

**Bertram Kuhn**

**AlGaIn/GaN-Heterostrukturen:  
Epitaxie und elektrische Eigenschaften**

---

# **AlGaN/GaN-Heterostrukturen: Epitaxie und elektrische Eigenschaften**

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

**Bertram Kuhn**

aus Reutlingen

Hauptberichter: Prof. Dr. M. H. Pilkuhn

Mitberichter: Prof. Dr. K. von Klitzing

Tag der Einreichung 24.09.2001

Tag der mündlichen Prüfung 16.11.2001

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

2002

# Inhaltsverzeichnis

<b>Veröffentlichungen</b>	<b>1</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>5</b>
<b>Summary</b>	<b>9</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>2 Physikalische Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride</b>	<b>17</b>
2.1 Kristallstruktur	17
2.2 Optische und elektronische Eigenschaften	19
2.3 Leitungseigenschaften	22
<b>3 Epitaxie und Charakterisierung</b>	<b>23</b>
3.1 Besonderheiten der GaN-Epitaxie	23
3.2 Aufbau der MOVPE-Anlage	26
3.3 Charakterisierungsmethoden	29
3.3.1 Mikroskopie	30
3.3.2 Röntgendiffraktometrie	30
3.3.3 Photolumineszenz	32
3.3.4 Bestimmung der Transporteigenschaften	33
3.3.5 Sekundärionenmassenspektroskopie	35
3.3.6 Ergänzende Untersuchungen	38
<b>4 Untersuchungen zur Epitaxie von GaN auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und SiC-Substraten</b>	<b>39</b>
4.1 AlN-Nukleationsschicht auf Saphir-Substrat	42
4.1.1 Prozessführung	43
4.1.2 Morphologie	44

4.1.3	Kristallographische Eigenschaften	45
4.1.4	Optische Eigenschaften	48
4.2	AlGa <sub>N</sub> -Pufferschicht auf SiC-Substrat	56
4.2.1	Kristallqualität und Verspannung	56
4.2.2	Elektrischer Widerstand	58
<b>5</b>	<b>Die n-Dotierung von GaN</b>	<b>61</b>
5.1	Einbaueffizienz von Si in GaN	64
5.2	Spezifischer Widerstand und Beweglichkeit	65
5.3	Aktivierungsenergie in GaN:Si	67
5.4	Induzierte Defekte	71
<b>6</b>	<b>Die p-Dotierung von GaN</b>	<b>75</b>
6.1	Besonderheiten der p-Dotierung von GaN	77
6.2	Probenaufbau und Meßtechnik	79
6.3	Fundamentale Eigenschaften	82
6.3.1	Spezifischer Widerstand	82
6.3.2	Photolumineszenz	84
6.4	Einfluß sekundärer Wachstumsparameter	85
6.5	Aktivierung des Mg	89
6.6	Aktivierungsenergie in GaN:Mg	91
6.7	Selbstkompensation	94
6.8	Dotierverzögerung, Memory-Effekt und Diffusion	96
<b>7</b>	<b>Zweidimensionale Ladungsträgergase an Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN-Grenzflächen</b>	<b>101</b>
7.1	Die Vertikalstruktur	103
7.1.1	Rolle der Polarisationsfelder	105
7.1.2	Ursache der hohen Ladungsträgerdichte	106
7.1.3	Einbaueffizienz des Al	107
7.2	Transporteigenschaften	108
7.2.1	Ladungsträgereigenschaften	108
7.2.2	Shubnikov-de Haas Oszillationen	112
7.3	Bauelementeigenschaften von HEMTs	114
7.3.1	Ausgangskennlinienfeld	115
7.3.2	Einfluss des Al-Gehalts	117
7.4	p-GaN/Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N-Heterostrukturen	119

7.4.1	Elektrische Eigenschaften von Heterostrukturen	120
7.4.2	GaN/Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N-Übergitter	123
<b>8</b>	<b>Untersuchungen an Laserstrukturen</b>	<b>129</b>
8.1	Epitaxie der Vertikalstruktur	131
8.2	Optische Eigenschaften	134
8.2.1	Optische Verstärkung	134
8.2.2	Elektrolumineszenz	135
8.3	Elektrische Eigenschaften	137
8.4	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	140
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>

# Eigene Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden nachfolgend aufgeführte Veröffentlichungen:

- O. Breitschädel, J.T. Hsieh, B. Kuhn, F. Scholz, H. Schweizer  
*Applied Physics Letters* **76** (2000) 1899  
„Effect of Ar Ion Beam Channeling on AlGaN/GaN Heterostructures  
During the Ion Beam Etching Process“
- O. Breitschädel, L. Kley, H. Gräbeldinger, J.T. Hsieh, B. Kuhn, F. Scholz, H. Schweizer  
*Material Science & Engineering B* **82** (2001) 238  
„Short-channel Effects in AlGaN/GaN HEMTs“
- O. Breitschädel, B. Kuhn, F. Scholz, H. Schweizer  
*Journal of Electronic Materials* **28** (1999) 1420  
„Minimitation of Leakage Current of Recessed Gate AlGaN/GaN  
HEMTs by Optimizing the Dry-Etching Process“
- O. Breitschädel, H. Gräbeldinger, B. Kuhn, F. Scholz, W. Walthes, M. Berroth,  
I. Daumiller, K.B. Schad, E. Kohn, H. Schweizer  
*Electronic Letters* **35** (1999) 2018  
„Short-Channel AlGaN/GaN HEMTs with 70 nm T-Gate“
- O. Breitschädel, B. Kuhn, F. Scholz, H. Schweizer  
*Compound Semiconductors* **166** (1999) 515  
„Process Defect Studies in Dry-Etch Recessed Gate AlGaN/GaN  
HEMTs“
- S. Heppel, A. Hangleiter, S. Bader, G. Brüderl, A. Weimar, A. Lell, V. Härle, J. Off,  
B. Kuhn, F. Scholz  
*physica status solidi (a)* **188** (2001) 59  
„Systematics of Optical Gain in GaInN/GaN Laser Structures“

- J.T. Hsieh, O. Breitschädel, B. Kuhn, F. Scholz, H. Schweizer, M. Pilkuhn  
„Ion Beam Etching of GaN and AlGa<sub>N</sub>: Influence of Etching Parameters on the Etching Profile and Etch Damage  
Wird in *Journal of Applied Physics* veröffentlicht
- A. Kasic, M. Schubert, B. Kuhn, F. Scholz, S. Einfeld, D. Hommel  
*Journal of Applied Physics* **89** (2001) 3720  
„Disorder-activated Infrared Modes and Surface Depletion Layer in Highly Si-doped Hexagonal GaN“
- A. Kasic, M. Schubert, B. Rheinländer, V. Riede, S. Einfeldt, D. Hommel, B. Kuhn, J. Off, F. Scholz  
*Material Science & Engineering B* **82** (2001) 74  
„Effective Carrier Mass and Mobility versus Carrier Concentration in p- and n-type Hexagonal GaN Determined by Infrared Ellipsometry and Hall Resistivity Measurements“
- B. Kuhn, D. Zügel, F. Scholz  
Workshop Booklet EWG Nottingham (2000)  
„On the Series Resistance of GaN Laser Structures Grown on SiC
- B. Kuhn, M. Welsch, M. Kessler, and F. Scholz  
Workshop Booklet EWMOVPE Prag (1999)  
„The Influence of Growth Conditions on the Electrical Properties of Magnesium-doped GaN Grown by MOVPE“
- B. Kuhn, O. Breitschädel, H. Schweizer, F. Scholz  
*Verhandlungen der DPG (2000) Regensburg*  
„MOVPE von Transistorstrukturen auf der Basis von (Al)Ga<sub>N</sub>“
- B. Kuhn, F. Scholz  
*physica status solidi (a)* **188** (2001) 629  
„An Oxygen Doped Nucleation Layer for the Growth of High Optical Quality GaN on Sapphire“
- B. Kuhn, M. Welsch, M. Kessler, F. Scholz  
*physica, status solidi (a)* **176** (1999) 789  
„The Influence of Growth Conditions on the Electrical Properties of Magnesium-doped GaN Grown by MOVPE“
- M. Schubert, A. Kasic, S. Einfeld, D. Hommel, , D.J. As, J. Off, B. Kuhn, F. Scholz  
*physica status solidi (b)* **228** (2001) 437  
„Generalized Infrared Ellipsometry – A Novel Tool for Characterization of Group III-Nitride Heterostructures for Electronic or Optoelectronic Device Applications“
- M. Schubert, A. Kasic, T.E. Tiwald, J. Off, B. Kuhn, F. Scholz  
*MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* **4** (1999) 11  
„Optical Phonons and Free-carrier Effects in MOVPE Grown Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N Measured by Infrared Ellipsometry“

M. Schubert, J.A. Woolam, A. Kasic, B. Rheinländer, J. Off, B. Kuhn, F. Scholz  
*physica, status solidi (b)* **216** (1999) 655  
„Free-carrier Response and Lattice Modes of Group III-Nitride  
Heterosructures Measured by Infrared Ellipsometry“

H. Witte, A. Krtschil, A. Krost, J. Christen, B. Kuhn, F. Scholz  
*Material Science & Engineering B* **82** (2001) 85  
„Detailed Deep Trap Analysis in Mg-doped p-type GaN Layers Grown  
by MOVPE



## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Epitaxie und den Transporteigenschaften von Halbleiter-Heterostrukturen auf Basis der Gruppe-III-Nitride. Bauelemente dieses Materialsystems weisen momentan oft noch unbefriedigende elektrische Kenndaten auf. Das Ziel dieser Arbeit war daher ein genaues Verständnis der Zusammenhänge von Wachstumsprozessen in der MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) und der elektrischen Eigenschaften von Einzelschichten, Heterostrukturen sowie prozessierten Bauteilen zu erhalten. Die gewonnenen Erkenntnisse erlaubten eine gezielte Optimierung von elektronischen und optoelektronischen Bauteilen.

Voraussetzung für sinnvolle physikalische Untersuchungen an komplexen Heterostrukturen ist eine hohe und reproduzierbare Materialqualität von GaN-Einzelschichten. Wegen des Fehlens von geeigneten Substraten ist man in der GaN-Epitaxie aber nach wie vor auf Fremdsubstrate, meist Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Siliziumkarbid ( $\text{SiC}$ ), angewiesen. Für die Epitaxie auf Saphir wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Sauerstoff-dotierte Nukleationsschicht entwickelt und zum Patent angemeldet. Diese erlaubt die zuverlässige Abscheidung von GaN-Epitaxieschichten höchster optischer und kristallographischer Qualität. Die dominierenden Übergänge der Photolumineszenz wiesen mit weniger als 2 meV bei kryogenen und weniger als 30 meV bei Raumtemperatur Halbwertsbreiten auf, die international zu den schmalsten gehören. Aufgrund dieser sehr guten Linienbreiten konnten eine ganze Reihe von Übergängen in der Nähe der Bandkante beobachtet werden. Bei tiefer Temperatur dominiert das an einen neutralen Donator gebundene Exziton das Spektrum. Die energetische Lage des Zwei-Elektronen-Überganges deutet darauf hin, dass es sich hierbei um Silizium handelt. In dieser Weise hergestellte Epitaxieschichten bildeten die Grundlage für die

Experimente zur n- und p-Dotierung sowie für die Untersuchungen an AlGa<sub>0.2</sub>N/GaN-Heterostrukturen.

Die kleine Hintergrundladungsträgerdichte in nominell undotierten Schichten erlaubte es, sehr feine n-typ Dotierungen mit Elektronenkonzentrationen bis  $n=4 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$  zu realisieren. Wegen des effizienten Einbaus des Dotierstoffs Si konnten mit  $n=6 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  Trägerdichten bis über die Entartungsgrenze hinweg erzielt werden. Die Beweglichkeiten reduzieren sich mit zunehmender Dotierung nur moderat. Bei der in Laserstrukturen eingesetzten Dotierkonzentration von  $n=2 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$  beträgt sie beispielsweise immerhin noch  $\mu=200 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ . Die Bestimmung der Aktivierungsenergie aus temperaturabhängigen Hallmessungen ergab abhängig von Abschirmeffekten einen Wert von etwa 15 meV.

Eine Anwendung von unipolaren nitridischen Heterostrukturen sind HEMTs (High Electron Mobility Transistor). Diese haben das Potential, bei sehr hohen Leistungen und Frequenzen zu arbeiten. Ein Ziel dieser Arbeit war, den nach wie vor kaum untersuchten Zusammenhang zwischen Al-Gehalt der Barriere und Transistoreigenschaften herzustellen. Durch die in den Gruppe-III-Nitriden vorhandene piezoelektrische und spontane Polarisierung werden sehr große Elektronendichten induziert. Durch eine Veränderung des Al-Gehalts ließen sich diese zwischen  $n_s=6 \cdot 10^{12}/\text{cm}^2$  und  $1,5 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$  variieren. Eine weitere Erhöhung bis auf  $3 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$  war durch die Dotierung der Barriere möglich. Wie schon bei GaN:Si-Schichten zeigte sich, dass die Beweglichkeit nur wenig mit der Ladungsträgerdichte abnimmt. Hochdotierte Barrieren ( $\mu=500 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) erlaubten die Herstellung von Bauteilen mit sehr hohen Drainströmen von  $I_D=800 \text{ mA/mm}$ . Mittels undotierten Barrieren wurden hingegen Beweglichkeiten bis zu  $\mu=1200 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  erzielt. Damit ließen sich HEMTs mit Steilheiten von 150 mS/mm herstellen. Darüber hinaus wurde der Einfluß des Al-Gehalts auf die Qualität der Kontakte untersucht.

Temperaturabhängige Hallmessungen ergaben eine detaillierte Einsicht in die Materialeigenschaften der AlGa<sub>0.2</sub>N/GaN-Heterostrukturen. Im gesamten untersuchten Bereich (12-30 %) lag ein entartetes Elektronengas vor. Dieses besitzt zweidimensionalen Charakter, wie eine Shubnikov-de Haas Messung zeigte. Der Beweglichkeitsverlauf bei hohen Temperaturen ist durch die Elektron-Phonon-Streuung bestimmt und läßt sich ebenso wie bei GaN:Si-Volumenschichten durch ein  $\mu \sim T^{-2,3}$ -Gesetz beschreiben. Bei tiefen Temperaturen ist die Beweglichkeit nahezu

temperaturunabhängig und durch Grenzflächenrauigkeit und Streuung an geladenen Störstellen bestimmt.

Wegen der hohen Aktivierungsenergie von Akzeptoren in Halbleitern mit großem Bandabstand ist in GaN die p-Dotierung nur durch Einbringen extrem hoher Dotierstoffkonzentrationen (typisch  $5 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ ) möglich. Die üblicherweise erreichten Löcherdichten sind gering und stellen einen Grund für die hohen Verlustspannungen in Laserdioden dar. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der wichtigsten Epitaxieparameter der MOVPE wie der Fluß des Dotierstoffes Magnesium, der Abscheidetemperatur, der Wachstumsrate oder des V/III-Verhältnis auf die p-typ Leitfähigkeit des GaN. Es zeigte sich, dass bei Dotierstoffkonzentrationen im Bereich von  $[\text{Mg}] = 6-8 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  reproduzierbar Löcherkonzentrationen von  $p = 6 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$  erreicht werden. Bei einer typischen Löcherbeweglichkeit von  $\mu = 10 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  führt dies zu einem spezifischen Widerstand von  $1 \Omega\text{cm}$ . Eine Analyse der Daten mit Hilfe der ermittelten Aktivierungsenergie von  $190 \text{ meV}$  zeigte, dass die GaN:Mg-Schichten bis zu ihrer optimalen Dotierstoffkonzentration nahezu unkompensiert sind. Für höhere Dotierungen setzt Kompensation vermutlich aufgrund des Auftretens der Stickstofffehlstelle ein und führt zu schlechteren Leitfähigkeiten. SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)-Untersuchungen an modulationsdotierten Heterostrukturen zeigten, dass bei den Nitriden im Gegensatz zu den klassischen III/V-Halbleitern nicht mit einer Diffusion des Mg zu rechnen ist.

Das Konzept der polarisationsinduzierten Dotierung wird bislang in der Forschung meist für n-leitende Bauteile angewandt. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass in einer p-leitenden GaN/AlGaIn:Mg-Übergitterstruktur eine Löcherkonzentration von  $p = 3,6 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$  generiert werden kann. Der spezifische Widerstand ist mit  $0,23 \Omega\text{cm}$  um einen Faktor vier geringer als in GaN:Mg-Volumenschichten. Dieses Resultat eröffnet ein großes Feld möglicher neuer Anwendungen. So könnten beispielsweise p-leitende Transistoren hergestellt werden. Ebenso wäre denkbar, Übergitter als Kontaktschichten in Laserstrukturen einzusetzen. Die viel höhere Löcherdichte sollte die Herstellung ohmscher Kontakte erleichtern. Im krassen Gegensatz zu Volumenschichten ist die Löcherkonzentration in Übergittern nahezu unabhängig von der Temperatur. Würden solche Übergitter als p-Mantelschicht in Laserstrukturen eingesetzt, ermöglichte dies interessante Experimente bei tiefen Temperaturen.

Für die Epitaxie von GaN-basierten Laserstrukturen wurde in dieser Arbeit wegen dessen guter Leitfähigkeit das Substrat SiC verwendet. Auf diesem wurde ein

AlGa<sub>N</sub>-Puffer abgeschieden, der gleichzeitig als n-Mantelschicht dient. Untersuchungen der Materialqualität des darüberliegenden GaN zeigten, dass ein Al-Gehalt von etwa 10 % zu den besten Eigenschaften führt. Dieser Wert ist hinsichtlich der Wellenführung einer Doppelheterostruktur ebenfalls gut geeignet. Die Frage nach dem Grenzflächenwiderstand zwischen AlGa<sub>N</sub>-Puffer und SiC-Substrat wird in der Fachwelt momentan noch kontrovers diskutiert. Unsere Messungen zeigten, dass im Vergleich zum Gesamtwiderstand der Diode die Grenzfläche keine Rolle spielt, wenn der Al-Gehalt  $\leq 20\%$  gewählt wird. Für die p-dotierten Schichten der Laserstrukturen wurden die an Einzelschichten optimierten Werte von  $[Mg]=6-8 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  verwendet. Einen entscheidenden Einfluss auf die elektrische Kennlinie hat die zuletzt abgeschiedene Kontaktschicht. Durch eine Veränderung der Epitaxieparameter dieser Schicht konnte der Spannungsabfall über die Diode entscheidend reduziert werden. Eine besondere Problematik von nitridischen Laserstrukturen ist die wegen der tensilen Verspannung des AlGa<sub>N</sub> ausgeprägte Tendenz zur Rissbildung. Diese konnte durch eine geeignete Wahl der Dicken der AlGa<sub>N</sub>-Schichten unterdrückt werden. Durch Untersuchungen in der Elektrolumineszenzspektroskopie und die Bestimmung des optischen Gewinns wurde gezeigt, dass die Komposition der aktiven Zone im angestrebten Bereich liegt.

Zusammenfassend ergaben sich durch diese Arbeit detaillierte Erkenntnisse des Dotierverhaltens von GaN-Einzelschichten und Heterostrukturen. Diese wurden erfolgreich in Anwendungen wie in Feldeffekttransistoren und in Laserstrukturen implementiert.

## Summary

This work deals with the epitaxy and the transport properties of semiconductor heterostructures based on group-III-nitrides. Devices made of nitrides often show unsatisfying electrical data. Therefore, the goal of this work was to get a detailed understanding of the growth mechanisms in MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) as well as the electrical properties of epitaxial layers, heterostructures and processed devices. These findings allowed a well directed optimisation of electronic and optoelectronic devices.

Reasonable physical investigations on complex heterostructures require a high and reproducible material quality of GaN single layers. Because of the lack of appropriate substrates the use of heteroepitaxy on materials like sapphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) or silicon carbide (SiC) is necessary. Within the scope of this work an oxygen doped nucleation layer for the growth on sapphire was developed and applied for a patent. This nucleation layer allows a reliable deposition of GaN epitaxial layers of highest optical and crystallographic quality. The dominating transitions in photoluminescence measurements reveal a full width of half maximum of 2 meV at cryogenic and 30 meV at room temperature, respectively. Compared to published data, these values pertain to the best. Because of this very narrow linewidths quite a lot of transitions near the band gap could be observed. At low temperatures the spectra are dominated by the neutral donor bound exciton. From the two-electron-satellite of this transition this donor is proposed to be silicon. Experiments with n- and p-type doped layers as well as investigations on AlGaIn/GaN-heterostructures were based on GaN-layers grown in this way.

Due to the low background electron concentration in nominally undoped layers, smoothly Si-doped layers with electron concentrations as low as  $n = 4 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$  could be realised. On the other hand, Si is incorporated very efficiently which enables to grow

highly degenerate layers with electron concentrations up to  $n = 6 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ . With increasing electron concentration the mobility decreases moderately. For example, at a doping concentration of  $n = 2 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ , as used in laser structures, the mobility is still  $200 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ . Temperature dependent hall measurements resulted in an activation energy of 15 meV somewhat depending on screening effects.

An application of heterostructures are HEMTs (High Electron Mobility Transistors). They have the potential to work at high power and frequency. One goal of this work was to find the –up to now rarely investigated– correlation between aluminium content of the barrier and the properties of the transistor. Due to the piezoelectric and spontaneous polarisation in group-III-nitrides very high electron densities can be induced. By varying the Al-content the sheet carrier density could be changed between  $n_s = 6 \cdot 10^{12}/\text{cm}^2$  and  $1.5 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$ . A further increase up to  $3 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$  was possible by doping the barrier. Similar as for the GaN:Si bulk layers, the mobility decreases only weakly with increasing carrier density. With highly doped barriers ( $\mu = 500 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) devices with high drain currents of  $I_D = 800 \text{ mA/mm}$  could be fabricated. However, by using undoped barriers with mobilities up to  $\mu = 1200 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  devices with a transconductance of  $150 \text{ mS/mm}$  were obtained. Moreover, the influence of the Al-content on the performance of the contacts was investigated.

Temperature dependent hall measurements gave a detailed insight in the material properties of the AlGaIn/GaN-heterostructures. The electron gas showed degenerate properties over the complete investigated range of 12-30 %. As proven by the measurement of the Shubnikov-de Haas effect, the carrier gas has a two-dimensional character. The mobility at high temperatures is dominated by electron-phonon scattering and can be described by a  $\mu \sim T^{-2.3}$ -law. At low temperatures, the mobility is nearly temperature-independent and dominated by surface roughness and scattering at charged dislocations.

Due to the high activation energy of acceptors in high band gap semiconductors, p-type conduction in GaN is only possible by realising extremely high doping concentrations (typically  $5 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ ). Usually obtained hole concentrations are low and are one reason for the high voltage drop in laser diodes. Main focus of this work was the investigation of the influence of the most important growth parameters in MOVPE on the p-type conductivity like dopant flux, growth temperature, growth rate and V/III-ratio. It revealed that at dopant concentrations of  $[\text{Mg}] = 6-8 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  hole concentrations of  $p = 6 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$  can be realised reproducibly. The hole mobility typically is

$\mu = 10 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  leading to a specific resistivity of  $1 \text{ }\Omega\text{cm}$ . The analysis of the data including the measured value of the activation energy of  $190 \text{ meV}$  showed that layers with doping concentrations up to the optimised values are nearly uncompensated. Layers with higher doping concentrations are compensated probably due to the occurrence of nitrogen vacancies causing a worse conductivity. SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) investigations of modulation doped heterostructures showed no diffusion of Mg in contrary to classical III/V-semiconductors.

The concept of polarisation-induced doping mostly is applied in n-type heterostructures. This work however shows that in p-type GaN/AlGaN:Mg-superlattices a hole concentration of  $p = 3.6 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$  can be generated. The specific resistivity is  $0.23 \text{ }\Omega\text{cm}$  and by a factor of four lower than in bulk layers. This result offers many possible new applications. For example, transistors with p-type conduction could be produced. Moreover, a superlattice could be used as a contact layer in laser structures. The much higher hole concentration should facilitate the formation of ohmic contacts. In contrary to bulk layers, the hole concentration in a superlattice is nearly independent of the temperature. By using a superlattice as a cladding layer in a laser structure interesting experiments at low temperatures should be possible.

The growth of laser structures was conducted on SiC substrates because of its good electrical conductivity. On this substrate an AlGaN buffer layer was deposited, which also acts as n-type cladding layer. Investigations on the material quality of the overlying GaN showed the best properties at an Al-content of about 10 %. This value is also well suited concerning the wave guiding of a double heterostructure. The electrical resistivity between substrate and AlGaN-buffer is still under discussion in the community. Our investigations showed that for Al-content lower than 20 % the impact of the interface resistivity can be neglected compared to the complete device. The p-type layers in laser structures were grown using the optimised values from single layer investigations of  $[\text{Mg}] = 6\text{-}8 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ . The finally deposited contact layer has a crucial influence on the I-V-characteristic of the device. By changing the growth parameters of this layer we could reduce the voltage drop of the device drastically. A difficulty in nitride laser structures is the tendency to form cracks due to the tensile strain of the AlGaN. This could be suppressed by choosing the thickness of layers properly. Our investigations of the electroluminescence and the determination of the optical gain showed that the composition of the active zone is in the desired range.

In conclusion this work gave a detailed insight in the doping properties of GaN single layers and heterostructures. This knowledge was implemented successfully in applications like field effect transistors and laser structures.



# Kapitel 1

## Einleitung

Seit der Entdeckung des Transistors durch Bardeen, Brattain und Shockley im Jahre 1947 [Bar49] sind Halbleiter aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Der dominierende Werkstoff für elektronische Schaltungen ist wegen seiner praktisch unbegrenzten Verfügbarkeit, seiner technischen Vorteile und seines niedrigen Preises Silizium. Entsprechend ausgereift sind die Technologien zur Reinigung und Mikrostrukturierung dieses Materials.

Dennoch sind Bauelementen auf Si-Basis wegen dessen indirekter Bandlücke und seiner relativ kleinen Ladungsträgerbeweglichkeit Grenzen gesetzt. Beispielsweise ist die Umwandlung von elektrischer in optische Energie wenig effizient. Diese Lücke ergänzen die III/V-Halbleiter in idealer Weise, insbesondere seit sie durch moderne Wachstumstechniken wie die metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) oder die Molekularstrahlepitaxie (MBE) in hoher Qualität und Reinheit darstellbar sind. Ihre direkte Bandlücke deckt einen großen Wellenlängenbereich ab, sie erlauben die Herstellung von lichtemittierenden Dioden (LEDs), von Halbleiterlasern, von Detektoren aber auch von Hochfrequenztransistoren und sind damit besonders vielseitig.

Doch nicht nur die Entwicklung von Bauelementen, auch die Grundlagenforschung profitiert von den phantastischen Eigenschaften der III-V-Halbleiter. Höchste Elektronenbeweglichkeiten im GaAs-System ( $>10^7 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  bei 1 K [Pfe89]) in Verbindung mit der Möglichkeit sehr scharfe Heterogrenzflächen herzustellen, erlauben es Ladungsträgergase eingeschränkter Dimensionalität zu erzeugen und so neuartige physikalische Phänomene wie z.B. den Quantenhalleffekt [Kli80, Tsu82] zu studieren.

In den ersten Dekaden der Forschung an Verbindungshalbleitern wurden hauptsächlich Materialsysteme mit Bandlücken im Infraroten erforscht. Der sichtbare Spektralbereich ist schwerer zugänglich. Dies liegt unter anderem an der mit ansteigender Bandlücke größer werdenden effektiven Masse der Ladungsträger [Kit89]. Grundsätzlich ist aber das Interesse, mit Leucht- oder Laserdioden den sichtbaren Spektralbereich abzudecken sehr groß. Mit LEDs in den drei Grundfarben rot, grün und blau können Vollfarbendisplays hergestellt werden und es besteht die Möglichkeit, weißes Licht zu erzeugen. Wenig effiziente Glühfadenlampen könnten so durch preisgünstige und langlebige Halbleiterlichtquellen ersetzt werden.

Im Materialsystem (AlGa)InP ist es inzwischen gelungen, sehr effiziente rote Lichtquellen herzustellen [Hol01]. Für den blauen und grünen Teil des Spektrums eignet sich das Materialsystem der Nitride, denn die Bandlücke von AlGaInN beträgt je nach Zusammensetzung 1,9-6,2 eV. Lange Zeit galt dieses Material jedoch als Exot unter den III/V-Verbindungen. Zum einen ist die Synthese wegen des hohen Stickstoffpartialdrucks schwierig, zum anderen stehen für die Epitaxie keine Substrate mit der entsprechenden hexagonalen Kristallstruktur für das gitterangepasste Wachstum zur Verfügung.

1986 gelangen Amano und Akasaki der entscheidende Durchbruch. Durch die Verwendung einer Nukleationsschicht waren sie in der Lage, GaN-Schichten hoher Qualität auf Saphir abzuscheiden [Ama86]. Ab diesem Zeitpunkt setzte ein Boom in der GaN-Forschung ein, der bis heute anhält. Der zweite Meilenstein war die Realisierung der p-Leitung in mit Magnesium dotiertem GaN durch die gleiche Forschergruppe [Ama89]. Einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der p-Dotierung leistete die Arbeit von Nakamura et al. [Nak92a], die zeigte, dass Wasserstoff den Magnesium-Akzeptor passiviert und durch einen Ausheilschritt aus dem Material entfernt werden kann. Um die Emission im Sichtbaren zu realisieren, muss die Verbindung InGaN in hoher Qualität abgeschieden werden. Dies gelang wiederum Nakamura et al. [Nak92b]. Somit konnten erstmals LEDs hergestellt werden, die im Blauen [Nak94] oder Grünen emittieren [Nak95]. Inzwischen sind hocheffiziente LEDs auf GaN-Basis bei einer Reihe von Herstellern kommerziell erhältlich (siehe z.B. [Göt01]).

Wesentlich anspruchsvoller als LEDs sind Laserdioden zu realisieren. Die Anwendung des GaN-Lasers in naher Zukunft wird in der Datenspeicherung liegen. In heutigen auf AlGaInP-Dioden basierenden DVDs (Digital Versatile Discs) liegt die Datenkapazität bei 4,7 GB. Würde der rote durch einen violetten Laser ersetzt, könnte die Kapazität auf 15 GB erhöht werden. Violette GaN-Laser wurden im gepulsten [Nak96] und im

Dauerstrichbetrieb [Nak97,Nak98a] demonstriert und können auch bei hohen Leistungen betrieben werden [Nak98b]. Dennoch ist hier noch sehr viel Forschungsarbeit zu leisten. Der Serienwiderstand fast aller publizierten Bauteile ist sehr hoch [Yan99,Kur99a,Kur99b,Tsu99], aller Wahrscheinlichkeit nach wegen der schlechten Leitfähigkeit des p-GaN ( $\geq 1 \Omega\text{cm}$ ) und der dadurch entstehenden Schwierigkeit, gute ohmsche Kontakte herzustellen. Diese Probleme sind bei der LED wegen der viel kleineren Stromdichten weniger ausgeprägt. Neben den hohen Verlustspannungen werden in GaN-Lasern häufig auch hohe Schwellströme benötigt, die die Lebensdauer der Bauteile beschränken [Nak99a]. Die genauen Zusammenhänge mit der Defektdichte des Ausgangsmaterials sind noch unklar.

Eine weiteres Potential des Materialsystems GaN sind elektronische Bauelemente wie z.B. AlGaIn/GaN-Feldeffekttransistoren (FETs). Wegen seiner chemischen Stabilität bietet GaN die Möglichkeit, bei hohen Temperaturen eingesetzt zu werden. Die Durchbruchfeldstärke und die Elektronensättigungsgeschwindigkeit sind außergewöhnlich hoch, so dass das Potential zur Herstellung von Leistungstransistoren besteht, welche gleichzeitig bei hohen Frequenzen betrieben werden können [Hen99]. Trotz der bemerkenswerten Erfolge auf diesem Gebiet [Mic01], sind auch in dieser Sparte eine Vielzahl von Fragen offen. Beispielsweise ist noch unklar, warum die Flächenladungsträgerdichte mit typischerweise  $10^{13}/\text{cm}^2$  etwa eine Größenordnung höher ist als in AlGaAs/GaAs-Strukturen [Shu99]. In der Bauelementphysik ist man noch nicht in der Lage, Korrelationen zwischen dem Design der Vertikalstruktur und den Transistorparametern angeben zu können.

Eine Grundfrage der GaN-Forschung richtet sich nach wie vor an den Einfluss der an der Grenzfläche zum Substrat erzeugten Versetzungen auf die Eigenschaften des Materials und der Bauelemente. Erstaunlicherweise sind nitridische LEDs trotz hoher Defektdichten ( $10^{10}/\text{cm}^2$ ) [Les95] fast ebenso effizient wie praktisch defektfreie AlGaInP-Dioden. Für Laser oder für FETs jedoch sind defektarme Schichten notwendig. Solche können zwar durch neuartige Entwicklungen wie das ELOG (Epitaxial Lateral Overgrowth) hergestellt werden [Usu97], jedoch ist dies ein relativ aufwendiger Prozessschritt. Andererseits birgt die von den meisten Epitaxiegruppen verwendete Nukleationsschicht durchaus noch Verbesserungsmöglichkeiten [Wan01,Kuh01]. Die Zukunft wird zeigen, ob sich eine der angesprochenen Möglichkeiten durchsetzen kann oder ob GaN-Substrate allgemein verfügbar werden.

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung des Verständnisses der elektrischen Eigenschaften von p- und n-leitenden Einzel- und Heterostrukturen auf Basis der

Gruppe-III-Nitride. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden in der Epitaxie von elektronischen und optoelektronischen Bauelementstrukturen angewandt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst werden die für das Verständnis notwendigen physikalischen Eigenschaften des Materialsystems dargestellt. Die experimentellen Techniken werden in Kapitel 3 beschrieben. Kapitel 4 befasst sich mit der heteroepitaktischen Abscheidung von GaN. Anhand der optischen Eigenschaften von undotierten Schichten werden die Zusammenhänge zwischen Epitaxieparametern und Materialqualität diskutiert. Für alle weiteren Untersuchungen bildet dieser Abschnitt die Grundlage. Die elektrischen Eigenschaften von nominell undotiertem GaN sind nach wie vor umstritten [Neu96b]. Kapitel 5 beschäftigt sich mit dem Übergang von semiisolierenden zu gut leitenden Si-dotierten Schichten. Dadurch können Aussagen über die Natur der n-Leitung und der Kompensation in undotiertem GaN gemacht werden. Die aus physikalischen Gründen anspruchsvolle p-Dotierung (Kapitel 6) wird im Zusammenhang mit den Herstellungsparametern besprochen. Kapitel 7 ist den elektrischen Eigenschaften zweidimensionaler Ladungsträgergasen an AlGaN/GaN-Grenzflächen gewidmet. Außerdem wird ihre Funktion in Feldeffekttransistoren experimentell untersucht. Die Epitaxie von Laserstrukturen bildet den Inhalt von Kapitel 8 und beschließt diese Arbeit.

## **Kapitel 2**

# **Physikalische Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride**

In diesem Kapitel sind die für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen physikalischen Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride GaN, AlN, InN und den entsprechenden Legierungen zusammengestellt. Es werden kristallographische, optische und Leitungseigenschaften besprochen. Ausführliche Datensammlungen finden sich in verschiedenen Veröffentlichungen, z.B. [Edg99,Pan98]. Die Eigenschaften der p- und n-Dotierung von (Al)GaN wird in den entsprechenden Kapiteln diskutiert. Ebenso werden die Auswirkungen der elektrischen Polarisationsfelder zusammen mit den entsprechenden Experimenten (Kapitel 7) besprochen.

### **2.1 Kristallstruktur**

Im Gegensatz zu den gängigen III/V-Halbleitern GaAs oder InP kristallisiert GaN in der Wurtzitstruktur ( $\alpha$ -GaN) (Abbildung 2.1). Es ist zwar möglich, auch die metastabile kubische Modifikation darzustellen [As97], die bei weitem bessere Materialqualität wird jedoch mit hexagonalem GaN erzielt. In dieser Arbeit wurde mit den Substraten Saphir und 6H-Siliziumkarbit gearbeitet, die aufgrund ihrer hexagonalen Kristallstruktur immer zu  $\alpha$ -GaN führen. Abbildung 2.1 zeigt die Einheitszelle der

Wurzitstruktur, in Tabelle 2.1 sind die a- und c-Gitterkonstanten sowie der thermische Ausdehnungskoeffizient in a-Richtung,  $\alpha_a$ , von AlN, GaN und InN zusammengefasst.

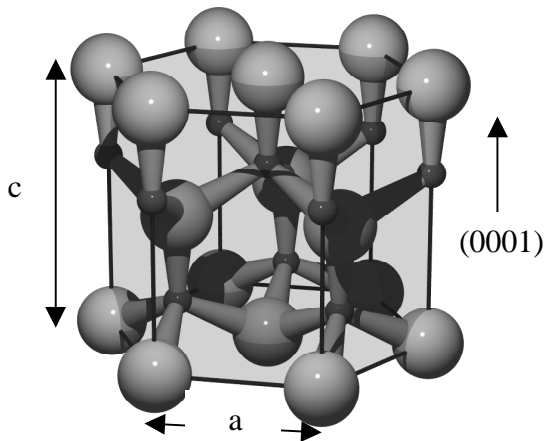


Abbildung 2.1: Wurzitstruktur des GaN. Die großen Kugeln stellen entsprechend dem größeren Ionenradius den Stickstoff, die kleinen das Gallium dar.

Tabelle 2.1: c- und a-Gitterkonstanten und der thermische Ausdehnungskoeffizient in a-Richtung  $\alpha_a$  von AlN, GaN und InN.

	AlN	GaN	InN
c-Gitterkonstante [Å]	4,9795 [Tan97]	5,1850 [Det92]	5,760 [Tan86]
a-Gitterkonstante [Å]	3,1106 [Tan97]	3,1892 [Det92]	3,548 [Tan86]
Ausdehnung $\alpha_a$ [ $10^{-6}/K$ ]	2,9 [Les94]	6,2 [Les93]	3,6 [Iva97]

Durch die große Elektronegativitätsdifferenz zwischen Ga und N ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der an der Bindung beteiligten Elektronen zum Stickstoff hin verschoben. Dies führt dazu, dass GaN einen stark ionischen Charakter hat und drückt sich in der großen Energielücke des Materials aus. Die Bindungstetraeder in der Wurzitstruktur haben alle die selbe Ausrichtung. Die [0001]-Richtung ist eine polare Achse, Richtung und Gegenrichtung sind also nicht identisch. In aller Regel ist dies auch die Wachstumsrichtung in der MOVPE, die Kristalle sind Ga-polar [Pon96]. In der MBE ist es auch möglich, die Polarität durch die Wachstumsbedingungen „einzustellen“ [Amb99].

Die Polarität der Wurtzitstruktur hat eine Reihe von Konsequenzen [Gfr00]. So zeigen die Gruppe-III-Nitride spontane Polarisierung, die dafür sorgt, dass Oberflächenladungen vorhanden sind und den Kristall einem elektrischen Feld aussetzen. Die spontane Polarisierung als solche ist relativ schwer nachzuweisen. Sie macht sich aber in Heterostrukturen als Differenz der Einzelpolarisationen bemerkbar. Eine weitere Eigenschaft der Wurtzite ist die piezoelektrische Polarisierung. Ist ein GaN-Kristall verspannt, tritt somit ein zusätzliches Feld auf. Mittels Heteroepitaxie hergestellte GaN-Schichten sind aber nie gänzlich verspannungsfrei, da die thermisch induzierte Verspannung wirksam ist: Die Epitaxieschicht wächst wegen der großen Unterschiede in den Gitterkonstanten zwar unverspannt auf das Fremdsubstrat auf, durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (siehe Kapitel 4) wird sie jedoch beim Abkühlen verspannt. Wie bei der spontanen Polarisierung macht sich auch die piezoelektrische Polarisierung besonders in Heterostrukturen bemerkbar.

Die Konsequenzen der elektrischen Felder für GaN-Bauteile sind immens. Sie werden sowohl in Transistoren wie auch in LEDs ausgenutzt. In Ga-polaren und verspannten AlGaIn/GaN-Heterostrukturen für FETs addieren sich die elektrischen Felder und sorgen dafür, dass sehr große Ladungsträgerdichten von  $10^{13}/\text{cm}^2$  und mehr an der Grenzfläche entstehen (Kapitel 7). In InGaIn-LEDs kann eine intensive Emission im sichtbaren Spektralbereich erzielt werden, obwohl die Bandlücke des aktiven Materials viel höher ist. Nakamura [Nak99a] berichtete gar von einer rot emittierenden LED, deren Emissionsenergie (1,82 eV) unterhalb der Bandlücke des InN (1,89 eV) liegt. Für Laseranwendungen allerdings sind die elektrischen Felder eher von Nachteil.

## 2.2 Optische und elektronische Eigenschaften

In Abbildung 2.2 ist der Verlauf von Leitungs- und Valenzband von GaN im Impulsraum nach Berechnungen von Suzuki und Uenoyama [Suz96] dargestellt. Bei GaN fällt das Leitungsbandminimum und das Valenzbandmaximum am  $\Gamma$ -Punkt, dem Zentrum der Brillouinzone zusammen. GaN ist also, wie alle Gruppe-III-Nitride, ein direkter Halbleiter. Dies die Voraussetzung für eine effiziente Umwandlung von elektrischer in optische Energie. Aufgrund des Kristallfelds spaltet das Valenzband in zwei Zustände auf. Bei zusätzlicher Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung entstehen Leichtloch (LH)- und Schwerlochband (HH). Entsprechend der Bandstruktur kann man bei Photolumineszenzmessungen drei exzitonische Übergänge ( $X_A$ ,  $X_B$ ,  $X_C$ )

beobachten. Die momentan verlässlichsten Werte für diese Übergänge werden der fast perfekten Materialqualität der untersuchten Probe wegen von Thonke et al. [Kor99a] gegeben (Tabelle 2.2).

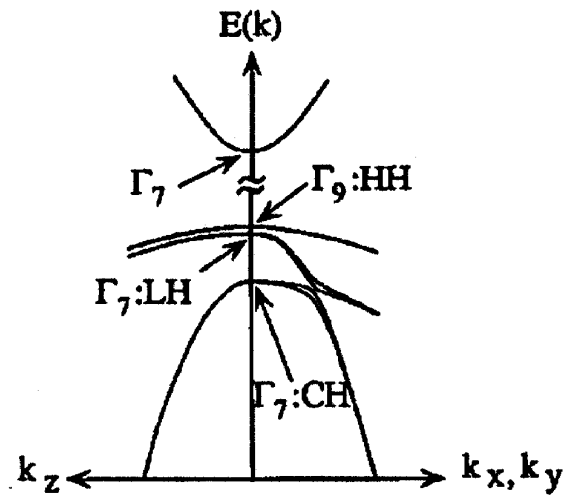


Abbildung 2.2: Leitungs- und Valenzbandverlauf von GaN im Impulsraum [Suz96].

Tabelle 2.2: Übergangsenergie und Exzitonenergie bei 2 K [Kor99a]. Die Messung erfolgte an einer homoepitaktisch hergestellten und unverspannten Schicht höchster Qualität.

	Übergangsenergie [eV]	Exzitonenergie [meV]
$X_A$	3,5021	25,9
$X_B$	3,5063	24,5
$X_C$	3,5254	26,5

Die Bindungsenergien der Exzitonen sind in GaN etwa fünfmal so groß wie in GaAs [Kli95]. Aus diesem Grunde können sie auch noch bei Raumtemperatur beobachtet werden. In Tabelle 2.3 sind die elektronischen Eigenschaften von AlN, GaN und InN zusammengestellt. Zum Teil sind die Daten noch nicht gesichert. Im Falle von AlN und InN liegt das vor allem daran, dass es bisher noch nicht gelungen ist, die Materialien in hoher Qualität darzustellen.

Für GaN wird vor allem die effektive Lochmasse kontrovers diskutiert. Die Literaturwerte streuen über einen großen Bereich. Oft werden sehr große Werte von  $m_h/m_0 = 2$  [Im97] oder  $m_h/m_0 = 1,4$  [Kas01b] gefunden. In dieser Arbeit wird jedoch der



gebräuchlichste Wert von  $m_h/m_0 = 0,8$  verwendet. Dass die effektiven Ladungsträgermassen in GaN so groß sind, ist nicht weiter verwunderlich. Man kann allgemein zeigen, dass die Bandlücke von Halbleitern umgekehrt proportional zur effektiven Ladungsträgermasse ist [Kit89]. Dies führt zu viel kleineren Beweglichkeiten als z.B. in GaAs oder InP (Kapitel 7). Außerdem ist für Materialien hoher Bandlücke die Löcherbeweglichkeit wegen der möglichen Interbandstreuung zusätzlich eingeschränkt.

Tabelle 2.3: Elektronische Eigenschaften von AlN, GaN und InN. Die Leitungs- bzw. Valenzbanddiskontinuitäten von AlGaN bzw. InGaN bezüglich GaN wurden als unabhängig von der Komposition angenommen und sind in Prozent angegeben.

	AlN	GaN	InN
Energielücke $E_G$ [eV] bei 300 K	6,1 [Kun95]	3,452 [Mut97]	1,89 [Tan86]
Effektive Elektronenmasse [ $m_0$ ]	0,3 [Miw93]	0,22 [Wit99]	0,12 [Inu96]
Effektive Lochmasse [ $m_0$ ]	1,14 [Kim97]	0,8 [Tan94]	1,6 [Tsa88]
Leitungs-/Valenzbanddiskontinuität	75/25 [Mar96]	-	30/70 [Mar96]
Statische Dielektrizitätskonstante	8,5 [Edg99]	9,5 [Ort98]	15 [Chi94]

Für die ternären Verbindungen  $Al_xGa_{1-x}N$  und  $In_xGa_{1-x}N$  ist der Zusammenhang zwischen Energielücke und Komposition nach wie vor noch in der Diskussion. Die Abweichung vom linearen Verhalten wird üblicherweise durch den Bowingparameter beschrieben. Für AlGaN liegt dieser nach Brunner et al. [Bru97] für den gesamten Kompositionsbereich bei 1,3 eV. Hingegen finden Steude et al. für  $0 < x < 0,22$  den Wert 0,6 eV [Ste97,Ste98]. Für InGaN ist die Streuung der Literaturdaten noch größer. Meist wird der Wert 1,0 eV [Edg99] verwendet. Es wird aber auch von viel größeren Werten von 3,2 eV [Off01] berichtet. Wegen der Unsicherheit des Bowingparameters ist es grundsätzlich zweifelhaft, aus optischen Messungen auf die Komposition der ternären Verbindung zu schließen. In dieser Arbeit wurde hierzu stets die Röntgendiffraktometrie verwendet.

## 2.3 Leitungseigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften und das Dotierverhalten von mittels MOVPE hergestellten GaN-Filmen sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit und werden in den entsprechenden Kapiteln ausführlich diskutiert. Unsere Beobachtung, dass hochqualitative und sehr reine Proben semiisolierend sind, machten eine Reihe von Forschergruppen [Bec97,Nie97,Kel99]. MBE-Schichten hingegen zeigen im allgemeinen höhere Ladungsträgerdichten von mindestens  $10^{17}/\text{cm}^3$ . Die Elektronenbeweglichkeit liegt meist um  $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [Kam99] und damit deutlich niedriger als in MOVPE oder HVPE-Proben.

Dicke ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ), nominell undotierte HVPE-Schichten weisen ebenfalls immer n-typ Leitfähigkeit auf. In sehr guten Proben liegt die Ladungsträgerdichte aber deutlich unter  $10^{17}/\text{cm}^3$ . Offenbar sind solche Schichten nur wenig kompensiert, denn es wird von Beweglichkeiten um  $800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  berichtet [Usu99,Loo99].

Technologisch relevant ist auch die elektrische Leitfähigkeit von AlGa<sub>x</sub>N. Wie unsere Experimente zeigten, ist in undotierten Proben die Situation unabhängig vom Al-Gehalt ähnlich wie in GaN, die Schichten sind semiisolierend [Wit00]. Die Dotierbarkeit von AlGa<sub>x</sub>N mit Si wurde von Bremser et al. [Bre99] bis zu  $x = 0,58$  untersucht. Es zeigte sich, dass im gesamten untersuchten Bereich hohe Ladungsträgerdichten erzeugt werden können, die Beweglichkeit nimmt jedoch mit zunehmendem Al-Gehalt von  $\mu \approx 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (Al<sub>0,08</sub>GaN) auf  $\mu \approx 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (Al<sub>0,48</sub>GaN) ab.

## **Kapitel 3**

# **Epitaxie und Charakterisierung**

Dieses Kapitel beschreibt die experimentelle Vorgehensweise bei unseren Untersuchungen. Im Vordergrund standen Experimente zur Epitaxie und zu den Transporteigenschaften von GaN-Einzelschichten und -Heterostrukturen. Die Epitaxie der Nitride unterscheidet sich in vielen Punkten grundsätzlich von den klassischen III/V-Halbleitern. Dies wird in Kapitel 3.1 diskutiert. Außerdem bewerten wir die Stellung und die Chancen der momentan gängigen Epitaxieverfahren. In dieser Arbeit wurde die am weitesten verbreitete Methode, die MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxie), verwendet. Die dafür verwendete Anlage beschreibt Kapitel 3.2. Schließlich werden die wichtigsten Charakterisierungsmethoden vorgestellt (Kapitel 3.3).

### **3.1 Besonderheiten der GaN-Epitaxie**

Unter den III/V-Verbindungshalbleitern stellt sich die Epitaxie der Nitride als besonders schwierig dar. Nach wie vor ist ein geeignetes Substrat für die gitterangepasste Abscheidung von GaN oder seiner Legierungen nicht verfügbar (siehe auch Kapitel 4). Bei der Epitaxie auf Fremdsubstraten muss jedoch in einem zusätzlichen Prozessschritt eine Nukleations- bzw. Pufferschicht abgeschieden werden. Es ist bekannt, dass die Qualität der Epitaxieschicht sehr empfindlich auf die Wachstumsbedingungen der Nukleationsschicht reagiert. Deshalb muss die Reproduzierbarkeit der Prozesse mit besonderer Sorgfalt betrachtet werden bzw. Möglichkeiten gefunden werden, diese zu erhöhen [Kuh01].

Aber auch die chemische Stabilität der in Frage kommenden Stickstoffverbindungen stellt ein Problem dar. Das Analogon zu dem in der MOVPE der konventionellen III/V-Halbleiter verwendeten Arsin ( $\text{AsH}_3$ ) oder Phosphin ( $\text{PH}_3$ ) ist Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). Dieser zersetzt sich aber bei den üblichen Wachstumstemperaturen nur zu einem sehr geringen Teil. In der MOVPE findet die (Al)GaN-Abscheidung daher meist bei Temperaturen von 1000-1100°C statt, im Gegensatz zu etwa 700°C bei den Arseniden/Phosphiden. Damit überhaupt eine ausreichende Menge Stickstoff atomar vorliegt, muss mit einem sehr hohen V/III-Verhältniss gearbeitet werden. Typisch sind Werte zwischen 1000 und 6000, etwa eine Größenordnung mehr als bei den klassischen III/V-Halbleitern. Es ist insbesondere für die industrielle Forschung eine wichtige Aufgabe, die notwendigen V/III-Verhältnisse zu reduzieren, denn der Verbrauch von höchstem Prozessgas stellt einen wesentlichen Kostenfaktor dar. Eine Möglichkeit, GaN in der MOVPE bei moderaten Temperaturen und V/III-Verhältnissen abzuscheiden, wäre die Verwendung von metallorganischen Stickstoffquellen (z.B. DMHy), jedoch konnte die geforderte Materialqualität bislang nicht erreicht werden [Kob97].

### **Dominanz der MOVPE**

Trotz aller Eigenheiten, die die Epitaxie der Nitride mit sich bringt, konnten mit Hilfe der MOVPE alle Meilensteine bis zu den ersten erfolgreichen Demonstrationen der Laserdiode [Aka95, Nak96] erreicht werden. Auch heutzutage bedienen sich sämtliche Forschergruppen, die Lasertätigkeit erzielen, der MOVPE (siehe z.B. [Bad00, Soe98, Han00b, Koi00]). Außerdem wird die MOVPE für die industrielle Produktion von LEDs verwendet [Göt01]. Aller Voraussicht nach wird sie auch in Zukunft in der GaN-Laserepitaxie die dominierende Rolle spielen. Interessanterweise werden momentan mit einer ganzen Reihe verschiedenartiger Anlagenkonzepte hervorragende Erfolge gefeiert. Hier sind die Niederdruck [Kun98], die Atmosphärendruck [Xi98] oder die Überdruckepitaxie [Nak98c] zu nennen, ebenso wie Anlagen mit horizontalem oder vertikalem Gasfluss oder einer Kombination von beidem [Nak91a, Den98]. Man darf gespannt sein, welche Ansätze sich durchsetzen.

Mit großer Wahrscheinlichkeit wird sich die in-situ Beobachtung des Wachstums über die Reflektometrie weiter verbreiten [Woo01]. Sie erlaubt es, Schwankungen in der Wachstumsrate oder der Morphologie sofort zu erkennen und entsprechend darauf zu reagieren. Bezüglich den möglichen Wachstumsraten hat die MOVPE gegenüber der MBE große Vorteile. Die Spitzenwerte liegen momentan bei etwa 4  $\mu\text{m/h}$  [Nak91a]

bzw.  $1 \mu\text{m/h}$  [Kam99]. Das Erzielen von hohen Wachstumsraten bei effizienter Ausnutzung der Quellmaterialien ist ein wichtiges Ziel der industriellen Forschung, so dass die MOVPE sicherlich auch in Zukunft die Methode der Wahl sein wird.

### **Rolle der MBE**

Neben der MOVPE stellt die MBE (Molecular Beam Epitaxie) die einzige Epitaxiemethode dar, die es erlaubt, Bauelementheterostrukturen auf GaN-Basis abzuscheiden. Gegenüber der MOVPE hat sie den Vorteil, dass die Epitaxie bei relativ niedrigen Wachstumstemperaturen ( $700^\circ\text{C}$ ) möglich ist. Dies sollte insbesondere für den Einbau leicht flüchtiger Elemente wie Mg oder In hilfreich sein. Das Problem der Stabilität der Stickstoffquellen wird umgangen durch die Verwendung eines Plasmas zur Erzeugung von atomarem Stickstoff (PMBE, Plasma-assisted MBE). Ebenso ist die Verwendung von  $\text{NH}_3$  möglich, der sich offenbar in ausreichendem Maße an der GaN-Oberfläche katalytisch zerlegt [Yos75] (RMBE, Reactive MBE). Trotz einiger möglichen Vorteile hat sie sich die MBE in der Epitaxie von optoelektronischen GaN-Bauelementen in keiner Weise etablieren können. Der Hauptgrund dafür ist, dass die Kristallqualität im Vergleich zur MOVPE nach wie vor deutlich schlechter ist. Auch in der Epitaxie von InGaN oder bei der Herstellung von gut p-leitendem GaN:Mg ist der MBE der Durchbruch bislang nicht gelungen.

Allerdings verzeichnet die MBE in letzter Zeit einige beachtliche Erfolge auf dem Gebiet der zweidimensionalen Elektronengase. Rekordbeweglichkeiten von  $>50000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei tiefer Temperatur wurden erreicht, indem HVPE- [Man00,Man01] bzw. MOVPE-Quasisubstrate [Smo99] überwachsen wurden. Offenbar spielt hier eine Rolle, dass während des Wachstums die Elemente ausschließlich in atomarer Form vorhanden sind, sodass der Einbau von Kohlenstoff oder Sauerstoff in die Schicht recht gering ist. Micovic et al. gelangen kürzlich die Herstellung von Hochleistungsfeldeffekttransistoren mit hervorragenden Daten [Mic01]. Beachtlich ist dieses Resultat vor allem deshalb, weil diese Gruppe keine Quasisubstrate verwendete, sondern die komplette Vertikalstruktur mittels MBE auf SiC epitaxiert. Eine weitere Nische, in der die MBE interessante Ergebnisse vorweist, ist die Abscheidung von selbstorganisierten InGaN-Quantenpunkten [Dam99].

### **GaN-Substrate**

Obwohl mittels Heteroepitaxie von GaN sehr gute Erfolge erzielt wurden, ist die Schwellstromdichte von Laserdioden wegen der hohen Versetzungsdichte dieser

Strukturen hoch [Koi01,Han00b] und die Lebensdauer dieser Bauteile damit stark limitiert. Deshalb konzentrieren sich momentan eine Reihe von Forschergruppen auf die Herstellung von GaN-Substraten. Zum einen ist dies durch die Zucht von GaN-Volumenkristallen [Les94] möglich oder aber durch die HVPE (Halide Vapour Phase Epitaxy) [Usu99]. Die HVPE ist besonders wegen den hohen erzielbaren Wachstumsraten (30-130  $\mu\text{m/h}$ ) interessant. In Kombination mit dem ELOG-Verfahren (Epitaxial Lateral Overgrowth) zeigen diese Kristalle sehr geringe Versetzungsdichten [Nak99a]. Es gibt auch interessante Ansätze, in der MOVPE hohe Wachstumsraten ( $> 10 \mu\text{m/h}$ ) [Kok01] zu etablieren.

Während hohe Versetzungsdichten für die Effizienz von sichtbaren Leuchtdioden offenbar keine große Rolle spielen, ist die Situation bei den kurzwelligen UV-LEDs eine andere. Hier hängt der Wirkungsgrad eng mit der Versetzungsdichte zusammen [Iwa01,Tad01]. Die Epitaxie von Lasern für den kommerziellen Einsatz ist derzeit nur auf (Quasi)-Substraten möglich. Das Potential für GaN-Substrate, insbesondere für die HVPE, ist folglich enorm.

### 3.2 Aufbau der MOVPE-Anlage

Die Methode der MOVPE eignet sich hervorragend für die kontrollierte Abscheidung von Halbleiterschichten höchster Qualität, wobei Schichtdicken bis in den Monolagenbereich kontrollierbar sind. Die Komposition von ternären oder quaternären Legierungen kann im Prinzip beliebig eingestellt werden. Die MOVPE leitet ihren Namen von den metallorganischen Verbindungen ab, die als Quellen für die Gruppe-II- bzw. Gruppe-III-Metalle fungieren. Die Metallorganika liegen in flüssiger oder fester Form vor. Trägergas (Wasserstoff oder Stickstoff) strömt durch einen mit diesen Substanzen gefüllten Behälter (Bubbler), belädt sich entsprechend dem Dampfdruck der Metallorganika und transportiert diese zum Reaktor. Der Massentransport kann so sehr fein geregelt werden. Gruppe-IV, -V- und VI-Elemente liegen meist als gasförmige Verbindungen vor (z.B.  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{SiH}_4$ ) und werden als solche verwendet. Das Kristallwachstum findet also aus der Gasphase heraus statt. Ausführlicher beschrieben wird die Methode in einer Vielzahl von Arbeiten, [Sch86,Str89].

Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten MOVPE-Anlage. Es handelt sich dabei um eine kommerzielle Anlage der Firma Aixtron (Typ AIX-200), die

ursprünglich für die Epitaxie konventioneller III/V-Halbleiter konzipiert wurde. Die Anlage ist für die Epitaxie bei reduziertem Druck (hier: 100 mbar) ausgelegt und besitzt einen horizontalen Quarzglasreaktor.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anlage für das Wachstum der Nitride modifiziert. Dazu wurde die ursprünglich vorhandene Infrarotheizung durch eine leistungsstarke Hochfrequenzheizung (10 kW) ersetzt, um die für die Nitride notwendigen Temperaturen erreichen zu können. Außerdem wurden Reaktor- und Suszeptorgeometrie etwa um einen Faktor 2 verkleinert. Dies geschah aus mehreren Gründen: Durch die kleinere thermische Masse der Suszeptors werden schnelle Aufheiz- bzw. Abkühlzeiten bei moderater Heizleistung erreicht. Außerdem reduziert sich der Verbrauch an Prozessgasen.

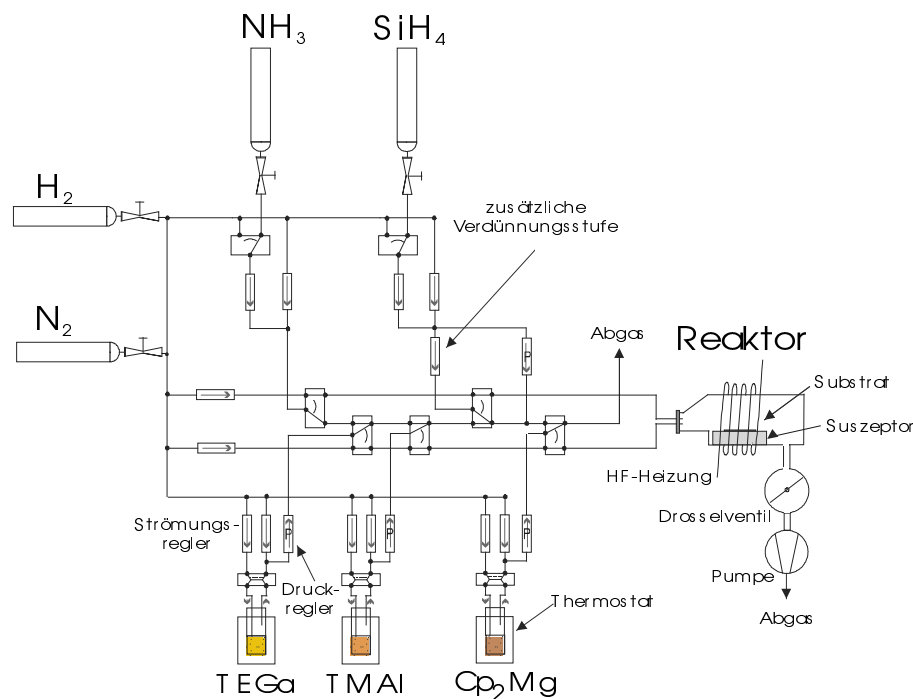


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der MOVPE-Anlage. Der Übersicht halber sind nicht alle Quellen eingezeichnet,  $\text{TMGa}$ ,  $\text{TMIIn}$  und  $\text{O}_2$  fehlen.

Während des Prozesses werden die Flüsse durch die Ausgangsmaterialien in der Regel konstant gehalten. Der Massenfluss der Metallorganika wird über die Parameter

Temperatur, Druck und Trägergasströmung eingestellt. Über 5/2-Wege-Ventile wird das jeweilige Material entweder in den Auspuff oder in den Reaktor geleitet. Dadurch besteht die Möglichkeit, eine konstant eingestellte Strömung sehr schnell zu- oder abzuschalten. Durch den Umschaltvorgang werden die Quellenströmungen nicht verändert. Dies ermöglicht die Herstellung von scharfen Grenzflächen.

Als Trägergase wurde mittels einer Palladium-Zelle (Hersteller: Johnson Matthey) gereinigter Wasserstoff und nachgereinigter Stickstoff (Purifier von Saes Getters) verwendet. Die Verwendung von Stickstoff als Trägergas ist für das Wachstum von InGaN unentbehrlich. Als Stickstoffquelle diente Ammoniak (NH<sub>3</sub>) der Reinheit 6.4 N (= 99.99994 %, Hersteller Solkatronic). Zur zusätzlichen Reinigung wurde ein NH<sub>3</sub>-Reiniger installiert (Saes Getters). Für die n-Dotierung wurde ein Gasgemisch von 50 ppm SiH<sub>4</sub> in N<sub>2</sub> verwendet, welches über eine Verdünnungsstufe eingeleitet wurde. Dies ermöglichte die Dotierung über mehrere Größenordnungen (Kapitel 5). Es standen folgende Metallorganika zur Verfügung: Trimethylgallium (TMGa), Triethylgallium (TEGa), Trimethylindium (TMIn), Trimethylaluminium (TMAI) und Biscyclopentadienylmagnesium (Cp<sub>2</sub>Mg). Für den p-Dotierstoff Cp<sub>2</sub>Mg war die Verwendung einer Verdünnungsstufe nicht sinnvoll, da die p-Dotierung in GaN nur in einem Bereich hoher Dotierkonzentrationen von etwa 10<sup>19</sup>-10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup> erreicht werden kann. Für die Dotierung der Nukleationsschicht mit Sauerstoff (Kapitel 4) wurde ein Gemisch von 50 ppm in N<sub>2</sub> verwendet.

Für das Wachstum von GaN-Volumenschichten und AlN-Nukleationsschichten haben sich im Laufe der Arbeit folgende Parameter etabliert (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Parameter zur Abscheidung von GaN-Epitaxieschichten mittels AlN-Nukleation auf Saphir-Substraten.

	Wachstums- temp. [°C]	Gruppe-III-Molfluss [μMol/min]	V/III-Verhältnis	Gesamtfluss [slm]
GaN	1000	18,94	5300	4
AlN	800	2,41	14000	3

Die Epitaxie von AlGaIn erfolgte unter den gleichen Bedingungen, es wurde lediglich die gewünschte Menge Ga durch Al ersetzt (Kapitel 4.2 und 7.1). Einige Experimente zum Wachstum von AlN-Volumenschichten zeigten, dass eine Erhöhung der Wachstumstemperatur auf 1100°C die Rissbildung unterdrückt. Für das Wachstum von



InGaN mit Indium-Gehalten um 10 % muss die Temperatur deutlich reduziert werden, (typisch 700-800°C). Eine ausführliche Darstellung der weiteren Epitaxieparameter für InGaN findet sich bei Off [Off01]. Die Wachstumsbedingungen für p- oder n-dotierte Schichten sind den entsprechenden Kapiteln zu entnehmen.

### 3.3 Charakterisierungsmethoden

Im folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden der Materialcharakterisierung beschrieben. Die Beurteilung der Halbleiteroberfläche mittels eines optischen Mikroskops, die Bestimmung der kristallographischen und optischen Qualität mittels Röntgendiffraktometrie bzw. Photolumineszenzmessung sowie die Ermittlung von Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit mittels Halleffekt sind allesamt relativ schnell durchzuführende, gleichzeitig aber sehr aussagekräftige Methoden. Für die Optimierung der Prozessführung innerhalb der Epitaxie ist dies sehr wichtig, denn erst wenn eine Probe die vollständige Charakterisierung mittels diesen Standardmethoden durchlaufen hat, kann letztlich über die Wachstumsparameter des nächsten Epitaxieversuchs entschieden werden. So ist also der Probendurchsatz eng mit der Schnelligkeit der Charakterisierung verbunden. Dieser Punkt hat für die Nitridepitaxie mehr Bedeutung als für die konventionellen III/V-Halbleiter. Zum einen hat der Prozess wegen der Notwendigkeit eine Nukleationschicht abzuscheiden wesentlich mehr Freiheitsgrade. Es ist also vergleichsweise viel Optimierungsarbeit notwendig, um für ein spezielles MOVPE-System einen Parametersatz zu finden, der GaN hoher Qualität liefert. Zum anderen sind die Wachstumsbedingungen für die Nitride bei weitem nicht in dem Maße erforscht, wie für die Arsenide und Phosphide, so dass relativ wenig allgemeines Wissen in die eigenen Experimente fließen kann.

Die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) (siehe Kapitel 3.3.5) wird wegen ihrer besonderen Bedeutung für die Halbleiterepitaxie im allgemeinen und für diese Arbeit im besonderen etwas ausführlicher behandelt. Sie wurde unter anderem zur Bestimmung der Dotierstoffkonzentration und des Dotierprofils in p-leitendem GaN eingesetzt. Die Untersuchungen zur Diffusion von Mg in GaN (Kapitel 6.8) basieren ebenso auf der SIMS. Außerdem wird in Beispielen gezeigt, wie die Tiefenauflösung bestimmt wurde und welche Verunreinigungskonzentrationen in den Schichten vorhanden sind. Weiterhin leistete diese Methode bei der Ermittlung von Schichtdicken in komplexen Heterostrukturen wie z.B. in Lasern (vgl. Kapitel 8.1) wertvolle Dienste.

Durch die Zusammenarbeit mit einer Reihe externer Partner wurden sehr detaillierte Untersuchungen insbesondere an dotierten oder undotierten (Al)GaN-Einzelschichten vorgenommen. Diese Methoden werden kurz in Kapitel 3.3.6 aufgeführt.

### 3.3.1 Mikroskopie

Die Beurteilung der Halbleiteroberfläche mit einem optischen Mikroskop ist das schnellste Verfahren der Materialcharakterisierung. Gleichwohl ist die Aussagekraft nicht zu unterschätzen. Das verwendete Gerät (Ergolux, Leica) besitzt eine 1000fache Vergrößerung und erlaubt es somit, Defekte der Ausdehnung  $0,5 \mu\text{m}$  noch zu erkennen. Ebenso kann es zu einer groben Abschätzung der Schichtdicke verwendet werden, indem die Probe an einer Spaltkante im Querschnitt betrachtet wird. Zur Beurteilung der Oberflächenmorphologie wurde die Methode des differentiellen Interferenz-Kontrastes nach Nomarski angewandt. Diese Methode beruht auf der Verwendung von polarisiertem Licht. Es sind dabei Rauigkeiten im Bereich von einigen Nanometern zu erkennen.

### 3.3.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie wurde in dieser Arbeit zur Beurteilung der Kristallqualität der epitaktischen Schichten, zur Bestimmung ihres Spannungszustandes sowie zur Ermittlung der Komposition von ternären Mischkristallen verwendet. Das verwendete Gerät der Firma Philips ist ein Vier-Kristall-Diffraktometer. Eine genaue Beschreibung desselben findet sich in der Dissertation von Zieger [Zie97].

Die Messung der Halbwertsbreite (engl. FWHM: Full Width of Half Maximum) der sogenannten Rocking-Kurve ist eine einfache und sehr schnelle Methode, die Kristallqualität einer Epitaxieschicht beurteilen zu können. Hierbei bringt man die Probe in eine Position bezüglich des Röntgenstrahls, so dass konstruktive Interferenz an einer bestimmten Netzebenenschar entsteht. Durch das Durchfahren des Probenwinkels  $\omega$  registriert man am Detektor eine Intensitätsverteilung  $I(\omega)$  (siehe Abbildung 4.4). Wichtig bei dieser Methode ist, dass die *gesamte* gebeugte Intensität am Detektor nachgewiesen wird. Häufig wird in der Diffraktometrie der besseren Auflösung wegen ein Detektorspalt verwendet. Dieser verfälscht die Rocking-Kurve und darf hier nicht verwendet werden. Während ein idealer Kristall zu einem sehr schmalen gebeugten

Reflex führen würde, weist ein realer Kristall Defekte auf. Diese drücken sich in einer Verbreiterung der Rocking-Kurve aus. Für GaN wird meist der intensivste, der zur Wachstumsrichtung symmetrische (002)-Reflex untersucht. Dessen Verbreiterung wird hauptsächlich von der Verkipfung einzelner Kristallite zueinander und der inhomogener Verspannung der Probe verursacht. Gegeneinander verdrehte Kristallite induzieren in der Wachstumsebene ein Spannungsfeld und verbreitern hingegen die sogenannten asymmetrischen Reflexe (z.B. (104)). Um Proben also sinnvoll miteinander vergleichen zu können, müssen also sowohl symmetrische wie auch asymmetrische Reflexe betrachtet werden. Eine quantitative Abschätzung des Zusammenhangs zwischen Defektdichte und Rocking-Kurve wird von Heying et al. gegeben [Hey96]. Die apparatbedingten Verbreiterungen z.B. aufgrund der endlichen Ausdehnung des Röntgenstrahls oder wegen der nicht ideal monochromatischen Röntgenstrahlung sind bei GaN im Vergleich zu der materialbedingten Verbreiterung klein und können vernachlässigt werden.

Mit der Verspannung einer Epitaxieschicht ist die Abweichung ihrer Gitterkonstanten von jenen des entsprechenden idealen Volumenkristalls gemeint. Da diese Abweichungen relativ klein sind ( $\sim 5 \cdot 10^{-13}$  m), greift man auf eine Relativmessung zurück. Man misst die Winkeldifferenz  $\Delta\omega$  zwischen einem symmetrischen Schichtreflex und einem möglichst nahen Substratreflex. Hierbei ist es notwendig, den Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit mitzuführen ( $\omega$ - $2\Theta$ -scan), um die Bedingung der konstruktiven Interferenz aufrecht zu erhalten. Um eine eventuelle Verkipfung von Substrat und Epitaxieschicht zueinander eliminieren zu können, macht man eine Serie von Messungen, wobei die Probe um ihre Oberflächennormale gedreht wird. Eingabeparameter bei diesem Verfahren sind die Gitterkonstanten der unverspannten Epitaxieschicht und die des Substrats. Diese müssen der Literatur entnommen werden (siehe Tabelle 2.1 und 4.1).

Die Ermittlung der Komposition von ternären Mischkristallen beruht im Prinzip auf der Vergardschen Regel, die besagt, dass sich die Gitterkonstante eines Mischkristalls linear mit seiner Komposition ändert. Jedoch ist meist nicht nur die Komposition der ternären Schicht unbekannt, sondern auch ihr Spannungszustand. Deshalb müssen im allgemeinen sowohl c- als auch a-Gitterkonstante bestimmt werden. In früheren Jahren wurde der In-Gehalt in InGaN-Schichten oft um fast einen Faktor zwei überschätzt, da angenommen wurde, das Material sei relaxiert. In dieser Arbeit wurde ein Verfahren angewendet, das in der Diplomarbeit von Kniest ausführlich beschrieben ist [Kni98]: Meist wird zu untersuchende ternäre Schicht auf einem binären Puffer abgeschieden

oder umgekehrt (siehe FET-Strukturen, Kapitel 7, oder Laserstrukturen, Kapitel 8). Die  $c$ -Gitterkonstante dieses binären Puffers wird mit dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt. Mithilfe der Poissonzahl lässt sich daraus die  $a$ -Gitterkonstante berechnen. Dann wird ein RSM (Reciprocal Space Mapping) durchgeführt, das die Abstände von Puffer und ternärer Schicht im reziproken Raum liefert. Mit den bekannten Gitterkonstanten des Puffers führt dies zu den Gitterkonstanten der ternären Schicht und damit zur ihrer Komposition und Verspannung. Bei der Epitaxie von AlGaIn/GaN-Heterostrukturen zeigte sich, dass die AlGaIn-Barriere immer vollständig verspannt vorliegt. In diesem Fall kann man das relativ aufwendige RSM übergehen und die  $c$ -Gitterkonstanten von Puffer und Barriere aus dem  $\omega$ - $2\Theta$ -scan bestimmen.

### 3.3.3 Photolumineszenz

Die optische Qualität eines Halbleiterkristalls kann mit Hilfe der Photolumineszenz beurteilt werden. Zum einen sollte in einem solchen Spektrum ausschließlich der mit der Bandkante korrelierte Übergang zu sehen sein, zum anderen sollte eben dieser Übergang eine möglichst kleine Halbwertsbreite haben. Schließlich ist die Intensität der Photolumineszenz ein Maß für das Verhältnis von strahlender zu nicht-strahlender Rekombination.

Die Charakterisierung von undotierten GaN-Einzelschichten mittels der Photolumineszenz wurde in dieser Arbeit als Hauptkriterium zur Optimierung von Epitaxieparametern verwendet. Es zeigte sich aber auch, dass die Photolumineszenz wertvolle Dienste leistet bei der Untersuchung von  $p$ - oder  $n$ -dotierten Schichten (siehe die entsprechenden Kapitel). Die Messapparatur besteht aus einem He-Cd-Laser mit einer Ausgangsleistung von etwa 10 mW bei einer Wellenlänge von 325 nm. Der Laserstrahl wird über ein System von Spiegeln und Linsen zur Probe geführt. Diese befindet sich in einem He-Badkryostat, der es erlaubt, Messungen im Temperaturbereich von 2 bis 300 K durchzuführen. Das Lumineszenzlicht der Probe wird von einem Gittermonochromator spektral zerlegt, von einem Photomultiplier detektiert und mittels Lock-In-Technik über einen Rechner ausgelesen. Eine detaillierte Beschreibung des Messaufbaus findet sich bei Steuber [Ste96].

### 3.3.4 Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften

Der elektrische Widerstand und der Hall-Effekt wurden in der van der Pauw-Geometrie [Pau58] mittels einer konventionellen DC-Methode gemessen. Auch für das Magnetfeld wurde ein zeitlich konstantes Feld verwendet ( $B = 0,4 \text{ T}$ ). Die Messungen konnten sowohl bei Raumtemperatur als auch bei  $77 \text{ K}$  durchgeführt werden. Um eine Charakterisierung von Epitaxieschichten im Sinne von Reinheit und Kristallqualität vorzunehmen ist das ausreichend. Als einfaches Qualitätskriterium gilt für undotierte Halbleiterschichten die Regel, dass die Ladungsträgerdichte möglichst gering und die Beweglichkeit möglichst hoch sein soll. Viele typische Verunreinigungen wie z.B. Sauerstoff sind flache Störstellen in GaN und führen somit zu einer gewissen Hintergrundladungsträgerdichte. Gleichzeitig reduziert sich die Beweglichkeit. Sollen aber detailliertere Informationen über die Epitaxieschicht wie z.B. die Aktivierungsenergie oder der Kompensationsgrad gewonnen werden, ist es notwendig, eine temperaturabhängige Messung des Halleffekts vorzunehmen. Für solche Messungen stellte die Universität Konstanz ihre Messapparatur freundlicherweise zur Verfügung ( $40 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ ). Außerdem wurden einige dieser Messungen von Meister (Universität Giessen) durchgeführt. Elektrische Messungen bei sehr großen B-Feldern ( $> 10 \text{ T}$ ) zur Untersuchung des Shubnikov-de Haas Effekts wurden von Schneider (Technische Universität Braunschweig) durchgeführt.

Die Proben wurden folgendermaßen präpariert: Aus der gesamten Epitaxieprobe wurde ein etwa  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  großes Stück durch Brechen der Probe gewonnen. In Fällen, in denen die Probengröße sehr genau definiert werden sollte, wurde die Hallprobe ausgesägt. Es ist aus Gründen der Messgenauigkeit wichtig, dass die Hallprobe möglichst homogen bezüglich der Schichtdicke ist. Sie sollte deshalb aus der Mitte der Epitaxieschicht stammen. Metallische Kontakte wurden nach van der Pauw in die Ecken des Probenquadrats plaziert. Für n-dotierte Proben wurden einlegierte In-Ronden verwendet. P-dotiertes GaN wurde durch thermisches Verdampfen mit der Abfolge  $50 \text{ nm Ni} / 300 \text{ nm Au}$  versehen. Es zeigte sich, dass bei Proben niedriger Beweglichkeit, also bei GaN:Mg ( $10 \text{ cm}^2/\text{Vs} = \mu_p \ll \mu_n = 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) sehr viel größere Sorgfalt in die Probenpräparation gelegt werden muss.

Als Messvorschrift für den spezifischen Widerstand gilt in der van der Pauw-Geometrie folgende Regel. Durch zwei nebeneinander liegende Kontakte wird ein Strom  $I$  eingepreßt. An den gegenüberliegenden Kontakten kann eine Spannung  $U_i$  abgelesen

werden. Diese Messung wird an den vier Seiten des Quadrats durchgeführt. Für den spezifischen Widerstand gilt dann:

$$\rho = f \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{d}{I} \cdot \frac{1}{4} \cdot \sum_{i=1}^4 U_i \quad (3.1)$$

$f$  ist ein Geometriefaktor, der für nicht-quadratische Proben zwischen 0 und 1 liegt. In unserem Falle ist  $f = 1$ .  $d$  ist Schichtdicke. Für die Messung des Hall-Effekts wird in dieser Konfiguration durch diagonal gegenüberliegende Kontakte ein Strom eingepreßt und an den anderen beiden der Spannungsabfall gemessen. Um die Messgenauigkeit zu vergrößern, geht man so vor, dass die Probe im Magnetfeld um  $180^\circ$  gedreht wird und die Spannungsdifferenz  $\Delta U_H$  bestimmt wird. Für die Hallkonstante  $R_H$  ergibt sich:

$$R_H = \frac{d}{B \cdot I} \cdot \frac{1}{2} \cdot \Delta U_H \quad (3.2)$$

Das Vorzeichen der Hallkonstante gibt an, welcher Ladungsträgertyp dominierend ist. Ist  $R_H < 0$ , handelt es sich um einen n-typ Halbleiter. Aus der Hallkonstante ergibt sich für die Elektronendichte, wenn man die Anwesenheit der Löcher vernachlässigt:

$$n = -\frac{1}{eR_H} \quad (3.3)$$

Für p-leitendes Material lautet der Ausdruck entsprechend. Die Vereinfachung, die Minoritätsladungsträger zu vernachlässigen darf in GaN immer gemacht werden, da Elektronen und Löcher in einem Halbleiter im thermischen Gleichgewicht über den Ausdruck

$$n \cdot p = n_i^2 = N_C \cdot N_V \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}} \quad (3.4)$$

miteinander verknüpft sind, der mit den Materialparametern von GaN sehr kleine Werte annimmt. Ist also die eine Sorte von Ladungsträgern messbar, ist die andere zu vernachlässigen. Außerdem steckt in Ausdruck (3.3) die Näherung, dass der Hallstrefaktor  $r_s$  sowohl für Elektronen als auch für Löcher als isotrop und temperaturunabhängig angenommen und

$$r_s \equiv 1 \quad (3.5)$$

gesetzt wird. Die Beweglichkeit wird mit Hilfe von

$$\mu_n = \frac{1}{e \cdot \rho \cdot n} \quad (3.6)$$

bestimmt. Wieder gilt die entsprechende Formel für Löcher.

### 3.3.5 Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)

Die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) erlaubt es, die chemische Zusammensetzung einer Verbindung tiefenaufgelöst zu bestimmen. Hierbei wird ein Primärionenstrahl, in unserem Falle bestehend aus Sauerstoff ( $\text{O}_2^+$ ), durch ein elektrisches Feld (typisch 6 keV) beschleunigt und auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Der Ionenstrahl schlägt dabei aus der Probenoberfläche Atome heraus, die zum Teil ebenfalls ionisiert sind. Diese werden in ein Massenspektrometer geleitet und dort detektiert. Durch das Abrastern der Schicht mit dem Ionenstrahl in einem bestimmten Bereich erreicht man, dass das Material dort vollständig abgetragen wird. Die Tiefe des so entstandenen Kraters kann vermessen werden und dient zur Kalibrierung der Messung bezüglich des Ortes. Nimmt man weiter an, dass der Materialabtrag zeitlich konstant ist, können die einzelnen Dicken einer komplizierten Schichtstruktur bestimmt werden. Die Kalibrierung der chemischen Konzentration hingegen muss über eine Vergleichsmessung an einer Probe bekannter Konzentration erfolgen. In der Regel wird eine bekannte Dosis des zu untersuchenden Elements in das Wirtsmaterial implantiert. Bei den im Hause durchgeführten Messungen wurde der absolute Mg-Gehalt in GaN standardmäßig an allen hergestellten Proben bestimmt. Die dafür benötigte Kalibrierprobe wurde von Würfl (Ferdinand-Braun-Institut, Berlin) freundlicherweise implantiert.

Die Tiefenauflösung der SIMS ist abhängig vom Ionenstrom (hier 25-500 nA) und vom Einfallswinkel des Strahls. Die Ätzrate ist bei niedrigen Ionenströmen klein und verlängert somit die Messzeit. Um die Grenzen der Auflösung zu bestimmen, wurde ein InGaN/GaN-Übergitter epitaxiert und mittels SIMS untersucht. Es besteht aus 20 dünnen (<2 nm) InGaN-Quantenfilmen niederen In-Gehalts (<3%) eingebettet in eine GaN-Matrix. Abbildung 3.2 zeigt die In-Konzentration über der Schichttiefe. Alle 20 In-Signale sind klar zu sehen. Als Maß für die Tiefenauflösung dieser Messung nehmen wir die Halbwertsbreite dieser Signale. Sie ist nahe der Oberfläche mit 2 nm exzellent, für die tieferen Schichten mit etwa 4 nm immer noch sehr gut. Die

Oberflächenmorphologie einer Epitaxieschicht kann einen negativen Einfluss auf die Auflösung der SIMS haben. Offensichtlich war dies hier nicht der Fall.

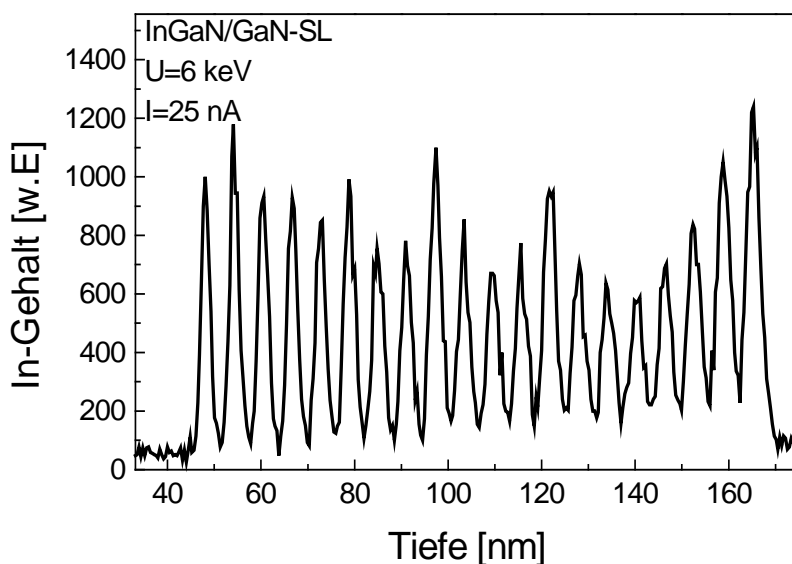


Abbildung 3.2: In-Gehalt eines 20-fach InGaN/GaN-Übergitters über der Schichttiefe. Es sind alle 20 In-Signale zu sehen. Die Halbwertsbreite beträgt für die Signale nahe der Oberfläche 2 nm, für die tiefsten 4 nm.

Die Ausbeute, also das Verhältnis von Signal des Massenspektrometers zu chemischer Konzentration im Halbleiter ist abhängig vom zu untersuchenden Element, vom verwendeten Ionenstrahl, aber auch vom Wirtsmaterial selbst (Matrixeffekt). Es ist klar, dass z.B. bei der Verwendung von Sauerstoffionen die Sauerstoffkonzentration im Halbleiter nicht bestimmt werden kann. Zur Kontrolle der Reinheit der Proben wurden quantitative Messungen der Sauerstoff-, der Kohlenstoff- sowie der Aluminiumkonzentration von Maier (Fraunhofer-Institut für angewandte Festkörperphysik, Freiburg) mittels einer Cäsiumquelle vorgenommen (Abbildung 3.3).

Die Sauerstoffkonzentration liegt im Bereich der Nachweisgrenze ( $<10^{17}/\text{cm}^3$ ). Dies ist bemerkenswert, denn in der Regel wird besonders bei Al-haltigen Schichten wegen dessen Reaktionsfreudigkeit mit Sauerstoff mit einer gewissen Konzentration gerechnet (vergleiche dazu die Messungen von Parish et al. [Par00]).



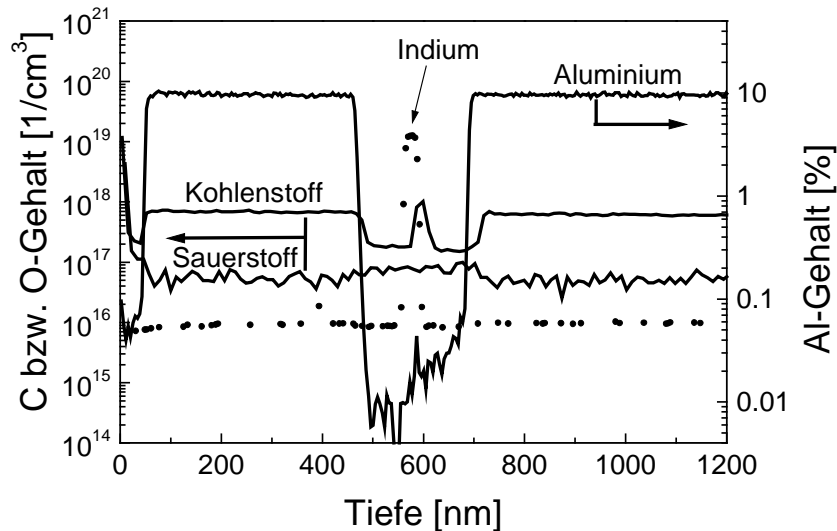


Abbildung 3.2: Quantitative Messung von Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentration. Die Probe war eine (nominell undotierte) AlGa<sub>0,1</sub>GaN/InGa<sub>0,1</sub>N-Laserstruktur. Durchführung der Messung: Maier (IAF Freiburg).

Wie in mittels MOVPE hergestellten Schichten nicht anders zu erwarten, ist ein bestimmter Kohlenstoffgehalt vorhanden, der aus den Methyl- bzw. Ethylgruppen der Metallorganika stammt. Hier sind zwei Dinge auffällig. In den Al<sub>0,1</sub>GaN-Schichten ist der Gehalt mit  $7 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$  deutlich höher als in den GaN Schichten ( $1,5 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ ). Die gleiche Beobachtung machten auch Parish et al., die Gründe dafür sind jedoch bisher unklar. Eine deutliche Erhöhung des C-Gehalts ist auch im Bereich des InGa<sub>0,1</sub>N-Quantenfilms zu finden. Eine Erklärung könnte sein, dass sich bei der tiefen Wachstumstemperatur des InGa<sub>0,1</sub>N (800°C) Methylgruppen auf der Oberfläche der Epitaxieschicht ablagern, die nicht in dem Maße wie bei der Wachstumstemperatur des GaN (1000°C) mit Wasserstoff zu Methan reagieren können.

Die Absolutbestimmung des Al-Gehalts diente zum Vergleich mit XRD-Messungen, die sonst zur Bestimmung der Komposition des AlGa<sub>0,1</sub>N eingesetzt wurden.

### **3.3.6 Ergänzende Untersuchungen**

Im Laufe dieser Arbeit wurden in einer Reihe von Kooperationen mit Forschern aus der Industrie und anderer Universitäten Ergebnisse gewonnen, die aus Sicht der Epitaxie sehr hilfreich waren. Explizit erwähnt sei die von Schubert und Kasic durchgeführte Infrarot-Ellipsometrie. Diese Messungen lieferten unter anderem Ladungsträgerdichte, die vertikale und horizontale Ladungsträgerbeweglichkeit und die Schichtdicken auch von Heterostrukturen. Diese Daten sind eine sehr sinnvolle Ergänzung zur Hallmessung und können in [Schu99a,Schu99b,Kas01a,Kas01b,Schu01] nachgelesen werden.

Von Witte et al. wurden Messungen der temperaturabhängigen Leitfähigkeit, thermisch stimulierter Ströme, der optischen Admittanzspektroskopie und der optischen Transientenspektroskopie durchgeführt, allesamt zur Charakterisierung tiefer Störstellen in nominell undotierten GaN und AlGa<sub>N</sub> sowie in n-dotiertem GaN [Wit01]. Diese Methoden lieferten neben den charakteristischen Aktivierungsenergien tiefer Zustände auch den spezifischen Widerstand. Insbesondere bei hochohmigen Proben war das eine wertvolle Information, die mit den im Hause zur Verfügung stehenden Apparaturen nicht zugänglich war.