Kapitel 4

Untersuchungen zur Epitaxie von GaN auf Al_2O_3- und SiC-Substraten

Eine der grundlegenden Schwierigkeiten der Epitaxie von GaN ist, dass Substrate für das gitterangepasste Wachstum bislang kommerziell nicht erhältlich sind. Obwohl es in der Forschung einige beachtliche Erfolge gibt, ist die maximale Größe von GaN-Volumenkristallen auf wenige Quadratzentimeter beschränkt [Grz98,Por99]. Weiterhin ist die Zucht von Volumenkristallen äußerst aufwendig, so dass man in der GaN-Epitaxie sicherlich auch in nächster Zeit auf Fremdsubstrate angewiesen sein wird.
Als Substrate für die heteroepitaktische Abscheidung von GaN werden mit Abstand am häufigsten Saphir (Al_2O_3) und Siliziumkarbit (SiC) verwendet. Insbesondere die industrielle Fertigung und Forschung greift auf diese Materialien zurück. Obwohl die Gitterfehlanpassung in beiden Fällen sehr groß ist (16,1 % für Saphir und 3,5 % für SiC), haben sich Prozesse etabliert, die die Herstellung von GaN-Schichten hoher Qualität erlauben. Substratmaterialien, die eine viel bessere Gitteranpassung an GaN erlauben wie z.B. Zinkoxid (ZnO, 2,1 %) oder Lithiumgallat ($LiGaO_2$, 0,1 %) haben sich wegen ihrer schlechten Verfügbarkeit oder mangelnder thermischer Stabilität nicht durchsetzen können.
Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl Saphir als auch SiC verwendet. Für beide Materialien ist eine direkte Abscheidung des GaN bei den für die Nitride vorteilhaften hohen Temperaturen von etwa 1000°C nicht möglich. Es ist erforderlich, eine

Nukleations- oder Pufferschicht[1] einzufügen. In folgender Tabelle sind die Vor- und Nachteile beider Materialien zusammengefasst:

Tabelle 4.1: Für die Epitaxie von Bauelementstrukturen wichtige Eigenschaften von Saphir [Edg99] und SiC [Har95]. Zum Vergleich: Der thermische Ausdehnungskoeffizient α_a von GaN beträgt $6{,}2 \cdot 10^{-6}$/K [Les93].

	SiC	Saphir
Verfügbarkeit/Preis	+/-	++
Qualität	+	++
Gitterfehlanpassung zu GaN	-3,5 %	+16,1 %
Elektrischer Widerstand [Ωcm]	0,1	10^{16}
Therm. Leitfähigkeit [W/mK]	490	46
Ausdehnung α_a [10^{-6}/K]	4,2	7,5
Wachstum von GaN	Puffer oder Nukleation, meist aus AlGaN mit x≥10 %	Nukleation aus AlN oder GaN

Wie man erkennt, weisen beide Materialien Vor- und Nachteile auf. Je nach Anwendung ist also abzuwägen, welches Substrat besser geeignet ist. Für die in dieser Arbeit vorgestellten verschiedenartigen Anwendungen war es wichtig, unterschiedliche Prozesse zu etablieren, die sowohl bei der Verwendung von Saphir als auch von SiC Schichten hoher Qualität liefern. Im Folgenden wird diskutiert, für welche Anwendung welches Substrat zu bevorzugen ist.

Für die Epitaxie von Laser- oder Leuchtdioden scheint langfristig SiC das geeignetere Substrat zu sein, da aufgrund seiner Dotierbarkeit eine rückseitige Kontaktierung der Bauelemente möglich ist und im Gegensatz zum Saphir ein aufwendiger Trockenätzschritt entfällt. Außerdem ist das Spalten im Falle des SiC wesentlich einfacher. Mit zunehmender Nachfrage sollte sich auch der Preis und die Materialqualität positiv entwickeln. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse an Laserdioden (Kapitel 8) wurden daher allesamt auf SiC-Substrat erzielt.

[1] In dieser Arbeit werden die Begriffe Nukleationsschicht und Pufferschicht streng unterschieden. Bei der Nukleationsschicht handelt es sich um eine dünne, bei tiefer Temperatur abgeschiedene Schicht niederer kristallographischer Qualität. Eine Pufferschicht bezeichnet eine epitaktische Schicht, abgeschieden meist bei gleicher Temperatur wie die nachfolgende Nutzschicht.

Für die Epitaxie von elektronischen Bauelementen stellt sich die Situation etwas anders dar. Hier ist die gute Wärmeleitfähigkeit des SiC zwar wünschenswert, andererseits aber auch der hohe Widerstand des Saphirs. Semiisolierendes SiC ist zwar kommerziell erhältlich, jedoch nur in vergleichsweise schlechter Kristallqualität. Für Anwendungen in der Elektronik scheint also momentan Saphir die bessere Wahl zu sein. Alle Heterostrukturen für FET-Anwendungen (Kapitel 7) wurden folglich auf Saphir epitaxiert.

Für die Untersuchung elektrischer Eigenschaften von n- bzw. p-dotierten Einzelschichten, die in dieser Arbeit einen großen Raum einnehmen (Kapitel 5 und 6), ist ebenfalls ein isolierendes Substrat, also Saphir, von Vorteil, weil damit sichergestellt ist, dass in einer Messung ausschließlich die Eigenschaften der Epitaxieschicht erfasst werden.

Schließlich stellt sich im praktischen Betrieb einer Epitaxieanlage sehr häufig die Frage nach einer möglichst einfachen, preiswerten und reproduzierbar darstellbaren Teststruktur, die es erlaubt, den Zustand des Systems immer wieder zu überprüfen. Es zeigte sich, dass eine undotierte GaN-Schicht (typisch d = 1-2 µm), abgeschieden auf einer Nukleationsschicht und Saphir-Substrat diese Anforderungen gut erfüllt.

Damit eine solche Teststruktur aber tatsächlich ein wirkungsvolles Werkzeug zur Beurteilung des Anlagenzustandes sein kann, ist es notwendig, einen Prozess zu etablieren, der äußerst reproduzierbar GaN-Schichten hoher Qualität liefert. Es ist gemeinhin bekannt, dass die Nukleationsschicht aufgrund ihrer geringen Dicke diesbezüglich der kritischste Prozessschritt ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neuartige mit Sauerstoff dotierte AlN-Nukleationsschicht entwickelt und zum Patent angemeldet, die, wie in dem ersten Abschnitt dieses Kapitels gezeigt wird, GaN-Schichten exzellenter Qualität liefert. Kapitel 4.2 beschäftigt sich mit der auf SiC abgeschiedenen AlGaN-Pufferschicht, die sich sehr sinnvoll in Laserstrukturen einsetzen lässt.

Für die Optimierung von Nukleations- bzw. Pufferschichten für Teststrukturen wurden drei einfache und schnell durchzuführende Charakterisierungsmethoden verwandt. Die Oberflächenmorphologie der GaN-Nutzschicht wurde mit einem optischen Nomarski-Interferenzmikroskop untersucht. Die kristallographische Güte wurde anhand der Halbwertsbreite der Rockingkurve abgeschätzt, die optische Qualität mittels Photolumineszenzmessungen beurteilt.

4.1 AlN-Nukleationsschicht auf Saphir-Substrat

Durch die Einführung einer Nukleationsschicht aus AlN von Amano und Akasaki [Ama86] bzw. aus GaN von Nakamura et al. [Nak91] war es erstmals möglich, GaN-Filme hoher Qualität abzuscheiden. Diese beiden Entwicklungen, anfangs noch wenig beachtet, können durchaus als Wiedergeburt der weltweiten GaN-Forschung betrachtet werden. Das Konzept der Nukleationsschicht ist jedoch nicht neu, sondern wurde schon erfolgreich bei der Epitaxie von GaAs auf Si angewendet [Die93,Zie97].
Kurz gefasst ist das Prinzip der Nukleationsschicht wie folgt: Es wird bei relativ niedriger Temperatur (400-900°C) eine dünne Schicht (10-100 nm) aus GaN oder AlN auf dem Saphir-Substrat abgeschieden. Dadurch bildet sich eine Schicht schlechter kristallographischer Qualität, die je nach Prozessführung aus amorphem Material und aus kleinen länglichen Kristalliten besteht. Durch einen anschließenden Ausheilschritt wird die Morphologie dieser Schicht mehr oder weniger beeinflusst. Für die nachfolgend abgeschiedene GaN-Schicht liefert die Nukleationsschicht eine Vielzahl von Kristallisationskeimen. An diesen Keimen entstehen Inseln aus GaN, die bei einer gewissen Größe in Kontakt kommen und zusammenwachsen. Ist die Dichte der Keime optimal gewählt, entsteht eine epitaktische Schicht. Dieser Prozess resultiert aber in einer großen Zahl von Versetzungen innerhalb des GaN (10^8-10^{10}/cm^2), welche die Eigenschaften der Schicht negativ beeinflussen können (siehe z.B. Kapitel 5). Dennoch ist es möglich, Strukturen für sehr effiziente Leuchtdioden zu epitaxieren [Les95].
Wirft man einen Blick auf die Literatur, so stellt man fest, dass es verschiedenen Forschergruppen unter teilweise sehr unterschiedlichen Bedingungen gelingt, GaN in guter Qualität herzustellen. Aus der großen Zahl der möglichen Variationsparameter innerhalb dieser Nukleationsschicht hat sich bislang offenbar noch kein Verfahren endgültig etablieren können. Es scheint vielmehr, als müssten in Abhängigkeit von der Geometrie und dem Prinzip des jeweiligen Epitaxiereaktors die optimalen Bedingungen aufgefunden werden.
Ein weiterer wichtiger Aspekt der Nukleationsschicht ist nicht nur die absolute Qualität des GaN, sondern auch die Empfindlichkeit des Prozesses auf kleine Störungen. Im Laufe dieser Arbeit wurden die besten Ergebnisse mit einer 10-30 nm dicken AlN-Nuklationsschicht, abgeschieden bei 800°C, erzielt. Jedoch mussten immer wieder Schwankungen in der GaN-Materialqualität in Kauf genommen werden. Der folgende Abschnitt beschreibt, wie es durch die kontrollierte Zugabe von Spuren von Sauerstoff

während des Wachstums von AlN gelang, die Qualität des GaN reproduzierbar auf hohem Niveau zu halten.

4.1.1 Prozessführung

Abbildung 4.1 zeigt die Suszeptortemperatur über der Zeit. Die typische Prozessführung bei der Epitaxie von GaN auf Saphir-Substrat mittels AlN-Nukleationsschicht lässt sich in vier Phasen einteilen. In der ersten Phase wird das Substrat für 10 min unter NH_3- und H_2-Strom einer Temperatur von 1000°C ausgesetzt. Dies dient einerseits zur Reinigung desselben (thermal cleaning [Bec97]), andererseits findet eine Nitridierung statt, d.h. in den obersten Al_2O_3-Monolagen wird der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt [Gra96]. Danach wird bei einer Temperatur von 800°C innerhalb 2,5 min die AlN-Nukleationsschicht abgeschieden. Diese wird einem nachfolgenden zehnminütigem Ausheilschritt unterzogen. Danach findet die Abscheidung der eigentlichen GaN-Nutzschicht statt.

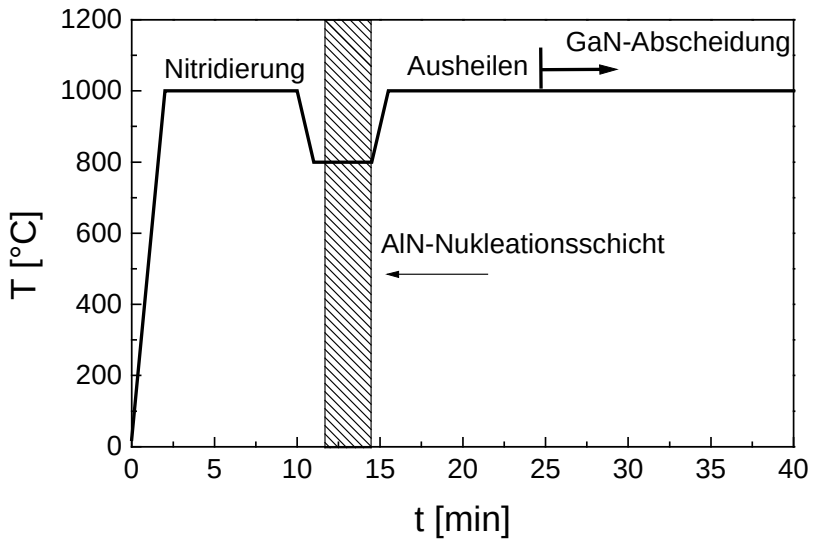

Abbildung 4.1: Temperatur des Suszeptors über der Zeit eines typischen Prozesses zur Abscheidung von GaN auf Saphir. Die vier Hauptphasen des Prozesses sind: Nitridierung des Saphirs unter NH_3-Fluss, Abscheidung der AlN-Nukleationsschicht bei tieferer Temperatur, Ausheilen der Nukleationsschicht und Abscheidung der GaN-Nutzschicht.

Im Laufe einer Vielzahl von Versuchen innerhalb dieser Arbeit wurde beobachtet, dass die Bedeckung des Substrates mit AlN von der Reinheit der Prozessgase abhängig ist. Frühere Epitaxieexperimente mit NH_3 der Reinheit 5 N (= 99,999 %) führten zwar durchaus zu guter Schichtqualität, jedoch kam es immer wieder zu Problemen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit. Wurde der Ammoniak einer nachfolgenden Reinigung unterzogen, hatte dies einen negativen Einfluss auf die Bedeckung des Substrates. Wurde gar Ammoniak der höchsten kommerziell erhältlichen Reinheitsstufe (6.4 N) verwendet, war es unter den bislang etablierten Prozessbedingungen nicht möglich, eine einkristalline Schicht zu epitaxieren. Diese Beobachtungen legten es nahe, den Einfluss von Verunreinigungen, also im wesentlichen Sauerstoff, systematisch zu untersuchen.

4.1.2 Morphologie

Abbildung 4.2 zeigt den starken Einfluss der Dicke der Nukleationsschicht. Ist die Nukleationsschicht zu dünn oder gar nicht vorhanden, führt dies zur Ausbildung von hexagonalen etwa 50 µm großen einzelnen Kristalliten. Ein Dicke von 25 nm führt zu den besten Ergebnissen, während eine Dicke von 50 nm und mehr in einer polykristallinen Schicht resultiert.

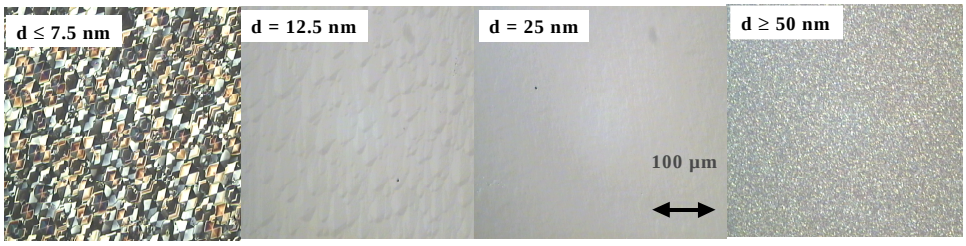

Abbildung 4.2: Optische Mikroskopaufnahme der Morphologie von GaN-Oberflächen mit unterschiedlicher Dicke der AlN-Nukleationsschicht.

Diese Aufnahmen zeigen, wie wichtig eine genaue und reproduzierbare Abscheidung der Nukleationsschicht ist. Offenbar bewegt sich das Prozessfenster, das glatte GaN-Schichten liefert, zwischen 10 und 30 nm. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird der Einfluss der AlN-Dicke in diesem Bereich intensiv untersucht.

Abbildung 4.3 zeigt den Einfluss des O_2-Gehalts auf die Morphologie des GaN. Diese Experimente wurden unter Verwendung höchstreinen Ammoniaks durchgeführt mit Zugabe eines stark verdünnten O_2/N_2-Gemisches. Man erkennt den starken Einfluss der

Sauerstoff-Konzentration während der Epitaxie der Nukleationsschicht. Eine zu kleine Konzentration führt offenbar dazu, dass das Substrat nicht bedeckt wird, eine zu große zu einer Reihe von punktförmigen Defekten.

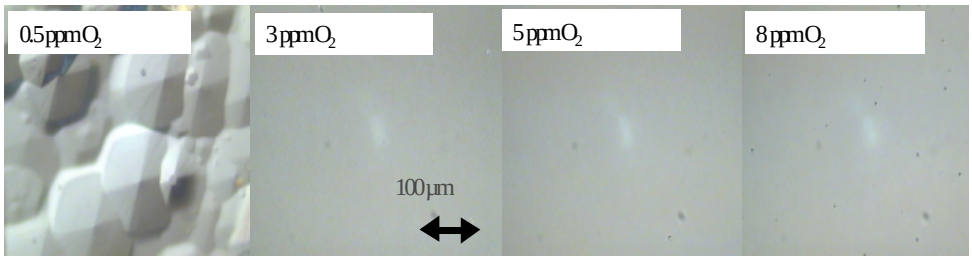

Abbildung 4.3: Morphologie der GaN-Oberfläche aufgenommen mit einem optischen Mikroskop. Es wurde der Sauerstoff-Gehalt der Gasphase während des AlN-Wachstums variiert.

Dieses Experiment zeigt gleichzeitig auch die Notwendigkeit der Kontrolle des O_2-Gehalts. Bei den im Anfangsstadium der Arbeit verwendeten Reinheitsgraden von 5 N (entspricht einem O_2-Gehalt von 10 ppm und weniger) ist sicherlich mit Schwankungen des Sauerstoffgehalts im Bereich des nominellen Wertes zu rechnen. Abbildung 4.3 zeigt aber, dass dies die Schichtqualität durchaus beeinflusst. Nachfolgend dargestellte Experimente beschäftigen sich daher neben der AlN-Dicke mit der O_2-Konzentration während ihrer Abscheidung.

4.1.3 Kristallographische Eigenschaften

In Abbildung 4.4 sind typische Rockingkurven von symmetrischen (002) und asymmetrischen (114 bzw. 104) Röntgenreflexen zu erkennen. Die unter Verwendung einer O_2-dotierten Nukleationsschicht standardmäßig erzielten Werte von etwa 50 arcsec bzw. 100 arsec zählen international zu den besten.

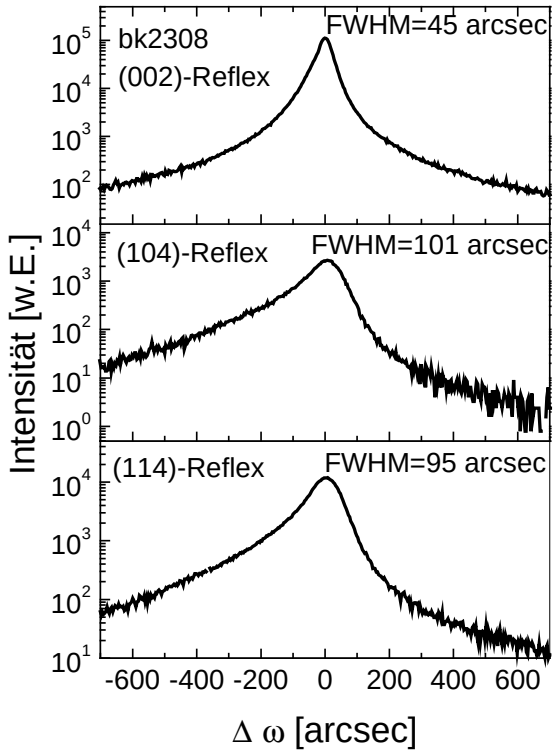

Abbildung 4.4: Rocking-Kurven des symmetrischen (002)- und der asymmetrischen (104)- bzw. (114)-Reflexe. Gemessen an einer GaN-Probe mit O_2-dotierter Nukleationsschicht.

Abbildung 4.5 zeigt die Halbwertsbreite des symmetrischen (002)-Reflexes als Funktion des O_2-Gehaltes während der Nukleationsschicht. Sehr gute Werte von 100 arcsec und weniger werden bei O_2-Konzentrationen zwischen 1,5 und 5,0 ppm erreicht. Dies bestätigt Abbildung 4.3: Eine spiegelnd glatte Oberfläche schlägt sich offensichtlich auch in schmalen Rocking-Kurven nieder. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass der Sauerstoff nur dann einen Einfluss auf die Nukleationsschicht hat, wenn er während deren Abscheidung präsent ist. Dies ergab sich durch eine Reihe von Experimenten, bei denen der Sauerstoff auch während der Nitridierung oder während des Ausheilens der Nukleationsschicht präsent war. Die Eigenschaften dieser Proben war nicht merklich verschieden. Aus diesem Grunde wurde die O_2-Strömung gleichzeitig mit der TMAl-Strömung zu- bzw. abgeschaltet. Zwischen Abschalten des Sauerstoffs und dem Beginn des GaN-Wachstums liegt eine Zeitspanne von 10 min, die ausreichen sollte, um eventuelle O_2-Reste aus dem Reaktor zu entfernen. Da Sauerstoff als flacher Donator in GaN wirkt, würde sich eine zu hohe O_2-Konzentration als Hintergrundleitfähigkeit bemerkbar machen. Tatsächlich wiesen die Schichten aber semiisolierende Eigenschaften (siehe Kapitel 5) auf. Die Frage, ob man die

Sauerstoff-Dotierung eventuell nur während der Nitridierung benötigt, wurde ebenfalls untersucht und konnte eindeutig verneint werden.

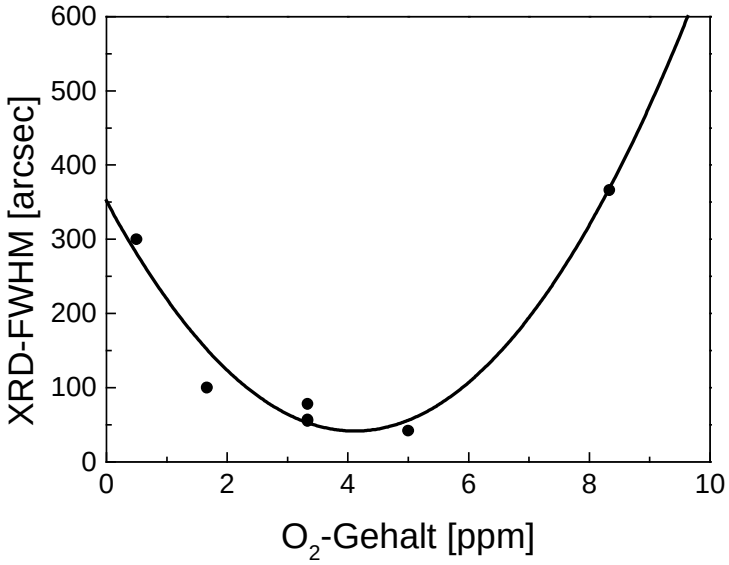

Abbildung 4.5: Halbwertsbreite der GaN-Rockingkurve über dem O_2-Gehalt während der AlN-Nukleation. Die durchgezogene Linie dient zur Orientierung. Die Proben mit der besten Oberflächenmorphologie (vgl. Abbildung 4.3) wiesen auch die schmalsten Halbwertsbreiten auf.

In Abbildung 4.6 ist die Halbwertsbreite für eine mit dem optimalen Sauerstoffgehalt dotierten Serie aufgetragen über der Dicke der Nukleationsschicht. Zwischen 12,5 und 25 nm wurden Werte um 50 arcsec erreicht. Dies bestätigt den schon in Abbildung 4.2 gezeigten starken Einfluss der Dicke der Nukleationsschicht. Mit Hilfe des Sauerstoffs ist es offenbar möglich, diesen gut zu kontrollieren.

Welche Funktion der Sauerstoff innerhalb des Nukleationsprozesses tatsächlich einnimmt, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Denkbar wäre beispielsweise, dass sich eine der vielen möglichen Aluminium-oxynitrid Verbindungen [ICD01] bildet und als Nukleationsschicht wirkt, denn unter den typischen Wachstumsbedingungen ist der Al und der O_2-Molfluss von der selben Größenordnung (3 µmol/min bzw. 0,5 µmol/min). Die Literatur liefert bislang keine Vergleichsmöglichkeiten.

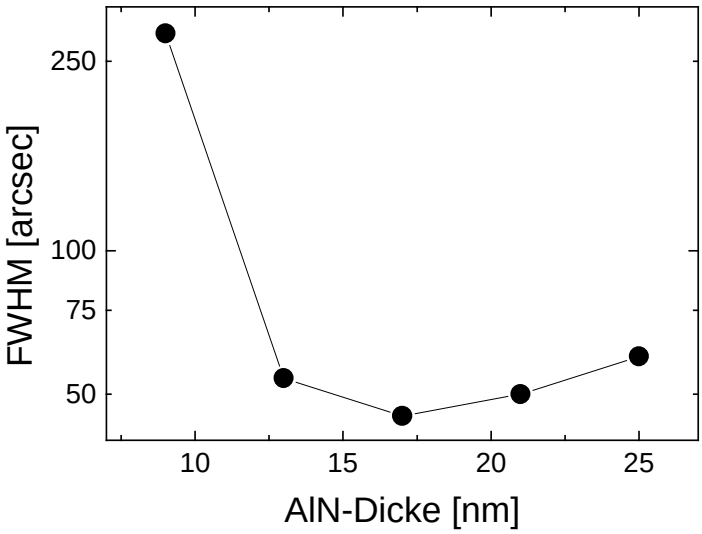

Abbildung 4.6: Halbwertsbreite der Rockingkurve des GaN einer Serie mit unterschiedlichen Dicken der AlN-Nukleationsschicht.

4.1.4 Optische Eigenschaften

Ein sehr objektives Maß, um die Qualität eines Kristalls beurteilen zu können, ist sicherlich die Halbwertsbreite der Photolumineszenz, gemessen bei tiefer Temperatur. Wie Viswanath für GaN dargestellt, nimmt diese mit ansteigender Temperatur, durch die Wechselwirkung der Exzitonen mit akustischen und longitudinal-optischen Phononen zu [Vis98]. Ein weiterer temperaturabhängiger Verbreiterungsmechanismus, der allerdings in unseren Proben keine wesentliche Rolle spielt, ist die Anwesenheit freier Ladungsträger (siehe Kapitel 5.4). Die Halbwertsbreite bei tiefer Temperatur kommt jedoch ausschließlich durch Defekte im Kristallgitter zustande. Fast alle in dieser Arbeit diskutierten Photolumineszenzspektren sind daher bei 4.2 K aufgenommen.

Zum einen diente die Photolumineszenz in diesem Kapitel als Qualitätsmaß zur Auffindung der optimalen Epitaxieparameter der Nukleationsschicht. Zum anderen werden die Spektren wegen den oben schon erwähnten schmalen Halbwertsbreiten der Übergänge auch im Detail diskutiert. Wir werden dabei sehen, dass GaN eine ganze Reihe von Eigenschaften aufweist, die sich von den konventionellen III/V-Halbleitern

wie GaAs oder InP unterscheiden. Besonders erwähnenswert sind beispielsweise die großen Phononenenergien oder das dreifach aufgespaltete Valenzband. Schließlich wird in diesem Abschnitt der Verlauf der Photolumineszenz als Funktion der Temperatur diskutiert. Dieser diente zur Unterscheidung zwischen freien und gebundenen Exzitonen.

Gesamtspektrum

Abbildung 4.7 zeigt zwei Photolumineszenz-Spektren einer 1,5 µm dicken GaN-Probe, aufgenommen bei 4,2 K und 300 K. Beide Spektren weisen nur einen Übergang in der Nähe der Bandkante auf. Dieser liegt bei 3,425 eV bei Raumtemperatur bzw. bei 3,485 eV bei 4.2 K. Für die Halbwertsbreite bei Raumtemperatur (etwa 30 meV) sind die bereits besprochenen Verbreiterungsmechanismen zuständig. Dennoch gehören Werte um 30 meV weltweit zu den kleinsten beobachteten. Für Proben, die mittels einer O_2-dotierten Nukleationsschicht auf Saphir epitaxiert wurden, ist diese Halbwertsbreite typisch.

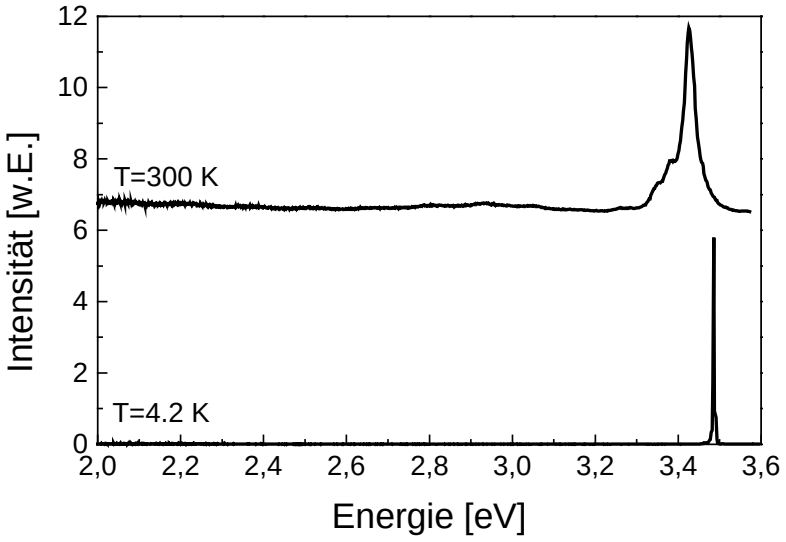

Abbildung 4.7: Photolumineszenzspektrum einer GaN-Schicht mit O_2-dotierter AlN-Nukleationsschicht aufgenommen bei Raumtemperatur und 4,2 K. Die „gelbe“ Lumineszenz ist nicht zu erkennen.

Die Emissionsenergien sind deutlich höher als die entsprechenden für unverspanntes GaN, das bei tiefer Temperatur einen Wert von 3,471 eV aufweist [Kor99a]. Das liegt an der Verspannung der Epitaxieschicht, hervorgerufen durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Nutzschicht. Für das System GaN/Saphir führt das zu einer kompressiven Verspannung (siehe Tabelle 4.1) in der Größenordnung $\varepsilon = 0{,}1$ %. Ein weiteres Indiz für die hohe Qualität der Proben ist, dass die in GaN oft beobachtete und gefürchtete gelbe Lumineszenzbande nicht zu erkennen ist.

Wie schon erwähnt, dienen Halbwertsbreite und Intensität des bandkantennahen Übergangs als Maß, um die optische Qualität der Proben miteinander vergleichen zu können. Innerhalb des Bereichs 10-25 nm wurde die Dicke der AlN-Nukleationsschicht variiert und die Photolumineszenz des GaN ausgewertet (siehe Abbildung 4.8). Beste Ergebnisse wurden bei einer Dicke von 15±2 nm erzielt.

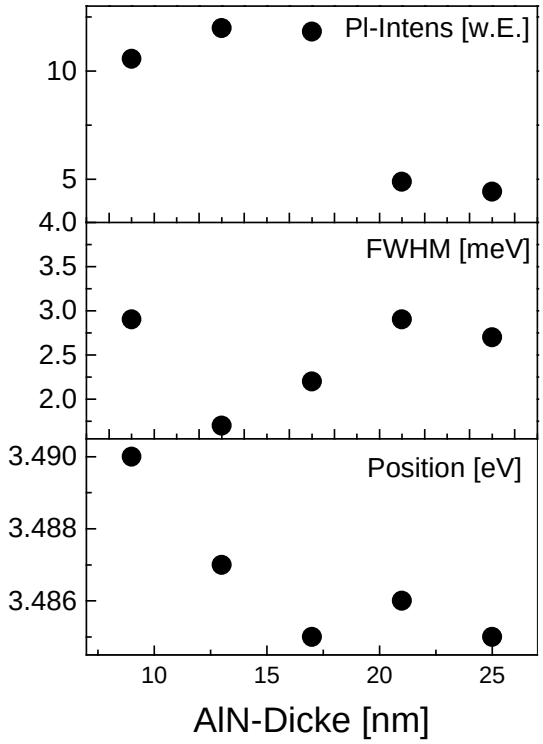

Abbildung 4.8: Intensität, Halbwertsbreite und Lage der Photolumineszenz bei 4,2 K aufgetragen über der Dicke der O_2-dotierten Nukleationsschicht.

Aus der Lage der Photolumineszenz erkennt man, dass mit zunehmender Dicke der Nukleationsschicht die Verspannung des GaN tendenziell abnimmt. Jedoch sind die

Änderungen relativ klein, im Bereich $\varepsilon = 0{,}12\text{-}0{,}16\,\%$[2]. Eine Erklärung dieses Phänomens steht noch aus.

Bandkantennahe Photolumineszenz

Abbildung 4.9 zeigt die Photolumineszenz in der Nähe der Bandkante. Die Zuordnung der Übergänge basiert auf den Arbeiten von Thonke et al. [Kor99a,Kor99b]. Diese Gruppe untersuchte eine MOVPE-Schicht, die auf einen durch chemisch unterstütztes Ionenstrahlätzen (CAIBE) vorbehandelten GaN-Volumenkristall abgeschieden wurde [Sch99]. Durch die Kombination von Photolumineszenz- und Reflexionsmessung gelang der Gruppe eine zweifelsfreie Zuordnung der Übergänge. Da die Probe praktisch unverspannt und undotiert ist und außerdem die schmalsten bisher bekannten Halbwertsbreiten aufweist (etwa 100 µeV), dürfen diese Daten im Moment als die intrinsischen von GaN verstanden werden.

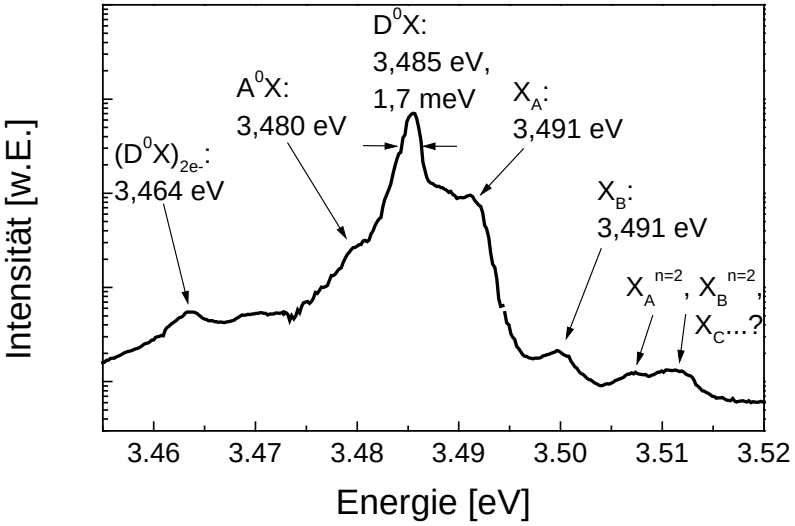

Abbildung 4.9: Hochaufgelöstes Photolumineszenzspektrum bei 4,2 K in der Nähe der Bandkante des GaN.

Üblicherweise wird der Übergang bei 3,485 eV einem an einen neutralen Donator gebundenen Exziton (D^0X) zugeordnet. Darüber herrscht in der Literatur kaum Zweifel. Dass es sich um einen gebundenen Zustand handelt, bestätigen auch unsere

[2] Es wurde ein Deformationspotential von C=12 eV verwendet [Ama88].

temperaturabhängige Messungen (Abbildung 4.11). Bei den Übergängen bei 3,491 eV und 3,499 eV handelt es sich zweifellos um das A- bzw. B-Exziton (X_A bzw. X_B). Bei einer Energie von etwa 3,51 eV ist eine Gruppe von Übergängen zu erkennen, für die eine Zuordnung eindeutig nicht möglich ist. Hier könnte es sich sowohl um angeregte Zustände freier oder gebundener Zustände handeln wie auch um das C-Exziton.
Auf der niederenergetischen Seite des dominierenden Übergangs deutet sich eine „Schulter“ bei etwa 3,480 eV an, die häufig dem an einen neutralen Akzeptor gebundenen Exziton (A^0X) zugeordnet wird. Manche Forschergruppen identifizieren diesen Übergang auch mit dem an einen ionisierten Donator gebundenen Exziton (D^+X) [Vis98]. Dieser Übergang war für alle Proben, wenn sie nur genügend schmale Halbwertsbreiten aufwiesen, mehr oder weniger klar sichtbar. Über die Natur dieses Akzeptors gibt es bislang keine Erkenntnisse. Ein Zusammenhang mit einer unerwünschten Mg-Hintergrunddotierung, der aufgrund des starken Memory-Effekts denkbar wäre [Ohb94], konnte nicht beobachtet werden.
21 meV vom donatorgebundenen Übergang entfernt befindet sich ein sogenannter Zwei-Elektronen-Satellit. Dabei handelt es sich um einen Übergang, bei dem das an den neutralen Donator gebundene Exziton zerfällt und diesen in einem angeregten 2s-artigen Zustand hinterlässt. Legt man die Näherung des Wasserstoffmodells zugrunde, kann aus der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand die Aktivierungsenergie zu $21\,\text{meV}\cdot(4/3) = 28\,\text{meV}$ bestimmt werden. Ein Wert, der üblicherweise dem Si-Atom zugeschrieben wird. Wir werden in Kapitel 5.3 sehen, dass dieser Wert sehr gut mit den aus temperaturabhängigen Hallmessungen gewonnenen Daten korreliert.
Insgesamt ist zu sagen, dass die Photolumineszenz in der Nähe der Bandkante im wesentlichen von drei Übergängen (A^0X, D^0X, X_A) bestimmt wird, wobei der Beitrag des donatorgebundenen Exzitons der größte ist. Thonke und Mitarbeiter beobachten die gleichen Intensitätsverhältnisse. Wie im Folgenden gezeigt, replizieren sich genau diese drei Übergänge unter Aussendung eines oder mehrerer LO-Phononen. Die Halbwertsbreiten der Übergänge gehören mit ≤ 2 meV weltweit zu den schmälsten für heteroepitaktisch abgeschiedenes GaN.

Phononen

Die Abbildung 4.10 zeigt einen größeren Ausschnitt des Spektrums von 4.7. Die eben diskutierte komplexe Struktur in der Nähe der Bandkante ist nochmals zu erkennen. Diese Übergänge wiederholen sich mehrmals und zwar immer im Abstand von 92 meV.

Hierbei zerfällt das Exziton unter Aussendung eines oder mehrerer longitudinal-optischer Phononen [Rey98]. Die ersten beiden Phononenrepliken spalten dreifach auf. Damit liegt die Vermutung nahe, dass gerade die drei intensitätsstärksten Übergänge der Bandkante, A^0X, D^0X, und X_A, wiederholt werden. Die Phononenenergien in GaN sind wegen der höheren Bindungskräfte größer als beispielsweise in GaAs (35 meV).
Die phononenfreien Übergänge sind um drei bis vier Größenordnungen intensiver als die phononenunterstützten Übergänge. Hingegen beträgt der Unterschied nur einen Faktor zwei in Spektren von Mg-dotierem GaN, die von Donator-Akzeptor-Übergängen (Abbildung 6.5) dominiert werden. In InGaN liegen die Verhältnisse ähnlich, auch hier sind die phononenunterstützen Übergänge relativ intensiv [Yan00]. Die relative Stärke der Phononenrepliken hängt eng mit dem Grad der Lokalisierung der Exzitonen zusammen [Str01b]. Insbesondere in InGaN ist das wegen der dort beobachteten Kompositionsfluktuationen [Pon01] einzusehen. Dass für GaN:Mg jedoch auch derart intensive Phononenrepliken beobachtet werden, ist überraschend und lässt auf eine starke Bindung der Exzitonen vermutlich am Mg-Akzeptor schließen.

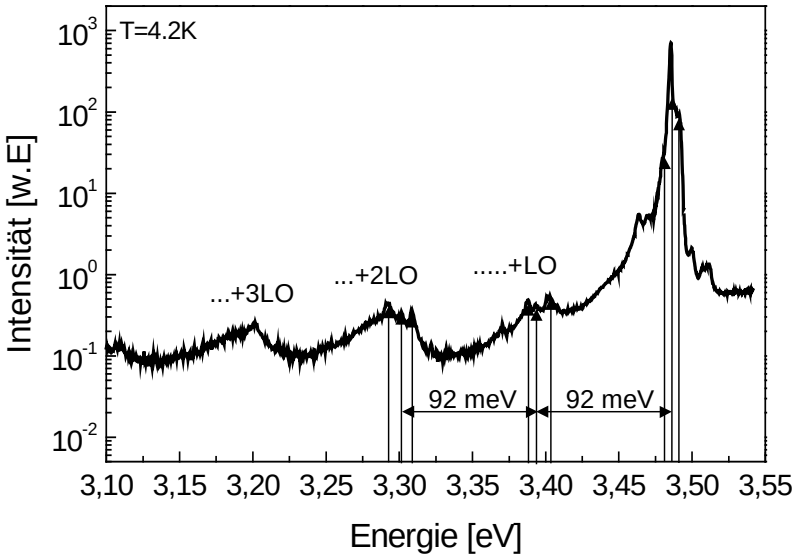

Abbildung 4.10: Phononen-Replika der drei dominierenden bandkanten-nahen Übergänge. Die Replika sind um drei bis vier Größenordnungen weniger intensiv.

Ob die relative Phononenintensität in nominell undotiertem GaN Rückschlüsse auf die Kristallqualität erlaubt, ist momentan noch unklar. Monemar et al. [Mon96] vermuten, dass die große Anzahl von Defekten, die in heteroepitaktischem GaN immer präsent sind, für die geringe Intensität verantwortlich sind. An et al. [An99] finden jedoch, dass innerhalb einer Probenserie mit steigender Qualität die Phononenreplika verhältnismäßig schwächer wurden. In jedem Falle ist festzuhalten, dass die Messung solch schwacher Übergänge nur möglich ist, wenn keine anderen defektkorrelierten Übergänge die Spektren beeinflussen. Häufig wird beispielsweise um 3,25 eV Donator-Akzeptor-Rekombination gefunden [Str01a]. Offenbar war dies hier nicht der Fall.

Temperaturabhängigkeit

Das Photolumineszenzspektrum einer undotierten GaN-Probe aufgenommen zwischen 4.2 K und 300 K ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Wie schon in Abbildung 4.7 gesehen, dominiert bei tiefer Temperatur der donatorgebundene Übergang, während die freien Exzitonen in der linearen Auftragung kaum zu erkennen sind. Kommt die thermische Energie in die Gegend der Bindungsenergie zwischen Donator und Exziton, wird dieser Übergang schwächer und verschwindet schließlich. Die Zahl der freien Exzitonen steigt jedoch mit zunehmender Temperatur an und A- und B-Exziton dominieren das Spektrum bei höheren Temperaturen.
Der Verlauf von $X_A(T)$ und $X_B(T)$ lässt sich sehr gut durch Varshnis [Var67] empirische Formel

$$E_{X_{A,B}}(T) = E_{X_{A,B}}(0) - \frac{aT^2}{T+b} \tag{4.1}$$

beschreiben, wie Abbildung 4.12 zeigt. Für die Anpassung wurden folgende Parameter verwendet: X_A: $E_{XA}(0)$=3,4929 eV, a=2,84 meV/K, b=4400 K, X_B: $E_{XB}(0)$=3,5013 eV, a=1,71 meV/K, b=2589 K.

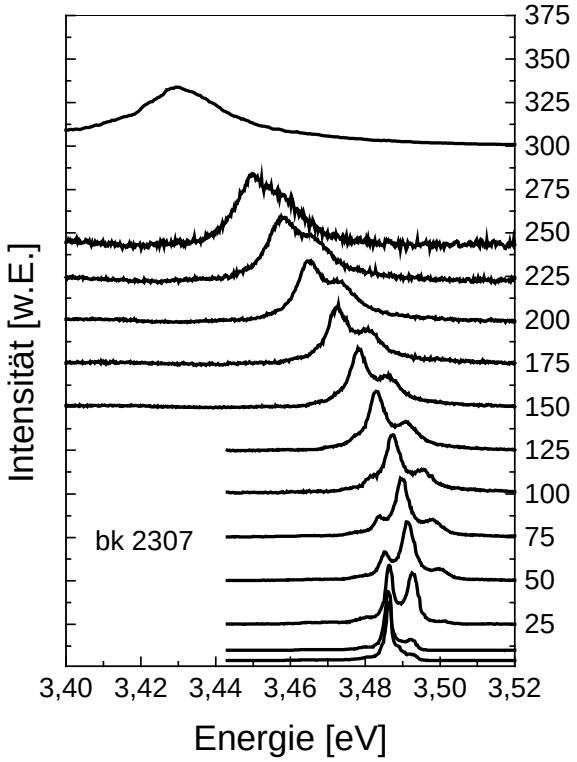

Abbildung 4.11: Photolumineszenzspektren in der Nähe der Bandkante im Temperaturbereich 4,2...300 K. An der rechten Achse ist die jeweilige Temperatur abzulesen.

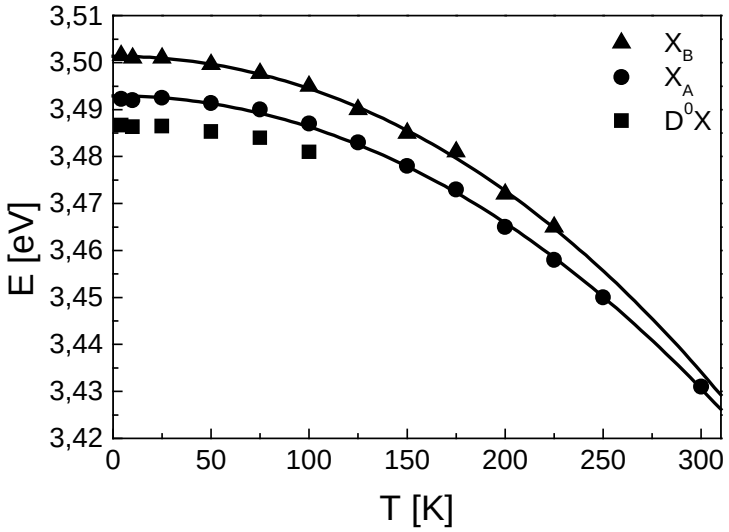

Abbildung 4.12: Lage des donatorgebundenen sowie des freien A- und B-Exzitons als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen nach der Formel von Varshni.

4.2 AlGaN-Pufferschicht auf SiC-Substrat

Wie anfangs des Kapitels diskutiert, weist das Substrat SiC einige Vorteile gegenüber Saphir auf, besonders wenn die Herstellung von Bauteilen mit vertikalem Stromfluss verlangt ist. Auch bietet SiC relativ viele Freiheitsgrade, was die Puffer- bzw. Nukleationsschicht anbelangt. Bei der Epitaxie von Laserstrukturen (Kapitel 8) wurde in der Regel ein Puffer aus AlGaN abgeschieden. Er erfüllt hier eine Doppelfunktion. Einerseits ist er notwendig, um GaN hoher Qualität abzuscheiden, zum anderen fungiert er als n-seitige Mantelschicht in der üblicherweise verwendeten SCH-Struktur (Seperate Confinement Heterostructure). Interessant ist in diesem Zusammenhang das Zusammenspiel zwischen Kristallqualität und elektrischem Widerstand der Vertikalstruktur. Es gilt nun zu klären, welcher Al-Gehalt die beste Kristallqualität des nachfolgend abgeschiedenen GaN liefert und in welchem Verspannungszustand sich diese Schicht befindet (Kapitel 4.2.1). Für diese Untersuchungen wurde eine Teststruktur gewählt, die der n-Seite einer Laserstruktur sehr ähnlich ist, bestehend aus 200 nm GaN / 800 nm AlGaN / SiC. Die gesamte Struktur wurde unter Standardbedingungen abgeschieden. Für elektrisch betriebene Bauteile sollte der durch eine solche Heterostruktur verursachte Widerstand möglichst gering sein. Dieser wurde als Funktion des Al-Gehalts bestimmt (Kapitel 4.2.2). Im Gegensatz zu den Untersuchungen der Kristallqualität wurden hierfür Si-dotierte Strukturen verwendet.

4.2.1 Kristallqualität und Verspannung

Abbildung 4.13 zeigt die wichtigsten Daten aus Photolumineszenz und Röntgendiffraktometrie der angesprochenen Probenserie, wobei der Al-Gehalt zwischen 5 und 37 % variiert wurde. Das untere Diagramm dient zur Kontrolle der Einbaueffizienz des Al. Die Al-Gehalte in der Gasphase und im Festkörper sind nahezu identisch, Al baut sich also in gleichem Maße wie Ga ein. Dies ist nicht selbstverständlich. Es gibt durchaus Berichte von sehr schlechter Einbaueffizienz des Al vermutlich aufgrund von Seitenreaktionen [Cho99]. Sicherlich hängt dies von der Art des verwendeten MOVPE-Systems sowie von den spezifischen Prozessbedingungen ab. Ein grundsätzlicher Vorteil der in dieser Arbeit verwendeten Niederdruckepitaxie ist aber die Unterdrückung parasitären Reaktionen. Das mittlere Diagramm zeigt die Energie des D^0X-Übergangs, gewonnen aus einer Photolumineszenzmessung bei 4,2 K. Die durchgezogene Linie wurde unter folgenden Annahmen berechnet: Die oberste

GaN-Schicht wächst verspannt auf den AlGaN-Puffer auf, ist also kompressiv verspannt. Je größer der Al-Gehalt des Puffers, desto größer die Verspannung des GaN. Als Emissionsenergie für den D^0X-Übergang in unverspanntem GaN wurde der Wert 3,471 eV [Kor99a] angenommen, für das Deformationspotential 12 eV [Ama88]. Die thermisch induzierte Verspannung liefert einen tensilen Anteil zur Gesamtverspannung, da der Ausdehnungskoeffizient des SiC-Substrates kleiner ist als der des GaN. Aus Photolumineszenzmessungen an dicken (1,5 µm) GaN-Schichten, die bezüglich des Puffers relaxiert sind, wurde der Anteil der thermischen Verspannung zu etwa 3 meV, näherungsweise unabhängig vom Al-Gehalt, abgeschätzt. Proben bis zu einem Al-Gehalt von etwa 13 % lassen sich durch diese Gerade beschreiben, sind also bezüglich des Puffers voll verspannt. Für höhere Al-Gehalte setzt teilweise Relaxation ein. Dies wurde auch mittels Röntgendiffraktometrie (Reciprocal Space Mapping-Messungen) bestätigt.

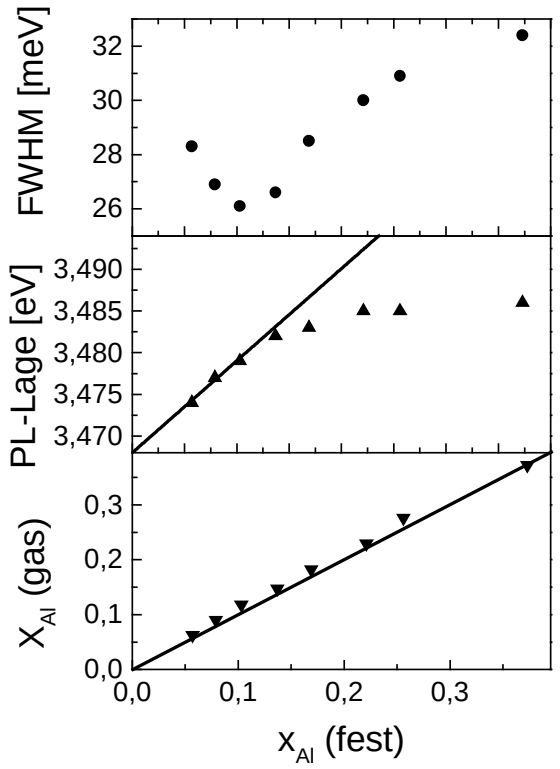

Abbildung 4.13 oben: Halbwertsbreite der Raumtemperatur-Photolumineszenz einer GaN/AlGaN/SiC-Probenserie über dem Al-Gehalt.
Mitte: Lage des D^0X-Übergangs bestimmt aus der Photolumineszenz bei 4.2 K. Die durchgezogene Linie ist die berechnete Übergangsenergie unter der Annahme, dass die GaN-Schicht verspannt auf den AlGaN-Puffer aufwächst.
Unten: Zur Überprüfung des Al-Einbaus: Al-Gehalt der Gasphase über dem Al-Gehalt im Festkörper.

Die schmalsten Halbwertsbreiten der Raumtemperatur-Photolumineszenz wurden für Al-Gehalte ≤ 13 % erzielt, also in dem Bereich, in dem das GaN keine Relaxation zeigt. Der Verlauf weist bei x = 10 % ein Minimum auf. Die beste Schichtqualität von Wellenleiter und aktiver Zone einer Laserdiode ist also bei einem Al-Gehalt der

n-Mantelschicht von etwa 10 % zu erwarten. Berechnungen der Wellenleitungseigenschaften [Hep00] zufolge führt die Kombination d = 800 nm und x = 10 % auch zu einem hinreichend großen Confinement-Faktor. Außerdem stellten andere Gruppen mit sehr ähnlichen Parametern bereits funktionierende Laserdioden her [Soe98,Bad00]. Aus diesen Gründen wurde in den realisierten Laserstrukturen ein Al-Gehalt von 10 % für n- und p-Mantelschicht eingesetzt.

4.2.2 Elektrischer Widerstand

Die Heterogrenzfläche AlGaN/SiC steht wegen des dort auftretenden Leitungsbandoffsets im Verdacht einen nicht unerheblichen Anteil zum Gesamtserienwiderstand einer auf SiC hergestellten Laserstruktur beizutragen [Mor00]. Sicherlich steigt dieser Widerstand mit dem Al-Gehalt an. Generell ist von der Verwendung von sehr hohen Al-Gehalten abzuraten, da der Materialwiderstand für x > 30 % drastisch ansteigt [Clu98]. Um zu untersuchen, welcher Widerstand von der AlGaN/SiC Grenzfläche verursacht wird, wurde eine Probenserie (Abbildung 4.14) mit unterschiedlichen Al-Gehalten hergestellt.

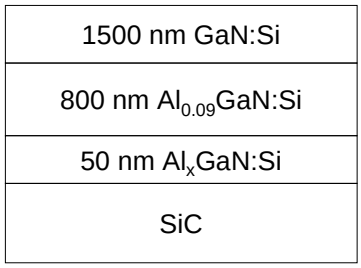

Abbildung 4.14: Vertikalstruktur zur Untersuchung des Grenzflächenwiderstandes AlGaN/SiC in Abhängigkeit des Al-Gehalts.

Es wurde eine Ladungsträgerdichte von $n = 2 \cdot 10^{18}/cm^3$ angestrebt. Nach den Untersuchungen von Kapitel 5 sollte die Beweglichkeit dann etwa 200 cm^2/Vs betragen. Damit sollte sicher gestellt sein, dass die Epitaxieschichten sehr gut leitfähig sind. Auf die Substratseite der Proben wurde ganzflächig 100 nm Ni thermisch aufgedampft und bei 900°C für eine Minute einlegiert [Züg00]. Die GaN:Si-Seite wurde mit Streifenmaskenkontakten, bestehend aus einer Abfolge von 30 nm Ti, 130 nm Al und 100 nm Au [Kle01], bedampft. Diese wurden für 30 s bei 850°C einlegiert. Die GaN-Kontakttechnologie wurde anhand von FET-Heterostrukturen optimiert und erwies sich als gut geeignet. Die Charakterisierung der Strukturen erfolgte durch die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien.

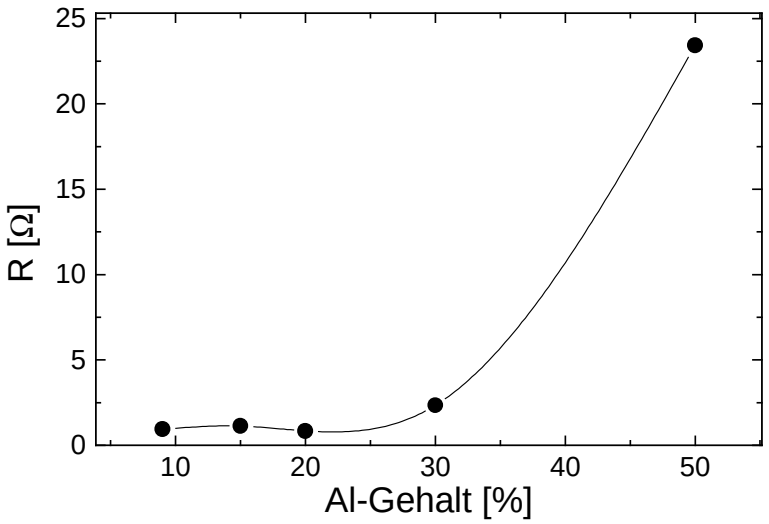

Abbildung 4.15: Elektrischer Widerstand R über Al-Gehalt für eine GaN:Si / Al_xGaN:Si / SiC-Serie.

In Abbildung 4.15 sind die elektrischen Widerstände dieser Serie über dem Al-Gehalt der Grenzfläche aufgetragen. Die Werte wurden aus dem ohmschen Bereich der Strom-Spannungskennlinien entnommen. Eine Abhängigkeit vom Al-Gehalt ist im Bereich 10-20 % nicht zu erkennen. Für Al-Gehalte oberhalb von 30 % tritt die erwartete Zunahme des elektrischen Widerstandes ein. Der Wert des spezifischen Grenzflächenwiderstandes ist mit dieser Messung alleine nicht zugänglich, da aufgrund der nicht zu vermeidenden Stromspreizung die tatsächlich durchflossene Grenzfläche unbekannt ist. In weitergehenden Untersuchungen konnte durch eine Variation der Kontaktstreifenbreite zwischen 2 und 500 µm und die Annahme eines einfachen Modells der spezifische Grenzflächenwiderstand zu $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Ωcm^2 abgeschätzt werden [Kuh00]. Es stellt sich an dieser Stelle die Frage, ob dieser Wert ausschließlich von der Grenzfläche verursacht wird oder inwiefern die Materialwiderstände von GaN bzw. AlGaN oder die Übergangswiderstände Metall/GaN bzw. Metall/Ni die Messung beeinflussen. Der Materialwiderstand von GaN liegt in der Größenordnung von 10 mΩcm, bei den typischen Schichtdicken resultiert dies in einem flächenbezogenen Widerstand von 10^{-6} Ωcm^2. Der Materialwiderstand des AlGaN ist sicher höher anzusetzen, jedoch ist nicht zu erwarten, dass Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit um mehr als jeweils eine Größenordnung abfallen. Schließlich wurden die

Kontaktwiderstände Metall/GaN:Si und Metall/SiC mittels TLM-Messungen (Transmission Line Method) jeweils zu etwa $10^{-4}\ \Omega cm^2$ bestimmt. Ein spezifischer Gesamtwiderstand von der Größenordnung $10^{-2}\ \Omega cm^2$ muss also von der AlGaN/SiC-Grenzfläche verursacht sein. Trotz der Größe dieses Wertes wird hingegen der absolute Beitrag der Grenzfläche zum Gesamtwiderstand als gering eingeschätzt ($< 1\ \Omega$), da die stromdurchflossene Fläche an der Grenzfläche sehr groß ($> 100\times100\ \mu m^2$) ist. Zusammenfassend resultieren die Untersuchungen zum elektrischen Widerstand der AlGaN/SiC-Heterogrenzfläche in zwei Aussagen:

i) Der spezifische Widerstand dieser Grenzfläche ist sehr hoch ($2{,}5\cdot10^{-2}\ \Omega cm^2$), der absolute jedoch aufgrund von Stromspreizung zu vernachlässigen.

ii) Obige Aussage gilt für einen Al-Gehalt der ersten auf SiC abgeschiedenen Schicht zwischen 10 und 20 %, für höhere Al-Gehalte liefert die Grenzfläche einen beträchtlichen Beitrag zum Serienwiderstand einer Laserstruktur.