkennt ein sich stark änderndes Intensitätsverhältnis der Emissionslinien A für Interbandrekombination und B für Störstellenrekombination. Die Gesamtstrahlungsintensität ist etwa bei 300 K am kleinsten und nimmt sowohl bei höheren als auch niedrigeren Temperaturen zu.

Das Intensitätsverhältnis für Interbandrekombination und Störstellenrekombination in Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich aus den Gleichungen (8), (20) und (21) folgendermaßen herleiten:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{p \cdot \frac{R_o}{n_i^2}}{(P - p) \cdot \frac{R_s}{n_i^2}} = \frac{R_o}{2 \cdot R_s} \cdot e^{\frac{E_F - E_a}{kT}}, \quad (26)$$

wobei für nicht zu hohe Temperaturen $(P - p) \cong P$ gesetzt ist.

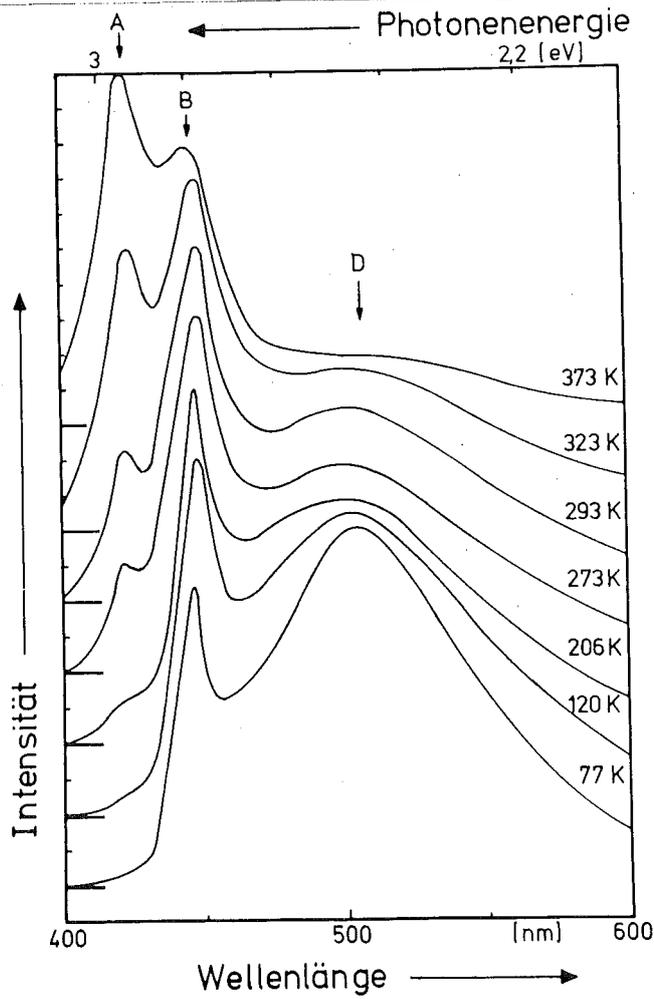


Abb. 26a Temperaturabhängigkeit des Emissionsspektrums einer Doppelpitaxiediode bei Stromdichten von 10 A/cm^2
 Dotierung: $p = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
 $n = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

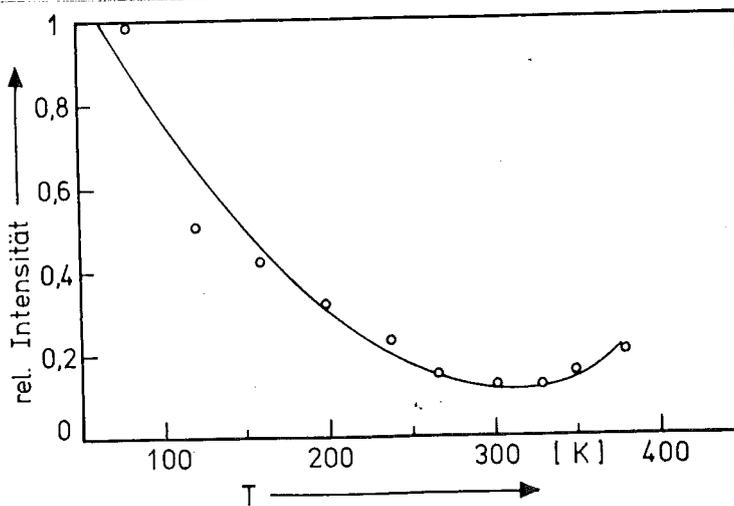


Abb. 26b Temperaturabhängige Gesamtstrahlungsintensität obiger Diode

Mit einer Aktivierungsenergie $|E_F - E_a| = 0,16$ eV für Aluminiumakzeptoren und einem konstanten Verhältnis $R_o = 485 \cdot R_s$ ergeben sich aus Gleichung (26) die in Tabelle VI zusammengestellten Intensitätsverhältnisse für Interband- zu Störstellenrekombination bei verschiedenen Temperaturen.

T [K]	77	120	206	273	293	323	373
I_A/I_B	10^{-8}	$5 \cdot 10^{-5}$	0,03	0,28	0,45	0,8	1,7

Tabelle VI: Intensitätsverhältnisse für Interband- und Störstellenrekombination nach Gleichung (26) mit $|E_F - E_a| = 0,16$ eV und $R_o = 485 \cdot R_s$

Die Werte in Tabelle VI stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den in Abb. 26a auftretenden Intensitätsverhältnissen überein. Das aus Vergleich mit den Versuchsergebnissen in Abb. 26a und Gleichung (26) gefundene Verhältnis zwischen Raten R_o und R_s deutet auf eine überwiegende Wirkung der Interbandrekombination hin. Hierdurch läßt sich auch die Zunahme der Strahlungsintensität von Doppelpitaxiedioden bei höheren Temperaturen erklären. Dagegen beruht die Zunahme der Strahlungsintensität bei tiefen Temperaturen vermutlich auf verbesserten Geometriefaktoren nach Gleichung (24) infolge größerer Ladungsträgerbeweglichkeiten.

Bei tiefen Temperaturen ist in Abb. 26a das Auftreten einer weiteren Emissionslinie D im grünen Spektralbereich bei $\lambda \approx 500$ nm zu erkennen. Geht man davon aus, daß bei tiefen Temperaturen auch Rekombination über Störstellenpaare wirksam wird, dann ist diese Emissionslinie vermutlich der Rekombination über weit entfernte Aluminium-

Stickstoffpaare zuzuordnen. Mit einer geringen Stickstoffgrundverunreinigung in P-dotierten Schichten muß, wie schon in Kap. 4.1 erwähnt, immer gerechnet werden. Die Photonenenergie der Linie D ($E_p = E_G - E_A - E_D \approx 2,5 \text{ eV}$) ergibt dann mit $E_A = 0,16 \text{ eV}$ eine Ionisierungsenergie $E_D \approx 0,24 \text{ eV}$ für Stickstoff, welche noch im Bereich der entsprechenden Aktivierungsenergien von Tabelle IV in Kap. 6.1 liegt. Dies stimmt dann mit den Angaben von Autoren [1] , [6] , [18] überein, die Ionisierungsenergien für Stickstoffdonatoren aufgrund von Lumineszenzmessungen um $E_D = 0,2 \text{ eV}$ vermuten.

7.1.2 Injektionsströme

Um die Ladungsträgerströme innerhalb der Doppelepitanaxiedioden abschätzen zu können, wurden der Konzentrationsverlauf der Ladungsträger in der Diode, die Spannungsabhängigkeit der Sperrschichtkapazität und die Durchlaßkennlinie gemessen. Der Verlauf der Ladungsträgerkonzentration läßt sich dabei nach der in Kap. 4.5 beschriebenen Spitzenmethode an einem schräg angeschliffenen Doppelepitanaxie-Schichtsystem (Abb. 12) durch Abtasten in kleinen Abständen verfolgen. Der gemessene Konzentrationsverlauf ist in Abb. 27a gleichzeitig mit einem aufgrund der Ergebnisse aus den HALL-Messungen (Abb. 20a und 20b) angenommenen Störstellen-Konzentrationsverlauf wiedergegeben. Übereinstimmend mit dem Verlauf der Sperrschichtkapazität $C_d \sim U_d^{-1/2}$ in Abb. 27b findet man also in den Doppelepitanaxiedioden einen unsymmetrisch abrupten PN-Übergang vor.

Die Durchlaßkennlinie Abb. 28 weicht bei kleinen Strömen von der idealen Diodengleichung

$$\frac{I_d}{I_s} = e \frac{U \cdot q}{mkT} \quad (27)$$

um den Faktor $m = 2$ ab, was auf Rekombination auch innerhalb der Raumladungszone hinweist. Bei großen Strömen tritt ein verhältnismäßig hoher Bahnwiderstand um 75Ω auf, der nicht nur vom Substratwiderstand hervorgerufen werden kann; denn bei $\rho = 1 \Omega\text{cm}$ wäre mit den Abmessungen in Abb. 18b z.B. ein Bahnwiderstand von nur etwa 2Ω zu erwarten. Die Ursache für diesen hohen Bahnwiderstand, der nur bei Doppelepitaxiedioden auftritt, konnte nicht geklärt werden.

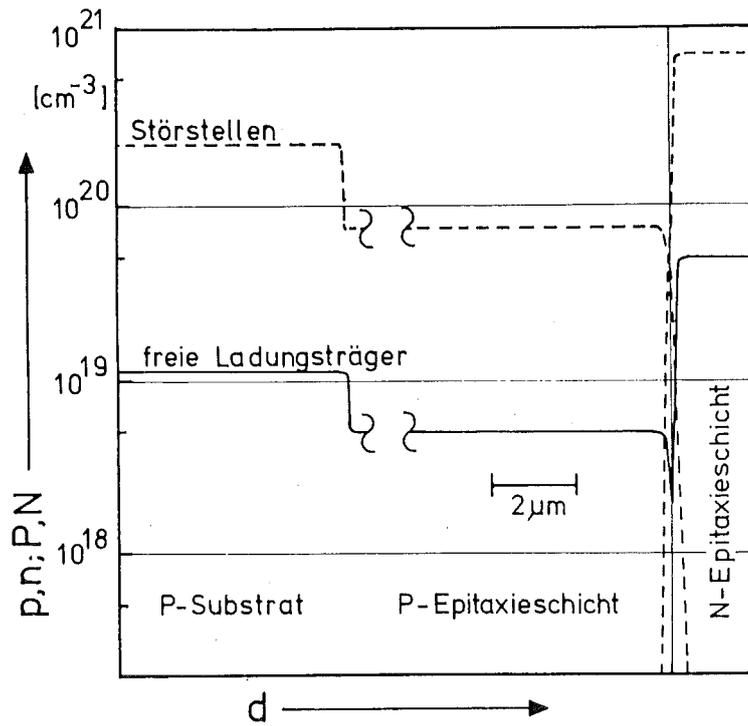


Abb. 27a Gemessener Verlauf der Ladungsträgerkonzentration und angenommener Störstellenverlauf in einer Doppelepitaixiediode

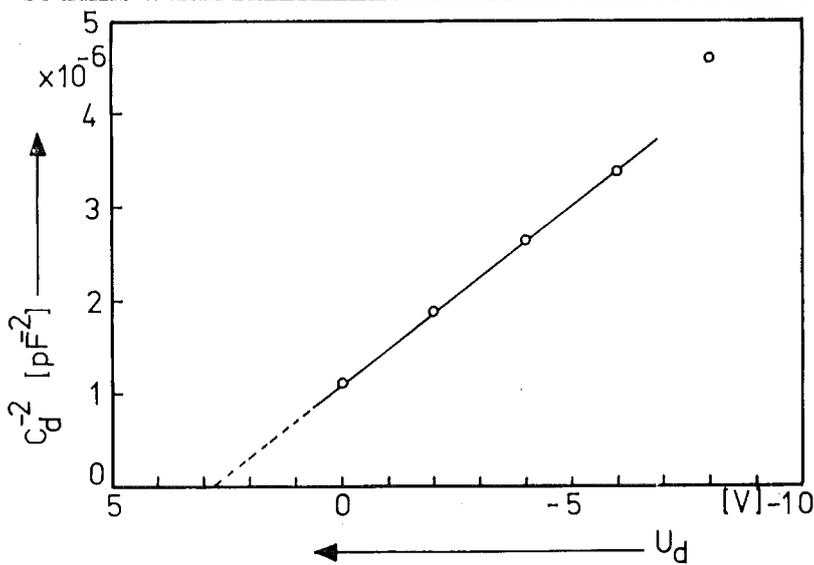


Abb. 27b Kapazitätsverlauf einer Doppelepitaixiediode

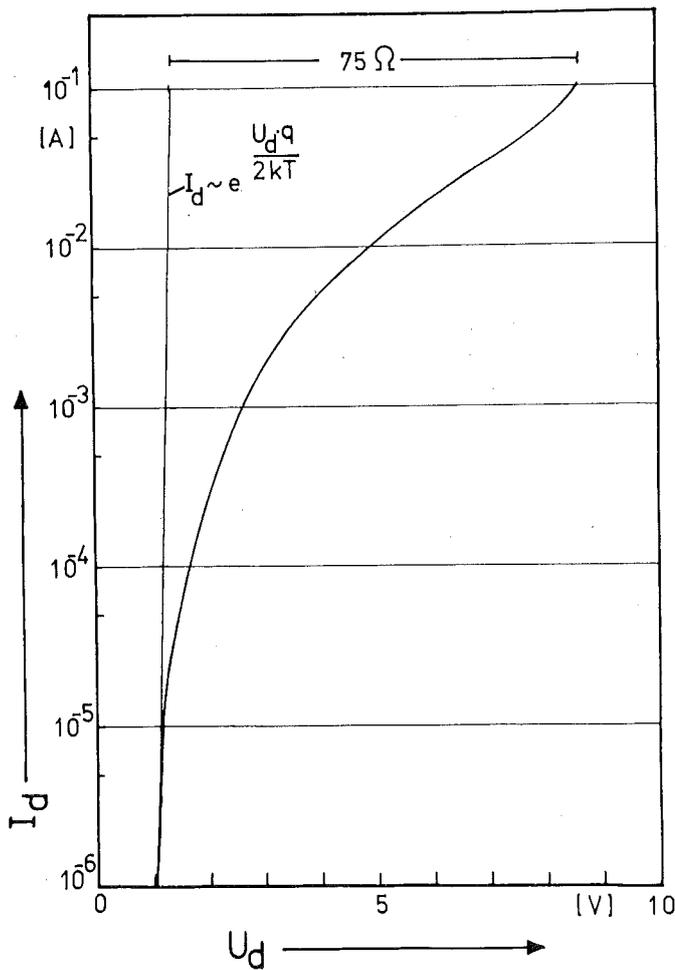


Abb. 28 Durchlaßkennlinie bei Doppelepitaaxiedioden

Der Injektionswirkungsgrad η_i für Minoritätsladungsträger in einer Diode setzt sich aus den Stromdichteanteilen i_p und i_n für die Ladungsträgerdiffusion sowie einem Stromdichteanteil i_r , der durch Rekombination in der Raumladungszone verloren geht, folgendermaßen zusammen:

$$\eta_{ip} = \frac{i_p}{i_p + i_n + i_r} \quad (28a)$$

für Löcher und

$$\eta_{in} = \frac{i_n}{i_n + i_p + i_r} \quad (28b)$$

für Elektronen.

Da der Verlauf der Durchlaßkennlinie in Abb. 28 über den gesamten Meßbereich für $I_d > 10^{-5}$ A mit $m \geq 2$ von der Diodengleichung (27) abweicht, läßt sich i_r nicht genau bestimmen. Das Verhältnis der Diffusionsstromdichten ergibt sich aus

$$\frac{i_p}{i_n} = \frac{L_n \cdot \mu_p \cdot p}{L_p \cdot \mu_n \cdot n} \quad (29)$$

Hierbei sind L_n , L_p die (in SiC-Dioden nicht genau bekannten) Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger.

Unter diesen Verhältnissen ist nur eine sehr überschlägige Abschätzung der Injektionsströme möglich. BLANK [7] schätzt das Verhältnis $L_n \cdot \mu_p / L_p \cdot \mu_n \geq 0,1$; nimmt man dies Verhältnis mit 0,1 und weiterhin vereinfachend $i_r = i_p + i_n$ an, dann ergibt sich für die in Abb. 27a dargestellten Ladungsträgerkonzentrationen $p = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $n = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ in den Doppelepitaxiedioden ein Injektionswirkungsgrad $\eta_i = \eta_{in} = 0,5$, der überwiegend durch Elektroneninjektion in die P-Schicht hervorgerufen wird.

Der äußere Quantenwirkungsgrad η_e von Leuchtdioden kann nun aus dem Produkt verschiedener innerer Wirkungsgrade zusammengesetzt werden. Mit dem bereits in Kap. 6.3 aufgeführten optischen Wirkungsgrad ($\eta_o = 2$ bis $5 \cdot 10^{-3}$) und dem oben abgeschätzten Injektionswirkungsgrad kann man nach

$$\eta_e = \eta_o \cdot \eta_i \cdot \eta_r \quad (30)$$

für die Doppelepitaxiedioden mit höchsten äußeren Quantenausbeuten um $\eta_e = 5 \cdot 10^{-6}$ einen Rekombinationswirkungsgrad $\eta_r \approx 3 \cdot 10^{-3}$ ansetzen.

7.2 Dioden mit überkompensierter Epitaxieschicht verschiedener Dotierungskonzentration

Eine weitere Möglichkeit, PN-Übergänge herzustellen, ergibt sich nach Kap. 4.4 durch die Überkompensation einer grunddotierten Epitaxieschicht mit einem Dotierstoff, der aus der Gasatmosphäre während des Schichtwachstums zugeführt wird. Abb. 29 zeigt Emissionsspektren so hergestellter Dioden für verschiedene Konzentrationsstufen der mit Aluminium vorgenommenen Grunddotierung.

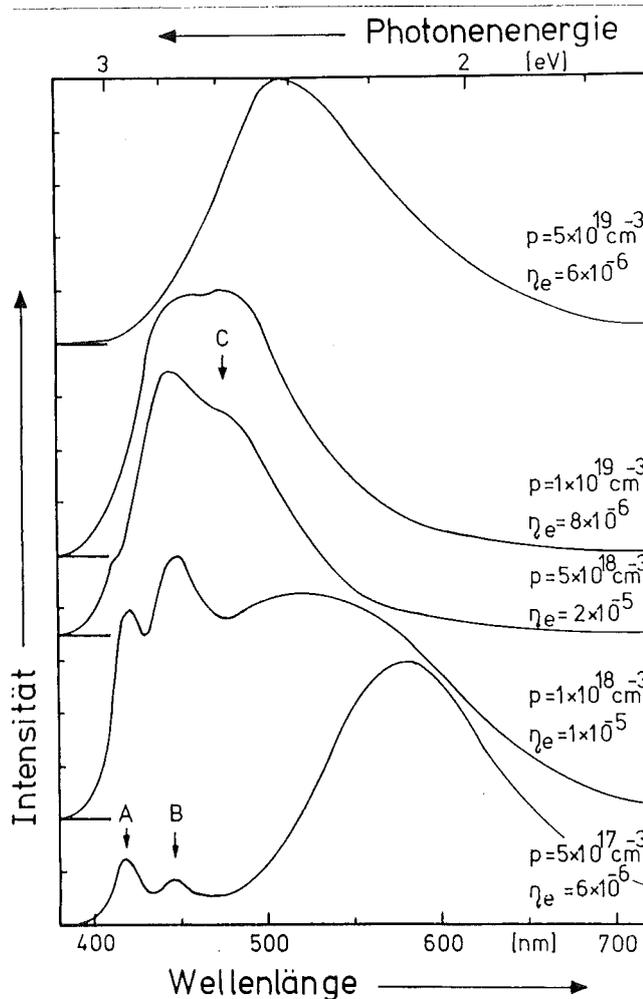


Abb. 29 Emissionsspektren von SiC-Dioden mit überkompensierter Epitaxieschicht bei 300 K und 10 A/cm^2 . Grunddotierung in den angegebenen Konzentrationsstufen mit Aluminium; Überkompensation mit Stickstoff

Der Stickstoffgasdruck für die Überkompensation wurde bei allen Dioden konstant gehalten und hatte entsprechend Abb. 11 eine Ladungsträgerkonzentration von $n = 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in der Epitaxieschicht bzw. $n = 8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ an der Schichtoberfläche zur Folge.

Bei niedriger Aluminiumdotierung mit Löcherkonzentrationen von $p = 5 \cdot 10^{17}$ bis 10^{18} cm^{-3} treten die aus den Untersuchungen von Doppelepitaxiedioden bekannten Emissionslinien (Abb. 25) für Interbandrekombination A und Störstellenrekombination B über Al-Akzeptoren auf. Bei höherer Aluminiumdotierung $p = 5 \cdot 10^{18}$ bis 10^{19} cm^{-3} ändert sich das Emissionsspektrum. Emissionslinie B und die weitere Emissionslinie C werden im Gegensatz zu den in Abb. 25 gezeigten Doppelepitaxiedioden erheblich größer als die Interbandrekombinationslinie A, was auch zu einem höheren äußeren Quantenwirkungsgrad $\eta_e = 2 \cdot 10^{-5}$ führt.

Als Ursache für diese starke Intensitätssteigerung ist mit großer Wahrscheinlichkeit das zusätzliche Auftreten von Rekombination über nahe Aluminium-Stickstoff-Störstellenpaare zu vermuten, die bei der Überkompensation in der Umgebung des PN-Überganges bevorzugt auftreten. Die Emissionslinie C muß dann für Rekombination über eng benachbarte Aluminium-Stickstoffpaare bei etwa $\lambda = 475 \text{ nm}$ angenommen werden. Mit ihr überlagert sich dann offenbar die Emissionslinie B für Rekombination über Aluminiumakzeptoren. Dies stimmt auch mit den bei GaP und CdS für Rekombination über nahe Störstellenpaare beobachteten Effekten überein.

THOMAS und Mitarbeiter [40] finden für den bei hohen Paarkonzentrationen abnehmenden mittleren Paarpartnerabstand r eine exponentielle Zunahme der Rekombinations-

wahrscheinlichkeit über solche Paare nach

$$w(r) = w_m \cdot e^{-\frac{2 \cdot r}{a_0}} \quad (31)$$

w_m ist dabei eine für das jeweilige Halbleitermaterial feste Konstante und a_0 der effektive BOHRRadius für Akzeptoren bzw. Donatoren mit

$$a_0 = \frac{q^2}{4 \pi \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot 2 E_{D,A}} \quad (32)$$

Für Aluminiumakzeptoren mit $E_A = 0,16$ eV und der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_r = 6,7$ [36] für 6H-SiC beträgt der effektive BOHRRadius etwa $a_0 = 6,7 \cdot 10^{-10}$ m.

Außerdem bewirkt die bei eng benachbarten Donator-Akzeptorpaaren auftretende COULOMB-Wechselwirkungsenergie eine Vergrößerung der Photonenenergie bei Paarrekombination, was einer Verschiebung der zugehörigen Emissionslinie zu kürzeren Wellenlängen gleichkommt. HOPFIELD [21] gibt bei GaP für die Photonenenergien bei Rekombination über Paare mit einem Partnerabstand r

$$E_p = E_G - (E_A + E_D) + \frac{q^2}{4 \pi \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot r} \quad (33)$$

an.

Um die bei SiC-Dioden auftretenden Photonenenergien für Paarrekombination berechnen zu können, ist zunächst der in Frage kommende Partnerabstand r zu bestimmen. Unter der vereinfachenden Annahme einer regelmäßigen Störstellenanordnung ohne Berücksichtigung der Gitteranisotropie läßt

er sich aus der Paarkonzentration mit

$$r = (2 \cdot N_p)^{-\frac{1}{3}} \quad (34)$$

ableiten. In unmittelbarer Nähe des PN-Überganges, wo durch Überkompensation alle Aluminiumakzeptoren ionisiert werden, kann man die Paarkonzentration etwa der Akzeptorkonzentration gleichsetzen. Nimmt man die Akzeptorkonzentration etwa proportional zur Ladungsträgerkonzentration an, dann ergeben sich mit den aus Abb. 20a nach hohen Temperaturen extrapolierten Aluminium-Störstellenkonzentrationen die in Tabelle VII aufgeführten Werte für die einzelnen Löcher-Konzentrationsstufen gemäß Abb. 29. Daraus errechnen sich nach Gleichung (34) die Paarpartnerabstände r , nach Gleichung (33) die zugehörigen Photonenenergien und nach Gleichung (11b) die dafür angegebenen Emissionswellenlängen. Die Summe der Ionisierungsenergien für Aluminium und Stickstoff ist dabei nach den Messungen in Kap. 7.1.1 mit $E_A + E_D = 0,4$ eV angesetzt.

Löcher- konzentration p [cm^{-3}]	Paarkon- zentration $N_p \approx P$ [cm^{-3}]	Paarpartner- abstand r [m]	Wellenlänge für Paar- rekombination λ [nm]
$3 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{18}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$	487
10^{18}	$2 \cdot 10^{19}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	482
$5 \cdot 10^{18}$	$7 \cdot 10^{19}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	475
10^{19}	$2 \cdot 10^{20}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	466
$5 \cdot 10^{19}$	$7 \cdot 10^{20}$	$8,9 \cdot 10^{-10}$	453

Tabelle VII: Nach Gleichung (33) abgeschätzte Wellenlängen für Rekombination über Aluminium-Stickstoffpaare ($E_D + E_A = 0,4$ eV) in SiC-Dioden mit überkompensierter Epitaxieschicht

Die so errechneten Lumineszenzwellenlängen für eng benachbarte Aluminium-Stickstoffpaare stimmen bei Ladungsträgerkonzentrationen um $p = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ mit der schon vermuteten Emissionslinie C in Abb. 29 überein. Bei niedrigen Konzentrationen werden die Paarpartnerabstände sehr groß gegenüber dem in Gleichung (32) abgeschätzten effektiven BOHRRadius, so daß die Intensität dieser Paarlumineszenz, infolge verringerter Rekombinationswahrscheinlichkeit nach Gleichung (31), stark abnimmt und in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen nicht mehr im Spektrum dominiert. Die Zunahme der Emissionswellenlängen bei Dioden mit der höchsten Aluminium-Dotierungsstufe entspricht nicht den Berechnungen in Tabelle VII. Hier wirkt sich offenbar wieder die in Kap. 6.1 bei HALL-Messungen beobachtete Zunahme der Ionisierungsenergie zu hohen Störstellenkonzentrationen stärker aus.

7.2.1 Temperaturverhalten

Lumineszenzspektren einer Leuchtdiode mit überkompensierter Epitaxieschicht sind in Abb. 30a für verschiedene Temperaturen dargestellt. Abb. 30b zeigt den dazugehörigen Verlauf der Strahlungsintensität. Das Emissionsspektrum dieser Leuchtdiode ändert sich danach nur wenig über einen großen Temperaturbereich. Bei 77 K treten drei Emissionslinien etwas deutlicher hervor, die sich folgendermaßen interpretieren lassen: Die dominierende Emissionslinie C kann der Rekombination über eng benachbarte Störstellenpaare gemäß Tabelle VII zugeordnet werden.

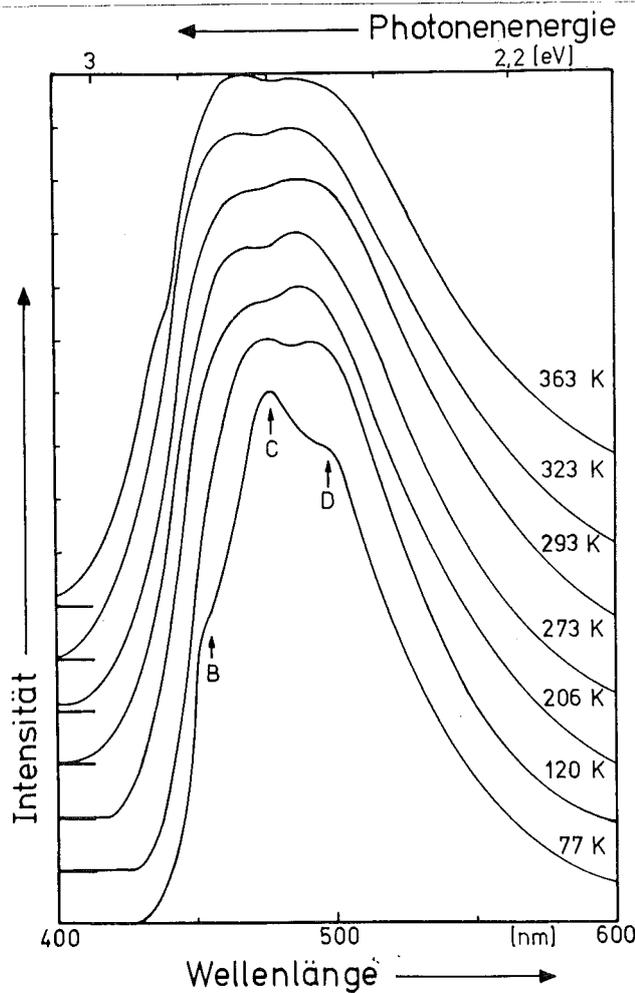


Abb. 30a Temperaturabhängigkeit des Emissionsspektrums einer Diode mit überkompensierter Epitaxieschicht bei 10 A/cm^2

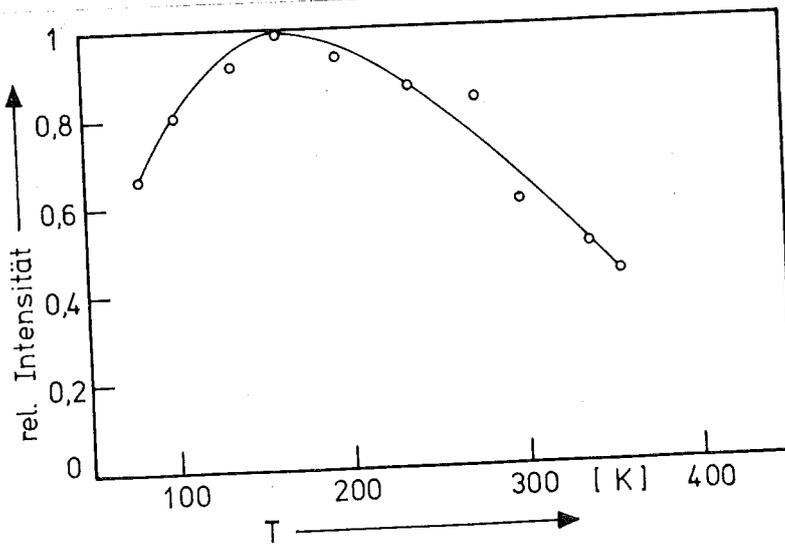


Abb. 30b Temperaturabhängige Gesamtstrahlungsintensität einer Diode mit überkompensierter Epitaxieschicht

Darüber hinaus findet aber auch Rekombination über weit entfernte Störstellenpaare und Akzeptoren vermutlich in größerer Entfernung vom PN-Übergang auf der P-dotierten Seite statt. Linie D ergibt sich dann aus Gleichung (33) für $r \rightarrow \infty$, ähnlich wie bei der Doppelpitaxiediode in Abb. 26a, und Linie B wird wieder durch Aluminiumakzeptoren verursacht.

Die Strahlungsintensität weist ein Maximum zwischen 100 und 200 K auf, das etwa mit dem Beweglichkeitsmaximum für Löcher in Abb. 21a übereinstimmt. Man kann daraus schließen, daß bei Dioden mit überkompensierter Epitaxieschicht die temperaturabhängige Strahlungsintensität überwiegend durch Veränderung der Ladungsträgerbeweglichkeiten hervorgerufen wird.

7.2.2 Injektionsströme

Ebenso wie bei Doppelepitaxieschichten läßt sich durch Abtasten des schräg angeschliffenen PN-Übergangs (Abb. 13) der Verlauf der Ladungsträgerkonzentration einer überkompensierten Epitaxieschicht ermitteln, der in Abb. 31a dargestellt ist. Abb. 31b zeigt den spannungsabhängigen Kapazitätsverlauf einer Leuchtdiode mit der gleichen Epitaxieschicht. Der Verlauf der Ladungsträgerkonzentration ist durch Kompensation, besonders im Bereich der N-Schicht, nicht abrupt, was auch mit dem Kapazitätsverlauf $C_d \sim U_d^{-1/3}$ übereinstimmt.

Die bei diesen Dioden auftretende Durchlaßkennlinie in Abb. 32 weicht auch um den Faktor $m \geq 2$ von der idealen Diodenkennlinie nach Gleichung (27) ab, jedoch ist der Bahnwiderstand erheblich geringer als bei Doppelepitaxiedioden. Er wird im wesentlichen nur noch durch Substrat-Bahnwiderstand und Kontaktwiderstände hervorgerufen.

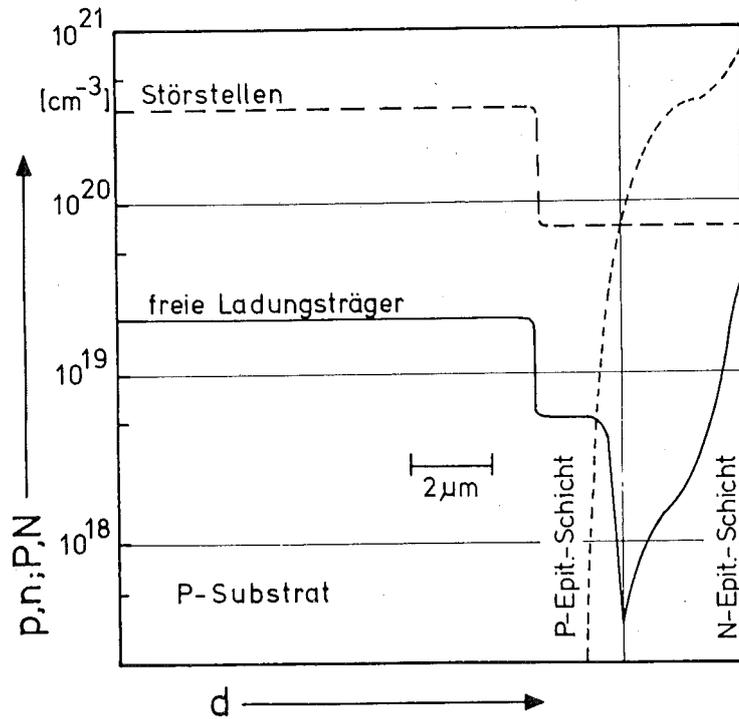


Abb. 31a Gemessener Verlauf der Ladungsträgerkonzentration und angenommener Störstellenverlauf in einer Diode mit überkompensierter Epitaxieschicht

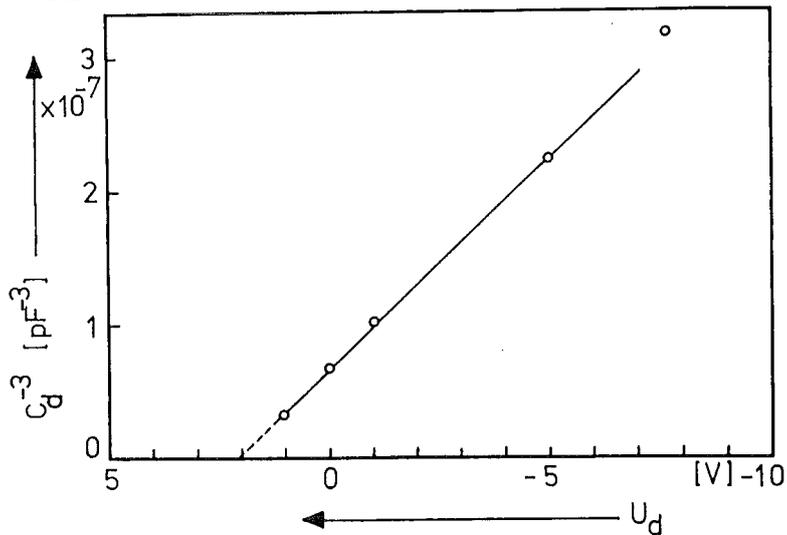


Abb. 31b Kapazitätsverlauf einer Diode mit überkompensierter Epitaxieschicht

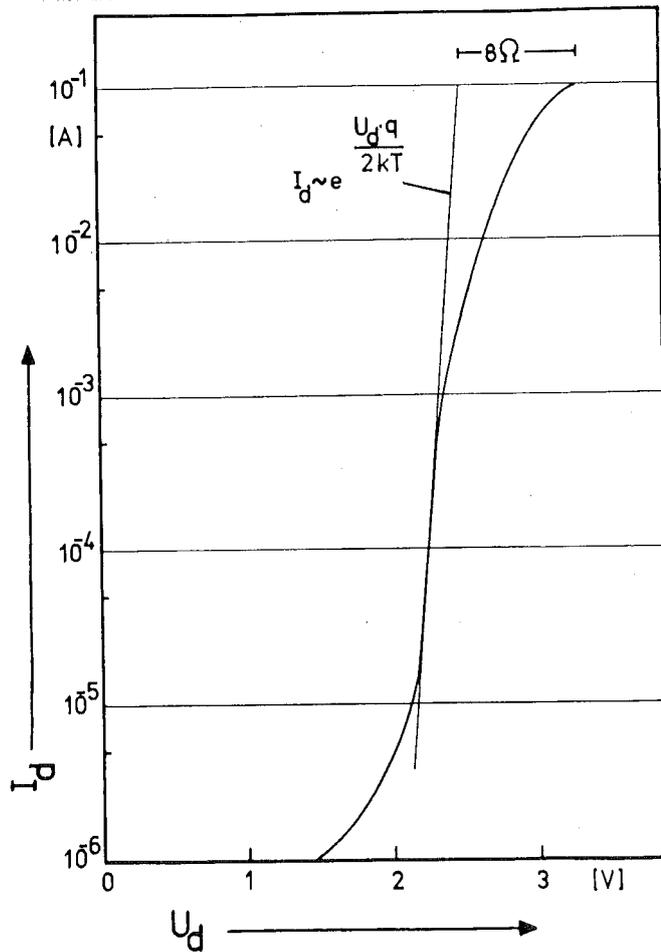


Abb. 32 Durchlaßkennlinie einer Diode mit überkompensierter Epitaxieschicht

Zur Abschätzung der Injektionsstromdichten in Dioden mit überkompensierter Epitaxieschicht wird $p \cong n$ angenommen, wobei vereinfachend vorausgesetzt ist, daß die Diffusionslängen größer als das Übergangsgebiet sind. Mit $L_n \cdot \mu_p / L_p \cdot \mu_n = 0,1$ und $i_r = i_p + i_n$ wie in Kap. 7.1.2, ergibt sich dann ein Injektionswirkungsgrad von $\eta_i = \eta_{in} = 0,5$. Es erfolgt also auch bei diesem Diodentyp eine überwiegende Elektroneninjektion in das

teilweise kompensierte P-Gebiet, was auch durch das Auftreten der Emissionslinie B in Abb. 29 und Abb. 30a für Rekombinationsvorgänge über Aluminiumakzeptoren bestätigt wird.

Bei höchsten äußeren Quantenwirkungsgraden bis $\eta_e = 4 \cdot 10^{-5}$, die durch Variation der Aluminiumdotierung an Dioden mit überkompensierter Epitaxieschicht gefunden wurden, ergibt sich aus Gleichung (30) wieder mit $\eta_o \approx 5 \cdot 10^{-3}$ ein Rekombinationswirkungsgrad von $\eta_r = 1,6 \cdot 10^{-2}$.

8. Folgerungen aus den Untersuchungsergebnissen

8.1 Rekombinationsmechanismen für blaue Strahlung

Nach den in dem vorangegangenen Kapitel diskutierten Untersuchungsergebnissen ist es möglich, alle im blauen Spektralbereich bei Leuchtdioden auftretenden Lumineszenzlinien bestimmten Rekombinationsvorgängen zuzuordnen. Dagegen lassen sich Lumineszenzlinien mit größeren Wellenlängen, die insbesondere bei Dioden mit niedriger Aluminiumdotierung auftreten, bis jetzt ebensowenig erklären wie die rote Photolumineszenz aluminiumdotierter Epitaxieschichten bei Raumtemperatur. Die für die einzelnen Emissionslinien im Wellenlängenbereich von 400 bis 500 nm in Betracht kommenden Rekombinationsvorgänge sind in Tabelle VIII zusammengestellt.

Linienbezeichnung	Rekombinationsvorgang	Wellenlänge [nm]	Photonenenergie E_p [eV]
A	Interbandrekombination	425	$E_p = E_G = 2,9$
B	Störstellenrekombination über Al-Akzeptoren	450	$E_p = E_G - E_A$ $E_A \approx 0,16$
C	Rekombination über nahe Aluminium-Stickstoffpaare $N_p \approx 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	475	$E_p = E_G - (E_A + E_D) + E_C$ $E_D \approx 0,24$ $E_C \approx 0,1$
D	Rekombination über entfernte Aluminium-Stickstoffpaare $N_p < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	500	$E_p = E_G - (E_A + E_D)$

Tabelle VIII: Rekombinationsvorgänge in blauleuchtenden SiC-Dioden

Diese für blauleuchtende Dioden angegebenen Rekombinationsmechanismen widersprechen zwar einer vor kurzem von SUZUKI und Mitarbeitern [38] veröffentlichten Deutung, wonach verschiedene blaue Photolumineszenzlinien als Phononenspektrum anzusehen sind. CHOYKE und PATRICK [13] geben in 6H SiC zu erwartende Phononenenergien jedoch mit 0,05 bis 0,1 eV an. Sie sind damit etwa so groß wie die Halbwertsbreiten der in den untersuchten Dioden auftretenden Rekombinationsenergieverteilungen. Da aber ein Phononenspektrum unter diesen Bedingungen nur als Feinstruktur der Emissionslinien bei tiefsten Temperaturen zu beobachten ist, muß die von SUZUKI und Mitarbeitern angegebene Deutung bezweifelt werden.

Aufgrund der in Kap. 4.4 angegebenen Möglichkeiten zur Herstellung von PN-Übergängen mittels Flüssigepitaxie lassen sich nun zwei verschiedene Leuchtdiodentypen unterscheiden.

1. Doppelepitaxiedioden, in denen hauptsächlich die Rekombinationsvorgänge A und B auftreten
2. Dioden mit überkompensierter Epitaxieschicht, deren Lumineszenzanregung vorwiegend nach den Vorgängen B und C erfolgt.

Bei Leuchtdioden mit überkompensierter Epitaxieschicht gelingt eine wirksame Steigerung der Quantenausbeute durch Rekombination über eng benachbarte Aluminium-Stickstoffpaare, die bei geeigneter Wahl der Dotierungskonzentration ($p = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $n = 8 \cdot 10^{18}$ bis $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) entstehen. Die im Vergleich zu den Doppelepitaxiedioden in einem Epitaxieprozeß auch leichter herzustellenden Dioden mit überkompensierter Schicht weisen die höchsten

bisher an SiC-Leuchtdioden beobachteten externen Quantenwirkungsgrade von $\eta_e = 4 \cdot 10^{-5}$ auf. Wegen der im Blauen nach kurzen Wellenlängen hin stark abnehmenden spektralen Empfindlichkeit des Auges ist ein weiterer Vorteil für Dioden mit überkompensierter Epitaxieschicht erkennbar. Die Rekombination über eng benachbarte Aluminium-Stickstoffpaare erfolgt mit Wellenlängen um 475 nm, wo die Augenempfindlichkeitskurve nach CIE [5] Werte um 100 lm/Watt aufweist. Doppelepitaxiedioden haben dagegen, bedingt durch den hohen Anteil von Interbandrekombination, ihr Emissionsmaximum zwischen 425 und 450 nm. Hier beträgt die Augenempfindlichkeit nur noch 10 lm/Watt.

8.2 Entwicklungsstand blauer Leuchtdioden

Die als Ergebnis dieser Arbeit entstandenen Dioden mit überkompensierten Flüssigepitaxieschichten stellen praktisch den bis jetzt erreichten Stand blauer SiC-Lumineszenzdioden und damit blauer Lumineszenzdioden überhaupt dar. Es ist deswegen interessant, einige ihrer strahlungsphysikalischen Meßwerte zu bestimmen und mit derzeit hergestellten andersfarbigen Leuchtdioden zu vergleichen. Hierzu ist zunächst in Abb. 33 die Strahlungsintensität in Abhängigkeit vom Strom einer Diode mit Abmessungen gemäß Abb. 18b aufgetragen. Es ist ein Maximum der Strahlungsintensität bei etwa 10 mA zu erkennen. Bei höheren Strömen nimmt die Strahlungsintensität geringfügig, vermutlich infolge von Wärmeentwicklung, ab.

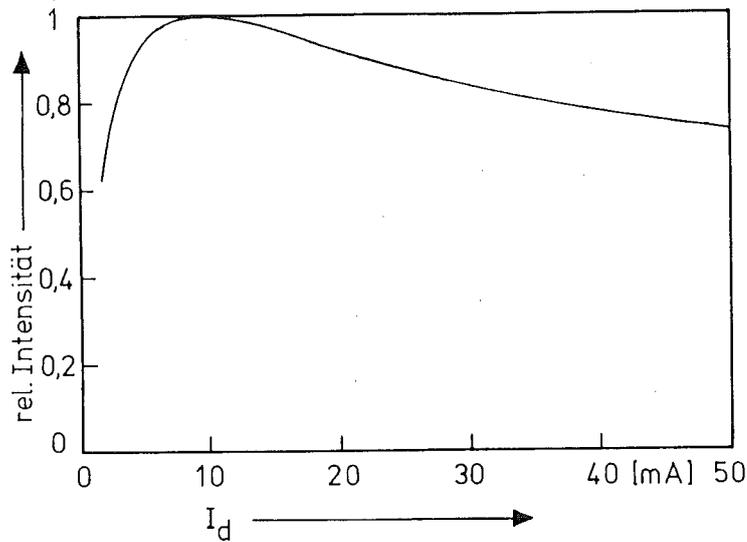


Abb. 33 Relative Strahlungsintensität einer SiC-Diode mit überkompensierter Epitaxieschicht in Abhängigkeit vom Betriebsstrom

Ausgehend von einer maximalen externen Quantenausbeute $\eta_e = 4 \cdot 10^{-5}$ erhält man bei 30 mA Diodenstrom die Strahlungsleistung P_w gemäß

$$P_w = \eta_e \cdot E_p \cdot I_d \quad (35)$$

zu 2,5 μ W, wenn die Photonenenergie $E_p = 2,6$ eV für das Diodenspektrum eingesetzt wird. Mit der dazugehörigen Augenempfindlichkeit 100 lm/W ergibt sich dann ein Lichtstrom von 0,25 mlm, der unter dem Abstrahlwinkel des Reflektors mit etwa einer Raumwinkeleinheit (30° Öffnungswinkel) eine Lichtstärke von 0,25 mcd aufweist.

Leuchtdioden verschiedener Farben werden üblicherweise nach Gütefaktoren beurteilt, wobei die besten grün- und rotleuchtenden GaP-Dioden Werte um 1000 mlm/A erreichen [5] . Produktionswerte liegen dagegen meist niedriger, etwa bei 100 mlm/A. Für die nach dieser Arbeit

hergestellten blauen Leuchtdioden kann mit den obigen Berechnungen ein Gütefaktor von etwa 10 mlm/A angesetzt werden.

Die für Gleichstrombetrieb an SiC-Dioden ermittelten Strahlungsintensitäten erhöhen sich im Impulsbetrieb. Überschlägige Messungen zeigen bei Impulsspitzen der Stromdichte um 70 A/cm^2 ein Maximum der Strahlungsintensität, das etwa 2 bis 3 mal höher als bei einem dem Effektivstrom entsprechenden Gleichstrom liegt. Damit werden dann externe Quantenwirkungsgrade bis $\eta_e = 10^{-4}$ erreicht.

Die elektrischen Kennlinien der SiC-Dioden mit überkompensierter Epitaxieschicht zeigen auch eine gute Gleichrichterwirkung, Abb. 34. Die Sperrspannungen betragen meistens 30 bis 50 V und haben einen "weichen" Verlauf im Durchbruchgebiet.

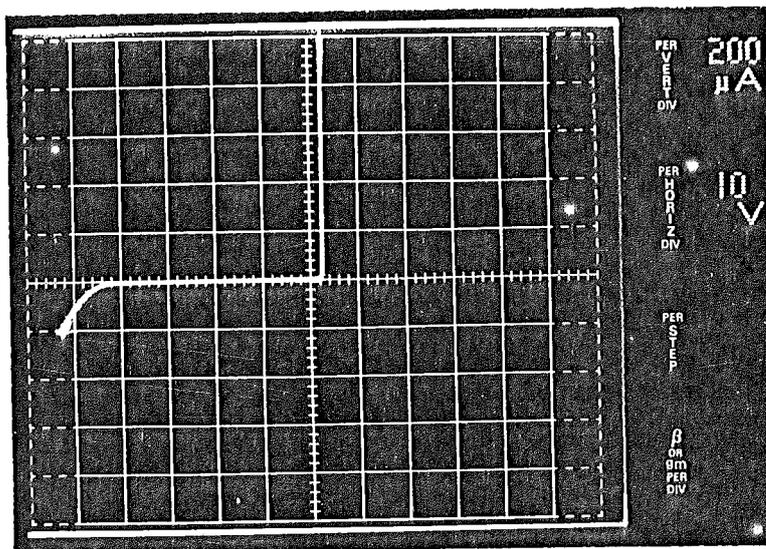


Abb. 34 Typische Kennlinie einer blauleuchtenden SiC-Diode mit überkompensierter Epitaxieschicht

8.3 Steigerungsmöglichkeiten der Quantenausbeute

Die Übergangswahrscheinlichkeiten aller Rekombinationsvorgänge nach Tabelle VIII nehmen grundsätzlich bei höherer Dotierung zu, was durch ansteigende Quantenausbeuten beider Diodentypen bis zu einer bestimmten Höhe der Dotierungskonzentration (etwa $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) auch bestätigt wird. Jedoch ist auf diese Weise, wegen der dann ebenfalls zunehmenden Absorptionsverluste in der Lichtaustrittsschicht und einer ungewöhnlichen Vergrößerung von Störstellenionisierungsenergien, die Steigerungsmöglichkeit der äußeren Quantenausbeuten begrenzt.

Erfolgversprechender erscheint dagegen die Steigerung der äußeren Quantenwirkungsgrade durch Optimierung der Ladungsträgerkonzentration und der Dicke der Lichtaustrittsschicht, wobei Absorptionsverluste, Stromverteilung, Injektionswirkungsgrad und Paarkonzentration der Störstellen zu berücksichtigen sind. Dies dürfte auch schon deswegen angebracht sein, weil die optischen Wirkungsgrade bei den Leuchtdioden mit höchster äußerer Quantenausbeute nach den Abschätzungen in Kap. 7.2.2 wesentlich kleiner als die Rekombinationswirkungsgrade sind.

Darüber hinaus bieten sich Möglichkeiten für die Verbesserung blauer Leuchtdioden durch Weiterentwicklung der gesamten SiC-Technologie. Zunächst wird hierzu eine Untersuchung der in dieser Arbeit nicht behandelten anderen Donatorelemente (P, As) vorgeschlagen. Auch ist die Herstellung von Dioden mit einer anderen Kristallorientierung genauer zu untersuchen, da sich Leitfähigkeiten und Absorptionskoeffizienten dann ändern [25]. Letzteres erfordert jedoch ein bei SiC noch nicht erprobtes Kristallzuchtverfahren, bei dem durch Keime eine gezielte Wachstumsrichtung vorgegeben wird.

9. Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt ein vollständiges Verfahren zur Herstellung blauleuchtender SiC-Dioden mittels Flüssigepitaxie. Hierzu ist zunächst ein neues Tiegelverfahren zur Erzeugung von SiC-Schichten guter Qualität im Temperaturbereich von 1600 bis 1800 °C mit Wachstumsgeschwindigkeiten bis zu 1 µm/min entwickelt worden. Die dabei erforderliche gezielte Dotierung kann durch abgemessene Zugabe von Aluminium zum Tiegelinhalt oder durch dosierte Einstellung einer Stickstoffatmosphäre über einen großen Konzentrationsbereich (p,n von 10^{17} bis 10^{20} cm^{-3}) erreicht werden. Im Zusammenhang damit ergibt sich durch Anwendung des Chlor-Sauerstoff-Ätzverfahrens eine einfache Technologie für SiC-Mesadioden.

Bedingt durch die beiden Einbaumethoden für Dotierstoffe kann zwischen einem Diodentyp mit Doppelepitaxieschichten und einem mit überkompensierten einfachen Epitaxieschichten unterschieden werden. Der letztere Diodentyp weist die derzeit größten äußeren Quantenwirkungsgrade $\eta_e = 4 \cdot 10^{-5}$ für blauleuchtende Dioden auf, womit ein Gütefaktor von 10 mlm/A erreicht wird. Seine Betriebsspannungen um 3 V erlauben eine Anwendung in allen heute üblichen Halbleiterschaltungen.

Zusätzliche systematische Untersuchungen der Emissionsspektren dieser Dioden klären weitgehend die Rekombinationsvorgänge für blaue Lumineszenz. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dioden mit überwiegender Elektroneninjektion findet man Interbandrekombination als Ursache der Strahlung mit Wellenlängen von 425 nm. Störstellenrekombination über Aluminium-Akzeptoren führt zu Lichtwellenlängen von 450 nm. Lumineszenz um 475 nm,

die in Dioden mit höchster Quantenausbeute auftritt, ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf Rekombination über Aluminium-Stickstoffpaare mit hoher Paarkonzentration ($N_p = 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) zurückzuführen. Dagegen tritt Rekombination über weit entfernte Aluminium-Stickstoffpaare deutlicher nur bei niedrigeren Temperaturen um 77 K auf und hat Wellenlängen von 500 nm zur Folge. Wegen einer ungewöhnlichen Zunahme der Ionisierungsenergien in SiC verschieben sich auch bei sehr hohen Dotierungskonzentrationen ($p > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) die Lumineszenzwellenlängen nach Grün.

Abschließend kann unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Arbeit gesagt werden, daß vor allem durch Optimierung der Konzentrationen, Leitfähigkeiten und Absorptionskoeffizienten die Herstellung blauleuchtender SiC-Dioden mit heute üblichen Gütefaktoren andersfarbiger Leuchtdioden möglich sein dürfte.

Literaturverzeichnis

- [1] ADDAMIANO, A. J. Electrochem. Soc. 113 (1966),
S. 134
- [2] BARRETT, D. L.; R. B. CAMPBELL J. Appl. Phys. 38
(1967), S. 53
- [3] BARTLETT, R. W.; W. E. NELSON; F. A. HALDEN
J. Electrochem. Soc. 114 (1967),
S. 1149
- [4] BARTLETT, R. W.; M. BARLOW J. Electrochem. Soc.
117 (1970), S. 1436
- [5] BERGH, A. A.; P. J. DEAN Light-Emitting Diodes
Clarendon Press, Oxford 1976
- [6] BLANK, J. M. Silicon Carbide 1973, University of
South Carolina Press 1974,
S. 550
- [7] BLANK, J. M. in "Silicon Carbide", Pergamon Press,
New York (1969), S. 179
- [8] BOGENSCHÜTZ, A. F. Ätzpraxis für Halbleiter
Carl Hanser Verlag, München 1967
- [9] BRANDER, R. W.; R. P. SUTTON Brit. J. Appl. Phys.
2 (1969), S. 309
- [10] BRANDER, R. W. in "Silicon Carbide", Pergamon Press,
New York (1969), S. 187
- [11] BURSTEIN Phys. Rev. 93 (1954), S. 632
- [12] CAMPBELL, R. B.; H. S. BERMAN in "Silicon Carbide",
Pergamon Press, New York (1969),
S. 211
- [13] CHOYKE, W. J.; L. PATRIK Phys. Rev. 127 (1962),
S. 1868
- [14] DUNLAP, H. L.; O. J. MARSH Appl. Phys. Lett. 15
(1969), S. 311

- [15] ELLIS, B.; T. S. MOSS Proc. R. Soc. A299 (1967),
S. 393
- [16] GIBSON, A. F. Proc. Phys. Soc. B69 (1956),
S. 488
- [17] GILLESSEN, K. Dissertation T.U. Hannover 1973
- [18] GUSEV, V. M. et al. Sov. Phys. Semic. 9 (1975),
S. 820
- [19] HALL, R. N. J. Appl. Phys. 29 (1958), S. 914
- [20] HEYWANG, W.; H.W. PÖTZL Bänderstruktur und Strom-
transport, Springer, Berlin 1976
- [21] HOPFIELD, J. J. Proc. 7th. Int. Conf. Phys. of
Semic. Paris (1964), S. 727
- [22] KEGENBEIN, H. Dissertation T.U. Hannover 1975
- [23] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Band II, Teil 2a
- [24] GOMES DE MESQUITA, A. H. Philips Techn. Rundsch.
30 (1969), S. 20
- [25] MOSS, T. S.; G. J. BURREL; B. ELLIS Semiconductor
Opto-Electronics, Butterworths,
London 1973
- [26] VON MÜNCH, W.; I. PFAFFENEDER J. Electrochem.
Soc. 122 (1975), S. 642
- [27] VON MÜNCH, W.; W. KÜRZINGER; I. PFAFFENEDER
Solid State El. 19 (1976),
S. 871
- [28] VAN DER PAUW, L. J. Philips Research, Repts. 13
(1958), S. 1
- [29] PAVLICHENKO, V. I. et al. Sov. Phys. Solid State
8 (1966), S. 984
- [30] PFAFFENEDER, I. Dissertation T.U. Hannover 1975
- [31] POTTER, R. M. et al. J. Appl. Phys. 40 (1969),
S. 2253

- [32] POTTER, R. M. J. Appl. Phys. 43 (1972), S. 721
- [33] SCACE, R. I.; G. A. SLACK J. Chem. Phys. 30
(1959), S. 335
- [34] SCHMIDT, U. Studienarbeit Inst. A.f. Werkstoff-
kunde T.U. Hannover 1975
- [35] SPENKE Elektronische Halbleiter, Springer, Berlin
- [36] SPITZER, W. G. et al. J. Phys. a. Chem. Solids
24 (1963), S. 109
- [37] SUZUKI, A. et al. J. Appl. Phys. 47 (1976),
S. 4546
- [38] SUZUKI, A. et al. J. Electrochem. Soc. 124
(1977), S. 241
- [39] THIBAUD, N. W. Am. Miner. 29 (1944), S. 327
- [40] THOMAS, D. G. et al. Phys. Rev. A140 (1965),
S. A202
- [41] WILKE, K.-Th. Kristallzüchtung, VEB Deutscher
Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1973

Lebenslauf des Verfassers

18. 5. 1947 geboren in Wiedelah, Krs. Goslar
als Sohn des damaligen techn. Reichsbahn-
Inspektors Otto Kürzinger und seiner
Ehefrau Anna geb. Bursch
- 1853 - 1958 Besuch der Volksschule in Hoheneggelsen
bei Hildesheim und in Hildesheim
- 1958 - 1967 Gymnasium Josephinum in Hildesheim
31. 5. 1967 Datum des Reifezeugnisses
- 1967 - 1972 Studium der Physik an der TU Hannover
7. 6. 1972 Datum der Diplomprüfung
- 1972 - 1973 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Curt-
Risch-Institut der Fakultät für Bauwesen
an der TU Hannover
- seit 1.1.1974 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut
A für Werkstoffkunde der Fakultät für
Maschinenwesen an der TU Hannover