

Elektrische Charakterisierung von GaN- basierten Halbleitersystemen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.),

genehmigt durch

die Fakultät für Naturwissenschaften

der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

von Diplomphysiker André KRTSCHIL

geboren am 20. April 1971

in Stendal

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Christen

Prof. Dr. Alois Krost

Prof. Dr. Klaus Lischka

Eingereicht am: 20.10.1999

Verteidigung am: 17.02.2000

DANKSAGUNG

Viele haben einen Anteil am Gelingen dieser Arbeit, bei denen ich mich auf diesem Wege bedanken möchte. Allen voran danke ich Herrn Prof. Dr. J. Christen für die Bereitstellung des Themas und seiner stetigen Unterstützung bei der Durchführung der Arbeiten.

Mein aufrichtiger Dank gilt den Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe, vor allem den Herren Dr. H. Witte und Dipl.-Phys. M. Lisker für das freundschaftliche und stimulierende Arbeitsklima.

Für die Durchführung der strukturellen und Kathodolumineszenzuntersuchungen danke ich Herrn Dipl.-Phys. D. Rudloff.

Herrn Dipl.-Phys. P. Fischer danke ich für die durchgeführten Photolumineszenzuntersuchungen.

Für die Unterstützung bei den Ionenimplantationsexperimenten danke ich Herrn Dipl.-Phys. A. Wenzel (Universität Augsburg).

Besonderer Dank für die Bereitstellung der Proben gebührt den Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Dr. D. Hommel (Universität Bremen), Herrn Prof. Dr. M. Stutzmann (TU München), Herrn Prof. Dr. B. K. Meyer (Universität Giessen), Herrn PD Dr. F. Scholz (Universität Stuttgart) sowie Herrn Prof. Dr. K. Lischka (Universität Paderborn).

Schließlich gebührt mein aufrichtiger Dank meiner Familie für die private Unterstützung und die gezeigte Geduld.

ABSTRACT

Halbleitersysteme auf Basis der Gruppe-III-Nitride stehen seit einigen Jahren im Mittelpunkt des Forschungsinteresses und führten innerhalb dieser bemerkenswert kurzen Zeit zu neuartigen Anwendungen von elektronischen Bauelementen wie z.B. UV-Laserdioden und visible-blind-Photodetektoren. Trotzdem sind wesentliche Fragestellungen wie das Auftreten und die Wirkungsweise von elektrisch aktiven Defekten in diesem Materialsystem und mögliche Zusammenhänge zum Wachstumsprozeß bisher noch nicht vollständig geklärt. Speziell der gegenwärtige Kenntnisstand über molekularstrahlepitaktisch (MBE) abgeschiedenes Galliumnitrid ist nur als unzureichend zu bezeichnen. Die vorliegende Arbeit stellt die erste systematische Untersuchung der elektrischen Defekteigenschaften dieser speziell gewachsenen GaN-Schichten dar.

Anhand einer komparativen Studie mit verschiedenen elektrischen und photoelektrischen Meßmethoden werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Defektspektrum von molekularstrahl- und gasphasenepitaktisch gewachsenen GaN-Schichten auf Saphirsubstrat herausgearbeitet. Es wird gezeigt, daß die Raumladungszonen MBE-gewachsener GaN-Schichten Störungen aufweisen, die makroskopisch zu Raumladungszusammenbrüchen bei höheren Frequenzen führen und durch ein Pinning des Fermi-niveaus an dominante Störstellen erklärbar sind. Weiterhin wird untersucht, wie sich die Parameter der verwendeten Stickstoff-Plasmaquelle beim MBE-Prozeß auf die Schichteigenschaften auswirken und wie diese mit der Existenz von Defekten korreliert werden können. Die dabei auftretenden Defektbildungsmechanismen werden mit der Generation von intrinsischen Defekten als Folge einer Ionenimplantation verglichen. Am Beispiel der Dotierung mit verschiedenen Akzeptormaterialien wird untersucht, unter welchen Voraussetzungen ein Wechsel des Leitungstyps zur p-Leitung erzielbar ist und welche Rolle dabei die Kompensation durch unerwünscht generierte Defekte spielt.

Das bis hierher vorgestellte Bild über Störstellen in einfachen GaN-Schichten wird im weiteren Verlauf auf reale Bauelementestrukturen, das bedeutet in der Regel komplexe Heterostrukturen, ausgedehnt. Im Hinblick auf die essentielle Bedeutung von Defekten für die elektrischen Bauelementeigenschaften wird untersucht, welche Möglichkeiten der Separation der verschiedenen Zustände in solchen Strukturen gegeben sind. Am Beispiel von GaN/SiC- und GaN/GaAs-Heterostrukturen wird demonstriert, wie mit admittanzspektroskopischen Verfahren unter Zuhilfenahme eines Modells zur Beschreibung der Gesamtstruktur und einer Variation der Meßparameter eine Zurückführung der integralen Defekteigenschaften der Heterostrukturen auf die der Einzelkomponenten und eine konkrete Zuordnung der einzelnen Störstellen erfolgen kann. Diese Herangehensweise ermöglicht eine zerstörungsfreie Charakterisierung der Defekteigenschaften der Einzelschichten und Grenzflächen innerhalb des fertigen Bauelements.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Motivation	1
2. Theoretische Grundlagen	7
2.1 Ursachen und Wirkungen von Energieniveaus innerhalb des Bandgaps	7
2.2 Theoretische Grundlagen des Nachweises tiefer Störstellen	9
2.3 Grundprinzipien der Admittanzspektroskopie	14
3. Probenmaterial	23
3.1 GaN-Schichten auf Saphirsubstrat	23
3.2 GaN-basierte Heterostrukturen	26
3.3 Probenpräparation und Metallisierung	28
4. Experimenteller Aufbau	30
4.1 Thermische Nachweisverfahren	30
4.2 Photoelektrische Methoden	32
5. Ergebnisse und Diskussion	34
5.1 Besonderheiten der Schottky-Raumladung in MBE-GaN	34
5.2 Defektcharakterisierung in MBE-GaN-Schichten auf Saphirsubstrat	37
5.2.1 Thermisch induzierte Ladungsträgeremissionen	37
5.2.2 Optische Admittanzspektroskopie	49
5.2.2.1 Optisch induzierte Defekt-Band-Übergänge in MBE-GaN	49
5.2.2.2 Einfluß der verwendeten Stickstoff-Plasmaquelle	69
5.2.2.3 Ionenimplantation zum Nachweis von intrinsischen Defekten	80
5.2.2.4 Wirkung von Akzeptordotierungen	84
5.2.2.5 Einfluß des Wachstumsverfahrens: Vergleich von MBE und MOVPE	99
5.3 Separation und Zuordnung von Defekten in GaN-basierten Heterostrukturen	104
6. Zusammenfassung	113
Literaturverzeichnis	119
Abbildungsverzeichnis	130
Abkürzungsverzeichnis	133

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. sind zur Publikation eingereicht:

1. M.Lisker, A.Krtschil, H.Witte, J.Christen, M.Jurisch, U.Kretzer: “ EL3 related recharging effects in middle resistivity GaAs ”, Inst. Phys. Conf. Ser. **160**, p.413 (1997)
2. A.Krtschil, M.Lisker, H.Witte, J.Christen, U.Birkle, S.Einfeldt, D.Hommel: “ Trap and non-trap dispersions in admittance spectra of hexagonal Galliumnitride ”, Inst. Phys. Conf. Ser. **160**, p.359 (1997)
3. M.Topf, D.Meister, I.Dirnstorfer, G.Steude, S.Fischer, B.K.Meyer, A.Krtschil, H.Witte, J.Christen, T.U.Kampen, W.Mönch: “ Electrical and optical properties of p-SiC/n-GaN heterostructures ”, Materials Science and Engineering B **50**, p.302 (1997)
4. A.Krtschil, P.Fischer, H.Witte, M.Lisker, J.Christen, U.Birkle, S.Einfeldt, D.Hommel: “ Optical Admittance Spectroscopy of Deep Centers in Galliumnitride - Correlation with Photoluminescence ”, Mater. Science Forum **264-268**, p.1381 (1998)
5. A.Krtschil, H.Witte, M.Lisker, J.Christen, U.Birkle, S.Einfeldt, D.Hommel, M.Topf, B.K.Meyer: “ Deep Trap Characterization in GaN Using Thermal and Optical Admittance Spectroscopy ”, Mater. Res. Symp. Proc. **482**, p.887 (1998)
6. A.Krtschil, H.Witte, M.Lisker, J.Christen, U.Birkle, S.Einfeldt, D.Hommel: “ Analysis of deep traps in hexagonal molecular beam epitaxy grown GaN by admittance spectroscopy ”, Journal of Applied Physics **84** (4), p.2040 (1998)
7. A.Krtschil, M.Lisker, H.Witte, J.Christen, U.Birkle, S.Einfeldt, D.Hommel: “ Characterization of optical induced defect-band-transitions in MBE grown Galliumnitride by optical admittance spectroscopy ”, Materials Science and Engineering B **59**, p.226 (1999)
8. A.Krtschil, H.Witte, M.Lisker, J.Christen, U.Birkle, S.Einfeldt, D.Hommel: “ Characterization of electronic states in molecular beam epitaxy grown GaN by optical admittance spectroscopy: Comparison of different nitrogen plasma sources ”, Applied Physics Letters **74** (14), p.2032 (1999)
9. H.Witte, A.Krtschil, M.Lisker, J.Christen, M.Topf, D.Meister, B.K.Meyer: “ Interface and bulk defects in SiC/GaN heterostructures characterized using thermal admittance spectroscopy ”, Applied Physics Letters **74** (10), p.1424 (1999)
10. H.Witte, A.Krtschil, M.Lisker, J.Christen, F.Scholz, J.Off: “ Defect States in SiC/GaN- and SiC/AlGaIn/GaN-Heterostructures Characterized by Admittance and Photocurrent Spectroscopy ”, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G3.71 (1999) und Mater. Res. Symp. Proc. **537** (1999)
11. M.Lisker, A.Krtschil, H.Witte, J.Christen, D.J.As, B.Schöttker, K.Lischka: “ Electrical and Photoelectrical Characterization of Deep Defects in Cubic GaN on GaAs ”, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G3.14 (1999) und Mater. Res. Symp. Proc. **537** (1999)
12. M.Topf, F.Cavas, B.K.Meyer, B.Kempf, A.Krtschil, H.Witte, P.Veit, J.Christen: “ GaN/SiC Heterojunctions grown by LPCVD ”, Solid State Electronics **44**, p.271 (2000)

- 13.** M.Lisker, A.Krtschil, H.Witte, J.Christen, A.Krost, U.Birkle, S.Einfeldt, D.Hommel: “ Influence of Carbon doping on the photoconductivity in GaN layers ”, phys. stat. sol. (b) **216**, p.593 (1999)
- 14.** A.Krtschil, H.Witte, M.Lisker, J.Christen, A.Krost, U.Birkle, S.Einfeldt, D.Hommel, A.Wenzel, B.Rauschenbach: “ Incorporation of deep defects in GaN induced by doping and implantation processes ”, phys. stat. sol. (b) **216**, p.587 (1999)
- 15.** M.Lisker, H.Witte, A.Krtschil, J.Christen, D.J. As, B. Schöttker, K. Lischka: “ Enhancement of UV-sensitivity in GaN/GaAs heterostructures by Si-doping ”, Material Science Forum Vol. **338-342** (2000), im Druck
- 16.** H.Witte, A.Krtschil, M.Lisker, D. Rudloff, J.Christen, A. Krost, M. Stutzmann, F.Scholz: „Fermi Level Pinning at GaN-Interfaces: Correlation of electrical admittance and transient spectroscopy”, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **5S1**, W11.82 (2000) und Mater. Res. Symp. Proc. (2000), im Druck
- 17.** A.Krtschil, H.Witte, M.Lisker, J.Christen, F.Scholz, J.Off, M.Stutzmann: “ Photoelectrical properties of the 0.44 eV deep level- to- band- transition in GaN investigated by Optical Admittance Spectroscopy ”, Appl. Phys. Lett., im Druck
- 18.** A.Krtschil, H.Witte, M.Lisker, J.Christen, A.Krost, U.Birkle, S.Einfeldt, D.Hommel: “ Photo-ionization and thermal quenching of the 0.82 eV deep level-band-transition in GaN investigated by optical admittance spectroscopy ”, eingereicht zur Veröffentlichung in Phys. Rev. B
- 19.** A.Krtschil, H.Witte, M.Lisker, J.Christen, A.Krost, M.Stutzmann, A.Wenzel, B.Rauschenbach: “ Deep defect levels created by nitrogen ion implantation in GaN layers detected by Optical Admittance Spectroscopy ”, zu veröffentlichen in Appl. Phys. Lett.
- 20.** M.Lisker, H.Witte, A.Krtschil, J.Christen, D.J.As, B.Schöttker, K.Lischka: “ Evaluation of deep defects in cubic GaN on semiinsulating and conductive GaAs substrates ”, zu veröffentlichen in J. Appl. Phys.

Ein Teil der im folgenden gezeigten Bilder entstammt diesen Veröffentlichungen. Die englische Beschriftung wurde beibehalten.

Kapitel 1

MOTIVATION

Gegenwärtig erfahren die Gruppe-III-Nitrid-Halbleiter eine rasante Entwicklung sowohl in wissenschaftlicher als auch in industrieller Hinsicht. Innerhalb nur weniger Jahre gelang es, blau- und grünemittierende Hochleistungs-LED's, UV- und blaue Laserdioden sowie Hochfrequenzbauelemente herzustellen¹. Durch diese neuen Bauelemente entstand ein gewaltiger Innovationsschub. Ob man nun den Einsatz von UV-Laserdioden in optischen Speichermedien zur Erhöhung der Speicherdichte, die Ersetzung herkömmlicher Glühlampen durch LED's beispielsweise in Straßenverkehrsampeln², die Anwendung von LED's/Laserdioden in der Displaytechnologie² oder die Nutzung von GaN-basierten Transistoren³ für Hochtemperatur- und Hochleistungselektronikanwendungen⁴ betrachtet, die potentiellen Einsatzmöglichkeiten der Nitrid-Halbleiter sind gewaltig.

Interessanterweise liegen trotz des Booms der letzten Jahre die ersten Aktivitäten auf dem Gebiet der III-Nitride mehrere Jahrzehnte zurück. Bereits 1932 gelang es Johnson et al.⁵, GaN in Form von kleinen Kristallen zu synthetisieren. Maruska und Tietjen⁶ stellten 1969 erstmalig einkristallines GaN mittels HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) her, und ein Jahr später wurden von Pankove et al.⁷ Lumineszenzuntersuchungen an GaN veröffentlicht. Im Jahre 1971 wurde die erste blaue Elektrolumineszenz an Korngrenzen beobachtet⁸, und es entstand die erste blau leuchtende GaN-LED, deren Emissionswellenlänge sich durch Variation der Zn-Dotierung verschieben ließ^{9,10}. Bei dieser LED handelte es sich jedoch „nur“ um eine Min-Struktur (M-Metall; i-Zn-dotiertes, halbisolierendes GaN; n-GaN). Alle Versuche, durch Dotierungen eine p-Leitung zu erzielen und damit p-n-Übergänge herzustellen, schlugen fehl. Trotz systematischer Implantations- und Dotierversuche

¹ Pearton99a

² Nakamura97a

³ Han99a

⁴ Szweda98a

⁵ Johnson32a

⁶ Maruska69a

⁷ Pankove70a

⁸ Pankove71a

⁹ Pankove71b

¹⁰ Pankove73a

(insgesamt 35 Elemente¹) konnte kein Leitungstypwechsel beobachtet werden. Ein anderes Problem betraf die damalige strukturelle Qualität der GaN-Schichten. Diese in der Vergangenheit unüberwindbar erscheinenden Hindernisse führten dazu, daß das Interesse am Halbleitermaterial GaN im Hinblick auf eine industrielle Nutzung erlosch und demzufolge auch die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet zurückgingen. Das spiegelt sich deutlich in der Anzahl der Publikationen zum Thema GaN wider, die in Abb. 1.1 dargestellt ist.

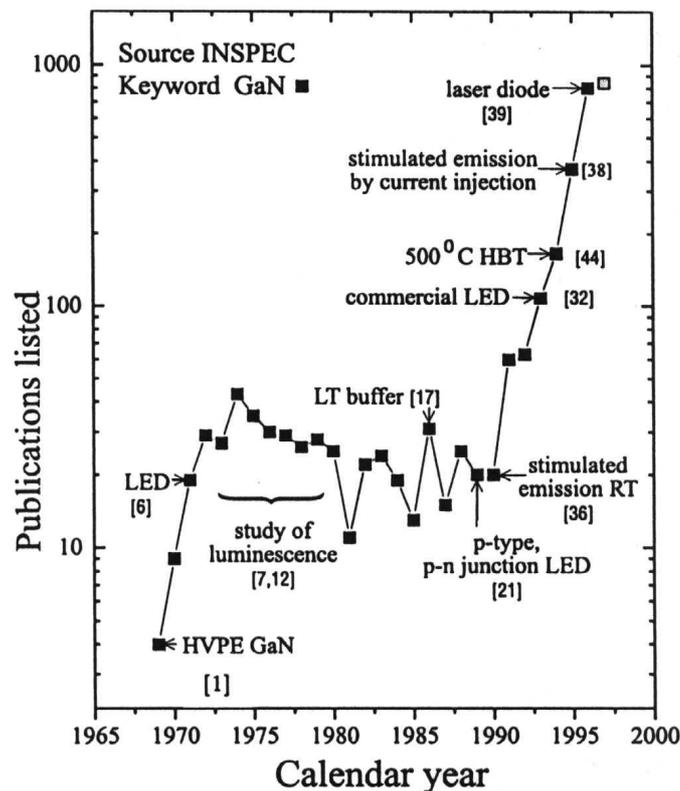


Abb. 1.1: Zeitlicher Verlauf der Anzahl der Publikationen zum Thema GaN (aus ²)

Ein erster Durchbruch gelang 1986 durch die Einführung einer Tieftemperatur-Pufferschicht, die als Nukleationsschicht wirkt und in der sich die aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen GaN und Saphir ausgebildeten Strukturdefekte gegenseitig eliminieren können, so daß das darauf gewachsene GaN eine sehr hohe Schichtqualität aufweist³. Die damit verbundene Reduzierung der Hintergrunddotierung war die Grundlage für weitere Experimente zur Lösung des Problems der p-Leitung. 1989 gelang es erstmalig, Mg-Akzeptoren im GaN durch eine Bestrahlung mit niederenergetischen Elektronen elektrisch zu aktivieren und p-leitendes Material herzustellen⁴. Der während des Wachstums ungewollt eingebaute Wasserstoff führte zuvor immer zu einer Passivierung der

¹ Pankove76a

² Akasaki98a

³ Amano86a, auch bei Akasaki89a

⁴ Amano89a

Akzeptoren, die den Leitungstypwechsel verhinderte. Nakamura et al.¹ perfektionierten 1992 die p-Dotierung von GaN durch eine sich an das Wachstum anschließende thermische Ausheizprozedur in einer wasserstofffreien Atmosphäre. Aufbauend auf diese Erfolge stellte die Firma Nichia Chemicals Ltd. 1993 die erste kommerzielle LED mit einer Effizienz von 2.7% her². 1996 entstand die erste GaN-basierte Laserdiode auf der Grundlage einer Multi-Quantum-Well-Struktur³. Durch Einführung der neuen Wachstumstechnologie ELOG (Epitaxially Laterally Overgrown Layers⁴) wurden die GaN-Laserdioden weiter verbessert, so daß eine interpolierte Lebensdauer der Laserdiode von etwa 10.000 Stunden erzielt wurde^{5,6}. Neben diesen optoelektronischen Bauelementen eignen sich Nitrid-Halbleiter aufgrund ihrer hohen thermischen und elektrischen Stabilität auch für Hochtemperatur- bzw. Hochleistungselektronikanwendungen⁷. So wurde beispielsweise von Pankove et al.⁸ 1994 ein HBT (Heterojunction Bipolar Transistor) mit einem Einsatzbereich bis 500 °C auf Grundlage einer SiC/GaN-Heterostruktur entwickelt. Bereits 1993 stellten Asif Khan et al.⁹ die erste GaN-basierte FET-Struktur (Feldeffekt-Transistor) her. Anwendungsgebiete solcher Bauelemente sind Hochtemperaturregimes wie z.B. Kernreaktoren, Triebwerke⁷ oder Flammensensoren¹⁰.

Ungeachtet dieser bemerkenswerten technologischen Entwicklungen sind grundlegende Eigenschaften der III-Nitride noch nicht vollständig verstanden. Speziell der Kenntnisstand über die Natur von Störstellen und Defekten in diesem Materialsystem sowie deren Auswirkungen auf die Schichteigenschaften ist gegenwärtig nur als unzureichend zu bezeichnen. So ist beispielsweise bis heute nicht zweifelsfrei geklärt, wodurch die relativ hohe Hintergrunddotierung in nominell undotierten Galliumnitridschichten verursacht wird. Als mögliche Kandidaten werden sowohl intrinsische Defekte (Stickstoff-Vakanzen¹¹) als auch wachstumsinduzierte Verunreinigungen (z.B. Sauerstoff¹²) diskutiert. Im Hinblick auf Bauelementanwendungen ist eine Reduzierung dieser Hintergrunddotierung aber essentiell wichtig, um semiisolierendes und p-leitendes GaN kontrolliert wachsen zu können. Ein anderes Beispiel betrifft die in fast allen GaN-Schichten existente gelbe Photo-

¹ Nakamura92a

² Nakamura94a

³ Nakamura96a

⁴ Chichibu99a

⁵ Nakamura97b

⁶ Fasol98a

⁷ Binari97a

⁸ Pankove94a

⁹ Asif Khan93a

¹⁰ Szweda98a

¹¹ Zhang97a

¹² Zywietz99a

lumineszenzbande, deren Rekombinationsmechanismen inklusive der daran beteiligten Störstellen seit Jahren sehr kontrovers diskutiert werden. Letztendlich ist auch die jahrzehntelange Vernachlässigung des Materialsystems GaN auf die bis dato unbekannte passivierende Wirkung des Wasserstoffs sowie die ungeklärte Herkunft der Hintergrunddotierung zurückzuführen.

Diese ausgewählten Beispiele belegen die signifikante Bedeutung von Störstellen für die Eigenschaften der GaN-Schichten und waren zwischen 1993 und 1996 Anlaß für eine Reihe von Untersuchungen zum Nachweis flacher und tiefer Niveaus. Diese beschränkten sich jedoch fast ausschließlich auf GaN-Schichten, die mittels MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) oder HVPE gewachsen wurden. Äquivalente Untersuchungen an MBE-gewachsenem GaN wurden bis dahin nicht publiziert. Auch die anfangs erwähnten Bauelemente werden gegenwärtig fast ausschließlich mit MOVPE und/oder HVPE hergestellt. Die speziellen Eigenschaften der MBE-GaN-Schichten, auf die in dieser Arbeit noch eingegangen wird, führen gegenwärtig zu einer Verdrängung dieser Technologie bei den III-Nitriden. Hingegen sind die Ursachen für diese Diskrepanzen zwischen den einzelnen Wachstumsverfahren bisher kaum untersucht und verstanden. Das ist um so erstaunlicher, als die Molekularstrahlepitaxie wegen des im Reaktor herrschenden Ultrahochvakuums exzellente Möglichkeiten zur *in situ*-Charakterisierung und Kontrolle der gewachsenen Schicht bietet.

Diese Wissenslücke bezüglich MBE-gewachsenem GaN zu verringern ist ein Anliegen dieser Arbeit, die als erste systematische Studie der Defekteigenschaften dieser GaN-Spezies anzusehen ist. Durch Anwendung eines breiten Spektrums elektrischer Meßverfahren wird herausgearbeitet, worin die signifikanten Unterschiede zwischen gasphasen- und molekularstrahlepitaktisch abgeschiedenen GaN-Schichten bestehen. Eine komparative Studie der einzelnen Methoden untereinander und eine Korrelation der elektrischen Probenparameter mit den strukturellen Eigenschaften werden helfen, Erklärungen und Ursachen für diese MBE-spezifischen Charakteristika zu finden. Als wesentliche Größe werden sich dabei Störstellen herausstellen, die begünstigt durch die Schichtstruktur die elektrischen Parameter dominieren. Diese Niveaus werden systematisch hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht und diskutiert. Eine weiterführende Analyse korreliert das Auftreten dieser Defekte mit bestimmten Wachstumsparametern bzw. Prozeßschritten und gibt Hinweise auf eine mögliche Identifizierung der Defekte. Gleichzeitig lassen sich daraus Anhaltspunkte ableiten, wie die Defektgeneration beim Wachstum minimiert werden kann und wie demzufolge die entsprechenden Parameter zu wählen sind. Diese Untersuchungen umfassen neben einer Einschätzung des Einflusses der Stickstoff-Plasmaquelle beim MBE-Prozeß auch Kompensationseffekte, die bei der Dotierung mit potentiellen Akzeptormaterialien zum Teil bereits durch die Wahl des Arbeitspunktes der Dotierzellen hervorgerufen werden. Ein Vergleich der Dotierexperimente mit den Auswirkungen einer

Ionenimplantation wird auch zeigen, daß intrinsische Defekte eine besondere Rolle bei diesen Kompensationsphänomenen spielen.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit ist eine Ausweitung der Störstellenuntersuchungen auf komplexere Bauelementstrukturen. Da diese im allgemeinen jedoch aus einem Mehrschichtsystem bestehen, ergeben sich Schwierigkeiten bei der Korrelation der Eigenschaften der Gesamtstruktur mit denen der Einzelschichten und der Grenzflächen. Möglichkeiten zur Lösung dieses Problems werden am Beispiel von GaN/GaAs- und GaN/SiC-Heterostrukturen, die in ähnlicher Form als HBT eingesetzt werden können¹, vorgestellt. Berücksichtigt man, daß die gegenwärtig bereits kommerziell genutzten Nitrid-Halbleiterbauelemente noch nicht defektoptimiert sind, so läßt sich erahnen, welche Möglichkeiten eine Optimierung der Bauelemente durch eine gezielte Kontrolle der Defekte in den Einzelschichten bietet. Voraussetzung dafür ist eine Zuordnung der Störstellenniveaus, wie sie zum Beispiel durch die hier demonstrierte Herangehensweise ermöglicht wird.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Im zweiten Kapitel werden zunächst die Ursachen für die Entstehung von Defekten in Halbleitermaterialien, die damit verbundenen Generations- und Rekombinationsmechanismen und ihre Bedeutung für die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten erläutert. Weiterhin werden die allgemeinen Grundlagen zum Nachweis dieser Defekte mit thermischen und photoelektrischen Verfahren vorgestellt. Für die in dieser Arbeit benutzten admittanzspektroskopischen Verfahren werden diese Grundprinzipien präzisiert und Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu anderen Nachweismethoden diskutiert. Zur Auswertung der Admittanzmessungen wurde ein spezielles Modell entwickelt, daß die realen Verhältnisse in den hochohmigen MBE-GaN-Schichten widerspiegelt und ebenfalls in diesem Abschnitt beschrieben wird.

Nach der Darstellung der untersuchten Probenserien in Kapitel 3 und der dabei verwendeten Meßplätze in Kapitel 4 werden im fünften Kapitel die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Dieses Kapitel gliedert sich entsprechend der Zielstellung der Arbeit in drei Teile:

Im ersten Teil werden die spezifischen elektrischen Eigenschaften von MBE-gewachsenem GaN aufgezeigt und die sich daraus ergebenden meßtechnischen Konsequenzen und Probleme abgeleitet.

Unter Berücksichtigung dieser Restriktionen werden im zweiten Teil die Ergebnisse des Störstellennachweises mit thermischen Verfahren vorgestellt und mit den Daten alternativ gewachsener GaN-Schichten aus der Literatur verglichen. Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Nachweisverfahren beantwortet zudem die Frage nach den Ursachen für die beobachteten Raumladungszusam-

¹ Pankove94a

menbrüche in MBE-GaN. Den größten Teil dieses Abschnittes nehmen die Untersuchungen mit photoelektrischen Verfahren ein, die eine Charakterisierung der optisch induzierten Ladungsträgerübergänge zwischen tiefen Störstellen und den Bändern über einen sehr weiten Energiebereich ermöglichen. Die Eigenschaften der beteiligten Defekte werden im Hinblick auf eine mögliche Identifizierung diskutiert und mit den Resultaten der thermischen Nachweisverfahren verglichen. Ausgehend von dieser Grundcharakterisierung wird in den sich anschließenden Abschnitten untersucht, wie sich bestimmte wachstumstechnologische Prozesse auf das Störstellenspektrum der Schichten auswirken. Neben der *in situ*-Generation von Defekten durch die verwendete Stickstoff-Plasmaquelle bzw. aufgrund zusätzlicher Akzeptordotierungen wird auch die nachträgliche Schädigung der Schicht durch eine Ionenimplantation betrachtet. Aus dieser komparativen Studie ergibt sich ein insgesamt konsistentes Bild über die Entstehung tiefer Defekte in GaN und ihre Kompensationswirkung bei der Erzielung eines Leitungstypwechsels. Schließlich werden im Hinblick auf die besonderen elektrischen Eigenschaften von MBE-GaN die Untersuchungen an den GaN-Schichten auf Saphirsubstrat durch eine vergleichende Analyse von MBE-gewachsenen Proben verschiedener Arbeitsgruppen und MOVPE-Referenzproben abgeschlossen. In diesem Abschnitt wird speziell auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den Defektspektren unterschiedlich gewachsener GaN-Schichten eingegangen. Es wird untersucht, ob typische Störstellen in diesem Material existieren, die eindeutig auf die jeweilige Wachstumstechnologie zurückgeführt werden können.

Der letzte Teil des fünften Kapitels ist der elektrischen Charakterisierung von komplexeren Bauelementstrukturen auf GaN-Basis gewidmet. Am Beispiel von GaN/SiC- und GaN/GaAs-Heterostrukturen wird detailliert gezeigt, welche Möglichkeiten es gibt, die Anteile der einzelnen Schichten aus dem resultierenden Defektspektrum der gesamten Bauelementstruktur zu separieren. Die Schlüsselidee dieser Herangehensweise ist das Ausnutzen der Abhängigkeit des Gesamtadmittanzsignals von verschiedenen meßtechnischen Parametern (Vorspannung, Modulationsfrequenz, Anordnung der Kontakte), wodurch sich die Raumladungsanteile der Einzelschichten und Grenzflächen am Gesamtsignal unterschiedlich wichten lassen. Im Hinblick auf eine Optimierung des Bauelements eröffnet diese Methodik den Zugang zu neuen zerstörungsfreien Charakterisierungsmöglichkeiten direkt an der fertigen Bauelementstruktur.

Im sechsten Kapitel werden die wesentlichen Aussagen der vorliegenden Dissertation zusammengefaßt.

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Die vorliegende Arbeit ist dem Nachweis von Defektzuständen in Galliumnitridschichten und einer Untersuchung ihrer Eigenschaften gewidmet und verfolgt das Ziel, einen Zusammenhang zwischen den elektrischen Parametern der Schicht und der Existenz dieser elektrisch aktiven Defekte herzustellen und deren Einfluß zu evaluieren. Um dem Leser das Verständnis dieser Phänomene zu erleichtern, werden in Abschnitt 2.1 die Ursachen der Defektbildung und die Bedeutung existierender Defekte aufgezeigt. Die damit verbundenen Generations- und Rekombinationsprozesse sowie deren Anwendung bei den Spektroskopieverfahren zum Nachweis solcher Störstellen werden in Abschnitt 2.2 erläutert. In Abschnitt 2.3 werden die Grundprinzipien der hier hauptsächlich verwendeten admittanzspektroskopischen Meßverfahren vorgestellt, da diese Meßmethodik nicht den Status eines Standardverfahrens wie beispielsweise die DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) genießt und somit Grundkenntnisse seitens des Lesers nicht vorausgesetzt werden können. Weiterhin wird gezeigt, wie sich das zugrunde liegende Modell auf reale Probenstrukturen übertragen läßt und welche Näherungen dabei berücksichtigt werden müssen.

2.1 Ursachen und Wirkungen von Energieniveaus innerhalb des Bandgaps

Einkristalline Halbleiternaterialien zeigen in idealer Ausprägung, d.h. mit unendlich großer Ausdehnung ohne Grenzflächen und mit perfekter Kristallstruktur, eine Energie-Impuls-Relation, die als Bandstruktur bezeichnet wird. Diese weist ausgezeichnete Bereiche wie zum Beispiel das Bandgap auf, für die keine reellen Lösungen existieren und die demzufolge nicht von Ladungsträgern besetzt werden. Beim Übergang zu realen einkristallinen Halbleitern ist die Voraussetzung der perfekten Gitterperiodizität nicht mehr erfüllt. Die Randbereiche des Festkörpers (Grenzflächen) sowie Störungen der inneren Kristallstruktur (z.B. durch Punktdefekte oder Versetzungen) führen zu veränderten Bindungsverhältnissen im Festkörper und können zusätzliche Energieniveaus innerhalb des Gaps induzieren. Einen vergleichbaren Effekt hat auch die absichtliche oder unabsichtliche Zugabe von Fremdatomen während des Kristallwachstums (Dotierung oder Verunreinigung). Allgemein werden die so generierten energetischen Zustände innerhalb des Bandgaps als Defekte oder Störstellen bezeichnet. Auf eine begriffliche Unterscheidung zwischen den beiden Bezeichnungen, wie sie teilweise in der Literatur vollzogen wird, und eine Abgrenzung zu mehrdimensionalen Kri-

stalldefekten soll jedoch im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden. Gegenwärtig ist noch nicht geklärt, ob mehrdimensionale Defekte wie z.B. Versetzungen in GaN selbst elektrisch aktiv oder nur mit anderen (Punkt-) Defekten dekoriert sind. Eine sehr übersichtliche und weiterführende Klassifizierung des Begriffes Defekt findet man beispielsweise bei Yu et al.¹ oder Agullo et al.².

Eine wesentliche Rolle spielen neben den Fremdstörstellen durch Dotierungen oder Verunreinigungen die intrinsischen Defekte des Halbleitermaterials. Diese entstehen durch Imperfektionen des Kristallgitters beispielsweise infolge von Selbstdiffusionsprozessen³. Prominente Vertreter solcher Eigendefekte sind Vakanzen, Interstitials und Antisites, deren Struktur in Abb. 2.1 illustriert ist. Das spezielle Interesse an diesen Punktdefekten resultiert aus der Tatsache, daß sie einerseits in jedem realen Kristall existieren, andererseits aber auch nach dem Wachstum durch Beschuß mit hochenergetischen Teilchen gebildet werden können² und somit eine direkte Zuordnung zu bisher experimentell nachgewiesenen Energieniveaus ungeklärter Herkunft ermöglichen. Die Berechnung der energetischen Lage von intrinsischen Punktdefekten anhand von theoretischen Modellbetrachtungen (Tight-Binding-Modell⁴, First-Principles-Calculations^{5,6}) ist ebenfalls etabliert und bildet den Rahmen für eine solche Identifikation von Eigendefekten. Trotz dieser theoretischen und experimentellen Möglichkeiten ist es im allgemeinen aber außerordentlich schwierig, eine Korrelation zwischen den makroskopischen Eigenschaften von Defekten (Aktivierungsenergie und Wirkungsquerschnitt) und ihrer mikroskopischen Struktur zu finden.

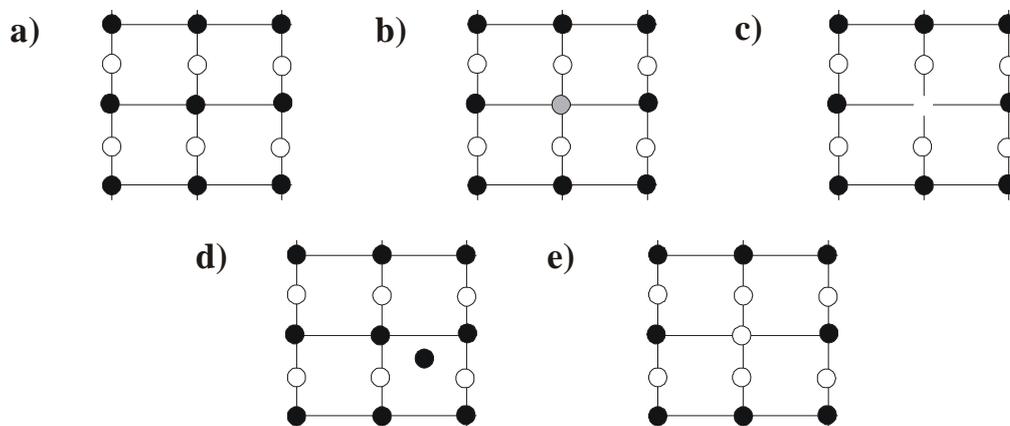


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Struktur von Punktdefekten für eine kubische Anordnung mit zwei Atomarten: a) ungestörtes Kristallgitter, b) Dotierstörstelle, c) Vakanz, d) Interstitial und e) Antisite-Defekt (nach ^{1,3})

¹ Yu96a

² Agullo88a

³ Pimpinelli98a

⁴ Jenkins89a

⁵ Neugebauer94a

⁶ Chadi97a

Warum sind nun diese Störstellenniveaus so wichtig für die elektrischen und optischen Eigenschaften von Halbleitermaterialien?

Die im wesentlichen einzige gewünschte Wirkung von Defekten ist die Kontrolle der effektiven Ladungsträgerkonzentration in Halbleiterbauelementen durch Dotierungen. Dabei werden flache Störstellen induziert, die wegen ihrer geringen thermischen Aktivierungsenergie bei Raumtemperatur bereits ionisiert sind und freie Ladungsträger an das jeweilige Band abgeben können. Im Gegensatz dazu sind energetisch tiefere Defekte bei diesen Temperaturen noch nicht oder nur unvollständig ionisiert und wirken auch als Zentren, welche die effektive Ladungsträgerkonzentration über Einfang- und Haftprozesse reduzieren. Unglücklicherweise wird manchmal durch Dotierprozesse nicht nur der Einbau flacher Störstellen, sondern parallel dazu auch die Generation tiefer Defekte forciert – je nachdem, wo die Dotieratome im Kristallgitter eingebaut werden.

Im Hinblick auf die Transporteigenschaften ist eine andere typische Wirkungsweise tiefer Niveaus die Einführung zusätzlicher Streuzentren und eine damit verbundene Verringerung der Beweglichkeiten¹. Weiterhin wirkt sich speziell bei optoelektronischen Bauelementen (LED, Laser) die Existenz tiefer Störstellen negativ auf die Effizienz des Bauelements aus. Unter Mitwirkung dieser Defekte finden Rekombinationsprozesse hauptsächlich nichtstrahlender Natur statt, die eine direkte Konkurrenz zu den gewünschten strahlenden Übergängen darstellen und die Gesamtausbeute herabsetzen. Persistente Photoeffekte^{2,3,4} aufgrund von tiefen Zentren beeinflussen zudem direkt das Zeitverhalten des Bauelements, welches z.B. im Hinblick auf das Ansprechverhalten von Detektoren wesentlich ist.

2.2 Theoretische Grundlagen des Nachweises tiefer Störstellen

Ein Modell zur Beschreibung von Generations- und Rekombinationsprozessen über tiefe Störstellen wurde erstmalig von Shockley, Read und Hall^{5,6} eingeführt und berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen tiefen Störstellenniveaus und freien Ladungsträgern anhand ihrer Einfang- und Emissionsraten, wie es in Abb. 2.2 vereinfacht dargestellt wird. Aus dieser Betrachtungsweise resultiert auch die in der Literatur sehr häufig benutzte Klassifizierung in Elektronen- und Löchertraps bzw. Rekombinationszentren¹ :

¹ Paul74a

² Lisker99a

³ Hirsch97a

⁴ Qiu97a

⁵ Hall52a

⁶ Shockley52a

1. Elektronentrap: $c_n \gg c_p; e_n \gg e_p$
2. Löchertrap: $c_p \gg c_n; e_p \gg e_n$
3. Rekombinationszentrum: $c_n \approx c_p; c_n \gg e_n; c_p \gg e_p$,

wobei $c_{n,p}$ bzw. $e_{n,p}$ die Einfang- bzw. Emissionsraten des Niveaus gegenüber Elektronen und Löchern bezeichnen. Weiterführende Betrachtungen zur Shockley-Read-Hall-Statistik sind beispielsweise bei Sze¹ oder Auth et al.² zu finden.

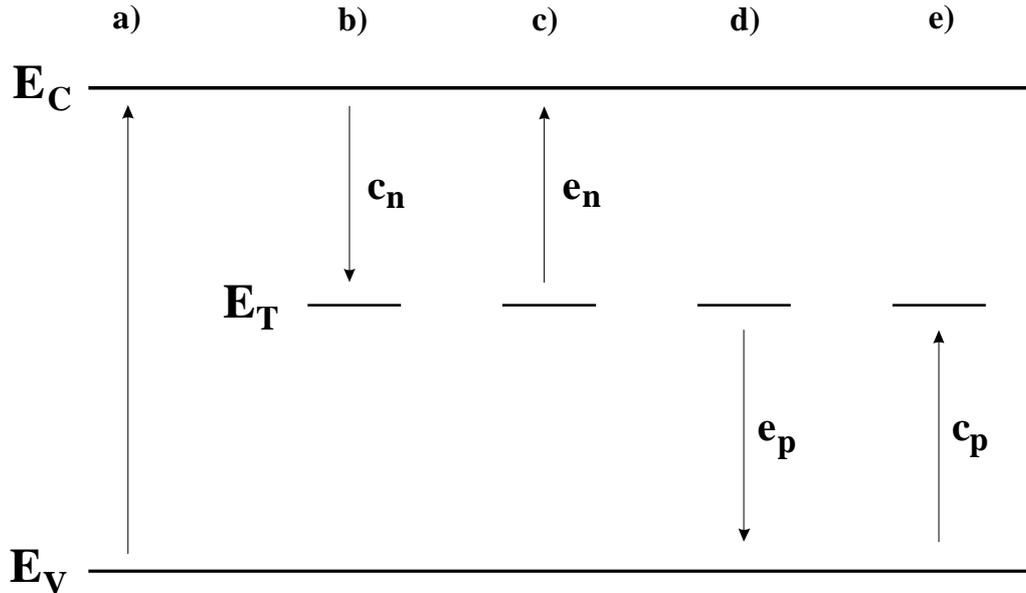


Abb. 2.2: Vereinfachte Darstellung von Ladungsträgerübergängen unter Beteiligung tiefer Störstellen: a) Band-Band-Generation, b) Elektroneneinfang, c) Elektronenemission, d) Löcheremission und e) Löchereinfang (nach ²)

Unter Berücksichtigung dieser Parameter läßt sich eine Ratengleichung zur Beschreibung der Besetzung der tiefen Störstellen aufstellen, wie es in Gleichung (2.1) für ein Elektronentrap angegeben ist^{3,4}:

$$\frac{dn_T}{dt} = N_T [c_n n(1 - f_T) + e_p (1 - f_T) - e_n f_T - c_p p f_T]. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnen n_T die Besetzung des Traps, N_T die Trapkonzentration, f_T die Besetzungswahrscheinlichkeit des Traps und n bzw. p die Konzentration der freien Ladungsträger. Im thermischen Gleichgewicht läßt sich die Besetzungswahrscheinlichkeit der tiefen Störstelle durch eine Fermi-

¹ Sze81a

² Auth77a

³ Losee75a

⁴ Oldham72a

Dirac-Verteilungsfunktion¹ annähern, so daß sich die temperaturabhängige Emissionsrate des Elektronentraps entsprechend Gleichung (2.2) beschreiben läßt:

$$e_n = 2\sigma_n \left(\frac{2k}{m_n} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi m_n k}{h^2} \right)^{3/2} T^2 \exp\left(\frac{-(E_C - E_T)}{kT} \right). \quad (2.2)$$

Die dabei eingeführte Größe E_T charakterisiert die energetische Lage des Trapniveaus innerhalb des Gaps, aus der dessen thermische Aktivierungsenergie ($E_A = E_C - E_T$) abgeleitet werden kann. Die Temperaturabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes σ_n wird in den meisten Fällen als schwach angenommen bzw. vernachlässigt und läßt sich als thermische Aktivierung des Einfangprozesses von Ladungsträgern in das Trapniveau verstehen. Takebe et al.² zeigten am Beispiel von tiefen Störstellen in CdTe, daß sich der temperaturabhängige Wirkungsquerschnitt ebenfalls durch eine arrheniusartige Funktion mit einem Energieterm E_B beschreiben läßt und demzufolge Gleichung (2.2) zur Bestimmung der gesamten thermischen Aktivierungsenergie ($E_A = E_C - E_T + E_B$) herangezogen werden kann. Der Korrekturterm E_B ist häufig relativ klein (Beispiel E6 in CdTe²: $E_B < 40$ meV) und liegt meistens innerhalb des für die thermische Aktivierungsenergie angegebenen Fehlerintervalls.

Die durch Gleichung (2.2) beschriebene Temperaturabhängigkeit der Emissionsrate ist die Grundlage für die meisten thermischen Nachweisverfahren tiefer Störstellen (z.B. DLTS und Thermische Admittanzspektroskopie). Die entsprechenden Trapparameter (Aktivierungsenergie E_A , Wirkungsquerschnitt σ_n) werden üblicherweise in einer Arrheniusdarstellung

$$\ln\left(\frac{e_n}{T^2} \right) = f\left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.3)$$

aus dem Anstieg der Fit-Geraden bzw. aus deren Schnittpunkt mit der Ordinate bestimmt.

Neben den bisher erläuterten thermisch induzierten Ladungsträgeremissionen aus tiefen Störstellen besteht auch die Möglichkeit, die Umladung des tiefen Niveaus durch Absorption von Photonen geeigneter Energie zu realisieren. Bei einer Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Energie $h\nu$ und einer Photonenflußdichte $\Phi(h\nu)$ ergeben sich die Emissionsraten der optisch stimulierten Ladungsträgeremission zu

$$e_{n,p}^o(h\nu) = \sigma_{n,p}^o(h\nu)\Phi(h\nu). \quad (2.4)$$

¹ Blakemore62a

² Takebe82a

Grundlage der Anwendbarkeit photoelektrischer Nachweisverfahren ist jedoch die Vernachlässigung von thermischen Ladungsträgeremissionen gegenüber den optischen Prozessen

$$e_n^{th} \ll e_n^o + e_p^o, \quad (2.5)$$

wie es experimentell durch tiefe Temperaturen und hohe Photonenflußdichten realisiert werden kann¹.

Eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung optischer Einfang- und Emissionsprozesse ist die spektrale Abhängigkeit des Photoionisationsquerschnittes σ^o , aus dessen Verlauf die Photoionisationsenergie bestimmt werden kann². Lucovsky³ erarbeitete auf der Grundlage eines δ -förmigen Ionen-Kern-Potentialansatzes ein Modell für den spektralen Photoionisationsquerschnitt. Ein allgemeinerer analytischer Ausdruck für diesen Parameter ist in (2.6) gegeben⁴

$$\sigma_n^o = \frac{c(h\nu - E^o)^b}{h\nu(h\nu + E^o(m_T / m^* - 1))^a}, \quad (2.6)$$

wobei E^o die Photoionisationsenergie und m_T bzw. m^* die effektiven Massen der getrappten bzw. freien Ladungsträger bezeichnen. Die Konstanten a,b,c berücksichtigen die Form des Defektpotentials und die Symmetrierelation zwischen dem getrappten und dem freien Zustand. Für eine detailliertere Beschreibung des physikalischen Vorganges der Photoionisation sei auf ^{3,5} verwiesen.

Unabhängig vom verwendeten Modell (und damit vom angenommenen Defektpotential) ist der Photoionisationsquerschnitt in der Umgebung der Photoionisationsenergie von einem starken Abfall um mehrere Größenordnungen gekennzeichnet, wie es in Abb. 2.3 illustriert ist. In einer solchen Darstellung $\sigma^o = \sigma^o(h\nu)$ (auch Lucovskypplot genannt) kann aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse die Photoionisationsenergie bestimmt werden. Dieser Wert entspricht der Mindestenergie, die eingestrahlt werden muß, um den optisch induzierten Emissionsprozeß zu ermöglichen. Ein Vergleich der Photoionisationsenergie E^o mit der thermischen Aktivierungsenergie E^{th} des gleichen Störstellenniveaus ergibt eine systematische Diskrepanz, die als Franck-Condon-Parameter

¹ Barbolla92a

² Breitenstein79a

³ Lucovsky65a

⁴ Takebe82a

⁵ Landsberg91a

$$d_{FC} = E^o - E^{th} \quad (2.7)$$

bezeichnet wird. Diese Energieverschiebung resultiert aus der Wechselwirkung der geladenen Störstelle mit dem Kristallgitter (Verzerrung des Gitters in der Umgebung des Defekts) und ist ein Maß für die Stärke der entsprechenden Gitterrelaxation^{1,2,3,4} nach der Umladung der Störstelle. Beispielsweise zeigen tiefe Störstellen in GaAs (z.B. EL2) eine „normale“ Franck-Condon-Verschiebung von 0.1-0.2 eV. Das EL6 ist mit $d_{FC}=0.6$ eV als Defekt mit starker Gitterrelaxation anzusehen⁵. Hacke et al.⁴ bestimmten, bisher unbestätigt durch andere Arbeitsgruppen, für das sogenannte E2-Zentrum in GaN ($E_C-0.55$ eV) einen Franck-Condon-Parameter von 0.3 eV.

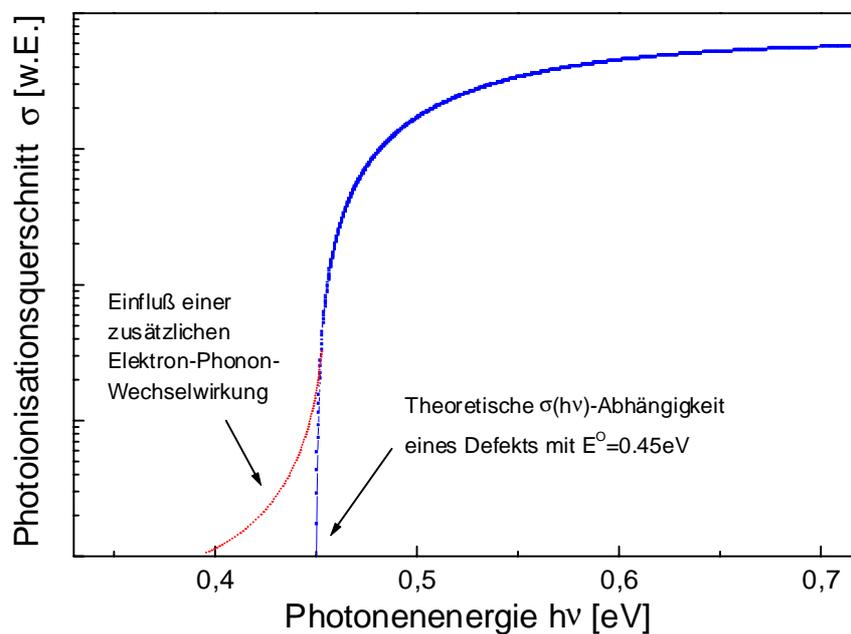


Abb. 2.3: Theoretischer Verlauf der spektralen Abhängigkeit des Photoionisationsquerschnittes in der Nähe der Photoionisationsenergie von 0.45 eV und Einfluß einer zusätzlichen Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Jedoch folgt der Photoionisationsquerschnitt nicht immer dem in Abb. 2.3 dargestellten theoretischen Verlauf. Speziell bei Störstellen mit einer starken Elektron-Phonon-Kopplung^{6,7,8} wird der

¹ Breitenstein79a

² Pässler96a

³ Monemar80b

⁴ Hacke99a

⁵ Chantre81a

⁶ Noras80a

⁷ Lamouche95a

⁸ Jia96a

Photoionisationsquerschnitt temperaturabhängig und es treten eine Verschmierung der abfallenden Flanke und eine daraus resultierende Unschärfe in der Photoionisationsenergie auf. Ähnliche Effekte werden auch durch inhomogene elektrische Felder z.B. aufgrund von inneren Raumladungen hervorgerufen¹.

Experimentell kann die spektrale Abhängigkeit des Photoionisationsquerschnittes beispielsweise mittels DLOS^{2,3} (Deep Level Optical Spectroscopy), PC⁴ (Photoleitung) oder OAS^{5,6} (Optische Admittanzspektroskopie) bestimmt werden.

Diese kurze Zusammenfassung hat die Grundlagen des Nachweises tiefer Störstellen mit thermischen und photoelektrischen Verfahren aufgezeigt und erläutert, welche Kenngrößen zur Beschreibung der Ladungsträgeremissionen aus diesen tiefen Defekten im allgemeinen herangezogen werden. Neben den thermischen und optischen Wirkungsquerschnitten bzw. Aktivierungsenergien ist ein weiterer wichtiger Parameter die Konzentration der Störstelle, auf die in den bisherigen Erläuterungen bewußt verzichtet wurde. Die spezifischen Raumladungseigenschaften der hier vorgestellten MBE-gewachsenen GaN-Schichten verhindern eine Konzentrationsbestimmung mit hinreichender Genauigkeit. Mehr noch, sie schränken die potentielle Anwendbarkeit einzelner Nachweisverfahren erheblich ein, so daß im wesentlichen nur verschiedene Varianten der Admittanzspektroskopie zum Nachweis tiefer Störstellen in MBE-GaN genutzt wurden. Aufgrunddessen soll diese Meßmethode im nächsten Abschnitt gesondert vorgestellt werden.

2.3 Grundprinzipien der Admittanzspektroskopie

Die Admittanzspektroskopie ist ein Verfahren zur Untersuchung von Grenzflächenzuständen⁷ und Volumendefekten⁸, wird aber auch zur Bestimmung von Banddiskontinuitäten⁹ genutzt. Grundlage ist wie bei den meisten Nachweismethoden die Existenz einer Raumladungszone. Im Gegensatz zu anderen Spektroskopieverfahren wird die Probe jedoch nicht extern angeregt, sondern die angelegte Meßwechselspannung selbst ist die Ursache der Störstellenumladung. Betrachtet man eine in Sperrrichtung vorgespannte Diode, so führt die positive Halbwelle zu einer Verkleinerung, die negative

¹ Lamouche95a

² Chantre81a

³ Hacke99a

⁴ Braun74a

⁵ Dueñas87a

⁶ Dueñas90a

⁷ Krispin97a

⁸ Evwaraye94a

⁹ Singh99a

Halbwelle zu einer Vergrößerung der Raumladungsweite. Für diese Messungen werden typischerweise Wechselspannungen mit einer kleinen Amplitude (<100 mV) verwendet, dementsprechend gering sind die Änderungen innerhalb der Raumladungszone. Infolge des Wechselspannungssignals wird die Position des Fermi-niveaus periodisch verändert (moduliert) und führt zu einer ebenfalls periodischen Veränderung der Besetzung vorhandener tiefer Störstellen in der Nähe des Fermi-niveaus. Dabei muß zwischen zwei Extremfällen unterschieden werden^{1,2}. Wird die Meßfrequenz so gering gewählt, daß die Umladungszeit der Störstelle (Einfang und Emission von Ladungsträgern) klein gegen die Periodendauer ist, so kann die Störstellenbesetzung der Modulation des Fermi-niveaus folgen. Der gemessene Kapazitätswert spiegelt die Gesamtkonzentration ionisierter Störstellen wider. Aufgrund der fehlenden Energieverluste tritt auch keine zusätzliche Leitwertkomponente auf. Ist dagegen die Meßfrequenz so hoch, daß die obige Bedingung nicht mehr erfüllt wird und die Störstelle dem Fermi-niveau nicht mehr folgen kann, bewirken die nun auftretenden Energieverluste einen Anstieg des Leitwertes. Gleichzeitig sinkt die Kapazität auf den Wert ab, der durch die restlichen Ladungen bedingt ist (ionisierte flache Störstellen und mitteltiefe Defekte, die noch umgeladen werden können). Zwischen diesen beiden Extremfällen treten Dispersionen in den Admittanzanteilen mit einer charakteristischen Struktur auf. Die Kapazität verhält sich mit zunehmender Frequenz wie eine fallende Stufenfunktion. In einer G/ω - ω -Abbildung wird ein Peak sichtbar. Beide Darstellungsarten weisen eine identische charakteristische Frequenz ω_t (Wendepunkt der Kapazitätsstufe oder Peakmaximum, siehe Abb. 2.4) auf, die mit der thermischen Emissionsrate des jeweiligen Störstellenniveaus korreliert ist^{1,2,3}:

$$e_n(T) = \omega_t \quad (2.8)$$

Führt man nun solche Admittanzmessungen bei verschiedenen Temperaturen durch, so erhält man die Emissionsrate des Defekts als Funktion der Temperatur und kann aus einer Arrheniusdarstellung (Gleichung 2.3) die Trapparameter bestimmen. Dieses „Ausfrieren“ der Ladungsträger bei konstanten Temperaturen über die Modulationsfrequenz

$$Y = Y(\omega, T = \text{const.}) = G(\omega, T = \text{const.}) + i\omega C(\omega, T = \text{const.}) \quad (2.9)$$

wird im allgemeinen als Admittanzspektroskopie (AS) bezeichnet.

Bei einer leicht abgewandelten Variante der AS, der thermischen Admittanzspektroskopie (TAS), wird während der Messung statt der Modulationsfrequenz die Temperatur variiert:

¹ Breitenstein79a

² Barbolla92a

³ Vincent75a

$$Y = Y(T, \omega = \text{const.}) = G(T, \omega = \text{const.}) + i\omega C(T, \omega = \text{const.}). \quad (2.10)$$

Störstellen werden innerhalb solcher TAS-Spektren wiederum als Kapazitätsstufen (Wendepunkt bei T_m) bzw. Leitwertpeaks (Maximum bei T_m) sichtbar. Die thermische Emissionsrate kann über Gleichung (2.11) aus der angelegten Meßfrequenz bestimmt werden:

$$e_n(T_m) = \frac{\omega}{a} \quad (a = 1 \dots 2) \quad . \quad (2.11)$$

Der Parameter a wird in der Literatur recht heterogen diskutiert (Barbolla et al.¹: $a=1.98$, Vincent et al.², Losee³, Chen et al.⁴: $a=1$, Blood et al.⁵: $a=2$). Ursache dieser Unterschiede ist die Zeitkonstante des Einfangprozesses, die teilweise im Modell berücksichtigt ($a=2$) bzw. vernachlässigt wird ($a=1$)⁵. Für die Bestimmung der Trappparameter ist a aber nur von marginaler Bedeutung, da es lediglich eine geringfügige Verschiebung des Arrheniusplots bewirkt. Der dadurch bedingte Fehler für E_A liegt innerhalb des für TAS-Messungen üblichen Gesamtfehlers von 5-10%. Der Auswertung der hier vorgestellten Admittanzuntersuchungen an GaN wurde ein Parameter $a=1$ zugrunde gelegt:

$$e_n(T_m) = \omega \quad (2.11a)$$

Die bisher vorgestellten Varianten AS und TAS detektieren analog zu anderen thermischen Verfahren die thermische Emission von Ladungsträgern aus tiefen Störstellen, ermöglichen aber nur den Nachweis von Majoritätsladungsträgern, so daß sich damit in den hier untersuchten n-GaN-Schichten ausschließlich Elektronentraps charakterisieren ließen. Abbildung 2.4 faßt noch einmal die Struktur der dabei entstehenden Spektren und die entsprechenden Emissionsratenverhältnisse zusammen.

Am Beispiel von mittelohmigen GaAs:Te-Proben wurde untersucht, inwieweit die verschiedenen thermischen Spektroskopietechniken hinsichtlich ihrer Ergebnisse miteinander vergleichbar sind. Abbildung 2.5 zeigt die Arrheniusplots des EL3-Defekts in diesen GaAs-Schichten, die mittels DLTS-, TSC- und TAS-Messungen bestimmt wurden. Als Referenz wurden andere DLTS-Ergebnisse aus der Literatur herangezogen. Diese Darstellung verdeutlicht die exzellente Übereinstimmung zwischen den ermittelten Trapsignaturen und beweist, daß bei „normalen“ Eigenschaften der Raumladung TAS und DLTS äquivalente Ergebnisse liefern. Speziell auf diesen Punkt wird im Fall der hier untersuchten MBE-GaN-Schichten an späterer Stelle noch zurückzukommen sein.

¹ Barbolla92a

² Vincent75a

³ Losee75a

⁴ Chen97c

⁵ Blood92a

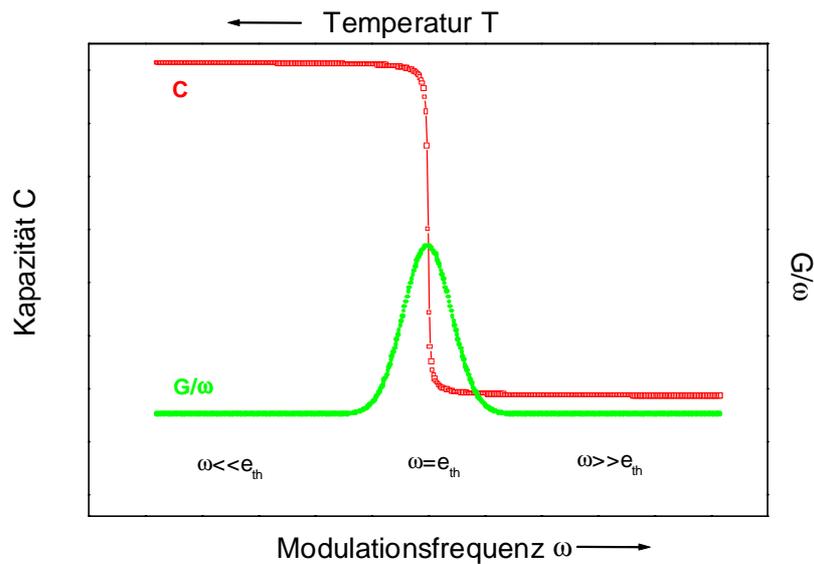


Abb. 2.4: Prinzipielle Struktur von AS- und TAS-Spektren für die kapazitive und die Leitwertkomponente (nach!)
Die Pfeile kennzeichnen die Richtung steigender Frequenz bzw. Temperatur.

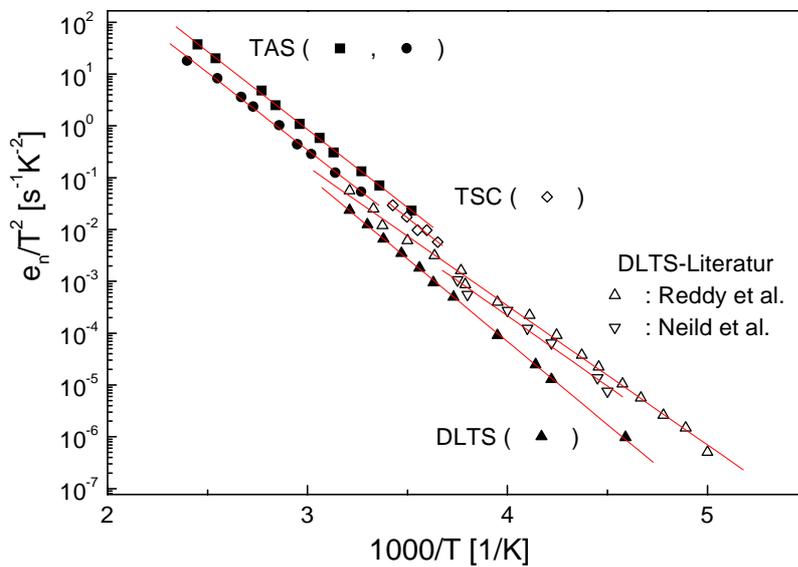


Abb. 2.5: Nachweis der Äquivalenz der Spektroskopieverfahren TAS, TSC und DLTS am Beispiel der Arrheniusplots des EL3 in Te-dotiertem GaAs
In den Vergleich wurden auch die Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen ^{2,3} einbezogen.

¹ Barbolla92a

² Reddy96a

³ Neild91a

Bei der optischen Admittanzspektroskopie werden anstelle der thermischen die optisch induzierten Ladungsträgeremissionen detektiert.

$$Y = G(h\nu, T = \text{const.}, \omega = \text{const.}) + i\omega C(h\nu, T = \text{const.}, \omega = \text{const.}) \quad (2.12)$$

Dabei wird die Probe permanent mit monochromatischem Licht variabler Energie bestrahlt. Üblicherweise werden solche Messungen zur Minimierung von thermischen Konkurrenzprozessen (Gleichung 2.5) bei tiefen Temperaturen und hohen Photonenflußdichten durchgeführt. Ist nun analog zu den thermischen Emissionsvorgängen die Resonanzbedingung^{1,2}

$$e_n^o(h\nu_m) + e_p^o(h\nu_m) = \omega \quad (2.13)$$

erfüllt, treten optisch stimulierte Übergänge zwischen den existierenden Defekten und dem jeweilig benachbarten oder gegenüberliegenden Band auf. Minoritätstraps lassen sich auf diesem Wege ebenso wie Majoritätstraps untersuchen. Die Struktur der wellenlängenabhängigen Kapazitäts- und Leitwertspektren entspricht der von TAS-Spektren (Abb. 2.4). Unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.4) und (2.13) läßt sich durch eine Serie von OAS-Messungen bei verschiedenen Frequenzen die spektrale Abhängigkeit des Photoionisationsquerschnittes ermitteln, aus der dann die Parameter zur Beschreibung des optischen Übergangs aus der beteiligten Störstelle bestimmt werden können.

An dieser Stelle ist es sinnvoll daraufhinzuweisen, daß mit der optischen Admittanzspektroskopie ausschließlich Defekt-Band-Übergänge untersucht werden können. Übergänge mit exzitonischer Beteiligung oder Donator-Akzeptor-Übergänge, wie sie beispielsweise häufig bei Lumineszenzexperimenten beobachtet werden, führen zu keiner Änderung der effektiven Störstellenkonzentration innerhalb der Raumladungszone und sind somit nicht in den OAS-Spektren sichtbar. Aus der Literatur sind OAS-Untersuchungen zur Charakterisierung von Defekt-Band-Übergängen in GaAs^{1,2} und 6H-SiC^{3,4} bereits bekannt. Für eine weiterführende Erläuterung der theoretischen Grundlagen von Admittanzuntersuchungen sei auf ⁵ oder ⁶ verwiesen.

¹ Dueñas87a

² Dueñas90a

³ Evwaraye95a

⁴ Evwaraye96a

⁵ Barbolla92a

⁶ Blood92a

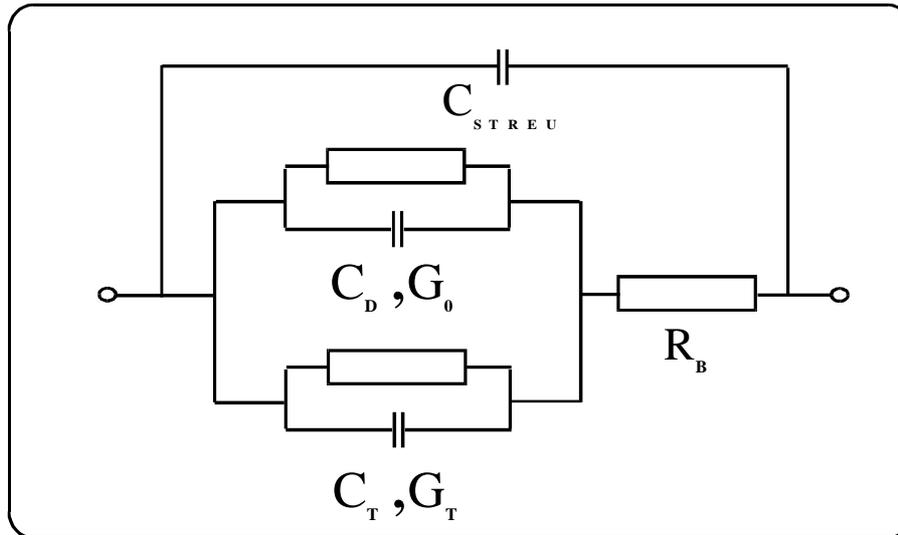


Abb. 2.6: Ersatzschaltbild zur Beschreibung von realen Schottky-Raumladungen in GaN/Saphir-Schichten mit Admittanzanteilen aufgrund von tiefen Störstellen und parasitären Signalen

Die Anwendung dieser Meßtechnik auf reale Probenstrukturen erfordert jedoch noch einige zusätzliche Betrachtungen. Bei realen Proben müssen neben den bereits erläuterten Raumladungsanteilen auch parasitäre Admittanzkomponenten aufgrund von Streukapazitäten und Verlustwiderständen berücksichtigt werden. Es wurde im Rahmen der Untersuchungen festgestellt, daß für den konkreten Meßaufbau die kapazitiven Störgrößen C_{Streu} gegenüber der Raumladungskapazität vernachlässigt werden können. Jedoch muß speziell bei den hier untersuchten molekularstrahlepitaktisch gewachsenen, undotierten GaN-Schichten der relativ hohe ohmsche Widerstand (einige $k\Omega$ bis $M\Omega$) des neutralen Gebietes R_B berücksichtigt werden, in den auch parasitäre Widerstände aufgrund von Kontaktwiderständen und Zuführungen einfließen.

Trotzdem aus Simulationsrechnungen (z.B. in ¹) bekannt ist, daß ein zusätzlicher Serienwiderstand die Form und Lage von DLTS-Peaks verändern kann, wird diese Größe in der Literatur meistens vernachlässigt. Im Fall der TAS führt der hohe Serienwiderstand der GaN-Proben zu einer Verschmierung der Peakform in den Leitwertspektren bis hin zum völligen Verschwinden der trapkorrelierten Raumladungsanteile im dominanten Signal des Neutralgebietes. Aus diesen Gründen wurde den thermischen Admittanzuntersuchungen das in Abb. 2.6 dargestellte Modell zugrunde gelegt, in dem die (ideale) Schottky-Raumladung durch einen Leitwert G_0 und eine Raumladungskapazität C_D repräsentiert wird, die im wesentlichen von der Konzentration der flachen Störstellen abhängen. Tiefe Traps werden in ihrer Gesamtheit durch die Größen C_T und G_T repräsentiert. Im Verlauf der Analyse dieses Modells zeigte es sich, daß eine Betrachtung des komplexen Widerstandes (Impe-

¹ Astrova85a

danz) wegen der Struktur des Ersatzschaltbildes erhebliche Vorteile gegenüber der Admittanz (komplexer Leitwert) bietet. Dementsprechend berechnen sich die beiden seriellen Größen

$$R_S = R_B + \frac{G_0 + G_T}{(G_0 + G_T)^2 + \omega^2(C_D + C_T)^2}$$

$$C_S = \frac{(G_0 + G_T)^2 + \omega^2(C_D + C_T)^2}{\omega^2(C_D + C_T)} = (C_D + C_T) \left(1 + \frac{(G_0 + G_T)^2}{\omega^2(C_D + C_T)^2} \right). \quad (2.14)$$

Anhand der Gleichungen (2.14) wird aber auch klar, daß eine direkte Separierung der defektinduzierten Komponenten C_T und G_T wegen der Kopplung der einzelnen Anteile nicht möglich ist. Jedoch lassen sich einige experimentelle Rahmenbedingungen so wählen, daß der Einfluß der Störgrößen minimiert werden kann und sich die Gleichungen (2.14) vereinfachen lassen. Diese Näherungen sind im einzelnen:

1. $(G_0 + G_T)^2 \ll \omega^2(C_D + C_T)^2$
2. $C_D \gg C_T$
3. R_B, G_0 und C_D sind nur schwach temperaturabhängig. (2.15)

Während sich die Nebenbedingung 1 durch geeignete Wahl der Meßfrequenz im verfügbaren Frequenzbereich (20 Hz...1 MHz) in nahezu allen Fällen erfüllen läßt, erfordert Restriktion 2 Schichten mit geringen Defektkonzentrationen, so daß die flachen Störstellen nicht von den tiefen Niveaus dominiert werden. Die Gültigkeit dieser Näherung ist speziell bei nominell undotierten Schichten im Einzelfall nur schwer zu prüfen. Deshalb wurde durch Simulationsrechnungen untersucht, welchen Einfluß diese Näherung auf die Form der R_S -Spektren ausübt. Es zeigte sich, daß die Hochtemperaturflanke des R_S -Peaks durch den gleichzeitig auftretenden Kapazitätsanstieg verfälscht wird, was in einer Verschiebung des Peakmaximums resultiert. Dieser Effekt ist um so ausgeprägter, je höher die Konzentration der entsprechenden Traps ist. Allerdings verstärken sich in gleichem Maße auch die Peakhöhen im R_S -Spektrum, so daß die Peakverschiebung als vernachlässigbar innerhalb weniger Kelvin anzusehen ist. Im Arrheniusplot ergibt sich eine geringfügige Parallelverschiebung gegenüber der ungestörten Kurve. Während die thermische Aktivierungsenergie im Rahmen der Fehlergrenzen unbeeinflusst bleibt, muß dieser parasitäre Effekt bei der Angabe der Wirkungsquerschnitte berücksichtigt werden. Die dritte Näherung betrifft die Temperaturabhängigkeit des Untergrundsignals, die als schwach angenommen wurde. Speziell der Widerstand des Neutralgebietes ist eine mit der Temperatur monoton fallende Funktion. In Umgebung des Peakmaximums ist diese Temperaturabhängigkeit jedoch so schwach, daß die resultierende Peakver-

schiebung in Anlehnung an die oben geführte Diskussion die Trapparameter nur unwesentlich beeinflusst.

Legt man nun dem Modell (2.14) die Näherungen (2.15) zugrunde, so ergeben sich die beiden Impedanzkomponenten zu

$$R_S \approx R_B + \frac{G_0 + G_T}{\omega^2 C_D^2} \text{ und } C_S \approx C_D + C_T. \quad (2.16)$$

Beide Größen sind nun eine lineare Funktion der traprelevanten Admittanzparameter C_T und G_T , auf die der bereits erläuterte theoretische Auswertungsapparat zur Charakterisierung der tiefen Störstellen angewandt werden kann.

Zusammenfassend ist also festzustellen, daß durch die (notwendige) Berücksichtigung des Volumenwiderstandes eine Konstellation entstanden ist, die im Rahmen des vorgestellten Auswertungsmodells ausschließlich zu einer geringfügigen Hochtemperaturverschiebung der Arrheniusplots mit vernachlässigbarer Wirkung auf die bestimmbare thermische Aktivierungsenergie führt. Um den Wirkungsquerschnitt der Störstelle mit großer Genauigkeit zu bestimmen, ist es aber erforderlich, den Temperaturverlauf der gesamten Probenstruktur in die Betrachtungen einzubeziehen.

Im Gegensatz zu den thermischen Varianten der Admittanzspektroskopie zeigen sich die photoelektrischen Untersuchungen mittels OAS durch den Serienwiderstand vollkommen unbeeinflusst, da hier nur das dem Untergrund (Gesamtadmittanzsignal der Probe ohne Lichteinstrahlung) überlagerte Photosignal relevant ist. Jedoch führen die Kopplung der kapazitiven und ohmschen Raumladungsteile sowie die Photoempfindlichkeit des Neutralgebietes dazu, daß die Photokapazitätsstufen verschmieren und partiell von den Leitwertpeaks dominiert werden. Demzufolge muß sich bei der Analyse der optisch induzierten Defekt-Band-Übergänge auf das Leitwertspektrum beschränkt werden. Eine Bestimmung der Trapkonzentration oder eine Klassifizierung des Defekts in Minoritäts- bzw. Majoritätstrap anhand des Photokapazitätssignals wird dadurch verhindert.

Diese Einschränkung kann durch eine Analyse der Peakhöhen im OAS-Spektrum abgeschwächt werden, die zumindest relative Konzentrationsaussagen ermöglicht. Die Höhe des Leitwertpeaks¹ ist der Konzentration der Störstelle proportional und läßt sich berechnen zu

$$G = \frac{\Delta C}{2} (e_n + e_p) \ln \left[1 + \omega^2 / (e_n + e_p)^2 \right] \\ \propto \frac{N_T}{N_D} \cdot f(e_n + e_p), \quad (2.17)$$

¹ Dueñas90a

wenn N_T und N_D die Trapkonzentration bzw. die effektive Konzentration der flachen Störstellen darstellen und $e_{n,p}$ die thermischen und optischen Emissionsraten verkörpern. Der zusätzlich einflußnehmende Anteil der Emissionsraten läßt sich unterdrücken, wenn OAS-Spektren miteinander verglichen werden, die unter den gleichen experimentellen Rahmenbedingungen aufgenommen wurden. Die Emissionsratenverhältnisse sind durch die Temperatur, die Photonenflußdichte und die Meßfrequenz fest vorgegeben. Betrachtet man direkt das Peakhöhenverhältnis von Defekt-Band-Übergängen untereinander (z.B. bezogen auf den Peak im bandkantennahen Bereich, wo Übergänge zwischen flachen Störstellen und dem gegenüberliegenden Band abgebildet werden), so läßt sich auch die unbekannte Größe N_D aus (2.17) eliminieren. Unter Heranziehung dieses Schemas wird im folgenden untersucht, wie sich die (relativen) Defektkonzentrationen in den GaN-Schichten infolge einzelner technologischer Prozesse (z.B. Dotierung mit Akzeptoren oder Ionenimplantation) verändern.

PROBENMATERIAL

Nach der Übersicht über die theoretischen Grundlagen von thermisch und optisch induzierten Ladungsträgeremissionen aus tiefen Störstellen und der Etablierung der Admittanzspektroskopie als effektivem Nachweisverfahren von tiefen Störstellen sollen in diesem Kapitel die untersuchten Probenreihen vorgestellt werden. Das im Rahmen dieser Arbeit charakterisierte Probenmaterial läßt sich in zwei Gruppen einteilen. Den Schwerpunkt der ersten Gruppe bilden die im ersten Unterkapitel vorgestellten GaN-Schichten auf Saphirsubstrat, die mittels Molekularstrahlepitaxie hergestellt wurden (im folgenden MBE1 genannt: Prof. Dr. D. Hommel, Universität Bremen). Um den Einfluß des Züchtungsverfahrens auf die Schichteigenschaften diskutieren zu können, wurden neben dieser Probenreihe auch GaN-Referenzschichten untersucht, die mit metallorganischer Gasphasenepitaxie bzw. in einem anderen MBE-Reaktor auf dem Saphirsubstrat abgeschieden wurden (MOVPE-GaN: PD Dr. F. Scholz, Universität Stuttgart; MBE-GaN (MBE2): Prof. Dr. M. Stutzmann, TU München). Den zweiten Teil des Probenmaterials bilden GaN-basierte Heterostrukturen auf SiC-Substraten (Prof. Dr. B. K. Meyer, Universität Giessen; PD Dr. F. Scholz, Universität Stuttgart) bzw. auf GaAs (PD Dr. D.J. As, Prof. Dr. K. Lischka, Universität Paderborn), die im Abschnitt 3.2 erläutert werden. Diese Bauelementstrukturen weisen zusätzlich zu den entsprechenden Einzelschichten eine Grenzfläche auf, deren Eigenschaften für die Gesamtcharakteristik wesentlich sind und die es ebenfalls zu untersuchen galt. Im dritten Unterkapitel sind die Arbeitsschritte zur Probenpräparation und zur Kontaktierung der entsprechenden Halbleiterschichten beschrieben.

3.1 GaN-Schichten auf Saphirsubstrat

Das Wachstum der MBE1-Schichten erfolgte in einem EPI 930 MBE-System, welches mit zwei verschiedenen Stickstoff-Plasma-Quellen ausgerüstet ist. Zum einen wurde eine ASTEX COMPACT ECR-Quelle (Electron Cyclotron Resonance) mit einer typischen Plasmaleistung von 30 bzw. 200 W benutzt, zum anderen kam eine EPI UNIBULB RF-Stickstoffquelle (Radio Frequency) mit einer typischen Leistung von 500 W zum Einsatz. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Quellen besteht in der Konzentration des emittierten atomaren und ionisierten Stickstoffs und wird in ¹ sowie in Abschnitt 5.2.2.2 ausführlich diskutiert. Sämtliche Schichten wurden auf einem Saphirsubstrat mit (0001)-Ausrichtung ohne Tieftemperatur-Pufferschicht gewachsen. Während des

¹ Birkle98a

Wachstums mit der ECR-Quelle wurde an das Substrat eine positive Vorspannung von +150 V angelegt, um Kristallschäden aufgrund von hochenergetischen Ionen zu minimieren. Für das Schichtwachstum mit der rf-Plasmaquelle spielte die Substratvorspannung wegen des geringeren ionischen Anteils nur eine untergeordnete Rolle ¹.

Um den Einfluß der Grenzfläche Al₂O₃/GaN auf die elektrischen Eigenschaften der Schicht einschätzen zu können, wurden die Schichtdicken der ECR-Proben zwischen 300 nm und 3 µm variiert. Zwar wurde eine tendenzielle Verbesserung der Kontakteigenschaften mit zunehmender Schichtdicke festgestellt und auf den stetigen Abbau der Gitterfehlانpassung zwischen GaN und Saphir innerhalb der GaN-Schicht zurückgeführt, jedoch ist dieser Effekt so schwach, daß er gegenüber einer Variation der anderen Wachstumsparameter vernachlässigt werden kann und im folgenden nicht mehr betrachtet wird. Demgegenüber wurden die RF-GaN-Proben mit einer nominalen Schichtdicke von 1µm gewachsen. Eine schematische Darstellung der Probenstruktur ist in Abb. 3.1 gegeben.

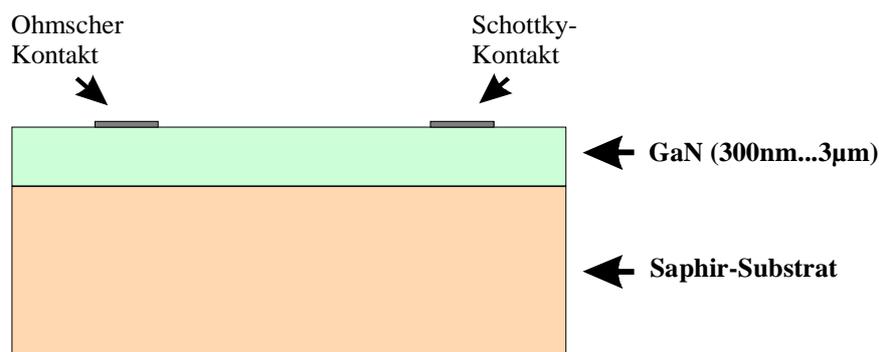


Abb. 3.1: Schematische Struktur der untersuchten MBE-GaN-Schichten auf Saphir

Die ECR-Proben waren nominell undotiert oder mit Silizium dotiert und zeigten n-Leitung. Die anhand von Hall-Messungen ermittelten Elektronenkonzentrationen und Beweglichkeiten betragen 10¹⁴...10¹⁶ cm⁻³ bzw. 40...90 cm²/Vs im Fall der undotierten Schichten^{1,2}. Die Si-dotierten Schichten wiesen eine Ladungsträgerkonzentration zwischen 10¹⁴ und 10¹⁸ cm⁻³ bei vergleichbaren Beweglichkeiten auf. Im Gegensatz dazu zeigten die undotierten, n-leitenden RF-Proben sowohl höhere Ladungsträgerkonzentrationen (≈10¹⁷ cm⁻³) als auch zum Teil höhere Beweglichkeiten (30...150 cm²/Vs)^{1,2}. Am Beispiel einer RF-Probenserie wurde zusätzlich der Einfluß einer Akzeptordotierung auf das Kompensationsverhalten untersucht. Zu diesem Zweck wurden die GaN-Schichten mit Kohlenstoff, Kalzium bzw. Magnesium dotiert, wobei die Heizleistung des Graphitfilamentes

¹ Birkle98a

² Fehrer97a

und die Temperatur der Ca- bzw. Mg-Effusionszellen systematisch variiert wurden. Nach der Dotierung wiesen die Schichten zwar immer noch n-Leitung mit einer Elektronenkonzentration von etwa 10^{17} cm^{-3} auf, jedoch verringerte sich die Hall-Beweglichkeit mit zunehmender Akzeptordotierung. Lediglich für die am stärksten Mg-dotierte GaN-Schicht wurde ein Leitungstypwechsel beobachtet.

Eine weiteres Ziel dieser Arbeit war es zu klären, welchen Einfluß das Wachstumsverfahren auf den Störstellenhaushalt der jeweiligen GaN-Spezies hat. Zu diesem Zweck wurden die Ergebnisse der MBE-Proben mit denen von Referenzproben verglichen, die mit anderen Verfahren und/oder in anderen Reaktoren gewachsen wurden. Alle Referenzproben waren nominell undotiert und n-leitend. Die aus Halleffekt-Messungen ermittelte Elektronenkonzentration betrug jeweils etwa 10^{17} cm^{-3} . Bei diesen Vergleichsproben handelte es sich zum einen um MOVPE-Schichten auf (0001)-Saphir-Substrat. Diese Proben wurden bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ gewachsen und besitzen eine ca. 15 nm dicke AlN-Nukleationsschicht. Die Dicke der GaN-Schicht variierte zwischen 1 und 3 μm . Der Aufbau dieser Proben ist in Abb. 3.2 skizziert. Für weitergehende Ausführungen zum MOVPE-Wachstum sei auf ¹ verwiesen.

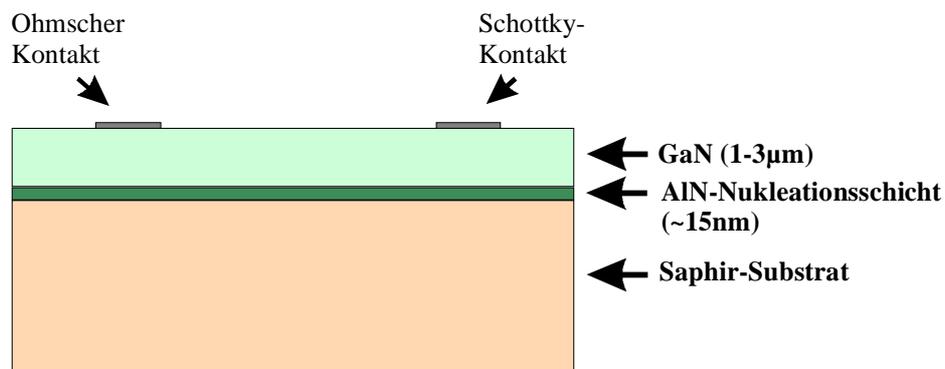


Abb. 3.2: Typischer Aufbau einer MOVPE-GaN-Probe mit Nukleationsschicht

Weiterhin wurden 1 μm dicke MBE-Proben einer anderen Arbeitsgruppe (MBE2) in den Vergleich einbezogen, die in einem Tectra Mini MBE-Reaktor mit einer RF-Stickstoff-Plasmaquelle CARS25 hergestellt wurden. Das MBE-Wachstum erfolgte typischerweise bei einer Temperatur von 800°C ^{2,3}. Die Struktur dieser Proben ohne AlN-Nukleationsschicht entspricht Abb. 3.1.

¹ Scholz97a

² Dimitrov98a

³ Angerer96a

3.2 GaN-basierte Heterostrukturen

Um die aus den GaN/Saphir-Proben gewonnenen Erkenntnisse auf Bauelemente und bauelementähnliche Strukturen zu übertragen und dadurch eine direkte Zuordnung zwischen den integralen Bauelementeigenschaften und den Einzelschichten zu ermöglichen, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch GaN/GaAs- und GaN/SiC-Heterostrukturen untersucht. Im Gegensatz zu den GaN-Schichten auf Saphirsubstraten wächst auf GaAs abgeschiedenes GaN nicht in der weit verbreiteten hexagonalen Phase, sondern kristallisiert in einer metastabilen kubischen Phase. Die Eigenschaften einer solchen c-GaN-Schicht hängen sehr sensitiv von den Wachstumsparametern ab^{1,2} und sind deshalb gegenwärtig Gegenstand intensiver Untersuchungen. So kann beispielsweise der Leitungstyp der c-GaN-Schicht durch die Wahl der Wachstumsparameter verändert werden: Wachstum mit Ga-Überschuß führt zu einer n-Leitung in den Schichten, während ein Überangebot an Stickstoff p-leitende Schichten hervorruft^{1,2}.

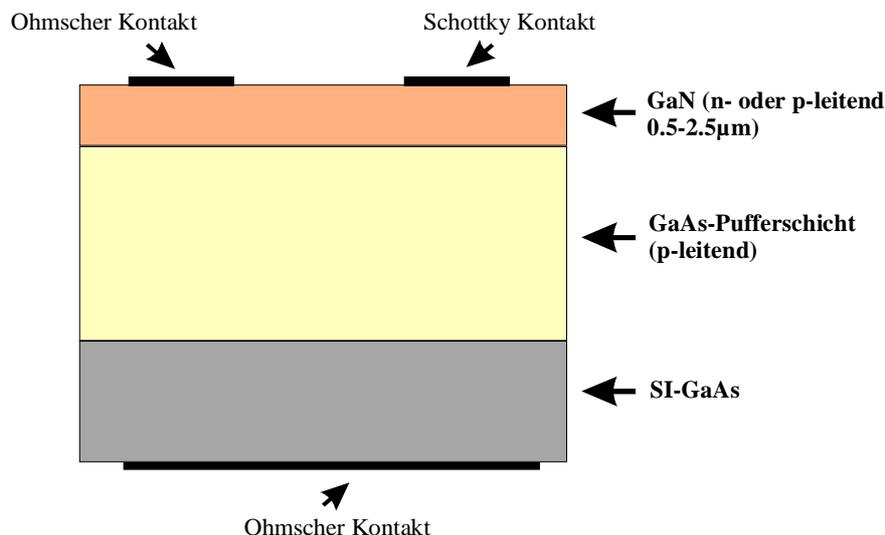


Abb. 3.3: Aufbau einer c-GaN/GaAs-Heterostruktur mit Pufferschicht

Die hier vorgestellten c-GaN-Schichten wurden mittels RF-plasmaunterstützter MBE (RIBER-32 MBE-System mit CARS25 RF-Plasma-Quelle) auf SI-GaAs-Substraten (semi insulating) mit (001)-Orientierung gewachsen. Die Substrattemperatur betrug dabei 720 °C. Die Strukturen wurden teilweise auf einer p-GaAs-Pufferschicht (Abb. 3.3) oder direkt auf dem GaAs-Substrat abgeschieden. Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie- und Raman-Messungen wurde eine Phasenreinheit besser als 99.9% nachgewiesen. Eine detailliertere Beschreibung des Wachstumsprozesses ist beispielsweise in ¹ zu finden.

¹ Schöttker98a

² As96a

Die untersuchten c-GaN-Schichten waren nominell undotiert p-leitend mit Ladungsträgerkonzentrationen von etwa 10^{16} cm^{-3} und Hallbeweglichkeiten zwischen 220 und $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beziehungsweise n-leitend (nominell undotiert oder Si-dotiert) mit einer Ladungsträgerkonzentration zwischen 10^{14} und 10^{18} cm^{-3} und entsprechenden Beweglichkeiten von $1000 \dots 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ¹. Als Substrat für alle GaN/GaAs-Proben wurde SI-GaAs der Firma Freiburger Compound Materials GmbH mit einer Ladungsträgerkonzentration von $n=8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ und einer Beweglichkeit von $6900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ verwendet¹.

Anders als bei den GaN/GaAs-Proben liegt bei den GaN/SiC-Heterostrukturen das GaN in seiner hexagonalen Phase vor und ist direkt mit den bereits diskutierten GaN-Schichten auf Saphirsubstrat vergleichbar. Die hier vorgestellten GaN/SiC-Heterostrukturen wurden mit zwei verschiedenen Verfahren hergestellt. Eine Probenserie wurde mittels LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) auf n- bzw. p-leitendem 6H-SiC-Substrat mit typischen Ladungsträgerkonzentrationen von $(1 \dots 4) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ entsprechend Abb. 3.4 gewachsen. Das SiC-Substrat wies eine (0001)-Orientierung mit 3.5° Verkippung auf und wurde mit dem modifizierten Lely-Verfahren hergestellt². Für eine im gleichen Zyklus gewachsene GaN-Schicht auf Saphirsubstrat wurden mittels Halleffekt eine Elektronenkonzentration von etwa $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und eine Elektronenbeweglichkeit von $220 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt. Die Einzelheiten des LPCVD-Wachstums sind in ² nachzulesen.

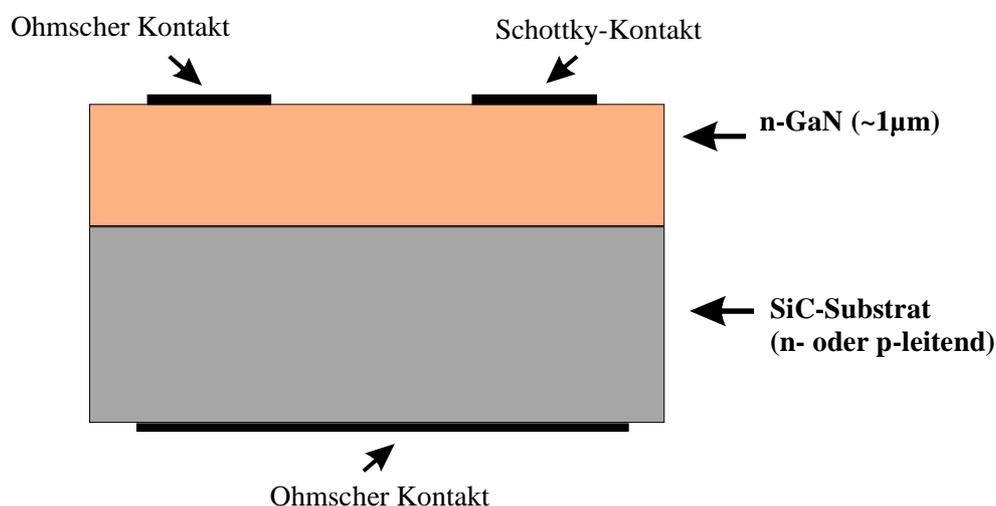


Abb. 3.4: Typische Struktur der untersuchten LPCVD-GaN/SiC-Heterodiode

Eine zweite Probenserie wurde mittels MOVPE auf 0° bzw. 4° verkipperten 6H-SiC-Substraten gewachsen. Das Substrat war n-leitend und wies eine Ladungsträgerkonzentration von $1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf. Das Wachstum wurde durch eine 17nm dicke AlN-Nukleationsschicht unterstützt, der sich ei-

¹ As98a

² Koynov97a

ne etwa 1 μm dicke, undotierte n-leitende GaN-Schicht anschloß. Ein Teil der Proben wies anstelle der Nukleationsschicht eine 0.5 μm dicke AlGaIn-Pufferschicht mit einem Al-Gehalt von ca. 43% auf. Die Dicke der undotierten GaN-Schicht betrug ebenfalls 0.5 μm . Für eine detaillierte Beschreibung des MOVPE-Wachstums sei auf ¹ verwiesen.

3.3 Probenpräparation und Metallisierung

Vor der Metallisierung wurden die Proben nacheinander mit Azeton, Isopropanol und Methanol im Ultraschallbad gereinigt und zwischen diesen Reinigungsschritten mit destilliertem Wasser gespült. Anschließend wurden die GaN-Schichten in einer Ammoniumhydroxidlösung bzw. in Salzsäure naßchemisch geätzt². Ohmsche Kontakte wurden durch eine thermisch aufgedampfte Al-Schicht gebildet, die für 10 Minuten bei 500 °C unter einer N₂-Schutzgasatmosphäre getempert wurde. Zur Realisierung von Schottky-Kontakten wurde eine 100 nm dicke Platinschicht aufgesputtert bzw. eine 50 nm dicke Goldschicht thermisch aufgedampft². Dabei zeichneten sich die Platinkontakte bei vergleichbaren elektrischen Parametern durch eine wesentlich höhere mechanische Belastbarkeit aus. Die Größe der Kontakte variierte zwischen 300 μm und 1.5 mm. Zur Metallisierung der SiC-Substrate wurden diese nach der Reinigung mit Flußsäure geätzt. Die ohmsche Kontaktierung erfolgte durch das Aufputtern einer Ni-Schicht (n-SiC) bzw. einer Al-Schicht (p-SiC) mit anschließendem Tempern bei 600 °C. Auf dem SI-GaAs wurden ohmsche Kontakte durch ein Ni/Ge/Au-Schichtsystem gebildet, das nach einer naßchemischen Ätzung des Substrates thermisch aufgedampft und anschließend bei 400°C in einer N₂-Schutzgasatmosphäre getempert wurde. Dieses Verfahren ist sehr ausführlich in ² beschrieben.

Die Kontakteigenschaften wurden am Beispiel der MBE-GaN-Schichten auf Saphir systematisch untersucht. Dabei wurde als Maß für die Güte der Schottky-Kontakte das jeweilige Verhältnis der gemessenen Ströme und Kapazitäten bei 1V in beiden Spannungsrichtungen (Durchlaß- und Sperrrichtung) verwendet. Diese selbstdefinierten Gütefaktoren wiesen Werte zwischen 1.01 und 1400 (Strom) bzw. 1.01 und 17000 (Kapazität) auf. Je größer dieses Verhältnis ist, desto ausgeprägter ist die Schottky-Raumladung. Der ohmsche Charakter der Kontakte wurde über TLM-Messungen (Transmission Line Method) nachgewiesen².

Bei der Charakterisierung der hier vorgestellten Proben kamen zwei unterschiedliche Kontaktanordnungen zur Anwendung, die in Abb. 3.5 schematisch dargestellt sind. Die GaN/Saphir-Strukturen wurden ausschließlich mit koplanaer Kontaktanordnung untersucht, da das Saphir-

¹ Scholz97a

² Lisker97a

Substrat aufgrund seines hohen ohmschen Widerstandes das Ausbreiten eines elektrischen Feldes verhindert. Im Gegensatz dazu wurden zur Untersuchung der Heterostrukturen sowohl Sandwich- als auch koplanare Kontaktanordnungen genutzt.

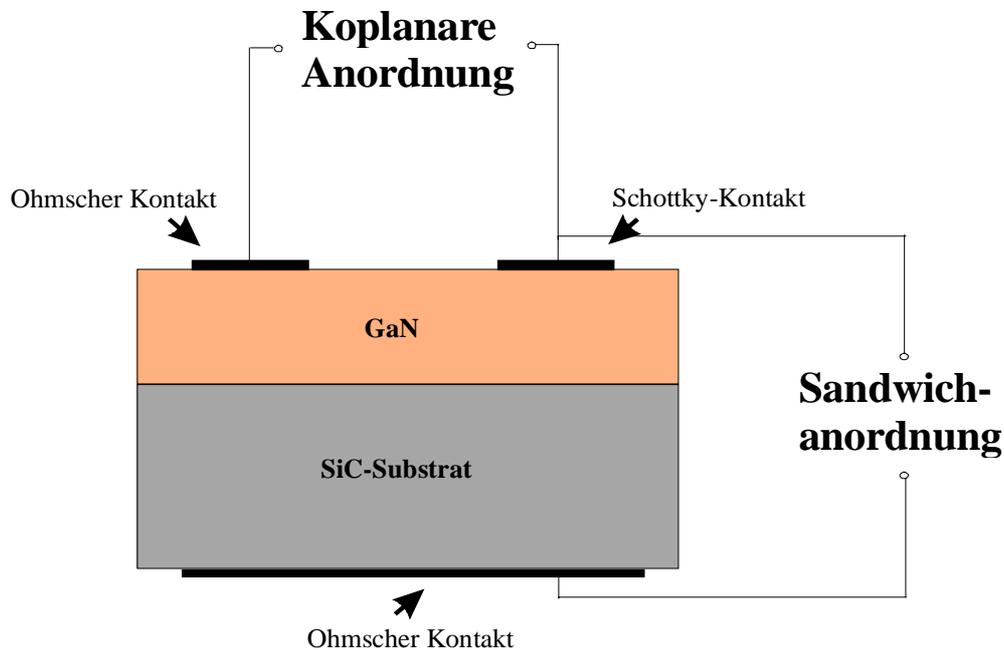


Abb. 3.5: Vergleich von koplanarer und Sandwich-Kontaktanordnung am Beispiel einer SiC/GaN-Heterodiode

Diese Herangehensweise hat den Vorteil, daß die Anteile beider Komponenten am Meßsignal unterschiedlich stark gewichtet werden können, was Rückschlüsse auf die Herkunft des Meßsignals erlaubt. Im Fall der koplanaren Anordnung liegt das elektrische Feld zwischen den beiden Kontakten auf der GaN-Schicht an, die Raumladung wird dabei durch den Schottkykontakt auf dem GaN gebildet. Das elektrische Feld verläuft bei den hier vorliegenden Widerstandsverhältnissen hauptsächlich innerhalb der GaN-Schicht. Im Gegensatz dazu wird bei einer Sandwichanordnung, wo die zweite Elektrode durch den ohmschen Kontakt auf dem Substrat gebildet wird, das elektrische Feld sowohl in der GaN-Schicht als auch im Substrat verlaufen. Das entsprechende Meßsignal beinhaltet demzufolge auch Anteile des Substrates.

EXPERIMENTELLER AUFBAU

Entsprechend der Zielstellung, die elektrischen Eigenschaften der GaN-Schichten und speziell die der darin vorhandenen Störstellen möglichst umfassend zu untersuchen, wurde ein breites Spektrum von elektrischen Charakterisierungsverfahren genutzt. Diese Meßmethoden beruhen auf dem Nachweis von Ladungsträgeremissionen aus Störstellen, die entweder thermisch oder optisch induziert sind. Mit den angewandten thermischen Nachweisverfahren lassen sich lediglich Majoritätsladungsträger (hier: Elektronentraps) detektieren, wobei der Übergang der Ladungsträger immer zum nächstliegenden Band erfolgt. Leider können mit diesen Methoden keine Aussagen zu Störstellen unterhalb des Fermi-niveaus getroffen werden. Aus diesem Grund wurden zusätzlich photoelektrische Verfahren (Optische Admittanzspektroskopie, Photoleitung) genutzt, die für Elektronen- und für Löcheremissionen sensitiv sind. In diesem Fall treten sowohl optisch induzierte Übergänge zum nächstliegenden als auch zum gegenüberliegenden Band auf. Ergänzt werden diese Nachweisverfahren durch Standardtechniken wie Strom-Spannungs-, Kapazitäts-Spannungs- und Leitfähigkeitsuntersuchungen, die Erkenntnisse über die Güte der Schottky-Raumladung und die Kontakteigenschaften liefern, auf die aber an dieser Stelle nicht gesondert eingegangen wird. Im folgenden soll nun die experimentelle Umsetzung dieser thermischen und photoelektrischen Meßmethoden beschrieben werden, für die jeweils ein separater Meßplatz aufgebaut wurde.

4.1 Thermische Nachweisverfahren

Den thermischen Untersuchungsmethoden liegt ein rechnergestützter Meßplatz zugrunde, dessen schematischer Aufbau in Abb. 4.1 dargestellt ist. Kernstück der Apparatur ist ein LN₂-Durchflußkryostat, der innerhalb eines Temperaturintervalls von 80 K bis ca. 500 K einsetzbar ist und definierte Aufheizraten im Bereich von 0.04 K/s bis 0.65 K/s ermöglicht. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem kalibrierten Platinmeßwiderstand PT100 im Keramikgehäuse, dessen elektrischer Widerstand direkt in die resultierende Probertemperatur umgerechnet wurde. Für Admittanzmessungen wurde ein Präzisions-LCR-Meter HP4284A der Firma Hewlett-Packard mit einem Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz verwendet und über eine 4TP-Konfiguration (Four-Terminal Pair¹) mit der Probe verbunden. Diese Art der Kabelanordnung gewährleistet Impedanz- und Admittanzmessungen mit entsprechender Genauigkeit in einem sehr breiten Impedanzmeßbe-

¹ Honda89a

reich ($1 \text{ m}\Omega \dots 10 \text{ M}\Omega$ ¹). Das an die Probe angelegte Wechselspannungssignal betrug jeweils 100 mV. Vorspannungsabhängige Admittanzmessungen zur Unterscheidung von Grenzflächen- und Volumenzuständen wurden bei Raumtemperatur und mit typischen DC-Vorspannungen von $-5 \dots +5 \text{ V}$ durchgeführt. TAS-Messungen zur Charakterisierung von thermisch induzierten Ladungsträgeremissionen aus tiefen Störstellen erfolgten üblicherweise ohne eine zusätzliche DC-Vorspannung, um eine möglichst hohe Empfindlichkeit beim Störstellennachweis zu erlangen².

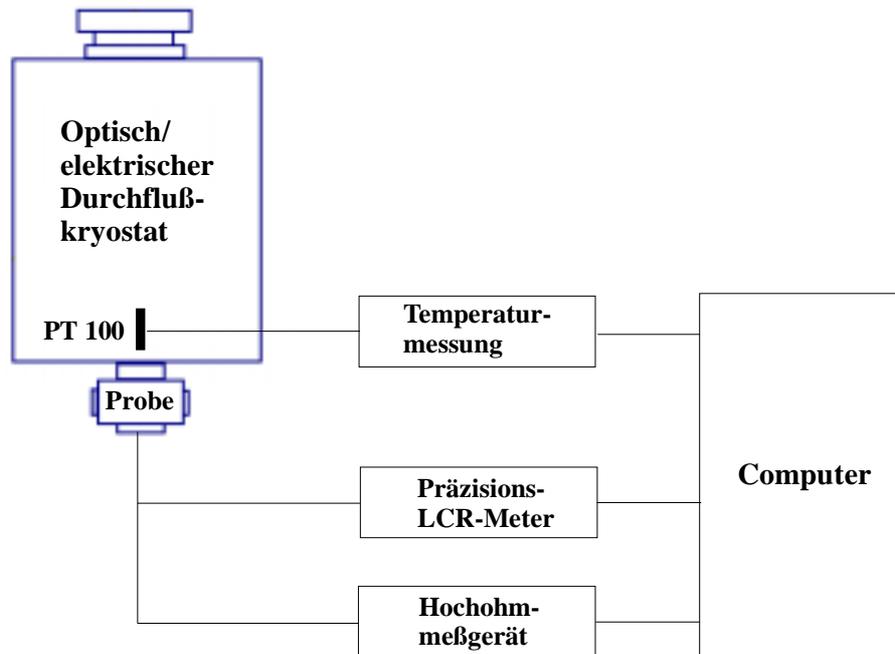


Abb. 4.1: Aufbau des Meßsystems für thermische Admittanzspektroskopie- und Leitfähigkeitsuntersuchungen

Zur Gleichstrommessung wurden die Hochwiderstandsmeßgeräte HP4339A der Firma Hewlett-Packard sowie R8340A der Firma Advantest verwendet. Neben der für die Kontaktcharakterisierung wichtigen Analyse von Strom-Spannungs-Kennlinien erfolgten damit auch temperaturabhängige Leitfähigkeitsuntersuchungen, die typischerweise bei einer Vorspannung von 1 V durchgeführt wurden.

¹ Honda89a

² Blood92a

4.2 Photoelektrische Methoden

Zum Nachweis von optisch induzierten Ladungsträgerübergängen wurde ein rechnergesteuertes Meßsystem entsprechend Abb. 4.2 aufgebaut. Die Probe ist in diesem Fall in einem Kontaktgas-kryostaten mit Wärmetauscher platziert, der photoelektrische Untersuchungen bei festen Temperaturen zwischen 4 K und 300 K ermöglicht. Die Probentemperatur wird über einen PID-geregelten Temperatur-Controller TIC 304 der Firma CRYOVAC mit einer maximalen Temperaturvarianz von 0.1K gesteuert.

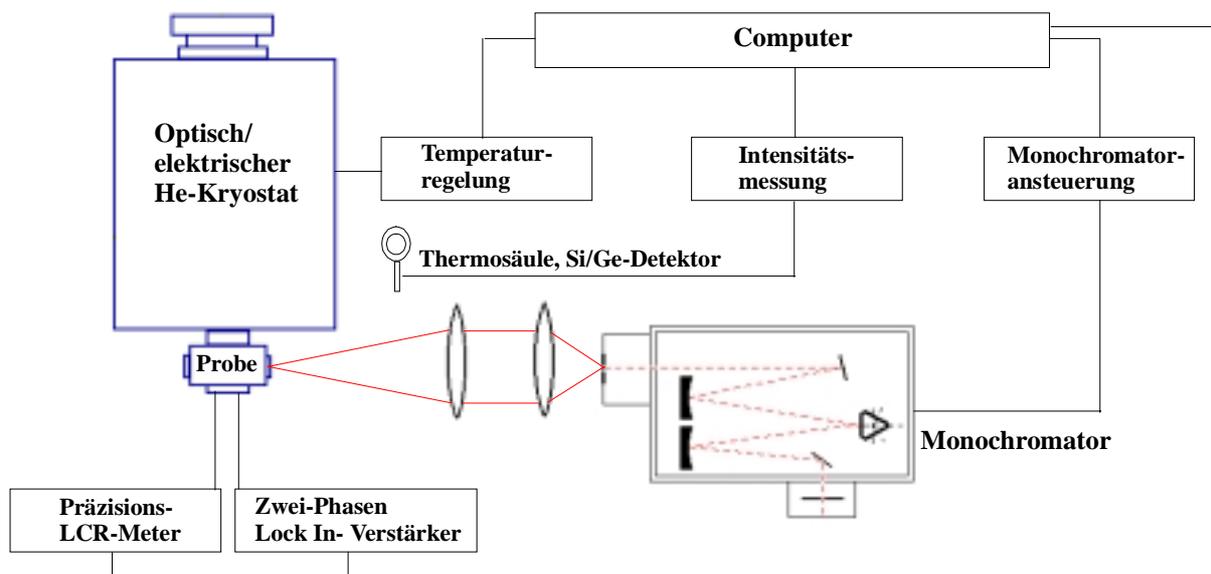


Abb. 4.2: Prinzipbild des Meßplatzes zur optischen Admittanzspektroskopie

Die optische Anregung der Probe erfolgt monochromatisch zwischen 300 nm und 3000 nm bei einer maximalen spektralen Auflösung von 0.2 nm mit Hilfe eines Gittermonochromators Spectra Pro 275 der Firma ARC, der mit drei Gittern unterschiedlicher Blaze-Wellenlänge (500 nm, 1 μm , 1.6 μm) ausgerüstet ist. Als Lichtquelle fungiert eine 250 W-Wolfram-Halogen-Lampe. Ein eingebautes Filterrad mit Kantenfiltern ermöglicht die Unterdrückung von höheren Ordnungen der jeweils gewählten Wellenlänge. Die auf die Probe auftreffende spektrale Photonenflußdichte wurde mittels einer kalibrierten Thermosäule mit Xenon-Füllung und Quarz-Fenster sowie eines geeichten Si/Ge-Detektors bestimmt und ist für alle drei Gitter als Funktion der Wellenlänge in Abb. 4.3 dargestellt.

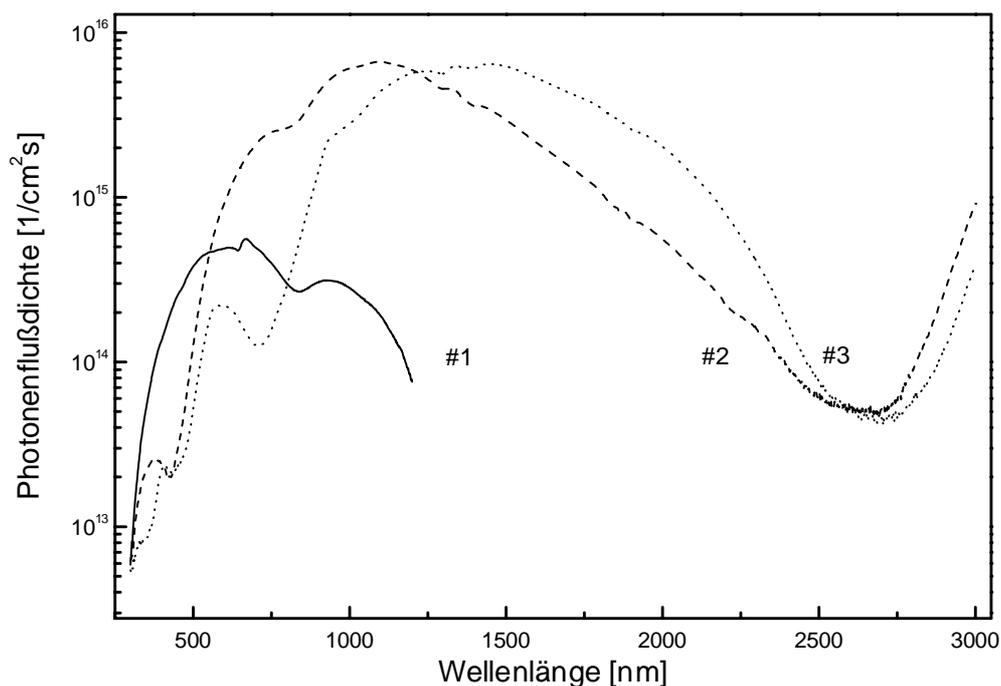


Abb.4.3: Spektrale Verteilung der Photonenflußdichte der OAS-Apparatur mit den Gittern #1-3 und einer 250 W-Wolfram-Halogen-Lampe

Optische Admittanzuntersuchungen wurden im gesamten Spektralbereich von 300 nm bis 3000 nm bei festen Temperaturen zwischen 10 K und 300 K durchgeführt. Dazu wurde die Probe mit monochromatischem Licht angeregt und die sich daraufhin einstellenden Admittanzkomponenten Leitwert und Kapazität bei verschiedenen Modulationsfrequenzen (1 mHz...1 MHz) gemessen. Die Admittanzmessung bei Frequenzen oberhalb 20 Hz erfolgte mit dem Präzisions-LCR-Meter HP4284A. Im Fall der Niederfrequenzmessungen wurde ein Zwei-Phasen-Lock In-Verstärker 7220 der Firma EG&G mit einem Frequenzbereich von 1 mHz bis 120 kHz verwendet. Die DC-Vorspannung betrug aus obengenannten Empfindlichkeitsgründen bei allen Messungen 0 V. Ergänzend zur OAS wurden DC-Photoleitungsexperimente im selben Parameterfeld durchgeführt, wobei der Photostrom als Funktion der Wellenlänge gemessen wurde.

Ein weiterer Meßplatz für OAS- und Photoleitungsexperimente erlaubte Untersuchungen im UV-VIS-Spektralbereich (250...900 nm). Der Aufbau dieser Anlage entspricht Abb. 4.2, jedoch ist das Kernstück dieses Systems ein Gittermonochromator mit eingebauter 75 W-Xenon-Lampe. Die Intensität des UV-Monochromatorsystems ist unterhalb von 500 nm etwa 2 Größenordnungen höher als beim IR-Meßplatz. Oberhalb von 750 nm ist die Anwendbarkeit jedoch stark durch Lampenlinien hoher Intensität eingeschränkt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im folgenden sollen nun die Untersuchungsergebnisse vorgestellt und diskutiert werden. Dabei werden im Teilabschnitt 5.1 die spezifischen Merkmale von Raumladungen in MBE-GaN und die daraus resultierenden Konsequenzen für den Nachweis von Störstellen in diesem Materialsystem erörtert. Das Kapitel 5.2 beschreibt die Charakterisierung von Defekten in MBE-GaN-Schichten unter den in 5.1 abgeleiteten Restriktionen, wobei der Übersichtlichkeit halber die Diskussion von thermisch und optisch induzierten Emissionsprozessen getrennt erfolgt. Aufbauend auf diesen Kenntnisstand werden im Kapitel 5.3 die Möglichkeiten untersucht, um die integralen Störstellenhaushalte von GaN-basierten Heterostrukturen zum einen nachzuweisen und zum anderen auch den Einzelschichten des Bauelements zuzuordnen. Diese Herangehensweise wird am Beispiel von GaN/SiC- und GaN/GaAs-Bauelementstrukturen demonstriert.

5.1 Besonderheiten der Schottky-Raumladung in MBE-GaN

Typisch für die Existenz einer Raumladungszone in Halbleitermaterialien ist das Auftreten von Kapazitäts- und Leitwertanteilen, die eine ausgeprägte Abhängigkeit von der angelegten Vorspannung aufweisen. Diese Spannungsabhängigkeit resultiert aus der Veränderung der Bandverbiegung durch die angelegte Vorspannung und wird üblicherweise bei elektrischen Standardverfahren wie z.B. dem C-V-Profilung^{1,2} oder der DLTS^{1,2} ausgenutzt, um Aussagen über die tiefenabhängige Störstellenkonzentration treffen zu können. Im Fall der hier untersuchten MBE-GaN-Schichten treten jedoch Abweichungen von diesem Verhalten auf.

Vergleicht man die Vorspannungsabhängigkeit der Raumladungskapazität von MBE-GaN mit nicht-MBE-gewachsenem GaN während einer Variation der Meßfrequenz, wie sie in Abbildung 5.1 am Beispiel einer ECR-MBE-Probe und einer MOVPE-Probe dargestellt ist, so wird der grundlegende Unterschied klar. Während die Kapazität der MOVPE-Probe über den gesamten Frequenzbereich eine deutliche Spannungsabhängigkeit aufweist, treten im Admittanzspektrum der MBE-Schicht zwei ausgezeichnete Frequenzbereiche auf. Für Meßfrequenzen unterhalb von ca. $10^5/s$ ist ein deutlicher Einfluß der angelegten Vorspannung auf das Kapazitätssignal erkennbar. Ausschließ-

¹ Blood92a

² Sze81a

lich in diesem Frequenzbereich ist es möglich, Umladungsvorgänge von tiefen Störstellen zu beobachten, die entsprechend Abb. 2.4 als Kapazitätsstufen und als Leitwertpeaks sichtbar sind. Erhöht man jedoch die Frequenz, so bricht die Raumladung zusammen und die Kapazität wird vollständig vorspannungsunabhängig. Typischerweise ist dieser Zusammenbruch ebenfalls mit einer Form der Spektren gekoppelt, wie sie für Umladungsprozesse von Defekten charakteristisch ist. Dieses Verhalten der Schottky-Raumladung wurde für alle hier untersuchten MBE-Schichten reproduzierbar nachgewiesen.

Als eine mögliche Ursache dieses Effektes müssen die Eigenschaften der Schottky-Kontakte angeführt werden. Da die Parameter bei der Metallisierung der MOVPE-Referenzproben im Vergleich zu den MBE-Probenserien jedoch nicht verändert wurden und dementsprechend Metall-Kontakte mit vergleichbaren Eigenschaften entstehen, ist die Begründung der signifikanten Unterschiede zwischen MBE- und MOVPE-GaN mit der Prozessierung nicht stichhaltig.

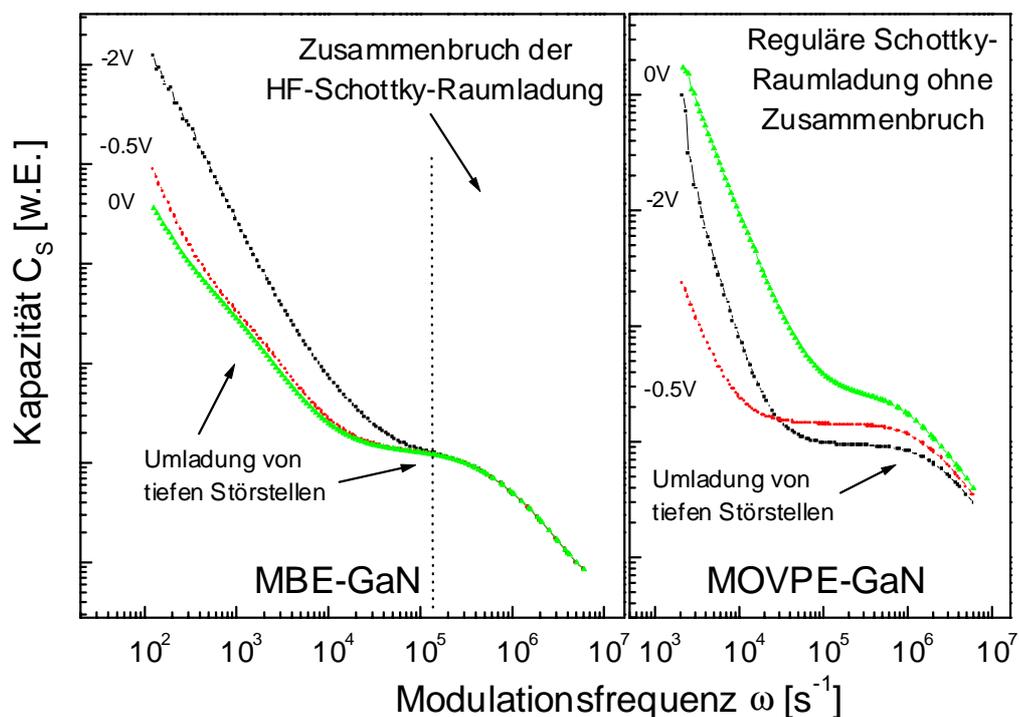


Abb. 5.1: Vergleich des Frequenzverlaufes der Kapazität einer ECR-MBE-Probe und einer MOVPE-Referenzprobe für drei verschiedene Vorspannungen bei Raumtemperatur

Mit Hilfe von Admittanzmessungen wurden ähnliche Raumladungsphänomene bereits in halbisolierendem und sauerstoffdotiertem GaAs untersucht¹. Dort ließ sich die Grenzmeßfrequenz, ab der die Raumladung zusammenbrach, eindeutig mit der Emissionsrate von dominanten tiefen Störstel-

¹ Krtschil 96a

len (EL3, EL2) korrelieren. Entsprechend den theoretischen Grundlagen der Admittanzspektroskopie tritt im Frequenzspektrum dann eine Kapazitätsstufe auf, wenn die Emissionsrate der Störstelle gleich der Meßfrequenz ist. Unterhalb dieser Frequenz kann die Störstelle noch umgeladen werden, bei höheren Frequenzen trägt sie nicht mehr zum Meßsignal bei und die Gesamtkapazität verringert sich. Weisen die Störstellen nun eine so hohe Konzentration auf, daß das Fermi-niveau wie bei den oben genannten GaAs-Proben gepinnt ist, so müssen diese erst ionisiert werden, um das Fermi-niveau zu lösen und eine reguläre Raumladung mit freibeweglichem Fermi-niveau zu erzeugen. Bezogen auf die Frequenzskala heißt das: Ist die Meßfrequenz so hoch, daß die dominante Störstelle nicht mehr umgeladen werden kann, so bricht wegen des Fermi-level-Pinnings die Raumladung zusammen. Aufgrund der sehr starken Übereinstimmungen zwischen den Pinning-Effekten im GaAs und den Raumladungszusammenbrüchen in MBE-GaN liegt die Vermutung nahe, daß die physikalischen Ursachen in beiden Fällen Störstellen sind, die die Raumladung dominieren und die Beweglichkeit des Fermi-niveaus einschränken. Um welche Defekte es sich dabei handelt und wodurch sie gerade beim MBE-Wachstum induziert werden, wird innerhalb dieser Arbeit noch zu klären sein.

Insgesamt lassen sich aus dieser spezifischen Eigenschaft von MBE-gewachsenen GaN-Schichten mehrere Schlußfolgerungen ableiten:

1. Raumladungen in MBE-GaN werden von tiefen Störstellen dominiert, möglicherweise über ein Pinning des Fermi-niveaus. Die Folge sind Raumladungszusammenbrüche bei höheren Meßfrequenzen, welche die potentielle Anwendung von MBE-gewachsenem GaN für die Herstellung von Bauelementen erheblich einschränken.
2. Die elektrische Charakterisierung dieser Niveaus erfordert eine spezielle Meßtechnik wie beispielsweise die hier vorgestellten Varianten der Admittanzspektroskopie, die den besonderen Eigenschaften der Raumladung Rechnung trägt. Zum einen läßt sich mit der AS (typischerweise ohne Vorspannung und mit geringer Meßwechselspannung) sehr nahe am Fermi-niveau messen, zum anderen können die Frequenzabhängigkeit der Raumladung und deren Ursachen in einem breiten Frequenzbereich untersucht werden, was den Nachweis von Störstellen unterhalb der Grenzfrequenz der Raumladung ermöglicht.
3. Im Gegensatz dazu ist die DLTS, die hauptsächlich mit einer Meßfrequenz von 1 MHz arbeitet, für den Störstellennachweis in MBE-GaN-Schichten kaum nutzbar. Dieses ist vermutlich auch der Grund dafür, daß über das Störstellenspektrum von MBE-gewachsenem GaN im Gegensatz zu HVPE- oder MOVPE-GaN bisher nur sehr wenige Literaturangaben zu finden sind.

5.2 Defektcharakterisierung in MBE-GaN-Schichten auf Saphirsubstrat

Um nun die Frage nach den Ursachen der Raumladungszusammenbrüche und des möglichen Fermilevelpinnings zu beantworten, wird im Abschnitt 5.2.1 der Nachweis von Majoritätsladungsträgertraps in MBE-gewachsenem GaN mit thermischer Admittanzspektroskopie geschildert und mit Leitfähigkeitsmessungen sowie einer speziellen Niederfrequenz-DLTS-Variante verglichen. Diese Ergebnisse stammen aus Untersuchungen an nominell undotierten GaN-Schichten mit n-leitenden Eigenschaften. Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den einzelnen Meßmethoden werden im Hinblick auf die spezifischen Eigenschaften von MBE-GaN und unter Berücksichtigung des bereits aus der Literatur bekannten Defektspektrums von gasphasenepitaktisch gewachsenem GaN diskutiert.

Bei der in Abschnitt 5.2.2 präsentierten Charakterisierung der MBE-GaN-Schichten mit photoelektrischen Verfahren werden auch Emissionen aus Zuständen in der unteren Bandgaphälfte detektiert, so daß mit diesen Meßmethoden ein wesentlich umfassenderer Überblick über das existierende Störstellenspektrum im Vergleich zu den thermischen Nachweisverfahren erlangt werden kann. Aufbauend auf der in 5.2.2.1 vorgestellten Grundcharakterisierung des Störstellenspektrums mit seinen einzelnen Bestandteilen werden in den folgenden Abschnitten die Abhängigkeiten des Defektspektrums von einzelnen Wachstumsprozessen/-parametern vorgestellt und diskutiert. Neben der Wirkung eines *in situ*-Energieeintrags in die GaN-Schicht durch die verwendete Stickstoff-Plasmaquelle wird auch die beabsichtigte Generation von Defekten durch eine nachträgliche Implantation mit Stickstoff-Ionen erörtert. Der Abschnitt 5.2.2.4 ist wegen der gegenwärtig noch immer auftretenden Probleme bei der p-Dotierung von GaN dieser speziellen Fragestellung gewidmet und behandelt die bei der Dotierung mit verschiedenen Akzeptormaterialien (Mg, Ca, C) auftretenden Kompensationseffekte. Ein Vergleich der Störstellenspektren von MBE- und MOVPE-gewachsenen GaN-Schichten erfolgt in Abschnitt 5.2.2.5 und schließt die Thematik der Eigenschaften tiefer Defekte in hexagonalen GaN-Schichten auf Saphirsubstrat ab.

5.2.1 Thermisch induzierte Ladungsträgeremissionen

Wie bereits diskutiert wurde, schränken die spezifischen Raumladungseigenschaften von Schottky-Kontakten auf MBE-gewachsenem GaN den Nachweis von tiefen Störstellen erheblich ein. Andererseits scheinen gerade Störstellen die Ursache für die auftretenden Raumladungszusammenbrüche zu sein. Diese Problematik ist um so interessanter, da aufgrund des bisherigen Kenntnisstandes nicht ausgeschlossen werden kann, daß das MBE-Wachstum spezifische Defekte induziert, welche diese Pinning-Effekte in der Raumladung verursachen.

Im Gegensatz zu MBE-GaN liegen über den Störstellenhaushalt gasphasenepitaktisch gewachsener GaN-Schichten (MOVPE/HVPE) zahlreiche gesicherte Erkenntnisse vor. Übereinstimmend wur-

den mittels DLTS in diesem Materialsystem flache Elektronentraps E1a und E1b mit thermischen Aktivierungsenergien von 0.18 eV bzw. 0.26 eV (z.B. Götz et al.^{1,2}: 0.18 eV, Haase et al.³: 0.27 eV, Hacke et al.^{4,5}: 0.26 eV, Lee et al.⁶: 0.14 eV, Fang et al.⁷: 0.18 eV, Auret et al.^{8,9}: 0.27 eV) sowie ein mitteltiefes Elektronentrap E3 mit Aktivierungsenergien zwischen 0.5 eV und 0.6 eV (z.B. 0.49 eV^{1,2}, 0.6 eV³, 0.58-0.62 eV^{4,5}, 0.49 eV⁶, 0.61 eV^{8,9}) nachgewiesen. Diese Ladungsträgeremissionen erreichen ihr Peakmaximum bei etwa 120 K (E1a), 150 K (E1b) bzw. bei ca. 300 K (E3). Interessanterweise treten in den DLTS-Spektren die Niveaus E1a oder E1b nur komplementär auf, d.h. entweder ist E1a oder E1b nachweisbar. Hinweise auf eine Koexistenz beider Traps in GaN-Schichten ohne zusätzliche Elektronenbestrahlung oder Ionenimplantation konnten der Literatur nicht entnommen werden. Ein weiteres Elektronentrap E4 mit typischen Peaktemperaturen oberhalb 400 K und einer Aktivierungsenergie von 0.67 eV wurde ebenfalls durch DLTS-Messungen gefunden. Jedoch ist die Existenz dieses Defektes nicht wie von Hacke et al.¹⁰ vermutet auf HVPE-GaN beschränkt. Götz et al.² und Haase et al.³ wiesen dieses Niveau auch in MOVPE-gewachsenen GaN-Schichten nach. Weiterhin fanden Fang et al.¹¹ in RMBE-gewachsenen GaN-Schichten ein Elektronentrap E2 mit einer Aktivierungsenergie von 0.44 eV und einem Emissionsmaximum von etwa 250 K. Ähnliche Resultate ergaben DLTS-Messungen von Fang et al.⁷ an MOVPE-GaN (E2: 0.45 eV bei 230 K).

Ungeachtet dieser übereinstimmenden Resultate ist die Natur der nachgewiesenen Elektronentraps noch nicht geklärt. Wegen ihres omnipresenten Auftretens werden diese Niveaus vorläufig als intrinsische Defekte in Anlehnung an die theoretischen Arbeiten von zum Beispiel Jenkins und Dow¹², Tansley und Egan¹³ oder Neugebauer und Van de Walle¹⁴ diskutiert, welche die energetischen Positionen von Punktdefekten im Bandgap berechnet und der N-Vakanz bzw. dem N-

¹ Götz94a

² Götz96b

³ Haase96a

⁴ Hacke94a

⁵ Hacke96a

⁶ Lee95a

⁷ Fang98b

⁸ Auret98a

⁹ Auret99a

¹⁰ Hacke97b

¹¹ Fang98a

¹² Jenkins89a

¹³ Tansley92a

¹⁴ Neugebauer94a

Antisite-Defekt Zustände in der oberen Bandgaphälfte zugeordnet haben. Diese Hypothese wird teilweise von DLTS-Messungen an elektronenbestrahlten oder ionenimplantierten GaN-Schichten unterstützt, wo durch den Teilchenbeschuß gezielt Eigendefekte generiert werden, die eine ähnliche Trapsignatur wie die bereits beobachteten Niveaus aufweisen. Da im Rahmen dieser Arbeit aber ebenfalls Implantationsexperimente zur Identifikation von intrinsischen Defekten durchgeführt wurden, soll eine weiterführende Diskussion erst an der entsprechenden Stelle im Abschnitt 5.2.2.3 erfolgen. Eine konkrete Korrelation zwischen den experimentell gefundenen Elektronentraps und den bekannten Punktdefekten ist bei dem derzeitigen Kenntnisstand und den relativ großen Fehlern bei den berechneten Energieniveaus jedoch nur schwer möglich.

Interessanterweise lagen im Jahr 1996 (als die Arbeiten zur Promotion begannen) kaum Erkenntnisse über das Defektspektrum MBE-gewachsener GaN-Schichten vor. Erst in einigen neueren Arbeiten^{1,2} wurde über erfolgreiche DLTS-Untersuchungen an MBE-GaN berichtet. Um nun diese (damalige) Wissenslücke zu schließen, wurden mit Hilfe von thermischen Admittanzmessungen Ladungsträgeremissionen aus tiefen Störstellen in MBE-GaN untersucht und mit temperaturabhängigen Leitfähigkeitsuntersuchungen verglichen. Dadurch ließ sich die Existenz verschiedener Niveaus mit thermischen Aktivierungsenergien von 150-190 meV (B1), 250-290 meV (B2), 420-490 meV (T1) und 630- 640 meV (T2) nachweisen, deren Aktivierungsenergien eine exzellente Übereinstimmung mit den oben diskutierten Defekten E1-E3 in MOVPE-/HVPE-GaN aufweisen. Auch die obengenannten DLTS-Untersuchungen an MBE-GaN passen in dieses Schema. Dieses Resultat überrascht nicht, da in all diesen Fällen das Galliumnitrid eine hexagonale Kristallstruktur und damit vergleichbare Bindungsverhältnisse innerhalb der Schicht aufwies. Zusätzliche, durch das MBE-Wachstum induzierte Defekte konnten innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches nicht gefunden werden. Eine Zusammenfassung aller nachgewiesenen Majoritätsladungsträgertraps ist in Tabelle 5.1 gegeben.

Neben den thermischen Emissionen aus Elektronentraps wurden auch Emissionen (D) mit einer thermischen Aktivierungsenergie von 20...50 meV beobachtet. Diese Admittanzanteile entstehen durch das ebenfalls zum Meßsignal beitragende Bulkmaterial R_B , welches über Gleichung (2.14) eingekoppelt wird und dessen Temperaturverhalten bei einigen Proben gegenüber den Trapemissionen dominierte. Die ermittelten Aktivierungsenergien stimmen mit den Ergebnissen aus Leitfähigkeitsuntersuchungen überein und entsprechen der Aktivierungsenergie der vorhandenen dominanten Donatorniveaus. Durch Halleffektmessungen an dieser nominell undotierten Probenreihe wurde dem Hintergrunddonator eine mittlere thermische Aktivierungsenergie von ca. 30 meV

¹ Fang98a

² Wang98a

zugeordnet¹. Dieser Wert befindet sich im Einklang mit anderen Halleffektuntersuchungen an undotiertem GaN (z.B. Gaskill et al.²: 36 meV; Rode et al.³: 45 meV) bzw. Photolumineszenzexperimenten (z.B. Skromme et al.⁴: 22...34.5 meV), die aus der Literatur bekannt sind. Die Natur des Hintergrunddonators ist gegenwärtig noch umstritten. Für eine weitergehende Diskussion der Donatoren in diesem Material sei auf Abschnitt 5.2.2.1 verwiesen. Die dort vorgestellten optischen Admittanzmessungen erlauben eine genauere Separierung der Donatorniveaus und eine mögliche Zuordnung zu flachen Störstellen, die durch Verunreinigungen hervorgerufen sind.

Tab. 5.1: Übersicht über thermisch induzierte Emissionen aus Majoritätsladungsträgertraps in MBE-GaN-Schichten, nachgewiesen mittels TAS. Zum Vergleich wurden die Resultate von Leitfähigkeits- und NF-DLTS-Messungen an denselben Proben hinzugefügt.

Bezeichnung	Thermische Aktivierungsenergie in meV	Interpretation und Vergleich mit Literaturangaben
D	20...50 (TAS) 20...70 (σ -T)	Thermische Ionisation von Donatoren im Bulkmaterial
B1	150...190 (TAS) 170 \pm 10 (NF-DLTS) 170 (σ -T)	Elektronentrap E1a (E_C -0.18 eV)
B2	250...290 (TAS) 200...260 (NF-DLTS) 250...270 (σ -T)	Elektronentrap E1b (E_C -0.26 eV)
T1	420...490 (TAS)	Elektronentrap E2 (E_C -0.44 eV) oder E3 (E_C -0.5...0.6 eV)
T2	630...640 (TAS) 620 \pm 10 (NF-DLTS)	Elektronentrap E3 (E_C -0.5...0.6 eV) oder E4 (E_C -0.67 eV)

Trotz der Übereinstimmungen hinsichtlich der Traps und ihrer Aktivierungsenergien bestehen signifikante Unterschiede zwischen den TAS-Spektren der MBE-Proben und den Referenz-DLTS-Spektren von MOVPE-/HVPE-GaN. Während die DLTS-Spektren immer die anfangs diskutierte Doppel- (E1, E3) oder Dreifachpeakstruktur (E1, E2, E3) besitzen, konnte mit der TAS jeweils nur ein Defekt pro Probe nachgewiesen werden. Das in Tabelle 5.1 vorgestellte Defektspektrum resultiert aus TAS-Messungen an einer Vielzahl von MBE-GaN-Schichten, deren Ladungsträgeremissionen sich in jedem Fall einem der fünf Energieniveaus zuordnen ließen. Abb. 5.2 verdeutlicht dieses Einzelaufreten am Beispiel zweier Schichten mit dominanten thermischen Emissionen aus den

¹ Birkle99a

² Gaskill95a

³ Rode95a

⁴ Skromme99a

Traps T1 und T2. Die linke Abbildung zeigt die serielle Kapazität mit einer ausgeprägten Stufe aufgrund der Umladung des Traps T1, die rechte Abbildung stellt den seriellen Widerstand mit einem einzelnen deutlichen Peak vom Niveau T2 dar. Beide trapbedingten Admittanzanteile verschieben mit zunehmender Meßfrequenz zu höheren Wendepunkttemperaturen bzw. Peaklagen, aus deren Verschiebung die Trapsignaturen bestimmt wurden. Entgegen den üblicherweise bei der TAS analysierten Größen Parallelkapazität und –leitwert wurde wegen der Hochohmigkeit der untersuchten Proben dazu übergegangen, die seriellen Größen zur Auswertung heranzuziehen. Diese Näherung wurde bereits im Abschnitt 2.2 in Gleichung (2.16) erläutert. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß der aus der Näherung resultierende Fehler für die thermische Aktivierungsenergie bei der Angabe des Gesamtfehlers berücksichtigt wurde.

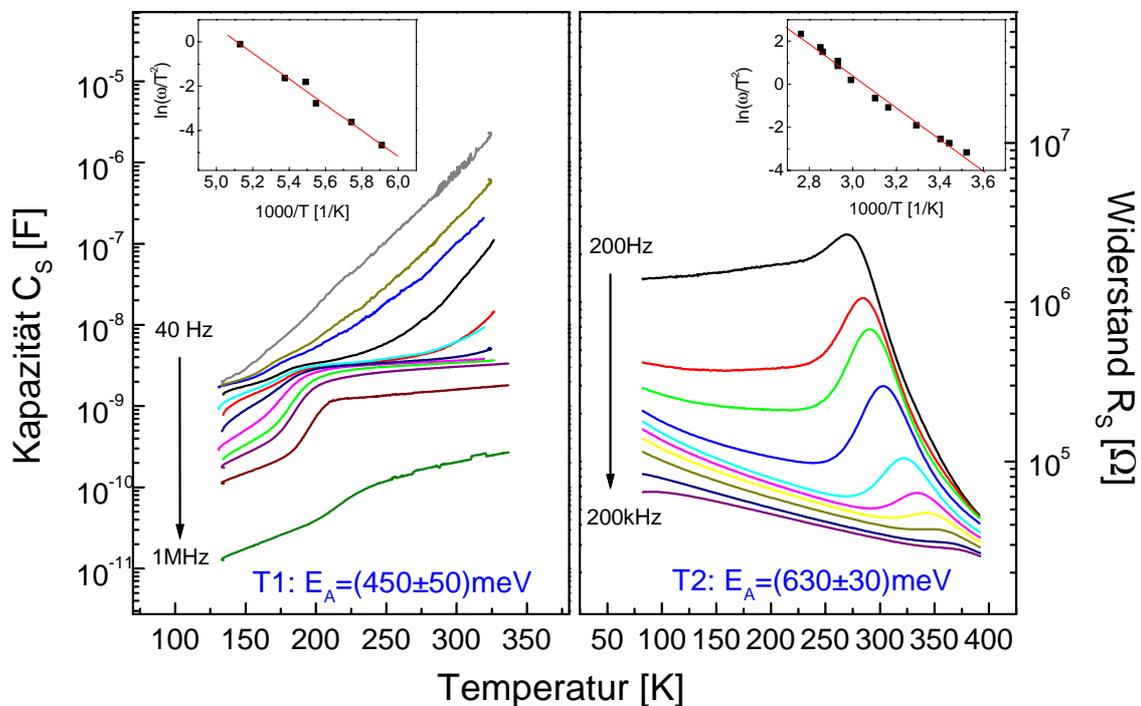


Abb. 5.2: TAS-Spektren zweier MBE-GaN-Proben mit dominanten thermischen Ladungsträgeremissionen aus den tiefen Elektronentrappniveaus T1 und T2

Die Ausschließlichkeit nur einer einzelnen Trapemission in den TAS-Spektren hat seine Ursache in den Potentialverhältnissen bei der Messung. Bei der TAS wird eine Wechselspannung mit 100 mV Amplitude und einer Frequenz ω ohne zusätzlichen Gleichspannungsanteil an die Probe angelegt. Die detektierbaren Trapumladungen erfolgen also in einem sehr kleinen Bereich um das Fermi-niveau herum. In einer „normalen“ Raumladungszone wie zum Beispiel im Fall des in Abb. 2.5 gezeigten GaAs:Te wird das Fermi-niveau durch die Temperaturerhöhung in Richtung Bandgapmitte

verschoben - die einzelnen Defekte werden entsprechend ihrer energetischen Tiefe nacheinander ionisiert und detektiert. Ist das Fermi-niveau aber aufgrund von Pinning-Effekten nicht freibeweglich, so können nur das Pinning-Niveau selbst und die Störstellen in dessen Nähe umgeladen werden. Konsequenterweise besteht dann das TAS-Spektrum nur aus diesem einen Niveau oder mehreren Defekten mit sehr ähnlichen Aktivierungsenergien, wie es auch für manche Proben beobachtet wurde. Alle anderen Emissionsprozesse finden nicht statt. Pinning-Effekte entstehen häufig durch eine sehr hohe Konzentration von Defekten wie z.B. dem Sauerstoff-Niveau oder dem EL2 im GaAs^{1,2} innerhalb der Raumladung oder an Grenz- bzw. Oberflächen^{3,4}.

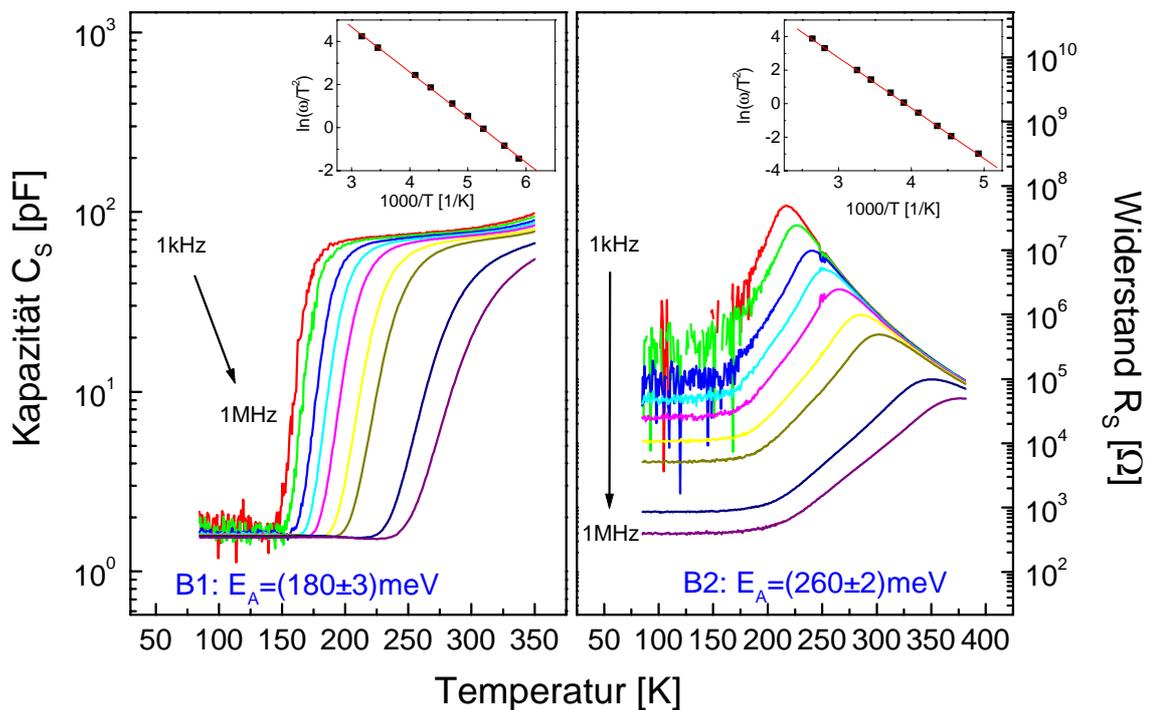


Abb. 5.3: TAS-Spektren zweier ECR-MBE-Proben mit dominanten Ladungsträgeremissionen aus den mitteltiefen Störstellen B1 und B2 und ausgeprägtem Fermi-level-Pinning

Eine Antwort auf die Frage, unter welchen Wachstumsbedingungen das Fermi-niveau durch welche Störstelle gepinnt ist, kann nicht gegeben werden. Das Auftreten der einzelnen Defekte ließ sich nicht systematisch mit den variierten Wachstumsparametern (Substrattemperatur) korrelieren - weiterführende Untersuchungen wurden dazu auch nicht durchgeführt. Signifikante Unterschiede in der Stärke des Fermi-level-Pinning traten jedoch zwischen den beiden MBE-GaN-Spezies auf, die

¹ Alt89a

² Alt89b

³ Chen97b

⁴ Hara99a

mit unterschiedlichen Stickstoff-Plasmaquellen gewachsen wurden. Im Fall des ECR-Wachstums ließ sich der Pinningeffekt zusätzlich durch eine Erhöhung der Plasmaleistung verstärken. Während bei den RF-Proben und bei den mit geringer Plasmaleistung (30 W) gewachsenen ECR-Proben (Abb. 5.2) auch bei Temperaturen unterhalb der Emission des Pinning-Niveaus Raumladungsanteile nachweisbar waren, zeigen die TAS-Spektren von ECR-Proben mit hoher Plasmaleistung (200 W) keinerlei Signal bei tiefen Temperaturen. Die Schottky-Raumladung in diesen ECR-Proben (Abb. 5.3) bricht durch das Fermilevel-Pinning vollständig zusammen - das Tieftemperatursignal resultiert ausschließlich von parasitären Anteilen.

Die Stärke des Pinningeffekts hängt vermutlich mit den Parametern der Stickstoff-Plasmaquelle und dem daraus resultierenden Energieeintrag in die GaN-Schicht durch die von der Plasmaquelle emittierten Stickstoff-Ionen zusammen. Die Konzentration der Stickstoff-Ionen ist bei ECR-Plasmaquellen typischerweise 2000 mal höher im Vergleich zu RF-Quellen^{1,2} und läßt sich durch die beschriebene Erhöhung der Plasmaleistung um mindestens eine weitere Größenordnung verstärken¹. Die Energie der Ionen wird ebenfalls durch die Plasmaleistung bestimmt. Maruyama et al.³ stellten durch Untersuchungen an GaN/Saphir-Schichten nach einer Veränderung der Parameter der verwendeten ECR-Plasmaquelle fest, daß die Plasmaleistung (und damit Konzentration und Energie der Stickstoff-Ionen) im wesentlichen die Bildung von Punktdefekten bestimmt. Fehrer et al.⁴ untersuchten mittels Halleffekt die Transporteigenschaften des ECR-MBE-GaN und fanden heraus, daß sowohl die Ladungsträgerkonzentration als auch die Beweglichkeit eine exponentielle Temperaturabhängigkeit aufgrund von Potentialbarrieren aufwiesen, als deren Ursache eine Akkumulation von Traps an Korngrenzen angenommen wurde. Das zur Auswertung herangezogene Modell für polykristalline Materialien beschrieb die Hall-Ergebnisse der MBE-GaN-Schichten exzellent⁵. Leung et al.⁶ berechneten über Monte-Carlo-Simulationen die Anlagerung von Defekten an Versetzungen in GaN-Schichten und nahmen dabei vereinfachend vakanzartige Zustände an. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß analoge Akkumulationsmechanismen auch für andere Punktdefekte existieren.

Um die Hypothese der Defektakkumulation an Korngrenzen als Ursache der Pinningeffekte zu prüfen, wurde die Oberflächenstruktur verschiedener Proben mittels AFM untersucht. Die AFM-

¹ Meyyappan97a

² Birkle98a

³ Maruyama96a

⁴ Fehrer97a

⁵ Fehrer98b

⁶ Leung99a

Aufnahmen in Abb. 5.4 zeigen die Morphologie einer ECR-MBE- und einer RF-MBE-Probe (a,b) sowie zweier MOVPE-GaN-Schichten mit unterschiedlich stark ausgeprägter Kristallitbildung (c,d).

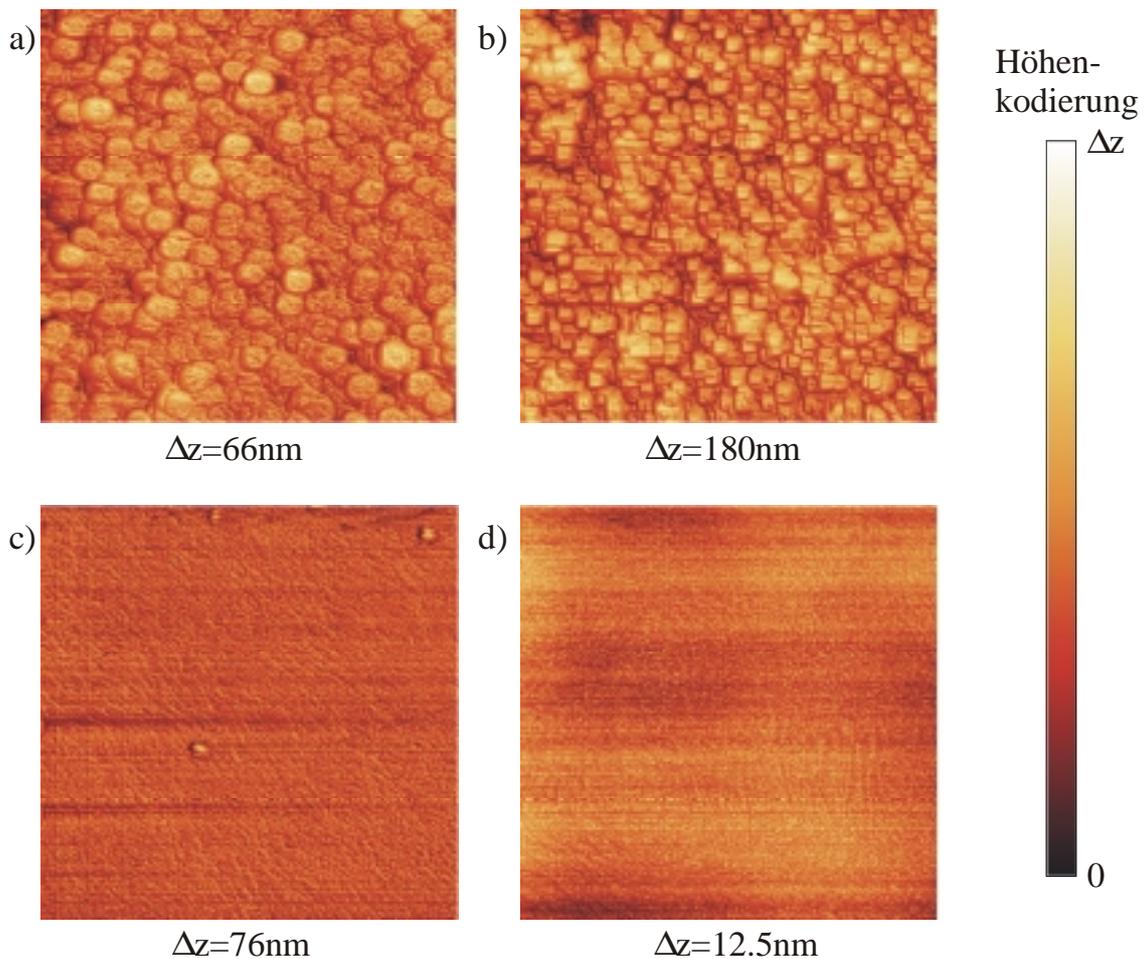


Abb. 5.4: Typische AFM-Aufnahmen der Oberfläche unterschiedlich gewachsener, hexagonaler GaN-Schichten: a) MBE-Wachstum mit ECR-Quelle, b) MBE-Wachstum mit RF-Quelle sowie c) und d) MOVPE-Wachstum
Der gezeigte Bildausschnitt ist für alle 4 Proben $5 \times 5 \mu\text{m}$ groß. Die Höhenverhältnisse sind entsprechend nebenstehender Skala farbkodiert.

Die hier untersuchten MBE-Proben weisen insgesamt eine sehr starke Rauigkeit der Oberfläche von $\Delta z = 60\text{-}180 \text{ nm}$ auf, wie es allgemein typisch für MBE-gewachsenes GaN ist und bereits von anderen Arbeitsgruppen^{1,2,3} beobachtet wurde. Angerer et al.² argumentieren, daß ein dreidimensionales Wachstum beim MBE-Prozeß zu einzelnen epitaktischen Inseln (Kristallitbildung) und daraus resultierend zu einer Säulenstruktur mit einer erhöhten Oberflächenrauigkeit führt. Weiterhin erhöht sich durch das Säulenwachstum die Konzentration der Grenzflächen und forciert die Ausbildung von inneren Raumladungszonen durch Akkumulation von Punktdefekten oder Komplexen

¹ Christiansen96a

² Angerer96a

³ Johnson99a

im bestehenden inhomogenen Verzerrungsfeld bzw. durch die Generation von ausgedehnten Defekten, was zu den bereits diskutierten Pinningeffekten des Fermi-niveaus führen kann. Im Gegensatz dazu erscheinen die Oberflächen der MOVPE-Schichten wesentlich glatter, werden aber teilweise noch von einzelnen Kristalliten durchbrochen (Abb. 5.4 c, $\Delta z=76$ nm). Das hauptsächlich auftretende zweidimensionale Wachstum wird offensichtlich in einigen Bereichen durch die speziell bei diesen GaN-Proben eingestellten Wachstumsparameter zum dreidimensionalen Säulenwachstum modifiziert. Dieses Phänomen ist jedoch nicht typisch für MOVPE-GaN. Johnson et al.¹ und Angerer et al.² berichten von nahezu vollständig glatten GaN-Schichten (wie in Abb. 5.4 d, $\Delta z=12$ nm) und benennen den Wasserstoffüberschuß an der GaN-Oberfläche im Reaktor als Ursache für die Schichtqualität. Es wird vermutet, daß der Wasserstoff beim Wachstum zu einer Passivierung der Defekte und dadurch zu einer höheren lateralen Homogenität als beim MBE-Prozeß führt. So ist auch zu erklären, warum sich beim Übergang zur RMBE (anstatt der Stickstoff-Plasmaquelle wird hochreines Ammoniak eingeleitet, gecrackt und als Stickstoffquelle genutzt³) höhere Elektronenbeweglichkeiten als beim plasmaunterstützten MBE-Wachstum erzielen lassen (RMBE: $560 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; MBE: $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [aus ³]). Andererseits untersuchten Stephenson et al.⁴ mit *in situ*-Röntgenstreuungsexperimenten die Oberfläche der GaN-Schichten beim gasphasenepitaktischen Wachstum und konnten eine direkte Korrelation zwischen den Abscheideparametern (Wachstumsrate und Temperatur) und dem Wachstumsmodus (2D, 3D) feststellen. So ist vor allem bei geringen Wachstumstemperaturen (<800 °C, auch typische Wachstumstemperatur von MBE-GaN) das Säulenwachstum dominant und geht erst bei einer Temperaturerhöhung wegen der verstärkten Oberflächendiffusion in das zweidimensionale Schichtwachstum über, das wesentlich ist für die Herstellung von vertikalen Bauelementstrukturen. Beispielsweise weisen InGaN-Quantum Well-LED-Strukturen, die mit MOVPE hergestellt wurden, infolge der Verringerung von parallelen Leitungspfaden erheblich bessere Strom-Spannungs-Kennlinien und geringere Einsatzstromstärken auf als baugleiche MBE-gewachsene LED's¹.

Der Vergleich der Morphologie von MOVPE- und MBE-Schichten zeigt also die drastische Reduzierung der dreidimensionalen Anteile beim Übergang zum gasphasenepitaktischen Wachstum bei höheren Temperaturen in Verbindung mit einer Abnahme der Konzentration innerer Grenzflächen. Gleichzeitig verringert sich auch die Stärke des Raumladungszusammenbruchs, der bei den MOVPE-Referenzproben im verfügbaren Frequenzbereich nicht mehr nachweisbar war. Diese Koinkidenz zwischen strukturellen und elektrischen Schichteigenschaften stützt die angeführte Hypo-

¹ Johnson99a

² Angerer96a

³ Tang99a

⁴ Stephenson99a

these zur Erklärung der MBE-typischen Raumladungseffekte. Es bleibt aber noch zu klären, ob die im TAS-Spektrum beobachteten Pinning-Effekte auf molekularstrahlepitaktisch gewachsenes GaN beschränkt sind oder ob es Hinweise für deren Existenz auch in anderen GaN-Spezies gibt, wie es die partielle Kristallitbildung in den untersuchten MOVPE-Proben vermuten läßt. Huang et al.¹ untersuchten Mg-dotiertes MOVPE-GaN ebenfalls mit thermischer Admittanzspektroskopie und wiesen ausschließlich Niveaus mit thermischen Aktivierungsenergien zwischen 120 meV und 160 meV nach. Hinweise auf weitere Störstellen wurden nicht gefunden. Interessanterweise zeigen diese relativ flachen Niveaus mit ihren stark erhöhten Peaktemperaturen ein ähnlich gestörtes Emissionsverhalten wie die in MBE-GaN gefundenen Traps B1 und B2. Beispielsweise erreicht ein Defekt mit einer Aktivierungsenergie von 136 meV sein Emissionsmaximum bei 210 K, wo in DLTS-Spektren üblicherweise energetisch tiefere Defekte (z.B. E2 oder E3 mit $E_A=0.45-0.6$ eV) umgeladen werden. Die zum Vergleich durchgeführten TAS-Messungen an MOVPE-Referenzproben ergaben eine Struktur der TAS-Spektren vergleichbar mit denen der RF-MBE-Proben, wo das Fermi-level-Pinning erheblich schwächer ausgeprägt als in den ECR-MBE-Schichten, aber noch nachweisbar war. Duboz et al.² wiesen in MOVPE-GaN ebenfalls Defekte mit thermischen Aktivierungsenergien von 160 meV und 230 meV nach und interpretierten sie als Grenzflächenzustände, da sie sich durch chemisches Reinigen der Oberfläche unterdrücken ließen.

Selbstverständlich hat die starke Oberflächenrauigkeit der MBE-Schichten auch Auswirkungen auf die Eigenschaften der elektrischen Kontakte. Neben der lateralen tritt eine zusätzliche vertikale Kontaktkomponente auf, die zu einer effektiven Verringerung der Schottky-Barriere und damit zu einer Verschlechterung der Raumladungseigenschaften bei den MBE-Proben führt. Da die TAS-Messungen ohne zusätzliche dc-Vorspannung durchgeführt wurden, wäre das Resultat einer Barrierniedrigung eine Verringerung der maximal noch nachweisbaren thermischen Aktivierungsenergie – das nachweisbare Störstellenspektrum wäre im Hochtemperaturbereich beschränkt. Das Auftreten der Pinning-Effekte in den TAS-Spektren sowohl von MBE- als auch von MOVPE-GaN läßt sich damit jedoch nicht erklären.

Aufgrund der gezeigten Übereinstimmungen hinsichtlich der Stärke der Kristallitbildung in MBE- und MOVPE-GaN und der Ausprägung des Fermi-level-Pinnings in beiden Spezies erscheint eine Begründung dieses Raumladungseffekts mit akkumulierten Defekten an inneren Grenzflächen stichhaltig. Diese „dekorierten“ Barrieren dominieren die gesamten Schottky-Raumladungseigenschaften und führen je nach Art der akkumulierten Defekte zu den verschiedenen nachgewiesenen Pinningniveaus, die aber in ihrer Gesamtheit das integrale (Majoritäts-) Störstellenspektrum von GaN widerspiegeln.

¹ Huang96a

² Duboz97a

Unklar ist noch, wie sich dieses Raumladungphänomen auf die Emissionseigenschaften tiefer Störstellen bei DLTS-Messungen auswirkt und inwiefern DLTS- und TAS-Messungen an diesen MBE-Proben vergleichbare Ergebnisse zeigen. Bisher lieferten publizierte DLTS-Untersuchungen an MOVPE-GaN keine Hinweise auf ähnliche Pinning-Effekte. Zur Klärung dieser Fragestellung wurde ein spezielles Niederfrequenz-DLTS-Verfahren (NF-DLTS) für Meßfrequenzen zwischen 10 kHz und 1 MHz implementiert. Die Anwendbarkeit dieser NF-DLTS ist jedoch auf einen engen Frequenzbereich begrenzt und demzufolge nicht für alle Proben gegeben. Die untere Frequenzgrenze ist durch die Zeitkonstante des Transienten festgelegt, während die maximale Meßfrequenz durch den Zusammenbruch der Raumladung bestimmt wird. In Abb. 5.5 sind NF-DLTS-Spektren einer RF-MBE-Probe (MBE1) sowie zweier MBE-Referenzproben (MBE2) dargestellt. Diese Spektren weisen eine Struktur auf, wie sie bereits von gasphasenepitaktisch gewachsenem GaN aus der Literatur bekannt ist. Die in Tabelle 5.1 aufgelisteten thermischen Aktivierungsenergien für die nachgewiesenen Defekte sind ebenfalls vergleichbar.

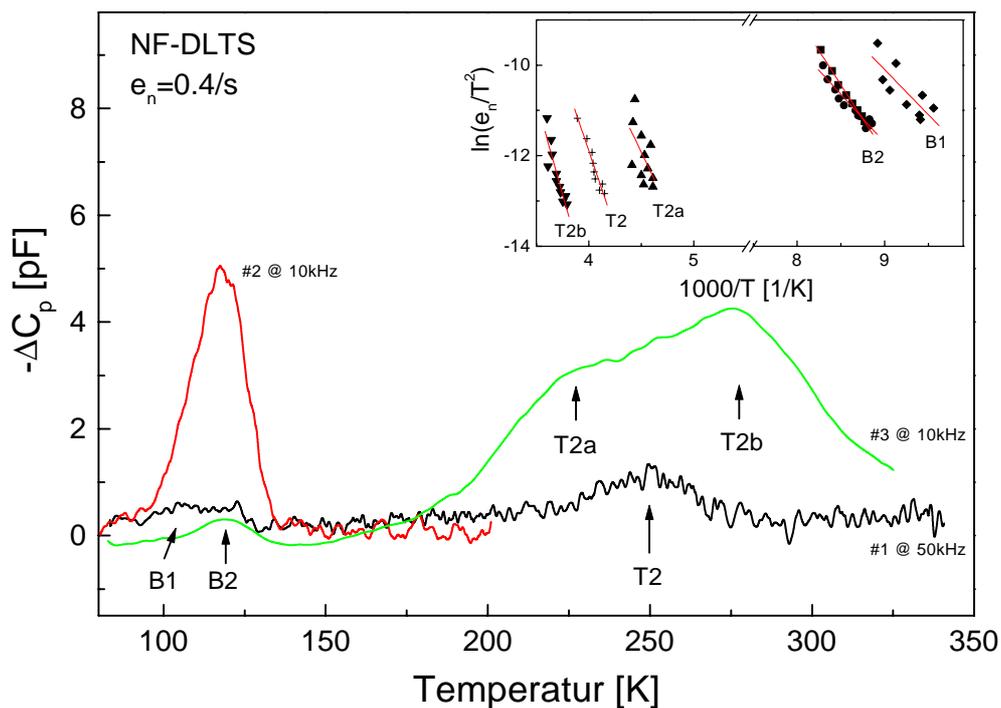


Abb. 5.5: Niederfrequenz-DLTS-Spektren verschiedener RF-MBE-GaN-Schichten (#1:MBE1, #2,3: MBE2)

Es kann daraus geschlußfolgert werden, daß das Fermilevel-Pinning in diesen Proben, bedingt durch das Nachweisverfahren DLTS, die Struktur der Spektren nicht bzw. nur geringfügig beeinflusst. Der angelegte Spannungspuls führt zu einem kurzzeitigen Ungleichgewichtszustand der Fermi-niveaulage, der relaxiert und als Transient sichtbar wird. Aus diesem Transienten werden dann

die Emissionsanteile der einzelnen Defekte extrahiert¹. Im Gegensatz dazu wird das Admittanzsignal durch eine periodische Umladung um die Gleichgewichts-Fermilage hervorgerufen. Der systematische Unterschied zwischen beiden Techniken liegt in der Stärke der Abweichung der Fermiveaulage von der Gleichgewichtslage während der Messung, aufgrunddessen die TAS gegenüber Pinningeffekten wesentlich empfindlicher ist. Damit läßt sich auch verstehen, warum bisher in den DLTS-Spektren von MOVPE-GaN keine Hinweise auf solche Effekte gefunden wurden.

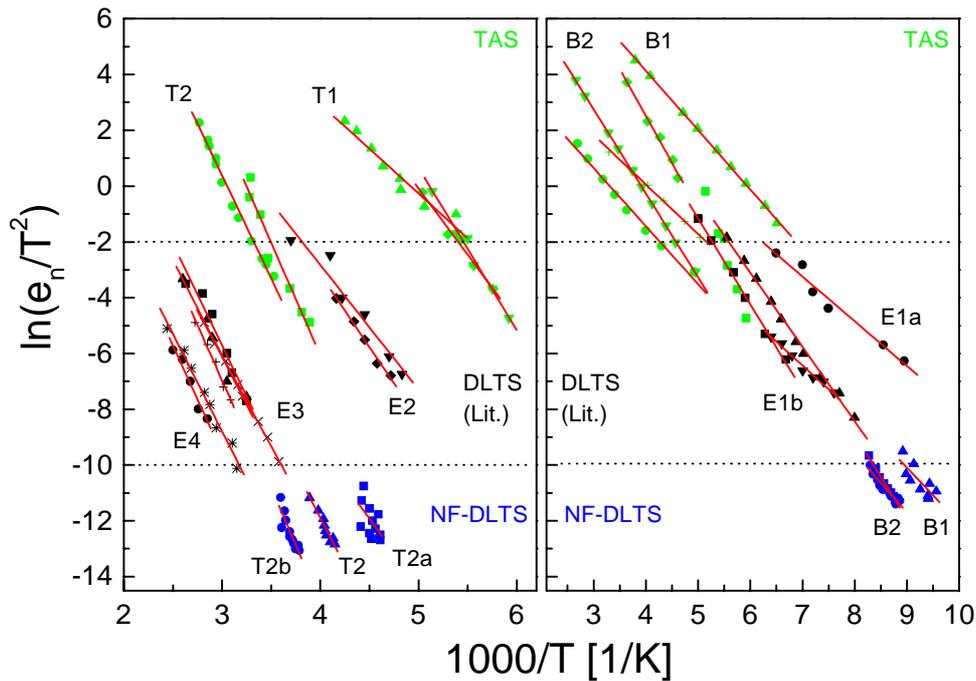


Abb. 5.6: Vergleich der Arrheniusplots von tiefen Störstellen in GaN, bestimmt durch TAS- und NF-DLTS-Untersuchungen sowie mittels DLTS (aus den Referenzen Fang98a, Götz94a, Hacke94a, Hacke96a, Lee95a und Wang98a entnommen)

Ein Vergleich der Arrheniusplots aller hier nachgewiesenen Defekte B1-T2 mit Literaturangaben ist in Abb. 5.6 gegeben und zeigt die guten Übereinstimmungen bei den einzelnen Verfahren. Zwar implizieren die Kurven eine Verschiebung der TAS-Arrheniusplots gegenüber den DLTS-Daten, wie sie in geringerem Maße auch durch das der Auswertung zugrunde gelegte Modell verursacht wird, aber auch bei einem Vergleich verschiedener DLTS-Ergebnisse untereinander sind solche Streuungen zu beobachten. Trotzdem ist nicht auszuschließen, daß das Fermilevelpinning systematisch die Emissionseigenschaften der Störstellen und damit auch die bestimmbaren Trapparameter (Aktivierungsenergie und Wirkungsquerschnitt) beeinflusst. Für ein tiefgründiges Verständnis der Emissionsprozesse unter den vorliegenden Raumladungsrestriktionen bedarf es aber weiterer Untersu-

¹ Blood92a

chungen. Es sei noch einmal auf das Beispiel GaAs verwiesen, an dem gezeigt wurde, daß DLTS und TAS unter „normalen“ Raumladungsbedingungen vergleichbare Resultate liefern und ein meßtechnischer Effekt ausgeschlossen werden kann. Die hier beobachteten Unterschiede zwischen beiden Verfahren resultieren ausschließlich aus den spezifischen Eigenschaften des Galliumnitrids.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Zusammenbruch der Schottky-Raumladung in MBE-gewachsenem GaN auf ein Pinning des Fermi-niveaus zurückgeführt werden kann, als dessen Ursache akkumulierte Defekte an inneren Grenzflächen diskutiert werden. Der Grad des Pinning-effekts reduziert sich tendentiell beim Übergang von ECR-MBE-GaN über RF-MBE-GaN zu MOVPE-gewachsenen GaN-Schichten und scheint mit der Morphologie der Schicht (Übergang von drei- zu zweidimensionalem Wachstum) zu korrelieren, die durch die Wachstumsparameter (Rate, Temperatur, wasserstoffhaltige Reaktoratmosphäre) bestimmt wird. Die thermisch induzierten Ladungsträgeremissionen aus Majoritätstraps beider Probenarten sind vergleichbar. Hinweise auf MBE-spezifische Defekte wurden nicht gefunden.

5.2.2. Optische Admittanzspektroskopie

Mit den bis hierher vorgestellten Untersuchungen konnte geklärt werden, durch welche besonderen Eigenschaften sich molekularstrahlepitaktisch gewachsene GaN-Schichten „auszeichnen“ und wodurch diese wahrscheinlich verursacht werden. Damit soll diese Thematik vorerst abgeschlossen sein. Die im weiteren vorgestellten photoelektrischen Untersuchungen an diesem Materialsystem verfolgen ein anderes Ziel: die Charakterisierung der existenten Störstellen im Hinblick auf ihre Eigenschaften, eine eventuelle Zuordnung sowie mögliche Anhaltspunkte für deren Kontrolle beim Wachstum. Während bei den eben diskutierten thermischen Nachweisverfahren die energetische Tiefe der zu untersuchenden Störstelle durch die Temperatur limitiert und zusätzlich durch ein Fermi-levelpinning eingeschränkt ist, lassen sich diese Restriktionen aufheben, indem man die Ladungsträger nicht wie bisher thermisch sondern optisch anregt. Durch die Ausbildung von Quasi-ferminiveaus umgeht man zum einen die Pinning-Effekte, gleichzeitig ist eine Erweiterung des Energiebereiches der nachweisbaren Defekte realisierbar. Durch diese optisch induzierten Übergänge zwischen den Defekten und den jeweiligen Bändern lassen sich dann auch Niveaus in n-leitendem GaN in der unteren Bandgaphälfte untersuchen, was einen Überblick über das gesamte Störstellenspektrum ermöglicht.

5.2.2.1 Optisch induzierte Defekt-Band-Übergänge in MBE-GaN

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten nominell undotierten GaN-Proben wiesen eine vergleichbare Struktur in den optischen Admittanzspektren auf, wie sie in Abb. 5.7 gezeigt wird. Photoleitungsmessungen ergaben mit Ausnahme eines zusätzlichen Peaks infolge von Band-Band-

Generation äquivalente Ergebnisse. Entsprechend der energetischen Lage lassen sich die so nachgewiesenen Defekt-Band-Übergänge in vier Gruppen einteilen:

1. Übergänge im bandkantennahen Bereich um 3.45 eV (NBG - Near Band Gap),
2. ein breites, teilweise strukturiertes Band zwischen 2.6 eV und 3.2 eV mit drei Schwerpunkten BB1-3 (BB - Blue Band),
3. ein breites, hauptsächlich als Doppelpeakstruktur auftretendes Band zwischen 2.0 eV und 2.6 eV (YB - Yellow Band) sowie
4. diskrete Defekt-Band-Übergänge bei 1.85 eV, 0.82 eV und 0.44 eV (DL - Deep Level - Band- Transition).

Eine zusammenfassende Übersicht aller dieser Übergänge unter Angabe der entsprechenden Photonenenergien ist in Tab. 5.2 gegeben.

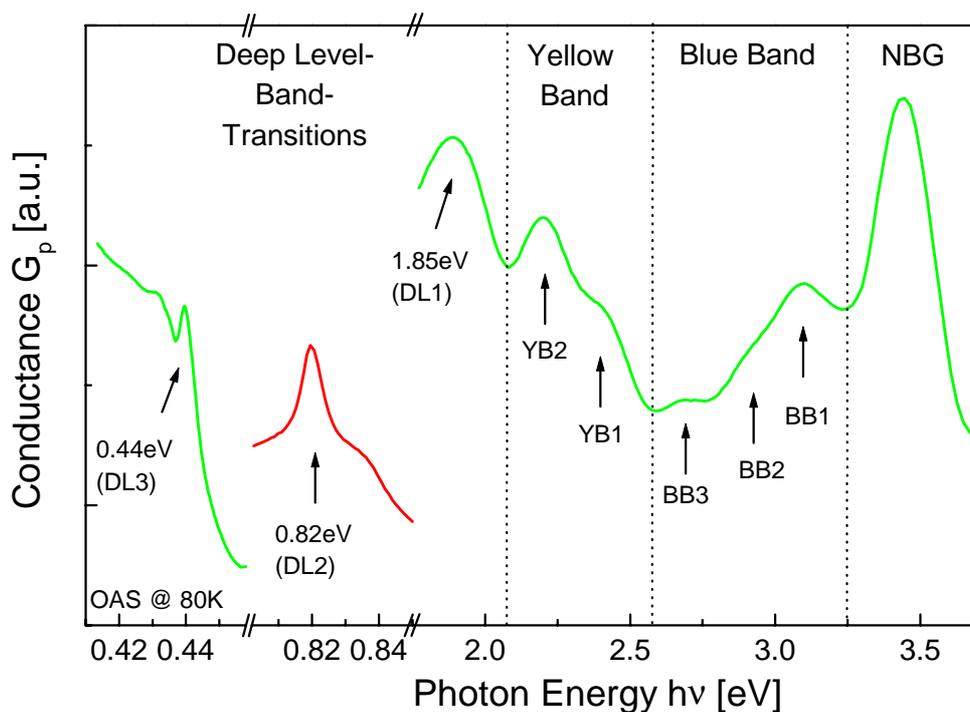


Abb. 5.7: Typisches OAS-Spektrum von MBE-GaN bei 80K mit einer Einteilung der einzelnen Defekt-Band-Übergänge

Im folgenden werden die einzelnen Übergänge hinsichtlich ihrer Eigenschaften beschrieben und mögliche Zuordnungen zu bereits bekannten Defekten getroffen. Bei diesen Betrachtungen wird sich im wesentlichen auf RF-MBE-GaN beschränkt. Die Gründe für diese Einschränkung liegen in systematischen Unterschieden zwischen den beiden Probenarten (ECR- und RF-MBE), die im Abschnitt 5.2.2.3 diskutiert werden und nicht die spezifischen Eigenschaften der Übergänge betreffen.

Tab. 5.2: Übersicht über optisch induzierte Defekt-Band-Übergänge in MBE-GaN, die mittels optischer Admittanzspektroskopie nachgewiesen wurden, sowie eine mögliche Interpretation dieser Übergänge

Bezeichnung	E_{Ph} [eV] bei 80K	Interpretation
NBG	3.40-3.48	Donator- Valenzband- Übergänge ($E_D = E_C - 20 \dots 100$ meV)
BB1	3.15 ± 0.05	Defekt- Band- Übergänge (vermutlich Elektronentrap- Valenzband- Übergänge, $E_T = E_C - 350, 500, 750$ meV)
BB2	3.00 ± 0.05	
BB3	2.75 ± 0.05	
YB1	2.40 ± 0.1	Defekt- Band- Übergänge (vermutlich mit gelber PL-Bande korreliert)
YB2	2.20 ± 0.1	
DL1	1.85 ± 0.1	Defekt- Band- Übergang
DL2	0.82 ± 0.02	Defekt- Band- Übergang (durch die ECR-Plasmaquelle induziert)
DL3	0.44 ± 0.02	Defekt- Band- Übergang (vermutlich Elektronentrap- Leitungsband- Übergang, komplementär zu BB1 oder BB2)

Bandkantennahe Übergänge (NBG)

Admittanzpeaks in diesem Spektralbereich um 3.45 eV bilden Übergänge zwischen flachen Störstellen (Donatoren und Akzeptoren) und dem jeweils gegenüberliegenden Band ab. Dagegen führen optische Übergänge mit exzitonischer oder phononischer Beteiligung, wie sie sehr häufig in Photolumineszenzexperimenten beobachtet werden, zu keinen zusätzlichen Raumladungsanteilen und sind dementsprechend mit diesem Verfahren nicht detektierbar. Abb. 5.8 verdeutlicht diesen signifikanten Unterschied zwischen OAS- und Photolumineszenzexperimenten. Ergänzt wird diese Darstellung durch ein Photoleitungsspektrum derselben Probe mit einem zusätzlichen Anteil bei 3.5 eV aufgrund einer Band- Band- Generation von Nichtgleichgewichtsladungsträgern.

Zu den optischen Übergängen im NBG-Bereich äquivalente thermisch induzierte Ladungsträgeremissionen sind bei den vorliegenden tiefen Temperaturen wegen der hohen benötigten Übergangsenergie extrem unwahrscheinlich, so daß thermische Konkurrenzprozesse zwischen flachen Störstellen und dem gegenüberliegenden Band praktisch nicht stattfinden. Diese Eigenschaft der OAS ist speziell für die Praktikabilität bei der Charakterisierung flacher Donatoren und Akzeptoren

von Interesse, die üblicherweise mittels Halleffekt¹ (Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration) oder durch PL-Experimente² (exzitonische oder DAP-Übergänge) bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden. Demgegenüber führt die OAS auch bei höheren Temperaturen bzw. Raumtemperatur zum Erfolg.

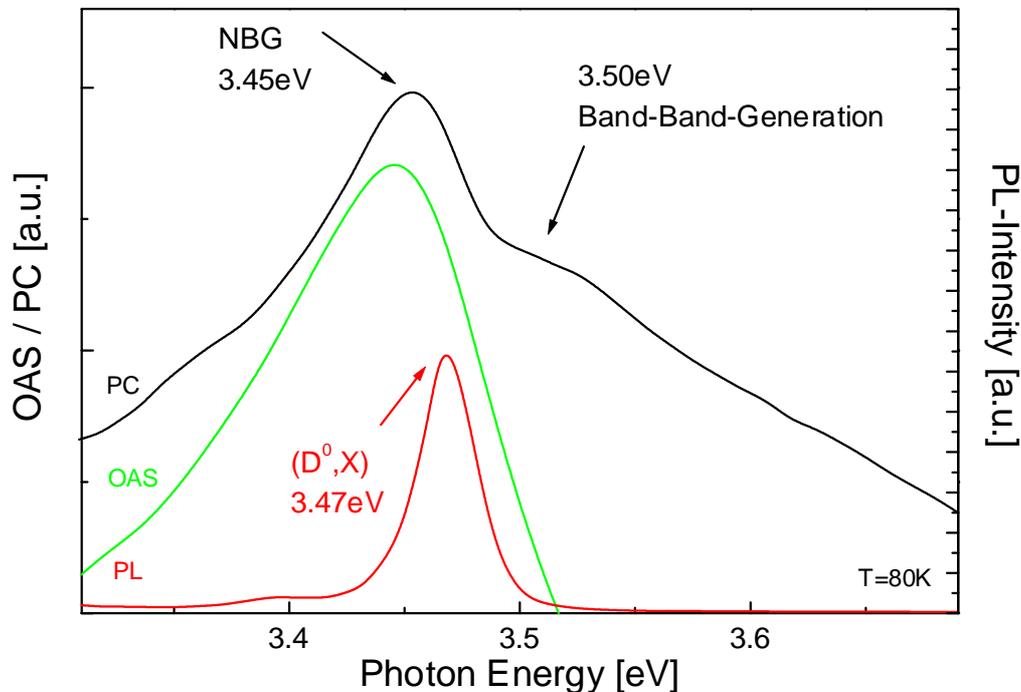


Abb. 5.8: Gegenüberstellung der Meßmethoden Photolumineszenz (PL), Photoleitung (PC) und OAS am Beispiel einer ECR-MBE-Probe bei 80 K

Bereits im undotierten Zustand weisen Galliumnitridschichten auf Saphirsubstrat n-leitende Eigenschaften mit entsprechenden Ladungsträgerkonzentrationen in der Größenordnung von 10^{17} - $10^{18}/\text{cm}^3$ auf, ungeachtet aller technologischen Anstrengungen wie z.B. dem Wachsen von AlN- oder GaN-Pufferschichten³. Die Ursachen dieser Hintergrunddotierung werden seit langem erforscht, jedoch wurde bisher keine eindeutige Erklärung gefunden. Teilweise werden Stickstoffvakanzan mit dieser Hintergrunddotierung in Verbindung gebracht³, andere Arbeitsgruppen vermuten einen Zusammenhang mit Verunreinigungen aufgrund des Wachstumsprozesses (C, O, Si). Die mittels Halleffekt oder PL bestimmte thermische Aktivierungsenergie der entsprechenden Donatoren liegt üblicherweise in einem Bereich von 10...70 meV. In guter Übereinstimmung zu diesen Resultaten befindet sich der NBG-Peak in den optischen Admittanzspektren bei Photonenenergien,

¹ Tang98a

² Monemar97a

³ Zhang97a

die E_G - (20...100 meV) entsprechen. Dieser NBG-Peak ist als Einhüllende von allen Übergängen zwischen den verschiedenen Donatoren und Akzeptoren und den jeweiligen Bändern anzusehen und spaltet auch bei tiefen Temperaturen bis 10 K nicht auf. In Einzelfällen konnte zwar eine Strukturierung des NBG-Peaks mit einzelnen Schultern beobachtet werden, eine entsprechende Fit-Prozedur ließ sich jedoch nicht genau genug reproduzieren. Detailliertere Aussagen erhält man, indem man die Temperaturabhängigkeit des gesamten NBG-Peaks analysiert und mit dem Verlauf des Bandgaps vergleicht, wie es für verschiedene Proben in Abb. 5.9 gezeigt wird. Der Varshni-Fit der Temperaturabhängigkeit des GaN-Bandgaps wurde einer Arbeit von Monemar¹ entnommen.

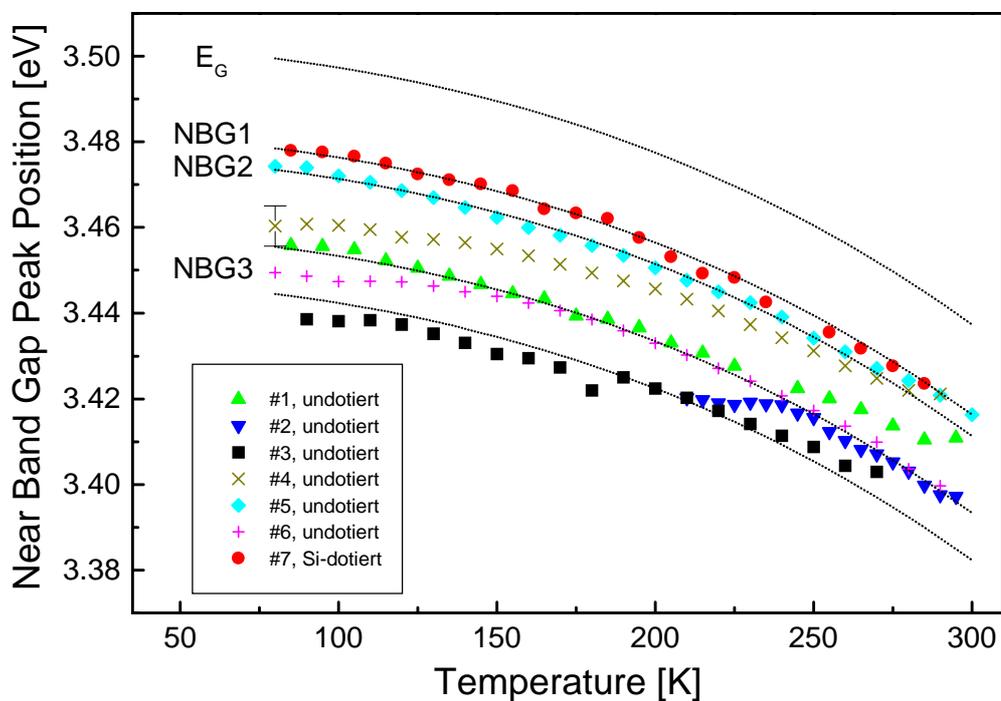


Abb. 5.9: Temperaturabhängigkeit der Lage des NBG-Peaks im optischen Admittanzspektrum für verschiedene GaN-Proben

Es ist evident, daß der NBG-Peak bei tiefen Temperaturen typischerweise dem Verlauf des Gaps folgt. Aus diesem Teil der Kurve läßt sich unter Berücksichtigung des Varshni-Fits für das Gap die optische Übergangsenergie der beteiligten Störstelle bestimmen. Es treten jedoch ausgezeichnete Temperaturbereiche auf, in denen der NBG-Peak auf ein anderes Niveau verschiebt, um danach wieder die Temperaturabhängigkeit des Bandgaps anzunehmen (z.B. #2,4,6 in Abb. 5.9). Erklären läßt sich dieses Phänomen durch die Koexistenz mehrerer flacher Störstellen (bei n-leitenden Pro-

¹ Monemar74a

ben im wesentlichen Donatoren), deren Emissionsraten durch die Temperaturvariation so beeinflußt werden, daß sich die Wichtung der einzelnen Übergänge im resultierenden NBG-Peak verändert. Die Energien vor bzw. nach dem Wichtungswechsel korrelieren sehr gut mit den Energieniveaus, die aus Spektren mit nur einem dominanten Donator ermittelt wurden. Unter Berücksichtigung der Meßfehler lassen sich die nachgewiesenen Übergangsenergien für alle untersuchten Proben in drei Bereiche einteilen, die in Abb. 5.9 und in Tab. 5.3 mit NBG1-3 bezeichnet wurden.

Der Übergang NBG1 konnte nur in Si-dotierten Proben nachgewiesen werden und ist auf den Silizium-Donator zurückzuführen. Die dafür bestimmte Übergangsenergie von $E_C-(21\pm 3)$ meV weist eine sehr gute Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur auf. Beispielsweise bestimmten Götz et al.¹ mit Hilfe von PL-Experimenten die Lage des Si-Donators in MOVPE-GaN zu $E_C-(22\pm 4)$ meV.

In der gleichen Arbeit wurden bei Halleffektuntersuchungen Hinweise auf einen tieferen Donator mit E_C-34 meV gefunden, der als Sauerstoff-Störstelle interpretiert wurde. Dieses Niveau zeigt eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem hier nachgewiesenen Übergang NBG2 bei $E_C-(25...30)$ meV. SIMS-Messungen, die an einigen MBE-Proben durchgeführt wurden², weisen einen relativ hohen Sauerstoffgehalt von etwa $10^{18}/\text{cm}^3$ aus und unterstützen diese Interpretation. Zolper et al.³ wiesen ebenfalls einen Donator mit E_C-29 meV infolge einer Sauerstoff-Implantation nach. Joshkin et al.⁴ korrelierten einen Donator bei E_C-24 meV mit diesem Element, von dem bekannt ist, daß es stark an GaN-Oberflächen adsorbiert wird⁵.

Für den Übergang NBG3 kann lediglich ein Energiebereich von $E_C-(40...60)$ meV angegeben werden. Die Position des NBG-Peaks der entsprechenden Proben streute innerhalb dieses Intervalls und wies keinerlei Häufungspunkte auf, so daß eine Separation der einzelnen Anteile nur schwer möglich ist. Die temperaturabhängige Peakverschiebung innerhalb der NBG3-Gruppe, wie sie in Abb. 5.9 sichtbar ist, impliziert die Koexistenz mehrerer flacher Störstellen. Aufgrund des Leitungstyps der Proben wird angenommen, daß es sich dabei ebenfalls um Donatoren handelt, zumal derartig flache Akzeptoren gegenwärtig unbekannt sind. In Übereinstimmung dazu fanden Look et al.⁶ in elektronenbestrahltem HVPE-GaN einen Donator mit einer thermischen Aktivierungsenergie von 60...70 meV, der Stickstoff-Vakanzen zugeordnet wurde. Ein Zusammenhang zwischen den

¹ Götz96a

² Birkle98b

³ Zolper96a

⁴ Joshkin99a

⁵ Zywietz99a

⁶ Look97a,b

NBG3-Donatoren und Stickstoff-Vakanzen ist naheliegend und wird durch die Resultate von Stickstoff-Implantationsexperimenten erhärtet, die im Abschnitt 5.2.2.3 beschrieben sind. Eine Verbindung zu Kohlenstoff-korrelierten Störstellen kann aufgrund der SIMS-Messungen aber auch nicht ausgeschlossen werden. Über die Eigenschaften des C-Donators ist bisher jedoch nur wenig bekannt. Boguslawski et al.¹ berechneten die energetische Lage des C-Donators zu E_c-200 meV, was gegen eine Zuordnung zum NBG3-Donator spricht.

Eine Zusammenfassung der in MBE-GaN nachgewiesenen Donatoren ist in Tab. 5.3 gegeben. Es sei an dieser Stelle noch einmal auf die sehr gute Übereinstimmung mit Störstellen in nicht-MBE-gewachsenem GaN hingewiesen, womit gezeigt ist, daß das Phänomen der Hintergrunddotierung durch intrinsische Defekte oder permanent auftretende Verunreinigungen (z.B. Kohlenstoff oder Sauerstoff) verursacht wird.

Tab. 5.3: Übersicht über flache Störstellen in n-leitendem MBE-GaN, nachgewiesen mittels optischer Admittanzspektroskopie

Bezeichnung	Energetischer Abstand zum Leitungsband	Interpretation	Referenzen
NBG1	21±3 meV	Silizium-Donator	22 meV ² ,
NBG2	25...30 meV	Sauerstoff-Donator	34 meV ² , 29 meV ³
NBG3	40...60 meV	Stickstoff-Vakanz	60-70 meV ⁴ , 70 meV ⁵

Aus Kathodolumineszenzuntersuchungen an den RF-MBE-Proben geht zweifelsfrei hervor, daß aufgrund von kompressiver Verspannung eine Vergrößerung des Bandgaps von etwa 10 meV auftritt⁶. Auf eine Korrektur der erhaltenen Übergangsenergien mit dem Verbreiterungsterm wurde jedoch bewußt verzichtet, da einerseits bei der benutzten Temperaturabhängigkeit des Bandgaps keine Aussagen bezüglich der Verspannung vorlagen und andererseits in der Literatur nur sehr selten die energetische Lage der Donatoren/Akzeptoren unter Angabe der konkreten Verspannungsverhältnisse beschrieben wird. Weiterhin besteht zwischen der Kathodolumineszenz und den elektrischen Messungen ein wesentlicher Unterschied hinsichtlich der Globalität des Ergebnisses. Wäh-

¹ Boguslawski96a

² Götze96a

³ Zolper96a

⁴ Look97a

⁵ Look97b

⁶ Rudloff99a

rend mit der Kathodolumineszenz eine mikroskopische Auflösung erzielt und demzufolge der Verspannungsgrad der Probe ortsabhängig abgebildet wird, ist das Resultat der elektrischen Untersuchung makroskopischer Natur. Dort wird über die gesamte Probenfläche zwischen den Kontakten integriert, was effektiv zu einer Verbreiterung der Peakform führt.

Übergänge zwischen mitteltiefen Störstellen und dem gegenüberliegenden Band (BB)

Innerhalb des sogenannten blauen Bandes zwischen 2.6 eV und 3.2 eV treten bei allen GaN-Proben Admittanzsignale auf, die durch optisch induzierte Übergänge zwischen mitteltiefen Störstellen und dem gegenüberliegenden Band hervorgerufen werden. Bei tiefen Temperaturen läßt sich dieses blaue Defektband auf drei separate Übergänge zurückführen. Im Gegensatz dazu führt eine Temperaturerhöhung zu einem Verlust der Strukturierung der Spektren, so daß bei Raumtemperatur lediglich ein breites Band zu beobachten ist. Abb. 5.10 zeigt diese temperaturabhängige Strukturierung am Beispiel einer schwach C-dotierten RF-GaN-Probe. Die entsprechend separierten Übergänge sind dort mit BB1-3 bezeichnet.

Berücksichtigt man die spektrale Lage der Peaks bei 3.15 eV, 3.00 eV und 2.75 eV sowie die Größe des Bandgaps von ca. 3.5 eV bei 80K, so läßt sich für die beteiligten Niveaus eine energetische Tiefe zum benachbarten (Leitungs- oder Valenz-) Band von 350 meV, 500 meV bzw. 750 meV ableiten. Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit thermischen Aktivierungsenergien von Elektronentraps, die bereits mittels TAS und DLTS nachgewiesen und im Abschnitt 5.2.1 diskutiert wurden. Eine Zuordnung der BB-Defekte zu diesen Elektronentraps ist naheliegend. Andererseits wiesen Polyakov et al.¹ Löchertraps bei 0.25 eV, 0.5 eV sowie 0.85 eV oberhalb des Valenzbandes in n-GaN nach, Götze et al.² fanden mittels DLTS in p-GaN Löchertraps bei $E_V+0.21$ eV, 0.32 eV und 0.47 eV mit Konzentrationen von etwa $10^{14}/\text{cm}^3$. Aufgrund der Ähnlichkeiten zwischen den thermischen Aktivierungsenergien beider Traparten ist eine eindeutige Zuordnung der gefundenen Defekte zu einer bestimmten Ladungsträgerart anhand der Übergangsenergien in den OAS-Spektren nur schwer möglich. Eine Analyse der Photokapazitätsspektren führt wegen der gegenseitigen Beeinflussung der Kapazitäts- und Leitwertanteile ebenfalls zu keiner zweifelsfreien Unterscheidung von Elektronen- und Löchertraps.

¹ Polyakov98a

² Götze96b

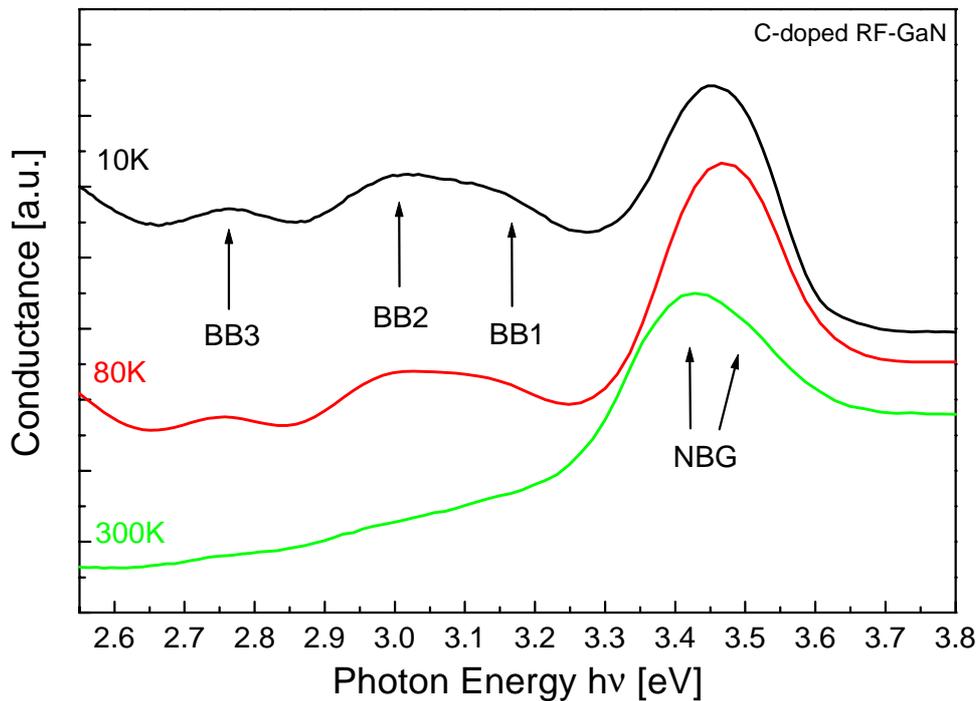


Abb. 5.10: Temperaturabhängigkeit des BB-Bereiches in den OAS-Spektren einer RF-MBE-GaN-Probe mit den drei verschiedenen Störstellen-Band-Übergängen BB1-3

Zur Klärung dieser Fragestellung kann jedoch eine qualitative Konzentrationsaussage herangezogen werden. Die Peakhöhe innerhalb der OAS-Spektren ist unter Berücksichtigung der konkreten Emissionsratenverhältnisse ein Maß für die Konzentration der beteiligten Defekte (siehe Gleichung 2.17). Wie aus dem in Abb. 5.10 gezeigten Beispiel ersichtlich ist, sind die Peakhöhen der BB-Übergänge sowie des NBG-Peaks bei ähnlichen Photonenflußdichten vergleichbar und unterscheiden sich lediglich um einen Faktor 2-3. Es gibt sogar Proben, die ein gegenüber dem NBG-Peak erhöhtes blaues Defektband aufweisen. (Auf diese Phänomene wird jedoch erst im Kapitel 5.2.2.4 eingegangen. An dieser Stelle sollen sie lediglich die Argumentation untermauern.) Trotzdem zeigen die Halleffektmessungen an all diesen n-leitenden Proben weder eine deutliche Verringerung der Ladungsträgerkonzentration noch einen Umschlag des Leitungstyps. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß die entsprechenden Defekte BB1-3 in der oberen Bandgaphälfte lokalisiert sind und als Elektronentraps wirken. Eine Identität zwischen den BB-Defekten und den von Götz et al.¹ in p-GaN mit einer Konzentration von $10^{14}/\text{cm}^3$ auftretenden Löchertraps erscheint für die hier untersuchten Proben (aus Halleffekt: $n \approx 10^{17}-10^{18}/\text{cm}^3$) schon aufgrund der starken Ausbildung der BB-Anteile unwahrscheinlich.

¹ Götz96b

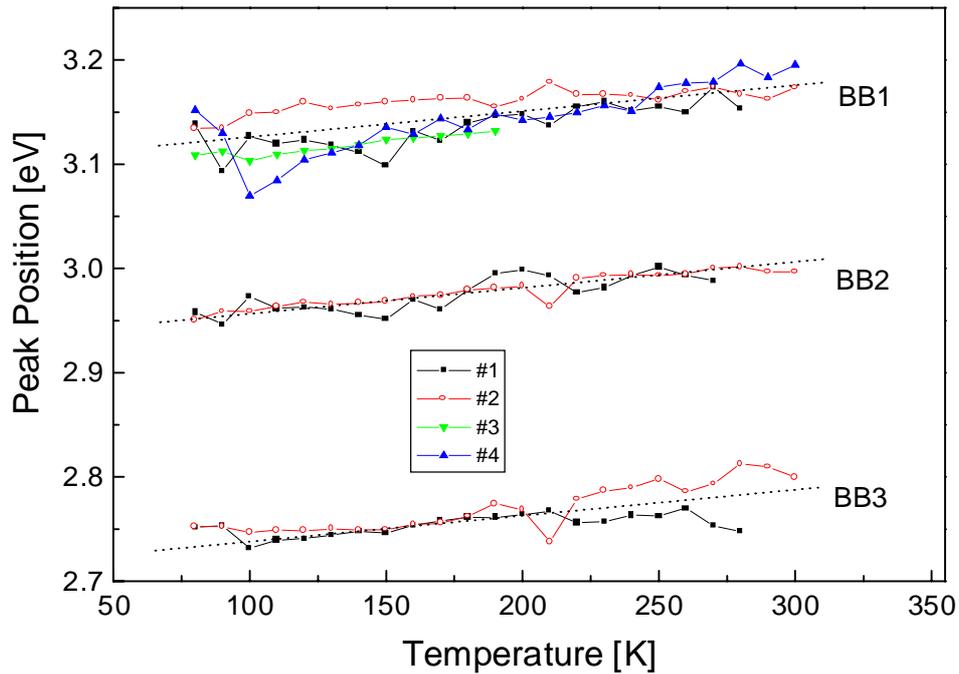


Abb. 5.11: Temperaturverlauf der Peakpositionen der einzelnen BB-Anteile für verschiedene RF-GaN-Proben #1...4

Im Gegensatz zu den bandkantennahen Übergängen weisen die Peakenergien des blauen Bandes in Abb. 5.11 eine schwache Temperaturabhängigkeit in entgegengesetzter Richtung zum Gap auf. Diese Peakverschiebung ist typisch für alle Übergänge mit Beteiligung von tiefen Störstellen und kann mit dem Einfluß der Temperatur auf den optischen Wirkungsquerschnitt erklärt werden. Aufgrund einer wahrscheinlichen Phononenbeteiligung am Defekt-Band-Übergang und der daraus resultierenden Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird der optische Wirkungsquerschnitt der tiefen Störstelle temperaturabhängig. Übereinstimmend wird in der Literatur zum einen von einer thermischen Verbreiterung im Bereich der optischen Schwellenenergie (siehe auch Abbildung 2.3), zum anderen von einer schwachen Erhöhung des Wirkungsquerschnittes mit zunehmender Temperatur gesprochen^{1,2,3,4,5,6}. Die Erhöhung des Wirkungsquerschnittes durch die Temperatur führt direkt zu einer Vergrößerung der optischen Emissionsrate (Gleichung 2.4) und über Abb. 2.3 zu der beobachteten schwachen Verschiebung der OAS-Peaks. Man bildet in diesem Fall, im Gegensatz zu

¹ Pässler97a

² Noras80a

³ Monemar78a

⁴ Monemar80a

⁵ Samuelson78a

⁶ Takebe82a

wasserstoffähnlichen Störstellen, neben der Temperaturabhängigkeit des Bandgaps auch die der optischen Emissionsrate bzw. des Wirkungsquerschnittes ab. Die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten der GaN-Schicht (Reflexions-, Transmissions- und Absorptionskoeffizient) bewirkt über eine Veränderung der effektiven Photonenflußdichte ebenfalls eine Beeinflussung der Emissionsverhältnisse analog zu der eben geführten Diskussion. Eine allgemeingültige, theoretisch fundierte Abschätzung dieser Temperaturverschiebung ist aufgrund der starken Abhängigkeit der optischen Konstanten von Materialparametern (z.B. Oberflächenrauigkeit) nur sehr schwer möglich.

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der BB-Übergänge wurden frequenzabhängige OAS-Messungen bei 20K und 80K durchgeführt. Eine Ableitung der optischen Schwellenenergie bzw. des spektralen Verlaufs des Wirkungsquerschnittes aus dem korrespondierenden Lucovsky-Diagramm war aufgrund der starken Überlappung der einzelnen Defektanteile untereinander sowie der Beeinflussung durch die bandkantennahen Übergänge nicht möglich. Aus der Literatur sind solche Untersuchungen bis zum jetzigen Zeitpunkt ebenfalls nicht bekannt. Lediglich Hacke et al.¹ korrelierten thermische und optische Nachweisverfahren und bestimmten mittels ICTS-Messungen (Isothermal Current Transient Spectroscopy) die Photoionisationsenergie des thermischen 0.55 eV-Elektronentraps zu 0.85 eV, was einem Franck-Condon-Parameter von 0.3 eV entspricht. Dieses Ergebnis widerspricht nicht der oben diskutierten Zuordnung der BB-Übergänge zu den bekannten Elektronentraps, wenn sowohl in ¹ als auch in dieser Arbeit die Energieangaben kritisch hinsichtlich ihrer Fehlergrenzen betrachtet und lediglich als Richtwerte angesehen werden. In beiden Fällen (ICTS und OAS) lagen die Übergänge in Form breiter, eventuell noch von weiteren Anteilen überlagerter Peaks vor. Weiterhin wurden diese Ergebnisse bisher von keiner weiteren Arbeitsgruppe reproduziert und können auch in einer anderen Art und Weise interpretiert werden. Denkbar wäre beispielsweise eine Kopplung zweier Störstellen über einen internen Ladungsträgertransfer.

Übergänge im Spektralbereich der gelben Lumineszenz (YB)

Der Spektralbereich zwischen 2.0 eV und 2.6 eV ist in PL-Untersuchungen gewöhnlich durch eine breite Bande gekennzeichnet, die unabhängig vom Wachstumsprozeß der GaN-Schicht auftritt² und in der Literatur als gelbe PL-Bande bezeichnet wird. Die Ursachen dieser gelben PL-Bande sind bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt. Sowohl die Art des Rekombinationsprozesses als auch die dabei beteiligten Defekte werden sehr kontrovers diskutiert. Die gegenwärtige Unkenntnis der Ursachen der gelben PL steht jedoch im Gegensatz zu den technologischen An-

¹ Hacke99a

² Hofmann95a

strengungen, die zur Kontrolle sowie zu einer effektiven Verbesserung der Materialqualität des GaN führen sollen¹. Dabei ist die Bedeutung dieser unerwünschten gelben PL-Bande für optoelektronische Bauelemente² oder für Detektoranwendungen^{3,4} offensichtlich. So wurden beispielsweise die Persistent-Photoleitungseigenschaften von GaN/Saphir-Proben von Reddy et al.⁵ sowie von Lisker et al.⁶ mit der gelben PL bzw. den daran beteiligten Defekten korreliert.

Die Untersuchungsergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen implizieren Rekombinationsmechanismen, die sich im wesentlichen in zwei unterschiedliche Modelle gliedern lassen und übereinstimmend den Übergang zwischen einer flachen Störstelle und einem tiefen Niveau annehmen. Abweichungen treten jedoch bezüglich der Natur der beteiligten Defekte auf. Diese Modelle sind in Abb. 5.12 schematisch dargestellt und werden im folgenden kurz erläutert.

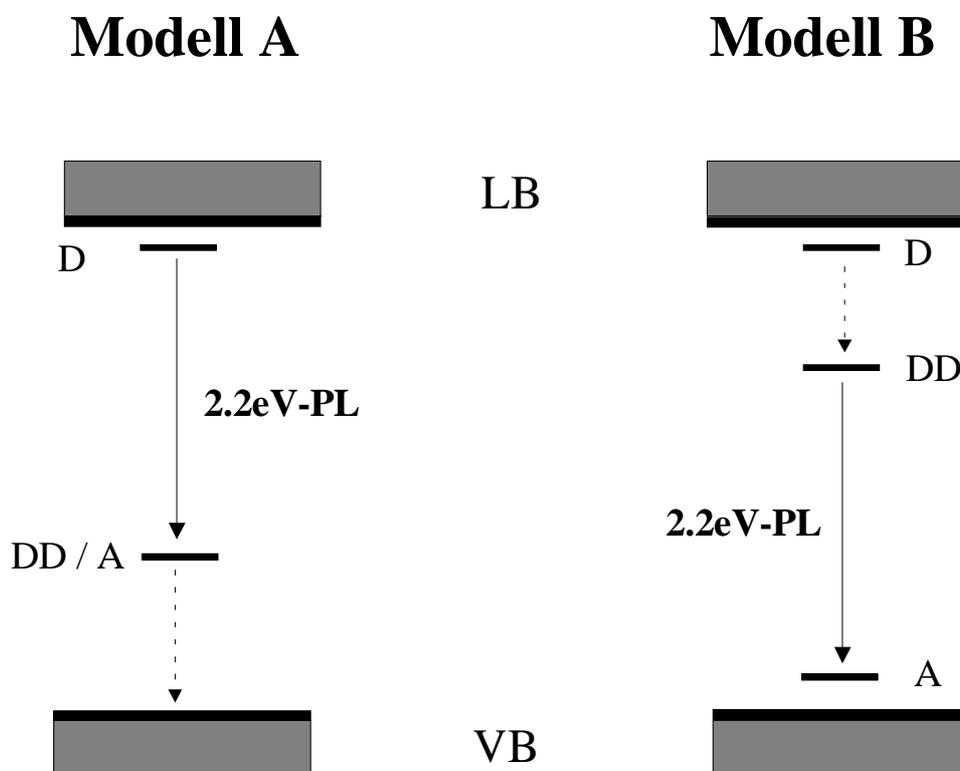


Abb. 5.12: Gegenüberstellung der beiden Rekombinationsmodelle zur Erklärung der gelben Photolumineszenzbande (nach ⁷)

¹ Neugebauer96a

² Grieshaber96a

³ Walker98a

⁴ Walker99a

⁵ Reddy98a

⁶ Lisker99a

⁷ Song98a

Das Modell A betrachtet eine Rekombination zwischen einem flachen Donator D und einem tiefen Akzeptor A und wurde von Ogino und Aoki eingeführt¹. Aus Untersuchungen des thermischen Quenchingverhaltens der PL-Intensität wurde dort geschlußfolgert, daß der beteiligte Akzeptor eine energetische Tiefe zum Valenzband von etwa 0.86 eV aufweist. Weiterhin wurde übereinstimmend mit ² nachgewiesen, daß die PL-Intensität der gelben Bande durch eine Kohlenstoffdotierung verstärkt werden kann. In diesem Zusammenhang wurde der beteiligte tiefe Akzeptor als Komplex von Gallium-Vakanzen und auf Stickstoff-Gitterplätzen eingebauten Kohlenstoffatomen C_N diskutiert¹. Neugebauer und Van de Walle ^{3,4} zeigten, daß diese Komplexe thermodynamisch instabil sind und interpretieren den beteiligten tiefen Akzeptor als Gallium-Vakanz bzw. Vakanz-Komplexe bei $E_V+1.1$ eV. Eine Korrelation der gelben PL-Bande zum Kohlenstoff wurde von diesen Autoren aufgrund der Tatsache abgelehnt, daß die gelbe Bande auch in Proben ohne Kohlenstoff z.B. durch Ionenimplantation⁵ hervorgerufen werden kann. Untersuchungen von Sanchez et al.⁶ zeigten eine Reduzierung der gelben PL-Bande nach einer Mg-Dotierung, was die Argumentation von Neugebauer und Van de Walle^{3,4} hinsichtlich der Akzeptornatur des beteiligten tiefen Defektes untermauert. Dagegen vermuteten Hoffmann et al.⁷ aufgrund von PL- und ODMR-Messungen (Optically Detected Magnetic Resonance), daß der beteiligte tiefe Defekt ein Doppeldonator DD ist. Weitere Unterstützung erfährt das Modell A durch eine Analyse der Druckabhängigkeit der gelben PL, wie sie von Suski et al.⁸ sowie Shan et al.⁹ durchgeführt wurde. Die dabei auftretende Verschiebung der PL-Bande entspricht der des Bandgaps und impliziert die Beteiligung eines flachen Donators.

Im Gegensatz dazu weisen ODMR-Experimente von Glaser et al.^{10,11,12} auf einen zweistufigen Rekombinationsmechanismus entsprechend Modell B in Abb. 5.12 hin. Ausgangspunkt ist ein nicht-strahlender, spinabhängiger Transferprozeß von einem flachen Donator D zu einem tiefen Doppeldonator DD, dem sich ein strahlender Rekombinationsprozeß zwischen dem Doppeldonator und einem flachen Akzeptor A bei $E_V+0.2$ eV anschließt.

¹ Ogino80a

² Zhang98a

³ Neugebauer96a

⁴ Walle 97a

⁵ Pankove76a

⁶ Sanchez97a

⁷ Hoffmann97a

⁸ Suski95a

⁹ Shan95a

¹⁰ Glaser93a

¹¹ Glaser95a

¹² Kennedy95a

Diese Gegenüberstellung spiegelt deutlich die kontroverse Diskussion der Ursachen der gelben PL-Bande wider. Sie impliziert aber gleichzeitig, daß es kein allgemeingültiges Modell zur Erklärung dieses Phänomens geben wird. Man muß in diesem Zusammenhang wahrscheinlich von verschiedenen Rekombinationskanälen ausgehen, von denen die jeweiligen Arbeitsgruppen lediglich den für die entsprechenden Proben dominanten Anteil beobachten konnten. Diese Hypothese wird durch die im folgenden gezeigten OAS-Untersuchungen an MBE-GaN sehr stark bekräftigt. Dagegen weisen die zuvor in Abb. 5.13 gezeigten PL-Spektren dieser Proben lediglich eine sehr breite Bande mit teilweise überlagerten Interferenzen auf und geben keine Hinweise auf die Art bzw. die Anzahl der auftretenden Rekombinationsprozesse.

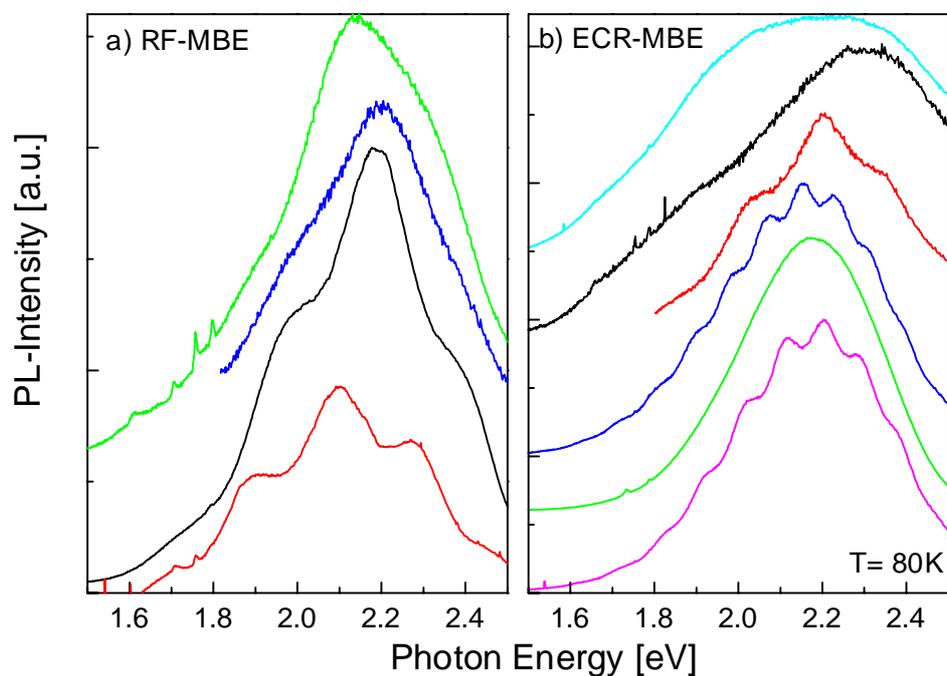


Abb. 5.13: Photolumineszenzspektren der untersuchten MBE-GaN-Schichten bei 80 K im Spektralbereich um 2.2 eV nach einer Anregung mit einer 325 nm-He-Cd-Laserlinie

Wesentlich detailliertere Aussagen über die Ursachen der gelben PL lassen die in Abb. 5.14 präsentierten optischen Admittanzspektren zu. Für alle hier untersuchten MBE-GaN-Schichten wurde eine Doppelpeakstruktur im relevanten Spektralbereich beobachtet, die die Existenz zweier tiefer Defekt-Band-Übergänge bei 2.2 eV (YB2) und 2.4 eV (YB1) beweist. Diese Übergänge sind jedoch nicht nur für MBE-gewachsene Proben typisch. Referenzuntersuchungen an MOVPE-GaN-Schichten ergaben völlig übereinstimmende Resultate hinsichtlich Anzahl und Lage der OAS-Peaks.

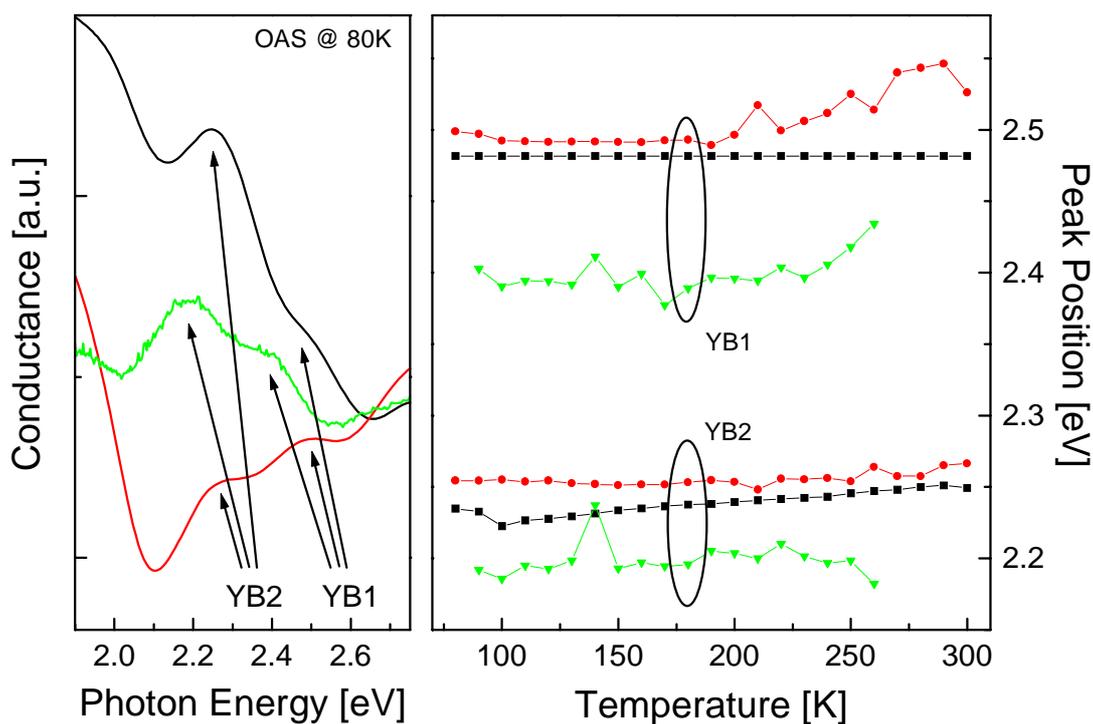


Abb. 5.14: Typische optische Admittanzspektren von MBE-GaN mit ausgeprägter Doppelppeakstruktur im gelben Spektralbereich sowie die Temperaturabhängigkeit der beiden Peakanteile für die links gezeigten Spektren

Die Koexistenz der beiden Übergänge YB1 und YB2 ist im Hinblick auf die oben diskutierten Rekombinationsmodelle sehr interessant. Schätzt man die energetische Lage der an der gelben PL-Bande beteiligten tiefen Niveaus in Abb. 5.12 ab, so ergeben sich für Modell A [$2.2 \text{ eV} + 30 \text{ meV}$ (E_D) $\approx 2.2 \text{ eV}$] sowie für Modell B [$2.2 \text{ eV} + 200 \text{ meV}$ (E_A) = 2.4 eV] Energieniveaus, die denen der hier nachgewiesenen Defekte entsprechen würden. Ein weiteres Indiz für die Koexistenz mehrerer Rekombinationskanäle ist die teilweise bestätigte, teilweise unbestätigte Korrelation zwischen dem Kohlenstoff und der gelben PL-Bande. In Abschnitt 5.2.2.4 wird gezeigt, daß eine Dotierung der GaN-Schichten mit Kohlenstoff zu einer Veränderung der Peakanteile von YB1 und YB2 führt. Bei hohen Kohlenstoffkonzentrationen dominiert der Übergang YB1 bei 2.4 eV , während in undotierten Proben YB2 bei 2.2 eV verstärkt auftritt. Anders formuliert, ein erhöhter Kohlenstoffgehalt führt hauptsächlich zu einem Anstieg der Konzentration des YB1-beteiligten Defekts und damit zu einer Verstärkung nur eines Rekombinationskanals, wodurch sich die komplementären Literaturangaben erklären lassen.

Die ebenfalls in Abb. 5.14 gezeigte Temperaturabhängigkeit der Peaklagen der beiden Defekte weist keinen systematischen Einfluß der Temperatur aus. Innerhalb der Fehlergrenzen, die bei der Be-

stimmung der Peaklagen einerseits durch eine Überlagerung benachbarter Übergänge, andererseits durch die Breite der OAS-Peaks selbst auftreten, konnte keine Peakverschiebung während einer Temperaturvariation festgestellt werden. Die bereits bei den BB-Übergängen nachgewiesene, zum Bandgap entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit wird durch diese Effekte vollständig überlagert. Seitz et al.¹ berichten zusätzlich von einer Rotverschiebung der gelben PL-Bande mit zunehmender Temperatur und führen diese auf die Herausbildung eines weiteren Bandes bei 2.35 eV zurück.

Die hier vorgestellten Ergebnisse klären zwar nicht die Ursachen der weitverbreiteten gelben PL-Bande, aber sie zeigen zweifelsfrei, daß unabhängig von der benutzten Wachstumstechnologie im relevanten Energiebereich (mindestens) zwei tiefe Störstellen lokalisiert sind. Daraus resultierend läßt sich die Koexistenz zweier konkurrierender Rekombinationsmechanismen ableiten, die zum einen die Frage nach dem für die gelbe PL-Bande gültigen Rekombinationsmodell beantwortet und zum anderen die Diskrepanzen bei der Diskussion des Kohlenstoffeinflusses auflöst.

Übergänge zwischen tiefen Störstellen und den Bändern (DL)

Neben den bisher diskutierten bandkantennahen Übergängen sowie den Übergängen im blauen und gelben Spektralbereich konnten OAS-Signale bei geringeren Photonenenergien separiert werden, die sich auf optisch induzierte Übergänge zwischen diskreten tiefen Niveaus und den jeweiligen Bändern zurückführen lassen.

Der relativ breite Übergang DL1 bei Photonenenergien von etwa 1.85 eV wurde in allen Proben nachgewiesen und ist bereits aus der Literatur bekannt. Hacke et al.² fanden einen ebenfalls breiten O-ICTS-Peak (Optical ICTS) zwischen 1.8 eV und 2.3 eV. Yi und Wessels³ detektierten in Mg-dotiertem n-GaN mittels Photokapazitätsspektroskopie einen Übergang bei 1.8 eV. Götz et al.⁴ wiesen in p-GaN:Mg durch ODLTS-Messungen (Optical DLTS) Defekte mit optischen Ionisationsenergien zwischen 1.8 eV und 2.1 eV nach. Aus Transmissionsuntersuchungen an n-leitenden GaN-Proben schlußfolgerten Balagurov et al.⁵ die Existenz eines Niveaus bei 2.1 eV. Trotz dieser übereinstimmenden Resultate ist eine Interpretation dieser Störstelle bislang noch unklar. Lediglich Chadi⁶ gibt mit seinen theoretischen Betrachtungen einen Anhaltspunkt und ordnet Störstellen bei E_{V+} (1.8-2.0) eV tiefen Energieniveaus von Gallium-Vakanzen zu.

¹ Seitz97a

² Hacke97a

³ Yi96a

⁴ Götz96c

⁵ Balagurov96a

⁶ Chadi97a

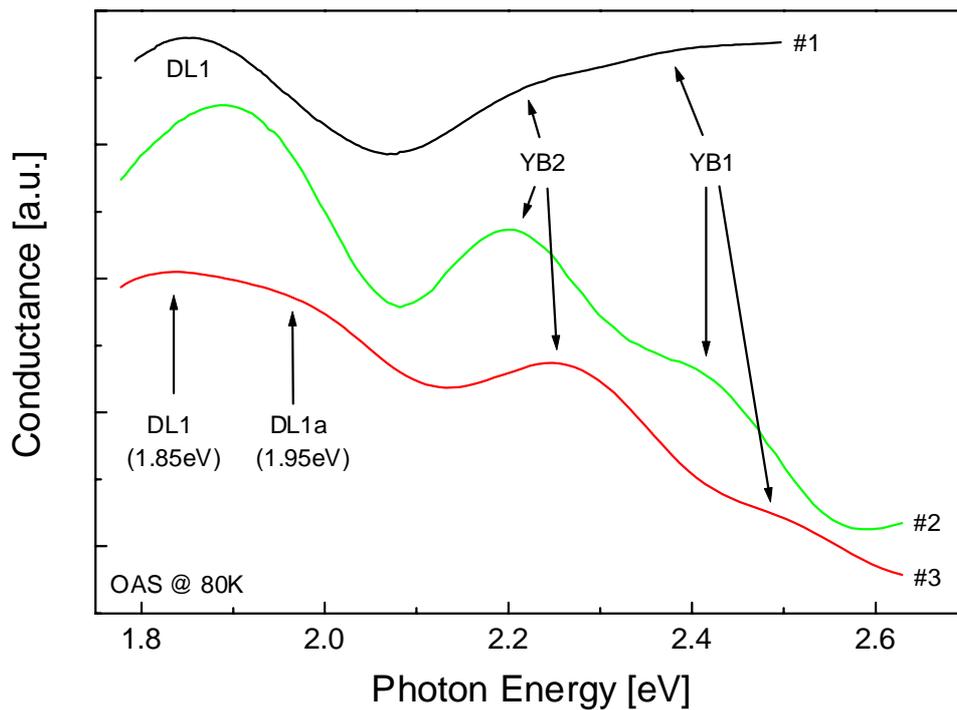


Abb. 5.15: Vergleich der OAS-Spektren verschiedener GaN-Proben mit unterschiedlich gewichteten Anteilen des DL1-Übergangs (#1: DL1 dominant, #2: Überlagerung von DL1 und DL1a, #3: DL1 mit deutlich sichtbarer DL1a-Schulter)

Die in Abb. 5.15 gezeigten OAS-Spektren geben Hinweise darauf, daß eine Gruppe von Defekten an dem DL1-Übergang beteiligt ist. In einigen Spektren ist eine höherenergetische Schulter DL1a bei 1.95 eV sichtbar (#3 in Abb. 5.15), die sich durch eine Implantation mit Stickstoff-Ionen noch verstärken läßt (siehe auch Abb. 5.25). Im allgemeinen läßt sich die DL1-Gruppe jedoch nicht entfalten, was die Interpretation der beteiligten Defekte erheblich erschwert.

Ein weiterer Störstellen-Band-Übergang DL3 konnte bei 0.44 eV nachgewiesen werden. Aus einer Analyse der Temperaturabhängigkeit dieses Übergangs, wie sie in Abb. 5.16 gezeigt ist, ließen sich zwei Eigenschaften ableiten:

1. Die Peaklage weist mit zunehmender Temperatur eine Blauverschiebung in Richtung höherer Übergangsenergien auf. Dieses Verhalten wurde bereits bei den Übergängen im blauen Band beobachtet und dort erläutert.

2. Die Peakhöhe unterliegt einem thermischen Quenching-Prozeß. Unter Verwendung des bei PL-Messungen (z.B. bei Ogino et al.¹) häufig benutzten Modells zur Beschreibung von thermischen Quenching-Prozessen

$$G = \frac{G_0}{1 + \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)} \quad (2.18)$$

läßt sich die thermische Aktivierungsenergie E_A des Quenching-Niveaus zu etwa 400 meV bestimmen.

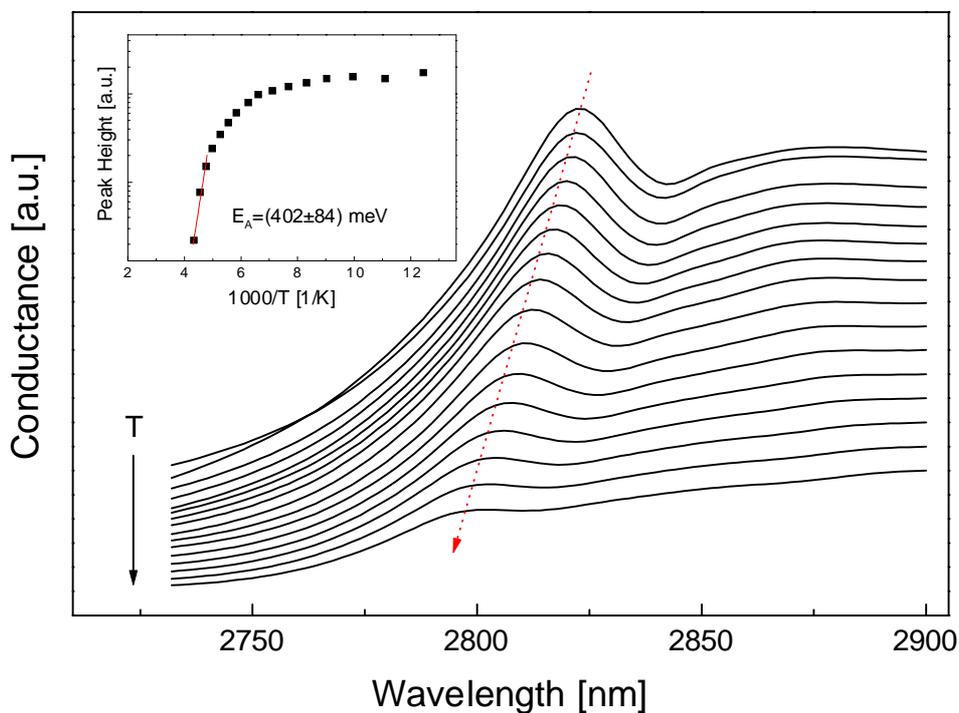


Abb. 5.16: Temperaturabhängige Verschiebung der Peaklage und thermisches Quenching der Peakhöhe des Übergangs DL3 bei 0.44 eV

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen der optischen Übergangsenergie des DL3-Peaks und der thermischen Aktivierungsenergie des postulierten Quenching-Niveaus impliziert eine alternative Erklärungsmöglichkeit. Die Verringerung des DL3-Peaks ist nicht nur mit dem Einfangen der optisch induzierten freien Ladungsträger durch eine andere Störstelle erklärbar. Vielmehr ist es wahrscheinlich, daß Ungleichung (2.5) bei höheren Temperaturen nicht mehr erfüllt ist und die betreffende Störstelle bereits teilweise thermisch ionisiert wird. Die thermische Emissionsrate wird gegen-

¹ Ogino80a

über der optischen Emissionsrate dominant und der optische Übergang findet nicht mehr oder nur noch in geringem Maße statt. Konsequenterweise muß wegen des Leitungstyps der Proben dieser Defekt in der oberen Bandgaphälfte lokalisiert sein und als Elektronentrap wirken. Der Übergang DL3 findet dann zwischen dem Leitungsband und einem Defekt bei $E_C-0.44$ eV statt und könnte dem Komplement zu BB1 oder BB2 entsprechen, die als Elektronentrap-Valenzband-Übergang interpretiert wurden. Thermische Admittanzmessungen erbrachten ebenfalls den Nachweis von Majoritätstraps in diesem Energiebereich (siehe Abschnitt 5.2.1).

Leider existieren in der Literatur nur wenige Referenzangaben zu Elektronentraps mit vergleichbaren Aktivierungsenergien. TSC-Messungen von Zhang et al.¹ sowie Polyakov et al.² gaben Hinweise auf eine Gruppe von Elektronentraps zwischen 0.25 eV und 0.5 eV. DLTS-Messungen von Hacke et al.³ zeigten ein vermutlich Magnesium-korreliertes Elektronentrap zwischen 0.4-0.48 eV in sehr geringen Konzentrationen. Fang et al.⁴ sowie Götz et al.⁵ untersuchten mittels DLTS einen dominanten Defekt bei 0.44 eV in RMBE-gewachsenem GaN bzw. MOVPE-GaN. Die Natur des Elektronentraps ist bisher noch ungeklärt. Alternative Untersuchungen dieses Niveaus mit optischen oder photoelektrischen Verfahren sind nicht bekannt.

Im Hinblick auf eine Bestimmung der spektralen Abhängigkeit des Photoionisationsquerschnittes und der optischen Ionisationsenergie der am DL3-Übergang beteiligten Störstelle wurden frequenzabhängige OAS-Spektren bei tiefen Temperaturen aufgenommen, bei denen die thermische Emissionsrate vernachlässigt werden kann. Die entsprechenden OAS-Spektren in Abb. 5.17 weisen systematisch eine Blauverschiebung des DL3-Peaks während einer Erhöhung der Meßfrequenz auf. Diese Verschiebung ist kompatibel mit dem von Lucovsky vorgestellten Modell zur Beschreibung der Photoionisation einer tiefen Störstelle⁶ und entspricht dem gestreckten Teil des ebenfalls in Abb. 5.17 dargestellten Lucovsky-Diagramms. Der sich in Richtung geringerer Photonenenergien anschließende Zusammenbruch des Photoionisationsquerschnittes, aus dem die exakte Photoionisationsenergie ermittelt werden kann, ließ sich aber nicht beobachten. Dazu wären entweder noch geringere Meßfrequenzen (<4 mHz) oder erheblich höhere Photonenflußdichten nötig. Beide Parameter besitzen Einfluß auf die optische Emissionsrate und dadurch auf den nachweisbaren Photoionisationsquerschnitt. Eine genaue Bestimmung der Photoionisationsenergie ist dementspre-

¹ Zhang97b

² Polyakov97a

³ Hacke96a

⁴ Fang98a

⁵ Götz96b

⁶ Lucovsky65a

chend innerhalb des verwendeten Meßregimes (Meßfrequenz, Photonenflußdichte) nicht möglich. Es kann aber geschlußfolgert werden, daß $E_{\text{Ph}} < 0.426$ eV ist, was der Peaklage im Spektrum bei der geringsten Meßfrequenz entspricht. Hervorgehoben werden muß an dieser Stelle jedoch die Tatsache, daß die hier vorgestellten Ergebnisse erstmalig die optischen Eigenschaften dieses Übergangs behandeln. In der Literatur gibt es bisher keine adäquaten Untersuchungen.

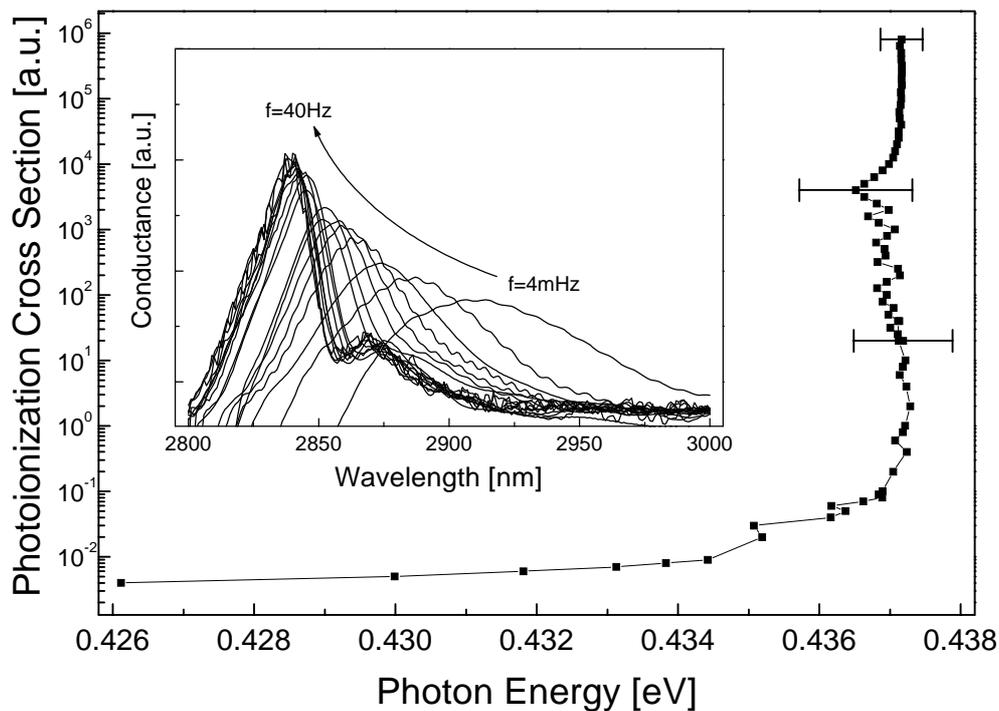


Abb. 5.17: Spektral abhängiger Photoionisationsquerschnitt des 0.44 eV-Niveaus mit den dazugehörigen frequenzabhängigen OAS-Spektren bei 80 K

Die bisher diskutierten Übergänge DL1 und DL3 konnten in allen untersuchten Proben, sowohl in ECR- als auch in RF-MBE-GaN, nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu tritt ein weiterer Übergang DL2 bei 0.82 eV ausschließlich in Proben auf, die mit einer ECR-Stickstoff-Plasmaquelle gewachsen wurden. Auf den Einfluß der verwendeten Plasmaquelle wird jedoch im nächsten Abschnitt gesondert eingegangen. Die Eigenschaften des 0.82 eV-Übergangs werden dort ebenfalls diskutiert. Weitere optisch induzierte Übergänge zwischen 0.9 eV und 1.6 eV, wie sie beispielsweise durch Götz et al.^{1,2} mit Hilfe von ODLTS-Messungen untersucht wurden, ließen sich in den MBE-Schichten nicht nachweisen.

¹ Götz95b

² Götz96c

Das in diesem Abschnitt vorgestellte und erläuterte Defektspektrum von MBE-GaN zeigt ebenso wie die in 5.2.1 präsentierten thermischen Ladungsträgeremissionen weitgehende Übereinstimmungen mit bereits bekannten Störstellen in MOVPE- oder HVPE-gewachsenem GaN und stellt den Grundzustand für nominell undotiertes MBE-GaN dar. Ziel der im folgenden vorgestellten Untersuchungen ist es zu zeigen, wie sich bestimmte Wachstumsparameter (unterschiedliche Plasmaquellen, Dotierungen, Ionenimplantationen) auf das Störstellenspektrum auswirken. Diese Analysen werden zum einen demonstrieren, ob und wie diese Prozesse das bestehende Defektspektrum verändern, zum anderen erlauben sie aber auch Rückschlüsse auf wichtige Eigenschaften der bereits nachgewiesenen Defekte und erleichtern damit wesentlich deren Identifizierung.

5.2.2.2 Einfluß der verwendeten Stickstoff-Plasmaquelle

Um den Stickstoff für den MBE-Wachstumsprozeß bereitzustellen, werden hauptsächlich zwei Arten von Quellen benutzt: ECR- und RF-Stickstoff-Plasmaquellen. Die beiden Plasmaquellen unterscheiden sich wesentlich in ihren Emissionseigenschaften, was sich direkt auf die Qualität der GaN-Schichten auswirkt. Um nun diese Abhängigkeiten zu evaluieren, wird in diesem Abschnitt zuerst auf die grundlegenden Unterschiede der OAS-Spektren beider Probenarten eingegangen, bevor der ausschließlich in ECR-GaN zu beobachtende 0.82 eV-Übergang mit seinen Eigenschaften vorgestellt wird.

Grundlegende Unterschiede

Die in Abb. 5.18 gezeigten optischen Admittanzspektren jeweils einer ECR- bzw. RF-Probe bei 80K sind typisch für beide Spezies von GaN-Schichten. Aus ihnen geht hervor, daß die Struktur der Spektren mit einer Ausnahme identisch ist - die Einteilung der nachgewiesenen Übergänge (NBG, BB, YB, DL1, DL3) entsprechend dem vorangegangenen Abschnitt ist für beide Probenreihen gültig. Ein Unterschied ist im Defektspektrum bei 0.82 eV erkennbar, wo nur in ECR-gewachsenem GaN ein weiterer Störstellen-Band-Übergang DL2 auftritt.

Weitere systematische Unterschiede zwischen ECR- und RF-MBE-GaN betreffen die Strukturierung der OAS-Spektren. Damit ist an dieser Stelle nicht die Existenz bestimmter Übergänge gemeint, sondern deren Auftreten als einzelne Peaks mit entsprechender Halbwertsbreite oder in Form breiter Bänder, die entweder durch Überlagerung verschiedener Defekt-Band-Übergänge entstehen oder durch andere Mechanismen verbreitert werden. In Abb. 5.19 werden die optisch induzierten Defekt-Band-Übergänge im Spektralbereich des blauen und des gelben Bandes verschiedener ECR- und RF-GaN-Schichten miteinander verglichen. Die einzelnen OAS-Spektren wurden dabei unter identischen experimentellen Bedingungen aufgenommen, so daß der Einfluß meßtechnischer Effekte vernachlässigt werden kann.

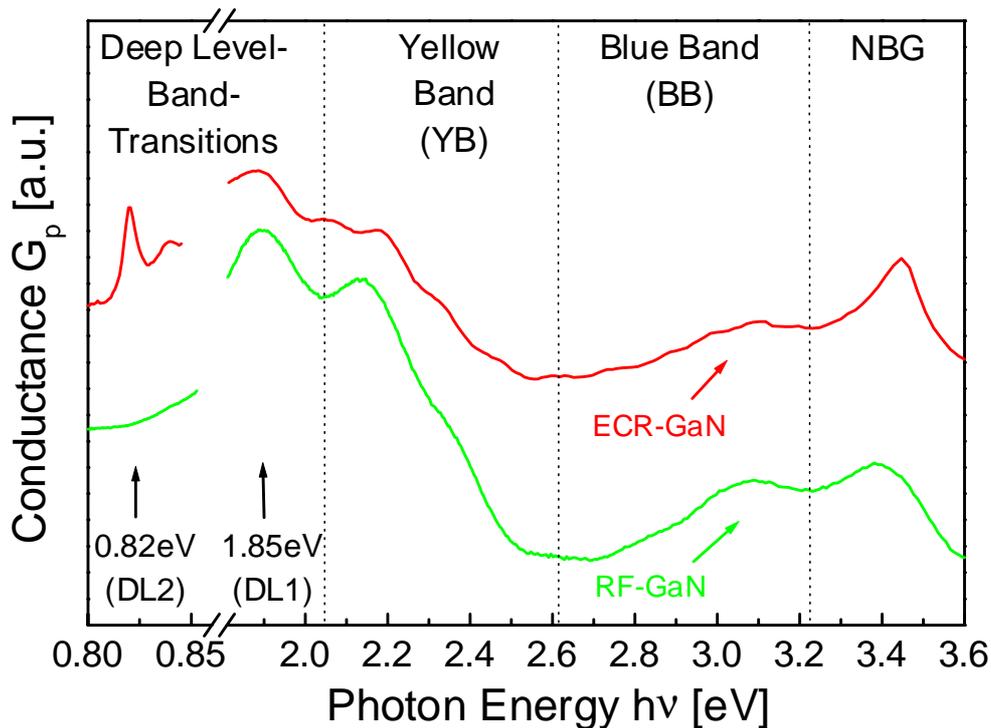


Abb.5.18: Vergleich von 80 K-OAS-Spektren zweier GaN-Schichten, die mit einer ECR- bzw. mit einer RF-Stickstoff-Plasmaquelle gewachsen wurden

Aus Abb. 5.19a kann geschlossen werden, daß der BB-Bereich von ECR-Proben sehr breit und strukturlos ist. Die einzelnen Defektanteile konnten auch bei sehr tiefen Temperaturen bis zu 20 K nicht voneinander separiert werden. Demgegenüber wiesen die RF-Proben eine Multippeakstruktur auf, aus der sich die drei Defekt-Band-Übergänge BB1-3 bei Photonenenergien von 3.15 eV, 3.00 eV und 2.75 eV ableiten ließen. Wie bereits diskutiert, werden die beteiligten Defekte als Elektronentraps bei E_C -350 meV, 500 meV und 750 meV interpretiert. Im Gegensatz zu den ECR-Proben zeigte der BB-Bereich der RF-Proben einen deutlichen Einfluß der Temperatur. Mit abnehmender Proben temperatur verstärkt sich die Strukturierung des blauen Defektbandes und ermöglicht so eine Separierung der einzelnen Defekte. Eine Ursache dafür ist die sich verringende thermische Verbreiterung von Energieniveaus. Andererseits wird bei tiefen Temperaturen die thermische Aktivierung von Störstellen unterdrückt, die einen Konkurrenzprozeß zu den optischen Übergängen darstellt und zu einem Signalverlust in den OAS-Spektren führt.

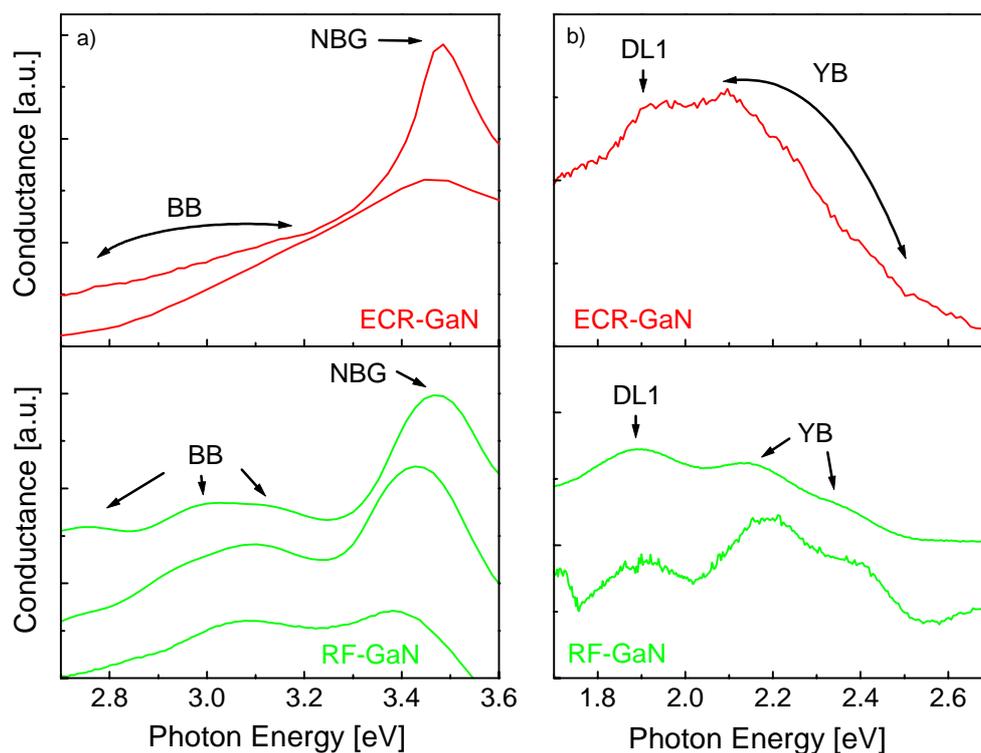


Abb. 5.19: Gegenüberstellung des BB-Bereiches (a) und der YB-Region (b) verschiedener ECR- und RF-gewachsener GaN-Schichten bei 80 K

Ein ähnliches Verhalten wie im BB-Bereich kann auch für das gelbe Störstellenband in Abb. 5.19b beobachtet werden. Wiederum ist das Spektrum der ECR-Proben breit und konturenlos bis hinunter zu Temperaturen von 20 K. Im Gegensatz dazu zeigen alle RF-Proben eine Doppelpeakstruktur mit Schwerpunkten bei 2.2 eV und 2.4 eV, die bereits hinsichtlich ihrer möglichen Verwandtschaft zur bekannten gelben Photolumineszenzbande diskutiert wurden. Eine Beeinflussung der tiefen Störstellenübergänge DL1 bei 1.85 eV bzw. DL3 bei 0.44 eV durch die verwendete Plasmaquelle konnte nicht beobachtet werden.

Generell kann festgestellt werden, daß der wesentliche Unterschied in den OAS-Spektren beider Probengruppen (ohne Betrachtung des DL2-Überganges) in der Halbwertsbreite der nachgewiesenen optischen Übergänge und damit in der Schärfe der zugehörigen Energieniveaus liegt. Andererseits kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß im ECR-GaN zusätzliche Defekte existieren, die die anderen Defekt-Band-Übergänge überlagern. Hinweise auf solche Störstellen wurden mit den thermischen Nachweisverfahren jedoch nicht gefunden. Es soll sich nun der Fragestellung zugewandt werden, welche Mechanismen zu dieser Verbreiterung der Übergänge in den Spektren der ECR-gewachsenen GaN-Schichten führen könnten. Um diese Frage zu beantworten, muß man

sich die Eigenschaften der verwendeten Stickstoff-Plasmaquellen näher betrachten. Birkle et al.¹ zufolge emittiert eine RF-Plasmaquelle hauptsächlich Stickstoff in atomarer Form, wohingegen bei der hier verwendeten ECR-Quelle auch ein erheblicher Anteil von höherenergetischen Stickstoff-Ionen entsteht. Aus Untersuchungen des Plasmas mittels einer Langmuir-Sonde wurde geschlußfolgert, daß die Ionendichte für die ECR-Plasmaquelle um den Faktor 2000 höher ist als bei der RF-Quelle¹. Da jedoch die genaue Energieverteilung der Stickstoff-Ionen nicht bekannt ist, ist es schwierig, den Einfluß der Ionenkonzentration (Mengeneffekt) und den der Ionenenergie (Verteilungseffekt) voneinander zu trennen. Eine systematische Untersuchung des Einflusses einer Variation der Vorspannung am Saphirsubstrat zeigt aber, daß eine positive Substratspannung während des ECR-MBE-Wachstums eine effektive Verringerung der Kristallschäden durch hochenergetische Stickstoff-Ionen zur Folge hat. Andernfalls führt eine Erhöhung der Ionendichte aufgrund einer negativen Substratspannung zu einer verstärkten defektkorrelierten Photolumineszenz und verbreiterten Rockingkurven in hochauflösenden Röntgenbeugungsexperimenten¹. Transmissionselektronenmikroskopieuntersuchungen an diesen Schichten unterstützen diese Aussagen und bilden die ioneninduzierten Kristallschäden direkt ab². Im Gegensatz dazu hatte eine Variation der Substratvorspannung während des Wachstums von RF-GaN wegen der erheblich geringeren Konzentration der Stickstoff-Ionen keine merkliche Veränderung der Schichteigenschaften zur Folge.

Um die Wirkung der hochenergetischen Stickstoff-Ionen zu erklären, wird ein Mechanismus angenommen, der ähnlich dem einer Elektronen- oder Ionenbestrahlung nach dem Schichtwachstum ist^{3,4,5}. Die Stickstoff-Ionen können über direkte Stoßprozesse mit den Gitteratomen Schädigungen der Kristallstruktur erzielen oder aufgrund ihrer großen kinetischen Energie einen Energieeintrag in die Schicht bewirken, der zu einer Verstärkung der Selbstdiffusionsprozesse führt. Das Resultat ist in beiden Fällen eine zusätzliche Generation von Defekten, wie sie auch von Maruyama et al.⁶ nach einer Variation der Leistung der ECR-Quelle beobachtet wurde. Die so induzierten Defekte sind innerhalb der Schicht inhomogen verteilt und lagern sich vermutlich auch an den inneren Grenzflächen an. Als Folge davon entstehen lokale Potentialfluktuationen, die über eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung die Energieverhältnisse im Festkörper beeinflussen. Auf diese Weise kann bei einer Integration über die gesamte Probe aus einem diskreten Energieniveau eine breite Verteilung von

¹ Birkle98a

² Kirchner98a

³ Buyanova98a

⁴ Linde97a

⁵ Joshkin98a

⁶ Maruyama96a

Defekten entstehen. Oh et al.¹ und Iliopoulos et al.² untersuchten den Einfluß von Potentialfluktuationen auf die Photolumineszenzeigenschaften von GaN und wiesen eine erhebliche Verbreiterung der PL-Banden nach. Ähnliche Resultate ergaben PL-Experimente an He⁺-bestrahltem GaN³, wo mit zunehmender Ionendosis die beobachteten PL-Banden breiter und schwächer wurden. Neben der Beeinflussung der Schichteigenschaften wirkt sich die Natur des zur Verfügung gestellten Stickstoffs (atomar, ionisiert, molekular) auch direkt auf die Wachstumsrate der Schicht aus. Ptak et al.⁴ fanden bei einem Vergleich verschiedener Stickstoff-Plasmaquellen heraus, daß bei Quellen mit dominantem Stickstoffmolekülanteil (metastabile oder ionisierte Moleküle) die Wachstumsrate vergrößert und temperaturabhängig wird und nicht mehr durch Desorptions- bzw. Dekompositionsprozesse limitiert ist. Gleichzeitig lassen sich die elektrischen Parameter der Schicht (größere Beweglichkeiten und geringere Ladungsträgerkonzentrationen) verbessern.

Eigenschaften des 0.82eV-Übergangs

Ein weiteres Indiz für die herausragende Bedeutung der Stickstoff-Ionen und deren Energieeintrag in die GaN-Schicht ist die Existenz des ausschließlich in ECR-gewachsenem GaN vorkommenden Störstellen-Band-Übergangs DL2 bei 0.82 eV. Vergleichbare optische Übergänge in diesem Spektralbereich wurden bereits häufig beobachtet, jedoch hauptsächlich nach einer Bestrahlung mit hochenergetischen Partikeln. So wiesen Buyanova et al.⁵ zusätzliche Photolumineszenzbanden zwischen 0.8 eV und 0.9 eV nach einer Elektronenbestrahlung mit 2.5 MeV-Elektronen nach. Übereinstimmend fanden Linde et al.⁶ ODMR-Resonanzen im Photolumineszenzsignal bei 0.85 eV und 0.93 eV nach einer Elektronenbestrahlung (Elektronenenergie 2.5 MeV). Diese Emissionen wurden als Defektkomplexe in Verbindung mit Gallium-Interstitials diskutiert. Eine alternative Erklärung wäre die Zuordnung zum Gallium-Antisite-Defekt mit einer energetischen Tiefe zum Valenzband von etwa 0.7-1.1 eV^{7,8}. Interessanterweise treten ähnliche Photolumineszenzlinien um 0.82 eV auch nach einer Ionenimplantation mit Erbium⁹ bzw. Vanadium¹⁰ auf. Andererseits wurden mittels DLTS-Untersuchungen an He-implantiertem n-GaN zwei tiefe Elektronentraps mit thermischen

¹ Oh98a

² Iliopoulos98a

³ Joshkin98a

⁴ Ptak99a

⁵ Buyanova98a

⁶ Linde97a

⁷ Tansley92a

⁸ Jenkins89a

⁹ Hömmerich98a

¹⁰ Kaufmann96a

Aktivierungsenergien zwischen 0.78 eV und 0.93 eV nachgewiesen¹. Eine Verbindung zum Stickstoff-Antisite-Defekt mit einer berechneten energetischen Position von 0.8-1.1 eV unterhalb des Leitungsbandes^{2,3} ist naheliegend.

Die angeführten Beispiele verdeutlichen, daß durch eine Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen und Ionen verstärkt Übergänge im Energiebereich um 0.8 eV auftreten, deren energetische Lage eine gute Übereinstimmung mit der von intrinsischen Defekten aufweist. Eine solche Zuordnung zu Eigendefekten ist zweifellos richtig, da durch eine Elektronenbestrahlung ein zusätzlicher Materialeintrag in die Schicht unterbleibt und demzufolge Dotiereffekte ausgeschlossen werden können. Aufgrund der Analogien zu diesen strahlungsinduzierten Übergängen wird angenommen, daß sich der hier diskutierte DL2-Übergang in den OAS-Spektren ebenfalls auf solche Eigendefekte zurückführen läßt. Jedoch kann nur aufgrund der energetischen Lage des Störstellen-Band-Übergangs keine Zuordnung zu theoretisch bekannten Defekten getroffen werden, da Gallium- und Stickstoff-Interstitials- bzw. Antisite-Defekte vergleichbare Energielagen zu den jeweiligen Bändern aufweisen^{2,3}. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Eigenschaften dieses Übergangs zu untersuchen, um Anhaltspunkte für eine mögliche Identifizierung der beteiligten Störstelle zu erhalten.

Zuvor soll noch einmal in Abb. 5.20 die ausschließliche Nachweisbarkeit des DL2-Übergangs in ECR-GaN hervorgehoben werden. Eine Abhängigkeit dieses Überganges von Dotiereinflüssen (Si-, C-, Ca- und Mg-Dotierung) wurde überprüft und kann ausgeschlossen werden. In MOVPE- und HVPE-gewachsenen GaN-Schichten konnte er ebenfalls nicht beobachtet werden. Photolumineszenzexperimente an den ECR-Proben zeigten keine Banden im relevanten Spektralbereich um 0.8 eV, was auf einen nichtstrahlenden Übergang schließen läßt. Dieses Resultat steht gegenwärtig noch im Widerspruch zu den oben diskutierten 0.8 eV-Photolumineszenzbanden nach einer Elektronen- bzw. Ionenbestrahlung. Interessanterweise ließ sich der DL2-Übergang auch durch die im nächsten Abschnitt vorgestellten Implantationsexperimente nicht in RF-MBE-GaN-Schichten induzieren, wie es aufgrund der bisher geführten Diskussion zu erwarten gewesen wäre. Der Grund dafür ist aber sehr wahrscheinlich in der vergleichsweise geringen Energie der Stickstoff-Ionen von 70 keV zu sehen.

¹ Auret98a

² Tansley92a

³ Jenkins89a

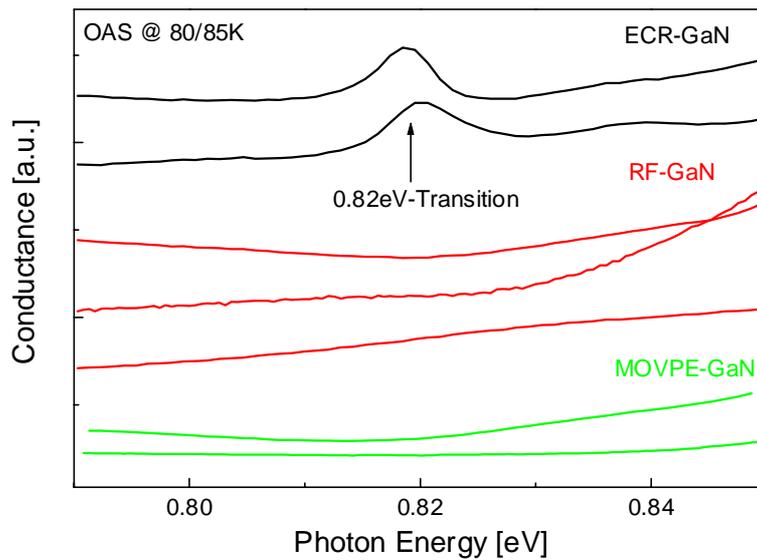


Abb. 5.20: Vergleich der OAS-Spektren von ECR- und RF-MBE-GaN sowie von MOVPE-Referenzproben im Spektralbereich um 0.8 eV

Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung von optisch induzierten Übergängen ist der spektral abhängige Photoionisationsquerschnitt, aus dessen Verlauf sich die optische Ionisationsenergie der beteiligten Störstelle ableiten läßt. Die entsprechenden OAS-Spektren bei einer Variation der Frequenz über einen sehr großen Bereich (3 mHz-1 MHz) sind in Abb. 5.21 dargestellt.

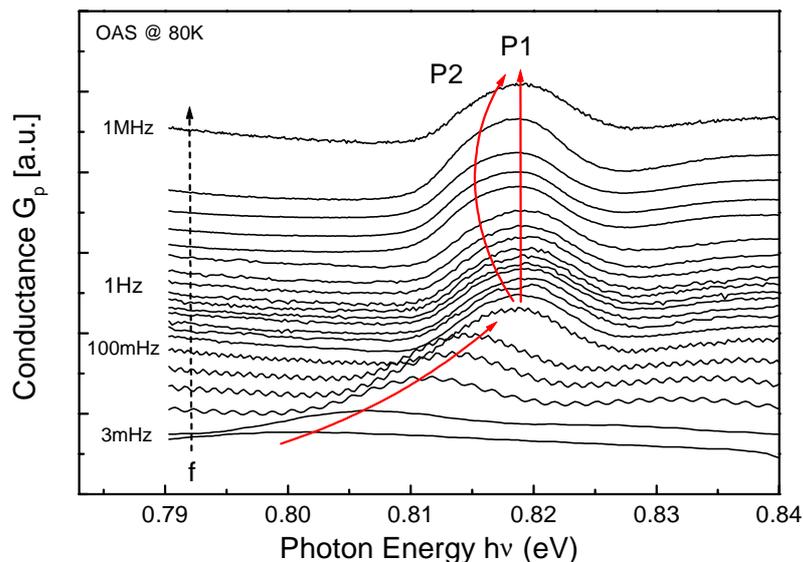


Abb. 5.21: Frequenzabhängige OAS-Spektren einer ECR-GaN-Probe bei 80 K und verschiedenen Modulationsfrequenzen zwischen 3 mHz und 1 MHz mit einer Verschiebung und Aufspaltung des DL2-Übergangs

Ausgehend von sehr tiefen Frequenzen (3 mHz-100 mHz) ist eine systematische Blauverschiebung des Peaks mit zunehmender Meßfrequenz erkennbar. Im Lucovsky-Diagramm in Abb. 5.22 entspricht diese Verschiebung dem langgestreckten Verlauf bei geringen Photoionisationsquerschnitten, wo die experimentellen Daten mit dem Modell zur Beschreibung der Photoionisation einer tiefen Störstelle übereinstimmen^{1,2}. Die Photoionisationsenergie wird üblicherweise aus dem rapiden Zusammenbruch des Photoionisationsquerschnittes bei geringen Photonenenergien (hier: <0.8 eV) ermittelt, der sich dem gestreckten Teil anschließt. Innerhalb des verfügbaren Parameterfeldes konnte dieser Abfall nicht festgestellt werden.

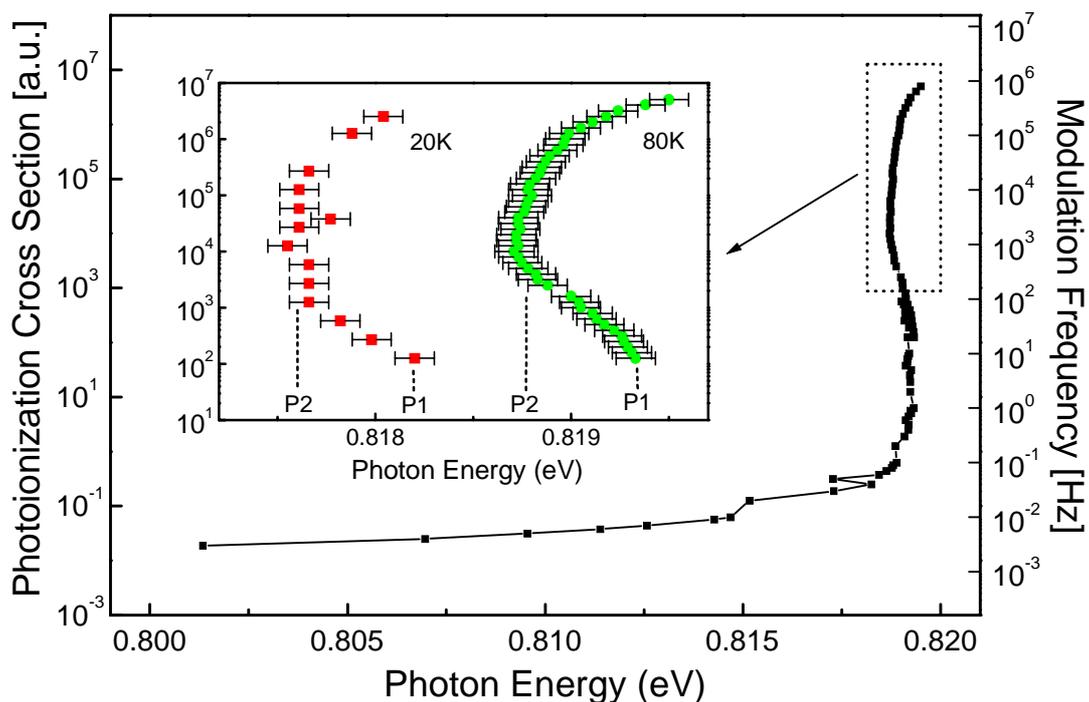


Abb. 5.22: Spektral abhängiger Photoionisationsquerschnitt des DL2-Übergangs bei 80 K, bestimmt aus den in Abb. 5.21 gezeigten frequenzabhängigen OAS-Spektren. Das Inset zeigt eine vergrößerte Darstellung des Aufspaltungsbereiches von P1 und P2 bei 80 K sowie eine weitere Kennlinie bei 20 K.

Die Ursache dafür ist neben dem verfügbaren Parameterbereich (Modulationsfrequenz, Photonenflußdichte) auch im sehr geringen Absorptionskoeffizienten des GaN im Spektralbereich um 0.8 eV zu sehen³. Aufgrund dessen verringert sich die absorbierte Photonenflußdichte in der GaN-Schicht und der resultierende Photoionisationsquerschnitt steigt auf Werte an, die außerhalb des Bereiches

¹ Lucovsky65a

² Takebe82a

³ Bentoumi97a

der Photoionisationsenergie liegen. Somit läßt sich an dieser Stelle nur schlußfolgern, daß die Photoionisationsenergie des 0.82 eV-Übergangs unterhalb 0.802 eV liegt. Dieser Wert entspricht der Peaklage im OAS-Spektrum mit der geringsten Meßfrequenz.

Erhöht man jedoch die Meßfrequenz bis auf Werte von etwa 1Hz, so verschwindet die Peakverschiebung und die Peaklage bleibt innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Eine weitere Frequenzerhöhung führt dann zum Aufspalten des Peaks in zwei separate Anteile P1 und P2, wobei P2 als niederenergetische Schulter des ursprünglichen Einzelpeaks P1 erscheint. In Abb. 5.21 ist diese Aufspaltung durch Pfeile verdeutlicht. Die beiden Anteile sind energetisch sehr eng benachbart, so daß eine Separation von P1 und P2 innerhalb vernünftiger Fehlergrenzen scheiterte. Stattdessen wurde der gesamte überlagerte Peak durch eine Gauss-Funktion angefitet. Die vergrößerte Darstellung in Abb. 5.22 zeigt die systematische Verschiebung der resultierenden Peakposition zu geringeren Photonenenergien, wenn der Übergang P2 einsetzt. Eine weitere Frequenzerhöhung führt wegen der spektralen Abhängigkeit des Photoionisationsquerschnittes von P2 zu einer Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung. Dieser Effekt ist zwar nur sehr schwach ausgeprägt, konnte jedoch bei anderen Temperaturen und an anderen ECR-Proben reproduziert werden. Als Beispiel dieser Referenzmessungen ist die 20 K-Kurve derselben Probe dem Lucovsky-Plot in Abb. 5.22 hinzugefügt worden.

Erklären läßt sich diese atypische spektrale Abhängigkeit des Photoionisationsquerschnittes durch die Koexistenz zweier energetisch sehr eng benachbarter Emissionszustände. Diese weisen in ihrem Zeitverhalten und dadurch in ihren optischen Emissionsraten starke Unterschiede auf, so daß sie sich im Lucovsky-Plot deutlich separieren lassen. Mit variiertem Meßfrequenz verändern sich die relativen Anteile von P1 und P2 zueinander – eine Verschiebung der resultierenden Peakposition ist die Folge. Die Ursache der beiden Emissionszustände kann aber an dieser Stelle nicht geklärt werden. Aus der Literatur sind vergleichbare Untersuchungen und Resultate bisher nicht bekannt.

Neben der Frequenzabhängigkeit zeigt der DL2-Übergang auch eine deutliche Beeinflussung durch eine Temperaturvariation, wie sie in Abb. 5.23 dargestellt ist. Mit systematisch ansteigender Temperatur verringert sich die Peakhöhe, um oberhalb von etwa 140 K unter der Nachweisgrenze zu verschwinden. Dieses beobachtete Quenching wird durch die thermische Aktivierung eines Einfangprozesses verursacht, der die durch Photoionisation aus dem 0.82 eV-Defekt freigewordenen Ladungsträger wegfängt und dadurch die korrespondierenden Admittanzanteile unterdrückt. Die rechte Grafik in Abb. 5.23 zeigt eine halblogarithmische Darstellung der Peakhöhe gegenüber der reziproken Temperatur für zwei verschiedene Proben entsprechend Gleichung (2.18).

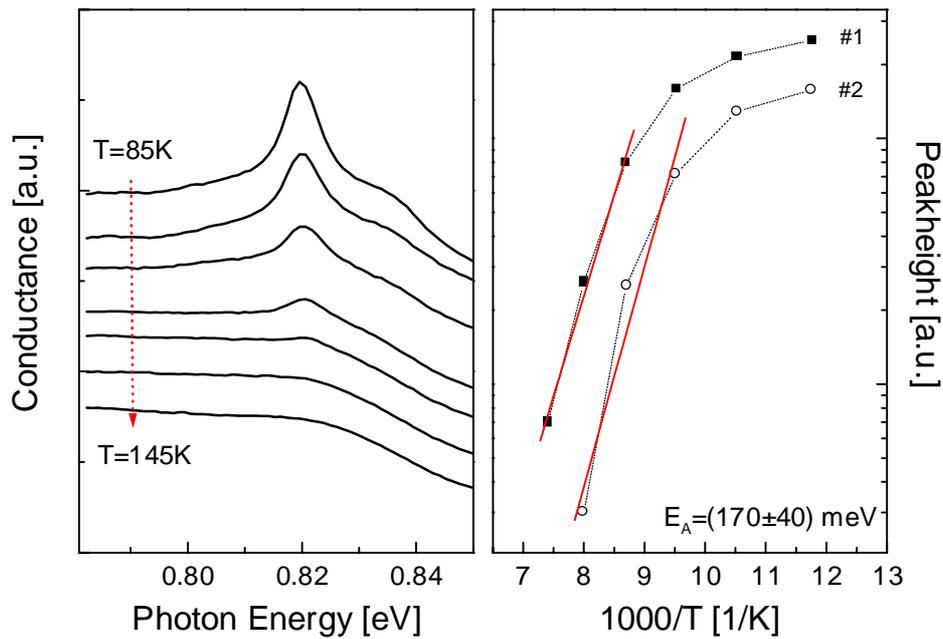


Abb. 5.23: OAS-Spektren einer ECR-GaN-Probe bei Temperaturen zwischen 85 K und 145 K. Die rechte Abbildung zeigt das thermische Quenching der Peakhöhe des DL2-Übergangs für zwei verschiedene Proben.

Unter Zuhilfenahme dieses Modells ergibt sich für das Quenching-Niveau eine thermische Aktivierungsenergie von ca. $E_A = 170 \text{ meV}$. Aus thermischen Admittanzuntersuchungen an diesen Proben ist bereits bekannt, daß Elektronentraps mit vergleichbaren thermischen Aktivierungsenergien zwischen 170 meV und 260 meV charakteristisch für ECR-GaN sind. Es wurde dabei festgestellt, daß diese Elektronentraps sehr dominant die Raumladungseigenschaften beeinflussen. Aufgrund der Übereinstimmung zwischen beiden Verfahren wird geschlossen, daß die Niveaus B1 und/oder B2 das thermische Quenching des DL2-Übergangs verursachen. Abb. 5.24 verdeutlicht den dabei angenommenen Quenching-Mechanismus. Bei dieser Diskussion wird vereinfachend angenommen, daß sich die energetische Lage des Quenching-Niveaus bei 170 meV unterhalb des Leitungsbandes befindet.

Bei tiefen Temperaturen befindet sich das Fermi-Level oberhalb des 0.17 eV-Niveaus, welches vollständig besetzt und damit elektrisch inaktiv ist (Abb. 5.24a). Durch Einstrahlung eines Photons mit der entsprechenden Energie wird das 0.82 eV-Niveau photoionisiert und gibt ein Elektron an das Leitungsband ab. Es verbleibt ein geladener Defektrest, welcher direkt die Nettoraumladungsdichte ändert und im Admittanzsignal detektiert wird. Erhöht man die Temperatur jedoch auf Werte oberhalb der Emissionstemperatur des 0.17 eV-Defektes (Bild b), so ist dieses Niveau bereits thermisch ionisiert. Die photoionisierten Elektronen aus der 0.82 eV-Störstelle können vom positiv geladenen

0.17 eV-Defekt eingefangen werden. Das Resultat dieser Emissionsprozesse ist keine Änderung der Nettoraumladungsdichte, da das photoionisierte Elektron nur von einem Defektrest zum nächsten transferiert wird. Demzufolge kann im OAS-Spektrum bei 0.82 eV auch kein Signal mehr nachgewiesen werden. Dieser thermische Quenching-Prozeß ist nicht mit der bei dem DL3-Übergang nachgewiesenen Dominanz thermischer Emissionsprozesse gegenüber den optischen Übergängen zu verwechseln. In dem einen Fall handelt es sich um die Wechselwirkung zweier Niveaus untereinander, in dem anderen Fall um eine Veränderung der Emissionsratenverhältnisse beim Ladungsträgerübergang aus einer Störstelle.

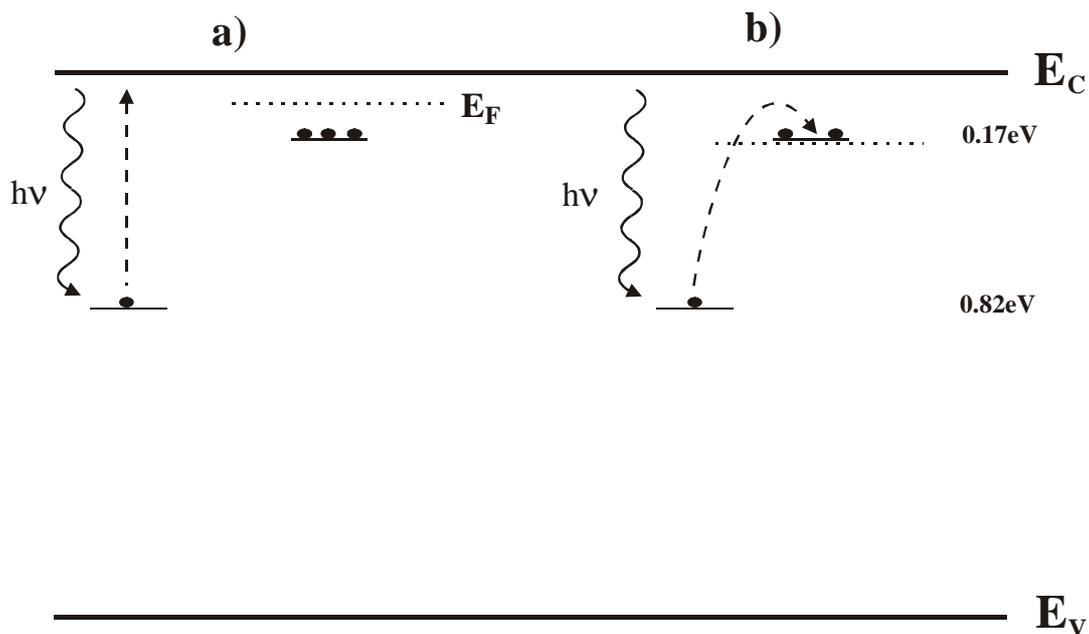


Abb. 5.24: Modell zur Erklärung des thermischen Quenching-Effekts des DL2-Übergangs in ECR-MBE-GaN bei Temperaturen unterhalb der Emissionstemperatur des 0.17 eV-Elektronentraps (a) bzw. oberhalb dieser Temperatur (b)

Aus diesem angenommenen thermischen Quenching-Modell lassen sich zwei Schlußfolgerungen ziehen:

1. Der Einfangprozeß des photoionisierten Elektrons durch den 0.17 eV-Defekt ist sehr effektiv. Bei Temperaturen oberhalb von 140 K wird der 0.82 eV-Peak in den optischen Admittanzspektren bereits vollständig unterdrückt.
2. Die am 0.82 eV-Übergang beteiligte Störstelle ist in der oberen Bandgaphälfte lokalisiert.

Speziell die zweite Schlußfolgerung ist hilfreich, um die Identifikation des beteiligten Defektes zu ermöglichen. Die Analyse des thermischen Quenchings schränkt die möglichen Kandidaten für dieses Niveau auf eine Art von tiefen Störstellen (Elektronentraps) ein. Eine genaue Zuordnung des 0.82 eV-Elektronentraps ist an dieser Stelle jedoch reine Spekulation. Lediglich auf Übereinstim-

mungen bezüglich der energetischen Lage im Bandgap mit dem Stickstoff-Antisite-Defekt^{1,2} (0.8 - 1.1 eV unterhalb E_C) und den von Auret et al.³ nachgewiesenen strahlungsinduzierten Elektronentraps (0.8 - 0.9 eV unterhalb E_C) sei hingewiesen.

5.2.2.3 Ionenimplantation zum Nachweis von intrinsischen Defekten

Im vorangegangenen Abschnitt wurde diskutiert, welche Wirkung der *in situ*-Einschuß hochenergetischer Ionen in eine GaN-Schicht während des MBE-Prozesses hat. Nun soll sich der Fragestellung zugewandt werden, welche Schädigungseffekte bei einer nachträglichen Ionenimplantation auftreten. Wegen der besseren Vergleichbarkeit beider Mechanismen und um Dotiereffekte zu vermeiden wurden zur Implantation Stickstoff-Ionen mit einer Energie von 70 keV benutzt⁴.

Eine Serie von RF-GaN-Schichten wurde mit abgestuften Ionendosen bis maximal 10^{14} N⁺/cm² implantiert. Mit Hilfe des Simulationsprogrammes TRIM^{4,5} (Transport of Ions in Matter) wurde dafür nicht nur die Konzentrationstiefenverteilung der implantierten Ionen, sondern auch die der durch Stoßprozesse im Festkörper generierten Frenkelpaare berechnet. Die Bestimmung der Frenkelpaardichte beruht auf dem Modell von Kinchin und Pease, welches nur für geringe Dosen gilt und die Rekombination der neu generierten mit bereits vorhandenen Defekten vernachlässigt⁴. Weiterhin wird bei diesem Modell nur die Generation einfacher Punktdefekte (Vakanzen) berücksichtigt – Schlußfolgerungen zur Bildung von Antisite-Defekten können daraus nicht gezogen werden. Demzufolge entstehen bei der Implantation von 10^{12} N⁺/cm² im Mittel 217 N-Leerstellen sowie 284 Ga-Vakanzen je implantiertem Ion. Die Implantation führt zu einem Dotierungsprofil in Form einer Gauss-Kurve mit maximal $9 \cdot 10^{16}$ N/cm³ bei einer mittleren Eindringtiefe von 100 nm.

Der wesentliche Effekt der Implantationsexperimente ist die Erzeugung von Frenkelpaaren (N- und Ga-Vakanzen) in beträchtlicher Konzentration, so daß eine eindeutige Zuordnung dieser Vakanzen zu optisch induzierten Übergängen im OAS-Spektrum zu erwarten wäre. Abb. 5.25 zeigt die Spektren einer schwach C-dotierten Probe bei 80 K vor und nach der Implantation mit unterschiedlichen Ionendosen. Sehr deutlich ist eine implantationsbedingte Veränderung der bandkantennahen Übergänge zu beobachten. Einerseits wächst der NBG-Peak aufgrund der verstärkt eingebauten N-Vakanzen merklich an, andererseits ist auch eine Rotverschiebung des gesamten Peaks zu verzeichnen. Während vor der Implantation dieser Probe der Übergang NBG2 bei $E_G - 28$ meV

¹ Tansley92a

² Jenkins89a

³ Auret98a

⁴ Wenzel99a

⁵ Biersack80a

(interpretiert als Sauerstoff-Donator) bestimmend war, ist nach der Implantation ein Übergang bei E_G -(50...60) meV mit starker Affinität zu dem bereits in nichtimplantierten Proben nachgewiesenen Übergang NBG3 dominant.

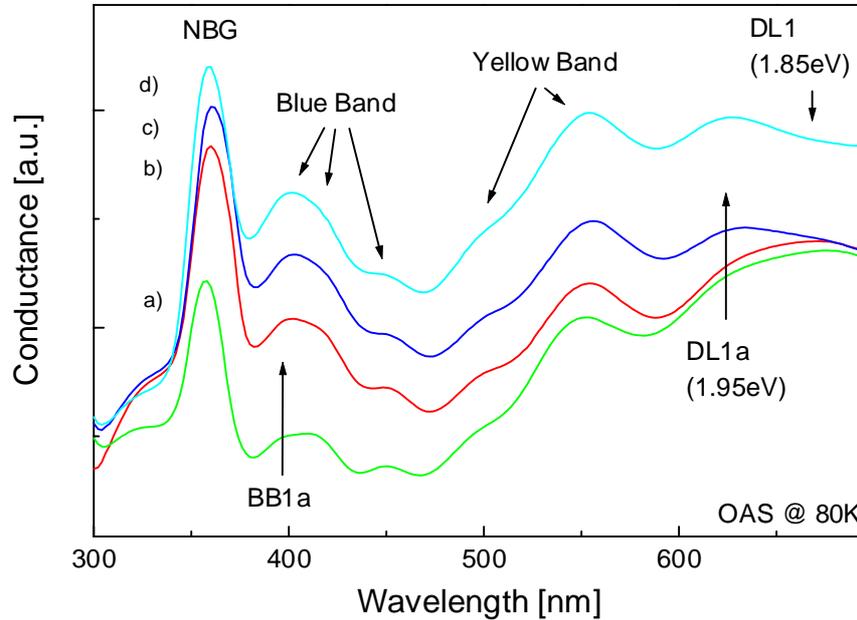


Abb. 5.25: OAS-Spektren einer RF-MBE-GaN-Schicht vor (a) sowie nach einer Implantation mit $10^{12}/\text{cm}^2$ (b), $10^{13}/\text{cm}^2$ (c) bzw. $10^{14}/\text{cm}^2$ Stickstoff-Ionen der Energie 70 keV

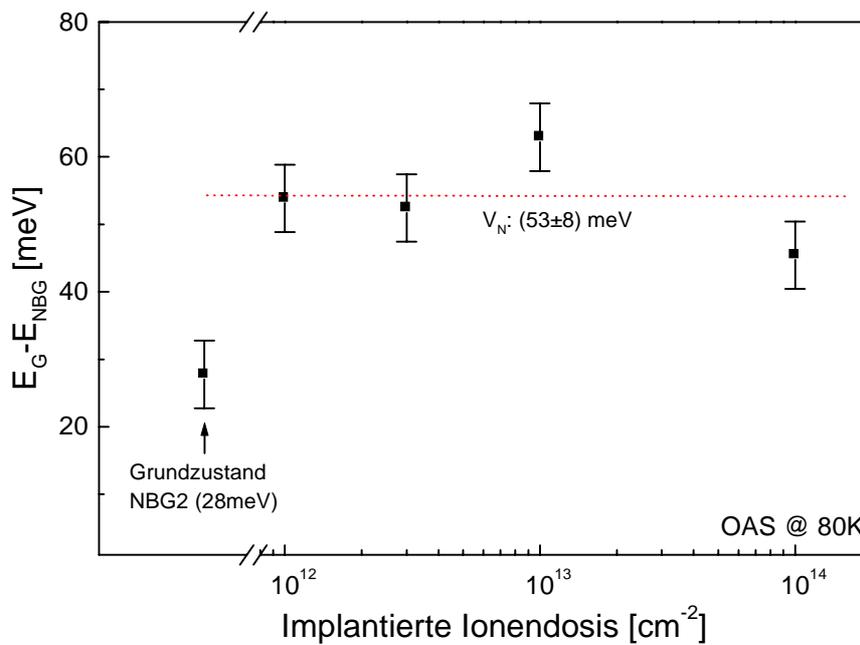


Abb. 5.26: Ionendosisabhängigkeit der NBG-Peakposition einer RF-GaN-Probe während einer Implantation mit 70 keV-Stickstoff-Ionen

Im Abschnitt 5.2.2.1 wurde der beteiligte Donator bei E_C - (40...60) meV lediglich aufgrund der energetischen Nähe zu dem von Look et al.¹ thermisch nachgewiesenen Defekt als Stickstoff-Vakanz diskutiert. Dagegen zeigen die Implantationsuntersuchungen, daß die generierten Stickstoff-Vakanzen adäquate Eigenschaften zum NBG3-Donator aufweisen, was eine Identität zwischen beiden Störstellen sehr wahrscheinlich werden läßt. Aus der Ionendosisabhängigkeit in Abb. 5.26 wurde die mittlere optische Übergangsenergie der generierten Stickstoff-Vakanzen zu E_G - (53±8) meV bestimmt.

Neben einer Beeinflussung der bandkantennahen Übergänge verändert sich durch die Implantation auch das Spektrum der Übergänge im Spektralbereich des blauen bzw. gelben Bandes. Allgemein ist ein Anstieg der OAS-Peaks zu verzeichnen, was auf einen verstärkten Einbau der beteiligten tiefen Störstellen und eine Korrelation zu Eigendefekten hindeutet. Dabei werden mit erhöhter Ionendosis der mit BB1a bezeichnete Übergang bei E_G - (350...400) meV sowie der vorher kaum nachweisbare Übergang DL1a bei etwa 1.95 eV bevorzugt generiert. Eine Verbindung des BB1a-Überganges zu den ebenfalls mit etwa $2 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ erzeugten Gallium-Vakanzen ist sehr wahrscheinlich. *Ab initio*-Berechnungen von Boguslawski et al.² zufolge bildet die Gallium-Vakanz einen Akzeptor bei etwa 300 meV oberhalb des Valenzbandes. In diesem Energiebereich ($E_V + 300...400$ meV) ist jedoch auch der Stickstoff-Antisite-Defekt N_{Ga} lokalisiert², über dessen implantationsbedingte Generation das TRIM-Simulationsprogramm keine Aussagen liefert. Neugebauer und Van de Walle³ zeigten durch total-energy-Berechnungen, daß die Gallium-Vakanz in n-GaN eine sehr geringe Bildungsenergie aufweist und dementsprechend gegenüber Antisite-Defekten favorisiert erzeugt wird. Aufgrunddessen wird geschlußfolgert, daß sich der Anstieg des BB1a-Peaks zusätzlichen optisch induzierten Übergängen zwischen Gallium-Vakanzen und dem Leitungsband zuordnen läßt. Eine Zuordnung des implantationsinduzierten BB1a-Übergangs zu den als Elektronentrap-Valenzband-Übergängen diskutierten Peaks BB1 und BB2 kann ausgeschlossen werden, da sich der dazu komplementäre DL3-Übergang nicht gleichzeitig verstärkt. Die Frage nach der Natur des DL1a-Übergangs bei 1.95 eV kann gegenwärtig nicht geklärt werden. Eigendefekte in diesem Energiebereich sind bisher nicht bekannt.

¹ Look97a,b

² Boguslawski95a

³ Neugebauer94a,96a

Haase et al.¹ wiesen mittels DLTS ein implantationsinduziertes Elektronentrapp mit einer thermischen Aktivierungsenergie von 670 meV nach und diskutierten diesen Defekt als Stickstoff-Interstitial. Aus Untersuchungen an undotierten GaN-Schichten ist dieses Niveau bereits bekannt. Die wesentlich geringere Energie der hier verwendeten Stickstoffionen von 70 keV gegenüber 270 keV in ¹ führte jedoch vermutlich dazu, daß eine direkte Generation dieser Defekte nicht beobachtet werden konnte und sich die Resultate beider Experimente dementsprechend nur schlecht vergleichen lassen. Eine analoge Argumentation gilt auch für die bereits diskutierten PL-Übergänge zwischen 0.83 eV und 0.93 eV, die nach einer Elektronenbestrahlung mit 2.5 MeV-Elektronen^{2,3} detektiert wurden. DLTS-Messungen von Auret et al.⁴ zeigten zwar tiefe Elektronentraps bei E_C -0.78 eV und E_C -0.95 eV nach einer Bestrahlung mit 5.4 MeV-He-Ionen, der DL2-Übergang bei 0.82 eV konnte nach der Implantation mit 70 keV-Ionen in den OAS-Spektren aber nicht nachgewiesen werden.

Neben diesen tiefen Elektronentraps wurden durch DLTS-Untersuchungen von Auret et al.⁵ auch Elektronentraps im Energiebereich von E_C - (0.13 - 0.20) eV nachgewiesen, die durch ein Bombardement mit 2 MeV-Protonen induziert wurden. Fang et al.⁶ fanden nach einer 1 MeV-Elektronenbestrahlung ein Elektronentrapp mit einer thermischen Aktivierungsenergie von 0.18 eV. Vergleichbare OAS-Übergänge konnten hier nicht separiert werden, da sie von den sehr stark ausgeprägten Vakanz-korrelierten Peaks (NBG und BB1a) überlagert werden. In den thermischen Admittanzspektren von ECR-GaN-Proben, die eine *in situ*-Schädigung durch Stickstoff-Ionen aufwiesen, wurden jedoch Elektronentraps B1 und B2 mit ähnlichen Trapsignaturen nachgewiesen.

Die hier vorgestellte Analyse von Implantationseffekten steht erst am Anfang. Weitere wichtige Schlußfolgerungen über Eigendefekte in GaN könnten aus einer Variation der Energie der Ionen gezogen werden, um auch energetisch tiefer liegende Defekte (z.B. den 0.82 eV- Defekt) zu erzeugen. Auf eine Untersuchung des Ausheilverhaltens der generierten Implantationsschäden, wie sie beispielsweise Haase et al.¹ durchführten, wurde wegen der thermischen Beeinflussung der Kontakteigenschaften vorerst verzichtet.

¹ Haase96a

² Linde97a

³ Buyanova98a

⁴ Auret98a

⁵ Auret99a

⁶ Fang98b

5.2.2.4 Wirkung von Akzeptordotierungen

Obwohl der Vorgang der p-Dotierung von GaN noch sehr kontrovers diskutiert wird, hat sich gegenwärtig Magnesium als Standardakzeptor etabliert. Jedoch ist Mg-dotiertes MOVPE-GaN direkt nach dem Wachstum sehr stark kompensiert. Eine Aktivierung der Mg-Akzeptoren erfolgt erst durch Elektronenbestrahlung¹ oder Ausheizprozesse in Schutzgasatmosphäre ohne Wasserstoffanteil². Dieser Aktivierungsprozeß läßt sich durch thermisches Ausheizen unter Ammoniakatmosphäre reversibel umkehren³. Es wird weitestgehend übereinstimmend angenommen, daß die Passivierung der Mg-Akzeptoren durch Bildung von neutralen Mg-H-Komplexen erfolgt^{4,5}. Die oben genannte Nachbehandlung führt dann zur Dissoziation der Mg-H-Komplexe und damit zur elektrischen Aktivierung der Mg-Akzeptoren. Die aus Hall- sowie Photolumineszenzmessungen bestimmte Ionisationsenergie des Magnesiumakzeptors ist bisher nur relativ ungenau bekannt und liegt zwischen 170 meV⁴ und 250 meV^{6,7}. Jedoch sind einige Nachteile mit dem Einsatz von Magnesium verbunden. So besitzt Magnesium neben der relativ hohen Aktivierungsenergie der Akzeptorstörstelle einen geringen Haftungskoeffizienten und ein Ionisationsverhältnis von lediglich ca. 1% bei Raumtemperatur⁸.

Seit einigen Jahren werden deshalb alternative Akzeptormaterialien mit geeigneteren Eigenschaften untersucht, zu denen Kalzium und Kohlenstoff zählen. Jedoch ist der erhoffte Erfolg bei der Dotierung mit Kalzium oder Kohlenstoff bisher nicht eingetreten. Die GaN-Schichten zeigen meistens nicht die gewünschten hoch p-leitenden Eigenschaften. Teilweise wurde durch die Generation von tiefen Defekten mit Kompensationswirkung nicht einmal ein Leitungstypwechsel erzielt. Eine Passivierung dieser Akzeptoren mit Wasserstoff wie im Falle des Magnesiums ist ebenfalls beobachtet worden^{9,10}. Auch bei der Mg-Dotierung ist eine zusätzliche dotierungsinduzierte Defektgeneration bekannt und führt beispielsweise zu dem stark ausgeprägten blauen Emissionsband in den Photolumineszenzspektren¹¹, wird aber durch den Akzeptoreinbau überkompensiert. Trotzdem diese pa-

¹ Amano89a

² Nakamura92b

³ Mohammad96a

⁴ Götz95a

⁵ Johnson96a

⁶ Pankove76a

⁷ Walle97a

⁸ Birkle99a

⁹ Sato96a

¹⁰ Lee96a

¹¹ Kaufmann98a

rasitären Effekte bereits beobachtet wurden, existieren gegenwärtig kaum Erkenntnisse darüber, welche Mechanismen bei der Generation der kompensierenden Defekte stattfinden und um welche Defekte es sich überhaupt handelt. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden an RF-GaN-Probenserien mit jeweils abgestufter Dotierkonzentration von Magnesium, Kalzium und Kohlenstoff OAS-Untersuchungen durchgeführt, die den Akzeptoreinbau sowie die Defektgeneration über die stattfindenden Defekt-Band-Übergänge abbilden sollen. Die Abstufung der Dotierkonzentrationen wurde dabei über eine Variation der Effusionszellentemperatur (Mg, Ca) bzw. der Leistung des Graphit-Filaments (C-Dotierung) realisiert.

Dotierung mit Magnesium

Bei den Dotierexperimenten mit diesem Element werden mit zunehmender Dotierzellentemperatur verstärkt Mg-Akzeptoren eingebaut, die in den OAS-Spektren als zusätzliche Übergänge im bandkantennahen Bereich sichtbar werden und die bisherigen NBG-Übergänge überlagern. Aufgrund der Breite der einzelnen Peakanteile sowie der benachbarten energetischen Lage ist es jedoch nicht möglich, die entsprechenden flachen Störstellen mit ausreichender Genauigkeit voneinander zu separieren. Daher ist in Abbildung 5.27 die resultierende Peakposition des NBG-Peaks in Abhängigkeit von der Temperatur der Mg-Effusionszelle dargestellt.

Ausgehend vom undotierten Grundzustand zeigt der NBG-Peak eine systematische Rotverschiebung in den OAS-Spektren von ca. 30 meV bis zu ca. 250 meV unterhalb der Gap-Energie. Erklären läßt sich diese Verschiebung durch die Zunahme von Akzeptor-Leitungsband-Übergängen infolge der Mg-Dotierung. Während im undotierten Fall der NBG-Peak im wesentlichen von Übergängen zwischen flachen Donatoren (Sauerstoff, Silizium, Stickstoff-Vakanz) und dem Valenzband hervorgerufen wird, induziert die Mg-Dotierung einen weiteren Übergang zwischen dem Magnesiumakzeptor und dem Leitungsband. Der resultierende NBG-Peak besteht nun aus mehreren Anteilen, von denen einer mit erhöhter Magnesiumdotierung dominant wird. Offensichtlich erfolgt der Einbau des Mg-Akzeptors systematisch mit einer Erhöhung der Effusionszellentemperatur und korreliert mit der effektiv für den Einbau zur Verfügung stehenden Konzentration von Dotieratomen. Die NBG-Peakposition der höchstdotierten Probe weist mit $E_G - 250$ meV eine sehr gute Übereinstimmung mit der oben diskutierten Ionisationsenergie des Mg-Akzeptors auf. Nur für diese Probe konnte mittels Halleffekt¹ eine p-Leitung nachgewiesen werden. Alle schwächer dotierten Proben zeigten n-leitende Eigenschaften.

¹ Fehrer98a

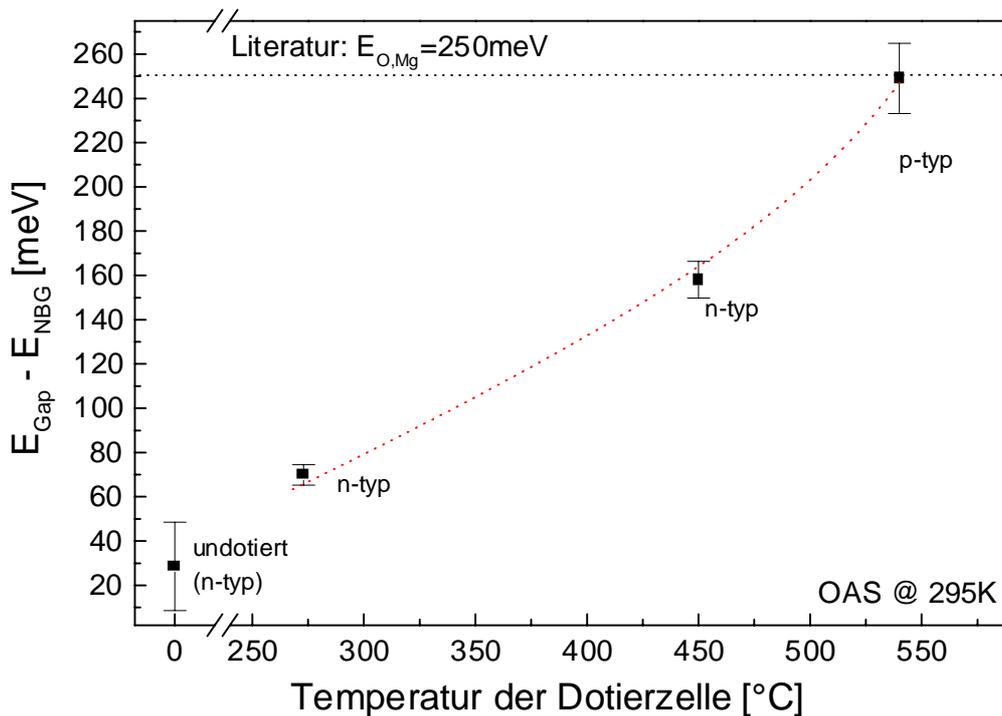


Abb. 5.27: Verschiebung des NBG-Peaks in den OAS-Spektren mit zunehmender Magnesium-Dotierung im Vergleich mit Literaturangaben für die Ionisationsenergie des Magnesiumakzeptors

An dieser Stelle ist hervorzuheben, daß die hier untersuchte Probenserie keiner Nachbehandlung (Ausheizen oder Elektronenbestrahlung) unterworfen wurde, trotzdem aber eine p-Leitung zu verzeichnen war. Ähnliche Resultate sind von Mg-dotierten GaN-Schichten, die durch reaktive Molekularstrahlepitaxie gewachsen wurden, bekannt¹ und stehen im Gegensatz zu Problemen bei der Mg-Dotierung von MOVPE- und HVPE-GaN, wie sie oben beschrieben wurden. Eine Ursache für diesen gravierenden Unterschied ist evident. Der Wasserstoffgehalt während des MBE-Prozesses ist wesentlich geringer als beim MOVPE-Prozeß, wo aufgrund der verwendeten Precursor (Trimethylgallium sowie Ammoniak) und des teilweise als Trägergas genutzten H₂ eine wasserstoffhaltige Atmosphäre nicht zu vermeiden ist². Dadurch verringert sich natürlich der Wasserstoffeinbau innerhalb der MBE-Schicht, was sich direkt auf eine mögliche Passivierung von flachen Störstellen auswirkt. Es läßt sich also schlußfolgern, daß beim MBE-Wachstum der Mg-Akzeptor direkt eingebaut und die Bildung von neutralen Mg-H-Komplexen unterdrückt wird. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit begründet sich auf die spezifischen Eigenschaften der verwendeten Plasma-

¹ Kim96a

² Johnson96a

quellen, deren Einfluß bereits in Abschnitt 5.2.2.2 detailliert beschrieben ist. Es ist durchaus möglich, daß durch den Energieeintrag der emittierten Stickstoffpartikel in die Schicht analog zur Elektronenbestrahlung nach dem gasphasenepitaktischen Wachstum bestehende Bindungen von neutralen Mg-H-Komplexen aufgebrochen werden.

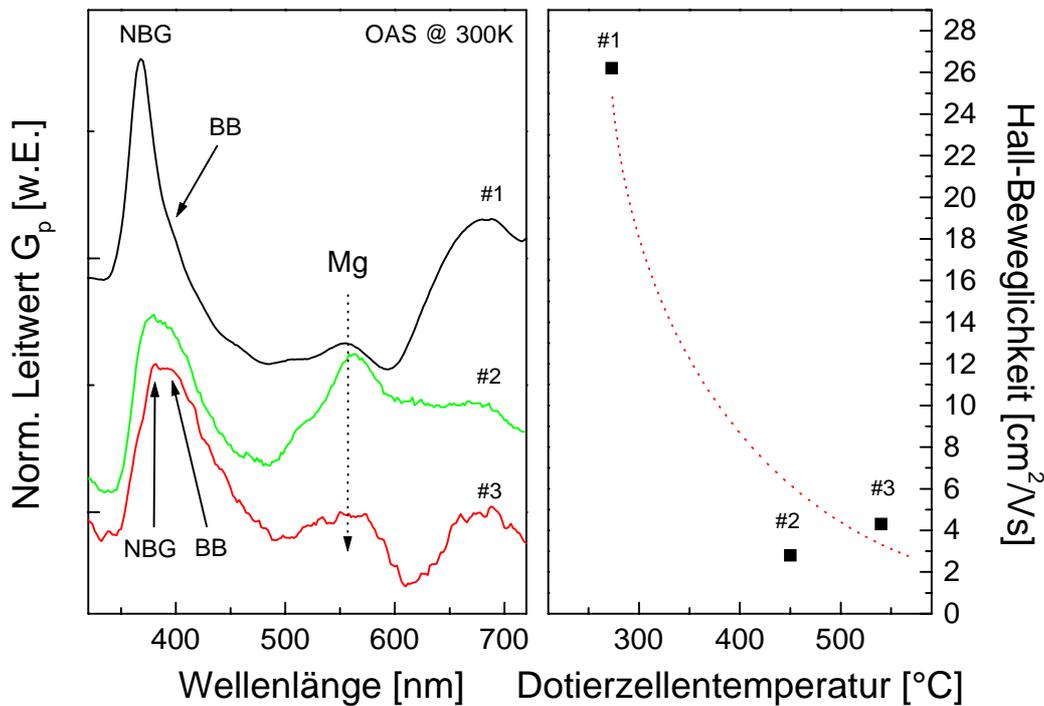


Abb. 5.28: Generation von tiefen Defekten durch eine Mg-Dotierung, nachgewiesen durch verstärkte Übergänge im BB-Bereich der OAS-Spektren (links)
Gleichzeitig ist eine Verringerung der Hallbeweglichkeit¹ aufgrund von Streuung an Störstellen mit steigender Dotierzellentemperatur zu beobachten (rechts).

Neben den Akzeptoren werden auch tiefe Defekte in das Kristallgitter eingebaut. In den OAS-Spektren sind diese als verstärkte Übergänge im BB-Bereich zwischen 380 nm und 480 nm (3.2 eV-2.6 eV) sichtbar, wobei der BB-Zuwachs mit der Temperatur der Effusionszelle korreliert. In Abb. 5.28 ist dieses Phänomen am Beispiel von Proben mit geringer sowie hoher Mg-Konzentration demonstriert. Mit zunehmender Dotierzellentemperatur treten zwei Effekte auf: Zum einen erhöhen sich die OAS-Peaks im BB-Bereich bezogen auf die bandkantennahen Übergänge NBG, zum anderen wird das gesamte blaue Band unstrukturierter. Während sich dieses bei undotierten und schwach dotierten Proben auf drei Einzelübergänge zurückführen läßt (siehe Abb. 5.10 sowie Tab. 5.2), ist für hohe Dotierungen ausschließlich ein breites Band von Übergängen zu beobachten, wel-

¹ Fehrer98a

ches sich auch bei tiefen Temperaturen nicht separieren läßt. Als Ursachen dafür sind einerseits die Rotverschiebung des NBG-Peaks (Mg-Akzeptor) und andererseits zusätzliche Defekt-Band-Übergänge durch Mg-induzierte Niveaus anzusehen. Gleichzeitig verringert sich die gemessene Hall-Beweglichkeit mit zunehmender Dotierzellentemperatur, was ebenfalls in Abb. 5.28 dargestellt ist. Dieser Rückgang ist auf die verstärkte Kompensation in den dotierten Schichten zurückzuführen. Die generierten tiefen Störstellen wirken als zusätzliche Streuzentren, die direkt auf die Ladungsträgerbeweglichkeit Einfluß nehmen. Temperaturabhängige Leitfähigkeitsuntersuchungen korrelieren mit den hier vorgestellten OAS-Ergebnissen und zeigen ebenfalls einen systematischen Anstieg der thermischen Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit. Analoge Autokompensationseffekte sind bereits von Mg-Dotierungsexperimenten an MOVPE- gewachsenem GaN bekannt. Dort tritt häufig ein breites, kaum separierbares Photolumineszenzband im Spektralbereich zwischen 2.8 eV und 3.3 eV^{1,2} auf, welches mit optischen Übergängen zwischen dem Leitungsband und Defekten bei 0.5 eV^{1,3} oberhalb des Valenzbandes bzw. mit Donator-Akzeptor-Übergängen² in Verbindung gebracht wird. Aus den hier vorgestellten OAS-Messungen geht zweifelsfrei hervor, daß es sich bei dem Mg-induzierten Emissionsband um (mindestens) einen Störstellen-Band-Übergang handelt. Die Ionisationsenergie der beteiligten Störstelle beträgt etwa 0.5 eV, was dem Modell von Reshchikov et al.¹ und Smith et al.³ entspricht. Hacke et al.⁴ fanden mittels DLTS in schwach Mg-dotiertem MOVPE-GaN ebenfalls einen Mg-induzierten Defekt mit einer thermischen Aktivierungsenergie von 0.4-0.5 eV, welcher als Elektronentrap interpretiert wurde.

Dotierung mit Kalzium

Der Einbau des Kalzium-Akzeptors in MBE-GaN wurde in analoger Weise zum Magnesium mit Hilfe von TDC- (temperaturabhängige Leitfähigkeit) und OAS-Messungen analysiert, um Aussagen über die Dotierwirkung von Kalzium zu erhalten. In Abb. 5.29 ist die Position des NBG-Peaks in den OAS-Spektren während einer Variation der Temperatur der Ca-Effusionszelle dargestellt. Mit erhöhter Zellentemperatur verschiebt sich der NBG-Peak zu Energien von $E_G - (140...170 \text{ meV})$, was der durch Halleffektmessungen bestimmten thermischen Aktivierungsenergie des Kalzium-Akzeptors von $E_A=169 \text{ meV}$ ⁵ entspricht. Erhöht man jedoch die Temperatur der Effusionszelle weiter bis auf 1000 °C, so verschwindet die Trennung von NBG und BB-Bereich vollständig und es entsteht ein breites, unstrukturiertes Band von Übergängen um 3.1 eV, wie es in Abb. 5.30 zu

¹ Reshchikov99a

² Kaufmann98a

³ Smith96a

⁴ Hacke96a

⁵ Zolper96a

sehen ist. Offensichtlich stört die erhöhte Zugabe von Kalziumatomen das dynamische Gleichgewicht während des MBE-Prozesses derart, daß eine verstärkte Defektbildung auftritt. Gleichzeitig verringert sich die Homogenität der Schicht drastisch. Die optischen Übergänge weisen eine extreme Verbreiterung auf (Abb. 5.30), die vergleichbar mit der von ECR-GaN-Schichten ist. Aus Kathodolumineszenzmessungen an diesen Schichten geht außerdem hervor, daß das eingebaute Kalzium sehr stark zur Clusterung neigt¹. Durch Diffusionsprozesse, die vermutlich noch zusätzlich durch die kinetische Energie der Ca-Atome stimuliert werden, bilden sich lokale Konzentrationsgradienten aus, was zu inneren Raumladungen und dadurch ebenfalls zur Verbreiterung von Energieniveaus führt.

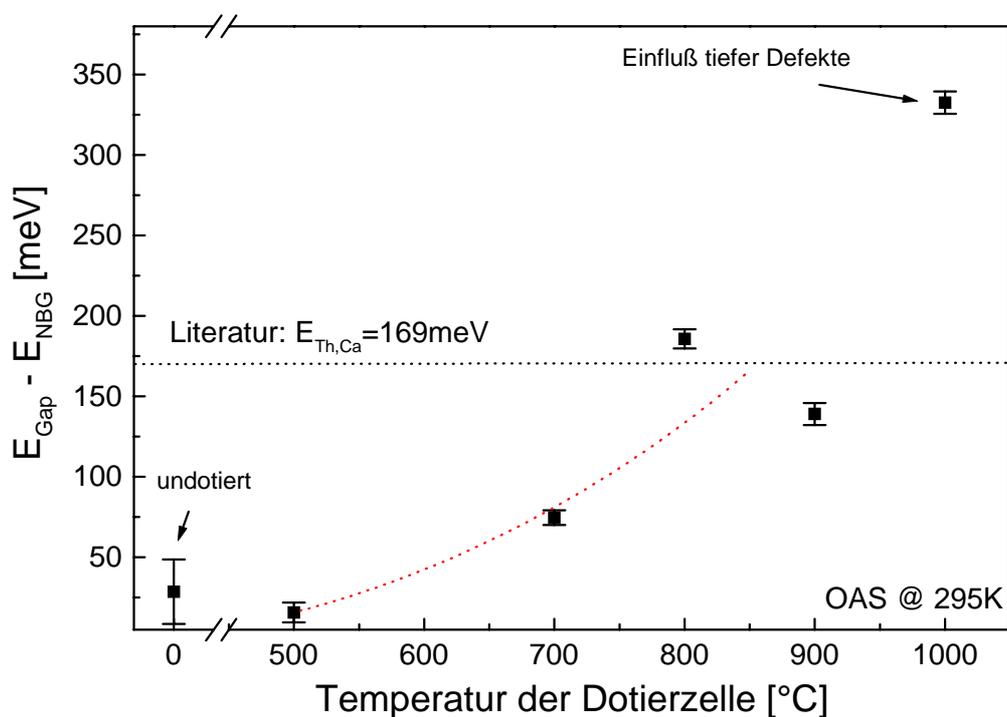


Abb. 5.29: Verschiebung des NBG-Peaks in den OAS-Spektren mit zunehmender Kalzium-Dotierung im Vergleich mit Literaturangaben für die thermische Aktivierungsenergie des Kalziumakzeptors

Die Hypothese der Autokompensation durch tiefe Störstellen wird auch von den an diesen Schichten durchgeführten Halleffektmessungen² gestützt. Für alle Proben wurde eine n-Leitung mit Elektronenkonzentrationen von etwa $10^{17}/\text{cm}^3$ nachgewiesen (Abb. 5.30), während die in Abb. 5.31 dargestellte Hallbeweglichkeit systematisch mit zunehmender Dotierzellentemperatur absinkt. Aus der sich mit der Dotierzellentemperatur leicht erhöhenden Elektronenkonzentration kann geschluß-

¹ Rudloff98a

² Fehrer98a

folgt werden, daß die erzeugten Defekte oberhalb Bandgapmitte lokalisiert sind und als Donatoren bzw. Elektronentraps wirken. Dies führt zu einer Kompensation der ebenfalls eingebauten Ca-Akzeptoren (durch Verschiebung des NBG-Peaks nachgewiesen) und verhindert den Umschlag des Leitungstyps.

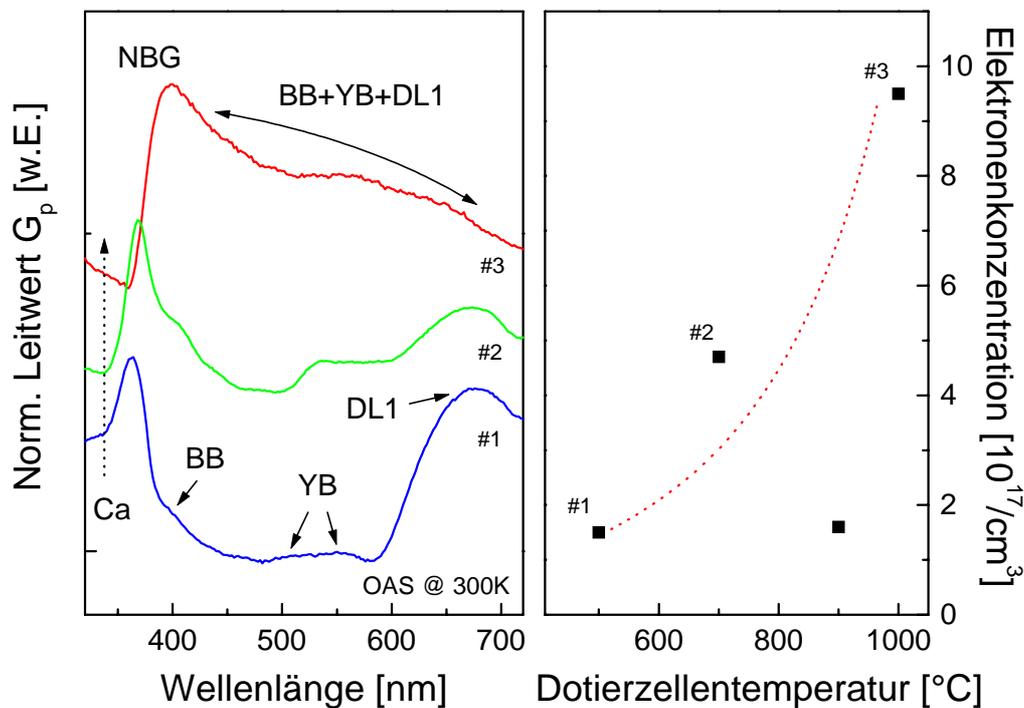


Abb. 5.30: Generation von Defekten infolge einer Dotierung mit Kalzium, die mit zunehmender Dotierzellentemperatur zu einer Verstärkung der BB- und YB-Übergänge in den OAS-Spektren (links) und zu einem Anstieg der Ladungsträgerkonzentration bei Halleffektmessungen¹ (rechts) führt

Die an diesen Schichten durchgeführten TDC-Messungen bestätigen das vorgestellte Kompensationsmodell. Die aus einer $\ln(I) = f(1/T)$ -Abhängigkeit bestimmte Energie der thermisch aktivierten Leitfähigkeit verringert sich systematisch mit erhöhter Dotierzellentemperatur (Abb. 5.31). Sie weist damit die gleiche funktionelle Abhängigkeit von den Dotierparametern auf wie die Hallbeweglichkeit. Es läßt sich schlußfolgern, daß die Beweglichkeit erheblich durch den Einbau tiefer Defekte und verstärkte Streuung an diesen Zentren verringert wird und aufgrunddessen zum dominanten Transportparameter wird. Der Einfluß der Ladungsträgerkonzentration auf die Leitfähigkeit ist demgegenüber vernachlässigbar.

¹ Fehrer98a

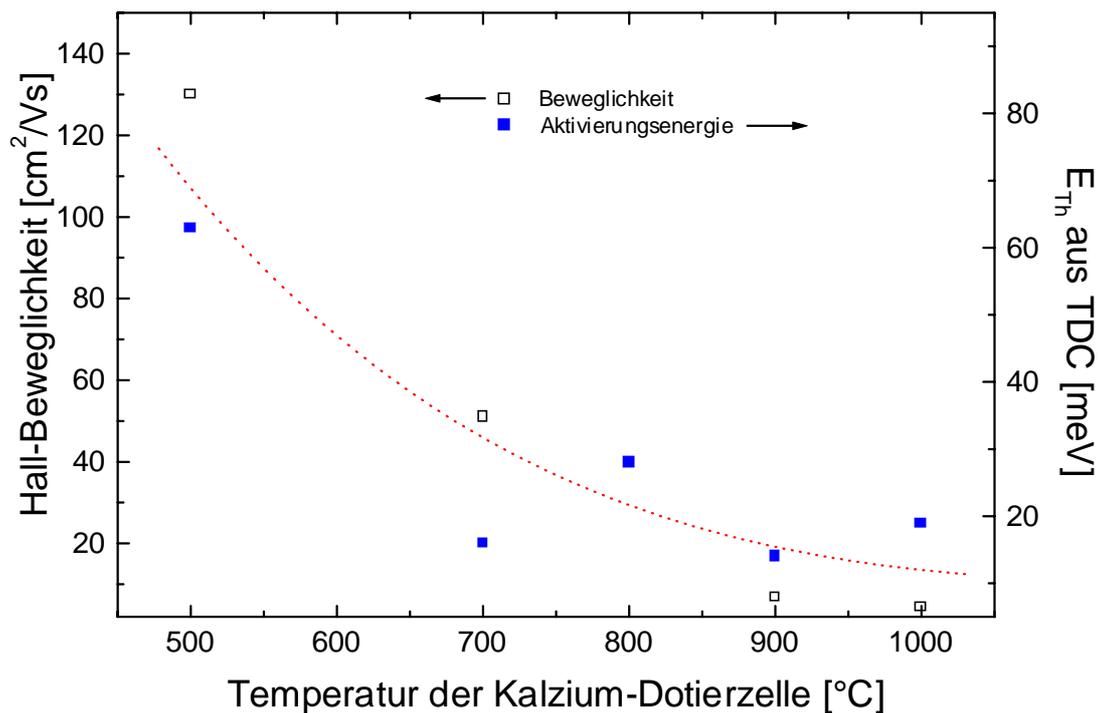


Abb. 5.31: Darstellung der ermittelten Hallbeweglichkeiten¹ in Abhängigkeit von der Dotierzellentemperatur und Korrelation mit den aus TDC-Messungen bestimmten thermischen Aktivierungsenergien

Zusammenfassend läßt sich an dieser Stelle feststellen, daß eine Kalzium-Dotierung während des MBE-Wachstums kaum geeignet ist, um p-leitendes GaN herzustellen. Der Autokompensationseffekt ist gegenüber dem primären Dotiereffekt so dominant, daß eine leichte Verstärkung der n-Leitung bei gleichzeitiger Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit beobachtet wurde. Eine andere Herangehensweise demonstrierten Zolper et al.², indem sie mittels Implantation von Ca-Ionen in MOVPE-GaN mit anschließender Ausheilprozedur eine p-Leitung in diesen GaN-Schichten erzielen konnten. Ohne ein thermisches Ausheilen bleiben die Ca-implantierten Schichten aufgrund der Kompensation durch generierte Defekte allerdings n-leitend³.

¹ Fehrer98a

² Zolper96a

³ Kobayashi99a

Dotierung mit Kohlenstoff

Als ebenfalls vielversprechendes Element für eine Akzeptordotierung wird der Kohlenstoff angesehen. Theoretischen Betrachtungen zufolge besitzt Kohlenstoff eine sehr gute Löslichkeit in hexagonalem Galliumnitrid¹. Eine Segregation von Kohlenstoff wurde in MBE-GaN mit einer Konzentration von $2 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$ nicht beobachtet². Weiterhin hat sich dieses Element als effektiver Akzeptor in GaAs mit geringem Diffusionskoeffizienten erwiesen³. Über das Wachstum von p-leitendem, C-dotiertem GaN wurde bereits berichtet⁴, jedoch handelte es sich dabei um GaN in kubischer Phase. Die Einbaumechanismen von Kohlenstoff in hexagonalem GaN sind noch weitgehend unklar. Nachteilig für Dotierexperimente mit Kohlenstoff ist jedoch dessen amphoterer Charakter¹. Kohlenstoff als Element der vierten Hauptgruppe kann sowohl als Donator als auch als Akzeptor wirken, je nachdem, ob er innerhalb des Stickstoff- oder des Gallium-Subgitters eingebaut wird. Boguslawski et al.¹ zufolge entsteht beim Einbau eines Kohlenstoffatoms auf einem Stickstoffplatz C_N ein Akzeptor, andernfalls ein Donator C_{Ga} . Aufgrund der Ähnlichkeiten zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen (Atomradius und Elektronegativität²) sollte die Bildung von C_N bevorzugt erfolgen. Dafür spricht auch die höhere Bildungsenergie von C_{Ga} gegenüber C_N ¹. Selbstkompensationseffekte durch die gleichzeitige Bildung beider Defektarten können jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Zur Charakterisierung des primären Dotiereffekts durch den Kohlenstoff wurde die Position des NBG-Peaks in den OAS-Spektren herangezogen, die in Abbildung 5.32 gegenüber der Filamentleistung dargestellt ist. Bis zu einer Filamentleistung von 400 W ist kein systematischer Dotiereffekt in Form zusätzlicher NBG-Peaks oder einer Verschiebung der Peaklage erkennbar. Die ermittelten Übergangsenergien liegen in einem Energiebereich um 20...30 meV unterhalb des Gaps, der auch für nominell undotiertes GaN bestimmt wurde. Ein signifikanter Dotiereffekt ist jedoch oberhalb einer Leistung von 400 W zu verzeichnen. Der NBG-Peak verschiebt zu einer Position von etwa $E_G - 45$ meV und bleibt auch bei einer weiteren Erhöhung der Dotierleistung innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Diese OAS-Ergebnisse korrelieren sehr gut mit den im rechten Bild von Abb. 5.32 gezeigten thermischen Aktivierungsenergien aus TDC-Experimenten. Auch hier ist der Leistungsbereich oberhalb 400 W ausgezeichnet. Die entsprechenden Energiebereiche stimmen ebenfalls überein. Abweichungen treten jedoch bei sehr hohen Dotierleistungen auf, wo ein Rückgang der thermischen Aktivierungsenergie zu verzeichnen ist. Dort wird die Temperaturabhängigkeit der

¹ Boguslawski96a

² YaBer98a

³ Birkle99a

⁴ Abernathy95a

Leitfähigkeit nicht mehr von der Ladungsträgerkonzentration (thermische Ionisation von flachen Störstellen), sondern auch von der Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt. Aus Hall-Messungen geht hervor, daß sich die Ladungsträgerbeweglichkeit mit zunehmender Dotierleistung verringert¹, was auf eine verstärkte Streuung an Störstellen zurückzuführen ist.

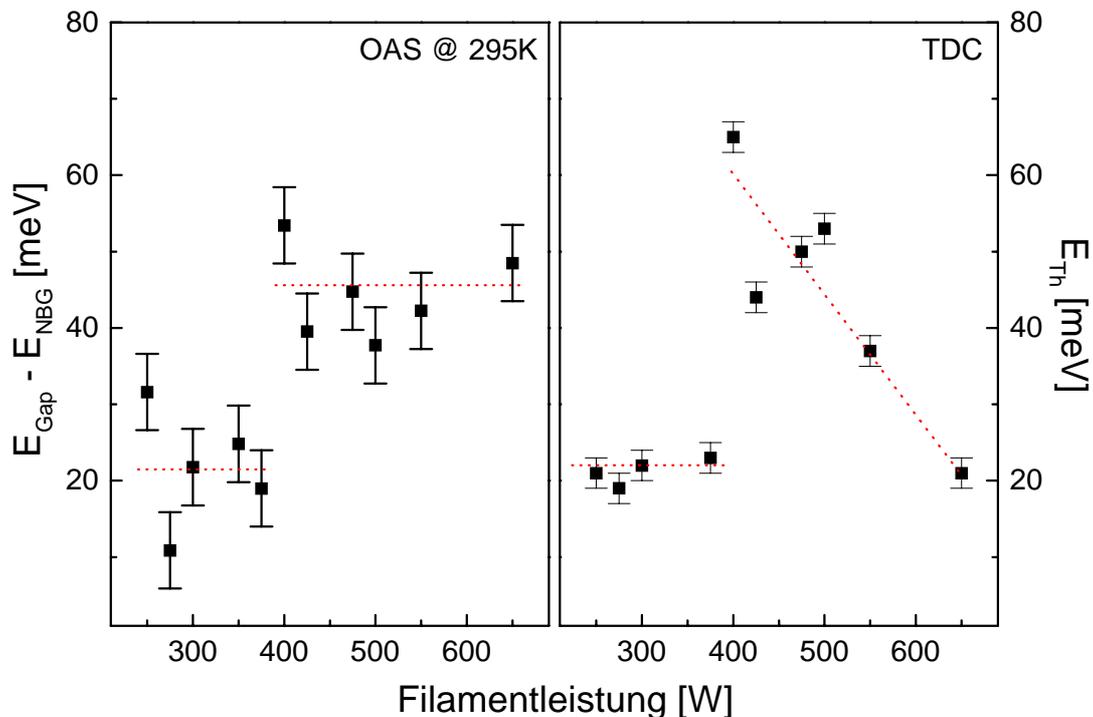


Abb. 5.32: Charakterisierung der flachen Störstellen in Abhängigkeit von der Graphit-filamentleistung mittels OAS (links) und TDC (rechts)

Übereinstimmend kann aus den OAS- und TDC-Messungen die Existenz einer Schwellenenergie gefolgert werden, die bei 400 W Filamentleistung erstmalig erreicht wird. Die Temperatur des Filaments bei 400 W ist ca. 2000 °C, was einer mittleren Energie der C-Atome von etwa $kT=172$ meV entsprechen würde. Die beobachtete Energieschwelle kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist eine bestimmte Ablöse- bzw. Austrittsarbeit notwendig, um den Kohlenstoff aus dem Graphitfilament zu lösen. Andererseits benötigen die C-Atome eine bestimmte kinetische Energie, um die GaN-Schicht zu erreichen und um dort eingebaut zu werden. Die Peakverschiebung bei Filamentleistungen oberhalb 400 W impliziert den Einbau einer zusätzlichen flachen Störstelle mit einer Aktivierungsenergie von ca. 45 meV. Aus den an diesen Schichten durchgeführten Hall-Messungen¹ geht eindeutig hervor, daß kein Umschlag des Leitungstyps während der Dotierung erfolgt - die Schichten bleiben n-leitend. Aufgründdessen muß es sich bei dem 45 meV-Niveau um

¹ Birkle99a

einen Donator handeln. Übereinstimmende Ergebnisse liefern auch Photolumineszenzuntersuchungen, die an dieser Probenserie durchgeführt wurden¹. Mit erhöhter Kohlenstoff-Dotierung ließ sich eine vermutlich C-korrelierte DAP-Bande (Donator-Akzeptor-Übergang) nachweisen, aus der sich die Bindungsenergie des beteiligten Kohlenstoffakzeptors zu etwa 230 meV ergibt. Aus einer Analyse des thermischen Quenching-Verhaltens dieser DAP-Bande wurde die thermische Aktivierungsenergie des beteiligten Donators mit 55 meV bestimmt, was unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen dem 45 meV-Niveau aus den hier vorgestellten OAS- und TDC-Messungen entsprechen könnte.

Eine eindeutige Zuordnung dieses Donators gestaltet sich schwierig. Der Zusammenhang zwischen der Filamentleistung und der damit verbundenen Konzentration von Kohlenstoffatomen und dem 45 meV-Donator impliziert eine Verbindung zum Dotierelement in Form eines Mengeneffektes. Ein bestimmter Anteil des effektiv für den Einbau zur Verfügung stehenden Kohlenstoffs wird als aktive Störstelle eingefügt, so daß mit erhöhter Dotierkonzentration auch die absolute Konzentration der flachen Donatorstörstelle zunimmt. Oberhalb der 400 W-Schwelle ist dann dieser Donator so dominant, daß der korrespondierende OAS-Übergang den NBG-Peak bestimmt. Wie bereits erwähnt, kann sich Kohlenstoff als Akzeptor oder als Donator in die GaN-Schicht einbauen. Über die energetische Lage des Kohlenstoff-Donators ist in der Literatur bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur sehr wenig bekannt. Lediglich Boguslawski et al.² geben die ungefähre energetische Lage des C_{Ga} -Donators mit $E_C - 200$ meV an. Die große Differenz in der Aktivierungsenergie zum 45 meV-Donator zeigt jedoch, daß der Kohlenstoff vermutlich nicht die Ursache des zusätzlich eingebauten Donators ist. Die gleiche Argumentation gilt auch für den Kohlenstoff-Akzeptor bei $E_V + 230$ meV. Kenntnisse über weitere mögliche Kohlenstoffkonfigurationen im GaN-Gitter, die zu einer solchen flachen Donatorstörstelle führen könnten, liegen gegenwärtig noch nicht vor.

Eine andere Interpretationsmöglichkeit ergibt sich aus einem Vergleich der Kohlenstoff-Dotierung mit den Auswirkungen einer Ionenimplantation, wie sie in Abschnitt 5.2.2.3 beschrieben wurden. Dort wurde eine implantationsinduzierte Verschiebung des NBG-Peaks von $E_G - 25$ meV auf $E_G - 53$ meV beobachtet und einem Übergang zwischen einem implantationsinduzierten Donator und dem Valenzband zugeordnet. In Übereinstimmung mit TRIM-Simulationsrechnungen³ sowie anderen theoretischen und experimentellen Arbeiten wurde dieser Defekt als Stickstoff-Vakanz interpretiert. In Abb. 5.32a sind die dotierungs- bzw. implantationsinduzierten Veränderungen im NBG-Bereich der OAS-Spektren (aus Abb. 5.32 und 5.26) noch einmal direkt gegenübergestellt. Auf-

¹ Birkle99a

² Boguslawski96a

³ Wenzel99a

grund der offensichtlich sehr guten Übereinstimmung mit dem kohlenstoffinduzierten 45 meV-Donator wird angenommen, daß es sich hierbei ebenfalls um Stickstoff-Vakanzen handelt, die durch die C-Atome während des MBE-Wachstums gebildet werden.

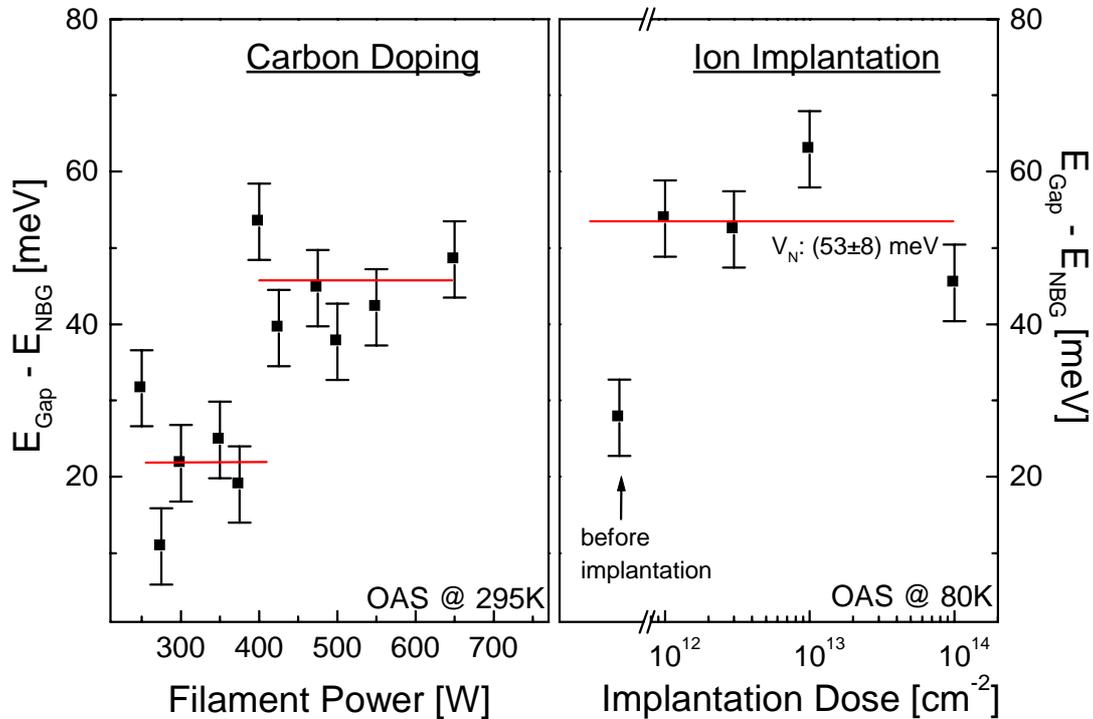


Abb. 5.32a: Vergleich der Verschiebung der NBG-Peakposition aufgrund einer Kohlenstoff-Dotierung (links) bzw. nach einer Ionenimplantation (rechts)

Die beobachtete Schwellenenergie ließe sich in diesem Zusammenhang als die kinetische Energie der Kohlenstoff-Atome interpretieren, die zur Bildung von N-Vakanzen notwendig ist. Die Höhe dieser Energie ist mit 172 meV (kT bei 2000°C) zugegebenermaßen ausgesprochen gering und läßt sich nicht mit den bei Bestrahlungsexperimenten üblichen Teilchenenergien ($>100 \text{ keV}$) vergleichen. Es handelt sich dabei jedoch um zwei grundverschiedene physikalische Prozesse. Bei Implantationsexperimenten werden durch Stöße zwischen hochenergetischen Ionen und dem Atomgitter des stabilen Festkörpers Defekte generiert. Im Gegensatz dazu sind beim Wachstum die Atome der obersten Monolage noch nicht in ihrer Gleichgewichtsposition und können durch einen zusätzlichen Energiebeitrag infolge von Stößen mit den C-Atomen zu Diffusionsprozessen angeregt werden, woraus eine verstärkte Bildung von Punktdefekten resultiert. Neugebauer et al.^{1,2} berechneten die Bildungsenergie von einzelnen Punktdefekten und zeigten, daß bei einem Wachstum mit Stick-

¹ Neugebauer94a

² Neugebauer96a

stoffüberschuß die für die Vakanzbildung notwendigen Energien im Bereich nur weniger Elektronenvolt (1-4 eV) liegen. Möglicherweise ist die Energieverteilung der emittierten C-Atome so breit, daß die kinetische Energie eines Teils der Kohlenstoff-Atome dieses Kriterium bereits erfüllt. Im Gegensatz zu dem vorab diskutierten Konzentrationseffekt ist für diese Hypothese in erster Linie die kinetische Energie der C-Atome und nicht deren Anzahl ausschlaggebend. Kreuzeffekte aufgrund von Mehrfachstoßprozessen sind ebenfalls möglich.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit bieten parasitäre Effekte im MBE-Reaktor, die durch das heiße Filament hervorgerufen werden. Ein Aufheizen des Plasmas oder des Substrates durch die Dotieratome bzw. die auftretende Wärmestrahlung in Verbindung mit einer Verschlechterung der Wachstumsbedingungen sind ebensowenig auszuschließen wie der Einbau von Verunreinigungen, die von der Reaktorwand abgedampft werden. Alle diese Prozesse sind thermisch aktiviert und könnten zwar auch die beobachtete Schwelle bei 400 W, nicht aber den Einbau eines Donators mit vergleichbaren Eigenschaften wie die implantationsinduzierten Stickstoff-Vakanzen erklären.

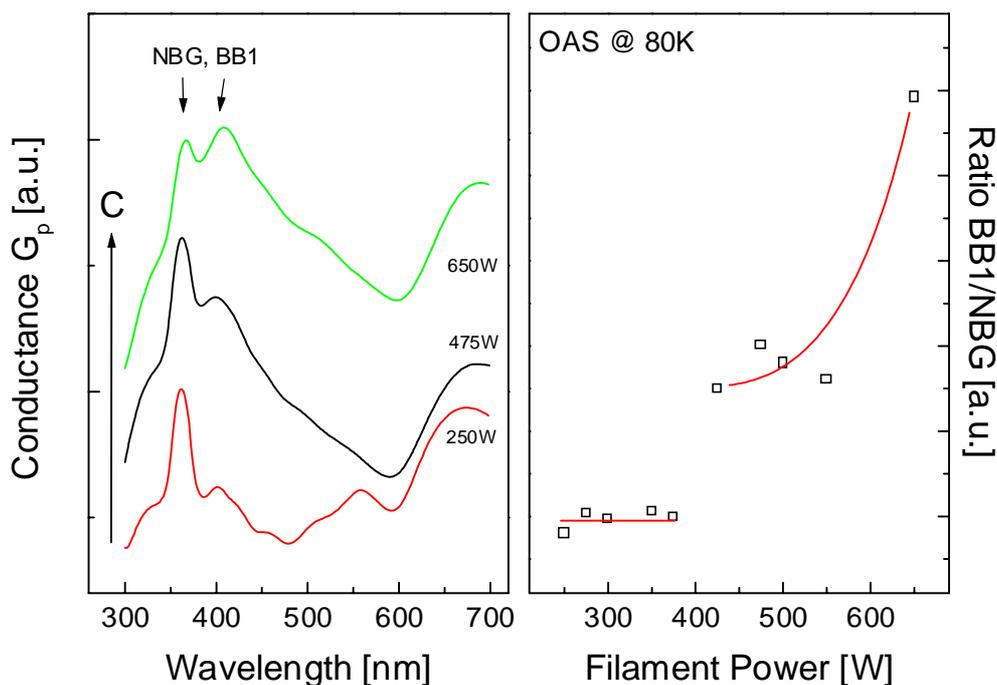


Abb.5.33: Defektgeneration in RF-GaN infolge einer C-Dotierung, nachgewiesen über einen Anstieg der BB-Übergänge in den OAS-Spektren

Neben der postulierten Generation von Stickstoff-Vakanzen erfolgt während der Dotierung auch der Einbau von tiefer liegenden Niveaus, die zu einer Verstärkung der OAS-Peaks im BB-Bereich führen. Am Beispiel einer schwach-, mittel- bzw. hochdotierten Probe wird die Veränderung des blauen Bandes in den OAS-Spektren in Abb. 5.33 demonstriert. Als relatives Konzentrationsmaß der induzierten Defekte wurde dabei das Verhältnis der Höhen des NBG-Peaks, der die flachen

Störstellen repräsentiert, sowie des sehr gut separierbaren BB1-Peaks bei $E_G - 350...400$ meV herangezogen. Typisch für alle Proben mit einer Filamentleistung kleiner als 400 W ist die Strukturierung des blauen Defektbandes in die bereits aus Abschnitt 5.2.2.1 bekannten Anteile BB1-3. Abb. 5.33 zeigt deutlich, daß bei diesen Filamentleistungen das Peakhöhenverhältnis BB1/NBG nahezu unabhängig von der Dotierung und die zusätzliche Generation von tiefen Defekten nur sehr schwach ausgeprägt ist. Analog zur Donatorbildung tritt bei Leistungen oberhalb von 400 W eine signifikante Veränderung in den Eigenschaften der Schicht auf. Das blaue Defektband wird verstärkt, wobei das Peakhöhenverhältnis jetzt mit der Filamentleistung korreliert. Gleichzeitig verschwindet wegen der bevorzugten Generation des BB1-Defektes bei $E_G - 350...450$ meV die Strukturierung des blauen Bandes. Dieser Übergang dominiert den gesamten BB-Bereich, die anderen Übergänge sind lediglich als Schultern nachzuweisen. Eine Zuordnung der am BB1-Übergang beteiligten Störstelle zu bekannten Eigendefekten oder zu Kohlenstoff-korrelierten Zuständen ist aufgrund der Peakbreite und der damit verbundenen Unschärfe hinsichtlich der Übergangsenergie nicht möglich. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um eine Überlagerung von verschiedenen Übergängen, an denen sowohl der aus der PL bekannte Kohlenstoff-Akzeptor ($E_V + 230$ meV) als auch Eigendefekte (z.B. Gallium-Vakanzen BB1a, siehe Abschnitt 5.2.2.3) bzw. die bereits bekannten Elektronentraps E1...2 partizipieren. Auch eine Beteiligung des Kohlenstoff-Donators bei etwa $E_C - 200$ meV ist nicht auszuschließen. Die hier ebenfalls beobachtete Schwelle bei 400 W ist ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der Annahme, daß die Dotierung mit Kohlenstoff durch einen der oben diskutierten thermisch aktivierten Prozesse bestimmt wird.

Weiterhin zeigt sich eine eindeutige Korrelation zwischen der Kohlenstoff-Dotierung und den beiden YB-Peaks in den OAS-Spektren, wie sie in Abb. 5.34 dargestellt sind. Mit zunehmender Filamentleistung verschieben sich die Peakhöhen beider Anteile gegeneinander, so daß YB2 bei geringen und YB1 bei hohen Dotierkonzentrationen dominant ist. Das relative Peakhöhenverhältnis YB2/YB1 weist eine systematische Verringerung mit zunehmender Dotierleistung auf. Zur Erklärung dieser Abhängigkeit werden zwei unterschiedliche Effekte herangezogen. Zum einen ist eine deutliche Reduzierung des YB2-Peaks bei 2.2 eV zu verzeichnen, deren Ursache möglicherweise metastabile Stickstoff-Antisite-Defekte¹ sind. Diese Hypothese wird durch das Verhalten der Persistent-Photoleitung der hier untersuchten Probenserie unterstützt², deren Zeitkonstante sich systematisch mit der Filamentleistung verringert. Auch eine Verbindung des YB2-Peaks zu einem Defektkomplex, dessen Bindungen durch den Beschuß mit den Dotieratomen aufgebrochen werden, ist nicht auszuschließen.

¹ Chen97a

² Lisker99a

Unabhängig davon wird der YB1-Peak bei 2.4 eV durch die erhöhte Kohlenstoff-Dotierung verstärkt, was eine Verbindung zum Kohlenstoff impliziert. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit PL- und PLE-Untersuchungen an kohlenstoffdotiertem GaN^{1,2}, die eine verstärkte gelbe PL-Bande bei 2.2 eV nach einer Dotierung mit Kohlenstoff nachweisen. Es muß aber kritisch eingeschätzt werden, daß viele Phänomene, die mit der gelben PL-Bande in Verbindung stehen, gegenwärtig noch nicht verstanden sind. Das dokumentiert auch die bereits in Abschnitt 5.2.2.1 geführte Diskussion über die nachgewiesenen Defekt-Band-Übergänge im YB-Bereich.

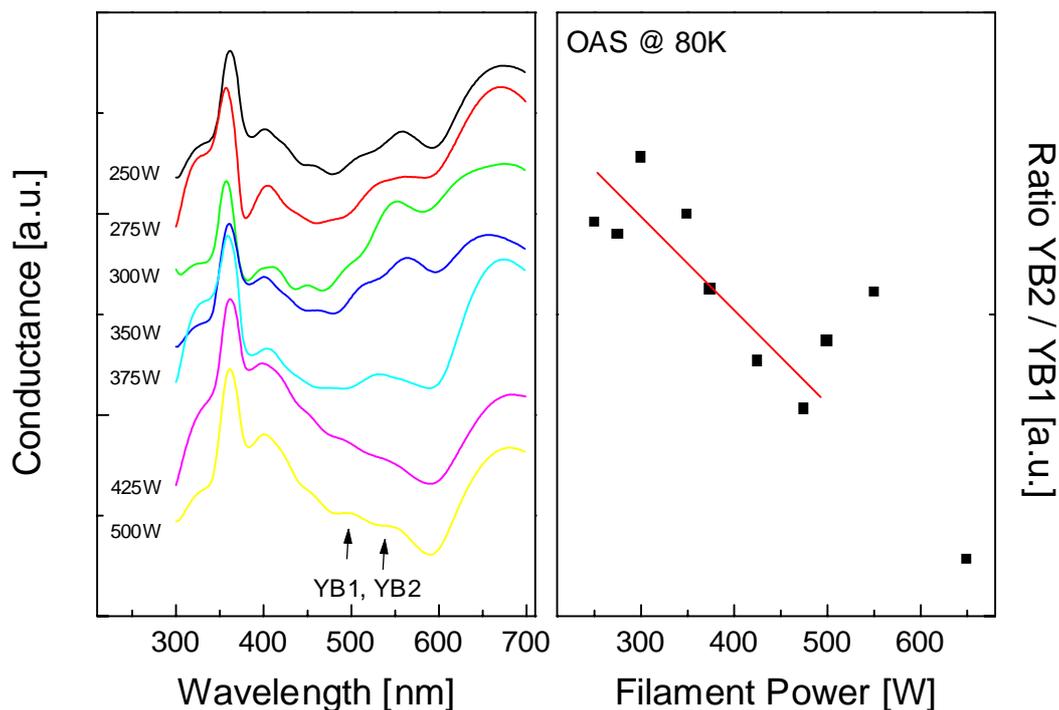


Abb. 5.34: Veränderungen innerhalb des gelben Defektbandes während einer Dotierung mit Kohlenstoff (linke Abbildung) und Peakhöhenverhältnis der beiden YB-Anteile als Funktion der Filamentleistung (rechte Abbildung)

Der wesentliche Punkt der hier gezeigten Beeinflussung der YB-Peaks durch die Kohlenstoff-Dotierung ist, daß nur ein Übergang (YB1 bei 2.4 eV) durch den Einbau von Kohlenstoff verstärkt wird, während der andere durch parasitäre, vermutlich nicht direkt kohlenstoffkorrelierte Effekte verringert wird. Somit klärt sich auch die immer noch umstrittene Frage nach der Beteiligung von Kohlenstoff an der gelben PL-Bande, die bisher teilweise bestätigt bzw. nicht bestätigt wurde.

¹ Reuter99a

² Zhang98a

Die detaillierte Beschreibung der Auswirkungen einer Akzeptordotierung auf den Störstellenhaushalt der GaN-Schicht verdeutlicht die Probleme, die immer noch mit dem Erreichen einer p-Leitung verbunden sind. Am Beispiel von drei verschiedenen Dotierelementen wurde gezeigt, wie die Kompensation durch flache und tiefe Störstellen den gesamten Dotiereffekt vermindern oder sogar negieren kann. Unter Berücksichtigung der Temperatur der Dotierzellen (Mg: 273...540 °C; Ca: 500...1000 °C; bei der C-Dotierung entsprechen 400 W etwa 2000 °C) scheint dieser Effekt neben einer Abhängigkeit von der Konzentration der Dotanden auch mit deren kinetischer Energie (bedingt durch die Dotierzellentemperatur) zu korrelieren und verstärkt sich beim Übergang von Magnesium über Kalzium zu Kohlenstoff. Während bei der Mg-dotierten Probenserie noch ein Leitungstypwechsel beobachtet werden konnte, wird die Elektronenkonzentration durch die Ca-Dotierung schwach und durch den Kohlenstoffeinbau erheblich erhöht. Speziell im letzten Fall wurde direkt eine Energieschwelle beobachtet, ab der ein neuer, als Stickstoff-Vakanz interpretierter Donator und weitere tiefe Defekte dominant gebildet werden. Innerhalb dieses Modells sollte eine ideale Dotierzelle dementsprechend bei möglichst geringen Temperaturen arbeiten, um die kinetische Energie der Dotieratome zu minimieren und die dadurch induzierten Kompensationseffekte zu verringern. Praktisch läßt sich diese Bedingung wegen der sehr unterschiedlichen Dampfdrücke der Dotierelemente sicherlich nur schwer umsetzen.

Vergleicht man die primäre Dotierwirkung von Magnesium mit denen der alternativen Akzeptoren Kalzium und Kohlenstoff, so muß insgesamt festgestellt werden, daß Magnesium gegenwärtig die erste Wahl für eine p-Dotierung unter allen drei Elementen ist. Zu ähnlichen Resultaten kamen auch Neugebauer und Van de Walle¹ mit ihren theoretischen Betrachtungen zur Bildungsenergie von Akzeptoren und der daraus resultierenden Löslichkeit im Kristallgitter. Lediglich Beryllium weist vergleichbare Eigenschaften wie Magnesium auf. Die Entwicklung von neuartigen Niedertemperaturdotierzellen oder geeignete technologische Maßnahmen zur Abkühlung der Dotieratome könnten diese aktuelle Reihenfolge aber sehr schnell verändern.

5.2.2.5 Einfluß des Wachstumsverfahrens: Vergleich von MBE und MOVPE

Bis zu diesem Punkt wurde ausführlich diskutiert, welche Defekte in MBE-gewachsenem GaN existieren und welche Eigenschaften diese aufweisen. Es wurde beschrieben, wie sich eine zusätzliche Akzeptordotierung sowie ein Ionenbeschuß während bzw. nach dem MBE-Wachstum auf den Störstellenhaushalt auswirken. All diese Punkte wurden im Hinblick auf die besonderen Eigenschaften der Raumladung in MBE-GaN-Schichten diskutiert. In diesem Abschnitt soll sich nun der Fragestellung zugewandt werden, ob es weitere signifikante Unterschiede zwischen MBE-GaN und

¹ Neugebauer99a

MOVPE-GaN gibt und worin diese bestehen. Dieser Aspekt ist gegenwärtig von großem Interesse, da das Wachstum von Galliumnitrid für kommerzielle Bauelementanwendungen (z.B. Leuchtdioden^{1,2,3,4}, Laserdioden^{4,5,6}) fast ausschließlich mittels MOVPE bzw. HVPE erfolgt⁷. Dabei bietet das Verfahren Molekularstrahlepitaxie gegenüber der metallorganischen Gasphasenepitaxie erhebliche Vorteile. Aufgrund des verwendeten Ultrahochvakuums kann die Konzentration von Verunreinigungen minimiert werden, die Möglichkeit einer *in situ*-Charakterisierung der Schicht beispielsweise durch RHEED⁸ (Reflection High Energy Electron Diffraction) ist ebenfalls gegeben und erlaubt eine definiertere Kontrolle der Wachstumsparameter. Um nun einen direkten Vergleich der Herstellungstechnologien untereinander ziehen zu können, wurden mehrere MOVPE-Proben sowie MBE-Proben einer Arbeitsgruppe mit einem anderen Reaktortyp (MBE2) mit denselben thermischen und photoelektrischen Nachweisverfahren wie die bisher diskutierten MBE-Schichten (MBE1) untersucht.

Wie die Diskussion der thermisch nachgewiesenen Elektronentraps in Abschnitt 5.2.1 bereits angedeutet hat, existieren für alle diese Defekte in MBE-GaN auch äquivalente Niveaus in MOVPE- bzw. HVPE-GaN. Konkrete MBE-spezifische Störstellen konnten mit thermischen Nachweisverfahren nicht beobachtet werden. Hacke et al.⁹ verglichen das Störstellenspektrum von undotierten HVPE- und MOVPE-GaN-Schichten und fanden ebenfalls keine wachstumsspezifischen Defekte. Selbst die Konzentration der einzelnen Defekte ist für beide Probenarten vergleichbar. Zu ähnlichen Ergebnissen führt die Charakterisierung der optisch induzierten Defekt-Band-Übergänge. Die in Abb. 5.35 gezeigten optischen Admittanzspektren von MOVPE-Proben sowie MBE-Proben unterschiedlicher Herkunft weisen sehr gute Übereinstimmungen in der Struktur der Spektren auf. Die einzige Ausnahme bildet der DL2-Übergang bei 0.82 eV, der ausschließlich nach dem MBE-Wachstum mit einer ECR-Stickstoff-Plasmaquelle auftrat und mit der Existenz hochenergetischer Stickstoff-Ionen im Plasma korreliert wurde¹⁰.

¹ Mohammad96a

² Calle98a

³ Zolina96a

⁴ Nakamura99a

⁵ Nakamura98a

⁶ Park99a

⁷ Johnson99a

⁸ Grandjean96a

⁹ Hacke97b

¹⁰ Meyyappan97a

Trotz dieser qualitativen Gemeinsamkeiten in den OAS-Spektren existieren systematische Unterschiede hinsichtlich der Quantität der einzelnen Defekte. Die MOVPE-Proben zeigen ein erheblich stärker ausgeprägtes blaues Defektband mit Bevorzugung des BB1-Überganges, wie es für MBE-Schichten erst nach einer erhöhten Akzeptordotierung bzw. nach einer Ionenimplantation beobachtet wurde.

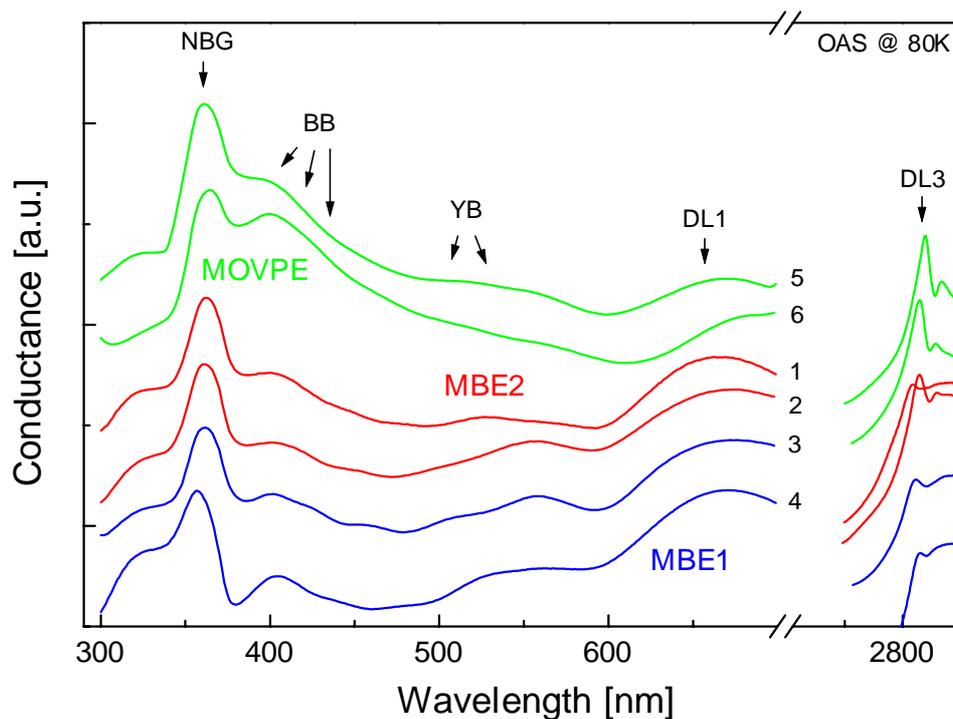


Abb. 5.35: Vergleich der optischen Admittanzspektren verschiedener RF-MBE-GaN-Proben und MOVPE-gewachsener Referenzproben

Die Bezeichnung der einzelnen Proben (1...6) wird im folgenden beibehalten.

Gleichzeitig tritt der DL3-Übergang in diesen MOVPE-Proben verstärkt auf. Diese Korrelation und die energetische Lage der Übergänge (BB1: $E_G - 350...400$ meV; DL3: 440 meV) stützen die bisherige Annahme, daß es sich bei den an diesen Übergängen beteiligten Defekten um dieselbe Störstelle handelt. Der Ladungsträgerübergang erfolgt bei BB1 zum gegenüberliegenden, bei DL3 zum nächsten Band. Aus einer Analyse des Quenching-Verhaltens wurde bereits auf die Elektronentrap-Natur des 0.44 eV-Niveaus geschlossen.

Ob die generelle Erhöhung der Defektdichte im blauen Band das Resultat des größeren Kohlenstoffgehalts in der MOVPE-Reaktoratmosphäre durch die organischen Precursor ist oder durch verstärkte Selbstdiffusionsprozesse im Festkörper infolge der erheblich höheren Wachstumstemperaturen verursacht wird, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Beide Effekte führen unabhängig voneinander zu einer Verstärkung dieser mitteltiefen Defekte.

Im Gegensatz dazu fällt bei allen MBE-gewachsenen Proben der dominante DL1-Übergang bei 1.85 eV auf, der in den MOVPE-Proben wesentlich schwächer ausgeprägt ist. Das in Abb. 5.36 dargestellte Peakhöhenverhältnis des BB1- zum DL1-Übergang ist ein Maß für das Konzentrationsverhältnis dieser Störstellen und verdeutlicht die tendentiellen Unterschiede zwischen den untersuchten MOVPE- und MBE-Proben, wohingegen die MBE-Schichten trotz der unterschiedlichen Wachstumsprozedur untereinander vergleichbar sind.

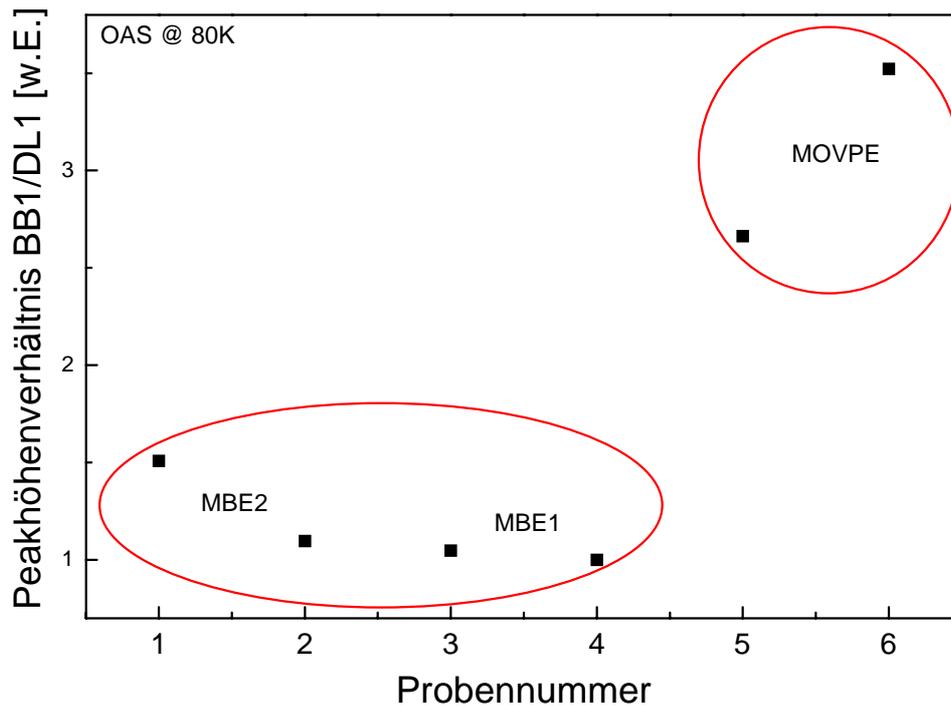


Abb. 5.36: Peakhöhenverhältnis der Übergänge BB1 und DL1 zur Verdeutlichung der Unterschiede der in Abb. 5.35 gezeigten OAS-Spektren von MOVPE- und MBE-GaN-Schichten

Obwohl von einer eindeutigen Identifikation der mitteltiefen Störstellen im blauen Defektband ($E_A = 350...800$ meV) gegenwärtig noch keine Rede sein kann, werden sie übereinstimmend Punktdefekten wie z.B. Vakanzen oder Antisite-Defekten zugeordnet. Die aus theoretischen Betrachtungen stammenden Energieniveaus dieser Punktdefekte^{1,2} wurden partiell durch Bestrahlungs- oder Implantationsexperimente verifiziert, wie sie auch in dieser Arbeit zur Identifizierung der Stickstoff-Vakanz durchgeführt wurden. Im Gegensatz dazu werden die einer breiten Energieverteilung unterliegenden Zustände in Nähe der Bandgapmitte (1.85 eV-Niveau und gelbes Defektband) häufig als

¹ Tansley92a

² Jenkins89a

Komplexe von Punktdefekten mit Fremdatomen¹ oder ausgedehnte Defekte innerhalb von Kristalliten bzw. an Korngrenzen² interpretiert. Innerhalb dieser sehr allgemeinen und vorläufigen Betrachtungsweise würde der wesentliche Unterschied zwischen MBE- und MOVPE-GaN demzufolge im Konzentrationsverhältnis von mitteltiefen Punktdefekten zu komplexen Defekten in Bandgapmitte bestehen. Diese Tendenz wird durch die in Abbildung 5.4 gezeigten morphologischen Unterschiede zwischen MOVPE- und MBE-GaN und die daraus resultierende Schichtstruktur unterstützt. So ergibt sich für das MBE-GaN eine wesentlich höhere Konzentration von inneren Grenzflächen, die prädestiniert sind für die Akkumulation von Defekten und die Ausbildung von Defektkomplexen. Gleichzeitig ist die hohe Konzentration von Grenzflächen vermutlich auch die Ursache für die speziellen Eigenschaften von Schottky-Raumladungen in MBE-GaN und der damit verbundenen Pinning-Effekte, die in den Abschnitten 5.1 und 5.2.1 nachgewiesen und diskutiert wurden. Charakteristisch für MOVPE-GaN-Proben sind dagegen glatte Oberflächen ohne diese dreidimensionalen Strukturen und demzufolge ein erheblich geringerer Anteil an inneren Grenzflächen. Andererseits führen die höheren Wachstumstemperaturen zu einer Forcierung von Diffusionsprozessen und damit zur verstärkten Ausbildung von Punktdefekten.

Es sei aber noch einmal darauf hingewiesen, daß die die Unterschiede der untersuchten MBE- und MOVPE-GaN-Schichten betreffenden Aussagen aufgrund der geringen Anzahl von Referenzproben nur als Tendenz anzusehen und durch weiterführende Analysen zu untermauern sind. Dagegen muß die eindeutige Kernaussage dieses Abschnittes lauten, daß das nachgewiesene Störstellenspektrum von gasphasen- und molekularstrahlepitaktisch gewachsenem GaN äquivalent ist und Hinweise auf wachstumsspezifische Defekte mit Ausnahme des 0.82 eV-Elektronen-trapniveaus nicht gefunden werden konnten. Somit ergibt sich für die allgemeine Beschreibung von Störstellen in hexagonalem GaN auf Saphirsubstrat unabhängig vom jeweilig verwendeten Herstellungsprozeß ein konsistentes Bild.

¹ Neugebauer96a

² Ponce96a

5.3 Separation und Zuordnung von Defekten in GaN-basierten Heterostrukturen

Dieser Abschnitt ist einem Anwendungsbeispiel der bisher verwendeten admittanzspektroskopischen Nachweisverfahren gewidmet. Bauelementstrukturen wie z.B. LED's bestehen üblicherweise aus einem Mehrschichtsystem mit verschiedenen Homo- oder Heteroübergängen. Bei der Optimierung solcher Bauelemente stellt sich häufig das Problem, die gemessenen integralen elektrischen Eigenschaften der Gesamtstruktur entweder theoretisch durch Modellbetrachtungen oder experimentell durch geeignete Meßmethoden auf die Einzelschichten zurückzuführen, um gezielt die Eigenschaften bestimmter Schichten kontrollieren und optimieren zu können. Am Beispiel von GaN/SiC-Heterostrukturen wird im folgenden gezeigt, wie diese Problemstellung mit Hilfe der Admittanzspektroskopie gelöst werden kann. Solche GaN/SiC-Heterostrukturen sind Gegenstand aktuellen Forschungsinteresses¹⁻⁴ und werden als Ausgangspunkt für LED-Anwendungen angesehen, können aufgrund des großen Bandoffsets aber auch als Hetero-Bipolar-Transistor genutzt werden. Der wesentliche Vorteil von 6H-SiC als Substratmaterial für GaN-Schichten besteht im signifikant geringeren Unterschied der Gitterkonstanten ($\sim 3.3\%$)¹ gegenüber Saphir ($13-16\%$)^{1,2}. Die darauf basierenden Bauelementstrukturen können dabei einerseits vollständig auf dem SiC-Substrat abgeschieden werden³, andererseits kann das leitfähige SiC-Substrat selbst Teil des Bauelements sein⁴.

Unter den gleichen Gesichtspunkten wurden im Rahmen dieser Arbeit auch GaN/GaAs-Heterostrukturen untersucht, bei denen das GaN in seiner kubischen Phase vorliegt. Auf eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse soll an dieser Stelle aber verzichtet werden, da die nachgewiesenen Störstellen in hexagonalem und kubischem GaN wegen der unterschiedlichen Gitterstruktur nur bedingt vergleichbar sind. Die Untersuchungen an diesem Materialsystem sind ausführlich in den anfangs aufgelisteten Publikationen beschrieben. Dennoch sollen diese Strukturen speziell bei der Charakterisierungsmöglichkeit mit photoelektrischen Verfahren herangezogen werden, um die Argumentation zu stützen. Der Unterschied zwischen den Bandgaps von c-GaN (≈ 3.2 eV) und GaAs (≈ 1.4 eV) ist erheblich größer als bei hexagonalem GaN (≈ 3.4 eV) und SiC (≈ 2.9 eV) und ermöglicht so eine bessere Trennung der spektralen Bereiche, in denen Defekt-Band-Übergänge in den jeweiligen Schichten beobachtet werden können.

¹ Torvik98b

² Lin97a

³ Dmitriev96a

⁴ Torvik98c

Schlüsselidee der jetzt vorgestellten Charakterisierungsstrategie für beide Arten von GaN-basierten Heterostrukturen ist die Ausnutzung der verschiedenen funktionalen Abhängigkeiten des gesamten Admittanzsignals, zu dessen Beschreibung das in Abb. 5.37 dargestellte Ersatzschaltbild verwendet wurde.

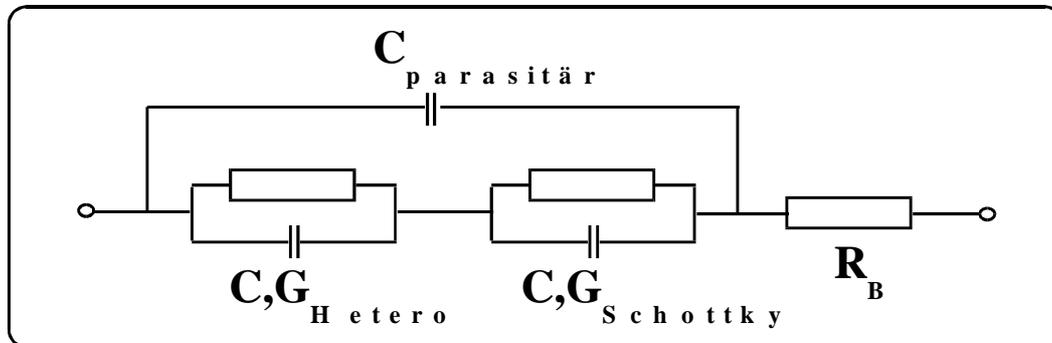


Abb. 5.37: Elektrisches Ersatzschaltbild zur Beschreibung der GaN/SiC- bzw. GaN/GaAs-Heterostrukturen mit koplanarer oder Sandwichkontaktnordnung

Es handelt sich bei diesem Modell um eine serielle Verknüpfung von zwei Raumladungen mit den entsprechenden trapinduzierten Kapazitäts- und Leitwertanteilen, die zum einen durch den Heteroübergang (Bandoffset zwischen GaN/SiC bzw. GaN/GaAs) und zum anderen durch den Schottky-Kontakt auf der GaN-Schicht hervorgerufen werden. Die Raumladungsanteile werden von einer parasitären Kapazität (z.B. Kryostat, Meßleitungen) überlagert. Die ohmschen Anteile der Neutralgebiete der Halbleiterschichten sowie die Kontaktwiderstände sind im Bulkwiderstand zusammengefaßt. Dieses Ersatzschaltbild ist für Heterostrukturen sowohl mit koplanarer als auch mit Sandwichanordnung der Kontakte gültig. Die Wahl der Kontaktnordnung führt jedoch zu einer unterschiedlichen Wichtung der einzelnen Raumladungsanteile.

Eine erste Klassifizierung der existierenden Störstellen in Grenzflächen- bzw. Volumendefekte erhält man durch eine Variation der DC-Vorspannung. Abb. 5.38 zeigt spannungsabhängig aufgenommene Admittanzspektren einer n-GaN/p-SiC-Heterodiode mit koplanarer Kontaktnordnung und verdeutlicht die grundlegenden Unterschiede beider Defektarten. Der mit L1 bezeichnete Peak verschiebt sich systematisch mit vergrößerter Sperrspannung, wie es für eine Verteilung von Grenzflächenzuständen typisch ist und bereits am Beispiel der Si/SiO₂-Grenzfläche beschrieben wurde^{1,2}. Aus dem exklusiven Auftreten des L1-Interface-Peaks bei hohen Sperrspannungen läßt sich schließen, daß die Zustandsverteilung an der GaN/SiC-Grenzfläche lokalisiert ist, da bei geringen Span-

¹ Nicollian82a

² Uren96a

nungen das elektrische Feld hauptsächlich innerhalb der GaN-Schicht (koplanare Kontaktanordnung!) verläuft und nur die Schottky-Raumladung im GaN detektierbar ist.

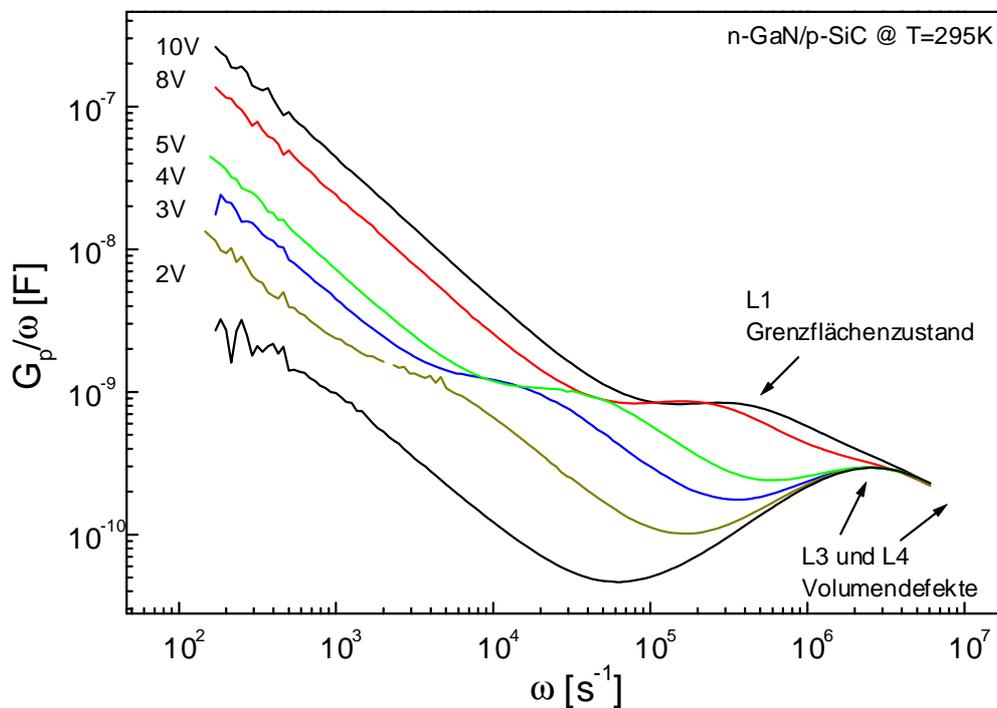


Abb. 5.38: Admittanzspektren einer LPCVD-GaN/SiC-Heterodiode mit koplanarer Kontaktanordnung während einer Variation der Vorspannung mit ausgeprägten Grenzflächen- und Volumendefekten

Durch eine Analyse der Temperaturabhängigkeit konnten L1 thermische Aktivierungsenergien zugeordnet werden. Die in Abb. 5.40 gezeigten Arrheniusplots ergaben Aktivierungsenergien von $E_A = (87 \pm 3)$ meV bei 5 V sowie $E_A = (72 \pm 4)$ meV bei 8 V Vorspannung. Die Spannungsabhängigkeit der ermittelten Aktivierungsenergien ist ein weiteres Indiz für eine Verteilung von Grenzflächenzuständen¹. Hinweise für die Existenz von Grenzflächendefekten in solchen GaN/SiC-Heterostrukturen wurden bereits von Kuznetsov et al.² und Torvik et al.³ gefunden. Eine detaillierte Charakterisierung dieser Defekte ist bisher jedoch nicht bekannt. Kuznetsov et al.² gaben nur eine Abschätzung der Grenzflächen-Zustandsdichte mit $7 \cdot 10^{12}/\text{cm}^2$ an. In n-GaN/n-SiC-Strukturen konnten Grenzflächen-Zustände nicht gefunden werden. Der Peak L3 bei einer Frequenz von $\omega = 2 \cdot 10^6/\text{s}$ ist vollkommen spannungsunabhängig und wird einem Volumendefekt zugeordnet. Die

¹ Nicollan82a

² Kuznetsov97a

³ Torvik98a

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von L3 ergab den in Abb. 5.40 gezeigten Arrheniusplot mit einer thermischen Aktivierungsenergie von $E_A = (159 \pm 2)$ meV.

Weitere Volumendefekte in diesen Heterostrukturen wurden mittels TAS-Messungen nachgewiesen. Im Hinblick auf die Zielstellung, die einzelnen Defekte nicht nur nachzuweisen, sondern auch der jeweiligen Schicht zuzuordnen, wurden diese Untersuchungen auf zwei verschiedene Typen von GaN/SiC-Heterostrukturen (n-GaN auf n-SiC und auf p-SiC) sowie auf die entsprechend verwendeten SiC-Substrate ausgedehnt. Abb. 5.39 vergleicht die TAS-Spektren dieser unterschiedlichen Proben, die unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden. Die eingezeichneten Hilfslinien markieren die Position der in Tab. 5.4 zusammengestellten Störstellen aus den Einzelspektren.

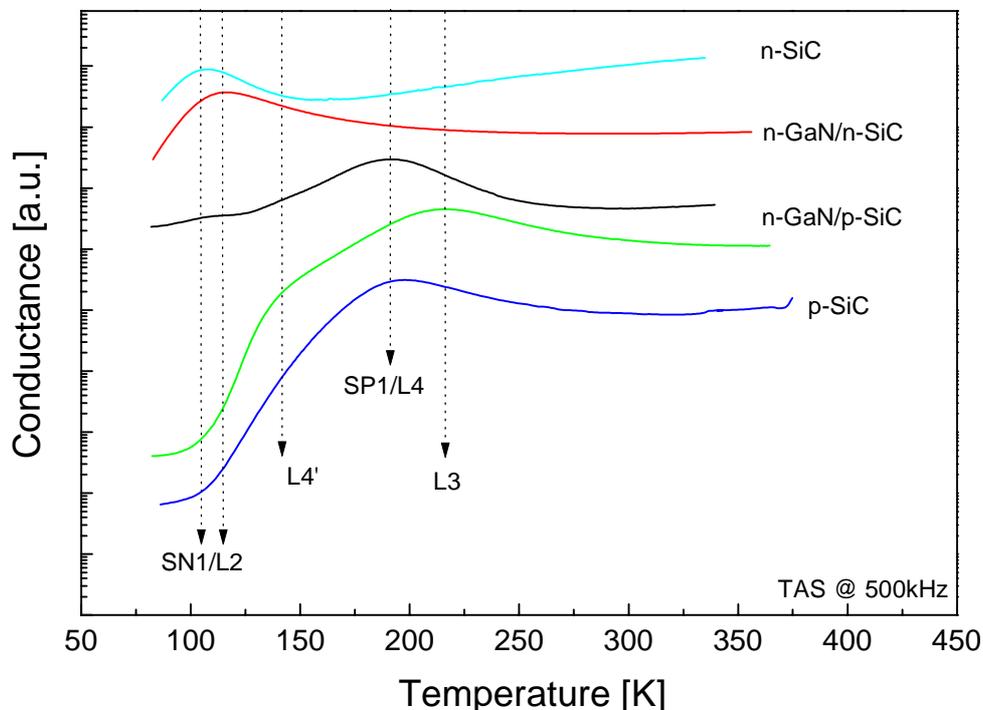


Abb. 5.39: Thermische Admittanzspektren von verschiedenen GaN/SiC-Heterostrukturen und den verwendeten SiC-Substraten mit den einzelnen Störstellen SN1...L4, aufgenommen unter gleichen experimentellen Bedingungen bei $f = 500$ kHz und $V = 0$ V mit koplanar angeordneten Kontakten

Eine Gruppe von Defekten L4 und L4' trat ausschließlich in n-GaN/p-SiC-Proben zwischen 130 K und 230 K auf und ist vom bereits bekannten Defekt L3 überlagert. Die thermischen Aktivierungsenergien für L4 und L4' sind aufgrund der starken gegenseitigen Beeinflussung im TAS-Spektrum sehr ähnlich und liegen zwischen 160 meV und 180 meV. Im Admittanzspektrum bei Raumtemperatur (Abb. 5.38) würden die Defekte L4 und L4' zu Signalen bei etwa $\omega = 7 \cdot 10^8$ /s führen, die aus-

serhalb des experimentell zugänglichen Parameterfeldes liegen. Einen sehr ähnlichen Verlauf zeigt das Spektrum des p-SiC-Substrates, welches durch eine Störstelle SP1 bei etwa 180 K dominiert ist. Die Arrheniusplots von SP1 und L4 weisen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit auf – beide Defekte sind offensichtlich identisch und im p-SiC lokalisiert. Kuznetsov et al.¹ fanden in p-SiC/n-GaN ein Löchertrap bei $E_V + 156$ meV und diskutierten es als Al-Akzeptor im SiC. Es ist bereits bekannt², daß Aluminium in 6H-SiC einen Akzeptor mit Aktivierungsenergien zwischen 190 und 280 meV hervorruft, wobei die energetische Lage stark von der Akzeptorkonzentration und dem Kompensationsgrad abhängt.

Im Gegensatz dazu gestaltet sich eine Zuordnung der beiden Defekte L3 und L4' schwieriger. Im p-SiC-Spektrum ist der SP1/L4-Peak relativ breit, so daß Aussagen über eine eventuelle Existenz von L3 und L4' im p-SiC nicht eindeutig getroffen werden können. Andererseits sind vergleichbare Elektronentraps in n-GaN aus der Literatur bekannt, die thermische Aktivierungsenergien zwischen 140 meV und 180 meV aufweisen. Eine Zuordnung zu den bereits nachgewiesenen Elektronentraps B1 oder B2 im n-GaN ist naheliegend.

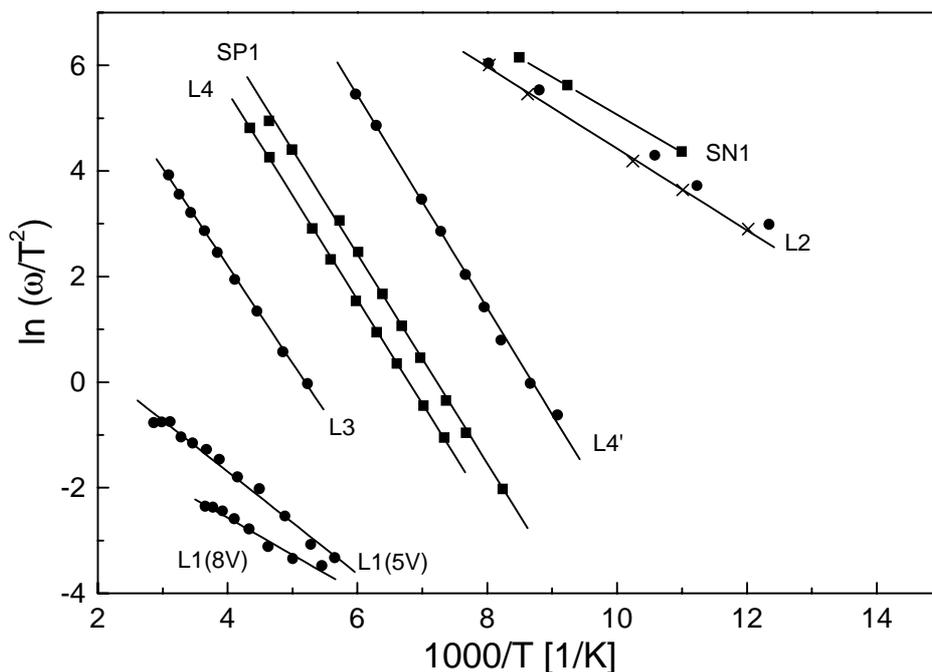


Abb. 5.40: Arrheniusplots der mittels Admittanzspektroskopie und TAS nachgewiesenen Störstellen in GaN/SiC-Heterostrukturen sowie den entsprechenden SiC-Substraten

¹ Kuznetsov97a

² Pensl96a

Die n-GaN/n-SiC-Strukturen (L2) zeigen in Übereinstimmung mit dem n-SiC-Substrat (SN1) einen dominanten Peak bei 100 K, für den thermische Aktivierungsenergien um 60 meV bestimmt wurden. Interessanterweise wurde ein analoges Admittanzsignal (L2) bei 100 K auch für eine n-GaN/p-SiC-Probe nachgewiesen. Daraus läßt sich die Existenz von zwei nahezu identischen Donatoren mit thermischen Aktivierungsenergien von 60 meV schlußfolgern, von denen einer im n-SiC und der andere im n-GaN lokalisiert ist. Der SiC-Donator kann auf Stickstoff-Donatoren bei $E_C - 70...82$ meV^{1,2,3} zurückgeführt werden. Im n-GaN führen Stickstoff-Vakanzen zu einem Donator bei $E_C - 50...60$ meV (siehe Abschnitt 5.2.2.3 oder beispielsweise in ⁴). Eine Zusammenfassung dieser mit thermischen Verfahren nachgewiesenen Störstellen ist in Tab. 5.4 gegeben.

Tab. 5.4: Zusammenfassung der thermisch nachgewiesenen Störstellen in GaN/SiC-Heterostrukturen und den SiC-Substraten unter Angabe ihrer thermischen Aktivierungsenergien E_A und der vermuteten Zuordnung

Bezeichnung	Probe	E_A [meV]	Interpretation
L1	n-GaN/p-SiC	87±3 bei 5 V 72±4 bei 8 V	GaN/SiC-Grenzfläche (Verteilung von Zuständen)
L2	n-GaN/n-SiC und n-GaN/p-SiC	64±3	N-Vakanz in n-GaN
SN1	n-SiC	61±2	N-Donator in n-SiC
L3	n-GaN/p-SiC	159±2	Elektronentrap in n-GaN
L4/SP1	n-GaN/p-SiC und p-SiC	170±5	Al-Akzeptor in p-SiC
L4'	n-GaN/p-SiC	160...180	Elektronentrap in n-GaN

Detaillierte Aussagen über die Herkunft der Störstellen lassen sich beispielsweise auch aus einer Variation der Kontaktanordnung erhalten. In Abb. 5.41 sind optische Admittanzspektren einer MOVPE-gewachsenen n-GaN/n-SiC-Heterostruktur mit AlN-Nukleationsschicht für zwei verschiedene Kontaktanordnungen (koplanare und Sandwichanordnung) dargestellt. Als Referenz wurden die Spektren einer MOVPE-GaN-Schicht auf Saphir sowie vom verwendeten n-SiC-Substrat herangezogen. Abb. 5.41 verdeutlicht, wie sich durch eine Veränderung der Kontaktanordnung und der daraus resultierenden unterschiedlichen elektrischen Felder eine Wichtung der

¹ Raynaud94a

² Pensl93a

³ Pensl96a

⁴ Look97a

einzelnen Admittanzanteile (Schottky-Raumladung bzw. Heteroübergang) erreichen läßt. Die Kurve der Heterostruktur mit koplanaren Kontakten ähnelt sehr stark dem Spektrum der GaN-Referenzprobe mit den typischen Features (NBG-Peak, BB, YB, DL1). Das elektrische Feld verläuft im wesentlichen innerhalb der GaN-Schicht - die Admittanzanteile der Schottky-Raumladung dominieren gegenüber dem Heteroübergang. Im Gegensatz dazu entspricht das Spektrum der GaN/SiC-Struktur mit Sandwich-Anordnung weitgehend dem des SiC-Substrates. Deutlich sind bandkantennahe Übergänge des SiC bei 2.9 eV sowie ein breites Band um 2.2 eV erkennbar. Admittanzsignale vom GaN sind bis auf eine Schulter bei 1.85 eV (DL1) nicht nachweisbar. Noch deutlicher wird der Einfluß der Kontaktanordnung am Beispiel der ebenfalls in Abb. 5.41 gezeigten GaN/GaAs-Heterostrukturen, wo sich aufgrund des großen Bandgapunterschiedes die Anteile von GaN und GaAs spektral sehr gut trennen lassen. Während die Spektren koplanar kontaktierter Proben Defekt-Band-Übergänge aus beiden Schichten zeigen, entspricht das OAS-Spektrum der Proben mit Sandwichkontaktanordnung dem des GaAs-Substrates und weist nur noch geringe Anteile vom GaN auf.

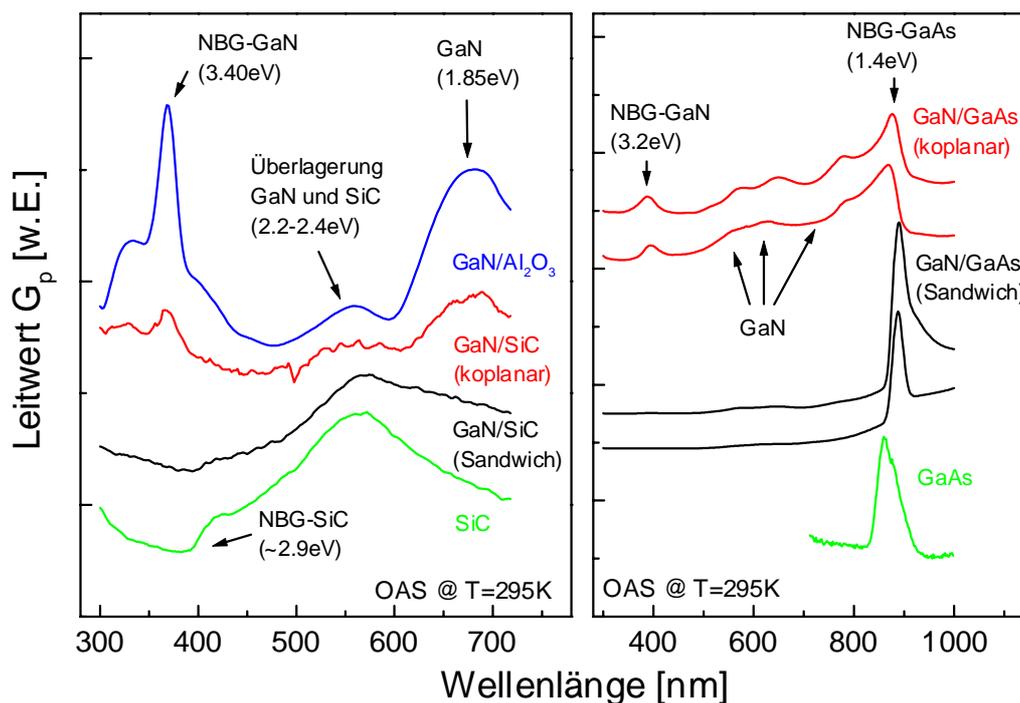


Abb.5.41: Optische Admittanzspektren verschiedener GaN-basierter Heterostrukturen mit unterschiedlichen Kontaktanordnungen bzw. von den jeweiligen Substraten, aufgenommen unter gleichen experimentellen Bedingungen

Abb. 5.41 zeigt ebenso, daß in SiC analog zum YB-Bereich in GaN Übergänge zwischen 2.2 eV und 2.6 eV existieren. Bei der Untersuchung der GaN/SiC-Heterostruktur kommt es zu einer Über-

lagerung beider Bänder, die allein durch Vergleiche mit Referenzproben oder durch eine Variation der Kontaktanordnung nicht getrennt werden können.

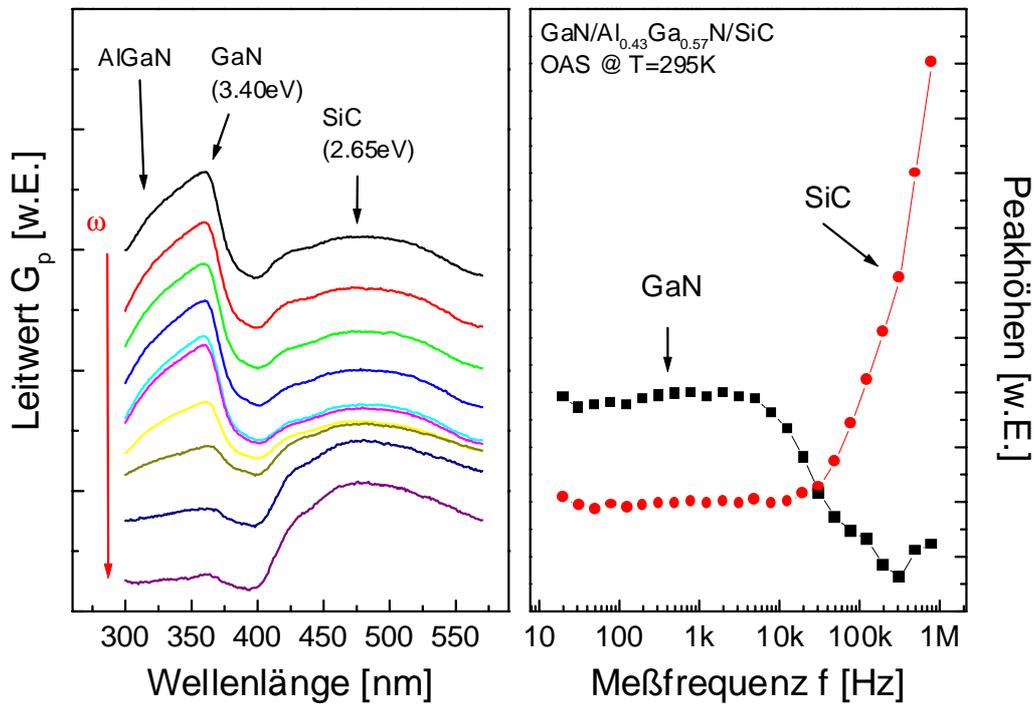


Abb. 5.42: Optische Admittanzspektren einer GaN/AlGaN/SiC-Sandwich-Heterostruktur bei verschiedenen Modulationsfrequenzen. Die relativen Peakhöhen bei 3.4 eV (GaN) bzw. bei 2.65 eV (SiC) sind als Funktion der Frequenz aufgetragen.

Dieses Problem läßt sich lösen, indem man gezielt über den externen Parameter Frequenz die Wichtung beider Raumladungen im Gesamtadmittanzsignal verändert. Das gelingt jedoch nur, wenn das Frequenzverhalten beider Raumladungen größere Unterschiede aufweist. Am Beispiel einer GaN/AlGaN/SiC-Heterostruktur wird diese Herangehensweise demonstriert. Die entsprechenden Spektren sind Abb. 5.42 zu entnehmen. Der hier gezeigte Teil der optischen Admittanzspektren besteht aus einer Überlagerung der bandkantennahen Übergänge im GaN und im AlGaN bei etwa 3.4 eV sowie dem breiten Band von Übergängen um 2.6 eV, das gemeinsam von GaN und SiC hervorgerufen wird. Als qualitatives Maß für die Wichtung beider Raumladungsanteile wurden die Höhen dieser beiden Peaks bestimmt und ebenfalls in Abb. 5.42 als Funktion der Frequenz dargestellt. Es ist offensichtlich, wie sich mit zunehmender Meßfrequenz die Struktur der Spektren ändert. Unterhalb einer Frequenz von ≈ 10 kHz sind beide Peaks frequenzunabhängig. Eine Erhöhung der Frequenz bewirkt dagegen eine drastische Verringerung des GaN/AlGaN-Peaks und einen erheblichen Anstieg des SiC-Peaks. Daraus läßt sich ableiten, daß im Niederfrequenzfall ($f < 10$ kHz) beide Raumladungen gleichgewichtet sind, bei höheren Frequenzen aber der Heteroübergang im

SiC das gesamte Meßsignal dominiert. Für die Separation der entsprechenden Defekte bedeutet das die Berücksichtigung beider Extremfälle und die anschließende sukzessive Extraktion der jeweiligen Anteile. Eine ähnliche Herangehensweise ist bereits von der Charakterisierung von MOS-Strukturen bekannt¹.

Auf eine Diskussion und Interpretation der in diesen Heterostrukturen nachgewiesenen Defekte soll an dieser Stelle verzichtet werden. Im wesentlichen entsprechen diese Niveaus den bereits in GaN-Proben auf Saphirsubstrat untersuchten Defekten. Hervorzuheben ist jedoch noch einmal der methodische Aspekt dieser Untersuchungen. Es konnte an verschiedenen GaN-basierten Heterostruktursystemen zweifelsfrei gezeigt werden, daß sich durch die hier vorgestellten admittanzspektroskopischen Untersuchungen die existierenden Defekte zum einen nachweisen, zum anderen aber auch den einzelnen Halbleiterschichten oder Grenzflächen zuordnen lassen. Damit ist im Hinblick auf die Optimierung von Bauelementen eine direkte Rückführung der Störstellenparameter der Gesamtstruktur auf die Eigenschaften der Einzelschichten möglich.

¹ Nicollian82a

ZUSAMMENFASSUNG

Obwohl auf dem Gebiet der GaN-basierten Halbleitersysteme seit einigen Jahren dramatische Fortschritte erzielt und bereits elektronische Bauelemente mit neuartigen Anwendungsbereichen mit diesem Materialsystem entwickelt wurden, ist die Wirkungsweise von elektrisch aktiven Defekten in GaN und der Einfluß des verwendeten Wachstumsverfahrens auf diese Defekte noch nicht verstanden. Kommerzielle Bauelementanwendungen werden gegenwärtig aufgrund der geeigneteren Schichtparameter fast ausschließlich mit metallorganischer Gasphasenepitaxie hergestellt. Die dabei auftretenden technologischen Nachteile einer höheren Wachstumstemperatur gegenüber dem MBE-Prozeß sowie der Existenz von Wasserstoffanteilen in der Reaktoratmosphäre und die damit verbundenen Passivierungseffekte werden billigend in Kauf genommen. Andererseits liegen über MBE-gewachsenes Galliumnitrid bisher nur relativ wenig Erkenntnisse vor, die zudem die Diskrepanzen zwischen den beiden GaN-Spezies (molekularstrahl- und gasphasenepitaktisches Wachstum) noch nicht hinreichend erklären. Die vorliegende Arbeit stellt die erste umfassende und systematische Untersuchung der Defekteigenschaften von molekularstrahlepitaktisch gewachsenen Galliumnitridschichten auf Saphirsubstrat dar. Es wird darin versucht, nicht nur die Ursachen für die speziellen Eigenschaften von MBE-GaN zu klären, sondern auch ein von der Wachstumstechnologie unabhängiges, konsistentes Bild über das Auftreten und die Eigenschaften von Störstellen in GaN im Hinblick auf die daraus resultierenden Effekte für Bauelementanwendungen zu entwerfen.

Als charakteristisches Merkmal für molekularstrahlepitaktisch gewachsenes GaN wurden gestörte Eigenschaften der Schottky-Raumladung nachgewiesen, deren Ursache eine Einschränkung der Beweglichkeit des Fermineaus aufgrund von Pinningeffekten ist und makroskopisch zu einem Zusammenbruch der Raumladung bei Frequenzen oberhalb 50 kHz führt. Diese Restriktion hat entscheidenden Einfluß auf eine mögliche Charakterisierbarkeit dieses Materialsystems mit Standardverfahren wie z.B. der DLTS und ist vermutlich eine Ursache für den derzeitigen Kenntnisstand hinsichtlich der Defekteigenschaften von MBE-GaN. Dabei liegt die Bedeutung dieses Raumladungsphänomens für kommerzielle Anwendungen wie z.B. Hochfrequenzbauelemente auf der Hand.

Als mikroskopische Ursachen des Fermilevel-Pinning werden zwei physikalische Effekte diskutiert. Die Morphologie von MOVPE-gewachsenen GaN-Schichten zeigt typischerweise ein nahezu ideales zweidimensionales (Schicht-) Wachstum, welches partiell von einzelnen Kristalliten unter-

brochen sein kann. Im Gegensatz dazu zeichnen sich MBE-GaN-Schichten durch ein ausschließlich dreidimensionales (Säulen-) Wachstum mit einer hohen Konzentration von Kristalliten und inneren Grenzflächen aus. An diesen Grenzflächen akkumulieren sich vermutlich elektrisch aktive Defekte, so daß eine hohe lokale Defektkonzentration entsteht, die das Fermi-niveau an die energetische Lage der dominanten Störstelle pinnt. Die in der Literatur hauptsächlich angeführte Begründung für diese signifikanten strukturellen Unterschiede sind die Abwesenheit von passivierend wirkendem Wasserstoff in der Reaktoratmosphäre sowie die geringeren Wachstumstemperaturen beim MBE-Prozeß. Verstärkt wird dieser morphologische Einfluß durch eine zusätzliche Generation von Defekten aufgrund eines *in situ*-Bombardements der GaN-Schicht mit höherenergetischen Ionen, die von der Stickstoff-Plasmaquelle emittiert werden. Durch vergleichende Untersuchungen an Proben mit variierten Wachstumsparametern konnte ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Stärke des Fermi-level-Pinnings und dem Energieeintrag durch die emittierten Ionen festgestellt werden, so daß sich der Einfluß des Pinningseffekts beim Übergang von einer ECR- zu einer RF-Plasmaquelle bzw. durch ein Absenken der Plasmaleistung verringern läßt.

Mit Hilfe einer speziell dafür implementierten Niederfrequenzvariante der DLTS ließ sich zeigen, daß das thermisch nachweisbare Defektspektrum von MBE-GaN starke Analogien zum Störstellenhaushalt gasphasenepitaktisch gewachsener GaN-Schichten aufweist, wie es aufgrund der in beiden Fällen vorliegenden hexagonalen Kristallstruktur auch zu erwarten war. Typische, durch das MBE-Wachstum induzierte Defekte wurden nicht gefunden und konnten demzufolge als Ursache für das Fermi-level-Pinning ausgeschlossen werden. Während die Niederfrequenz-DLTS-Messungen durch die Pinnings-Effekte nicht beeinflußt wurden, konnten die für das Pinning verantwortlichen Störstellen mittels thermischer Admittanzspektroskopie direkt nachgewiesen werden. Für diese Pinnings-Niveaus wurden thermische Aktivierungsenergien bestimmt, die vergleichbar mit den aus DLTS-Messungen (NF-DLTS und Literatur) ermittelten Daten für bereits bekannte Elektronentraps sind. Jedoch ist das Emissionsverhalten der Defekte durch die Einschränkung der Beweglichkeit des Fermi-niveaus gestört, was zu einer Verschiebung der jeweiligen Arrheniusplots aus Admittanzmessungen führt. Ein durch die verschiedenen Meßverfahren verursachter Effekt wurde durch Vergleichsmessungen an GaAs:Te ausgeschlossen. Ähnliche Pinnings-Effekte wurden in abgeschwächter Form auch in MOVPE-gewachsenen GaN-Schichten nachgewiesen.

Eine Erweiterung des Energiebereiches der nachweisbaren Defekte wurde durch optische Admittanzmessungen realisiert, welche die optisch induzierte Emission von Ladungsträgern aus Störstellen in das jeweilige (Leitungs- oder Valenz-) Band ausnutzen und somit auch die Untersuchung von Minoritätstraps ermöglichen. Unabhängig vom Wachstumsprozeß der untersuchten Proben (ECR-MBE, RF-MBE, MOVPE) wurde ein Spektrum von Übergängen nachgewiesen, daß sich in vier

Bereiche gliedern läßt. Aus den Peaklagen der bandkantennahen Übergänge um 3.45 eV wurde auf die Existenz von drei verschiedenen flachen Störstellen geschlossen, die als Silizium-Donator, Sauerstoff-Donator und Stickstoff-Vakanz interpretiert wurden. Innerhalb des sich anschließenden blauen Defektbandes (2.6-3.2 eV) konnten weitere Übergänge nachgewiesen werden, die aufgrund der großen Ähnlichkeiten zwischen den optischen Übergangsenergien aus der OAS und den thermischen Aktivierungsenergien aus DLTS- und TAS-Messungen den bereits bekannten Elektronentraps zugeordnet wurden. Der dritte Bereich zwischen 2.0 eV und 2.6 eV ist durch eine breite Doppelpeakstruktur bei 2.2 eV und 2.4 eV gekennzeichnet, die für nahezu alle Proben reproduziert werden konnte. In Lumineszenzspektren tritt in diesem Spektralbereich die sehr häufig beobachtete gelbe PL-Bande um 2.2 eV auf. Übereinstimmend wird in der Literatur für diese PL-Bande ein Rekombinationsprozeß zwischen einer flachen Störstelle und einem tiefen Defekt angenommen. Die Natur der beteiligten Niveaus wird sehr kontrovers diskutiert (Modell A: flacher Donator-tiefer Doppeldonator/Akzeptor, Modell B: tiefer Donator-flacher Akzeptor), aber bisher wurden experimentelle Hinweise für die Gültigkeit beider Rekombinationsmodelle gefunden. Die Doppelpeakstruktur in den hier vorgestellten optischen Admittanzspektren beweist dagegen die Existenz zweier Übergänge im relevanten Energiebereich und impliziert die Koexistenz beider Rekombinationskanäle, zumal die energetische Tiefe der beteiligten tiefen Defekte aus beiden Modellen mit den experimentell gefundenen Werten harmonisiert. Neben diesen breiten Banden wurden probenunabhängig Übergänge zwischend diskreten Niveaus bei 1.85 eV und 0.44 eV und den jeweiligen Bändern gefunden. Ein weiterer Defekt-Band-Übergang bei 0.82 eV ließ sich ausschließlich in ECR-MBE-GaN nachweisen und wird als Antisite-Defekt diskutiert, der verstärkt durch den Beschuß mit hochenergetischen Ionen während des MBE-Wachstums generiert wird.

Generell konnte gezeigt werden, daß die verwendete Stickstoff-Plasmaquelle einen starken Einfluß auf die Struktur der Defektspektren besitzt. Innerhalb der Spektren von MOVPE- und RF-MBE-gewachsenem GaN ließen sich die bereits diskutierten Defekt-Band-Übergänge separieren. Im Gegensatz dazu zeigten die Spektren von ECR-MBE-GaN ausschließlich breite, strukturlose Bänder. Der Energieeintrag durch die von der ECR-Plasmaquelle emittierten Stickstoff-Ionen führt in der GaN-Schicht zur Ausbildung von strukturellen Inhomogenitäten (Generation und stochastische Verteilung von Defekten), aus denen Potentialfluktuationen resultieren, die eine Verbreiterung von Energieniveaus bis hin zur Ausbildung von Defektverteilungen zur Folge haben. Für eine Optimierung der Schichteigenschaften von molekularstrahlepitaktisch gewachsenem Galliumnitrid stellt sich demzufolge die Aufgabe, den Einfluß dieser Stickstoff-Ionen zu minimieren. Dies könnte beispielsweise durch Verwendung alternativer Plasmaquellen mit geringen ionischen Emissionsanteilen (z.B. RF-Plasmaquelle) oder durch Einsatz zusätzlicher Mechanismen (externes elektrisches oder magnetisches Feld) geschehen, um den bestehenden Ionenstrom abzulenken.

Im Hinblick auf eine Korrelation der nachgewiesenen Störstellen zu intrinsischen Defekten und eine mögliche Identifizierung wurden dosisabhängige Ionenimplantationsexperimente mit 70 keV-Stickstoff-Ionen durchgeführt. Generell war nach der Ionenimplantation ein Anstieg der Peakhöhen in den OAS-Spektren infolge zusätzlich generierter Eigendefekte zu verzeichnen, wobei zwei Defekte bevorzugt gebildet wurden, die unter Berücksichtigung von TRIM-Simulationsrechnungen als Stickstoff-Vakanz und Gallium-Vakanz interpretiert wurden. Aus diesen Untersuchungen wurden die optischen Übergangsenergien der Stickstoff-Vakanz zu $E_G - (53 \pm 8)$ meV und der Gallium-Vakanz zu $E_G - (350 \dots 400)$ meV abgeleitet. Konkrete Hinweise auf weitere intrinsische Defekte in Form von zusätzlich auftauchenden Defekt-Band-Übergängen wurden nicht gefunden. Dies befürwortet die gegenwärtig in der Literatur weitverbreitete Zuordnung der bereits bekannten tiefen Niveaus zu Eigendefekten oder Eigendefekt-Komplexen.

Ein weiterer Punkt innerhalb dieser Arbeit war es zu untersuchen, welche Defektbildungsmechanismen bei Dotierexperimenten auftreten, wie dadurch das bestehende Defektspektrum verändert wird und welchen Einfluß die Kompensationswirkung tiefer Störstellen auf den Dotiererfolg hat. An Probenserien mit verschiedenen Dotiermaterialien (Magnesium, Kalzium, Kohlenstoff) und jeweils abgestufter Dotierkonzentration wurde speziell der Akzeptoreinbau zur Erzielung eines Leitungstypwechsels untersucht. Dieser primäre Dotiereffekt ließ sich nur für die Magnesium- und Kalzium-dotierten GaN-Schichten nachweisen. Die optischen Übergangsenergien der Magnesium- und Kalzium-Akzeptorstörstellen wurden zu $E_V + 250$ meV und $E_V + 140 \dots 170$ meV bestimmt. Für die kohlenstoffdotierten Schichten wurde die Existenz einer Energieschwelle für die Generation eines Donators mit einer optischen Übergangsenergie von $E_C - 45 \dots 55$ meV nachgewiesen, der aufgrund der Analogien zu den Ionenimplantationsexperimenten auf Stickstoff-Vakanzen zurückgeführt wurde. Dieser Donator kompensiert die eingebauten kohlenstoffinduzierten Akzeptorstörstellen und führt zu einer Verstärkung der n-Leitung.

Generell erfolgt durch die Dotierprozesse neben dem Einbau von Akzeptoren eine zusätzliche Generation von Defekten mit Kompensationswirkung, die den Leitungstypumschlag verhindern. Dieser Kompensationseffekt verstärkt sich beim Übergang von Magnesium über Kalzium zu Kohlenstoff und korreliert mit der sich systematisch erhöhenden Dotierzellentemperatur/Filamentleistung, durch die neben der Konzentration der Dotieratome auch deren kinetische Energie permanent vergrößert wird. Während durch die Mg-Dotierung eine p-Leitung erzielt werden konnte, erhöhte sich die mittels Halleffekt bestimmte Elektronenkonzentration nach einer Dotierung mit Kalzium schwach und nach einer Kohlenstoffdotierung erheblich. Innerhalb dieser Betrachtungsweise stellt sich im Hinblick auf eine effektivere Kontrolle von Dotierprozessen demzufolge die Aufgabe, die kinetische Energie der Dotieratome so gering wie möglich zu halten, um die dadurch hervorgerufenen Kompensationseffekte zu minimieren. Die teilweise in der Literatur publizierte Akzeptordot-

tierung mittels Ionenimplantation stellt ebenfalls keine Universallösung dar. Auch dort tritt eine Kompensationswirkung durch implantationsinduzierte intrinsische Defekte auf. Durch eine zusätzliche Annealingprozedur lassen sich diese Effekte jedoch unterdrücken.

Im letzten Abschnitt wurde am Beispiel von GaN/SiC- und GaN/GaAs-Heterostrukturen erfolgreich demonstriert, wie sich mit den verwendeten admittanzspektroskopischen Verfahren auch in komplexeren Halbleitersystemen elektrisch aktive Defekte separieren und lokalisieren lassen. Ein Vergleich des Störstellenhaushalts der Gesamtstruktur mit denen der Referenzschichten erlaubt ebenso wie die Verwendung verschiedener Kontaktanordnungen eine Zuordnung der existierenden Volumendefekte zu den verschiedenen Halbleitermaterialien. Weiterhin wurde unter Zuhilfenahme eines entwickelten Modells zur Beschreibung der Heterostruktur gezeigt, wie sich durch eine Variation der Meßparameter neben einer Trennung von Grenzflächen- und Volumendefekten die Raumladungsanteile der Einzelkomponenten unterschiedlich stark wichten lassen, wodurch im Extremfall die Signale einer Schicht dominieren und die der übrigen ausgeblendet werden. Diese Herangehensweise ermöglicht im Hinblick auf komplexe Bauelementestrukturen zum einen die Zurückführung der integralen Defekteigenschaften auf die Parameter der Einzelschichten oder Grenzflächen, zum anderen wird dadurch die zerstörungsfreie Untersuchung der jeweiligen Einzelkomponente innerhalb des fertigen Bauelements möglich.

Alle Ergebnisse belegen, wie sensibel die Defektbildung von den Parametern beim Wachstumsprozeß abhängt. Gleichzeitig geht aber daraus hervor, wie dramatisch die Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften der Schicht durch diese tiefen Defekte sein kann. Aus diesem logischen Zusammenhang zwischen Wachstumsprozeß, Defektbildung und elektrischen Schichtparametern resultierten auch die Schwierigkeiten bei der Charakterisierung und Handhabung von molekularstrahl-epitaktisch gewachsenem Galliumnitrid. Trotz der Überwindung dieser Probleme und des sich daraus ergebenden, unabhängig vom Wachstumsprozeß der Schichten konsistenten Bildes über das Auftreten von Defekten in hexagonalem Galliumnitrid bleiben noch einige Fragen unbeantwortet. So ist zwar aufgrund der thermischen und optischen Eigenschaften der Defekte (Aktivierungs-/Übergangsenergien und Wirkungsquerschnitte) bekannt, wie sich diese Niveaus makroskopisch verhalten, Aussagen über die mikroskopische Struktur (chemische und elektronische Struktur, Ladungszustand usw.) liegen bisher jedoch kaum vor. An diesem Tatbestand kann auch eine Optimierung der Schichteigenschaften (laterale Homogenität, Reduzierung von Kristalliten und Versetzungen, effektivere Kontrolle von Dotierungen usw.) und die damit verbundene qualitative Verbesserung der Raumladungseigenschaften nicht signifikant etwas ändern, da mit der gegenwärtig verwendeten Standardmeßtechnik (DLTS, Admittanzspektroskopie, I-U- und C-V-Profilung, Hall-Effekt usw.) solche Erkenntnisse nur schwer zu erlangen sind. Als ein sehr aussichtsreicher Ansatzpunkt

erscheint die Einkopplung externer elektrischer oder magnetischer Felder oder eine Variation des hydrostatischen Druckes während der elektrischen Charakterisierung. Solche Varianten sind bei den optischen Verfahren (ODMR, druckabhängige Photolumineszenzexperimente) bereits etabliert - von einer Übertragung auf die elektrische Meßtechnik ist bisher aber noch nichts bekannt. Parallel dazu erscheint es sinnvoll, verstärkt eine Korrelation von elektrischen, optischen und strukturellen Meßverfahren zu suchen. Nur auf diesem Wege lassen sich umfassende Erkenntnisse über die Lokalisierung der elektrisch aktiven Niveaus innerhalb der Schichten erlangen. Der dafür notwendige Übergang zu orts aufgelösten elektrischen Untersuchungen ist zwar meßtechnisch problematisch, erscheint aber aufgrund neuerer Publikationen über erste C-V-Kennlinien in der Nähe von Versetzungen realisierbar¹.

¹ Hansen98a

LITERATURVERZEICHNIS

- Abernathy95a C.R.Abernathy, J.D.MacKenzie, S.J.Pearton, W.S.Hobson: Appl. Phys. Lett. **66**, p.1961 (1995)
- Agullo88a F.Agullo-Lopez, C.R.A.Catlow, P.D.Townsend: „Point Defects in Materials“, Academic Press, London, 1988
- Akasaki89a I.Akasaki, H.Amano, Y.Koide, K.Hiramatsu, N.Sawaki: J. Cryst. Growth **98**, p.209 (1989)
- Akasaki98a I.Akasaki: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **482**, p.3 (1998)
- Alt89a H.-Chr. Alt: Appl. Phys. Lett. **54**, p.1445 (1989)
- Alt89b H.-Chr. Alt: Appl. Phys. Lett. **55**, p.2736 (1989)
- Amano86a H.Amano, N.Sawaki, I.Akasaki, Y.Toyoda: Appl. Phys. Lett. **48**, p.353 (1986)
- Amano89a H.Amano, M.Kito, K.Hiramatsu, N.Sawaki, I.Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, p. L2112 (1989)
- Angerer96a H.Angerer, O.Ambacher, R.Dimitrov, Th.Metzger, W.Rieger, M.Stutzmann: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **1**, art. 15 (1996)
- As96a D.J.As, D.Schikora, A.Greiner, M.Lübbbers, J.Mimkes, K.Lischka: Phys. Rev. B **52**, p.R11118 (1996)
- As98a D.J.As: Fachbereich 6- Physik- Optoelektronik, Universität Paderborn, 1998, persönliche Mitteilung
- Asif Khan93a M.A.Khan, J.N.Kuznia, A.R.Bhattarai, D.T.Olson: Appl. Phys. Lett. **62**, p.1786 (1993)
- Astrova85a E.V.Astrova, A.A.Lebedev, A.A.Lebedev: Sov. Phys. Semicond. **19** (8), p.850 (1985)
- Auret98a F.D.Auret, S.A.Goodman, F.K.Koschnick, J.-M.Spaeth, B.Beaumont, P.Gibart: Appl. Phys. Lett. **73** (25), p.3745 (1998)
- Auret99a F.D.Auret, S.A.Goodman, F.K.Koschnick, J.-M.Spaeth, B.Beaumont, P.Gibart: Appl. Phys. Lett. **74** (3), p.407 (1999)
- Auth77a J.Auth, D.Genzow, K.H.Herrmann: „Photoelektrische Erscheinungen“ Akademie-Verlag Berlin, 1977
- Balagurov96a L.Balagurov, P.J.Chong: Appl. Phys. Lett. **68** (1), p.43 (1996)
- Barbolla92a J.Barbolla, S.Dueñas, L.Bailón: Solid State Electronics **35** (3), p.285 (1992)
- Bentoumi97a G.Bentoumi, A.Deneuille, B.Beaumont, P.Gibart: Mat. Sci. and Engin. B **50**, p.142 (1997)
- Biersack80a J.P.Biersack, L.G.Haggmark: Nucl. Instr. and Meth. **174**, p.257 (1980)

- Binari97a S.C.Binari, H.B.Dietrich: „GaN and Related Materials“ edited by S.J.Pearnton, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 1997
- Birkle98a U.Birkle, C.Thomas, M.Fehrer, S.Einfeldt, H.Heinke, D.Hommel: Materials Science Forum Vols. **264-268**, p.1193 (1998)
- Birkle98b U.Birkle: Institut für Festkörperphysik, Universität Bremen, 1998, persönliche Mitteilung
- Birkle99a U.Birkle, M.Fehrer, V.Kirchner, S.Einfeldt, D.Hommel, S.Strauf, P.Michler, J.Gutowski: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G5.6 (1999)
- Blakemore62a J.S.Blakemore: „Semiconductor Statistics“, Pergamon, Oxford, 1962
- Blood92a P.Blood, J.W.Orton: „The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States“, Academic Press London, 1992
- Boguslawski95a P.Boguslawski, E.Briggs, J.Bernholc: Phys. Rev. B **51**, p.17255 (1995)
- Bogulawski96a P.Boguslawski, E.Briggs, J.Bernholc: Appl. Phys. Lett. **69** (2), p.233 (1996)
- Braun74a S.Braun, H.G.Grimmeiss: J. Appl. Phys. **45** (6), p.2658 (1974)
- Breitenstein75a O.Breitenstein: Wiss. Z. KMU Leipzig, Math.-Naturwiss. R., 28. Jg., H.5, p.511 (1979)
- Buyanova98a I.A.Buyanova, Mt.Wagner, W.M.Chen, L.Lindström, B.Monemar, H.Amano, I.Akasaki: MIJ-NSR **3**, Art. 18 (1998)
sowie in Appl. Phys. Lett. **73** (20), p.2968 (1998)
- Calle98a F.Calle, E.Monroy, F.J.Sánchez, E.Muñoz, B.Beaumont, S.Haffouz, M.Leroux, P.Gibart: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **3**, art. 24 (1998)
- Chadi97a D.J.Chadi: Appl. Phys. Lett. **71** (20), p.2970 (1997)
- Chantre81a A.Chantre, G.Vincent, D.Bois: Phys. Rev. B **23** (10), p.5335 (1981)
- Chen97a H.M.Chen, Y.F.Chen, M.C.Lee, M.S.Feng: J. Appl. Phys. **82** (2), p.899 (1997)
- Chen97b C.Y.Chen, R.M.Cohen, D.S.Simons, P.H.Chi: Appl. Phys. Lett. **70** (8), p.1005 (1997)
- Chen97c J.F.Chen, N.C.Chen, P.Y.Wang, M.H.Tsai: J. Appl. Phys. **81** (3), p.1255 (1997)
- Chichibu99a S.F.Chichibu, H.Marchand, M.S.Minsky, S.Keller, P.T.Fini, J.P.Ibbetson, S.B.Fleischer, J.S.Speck, J.E.Bowers, E.Hu, U.K.Mishra, S.P.DenBaars, T.Deguchi, T.Sota, S.Nakamura: Appl. Phys. Lett. **74** (10), p. 1460 (1999)
- Christiansen96a S.Christiansen, M.Albrecht, W.Dorsch, H.P.Strunk, C.Zanotti-Fregonara, G.Salviati, A.Pelzmann, M.Mayer, M.Kamp, K.J.Ebeling: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **1**, art. 19 (1996)
- Dimitrov98a R.Dimitrov: Walter Schottky Institut, TU München, 1998, persönliche Mitteilung

- Dmitriev96a V.A.Dmitriev, K.G.Irvine, J.A.Edmond, C.H.Carter, N.I.Kuznetsov, A.S.Zubrilov, E.V.Kalinina, D.V.Tsvetkov: *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 142*, p.1019 (1996)
- Duboz97a J.-Y.Duboz, F.Binet, N.Laurent, E.Rosencher, F.Scholz, V.Härle, O.Briot, B.Gil, R.L.Aulombard: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 449*, p.1085 (1997)
- Dueñas87a S.Dueñas, M.Jaraiz, J.Vicente, E.Rubio, L.Bailón, J.Barbolla: *J. Appl. Phys.* **61** (7), p.2541 (1987)
- Dueñas90a S.Dueñas, E.Castán, A.de Rios, L.Bailón, J.Barbolla: *J. Appl. Phys.* **67** (10), p.6309 (1990)
- Evwaraye94a A.O.Evwaraye, S.R.Smith, W.C.Mitchel: *J. Appl. Phys.* **75** (7), p.3472 (1994)
- Evwaraye95a A.O.Evwaraye, S.R.Smith, W.C.Mitchel: *Appl. Phys. Lett.* **66** (20), p.2691 (1995)
- Evwaraye96a A.O.Evwaraye, S.R.Smith, W.C.Mitchel: *J. Appl. Phys.* **79** (1), p.253 (1996)
- Fang98a Z.Q.Fang, D.C.Look, W.Kim, Z.Fan, A.Botchkarev, H.Morkoc: *Appl. Phys. Lett.* **72** (18), p.2277 (1998)
- Fang98b Z.Q.Fang, J.W.Hemsky, D.C.Look, M.P.Mack: *Appl. Phys. Lett.* **72** (4), p.448 (1998)
- Fasol98a G.Fasol: *Phys. Bl.* **1**, p.18 (1998)
- Fehrer97a M.Fehrer, S.Einfeldt, U.Birkle, T.Gollnik, D.Hommel: *Proceed. of ICNS'97, Tokushima*, p.394 (1997)
- Fehrer98a M.Fehrer: *Institut für Festkörperphysik, Universität Bremen, 1998, persönliche Mitteilung*
- Fehrer98b M.Fehrer, S.Einfeldt, U.Birkle, T.Gollnik, D.Hommel: *J. of Crystal Growth* **189/190**, p.763 (1998)
- Gaskill95a D.K.Gaskill, A.E.Wickenden, K.Doverspike, B.Tadayon, L.B.Rowland: *J. Electron. Mater.* **24** (11), p.1525 (1995)
- Glaser93a E.R.Glaser, T.A.Kennedy, H.C.Crookham, J.A.Freitas, M.Asif Khan, D.T.Olson, J.N.Kuznia: *Appl. Phys. Lett.* **63** (19), p.2673 (1993)
- Glaser95a E.R.Glaser, T.A.Kennedy, K.Doverspike, L.B.Rowland, D.K.Gaskill, J.A.Freitas, M.Asif Khan, D.T.Olson, J.N.Kuznia, D.K.Wickenden: *Phys. Rev. B* **51** (19), p.13326 (1995)
- Goodman99a S.A.Goodman, F.D.Auret, F.K.Koschnick, J.-M.Spaeth, B.Beaumont, P.Gibart: *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G6.12 (1999)
- Götz94a W.Götz, N.M.Johnson, H.Amano, I.Akasaki: *Appl. Phys. Lett.* **65** (4), p.463 (1994)

- Götz95a W.Götz, N.M.Johnson, J.Walker, D.P.Bour, R.A.Street: Appl. Phys. Lett. **68** (5), p.667 (1995)
- Götz95b W.Götz, N.M.Johnson, R.A.Street, H.Amano, I.Akasaki: Appl. Phys. Lett. **66** (11), p.1340 (1995)
- Götz96a W.Götz, N.M.Johnson, C.Chen, H.Liu, C.Kuo, W.Imler: Appl. Phys. Lett. **68** (22), p.3144 (1996)
- Götz96b W.Götz, N.M.Johnson, D.P.Bour, C.Chen, H.Liu, C.Kuo, W.Imler: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **395**, p.443 (1996)
- Götz96c W.Götz, N.M.Johnson, D.P.Bour: Appl. Phys. Lett. **68** (24), p.3470 (1996)
- Grandjean96a N.Grandjean, J.Massies, M.Leroux: Appl. Phys. Lett. **69**, p.2071 (1996)
- Grieshaber96a W.Grieshaber, E.F.Schubert, I.D.Goepfert, R.F.Karlicek, M.J.Schurman, C.Tran: J. Appl. Phys. **80** (8), p.4615 (1996)
- Haase96a D.Haase, M.Schmid, W.Kürner, A.Dörnen, V.Härle, F.Scholz, M.Burkard: Appl. Phys. Lett. **69** (17), p.2525 (1996)
- Hacke94a P.Hacke, T.Detchprohm, K.Hiramatsu, N.Sawaki, K.Tadatomo, K.Miyake: J. Appl. Phys. **76** (1), p.304 (1994)
- Hacke96a P.Hacke, H.Nakayama, T.Detchprohm, K.Hiramatsu, N.Sawaki: Appl. Phys. Lett. **68** (10), p.1362 (1996)
- Hacke97a P.Hacke, H.Okushi: Appl. Phys. Lett. **71** (4), p.524 (1997)
- Hacke97b P.Hacke, H.Okushi, T.Kuroda, T.Detchprohm, K.Hiramatsu, N.Sawaki: Proc. of ICNS'97, Tokushima, p.390 (1997)
- Hacke99a P.Hacke, P.Ramvall, S.Tanaka, Y.Aoyagi, A.Kuramata, K.Horino, H.Munekata: Appl. Phys. Lett. **74** (4), p.543 (1999)
- Hall52a R.N.Hall: Phys. Rev. **87**, p.387 (1952)
- Han99a J.Han, A.G.Baca, R.J.Shul, C.G.Wilson, L.Zhang, F.Ren, A.P.Zhang, G.T.Dang, S.M.Donovan, X.A.Cao, H.Cho, K.B.Jung, C.R.Abernathy, S.J.Pearson, R.G.Wilson: Appl. Phys. Lett. **74** (18), p. 2702 (1999)
- Hansen98a P.J.Hansen, Y.E.Strausser, A.N.Erickson, E.J.Tarsa, P.Kozodoy, E.G.Brazel, J.P.Ibbetson, U.Mishra, V.Narayanamurti, S.P.DenBaars, J.S.Speck: Appl. Phys. Lett. **72** (18), p. 2247 (1998)
- Hara99a A.Hara, F.Kasahara, S.Wada, H.Ikoma: J. Appl. Phys. **85** (6), p. 3234 (1999)
- Hirsch97a M.T.Hirsch, J.A.Wolk, W.Walukiewicz, E.E.Haller: Appl. Phys. Lett. **71** (8), p.1098 (1997)

- Hofmann95a D.M.Hofmann, D.Kovalev, G.Steude, B.K.Meyer, A.Hoffmann, L.Eckey, R.Heitz, T.Detchprohm, H.Amano, I.Akasaki: Phys. Rev. B **52** (23), p.16702 (1995)
- Hoffmann97a A.Hoffmann, L.Eckey, P.Maxim, J.-C. Holst, R.Heitz, D.M.Hofmann, D.Kovalev, G.Steude, D.Volm, B.K.Meyer, T.Detchprohm, K.Hiramatsu, H.Amano, I.Akasaki: Solid State Electron. **41** (2), p.275 (1997)
- Hömmerich98a U.Hömmerich, M.Thaik, T.Robinson-Brown, J.D.MacKenzie, C.R.Abernathy, S.J.Pearton, R.G.Wilson, R.N.Schwartz, J.M.Zavada: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **482**, p.685 (1998)
- Honda89a M.Honda: „The Impedance Measurement Handbook“, Hewlett-Packard Company, 1989, Auflage 1994
- Huang96a J.W.Huang, T.F.Kuech, H.Lu, I.Bhat: Appl. Phys. Lett. **68** (17), p.2392 (1996)
- Jenkins89a D.W.Jenkins, J.D.Dow: Phys. Rev. B **39**, p.3317 (1989)
- Jia96a Y.B.Jia, H.G.Grimmeiss, L.Dobaczewski: J. Appl. Phys. **80** (2), p.859 (1996)
- Johnson32a W.C.Johnson, J.B.Parsons, M.C.Crew: J. Phys. Chem. **36**, p.2561 (1932)
- Johnson96a N.M.Johnson, W.Götz, J.Neugebauer, C.G.Van De Walle: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **395**, p.723 (1996)
- Johnson99a M.A.L.Johnson, Z.Yu, J.D.Brown, F.A.Koeck, N.A.El-Masry, H.S.Kong, J.A.Edmond, J.W.Cook, J.F.Schetzina: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G5.10 (1999)
- Joshkin98a V.A.Joshkin, C.A.Parker, S.M.Bedair, L.Y.Krasnobaev, J.J.Cuomo, R.F.Davis, A.Suvkhanov: Appl. Phys. Lett. **72**, p.2838 (1998)
- Joshkin99a V.A.Joshkin, C.A.Parker, S.M.Bedair, J.F.Muth, I.K.Shmagin, R.M.Kolbas, E.L.Piner, R.J.Molnar: J. Appl. Phys. **86** (1), p.281 (1999)
- Kaufmann96a B.Kaufmann, A.Dörnen, V.Härle, H.Bolay, F.Scholz, G.Pensl: Appl. Phys. Lett. **68** (2), p.203 (1996)
- Kaufmann98a U.Kaufmann, M.Kunzer, M.Maier, H.Obloh, A.Ramakrishnan, B.Santic, P.Schlöter: Appl. Phys. Lett. **72** (11), p.1326 (1998)
- Kennedy95a T.A.Kennedy, E.R.Glaser, J.A.Freitas, W.E.Carlos, M.Asif Khan, D.K.Wickenden: J. Electron. Mater. **24** (4), p.219 (1995)
- Kim96a W.Kim, A.Salvador, A.E.Botchkarev, Ö.Aktas, S.N.Mohammad, H.Morkoc: Appl. Phys. Lett. **69**, p.559 (1996)
- Kirchner98a V.Kirchner, H.Heinke, U.Birkle, S.Einfeldt, D.Hommel, H.Selke, P.L.Ryder: Phys. Rev. B **58** (23), p.15749 (1998)
- Kobayashi99a H.Kobayashi, W.M.Gibson: Appl. Phys. Lett. **74** (16), p.2355 (1999)

- Koynov97a S.Koynov, M.Topf, S.Fischer, B.K.Meyer, P.Radojkovic, E.Hartmann,
Z.Lilienthal-Weber: J. Appl. Phys. **82** (4), p.1890 (1997)
- Krispin97a P.Krispin: Appl. Phys. Lett. **70** (11), p.1432 (1997)
- Krtschil96a A.Krtschil: Diplomarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1996
- Kuznetsov97a N.I.Kuznetsov, A.E.Gubenco, A.E.Nikolaev, Yu.V.Melnik, M.N.Blashenkov,
I.P.Nikitina, V.A.Dmitriev: Materials Science and Engin. B **46**, p.74 (1997)
- Lamouche95a G.Lamouche, Y.Lépine: J. Appl. Phys. **78** (6), p.4015 (1995)
- Landsberg91a P.T.Landsberg: „Recombination in Semiconductors“, Cambridge University
Press, 1991
- Lee95a W.I.Lee, T.C.Huang, J.D.Guo, M.S.Feng: Appl. Phys. Lett. **67** (12), p.1721
(1995)
- Lee96a J.W.Lee, S.J.Pearton, J.C.Zolper, R.A.Stall: Appl. Phys. Lett. **68** (15), p.2102
(1996)
- Leroux96a M.Leroux, B.Beaumont, N.Grandjean, P.Gibart, J.Massies, J.P.Faurie: MRS
Internet J. Nitride Semicond. Res. **1**, art. 25 (1996)
- Leung99a K.Leung, A.F.Wright, E.B.Stechel: Appl. Phys. Lett. **74** (17), p.2495 (1999)
- Lin97a C.F.Lin, H.C.Cheng, G.C.Chi, M.S.Feng, J.D.Guo, J.M.Hong, C.Y.Chen:
J. Appl. Phys. **82** (5), p.2378 (1997)
- Linde97a M.Linde, S.J.Uftring, G.D.Watkins, V.Härle, F.Scholz: Phys. Rev. B **55**, R10177
(1997)
- Lisker97a M.Lisker: Diplomarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1997
- Lisker99a M.Lisker: Institut für Experimentelle Physik, Otto-von-Guericke-Universität
Magdeburg, 1999, persönliche Mitteilung
- Look97a D.C.Look: Mater. Sci. and Engin. B **50**, p.50 (1997)
- Look97b D.C.Look, D.C.Reynolds, J.W.Hemsky, J.R.Sizelove, R.L.Jones, R.J.Molnar:
Phys. Rev. Lett. **79**, p.2273 (1997)
- Losee75a D.L.Losee: J. Appl. Phys. **46** (5), p.2204 (1975)
- Lucovsky65a G.Lucovsky: Solid State Commun. **3**, p.299 (1965)
- Maruska69a H.P.Maruska, J.J.Tietjen: Appl. Phys. Lett. **15**, p.367 (1969)
- Maruyama96a T.Maruyama, S.H.Cho, K.Akimoto: Inst. Phys. Conf. Ser. No **142**, p.851 (1996)
- Meyyappan97a M.Meyyappan: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **2**, art. 46 (1997)
- Mohammad96a S.N.Mohammad, H.Morkoc: „Progress and Prospects of Group-III-Nitride
Semiconductors“ Prog. Quant. Electr. Vol. **20** (5/6), pp. 361-525 (1996)
- Monemar74a B.Monemar: Phys. Rev. B **10** (2), p.676 (1974)
- Monemar78a B.Monemar, L.Samuelson: Phys. Rev. B **18** (2), p.809 (1978)

- Monemar80a B.Monemar, H.P.Gislason, O.Lagerstedt: J. Appl. Phys. **51** (1), p.640 (1980)
- Monemar80b B.Monemar, O.Lagerstedt, H.P.Gislason: J. Appl. Phys. **51** (1), p.625 (1980)
- Monemar97a B.Monemar, J.P.Bergman, I.A.Buyanova: „GaN and Related Materials“ edited by S.J.Pearson, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 1997
- Nakamura92a S.Nakamura, T.Mukai, M.Senoh, N.Iwasa: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, p.L139 (1992)
- Nakamura92b S.Nakamura, N.Iwasa, M.Senoh, T.Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, p.1258 (1992)
- Nakamura94a S.Nakamura, T.Mukai, M.Senoh: Appl. Phys. Lett. **64**, p.1687 (1994)
- Nakamura96a S.Nakamura, M.Senoh, S.Nagahama, N.Iwasa, T.Yamada, T.Matsushita, H.Kiyoku, Y.Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, p. L74 (1996)
- Nakamura97a S.Nakamura, G.Fasol: „The blue laser diode, GaN based light emitters and lasers“, Springer-Verlag Berlin, 1997
- Nakamura97b S.Nakamura, M.Senoh, S.Nagahama, N.Iwasa, T.Yamada, T.Matsushita, H.Kiyoku, Y.Sugimoto, T.Kozaki, H.Umemoto, M.Sano, K.Chocho: Proc. of the 2nd Int. Conf. on Nitride Semicond., Tokushima, p.444 (1997)
- Nakamura98a S.Nakamura: „Group III Nitride Semiconductor Compounds“, edited by B.Gil, Clarendon Press, Oxford, 1998
- Nakamura99a S.Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Matsushita, T. Mukai: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G1.1 (1999)
- Neild91a S.T.Neild, M.Skowronski: Appl. Phys. Lett. **58** (8), p.859 (1991)
- Neugebauer94a J.Neugebauer, C.G.Van de Walle: Phys. Rev. B **50** (11), p.8067 (1994)
- Neugebauer96a J.Neugebauer, C.G.Van de Walle: Appl. Phys. Lett. **69** (4), p.503 (1996)
- Neugebauer99a J.Neugebauer, C.G.Van de Walle: J. Appl. Phys. **85** (5), p.3003 (1999)
- Nicollian82a E.H.Nicollian, J.R.Brews: „MOS Physics and Technology“, Wiley, New York 1982
- Noras80a J.M.Noras: J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, p.4779 (1980)
- Ogino80a T.Ogino, M.Aoki: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (12), p.2395 (1980)
- Oldham72a W.G.Oldham, S.S.Naik: Solid State Electronics **15**, p.1085 (1972)
- Pankove70a J.I.Pankove, J.E.Berkeyheiser, H.P.Maruska, J.Wittke: Solid State Commun. **8**, p.1051 (1970)
- Pankove71a J.I.Pankove, E.A.Miller, D.Richman, J.E.Berkeyheiser: J. of Lumin. **4**, p.63 (1971)
- Pankove71b J.I.Pankove, E.A.Miller, J.E.Berkeyheiser: RCA Review **32**, p.383 (1971)
- Pankove73a J.I.Pankove: RCA Review **34**, p.336 (1973)
- Pankove76a J.I.Pankove, J.A.Hutchby: J. Appl. Phys. **47**, p.5387 (1976)

- Pankove94a J.I.Pankove, S.S.Chang, H.C.Lee, R.Molnar, T.D.Moustakas, B.Van Zeghbrock: Proc. IEDM, San Francisco, p.389 (1994)
- Park99a Y.Park, B.J.Kim, J.W.Lee, O.H.Nam, C.Sone, H.Park, Eunsoon Oh, H.Shin, S.Chae, J.Cho, Ig-Hyeon Kim, J.S.Khim, S.Cho, T.I.Kim: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4**, 1(1999)
- Pässler96a R.Pässler, H.Petterson, H.G.Grimmeiss: Semicond. Sci. Technol. **11**, p.1388 (1996)
- Pässler97a R.Pässler, H.Petterson, H.G.Grimmeiss, K.Schmalz: Phys. Rev. B **55** (7), p.4312 (1997)
- Paul74a R.Paul: „Halbleiterphysik“, VEB Verlag Technik, Berlin, 1974
- Pearnton99a S.J.Pearnton, J.C.Zolper, R.J.Shul, F.Ren: J. Appl. Phys. **86** (1), p. 1 (1999)
- Pensl93a G.Pensl, W.J.Choyke: Physica B **185**, p.264 (1993)
- Pensl96a G.Pensl, T.Troffer: Solid State Phenom. **47/48**, p.115 (1996)
- Pimpinelli98a A.Pimpinelli, J.Villain: „Physics of Crystal Growth“, Cambridge University Press, 1998
- Polyakov97a A.Y.Polyakov, A.V.Govorkov, N.B.Smirnov, M.Shin, M.Skowronski, D.W.Greve: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **449**, p.591 (1997)
- Polyakov98a A.Y.Polyakov, N.B.Smirnov, A.V.Govorkov, M.Shin, M.Skowronski, D.W.Greve: J. Appl. Phys. **84** (2), p.870 (1998)
- Ponce96a F.A.Ponce, D.P.Bour, W.Götz, P.J.Wright: Appl. Phys. Lett. **68** (1), p.57 (1996)
- Ptak99a A.J.Ptak, M.R.Millecchia, T.H.Myers, K.S.Ziemer, C.D.Stinespring: Appl. Phys. Lett. **74** (25), p.3836 (1999)
- Qiu97a C.H.Qiu, J.I.Pankove: Appl. Phys. Lett. **70** (15), p.1983 (1997)
- Raynaud94a C.Raynaud, F.Ducroquet, G.Guillot, L.M.Porter, R.F.Davis: J. Appl. Phys. **76** (3), p.1956 (1994)
- Reddy96a C.V.Reddy, S.Fung, C.D.Beling: Phys. Rev. B **54**, p.11290 (1996)
- Reddy98a C.V.Reddy, K.Balakrishnan, H.Okumura, S.Yoshida: Appl. Phys. Lett. **73** (2), p.244 (1998)
- Reshchikov99a M.A.Reshchikov, G.C.Yi, B.W.Wessels: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G11.8 (1999)
- Reuter99a E.E.Reuter, R.Zhang, T.F.Kuech, S.G.Bishop: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G3.67 (1999)
- Rode95a D.L.Rode, D.K.Gaskill: Appl. Phys. Lett. **66** (15), p.1972 (1995)
- Rudloff98a D.Rudloff: Institut für Experimentelle Physik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1998, persönliche Mitteilung

- Rudloff99a D.Rudloff: Institut für Experimentelle Physik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1999, persönliche Mitteilung
- Samuelson78a L.Samuelson, B.Monemar: Phys. Rev. B **18** (2), p.830 (1978)
- Sanchez97a F.J.Sanchez, F.Calle, D.Basak, J.M.G.Tijero, M.A.Sanchez-Garcia, E.Monroy, E.Calleja, E.Munoz, B.Beaumont, P.Gibart, J.J.Serrano, J.M.Blanco: MIJ-NSR **2**, art. 28 (1997)
- Sato96a M.Sato: Appl. Phys. Lett. **68**, p.935 (1996)
- Schöttker98a B.Schöttker, J.Kühler, D.J.As, D.Schikora, K.Lischka: Materials Science Forum Vols. **264-268**, p.1173 (1998)
- Scholz97a F.Scholz, V.Härle, F.Steuber, A.Sohmer, H.Bolay, V.Syganov, A.Dörnen, J.-S.Im, A.Hangleitner, J.Y.Duboz, P.Galtier, E.Rosencher, O.Ambacher, D.Brunner, H.Lakner: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **449**, p.3 (1997)
- Seitz97a R.Seitz, C.Gaspar, T.Monteiro, E.Pereira, M.Leroux, B.Beaumont, P.Gibart: MIJ-NSR Vol. **2**, art. 36 (1997)
- Shan95a W.Shan, T.J.Schmidt, R.J.Hauenstein, J.J.Song, B.Goldenberg: Appl. Phys. Lett. **66** (25), p.3492 (1995)
- Shockley52a W.Shockley, W.Read: Phys. Rev. **87**, p.835 (1952)
- Singh99a D.V.Singh, K.Rim, T.O.Mitchell, J.L.Hoyt, J.F.Gibbons: J. Appl. Phys. **85** (2), p.985 (1999)
- Skromme99a B.J.Skromme, J.Jayapalan, R.P.Vaudo, V.M.Phanse: Appl. Phys. Lett. **74** (16), p. 2358 (1999)
- Smith96a M.Smith, G.D.Chen, J.Y.Lin, H.X.Jiang, A.Salvador, B.N.Sverdlov, A.Botchkarev, H.Morkoc, B.Goldenberg: Appl. Phys. Lett. **68** (14), p.1883 (1996)
- Song98a J.J.Song, W.Shan: „Group III Nitride Semiconductor Compounds“, edited by B.Gil, Clarendon Press, Oxford, 1998
- Stephenson99a G.B.Stephenson, J.A.Eastman, C.Thompson, O.Auciello, L.J.Thompson, A.Munkholm, P.Fini, S.P.DenBaars, J.S.Speck: Appl. Phys. Lett. **74** (22), p.3326 (1999)
- Suski95a T.Suski, P.Perlin, H.Teisseyre, M.Leszczynski, I.Grzegory, J.Jun, M.Bockowski, S.Porowski, T.D.Moustakas: Appl. Phys. Lett. **67** (15), p.2188 (1995)
- Sze81a S.M.Sze: „Physics of Semiconductor Devices“, John Wiley & Sons, New York, 1981
- Szweda98a R.Szweda: III-V's-Review **11** (2), p.20 (1998)
- Takebe82a T.Takebe, J.Saraie, H.Matsunami: J. Appl. Phys. **53** (1), p.457 (1982)

- Tang98a H.Tang, W.Kim, A.Botchkarev, G.Popovici, F.Hamdani, H.Morkoc: Solid-State Electronics **42** (5), p.839 (1998)
- Tang99a H.Tang, J.B.Webb: Appl. Phys. Lett. **74** (16), p. 2373 (1999)
- Tansley92a T.L.Tansley, R.J.Egan: Phys. Rev. B **45**, p.10942 (1992)
- Torvik98a J.T.Torvik, C.Qiu, M.Leksono, J.I.Pankove: Appl. Phys. Lett. **72** (8), p.945 (1998)
- Torvik98b J.T.Torvik, J.I.Pankove, E.Iliopoulos, H.M.Ng, T.D.Moustakas: Appl. Phys. Lett. **72** (2), p.244 (1998)
- Torvik98c J.T.Torvik, M.Leksono, J.I.Pankove, B.Van Zeghbroeck, H.M.Ng, T.D.Moustakas: Appl. Phys. Lett. **72** (11), p.1371 (1998)
- Uren96a M.J.Uren, J.H.Stathis, E.Cartier: J. Appl. Phys. **80**, p.3915 (1996)
- Vincent75a G.Vincent, D.Bois, P.Pinard: J. Appl. Phys. **46** (12), p.5173 (1975)
- Walker98a D.Walker, A.Saxler, P.Kung, X.Zhang, M.Hamilton, J.Diaz, M.Razeghi: Appl. Phys. Lett. **72** (25), p.3303 (1998)
- Walker99a D.Walker, E.Monroy, P.Kung, J.Wu, M.Hamilton, F.J.Sanchez, J.Diaz, M.Razeghi: Appl. Phys. Lett. **74** (5), p.762 (1999)
- Walle97a C.G. Van De Walle, J.Neugebauer: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.**449**, p.861 (1997)
- Wang98a C.D. Wang, L.S. Yu, S.S. Lau, E.T. Yu, W. Kim, A.E. Botchkarev, H. Morkoc: Appl. Phys. Lett. **72** (10), p.1211 (1998)
- Wenzel99a A.Wenzel: Institut für Physik, Universität Augsburg, 1999, persönliche Mitteilung
- YaBer98a B.Ya Ber, Yu.A.Kudriavtsev, A.V.Merkulov, S.V.Novikov, D.E.Lacklison, J.W.Orton, T.S.Cheng, C.T.Foxon: Semicond. Sci. Technol. **13**, p.71 (1998)
- Yi96a G.-C.Yi, B.W.Wessels: Appl. Phys. Lett. **68** (26), p.3769 (1996)
- Yu96a P.Y.Yu, M.Cardona: „Fundamentals of Semiconductors“, Springer Verlag, Berlin, 1996
- Zhang97a G.Y.Zhang, Y.Z.Tong, Z.J.Yang, S.X.Jin, J.Li, Z.Z.Gan: Appl. Phys. Lett. **71** (23), p.3376 (1997)
- Zhang97b R.Zhang, Z.Huang, J.C.Chen, Y.Zheng, T.F.Kuech: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **449**, p.633 (1997)
- Zhang98a R.Zhang, T.F.Kuech: Appl. Phys. Lett. **72** (13), p.1611 (1998)
- Zolina96a K.G.Zolina, V.E.Kudryashov, A.N.Turkin, A.E.Yunovich, S.Nakamura: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **1**, art. 11(1996)

- Zolper96a J.C.Zolper, R.G.Wilson, S.J.Pearton, R.A.Stall: Appl. Phys. Lett. **68** (14), p.1945 (1996)
- Zywietz99a T.K.Zywietz, J.Neugebauer, M.Scheffler: Appl. Phys. Lett. **74** (12), p.1695 (1999)

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

<i>Nummer</i>	<i>Seite</i>
1.1 Zeitlicher Verlauf der Anzahl der Publikationen zum Thema GaN	2
2.1 Schematische Darstellung der Struktur von Punktdefekten	8
2.2 Darstellung von Ladungsträgerübergängen unter Beteiligung tiefer Störstellen	10
2.3 Theoretischer Verlauf der spektralen Abhängigkeit des Photoionisationsquerschnittes und Einfluß einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung	13
2.4 Prinzipielle Struktur von AS- und TAS-Spektren	17
2.5 Nachweis der Äquivalenz der Spektroskopieverfahren TAS, TSC und DLTS am Beispiel der Arrheniusplots des EL3 in Te-dotiertem GaAs	17
2.6 Ersatzschaltbild zur Beschreibung von realen Schottky-Raumladungen in GaN/Saphir-Schichten	19
3.1 Schematische Struktur der untersuchten MBE-GaN-Schichten auf Saphir	24
3.2 Typischer Aufbau einer MOVPE-GaN-Probe mit Nukleationsschicht	25
3.3 Aufbau einer GaAs/GaN-Heterostruktur mit Pufferschicht	26
3.4 Typische Struktur der untersuchten SiC/LPCVD-GaN-Heterodioden	27
3.5 Vergleich von koplaraner und Sandwich-Kontaktanordnung	29
4.1 Aufbau des Meßsystems für thermische Admittanzspektroskopie- und Leitfähigkeitsuntersuchungen	31
4.2 Prinzipbild des Meßplatzes zur optischen Admittanzspektroskopie	32
4.3 Spektrale Verteilung der Photonenflußdichte der OAS-Apparatur	33
5.1 Frequenzverlauf der Kapazität einer ECR-MBE-Probe und einer MOVPE-Referenzprobe für verschiedene Vorspannungen bei Raumtemperatur	35
5.2 TAS-Spektren zweier MBE-GaN-Proben mit dominanten Trapemissionen T1 und T2	41
5.3 TAS-Spektren zweier ECR-MBE-Proben mit dominanten Ladungsträgeremissionen B1 und B2 und ausgeprägtem Fermilevel-Pinning	42
5.4 Typische AFM-Aufnahmen der Oberfläche verschiedener MBE- und MOVPE- gewachsener hexagonaler GaN-Schichten	44
5.5 Niederfrequenz-DLTS-Spektren verschiedener RF-MBE-GaN-Schichten	47
5.6 Vergleich der Arrheniusplots von tiefen Störstellen in GaN	48
5.7 Übersichts-OAS-Spektrum von MBE-GaN bei 80 K mit einer Einteilung der einzelnen Defekt-Band-Übergänge	50
5.8 Gegenüberstellung der Meßmethoden Photolumineszenz, Photoleitung und OAS am Beispiel einer ECR-MBE-Probe bei 80 K	52

5.9	Temperaturabhängigkeit der Lage des NBG-Peaks im optischen Admittanzspektrum für verschiedene Proben	53
5.10	Temperaturabhängigkeit des BB-Bereiches in den OAS-Spektren von RF-MBE-GaN	57
5.11	Temperaturverlauf der Peakpositionen der BB-Anteile von RF-MBE-GaN-Proben	58
5.12	Gegenüberstellung der beiden Rekombinationsmodelle zur Erklärung der gelben Photolumineszenzbande	60
5.13	Photolumineszenzspektren verschiedener ECR- und RF-MBE-Proben bei 80 K	62
5.14	Peakform und Temperaturabhängigkeit der Übergänge im gelben Spektralbereich	63
5.15	Vergleich der OAS-Spektren verschiedener GaN-Proben mit unterschiedlich gewichteten Anteilen des DL1-Übergangs	65
5.16	Temperaturabhängige Peaklage und thermisches Quenching des DL3-Übergangs	66
5.17	Spektral abhängiger Photoionisationsquerschnitt des 0.44 eV-Niveaus mit den entsprechenden frequenzabhängigen OAS-Spektren bei 80 K	68
5.18	Vergleich der OAS-Spektren von ECR- und RF-MBE-GaN bei 80 K	70
5.19	Gegenüberstellung der BB- und YB-Bereiche in den OAS-Spektren von ECR- und RF-MBE-GaN bei 80 K	71
5.20	OAS-Spektren von MBE-GaN-Schichten sowie MOVPE-Referenzproben im Spektralbereich um 0.8 eV	75
5.21	Abhängigkeit der Peaklage des DL2-Übergangs von der Modulationsfrequenz	75
5.22	Spektral abhängiger Photoionisationsquerschnitt des DL2-Übergangs bei 80 K	76
5.23	Thermisches Quenching des 0.82 eV-Übergangs	78
5.24	Modell zur Erklärung des thermischen Quenching-Effekts des DL2-Übergangs in ECR-MBE-GaN	79
5.25	OAS-Spektren einer RF-MBE-GaN-Schicht nach einer dosisabhängigen Implantation mit Stickstoff-Ionen	81
5.26	Ionendosisabhängigkeit der NBG-Peakposition	81
5.27	Verschiebung des NBG-Peaks in den OAS-Spektren durch eine Mg-Dotierung	86
5.28	Generation tiefer Defekte durch eine Mg-Dotierung, nachgewiesen mittels OAS und Halleffekt	87
5.29	Verschiebung des NBG-Peaks in den OAS-Spektren durch eine Kalzium-Dotierung	89
5.30	Generation von Defekten infolge einer Dotierung mit Kalzium	90
5.31	Hallbeweglichkeit des Ca-dotierten GaN als Funktion der Dotierzellentemperatur und Korrelation mit Leitfähigkeitsuntersuchungen	91
5.32	Charakterisierung der flachen Störstellen mittels OAS und TDC in Abhängigkeit von der Graphit-Filamentleistung	93

5.32a	Vergleich der Verschiebung des NBG-Peaks nach einer Kohlenstoff-Dotierung bzw. aufgrund einer Ionenimplantation	95
5.33	Defektgeneration in RF-MBE-GaN infolge einer Dotierung mit Kohlenstoff	96
5.34	Beeinflussung des gelben Defektbandes durch eine Kohlenstoff-Dotierung	98
5.35	Vergleich der OAS-Spektren von MBE-GaN und MOVPE-Referenzproben	101
5.36	Unterschiede im Peakhöhenverhältnis der Übergänge BB1 und DL1 für die in Abb. 5.35 gezeigten OAS-Spektren von MBE- und MOVPE-GaN-Proben	102
5.37	Ersatzschaltbild zur Beschreibung von GaN-basierten Heterostrukturen mit koplanarer und Sandwich-Kontaktanordnung	105
5.38	Vorspannungsabhängige Admittanzspektren einer LPCVD-GaN/SiC-Heterodiode mit ausgeprägten Grenzflächen- und Volumendefekten	106
5.39	TAS-Spektren von verschiedenen GaN/SiC-Heterostrukturen und den SiC-Substraten	107
5.40	Arrheniusplots der mittels AS und TAS nachgewiesenen Traps in GaN/SiC-Heterostrukturen sowie den SiC-Substraten	108
5.41	OAS-Spektren GaN-basierter Heterostrukturen mit unterschiedlichen Kontaktanordnungen bzw. von den jeweiligen Substraten	110
5.42	Frequenzabhängigkeit der OAS-Spektren einer GaN/AlGaIn/SiC-Heterostruktur zur Wichtung der einzelnen Admittanzanteile	111

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AFM	-	Atomic Force Microscopy
AS	-	Admittanzspektroskopie
BB	-	Blue Band
DL	-	Deep Level- Band- Transition
DLOS	-	Deep Level Optical Spectroscopy
DLTS	-	Deep Level Transient Spectroscopy
ECR	-	Electron Cyclotron Resonance
ELOG	-	Epitaxially Laterally Overgrown Layers
FET	-	Feldeffekt-Transistor
HBT	-	Heterojunction Bipolar Transistor
HVPE	-	Hydride Vapor Phase Epitaxy
LPCVD	-	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MBE	-	Molecular Beam Epitaxy
MOVPE	-	Metal Organic Vapor Phase Epitaxy
NF-DLTS	-	Niederfrequenz-DLTS
NBG	-	Near Band Gap Region
OAS	-	Optische Admittanzspektroskopie
ODLTS	-	Optical Deep Level Transient Spectroscopy
ODMR	-	Optically Detected Magnetic Resonance
PC	-	Photoleitung
PL	-	Photolumineszenz
RF	-	Radio Frequency
RHEED	-	Reflection High Energy Electron Diffraction
RMBE	-	Reactive Molecular Beam Epitaxy
SI	-	Semi Insulating
SIMS	-	Sekundärionenmassenspektroskopie
TAS	-	Thermische Admittanzspektroskopie
TDC	-	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsuntersuchungen
TLM	-	Transmission Line Method
TSC	-	Thermisch Stimulierte Ströme
TRIM	-	Transport of Ions in Matter
YB	-	Yellow Band

Lebenslauf

Name: Krtschil, André

Geburtsdatum: 20.04.1971

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig, 1 Kind

Ausbildung:

- 1977 - 1983 Polytechnische Oberschule „Rudolf Hildebrandt“, Stendal
- 1983 - 1987 Polytechnische Oberschule „Juri Gagarin“, Stendal
- 1987 - 1989 Spezialklasse mit erweiterter Ausbildung in Mathematik und Physik, TU Magdeburg (Abitur)
- 1989 - 1990 Grundwehr- und Zivildienst
- 9/90 - 3/96 Physik-Studium an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (Diplom)
- 5/96 - 5/99 Doktorand an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Experimentelle Physik
Promotionsstipendium des Landes Sachsen-Anhalt
DFG-Projektstelle
- seit 1996 Studium der Betriebswirtschaftslehre
- 10/98 Vordiplom Betriebswirtschaftslehre
- 7/99 - 9/99 Wissenschaftlicher Mitarbeiter / Entwicklung in der Firma CODIXX AG, Barleben
- seit 9/99 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Experimentelle Physik, Abteilung Halbleiterepitaxie, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Magdeburg, 17.02.2000

André Krtschil