## Untersuchung der elektrischen Eigenschaften breitlückiger Halbleiterschichtstrukturen für optoelektronische Anwendungen

von Michael Fehrer

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften - Dr. rer. nat. am Fachbereich 1 der Universität Bremen

Bremen, den 9. Juni 1999

# Inhaltsverzeichnis

1	Einl	eitung	1
2	Die	Materialsysteme	5
	2.1	Zinkselenid und Verbindungen	5
	2.2	Galliumnitrid und Verbindungen	8
3	Exp	erimentelle Methoden	13
	3.1	Magnetotransport	13
		3.1.1 Grundlagen zu Hall- bzw. van der Pauw-Messungen	17
		3.1.2 Streumechanismen	21
		3.1.3 Mehrschichtsysteme	27
	3.2	Strom-Spannungs-Messungen	29
		3.2.1 Zwei-Punkt-Messungen	30
		3.2.2 Vier-Punkt-Messungen	30
		3.2.3 "Transmission-Line"-Methode	31
	3.3	Kapazitäts-Spannungs-Messungen	32
Ι	Gr	uppe-III-Nitride	35
4	Einf	führung	37
5	Elek	ktrische Transporteigenschaften von GaN	41
	5.1	GaN hergestellt mit der ECR-Plasmaquelle	41
		5.1.1 Transportmodell für polykristalline Halbleiter	41
		5.1.2 Variation der Dotierung	46
	5.2	GaN hergestellt mit der RF-Plasmaquelle	51
		5.2.1 Zweischichtmodell	51
		5.2.2 Einfluss der Schichtdicke	53
6	Mag	gnesium-Dotierung	61

7	Metallkontakte auf GaN	67
	7.1 Ohmsche Kontakte auf n-GaN	67
	7.2 Ohmsche Kontakte auf p-GaN	70
8	Zusammenfassung Gruppe-III-Nitride	73
II	II-VI-Laserdioden	75
9	Laserdioden auf der Basis von ZnSe	77
10	Technologische Schritte zur Laser-Herstellung	83
	10.1 Ausgangspunkt	83
	10.2 Photolithographie	86
	10.3 Hochvakuum-Verdampfungstechniken	90
	10.4 Vereinzeln von Laserdioden	91
	10.5 Laserprozessierung	93
	10.5.1 Laser auf GaAs-Substraten	93
	10.5.2 Laser auf ZnSe-Substraten	97
11	Der n-Kontakt	101
	11.1 Metallkontakte auf n-GaAs	101
	11.1.1 Einfache Metallkontakte	103
	11.1.2 Kontakte mit Indium	104
	11.1.3 Kontakte mit Gold-Germanium	106
	11.1.4 Sonstige Kontakte	108
	11.2 Planare Strukturierung – Metallkontakte auf n-ZnSe	108
	11.2.1 Kontakte mit Aluminium	109
	11.2.2 Kontakte mit Indium	110
	11.2.3 Reaktive Kontakte	111
	11.3 Zusammenfassung	112
12	Der p-Kontakt	115
	12.1 Metall-Kontakte	115
	12.2 MBE-Kontakte	118
13	Zusammenfassung ausgewählter Ergebnisse zu II-VI-Laserdioden	125
	13.1 Optimierung des Wachstumsstarts auf ZnSe-Substraten	126
	13.2 Laserdioden auf ZnSe-Substraten	128
	13.3 Laserdioden auf GaAs-Substraten	130
	13.4 Degradation von Laserdioden	132
14	Zusammenfassung	135

Materialparameter	139	
Literaturverzeichnis		
A Die Hochvakuum-Bedampfungsanlage	151	
B Eigene Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge	157	
Danksagung	161	
Lebenslauf	163	
Index	165	

# Kapitel 1

## Einleitung

Neue Medien, Internet, Datenautobahn – Schlagworte, die das ausgehende 20. Jahrhundert geprägt haben. Nach Einführung des Computers für den privaten Gebrauch Mitte der 80er Jahre konnte sich in nur wenigen Jahren eine neue Technologie in der Gesellschaft vollständig ausbreiten. Das Internet tritt an vielen Stellen des täglichen Lebens zutage. Was ursprünglich nur als schnellere Möglichkeit des Datenaustauschs zwischen wissenschaftlichen Forschungsgruppen konzipiert war, steht heute bereits einer Vielzahl von privaten Haushalten zur Verfügung, und die Zahl der neu hinzukommenden Nutzer wächst rapide.

Da nahezu jegliche Information, die in digitaler Form dargestellt werden kann, dem Verbraucher angeboten wird, werden damit auch immer größere Anforderungen an die Datenübertragung, -speicherung und -darstellung gestellt. Optoelektronische Bauelemente spielen dabei in allen drei Bereichen eine tragende Rolle. Die Übertragung von Information auf optischem Wege mit Hilfe von Glasfasern beruht auf dem Vorschlag M. Börners aus dem Jahre 1966 und ist in der heutigen Zeit mit digitaler Nachrichtenübertragung und Kabelfernsehen allgegenwärtig. Als starke Quellen für die Einkopplung von Information in Glasfasern werden Halbleiterlaserdioden benutzt, die kohärente, gerichtete und sehr monochromatische elektromagnetische Strahlung abgeben können. Um möglichst verlustfrei im Glas übertragen zu können, werden die "optischen Fenster" der Lichtleiter benutzt: Mit Halbleiterlaserdioden auf der Basis von InAs-, InP bzw. GaAs werden dabei die Wellenlängen höchster Transmission von 1.3  $\mu$ m bzw. 1.55  $\mu$ m verwendet, die gewünschte Information über weite Strecken zu übertragen.

Die Speicherung von elektronischer Information war lange Zeit nur auf magnetische Art dauerhaft zu realisieren (Magnetbänder, Festplatten in Computern, ...), jedoch ist die Zuverlässigkeit und Langzeitstabilität dieser Speicherart nicht ausreichend. Ebenso ist die Dichte der zu speichernden Information durch die minimale Größe der schreibenden bzw. auslesenden Magnetköpfe begrenzt. Die Alternative hinsichtlich der Miniaturisierung und Stabilität stellen optische Speicherverfahren dar, wie sie bereits auf Compact Discs und CD-ROMs verwendet werden. Hier wird die Information mit Laserdioden auf Kunststoffmedien geschrieben und wieder ausgelesen. Die Informationsdichte ist dabei durch die Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle begrenzt, diese ist aber im Vergleich zu magnetischen Verfahren ein Vielfaches höher. Die derzeit kommerziell erhältlichen Systeme verwenden Halbleiterlaserdioden auf der Basis von GaAs mit einer Emission im roten und nahen infraroten Spektralbereich. Zur Vergrößerung der Speicherdichte werden Laserdioden mit kleinerer Wellenlänge und damit mit größerer Bandlücke der Halbleiter angestrebt.

Die Informationsdarstellung beruht auf der Umwandlung von elektrischen in optische Signale. Dies geschieht ebenfalls mit Laser- vielmehr aber mit Leuchtdioden auf Halbleiterbasis. Um hierbei den gesamten für das menschliche Auge erfassbaren Spektralbereich abzudecken, reicht der bis Ende der 80er Jahre ausschließlich erfassbare Bereich der AlGaAs-basierten Lichtemitter nicht aus. Auch hier ist das Ziel, Halbleiter mit größerer Bandlücke für den grünen und blauen Spektralbereich zu verwenden.

Die für den riesigen Anwendungsbereich der Lichtemitter im blauen und grünen, sowie dem nahen ultravioletten Wellenlängenbereich in Frage kommenden Halbleiter sind die seit Ende der 80er Jahre intensiv erforschten Systeme Zinkselenid (ZnSe) und Galliumnitrid (GaN). Während dem Zinkselenid und seinen ternären und quaternären Legierungen dabei anfangs die größeren Chancen eingeräumt wurden, den Sprung zur Kommerzialisierung für Informationsspeicher zu schaffen, hat das japanische Industrieunternehmen Nichia Ende 1995 die erste, im Ultravioletten emittierende Laserdiode vorgestellt, und damit den mit Optoelektronik zugänglichen Wellenlängenbereich erneut ausgedehnt. Laserdioden beider Materialsysteme waren hinsichtlich ihrer Lebensdauer zu Beginn dieser Arbeit noch fernab von der Marktreife, sodass das Interesse von Forschungslaboren weltweit für diese beiden Materialsysteme ungebrochen war.

Im neu eingerichteten Bereich Halbleiterepitaxie des Instituts für Festkörperphysik wurden zu Beginn des Jahres 1996 die Forschungsaktivitäten für beide Materialsysteme aufgenommen. Während bereits durch einige Mitarbeiter zahlreiche Erfahrungen auf dem Gebiet der Epitaxie von ZnSe-basierten Halbleiterlaserdioden bestanden, wurde mit der Molekularstrahlepitaxie von Lichtemittern auf GaN-Basis nahezu wissenschaftliches Neuland betreten. Demzufolge war die Aufgabenstellung an die "elektrische Charakterisierung" stark unterschiedlich. Auf dem Gebiet der II-VI-Halbleiter konnte erwartet werden, innerhalb kurzer Zeit funktionierende Laserdioden in der neuen Molekularstrahlepitaxie-Anlage herstellen zu können. Deshalb musste sehr schnell die Möglichkeit geschaffen werden, diese Laserdioden im elektrischen Betrieb vermessen und daraus Rückschlüsse auf das Herstellungsverfahren und dessen Optimierung ziehen zu können. Als vorrangiges Ziel wurde dabei der Aufbau und die Etablierung der technologischen Schritte erachtet. Sowohl die lithographischen als auch die nasschemischen Strukturierungsschritte von II-VI-Halbleiterbauelementen mussten ebenso eingeführt werden, wie die Beschichtungstechniken mittels verschiedener Hochvakuum-Bedampfungsanlagen. Im Anschluss daran konnten die ebenfalls neu aufgebauten Messplätze zur Charakterisierung des Strom-Spannungs-, Kapazitäts-Spannungs- und Intensitäts-Strom-Verhaltens der einzelnen Laser- und Leuchtdioden herangezogen werden. Parallel zur Optimierung der Epitaxieprozesse im Rahmen anderer Dissertationen und Diplomarbeiten sollte die Entwicklung geeigneter Metallkontakte für Lichtemitter ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit sein. Da die Bauelemente sowohl auf GaAs- als auch auf ZnSe-Substraten hergestellt werden sollten, mussten zwei verschiedene technologische Prozessabläufe entwickelt werden, die einerseits den elektrischen Betrieb der Strukturen gewährleisten, andererseits aber den Vergleich der unterschiedlichen Substrate auf die Eigenschaften des fertigen Bauelements zulassen. Damit sollte eine Trennung in technologieorientierte und epitaxierelevante Probleme erleichtert und somit eine separate Optimierung des gesamten Bauelements ermöglicht werden.

Auf dem Gebiet des GaN dagegen war die Aufgabenstellung eine Andere. Im Hinblick auf optoelektronische Bauelemente auf der Basis dieses Halbleiters mit großer Energielücke musste zunächst der Herstellungsprozess auf geeignete strukturelle und optische, aber in entscheidendem Maße auch auf elektrische Eigenschaften hin optimiert werden. Insbesondere die effektive *p*-Dotierung dieses Materials, im Herstellungsverfahren der metallorganischen Gasphasenepitaxie ein großes Problem, sollte mittels MBE deutlich verbessert werden können. Die von U. Birkle parallel anzufertigende Dissertation über zu Magnesium alternative Dotierstoffe für GaN sollte dabei bezüglich der elektrischen Charakterisierung in enger Zusammenarbeit stehen. Ein neu einzurichtender Hall-Messplatz mit variablem Temperaturbereich und automatischer Ablaufsteuerung sollte dabei das Hauptwerkzeug der Untersuchungen darstellen. Die für Hall-Messungen, aber auch für später herzustellende Lichtemitter notwendigen ohmschen Kontakte sollten ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit sein.

### Damit ergibt sich der folgende Aufbau dieser Arbeit:

Im nachfolgenden zweiten Kapitel werden die grundlegenden Materialeigenschaften der beiden Materialsysteme kurz dargestellt und hinsichtlich der für die in dieser Arbeit relevanten elektrischen Eigenschaften beleuchtet. Daran im Anschluss werden die in dieser Arbeit verwendeten elektrischen Messmethoden dargestellt und die zur Auswertung benötigten theoretischen Grundlagen diskutiert. Danach wird die Arbeit in zwei große Blöcke hinsichtlich der beiden Materialsysteme in einen "Gruppe-III-Nitride"- und einen "II-VI-Laserdioden"-Teil gegliedert. Da GaN mit Hilfe zweier unterschiedlicher Plasmaquellen hergestellt wurde und sich daraus stark unterschiedliche elektrische Eigenschaften ergaben, wurde im Kapitel 4 zunächst eine kurze Einführung und ein Vergleich der wichtigsten elektrischen Größen gegeben. Die daraus entwickelten Modellvorstellungen, dem elektrischen Transport über Potentialbarrieren an polykristallinen Korngrenzen einerseits und dem Ladungstransport in vertikal inhomogenen Halbleiterschichten andererseits werden ausführlich theoretisch und experimentell in Kapitel 5 dargelegt. Die Ergebnisse zur Dotierung von GaN mit Magnesium folgen in einem weiteren Kapitel. Die für die Hall-Effektmessungen und eventuell später hergestellten Bauelemente notwendigen Untersuchungen zu Metallkontakten auf GaN finden sich in Kapitel 7. Mit einer kurzen Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften von GaN-Einfachschichten und der Metallkontakte hierzu wird der Teil zu den Gruppe-III-Nitriden abgeschlossen.

Der daran im Anschluss befindliche Teil zu II-VI-Halbleitern ist wesentlich mehr Bauelementeorientiert. Im Kapitel 9 wird zunächst der Stand der Forschung zum Gebiet der II-VI-Halbleiterbasierten Laserdioden dargestellt und die, im Vorgriff auf die nachfolgenden Teile, Ergebnisse des Instituts zeitlich mit eingeordnet. Sehr ausführlich und quasi als "Anleitung" wurde auf die Beschreibung der technologischen Prozessschritte zur Realisierung von ZnSe-Laserdioden, sowohl auf GaAs- als auch auf ZnSe-Substraten, eingegangen. Da für die Langzeitstabilität der Laserdioden von mitentscheidender Bedeutung folgen daran im Anschluss in zwei Kapiteln die Untersuchungen zu Metall- und epitaktisch hergestellten Kontakten auf ZnSe. Abgeschlossen wird der zweite Teil durch eine Zusammenfassung und eine Darstellung ausgewählter Ergebnisse, die zum Einen im Rahmen der Untersuchungen für die erfolgreiche Realisierung von Laserdioden auf der Basis von ZnSe gewonnen wurden, zum Anderen den derzeitigen Stand der Forschung am Institut für Festkörperphysik darstellen. Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

Anmerkung: Die vorliegende Arbeit wurde nach den seit 1. August 1998 geltenden amtlichen Regeln der deutschen Rechtschreibung angefertigt.

# Kapitel 2

## **Die Materialsysteme**

## 2.1 Zinkselenid und Verbindungen

Zinkselenid (ZnSe) ist nach dem Periodensystem der chemischen Elemente den II-VI-Verbindungshalbleitern zuzuordnen. In seiner stabilen Phase besitzt der Halbleiterkristall Zinkblende-Struktur mit einer zweiatomigen Basis von Zink- und Selen-Atomen in der Einheitszelle (siehe Abb. 2.1 (a)).



(a) Einheitszelle des ZnSe (nach [1])

(b) Bandstruktur des ZnSe [2]

**Abbildung 2.1:** Zinkblende-Kristallstruktur mit der zweiatomigen Basis des ZnSe (a) und Bandstruktur (b).

Die hexagonale oder Wurtzit-Struktur des ZnSe ist ebenfalls bekannt und kann bei hohen Tempe-

raturen aus der kubischen Phase entstehen [3]. Die Stapelfolge des ungestörten kubischen Kristalls ist ... ABC ABC ..., die Gitterkonstante beträgt entlang der (100)-Kristallrichtung 5.668 Å [4] und ist identisch mit den beiden anderen ausgezeichneten Kristallrichtungen. Entlang der  $\langle 110 \rangle$ - und darauf senkrechten Richtungen ist ZnSe bevorzugt spaltbar und bildet atomar glatte Oberflächen. Diese Eigenschaft wird bei der Realisierung von Resonatorflächen für Laserdioden bevorzugt ausgenutzt. Die Bandlücke dieses Materials ist direkt (siehe Abb. 2.1 (b)) und besitzt eine Energie bei Raumtemperatur von 2.69 eV [5]. Typischerweise wird ZnSe mittels Molekularstrahlepitaxie (engl.: Molecular-Beam-Epitaxy, kurz: MBE) auf Galliumarsenid-Substraten einkristallin abgeschieden, da diese mit 5.65 Å [6] nahezu die gleiche Gitterkonstante bei identischer Kristallstruktur besitzen. Aus der nicht vollständigen Übereinstimmung in den Gitterkonstanten resultieren zahlreiche, teilweise nicht erwünschte Effekte wie Verspannung von Schichten gegenüber dem Substrat oder Relaxation mit entsprechenden Defekten in der kristallinen Perfektion. Diese Tatsache erfordert beim Wachstum von Bauelementen auf der Basis von ZnSe auf GaAs-Subtraten spezielle Techniken, die die negativen Folgen dieser sogenannten Heteroepitaxie (also dem einkristallinen Abscheiden von einem Material auf einem anderen Substratmaterial) reduziert oder vermeidet. Dies wurde beispielsweise in der Dissertation von M. Behringer (Bremen) ausführlich untersucht und dargelegt [6]. Alternativ kann jedoch als Substratmaterial auch der gleiche Halbleiter verwendet werden (man spricht dann von Homoepitaxie). H. Wenisch (Bremen) zeigte in seiner Dissertation die fundamentalen Vorteile dieser Technik auf, als Beispiele seien hier die perfekte Gitteranpassung und damit Relaxationsfreiheit von ZnSe-Schichten auf ZnSe-Substraten genannt [3]. Nachteilig jedoch ist die mangelnde Verfügbarkeit und kristalline Qualität von Substraten sowie die Substratgröße anzuführen. Die von zahlreichen Forschungsgruppen etablierte Substratvorbereitung von GaAs fehlt für ZnSe-Substrate nahezu vollständig und bedarf besonderer Aufmerksamkeit.

Die Dotierbarkeit des Halbleiters ZnSe, ursprünglich sehr problematisch, stellt mittlerweile keine Schwierigkeit mehr dar. Sowohl *n*-leitfähiges ZnSe als auch *p*-Dotierung konnte mittels der MBE-Technik in ausreichendem Maße realisiert werden. Mittels Halogen-Dotierung (insbesondere Chlor und Iod) konnten Dotierniveaus bis  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> erreicht werden [4], die Donatoraktivierungsenergie wird mit 22–30 meV angegeben [7, 4, 8]. Die *p*-Dotierung, anfangs mit Lithium wenig erfolgreich, wird heutzutage nahezu ausschließlich mittels elektrisch aktiven Stickstoff-Atomen aus Plasmaquellen durchgeführt [9, 10]. Als maximales Dotierniveau scheint bei  $2 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> eine obere Grenze zu existieren [11,12,13]. Die relativ hohe Aktivierungsenergie von 112 meV des Stickstoff-Akzeptors [9] resultiert in einer nur sehr schwachen Aktivierung des Stickstoffs in ZnSe bei Raumtemperatur. Typische Beweglichkeiten von *n*-ZnSe liegen im Bereich von 300–400 cm<sup>2</sup>/Vs für Homo- und Heteroepitaxie. Die Bestimmung der Beweglichkeit für *p*-ZnSe gestaltet sich aufgrund mangelnder ohmscher Kontakte zu diesem Halbleiter sehr schwierig, nur sehr wenige Hall-Effektmessungen wurden durchgeführt und Werte im Bereich von 20–90 cm<sup>2</sup>/Vs bei Raumtemperatur werden berichtet [14, 15].

Zur notwendigen Variation der Bandlücke und/oder der Gitterkonstanten für optoelektronische Bauelemente können dem binären ZnSe beim Herstellungsprozess chemische Elemente der II. und der VI. Gruppe des Periodensystems beigemischt werden. Geschieht dies im Prozentbereich, so ändern sich im Allgemeinen die strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften nur geringfügig. Durch diese Zugabe von weiteren chemischen Elementen kann somit entlang einer



**Abbildung 2.2:** Bandlücke als Funktion der Gitterkonstante für die Materialsysteme ZnSe und GaN bzw. der binären Verbindungen, die für optoelektronische Bauelemente basierend auf diesen Verwendung finden. Die Pfeile markieren die Gitterkonstanten der verwendeten Substratmaterialien.

Verbindungslinie zwischen den binären Materialien eine ternäre Verbindung mit entsprechender Gitterkonstante und Bandlücke realisiert werden (vgl. Abb. 2.2). Die Gitterkonstante (und damit die Bandlücke) folgt dabei meist linear der Konzentration der dritten Komponente (Vegard'sche Regel), in Ausnahmefällen kann jedoch ein komplexerer Zusammenhang zwischen Konzentration und Gitterkonstante oder Bandlücke bestehen (z. B. Magnesium in Verbindung mit ZnSe [16]).

Das chemische Element Kadmium wird bevorzugt zur Variation der Bandlücke verwendet, dabei lässt sich ein Wellenlängenbereich von 460 nm (binäres ZnSe) bis mehr als 550 nm realisieren und die Farbpalette blau bis grün wird damit abgedeckt. Die große Differenz in den Gitterkonstanten zwischen ZnSe und CdSe begrenzt dabei jedoch perfektes Schichtwachstum auf nur wenige Nanometer, ist aber ausreichend für Quantentröge, die zur stimulierten Emission in Laserdioden Verwendung finden. Die elektrischen Eigenschaften von Kadmium-haltigen Verbindungen spielen aufgrund der geringen Schichtdicke in Laserdioden zunächst keine Rolle. Einzig der Versatz zwischen den Leitungs- bzw. Valenzbändern von ZnCdSe bzw. ZnCdSSe und dem umgebenden Barrierenmaterial beeinflusst die Einfangwahrscheinlichkeit von Ladungsträgern in der sogenannten aktiven Zone von Laserdioden.

Die Zugabe von etwa 6% Schwefel zum binären ZnSe reduziert die Gitterkonstante des Halbleitermaterials auf die des GaAs-Substrats. Diese Tatsache wird beim Wachstum der Halbleiterschichten ausgenutzt, um relaxationsversetzungsfreie und trotzdem dicke Schichten zu erzeugen. Ohne Schwefel sind typischerweise nur Schichtdicken von etwa 220 nm ZnSe auf GaAs pseudomorph, also voll verspannt, zu erreichen. Bei weiterer Zunahme der Schichtdicke beginnt der ZnSe-Kristall durch den Einbau von Defekten die aufgebaute Verspannungsenergie abzubauen [17]. Dies wirkt sich stark nachteilig auf die Ladungsträgerbeweglichkeit im ZnSe aus, wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird.

Zur Vergrößerung der Bandlücke, wie sie in Halbleiterlaserdioden für die optische Führung der Welle im Wellenleiter durch die Mantelschichten benötigt wird, kann ZnSe mit dem chemischen Element Magnesium der II. Hauptgruppe gemischt werden. Um gleichzeitig die Gitterkonstante auf dem Wert des Substrats zu halten, wird üblicherweise dem Halbleiter Schwefel begegeben und somit eine optimale Gitteranpassung des quaternären Systems erzielt [16]. Dabei ist jedoch ein Kompromiss aus Bandlückenvergrößerung und Reduzierung der Dotierung einzugehen. In den Untersuchungen von B. Jobst wurde eine starke Abnahme der Dotierbarkeit mit Stickstoff mit zunehmender Bandlücke festgestellt. Als optimal hat sich eine Bandlücke des MgZnSSe von 2.9 eV bei Raumtemperatur etabliert, was einer Magnesium-Konzentration von 15% bei einem Schwefelgehalt von nahezu 18% entspricht [3]. Die mit diesem Verbindungshalbleiter zu erzielende freie Löcherkonzentration in der Mantelschicht liegt im Bereich  $5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>.

Das tiefliegende Valenzband des ZnSe und seiner Legierungen mit Schwefel und Magnesium verhindert lineare und vor allem niederohmige Metallkontakte zu diesen Halbleitern, da entsprechende Metalle mit Austrittsarbeiten von mehr als 6 eV nicht existieren. Die scheinbar vorhandene Dotiergrenze von  $2 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> Löchern macht außerdem die Realisierung von sogenannten Tunnelkontakten unmöglich, sodass Alternativen für die elektrische Kontaktierung dieser Materialien verwendet werden müssen. Die binäre Verbindung Zinktellurid (ZnTe) kann in ausreichendem Maße mit Stickstoff p-dotiert werden [18], gleichzeitig liegt das Valenzband dieses Halbleiters energetisch relativ zum Vakuumniveau so günstig, dass Metallkontakte in hinreichender Qualität realisiert werden können [19]. Nachteilig zu erwähnen ist jedoch die deutlich zu große Gitterkonstante im Vergleich zu GaAs, was beim Herstellungsprozess zu drastischen Problemen führt. Als Lösung haben sich verschiedene Wachstumsschemata etabliert, die verbesserte Metallkontakte für optoelektronische Bauelemente darstellen. In aller Regel wird eine graduelle Anpassung der Valenzbänder von Zn(S)Se und ZnTe durchgeführt, ohne dabei die strukturelle Perfektion des Bauelements drastisch zu beeinflussen. Ein Überblick über diese Art der Kontaktierung von II-VI-basierenden Lichtemittern findet sich in einer am Institut für Festkörperphysik durchgeführten Diplomarbeit von M. Klude [13]. Besonders von Nachteil hat sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit die unzureichende Strukturierbarkeit mit Nasschemikalien herausgestellt. Die Atzraten für Tellur-haltige Halbleiterverbindungen sind in horizontaler Richtung etwa 50 mal größer als in Wachstumsrichtung, dies bereits bei Tellur-Gehalten im Prozentbereich. Diese Tatsache führte dazu, dass auf eine Strompfadbegrenzung in Laserdioden durch nasschemisches Abätzen der hochleitfähigen Halbleiter-Kontaktschichten seitlich des Injektionsstreifens verzichtet wurde (siehe Kapitel 12).

## 2.2 Galliumnitrid und Verbindungen

Der III-V-Verbindungshalbleiter Galliumnitrid (GaN) bildet, anders als Zinkselenid, bevorzugt die hexagonale oder Wurtzit-Kristallstruktur aus (Abb. 2.3 (a)). Auf Substraten mit kubischer Kristallstruktur und geeigneter Gitterkonstante kann auch kubisches GaN abgeschieden werden, jedoch handelt es sich hier um eine metastabile Phase des GaN [20]. Die Gitterkonstante der he-



**Abbildung 2.3:** Wurtzit-Kristallstruktur mit der zweiatomigen Basis des GaN (a) und Bandstruktur (b) [20].

xagonalen Grundfläche der Einheitszelle (a-Gitterkonstante) beträgt 3.189 Å, in der sogenannten c-Richtung 5.185 Å. Die Tatsache des hexagonalen Grundgitters und die entsprechende Gitterkonstante machen die Substratwahl für das epitaktische Wachstum außerordentlich schwierig, da in kommerziellem Maße GaN in ausreichender Größe und kristalliner Qualität nicht verfügbar ist und damit Homoepitaxie sehr wenigen Gruppen vorbehalten bleibt. Als Standardsubstrat hat sich Saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) etabliert. Saphir besitzt eine trigonale Gitterstruktur [21], die jedoch ein hexagonales Oberflächengitter mit einer Gitterkonstante von 4.758 Å besitzt [22]. Die Verdrehung der GaN-Einheitszelle von 30° um die c-Achse gegenüber der Einheitszelle des Saphirs führt zu einer besseren Gitteranpassung zwischen GaN und Substrat. Dennoch verbleibt eine Differenz von 16% in den beiden a-Gitterkonstanten, die zu einer Relaxation nach nur wenigen Nanometern GaN-Wachstum auf Saphir führt (siehe Abb. 2.2). Die strukturelle Qualität ist demzufolge im Vergleich beispielsweise zu ZnSe auf GaAs gering. Unterschiedliche Herstellungsmethoden wie die metallorganische Gasphasenepitaxie (engl.: Metal-Organic Vapour-Phase-Epitaxy, kurz: MOVPE) als derzeit favorisierte Technik, Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder Metallhydrid-Gasphasenepitaxie (engl.: Hydride Vapour-Phase-Epitaxy, kurz: HVPE) konnten bestenfalls Defektdichten von  $2 \times 10^8$  cm<sup>-2</sup> erzielen [23,24,25] und liegen damit 5 Größenordnungen über den besten Werten, publiziert für komplizierte Vielschichtsysteme auf der Basis von ZnSe [26, 27]. Trotz dieser geringen kristallinen Perfektion ist GaN für Lichtemitter aufgrund seiner sehr hohen Lumineszenzausbeute hervorragend geeignet [28].

Die Bandlücke liegt mit 3.4 eV [29] im ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektralbereichs und ist ebenfalls direkt (Abb. 2.3 (b)). Die starke Abweichung von parabolischen Bändern führt zu einer Begrenzung der theoretischen Modelle, insbesondere der "Effektiven-Masse-Näherung", auf Bereiche sehr nahe am  $\Gamma$ -Punkt.

GaN-Einfachschichten ohne absichtliche Dotierung zeichnen sich durch eine ausgeprägte *n*-Leitfähigkeit aus. Hall-Messungen ergeben typischerweise, je nach Herstellungsmethode und Schichtdicke, Elektronenkonzentrationen im Bereich von  $1 \times 10^{16}$ – $2 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> bei Beweglichkeiten von 50–900 cm<sup>2</sup>/Vs [30,31,32]. Zusätzliche Dotierung mit Silizium oder Germanium wurde im Falle der MOVPE-Technik untersucht [28], Silizium mit einer Aktivierungsenergie von 17 meV hat sich als Donator [33,28] in allen Herstellungsverfahren etabliert. Über den Ursprung des "natürlichen" Donators wird kontrovers diskutiert. Während einerseits vermutet wird, dass Stickstoff-Fehlstellen als dreifach negativ geladene Störstellen einen flachen Donator ausbilden [34, 35, 36], wird alternativ auch Sauerstoff auf einem Stickstoff-Platz oder Sauerstoff im Komplex mit Gallium-Fehlstellen als Donator vorgeschlagen [37, 38, 39]. Insbesondere die aus Sekundärionen-Massenspektroskopie-Untersuchungen gewonnenen Werte für Sauerstoff-Einbau in GaN scheint letztere Möglichkeit zu favorisieren, ist jedoch bis dato ungeklärt.

Die *p*-Dotierung von GaN ist wie bei ZnSe wesentlich schwieriger zu realisieren. Magnesium mit nachfolgender Aktivierung durch LEEBI-Behandlung (engl.: Low-Energy Electron-Beam-Irradiation), also die Bestrahlung mit niederenergetischen Elektronen, führte erstmals 1989 zu *p*-leitendem GaN [40]. Die Rolle der Bestrahlung des GaN zur Aktivierung war zunächst unklar, 1992 gelang jedoch Nakamura die Aktivierung des Akzeptors durch thermische Behandlung der Magnesium-dotierten Schichten [41]. Es konnte gezeigt werden, dass die Passivierung durch Wasserstoff, in MOVPE- und HVPE-Schichten immer vorhanden, eine entscheidende Rolle spielt. Erst das Entfernen des Wasserstoffs führt zu einer effektiven *p*-Leitfähigkeit [28]. In MBE-GaN kann jedoch ohne diese Aktivierung eine Löcherkonzentration von bis zu  $1 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> erzielt werden. Die Beweglichkeiten für Magnesium-dotiertes GaN bewegen sich im Bereich von 2–10 cm<sup>2</sup>/Vs [42, 43], die Aktivierungsenergie liegt im Bereich von 150-215 meV [31,42,44].

Um stimulierte Emission im sichtbaren Spektralbereich zu realisieren, wird dem binären GaN das Gruppe-III-Element Indium beigemischt. Das binäre InN besitzt eine Bandlücke von 1.89 eV [45], sodass sich theoretisch durch kontinuierliche Variation des Indium-Gehalts im ternären InGaN nahezu der gesamte sichtbare Spektralbereich abdecken lässt. Die Tatsache der begrenzten Mischbarkeit von InN und GaN und damit verknüpft die Ausbildung einer sogenannten Mischungslücke für Indium-Gehalte zwischen 20 und 80% gestaltet dies jedoch sehr schwierig [46]. Dennoch wurden Leuchtdioden vom ultravioletten über den blauen und grünen bis zum gelben Spektralbereich bereits realisiert. Analog zum CdZnSe bei den II-VI-Halbleitern wird InGaN meist als Quantentrogmaterial in optoelektronischen Bauelementen verwendet, sodass elektrische Eigenschaften aufgrund der geringen Dicke keine Rolle spielen. Der Vollständigkeit wegen sei jedoch an dieser Stelle erwähnt, dass InN je nach Kompensationsgrad und Elektronenkonzentration Hall-Beweglichkeiten von 800–4400 cm<sup>2</sup>/Vs aufweist [47,48].

Als Material mit größerer Bandlücke und kleinerem Brechungsindex bietet sich die Mischung von GaN mit AlN für die Mantelschichten in Laserdioden an. Im Gegensatz zu InN besteht für die ternäre Legierung AlGaN keine Mischungslücke, sodass der gesamte Bandlückenbereich von 3.4–6.3 eV durch kontinuierliche Variation des Aluminium-Gehalts eingestellt werden kann. Aufgrund der kleineren Gitterkonstante von AlGaN-Legierungen im Vergleich zu GaN kommt

es jedoch, je nach Aluminium-Konzentration, Rauhigkeit der GaN-Unterlage und Schichtdicke, zu makroskopischen Rissen [49], die die Funktion von elektronischen Bauelementen gravierend verschlechtern. Um dennoch den nötigen Brechungsindex für wellenleitende Eigenschaften der Mantelschichten zu erzielen, werden alternierend dünne AlGaN- und GaN-Schichten abgeschieden, die gegeneinander verspannt bleiben. In diesem Falle kann diese Rissbildung in dicken Epitaxieschichten vermieden werden, die dennoch den gewünschten Brechungsindex aufweisen. Die Dotierbarkeit des ternären Verbindungshalbleiters hängt stark von dem gewünschten Aluminium-Gehalt ab. Mit zunehmender Aluminium-Konzentration ist die Dotierbarkeit des Halbleitermaterials reduziert. Insbesondere für die *p*-Dotierung benutzt man ebenfalls die Methode der verspannten Supergitter, da in diesem Fall durch Dotierung der GaN-Schichten eine effektive Dotierung des AlGaN/GaN-Schichtsystems möglich ist [50].

Aus technologischer Sicht nachteilig ist die Tatsache, dass GaN-haltige Verbindungshalbleiter nur sehr schwer mit Nasschemikalien strukturiert werden können. Einzig die Beleuchtung der zu ätzenden Fläche mit Ultraviolett-Licht führt mit verdünnter Kalilauge zu nennenswerten Ätzraten bei *n*-leitfähigem GaN [51, 52, 53, 54]. Für *p*-GaN existiert bis dato keine Möglichkeit nasschemischer Ätzverfahren.

Eine Zusammenstellung ausgewählter und in dieser Arbeit verwendeter Materialgrößen zu Zinkselenid und Galliumnitrid findet sich im Anhang in Tabelle 14.1.

# **Kapitel 3**

## **Experimentelle Methoden**

In diesem Kapitel werden die im nachfolgenden experimentellen Teil verwendeten Messmethoden vorgestellt und die zugrundeliegende Theorie in Ansätzen dargestellt. Insbesondere wird darauf Wert gelegt, die zur Auswertung von Messungen notwendigen mathematischen Zusammenhänge bereits in diesem Abschnitt zu erläutern. Für eine grundlegende und ausführliche Beschreibung von Ladungstransport in Halbleitern sei auf Lehrbücher verwiesen [55, 1].

## **3.1** Magnetotransport in Halbleitern

Für einen intrinsischen (also undotierten) Halbleiter gilt für die Zahl *n* an freien Ladungsträgern im Leitungsband:

$$n = \int_{E_C}^{E_{\text{top}}} N(E)F(E)dE.$$
(3.1)

Hier ist N(E) die Dichte der Zustände im Leitungsband, die von Elektronen besetzt werden können, die Integration erfolgt über das gesamte Leitungsband. Die Funktion F(E) spiegelt die für eine vorgegebene Temperatur und Ladungsträgerkonzentration maßgebliche Verteilungsfunktion wider. Für Ladungsträger (sowohl Elektronen als auch Löcher) gilt die Fermi-Dirac-Verteilung, die durch eine Boltzmann-Verteilung genähert werden kann, falls die Fermi-Energie einige kTunterhalb des Leitungsbandes bzw. oberhalb des Valenzbandes liegt. Für einen nicht entarteten Halbleiter gilt dann:

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right),\tag{3.2}$$

wobei  $N_C$  als effektive Zustandsdichte im Leitungsband bezeichnet wird:

$$N_C \equiv 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2}.$$
(3.3)

Analog ist die effektive Zustandsdichte im Valenzband gegeben durch:

$$N_V \equiv 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2}.$$
(3.4)

Aus der Ladungsneutralität, d. h. aus der Voraussetzung, dass jedes aktivierte Elektron ein aktiviertes Loch hinterlässt, bestimmt sich die Fermi-Energie aus Gleichung (3.2) und der analogen Gleichung für die freie Löcherkonzentration. Werden dem intrinsischen Halbleiter Fremdatome hinzugefügt, die auf den Gitterplätzen, auf denen sie eingebaut werden, Elektronen zuviel (=Donatoren) oder zuwenig (=Akzeptoren) haben, so tragen diese je nach thermischer Aktivierbarkeit zum Ladungstransport bei. Die Ladungsneutralität ergibt:

$$n + \sum_{k} N_{Ak}^{-} = p + \sum_{l} N_{Dl}^{+}$$
(3.5)

*n* bzw. *p* ist die Konzentration der freien Elektronen bzw. Löcher im Leitungs- bzw. Valenzband,  $N_{Dl}^+$  und  $N_{Ak}^-$  sind hierbei die pro cm<sup>3</sup> ionisierten Donatoren bzw. Akzeptoren (die Summation erfolgt über alle vorhandenen *k* bzw. *l* Energieniveaus, die die Fremdatome ausbilden).

#### *n*-Leitung, ein Donator dominant:

Im Falle eines flachen Donators liegt die Fermi-Energie mehrere kT entfernt von den Energieniveaus von Störstellen und Defekten. Die Ausnahme ist das Donatorniveau selbst, welches für die *n*-Leitung verantwortlich ist. Demzufolge sind all diese Energieniveaus unterhalb der Fermi-Energie während der Hall-Messung vollständig besetzt und lassen sich zu einer temperaturunabhängigen Größe  $N^{\text{net}}$  zusammenfassen. Die Ladungsneutralität (3.5) ergibt dann [56]:

$$n + N^{\text{net}} = \frac{N_D}{1 + \frac{g_{D1}}{g_{D0}} \frac{n}{N_C} e^{E_D/kT}} = \frac{N_D}{1 + n/\Phi_D},$$
(3.6)

mit  $N_D$  der Zahl der Donatoratome pro cm<sup>3</sup>,  $E_D$  dem energetischen Abstand des Donatorniveaus vom Leitungsband (Donatoraktivierungsenergie) und  $\Phi_D = \frac{g_{D0}}{g_{D1}}N_Ce^{-E_D/kT}$ . Die indizierten Größen  $g_D$  werden als Entartungsfaktoren bezeichnet, sie geben die Zahl der Zustände pro Energieniveau an und betragen für die *s*-artigen Donatorzustände  $g_{D0} = 1$  und  $g_{D1} = 2$  (für die Notation der Entartungsfaktoren sei auf Referenz [56] verwiesen). Die Lösung der Gleichung liefert die Temperaturabhängigkeit der freien Ladungsträger im Leitungsband und wird als Ausgangspunkt für die Anpassung von experimentell bestimmten Hall-Daten verwendet. Fitparameter sind hierbei die Konzentration der Donatoren, die Nettostörstellenkonzentration und die Donatoraktivierungsenergie.

In Abbildung 3.1 links ist für typische Halbleiter die Ladungsträgerkonzentration als Funktion der reziproken Temperatur dargestellt. Für diese Grafik wurde mit den Materialgrößen von GaN die Lösung der Gleichung (3.6) für Donatoraktivierungsenergien von 10, 20 und 30 meV verwendet, die Donatorkonzentration wurde mit  $1 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> etwas unterhalb der Entartung gewählt, die Nettostörstellenkonzentration beträgt  $1 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>. In derselben Abbildung rechts findet sich die grafische Darstellung der Lösung für verschiedene Nettostörstellenkonzentrationen.



**Abbildung 3.1:** Ladungsträgerkonzentration als Funktion der reziproken Temperatur: Variation der Donatoraktivierungsenergie (links) bzw. der Nettostörstellenkonzentration (rechts).

Für niedrige Temperaturen und den Fall, dass  $\Phi_D \ll N^{\text{net}}$  und  $\Phi_D \ll (N^{\text{net}})^2/(N_D - N^{\text{net}})$  kann die Lösung der Gleichung (3.6) vereinfacht dargestellt werden:

$$n \approx \frac{(N_D - N^{\text{net}})}{N_A} \frac{g_0}{g_1} N_C e^{-E_D/kT}.$$
 (3.7)

Eine andere Näherung kann durchgeführt werden, wenn die Bedingungen niedriger Temperaturen und  $\Phi_D \gg N^{\text{net}}$  bzw.  $\Phi_D \ll (N_D - N^{\text{net}})$  erfüllt sind:

$$n \approx \sqrt{(N_D - N^{\text{net}}) \frac{g_0}{g_1} N_C e^{-E_D/2kT}}.$$
 (3.8)

Entscheidender Unterschied ist in diesem Falle, dass die Temperaturabhängigkeit nur durch die Hälfte der Donatoraktivierungsenergie bestimmt ist. Dieser Fall erfordert jedoch sehr kleine Kompensationsgrade, die selbst für GaAs sehr schwer zu realisieren sind, und ist deshalb kaum zu beobachten [56].

In den Halbleitern Silizium und Germanium wurde für den Bor-Akzeptor bzw. Phosphor-Donator bereits 1948 festgestellt, dass die Aktivierungsenergien mit der Konzentration der eingebrachten Störstellen variieren [57,58]. Mit zunehmender Konzentration an Störstellen wurde eine Reduzierung der Ionisierungsenergie festgestellt, die



**Abbildung 3.2:** Variation der Ionisierungsenergie [57].

für hohe Störstellendichte vollständig kompensiert wird und zu metallischem Verhalten führt (vgl. Abb. 3.2). Diese Tatsache wird mit einem Abschirmeffekt der ionisierten Störstellenionen durch Leitungsbandelektronen (engl: "screening") erklärt.



**Abbildung 3.3:** Reduzierung der Donatoraktivierungsenergie durch Abschirmung der Donatorrümpfe.

Um dies zu verdeutlichen, betrachte man im Folgenden die Abbildung 3.3. Zwei Donatoratome haben ihr Elektron ins Leitungsband abgegeben und bleiben als positiv geladene Atomrümpfe zurück. Die Ladungsträger im Leitungsband schirmen durch ihre negative Ladung die Atomrümpfe ab und stellen somit die Ladungsneutralität her. Der resultierende Potentialverlauf beeinflusst zunächst aufgrund des großen Abstands der Donatoren das zusätzlich eingebrachte Donatoratom und sein entsprechendes Energieniveau nicht. Wird die Konzentration an Donatoren erhöht, so überlappen sich die Potentialverläufe benachbarter ionisierter Donatoren und ihre abschirmenden Elektronen merklich, sodass

dazwischen eingebrachte Donatoren zur Ionisierung etwas weniger Energie benötigen. Die mathematische Beschreibung dieser Tatsache wurde zunächst empirisch von PEARSON und BAR-DEEN gefunden [57]:

$$E_D = E_{D0} - \alpha N_D^{1/3}$$

und von CASTELLAN und SEITZ 1951 theoretisch bestätigt [59]. Die Größe  $\alpha$  ist ein Skalierungsfaktor, der experimentell zu bestimmen ist.

In Abbildung 3.4 ist der Einfluss auf die zu messende Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Skalierungsgröße  $\alpha$  wurde für GaN aus optischen Experimenten zu  $2.1 \times 10^{-5}$  meV cm bestimmt als Donatorkonzentration wurde [60].  $1.0 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> gewählt. Sowohl im unkompensierten Fall als auch unter Annahme von einem Kompensationsgrad von 10 % ist offensichtlich, dass der Abschirmeffekt eine deutliche Wirkung auf die Temperaturabhängigkeit ausübt. Ohne "screening" wird die Donatoraktivierungsenergie in diesen Fällen zu hoch angenommen.

### *p*-Leitung, ein Akzeptor dominant:

Für den Fall, dass im Halbleiter überwiegend Akzeptoren vorliegen und demzufolge Löcherleitung vorliegt, gelten analoge Überlegungen wie für den Fall des einfachen Donators.



**Abbildung 3.4:** Reduzierung der Donatoraktivierungsenergie durch Abschirmung der Donatorrümpfe.

Die Gleichung (3.6) ist entsprechend zu modifizieren:

$$p + N^{\text{net}} = \frac{N_A}{1 + \frac{g_{A0}}{g_{A1}} \frac{p}{N_V} e^{E_A/kT}} = \frac{N_A}{1 + p/\Phi_A},$$
(3.9)

mit  $N_A$  der Zahl der Akzeptoratome pro cm<sup>3</sup>,  $E_A$  dem energetischen Abstand des Akzeptorniveaus vom Valenzband (Akzeptoraktivierungsenergie) und  $\Phi_A = \frac{g_{A1}}{g_{A0}} N_V e^{-E_A/kT}$ . Die indizierten Größen  $g_A$  sind hier die entsprechenden Entartungsfaktoren und betragen für die *p*-artigen Akzeptorzustände  $g_{A0} = 4$  und  $g_{A1} = 1$ .

Für die komplizierteren Fälle von unterschiedlich flachen Störstellen oder mehrfachen Störstellen sei ebenfalls auf Referenz [56] verwiesen. Diese liegen im Allgemeinen in den in dieser Arbeit untersuchten Proben nicht vor bzw. werden im Detail beim Auftreten im entsprechenden Kapitel erläutert.

## 3.1.1 Grundlagen zu Hall- bzw. van der Pauw-Messungen

Zur experimentellen Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration n und der Beweglichkeit  $\mu$  bedient man sich der Hall-Messung. Dazu wird die zu messende Schicht in Streifenform strukturiert und an den beiden Enden mit einer Spannungsquelle verbunden (siehe Abb. 3.5). Legt



Abbildung 3.5: Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in Hall-Geometrie.

man nun in z-Richtung ein Magnetfeld an, werden die Ladungsträger gemäß der Lorentz-Kraft von ihrer ungestörten Bewegungsrichtung (d. h. ohne Magnetfeld) in y-Richtung abgelenkt, es ergibt sich zusätzlich zur Stromdichte  $j_x$  eine Komponente  $j_y$  in y-Richtung. Im Gleichgewichtsfall kann bei obiger Geometrie kein Strom fließen, somit ist diese Komponente bei einer Hall-Messung gleich null. Die Komponente des elektrischen Feldes in y-Richtung kann jedoch durch zwei gegenüberliegende Kontakte als Hall-Spannung  $U_H$  gemessen werden und ist mit den Größen Strom *I* und Magnetfeld *B* sowie der Dicke *d* der Halbleiterschicht wie folgt verknüpft:

$$R_H = \frac{1}{B} \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} = \frac{r}{ne} = \frac{U_H d}{IB}.$$
(3.10)

Die Größen  $\sigma_{ij}$  sind die Komponenten des Leitfähigkeitstensors  $\sigma$ , welcher die Verknüpfung zwischen angelegtem elektrischen Feld und sich einstellender Stromdichte darstellt. Sie beinhalten die für Streuprozesse charakteristische Zeit  $\tau$ , die im Mittel zwischen zwei Stoßprozessen eines Ladungsträgers mit einem Streuzentrum vergeht. Komponenten des Leitfähigkeitstensors, die  $\tau$  mit quadratischer und höherer Ordnung beinhalten, werden vernachlässigt, da sie bei den in dieser Arbeit untersuchten Bedingungen keinen Beitrag zum Hall-Effekt liefern. Für hohe Magnetfelder und hohe Beweglichkeiten ist diese Vereinfachung nicht zulässig und erfordert eine quantenmechanische Betrachtungsweise.

Die Größe *r* wird als Hall-Faktor bezeichnet und ist definiert als:  $r \equiv \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$ . Sie berücksichtigt, dass Ladungsträger eine statistische Geschwindigkeitsverteilung besitzen, außerdem hängt der Hall-Faktor von dem bei einer bestimmten Temperatur vorherrschenden Streumechanismus ab. In der Praxis kann jedoch der Einfachheit halber ein konstanter Hall-Faktor von 1 angenommen werden, da nur in Ausnahmefällen tiefer Temperaturen und qualitativ hochwertiger Proben das Maximum von 1.93 erreicht wird. Für GaN beispielsweise bewegt sich der experimentell ermittelte Wert in einem Bereich von 1.20–1.45 für tiefe Temperaturen [61].

Aus Gleichung (3.10) kann unmittelbar die Ladungsträgerkonzentration des untersuchten Halbleiters angegeben werden, wenn vorausgesetzt werden kann, dass nur ein Ladungstyp vorliegt und sich die Ladungsträgerkonzentration innerhalb der Schicht nicht ändert (da die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben ausschließlich von einem Ladungstyp dominiert wurden, sei für den allgemeineren Fall von gleichzeitigem Vorliegen von Elektronen und Löchern auf Lehrbücher verwiesen [55, 1]). Weitere Konsequenz von Gleichung (3.10) ist, dass anhand des Vorzeichens der Hall-Spannung der Ladungstyp bestimmt werden kann. Dies ist dann von Interesse, wenn der Leitungstyp eines Halbleiters nicht bekannt ist, beispielsweise bei der Dotierung eines Halbleiters mit einem amphoteren Dotierstoff, also einer Atomsorte, die je nach Einbau im Kristallgitter einen Donator oder Akzeptor bildet.

Die zweite Messgröße, die in dieser Anordnung direkt gemessen werden kann, ist der spezifische Widerstand p. Ohne angelegtes Magnetfeld liefern die Nichtdiagonalelemente des Leitfähigkeitstensors  $\sigma$  keinen Beitrag zur Gesamtstromdichte, gleichzeitig wird von einem isotropen Halbleiter ausgegangen ( $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} \equiv \sigma$ ), sodass in diesem Fall die Leitfähigkeit als skalare Größe verwendet werden kann. Es gilt:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{j_x}{E_x} = en\mu = \frac{I}{U_a d}.$$
(3.11)

Aus den Gleichungen (3.10-3.11) kann nun die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  abgeleitet werden. Die dargestellten Überlegungen gelten nur für den Fall, dass die zu untersuchende Probe in Streifengeometrie vorliegt und die Anordnung der Kontakte den folgenden Kriterien entspricht:

• Die Kontakte zur Messung der Hall-Spannung  $U_H$  liegen sich exakt gegenüber. Ansonsten wird nicht ausschließlich die y-Komponente des elektrischen Feldes gemessen.

- Die Kontakte zur Stromeinspeisung sind weit entfernt vom Ort der Hall-Spannungsmessung. Nur so liegt an dieser Stelle eine homogene Stromlinienverteilung vor (ein Verhältnis von Länge zu Breite des Streifens von mindestens 3:1 sollte gewährleistet sein [56]).
- Die Abmessungen der Kontakte beeinflussen die Messung nicht. Es sind möglichst punktförmige Kontakte zu realisieren.

Diese Anforderungen an die Messanordnung sind meist nur mit hohem technologischen Aufwand zu erfüllen. Insbesondere ist die Strukturierung in Streifengeometrie zwangsläufig mit einem Ätzschritt verbunden, der für manche Halbleiter, wie z. B. GaN, nicht mit Nasschemikalien realisiert werden kann.

L. J. van der Pauw hat die nach ihm benannte Methode der Hall-Effekt-Messungen für beliebig geformte Proben entwickelt [62]. Die oben angeführten Bedingungen reduzieren sich für die Messung in van der Pauw-Geometrie auf folgende, technologisch einfacher zu realisierende Anforderungen:

- Die Probe darf beliebig geformt sein und muss eine einfach zusammenhängende Schicht sein (sie darf keine Löcher oder nichtleitenden Bereiche enthalten).
- Die Kontakte dürfen ebenfalls die Messung nicht beeinflussen, sollten also auch hier möglichst punktförmig sein.
- Die Kontakte müssen am Rand der Probe an beliebigen Punkten angebracht werden.

Mit Hilfe der Methode der konformen Abbildung konnte van der Pauw willkürlich geformte Probengeometrien in eine halbunendliche Ebene überführen, für die sich ähnliche Gleichungen wie in Streifengeometrie herleiten lassen. Für die Herleitung der Gleichungen sei auf [56] verwiesen, an dieser Stelle soll nur das Ergebnis der Herleitung van der Pauws angegeben werden. Man betrachte im Folgenden Abbildung 3.6 (a). Per Definition soll gelten:  $R_{ij,kl} \equiv V_{ij}/I_{kl}$ , wobei der Strom der Probe am Kontakt k zu- bzw. am Kontakt l wieder abgeführt wird. Die Spannungsmessung wird an den Kontakten i und j durchgeführt. Für den spezifischen Widerstand der Probe ergibt sich (bei B = 0):

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[ \frac{R_{21,34} + R_{32,41}}{2} \right] f.$$
(3.12)

f beinhaltet die Geometrie der Probe und wird aus der transzendenten Gleichung

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh}\left\{\frac{1}{2} \exp\left[\frac{\ln 2}{f}\right]\right\}$$
(3.13)

bestimmt (vgl. Abb. 3.7). Dabei ist Q das Verhältnis aus  $R_{21,34}$  und  $R_{32,41}$ . Durch Hinzunahme der beiden verbleibenden Kontaktpermutationen und Umkehrung der Stromrichtung und geeignete Mittelung wird die Genauigkeit der Widerstandsbestimmung erhöht.



**Abbildung 3.6:** Bestimmung des spezifischen Widerstandes (a) und der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit (b) in van der Pauw-Geometrie.



Abbildung 3.7: Grafische Darstellung der transzendenten Gleichung (3.13). *f* ist der Korrekturfaktor, welcher die geometrischen Abmessungen der Probe beinhaltet.

Die Messung des Hall-Koeffizienten  $R_H$  erfolgt in ähnlicher Weise (siehe Abb. 3.6 (b)). Der Strom wird über zwei gegenüberliegende Kontakte der Probe zugeführt, während an den verbleibenden beiden Kontakten bei anliegendem Magnetfeld die Hall-Spannung abgegriffen werden kann. Bei Vertauschen der Strom- und Magnetfeldrichtung lassen sich somit 8  $R_{ij,kl}$ -Werte bestimmen, die zusammen

$$R_{H} = \frac{1}{ne} = \frac{d}{8B} [R_{31,42}(+B) - R_{13,42}(+B) + R_{42,13}(+B) - R_{24,13}(+B) + R_{31,42}(+B) - R_{13,42}(+B) + R_{42,13}(+B) - R_{24,13}(+B)] \quad (3.14)$$

ergeben.

Analog zur klassischen Hall-Messung wird die Ladungsträgerbeweglichkeit aus den Gleichungen (3.10,3.12–3.14) berechnet. Näheres zur Messtechnik findet sich in [63].

### 3.1.2 Streumechanismen

In Gleichung (3.1) wird die Zahl der freien Ladungsträger im Leitungsband durch die Verteilungsfunktion *F* bestimmt. Diese Verteilungsfunktion (im Näherungsfall eine Boltzmann-Verteilung) ist eine Funktion von Ort, Energie und Zeit und bestimmt den Stromtransport im Halbleiter (vgl. z. B. [56]). Streuung von Ladungsträgern aufgrund von Einflüssen elektrischer, magnetischer oder struktureller Art führt zu einer zeitlichen Veränderung dieser Verteilungsfunktion, die mathematische Beschreibung aller zeitlichen Veränderungen ist unter dem Namen "Boltzmann-Gleichung" bekannt [64]:

$$\frac{dF}{dt} = \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{feld}} + \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{diff}} + \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{coll}}.$$
(3.15)

Der erste Term der rechten Seite dieser Gleichung beinhaltet die zeitliche Änderung durch das von außen angelegte elektrische Feld, der zweite Term beschreibt die Diffusion von Ladungsträgern im Halbleiter und wird meist vernachlässigt, während der Kollisions- oder Streuterm die Veränderung durch Streuprozesse enthält.

Für elastische Streuprozesse läßt sich der Streuterm in der sogenannten "Relaxationszeit-Näherung" schreiben als:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{F - F(t = 0)}{\tau(E)}.$$
(3.16)

Die Größe  $\tau$  ist die für einen Streumechanismus charakteristische Streuzeit.

Für inelastische Streuprozesse kann keine einfache Näherung für den Streuterm angegeben werden, da die Relaxationszeit dann nicht nur von der Energie der Ladungsträger, sondern auch von der Störung selbst abhängt. In diesem Fall muss die Lösung der Boltzmann-Gleichung numerisch bestimmt werden.

Die Verknüpfung der Streuzeit mit der Beweglichkeit von Ladungsträgern ist für einen beliebigen elastischen Streuprozess gegeben durch:

$$\mu = \frac{e\langle \tau \rangle}{m},\tag{3.17}$$

wobei  $\langle \tau \rangle$  die mittlere Streuzeit für den entsprechenden Streuprozess ist.

### Matthiessen-Regel

Sind bei einer Temperatur verschiedene Streumechanismen gleichzeitig wirksam und sind diese unabhängig von der kinetischen Energie der Ladungsträger, so läßt sich eine mittlere Streuzeit definieren als:

$$\langle \tau \rangle = \left\langle \frac{1}{\sum\limits_{i} \tau_{i}^{-1}} \right\rangle,$$
(3.18)

sodass für die Beweglichkeiten gilt:

$$\mu_{\text{gesamt}}^{-1} = \mu_1^{-1} + \mu_2^{-1} + \mu_3^{-1} + \dots$$
(3.19)

Das Temperaturverhalten der einzelnen Streumechanismen ist stark unterschiedlich. Im Folgenden sind die wichtigsten Streumechanismen für die Halbleiter GaN und ZnSe zusammengestellt, eine grafische Darstellung der Einzelbeweglichkeiten sowie der resultierenden Gesamtbeweglichkeit ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

#### Streuung an ionisierten Störstellen

Ionisierte Störstellen streuen Ladungsträger aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung. Das zu behandelnde Streupotential lautet [56]:

$$\Delta V = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon r} e^{-r/\lambda_D},\tag{3.20}$$

mit der Ladung Ze der ionisierten Störstelle, der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon$  des Halbleiters und der Debye-Länge  $\lambda_D$ . Die Lösung der Boltzmann-Transportgleichung ergibt für einen nicht entarteten Halbleiter mit einer Dichte an ionisierten Störstellen  $N_I$  und einer effektiven Masse der Elektronen  $m^*$  [65, 66]:

$$\mu_{\rm ii} = \frac{128\sqrt{2\pi}\epsilon^2 (kT)^{3/2}}{N_I Z^2 e^3 m^{*1/2} [\ln(1+y) - y/(1+y)]},\tag{3.21}$$

mit  $y = 24\varepsilon m^* (kT)^2 / \hbar^2 e^2 n$ , mit  $\hbar$  der Planckschen Konstanten dividiert durch  $2\pi$ . Die Temperaturabhängigkeit dieser Größe ist hauptsächlich durch den  $T^{3/2}$ -Term gegeben, so dass dieser Streumechanismus nur bei tiefen Temperaturen dominant ist. Für GaN gilt:

$$\mu_{\rm ii} = \frac{6.32 \times 10^{17} T^{3/2}}{N_I [\rm cm^{-3}] [\ln(1+y) - y/(1+y)]} \qquad [\rm cm^2/Vs], \tag{3.22}$$

mit

$$y = \frac{2.70 \times 10^{14} T^2}{n},\tag{3.23}$$

bzw. für ZnSe:

$$\mu_{\rm ii} = \frac{6.87 \times 10^{17} T^{3/2}}{N_I [\rm cm^{-3}] [\ln(1+y) - y/(1+y)]} \qquad [\rm cm^2/Vs], \tag{3.24}$$

mit

$$y = \frac{1.89 \times 10^{14} T^2}{n}.$$
 (3.25)

Für entartete Halbleiter gilt [56]:

$$\mu_{\rm ii} = \frac{24\pi^3 \epsilon^2 \hbar^3 n}{N_I Z^2 e^3 m^{*2} [\ln(1+y) - y/(1+y)]},\tag{3.26}$$

mit  $y = 3^{1/3} 4\pi^{8/3} \epsilon \hbar^2 n^{1/3} / e^2 m^*$ . In diesem Fall existiert keine explizite Temperaturabhängigkeit und die Streuung hängt stärker von der effektiven Masse ab.

### Streuung an neutralen Störstellen

Ladungsträger werden außerdem an neutralen Störstellen gestreut, sofern sie sich nahe genug am Streuzentrum vorbeibewegen, um Impuls mit den gebundenen Elektronen der Störstelle auszutauschen. Eine mathematische Beschreibung dieses Sachverhalts liefert [67]:

$$\mu_{\rm ni} = \frac{e^3 m^*}{80\pi N_n \hbar^3 \varepsilon}.\tag{3.27}$$

Die Temperaturabhängigkeit beinhaltet die Größe  $N_N$ , die Zahl der neutralen Störstellen. Dies bedeutet für GaN:

$$\mu_{\rm ni} = \frac{3.36 \times 10^{20}}{N_N [\rm cm^{-3}]} \qquad [\rm cm^2/Vs], \tag{3.28}$$

bzw. für ZnSe:

$$\mu_{\rm ni} = \frac{2.51 \times 10^{20}}{N_N [\rm cm^{-3}]} \qquad [\rm cm^2/Vs]. \tag{3.29}$$

### Streuung an akustischen Phononen, Deformationspotential

Die Schwingungen der Gitteratome um ihre Ruhelage, die sogenannten akustischen Phononen, führen zu einer lokalen Deformation der Bandlücke des Halbleiters. An diesem Deformationspotential werden Ladungsträger wie folgt gestreut [68]:

$$\mu_{\rm dp} = \frac{2\sqrt{2\pi}\hbar^4 \rho s^2 e}{3E_1^2 m^{*5/2} (kT)^{3/2}},\tag{3.30}$$

wobei  $\rho$  die Dichte, *s* die Schallgeschwindigkeit und  $E_1$  das Leitungsband-Deformationspotential des Halbleiters ist. Für GaN gilt:

Für GaN gilt:

$$\mu_{\rm dp} = \frac{2.13 \times 10^7}{T^{3/2}} \qquad [\rm cm^2/Vs], \tag{3.31}$$

und für ZnSe:

$$\mu_{\rm dp} = \frac{1.83 \times 10^7}{T^{3/2}} \qquad [\rm cm^2/Vs]. \tag{3.32}$$

Für beide in dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme spielt dieser Streumechanismus bei Hall-Effektmessungen keine Rolle.

#### Streuung an akustischen Phononen, piezoelektrisches Potential

In Verbindungshalbleitern wie ZnSe oder GaN sind die um ihre Ruhelage schwingenden Gitteratome aufgrund ihrer Bindung an die Nachbaratome partiell ionisiert. Dies induziert das sogenannte piezoelektrische Potential, welches ebenfalls die Beweglichkeit von Ladungsträgern beeinflusst. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ist gegeben durch [69]:

$$\mu_{\rm pe} = \frac{16\sqrt{2\pi\epsilon}\hbar^2}{3eP^2 m^{*3/2} (kT)^{1/2}}.$$
(3.33)

Die Größe  $P \equiv \sqrt{\epsilon_{14}^2 / \rho s^2 \epsilon}$  wird als piezoelektrischer Kopplungskoeffizient bezeichnet. Für GaN gilt:

$$\mu_{\rm pe} = \frac{1.93 \times 10^5}{T^{1/2}} \qquad [\rm cm^2/Vs], \tag{3.34}$$

und für ZnSe:

$$\mu_{\rm pe} = \frac{1.22 \times 10^7}{T^{1/2}} \qquad [\rm cm^2/Vs]. \tag{3.35}$$

#### Streuung an polar-optischen Phononen

Der dominante Streumechanismus bei Raumtemperatur für alle Verbindungshalbleiter ist die Streuung an polar-optischen Phononen. Aufgrund des Dipolcharakters der Bindungen im Halbleiter wird ein elektrostatisches Streupotential durch die longitudinalen Gitterschwingungen induziert. Da die Streuzeit nicht nur eine Funktion der Energie der Ladungsträger ist, sondern auch entscheidend von der Störung selbst abhängt, kann die Boltzmann-Gleichung nicht mit einem einfachen Relaxationszeit-Ansatz gelöst werden. Numerische Lösungen der Boltzmann-Gleichung sind zwar hochexakt, liefern aber keinen analytischen Ausdruck für die Beweglichkeit. Näherungsweise wurde von PUTLEY [70] eine Lösung basierend auf ZIMAN [71] gegeben:

$$\mu_{\rm po} = \frac{2^{9/2} \sqrt{\pi kT} \hbar^2 (e^{\Theta_D/T} - 1) \chi(\Theta_D/T)}{3e k \Theta_D m^{*3/2} (\epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon^{-1})}.$$
(3.36)

Referenz [70] gibt die nur schwach in der Temperatur variierende Funktion  $\chi(\Theta_D/T)$  lediglich für 8 Temperaturen an, in [56] findet sich eine Näherung für diese Funktion im gesamten interessanten Temperaturbereich von 10–450 K:

$$0 \leq \Theta_D/T \leq 5:$$
  

$$\chi(\Theta_D/T) = 1 - 0.5841(\Theta_D/T) + 0.2920(\Theta_D/T)^2 - 0.037164(\Theta_D/T)^3 + 0.0012016(\Theta_D/T)^4$$
(3.37)

 $5 \leqslant \Theta_D / T \leqslant \infty$ :

$$\chi(\Theta_D/T) = \frac{3}{8}\sqrt{\pi \frac{\Theta_D}{T}}.$$
(3.38)

### Streuung an Defekten

Befindet sich in einem Halbleiter eine hohe Anzahl von Versetzungen, die elektrisch geladen sind, so werden Ladungsträger an solchen Versetzungen gestreut. Je nach Versetzungstyp sind unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten zu erwarten [72, 73, 74]. Für den Fall, dass in GaN die Zahl der von den Versetzungen eingefangenen Elektronen in etwa der Zahl der frei beweglichen Elektronen ist, liefert [74] einen mathematischen Zusammenhang der Beweglichkeit mit der Zahl der Versetzungen:

$$\mu_{\rm disl} = \frac{30\sqrt{2\pi}\epsilon^2 d^2 (kT)^{3/2}}{N_{\rm disl}e^3 f^2 \lambda_d m^{*1/2}}.$$
(3.39)

Die Größe *d* ist der mittlere Abstand zwischen zwei Einfangzentren entlang einer Versetzungslinie, *f* ist der Bruchteil der besetzten Einfangzentren,  $N_{\text{disl}}$  ist die Zahl der Versetzungslinien pro cm<sup>2</sup> und  $\lambda_d \equiv \sqrt{\epsilon kT/e^2 n}$  ist die Debye-Länge.

Desweiteren existiert noch eine Reihe weiterer Streumechanismen wie die Streuung an Potentialfluktuationen, an Potentialwällen oder -barrieren oder an Raumladungen. Da sie jedoch alle eine sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit besitzen und nur in extrem perfekten Halbleiterkristallen nachzuweisen sind, sei hier auf eine detailierte Beschreibung verzichtet. Der Einfluss dieser Streumechanismen auf die Gesamtbeweglichkeit der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Halbleiter ist vernachlässigbar.

In Abbildung 3.8 wurden die einzelnen Äste der unterschiedlichen Beweglichkeiten dargestellt. Als Parameter fanden Eingang die in Tabelle 14.1 aufgelisteten Materialgrößen sowie eine Akzeptorkonzentration  $N_A = 5 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> und eine Dichte von  $N_D = 1 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> an Donatoren. Zur Berechnung der Streuung an ausgedehnten Defekten wurde für beide Halbleiter der Bruchteil der besetzten Einfangzentren gleich eins und der mittlere Abstand zwischen diesen mit 70 Å abgeschätzt. Für die Dichte der Versetzungslinien wurde für GaN ein Wert von  $1 \times 10^{10}$  cm<sup>-2</sup> und für ZnSe  $1 \times 10^6$  cm<sup>-2</sup> angenommen. Zur Gesamtbeweglichkeit wurde der Ast der Streuung an Defekten nicht mitberücksichtigt. Für beide Materialsysteme spielen praktisch nur die Streu-



Abbildung 3.8: Theoretische Hall-Beweglichkeit für GaN (links) und ZnSe (rechts).

ung an polar-optischen Phononen bzw. die Streuung an ionisierten Störstellen eine Rolle, alle anderen Streumechanismen limitieren die Beweglichkeit erst bei sehr hohen Werten. Bei Raumtemperatur ist die Beweglichkeit ausschließlich durch Phononenstreuung begrenzt. Bei hohen Versetzungsdichten für GaN (der zur Berechnung angenommene Wert entspricht typischerweise einfachen GaN-Schichten, die auf Saphir ohne Puffer mittels MBE hergestellt werden [24]) wird bei Temperaturen unterhalb 100 K das Limit der Streuung an ausgedehnten Defekten nicht vernachlässigbar klein und unterschreitet den Streumechanismus an ionisierten Störstellen. Dieser Effekt ist jedoch bei ZnSe aufgrund der deutlich geringeren Zahl von Versetzungen im gesamten zugänglichen Temperaturbereich nicht zu beobachten.

### 3.1.3 Mehrschichtsysteme

Die im Kapitel 3.1.1 dargestellten Zusammenhänge gelten strenggenommen für Halbleiter, deren Dotierung und Streumechanismen über das gesamte Volumen homogen sind. Verarmungszonen aufgrund von unterschiedlichen Dotierniveaus, Oberflächen und Übergangsbereichen werden dabei ebenso wenig berücksichtigt wie eine etwaige lateral unterschiedliche Konzentration von Streuzentren [75].



**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung des Leitungsbandverlaufs eines *n*-Halbleiters auf semiisolierendem Substrat im Vakuum.

Abbildung 3.9 zeigt, dass die auftretenden Verarmungszonen an der Grenzfläche des Halbleiters zum Vakuum bzw. am Übergang vom Halbleiter zum semiisolierenden Substrat die Dicke der stromtragenden Halbleiterschicht effektiv reduziert. Eine Hall-Messung liefert demzufolge zu kleine Ladungsträgerkonzentrationen, legt man die Dicke der Epitaxieschicht zugrunde. Die Hall-Beweglichkeit ist demgegenüber jedoch richtig gemessen, da in die Berechnung die Schichtdicke nicht eingeht.

Für die meisten der untersuchten GaN-Schichten und für ausgewählte ZnSe-Schichten hat sich jedoch gezeigt, dass sich die freie Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit innerhalb der Schichtdicke drastisch ändern und eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen. Dieser Effekt kann durch die Annahme eines Vielschichtsystems modelliert werden, dessen mathematische Grundlage im Folgenden kurz dargestellt werden soll.

Das ohmsche Gesetz für mehrere Schichten lautet:

$$\mathbf{j} = \sum_{i} \sigma_i \mathbf{E}.$$
 (3.40)

Analog zu Gl. (3.11) ergibt sich somit für die Leitfähigkeit der Gesamtschicht ohne Magnetfeld (normiert auf die jeweilige Schichtdicke, symbolisiert durch  $\Box$  an den entsprechenden Größen):

$$\sigma_{\Box} = \sum_{i} \frac{j_{x,i}}{E_x} = \sum_{i} e\mu_i n_{\Box i} = \sum_{Hi} e\mu_{Hi} n_{H\Box i}.$$
(3.41)

Hierbei sind  $\mu_i$  die Leitfähigkeitsbeweglichkeit der Ladungsträger,  $n_{\Box i}$  die mittlere Schichtkonzentration an freien Ladungsträgern,  $\mu_{Hi}$  die Hall-Beweglichkeit und  $n_{H\Box i}$  die Hall-Ladungsträgerkonzentration (also  $n_{\Box i}/r_i$ ) in der Schicht *i*.

Für den Hall-Koeffizienten der Gesamtschicht gilt:

$$R_{\Box} = \frac{1}{B} \frac{\sum_{i} \sigma_{\Box xyi}}{\left(\sum_{i} \sigma_{\Box xxi}\right)^{2} + \left(\sum_{i} \sigma_{\Box xyi}\right)^{2}} = \frac{\sum_{i} R_{\Box i} \sigma_{\Box i}^{2}}{\sigma_{\Box}^{2}} = \frac{\sum_{i} e^{\mu_{Hi}^{2} n_{H\Box i}}}{\left(\sum_{i} e^{\mu_{Hi} n_{H\Box i}}\right)^{2}}.$$
 (3.42)

Sind bei einem Schichtsystem die Ladungsträgerkonzentrationen und Hall-Beweglichkeiten der Schichten  $1 \dots k - 1$  bekannt, so lassen sich die Schichtkonzentration und Hall-Beweglichkeit der *k*-ten Schicht aus den gemessenen Parametern  $n_{H\square}$  und  $\mu_{H}$  berechnen:

$$n_{H\square k} = \frac{\left(\mu_{H} n_{H\square} - \sum_{i}^{k-1} \mu_{Hi} n_{H\square i}\right)^{2}}{\mu_{H}^{2} n_{H\square} - \sum_{i}^{k-1} \mu_{Hi}^{2} n_{H\square i}},$$
(3.43)

$$\mu_{Hk} = \frac{\mu_H^2 n_{H\square} - \sum_{i}^{k-1} \mu_{Hi}^2 n_{H\square i}}{\mu_H n_{H\square} - \sum_{i}^{k-1} \mu_{Hi} n_{H\square i}}.$$
(3.44)

Für Halbleiter, deren Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit kontinuierlich mit der Schichtdicke variiert, ist die Summierung in den Gl. (3.43) und (3.44) durch Integration zu ersetzen. Die messbare Ladungsträgerkonzentration ist:

$$n_{H\square}(d) = \frac{\left[\int_{0}^{d} n(x)\mu(x)dx\right]^{2}}{\int_{0}^{d} n(x)\mu(x)^{2}dx},$$
(3.45)

$$\mu_H(d) = \frac{\int_0^d n(x)\mu(x)^2 dx}{\int_0^d n(x)\mu(x)dx}.$$
(3.46)

## 3.2 Strom-Spannungs-Messungen

Je nach Verwendung sind unterschiedliche Anforderungen an Metall-Halbleiter-Übergänge zu stellen. Bei Stromzuführungen für elektronische Bauelemente sind meist ohmsche Kontakte gefordert, also Kontakte mit einer linearen Strom-Spannungs-Charakteristik, die den Strom möglichst verlustarm in das Halbleiterbauelement führen. In der Regel bilden Metall-Halbleiter-Übergänge jedoch keine ohmschen Kontakte, sie sind vielmehr nichtlinear. Dies wird von einer Vielzahl von Anwendungen ausgenutzt. Beispielsweise verwendet jede Art von Transistoren die Verarmungszone eines Schottky-Kontakts als sogenanntes "Gate", um Ströme verlustfrei in einem Halbleiter regeln zu können.

Die richtige Wahl des Kontaktmetalls ist grundlegende Voraussetzung für die Verwendbarkeit bei elektrischen Messmethoden. Hall-Messungen benötigen die linearen Kontaktkennlinien, um eine gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung der Ladungsträger im Halbleiter zu gewährleisten. Im Falle von Schottky-Kontakten besitzen die Ladungsträger aufgrund des Überwindens der Schottky-Barriere eine veränderte Geschwindigkeitsverteilung, die sich erst durch Streuprozesse an die dem anliegenden äußeren elektrischen Feld entsprechend anpassen muss. Insbesondere für Halbleiter mit sehr hohen Hall-Beweglichkeiten, also sehr wenigen Streuzentren, geschieht dies nicht hinreichend schnell und verfälscht somit die Messung.

Kapazitäts-Spannungs-Messungen im Gegensatz dazu benutzen die Kapazität der Verarmungszone am Metall-Halbleiter-Übergang zur Bestimmung von elektrischen Kenngrößen. Das Charakteristikum eines Schottky-Kontakts, die Barriere, ist verantwortlich für die Nichtlinearität und sollte für diese Art von Messungen möglichst groß sein.

Für die im Folgenden dargestellten Strom-Spannungs-Messungen ist eine Strukturierung der Halbleiter in Streifenform notwendig (siehe Abb. 3.10).



Abbildung 3.10: Geometrie für Zwei- und Vier-Punkt-, sowie TLM-Messungen.

Im Einzelnen werden folgende Abmessungen für die Auswertung benötigt:

- *L<sub>d</sub>*: Abstand zweier benachbarter Metallkontakte
- $L_w$ : Breite eines Metallkontakts
- *L<sub>b</sub>*: Breite des Halbleiterstreifens
- L<sub>s</sub>: Dicke der leitfähigen Halbleiterschicht

## 3.2.1 Zwei-Punkt-Messungen

Die einfachste Art zur Bestimmung der Art eines Kontakts ist die Zwei-Punkt-Messung. Einer



Abbildung 3.11: I-V-Messung in Zwei-Punkt-Geometrie.

Halbleiterschicht wird dabei über zwei Kontaktnadeln der Strom I zugeführt (siehe Abb. 3.11). Die dazu notwendige Spannung V wird an den beiden Kontakten abgegriffen. Eine Auftragung des Stroms als Funktion der Spannung zeigt die Charakteristik der gesamten Schaltung (unter Vernachlässigung von Zuleitungswiderständen):

$$\frac{V}{I} = R = R_{K1} + R_S + R_{K2}.$$
(3.47)

Die Größen  $R_{Ki}$  und  $R_S$  sind die Widerstände der Kontakte bzw. der Halbleiterschicht. Da meist der Schichtwiderstand eines Halbleiters nicht bekannt ist, kann keine quantitative Aussage über die Kontaktwiderstände getroffen werden. Da der Schichtwiderstand aber eine Materialkonstante ist und linear in die Gesamtschaltung eingeht, kann dennoch aus der Messung zumindest auf die Art der Kontakte geschlossen werden.

### 3.2.2 Vier-Punkt-Messungen

Den Nachteil des unbekannten Schichtwiderstands bei der Methode der Zwei-Punkt-Messungen kompensiert die Vier-Punktmessung. Bei dieser Methode werden auf dem Halbleiter 4 identische Metallkontakte äquidistant aufgebracht. Die Stromzuführung geschieht über die beiden äußeren Nadeln. Der Gesamtwiderstand ergibt sich demzufolge zu:

$$\frac{V}{I} = R = 2R_K + 3R_S. ag{3.48}$$


Abbildung 3.12: I-V-Messung in Vier-Punkt-Geometrie.

Bei den beiden mittleren Kontakten handelt es sich um stromlose Kontakte, d. h. an ihnen selbst fällt keine Spannung ab. Die Messung der Spannung  $V_S$  als Funktion des durch die äußeren Kontakte fließenden Stroms *I* liefert den gesuchten Schichtwiderstand:

$$\frac{V_S}{I} = R_S. \tag{3.49}$$

Mit diesen beiden Gleichungen lässt sich der Kontaktwiderstand berechnen. Um vergleichbare Werte für Kontaktwiderstände zu bekommen, wird der gemessene Kontaktwiderstand  $R_K$  mit der Kontaktfläche normiert (multipliziert) und als spezifischer Kontaktwiderstand  $\rho_K$  angegeben.

#### 3.2.3 "Transmission-Line"-Methode

Strompfadinhomogenitäten unterhalb der Kontaktflächen führen bei dünnen Halbleiterschichten in Vier-Punkt-Geometrie zu verfälschten Werten. Die Methode der "Transmission-Line"-Messung (TLM) berücksichtigt dies durch Einführung eines Widerstandsnetzwerks zur Beschreibung des Strompfads. Die theoretischen Hintergründe dieser Methode finden sich in [76, 77] und geht auf [78, 79] zurück. Anstatt einer einzelnen Vier-Punkt-Messung wird hier eine Reihe von identischen und äquidistanten Kontakten vermessen (siehe Abb. 3.13). Dabei wird der Abstand zwischen den beiden inneren Nadeln sukzessive vergrößert und jeweils der daraus resultierende Schichtwiderstand gemessen. Eine Auftragung der gemessenen Gesamtwiderstände als Funktion des Abstands der beiden mittleren Kontaktnadeln ergibt eine Gerade, aus deren Steigung der spezifische Schichtwiderstand  $\rho_S$  und aus dem y-Achsenabschnitt der spezifische Kontaktwiderstand  $\rho_K$  berechnet werden kann.



Halbleiter

Abbildung 3.13: I-V-Messung mit der "Transmission-Line"-Methode.

Für volumenartige Halbleiter gilt:

$$\rho_K = \frac{(R \to 0)}{2} L_b L_w \tag{3.50}$$

und

$$\rho_S = \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}L} L_b L_d. \tag{3.51}$$

Für dünne Schichten wird die Strompfadinhomogenität unter den Kontakten berücksichtigt:

$$\rho_K = \left(\frac{(R \to 0)}{2}\right)^2 \frac{L_s L_b}{\left(\frac{dR}{dL}\right) L_d} - \left(\frac{dR}{dL}\right) L_b L_d L_s.$$
(3.52)

Alternativ wird die zirkulare TLM (c-TLM) verwendet [80], die bei einfachen Kontaktschemata ohne das Strukturieren des Halbleitermaterials auskommt.

### 3.3 Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Zur Bestimmung der elektrischen Transportgrößen mittels des Hall-Effektes wird immer vorausgesetzt, dass die zu untersuchende Schicht elektrisch hinreichend gut von den verbleibenden Schichten getrennt ist. Im Idealfall befindet sich diese Schicht auf einem semiisolierenden Substrat, welches die Messung nicht beeinflusst. Die zweite Voraussetzung ist die Linearität der Kontakte, die im Falle der Nichtrealisierung die Messungen stark verfälschen kann. Sind beide Bedingungen nicht gegeben, so bietet sich eine alternative Methode zur Bestimmung von Ladungsträgerkonzentrationen, die Kapazitäts-Spannungs-Messung, kurz: CV-Messung, an. Für diese Messart wird die Nichtlinearität von Schottky-Kontakten ausgenutzt, um Dotierkonzentrationen und -profile zu bestimmen.



Abbildung 3.14: Energieschema eines Metall-Halbleiter-Kontakts (nach [77]).

Ein Metall mit der Austrittsarbeit  $e\Phi_m$  im thermischen und elektrischen Kontakt mit einem *n*-leitfähigen Halbleiter mit der homogenen Dotierkonzentration  $N_{\text{eff}}$  und der Elektronenaffinität  $\chi$  führt zu einer Verarmungszone der Breite *W* an frei beweglichen Ladungsträgern im Halbleiter, da aufgrund thermodynamischer Überlegungen sich die Fermi-Niveaus im Metall und Halbleiter angleichen [55, 77]. Dementsprechend fließen Elektronen aus dem Halbleiter ab und lagern sich am Metall-Halbleiterübergang an. Die sich ausbildende Barriere  $e\Phi_{Bn} = e(\Phi_m - \chi)$  muss beim Ladungstransport über den Kontakt überwunden werden. Analoge Überlegungen gelten im Übrigen ebenfalls für *p*-Halbleiter.

Ausgehend von der Poisson-Gleichung der Ladungsverteilung lässt sich die Breite der Verarmungszone in Abhängigkeit einer von außen angelegten Spannung *V* bestimmen zu:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon}{eN_{\rm eff}} \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{e}\right)}.$$
(3.53)

Die in dieser Konfiguration auftretende Ladungstrennung entspricht einer Kapazität, deren Wert durch die Variation der Breite der Verarmungszone verändert wird,  $V_{bi}$  ist die Spannung, die durch die Ladungstrennung am Metall-Halbleiter-Übergang aufgebaut wird. Damit ergibt sich als quadratische Gleichung für die Kapazität:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} - V - kT/e)}{e\varepsilon_0 \varepsilon N_{\text{eff}}}.$$
(3.54)

Eine Auftragung von  $\frac{1}{C^2}$  über der extern angelegten Spannung *V* lässt aus der Steigung der sich ergebenden Geraden die effektive Dotierkonzentration  $N_{\text{eff}}$  errechnen. Exakt wird die Dotierkonzentration nur in der Tiefe des Halbleiters gemessen, über den die Verarmungszone variiert werden kann. Für Dotierprofile, d. h. für nicht homogene Dotierkonzentrationen ergibt sich nach Gleichung (3.54) eine Messkurve mit unterschiedlichen Steigungen, eine differentielle Auswertung an jedem Spannungsmesspunkt lässt jedoch zusätzlich die Tiefe, in der der Messpunkt aufgenommen wurde, berechnen. So können auch kompliziertere Dotierprofile im Bereich einiger zehn bis hundert Nanometer Tiefe aufgelöst werden.

Details zum Messaufbau und Überlegungen zur Kontaktgeometrie können einer Studienarbeit entnommen werden [81].

## Teil I

# Gruppe-III-Nitride

## Kapitel 4

### Einführung

Das Materialsystem der sogenannten Gruppe-III-Nitride mit seinem namhaftesten Vertreter Galliumnitrid und die davon abgeleiteten ternären Legierungen werden seit langem als aussichtsreiches Halbleitersystem für optoelektronische Anwendungen im blauen und ultravioletten Spektralbereich diskutiert. Die zahlreichen Erkenntnisse auf dem Gebiet der elektrischen und kristallinen Eigenschaften aus jüngerer Zeit zeigen jedoch auch das vielversprechende Potential für beispielsweise Hochleistungs- und Hochtemperaturbauelemente mit teilweise besseren elektronischen Eigenschaften verglichen mit Siliziumkarbid. Dennoch liegt nach wie vor das Hauptaugenmerk auf der Realisierung langlebiger Lichtemitter.

Am Institut für Festkörperphysik der Universität Bremen verfolgt man, neben der zugrunde liegenden Physik dieses Materialsystems, das langfristige Ziel der Realisierung von Leucht- und Laserdioden auf der Basis von GaN. Die Molekularstrahlepitaxie als geeignete Herstellungsmethode liegt in zweierlei Hinsicht nahe: Zum Einen kann auf umfangreiche Erfahrungen bei der MBE von II-VI-Bauelementen zurückgegriffen werden. Zahlreiche Laserdioden auf Galliumarsenid, also auf einem Material mit etwas anderer Gitterkonstante, als auch auf ZnSe-Substraten konnten bereits demonstriert werden. Somit können diese Erkenntnisse direkt auf das heteroepitaktische Wachstum auf Saphir einerseits bzw. auf die Homoepitaxie auf GaN-Substraten andererseits angewandt werden. Zum Anderen verspricht die Molekularstrahlepitaxie Verbesserungen auf dem Gebiet der *p*-Dotierung von GaN und dessen Legierungen. Da alle Elemente ohne Wasserstoff-haltige Transportgase beim Wachstumsprozess vorliegen, ist eine nachträgliche thermische oder LEEBI-Behandlung zur Aktivierung der Dotierung wie bei MOVPE-GaN nicht notwendig.

Die Realisierung von Bauelementen jeglicher Art erfordert zunächst jedoch das grundlegende Verständnis der kristallinen, thermischen, optischen, mechanischen und insbesondere auch der elektrischen Eigenschaften. Für optoelektronische Applikationen ist demzufolge grundlegende Voraussetzung, die elektrischen Eigenschaften mit herstellungsbedingten Parametern zu korrelieren, um sie so gezielt auf die mögliche Anwendung hin optimieren zu können. Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, unterscheiden sich die elektrischen Eigenschaften von Galliumnitrid deutlich, wenn Stickstoff von einer Elektron-Zyklotron-Resonanz-Plasmaquelle (im Folgenden kurz "ECR Plasmaquelle") oder einer Radiofrequenz-Plasmaquelle (im Folgenden kurz "RF-Plasmaquelle" genannt) angeboten wird.



Aufgrund ihrer Funktionsweise produzieren beide Typen von Plasmaquellen unterschiedlich hohe Anteile von ionisierten Atomen im Vergleich zum gesamten Stickstoff-Angebot [82]. Für den Einbau in GaN muss Stickstoff atomar und neutral, aber in einem angeregten Zustand die Probenoberfläche erreichen. Ionisierter Stickstoff wird in der ECR-Plasmaquelle in Richtung des Substrats beschleunigt und erreicht dieses mit einer erheblichen kinetischen Energie, die zu einer Schädigung des Kristalls führen kann.

In Abbildung 4.1 ist die freie Ladungsträgerkonzentration für die beiden verwendeten Plasmaquellen als Funktion der reziproken Temperatur dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine mit Silizium dotierte, 1  $\mu$ m dicke GaN-Schicht, hergestellt mit der ECR-Plasmaquelle (gefüllte Quadrate) bzw. einer 1  $\mu$ m dicken undotierten GaN-Schicht, die mittels einer RF-Plasmaquelle abgeschieden wurde (offene Kreise). Beide Kristallstrukturen wurden unter Standardbedingungen nahe am Stöchiometriepunkt hergestellt, d. h. sowohl atomarer Stickstoff als auch Gallium waren in nahezu gleicher Konzentration während des Wachstums auf der Substratoberfläche vorhanden. Diese Bedingungen haben sich für die elektrischen und optischen Eigenschaften als die besten herausgestellt [83]. Während die RF-Proben den typischen Verlauf für eine Halbleiterschicht mit einem kristallin nicht perfekten Substrat-Halbleiterübergang zeigen (siehe Kapitel 5.2), weisen die ECR-Proben einen streng exponentiellen Zusammenhang mit der reziproken Temperatur auf. Zusätzlich anzumerken ist die deutlich geringere freie Ladungsträgerkonzentration von etwa 1 × 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> für eine dotierte ECR-Probe im Vergleich zu 4 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> für eine nominell undotierte RF-Probe.

Ein ähnlich deutlicher Unterschied bezüglich der Temperaturabhängigkeit ist für die gemessenen Hall-Beweglichkeiten (Abbildung 4.2) zu erkennen. Zum Einen besitzen RF-Proben mit nahezu 200 cm<sup>2</sup>/Vs bei Raumtemperatur eine deutlich höhere Beweglichkeit als ECR-Proben



**Abbildung 4.2:** Hall-Beweglichkeit als Funktion der Temperatur.

(35 cm<sup>2</sup>/Vs). Zum Anderen weisen sie ein Beweglichkeitsmaximum bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur auf, welches auf den Übergang von Phononenstreuung bei hohen Temperaturen zu Störstellen- oder Defektstreuung bei tiefen Temperaturen hindeutet.

Ebenfalls deutlich erkennbar ist wiederum ein exponentieller Zusammenhang von Hall-Beweglichkeit und reziproker Temperatur für die ECR-Proben. Dieser Sachverhalt kann nicht mit den bekannten Streumechanismen, wie sie im Kapitel 3.1.2 zusammengestellt wurden, erklärt werden.

Die Konsequenz aus den temperaturabhängigen Verläufen von freier Ladungsträgerkonzentration und Hall-Beweglichkeit spiegelt sich im spezifischen Widerstand der beiden Probentypen wider. Niedrige Beweglichkeit bei gleichzeitig niedriger freier Ladungsträgerkonzentration resultiert in einem hohen spezifischen Widerstand für die ECR-Proben. Der exponentielle Verlauf der beiden Messgrößen *n* und  $\mu$  tritt demzufolge auch für den spezifischen Widerstand auf. Die RF-Proben zeigen im Gegensatz dazu einen um nahezu 2 Größenordnungen geringeren spezifischen Widerstand, der den für Halbleiter typischen Abfall zu hohen Temperaturen aufgrund der Zunahme der freien Ladungsträgerkonzentration aufweist (siehe Abb. 4.3).

Um die elektrische Verlustleistung in elektronischen Bauelementen möglichst gering zu halten, ist der spezifische Widerstand der einzelnen Schichten zu minimieren. Mit der ECR-Plasmaquelle hergestellte, einfache Galliumnitrid-Schichten auf Saphir besitzen bei einer Dicke von 1  $\mu$ m einen spezifischen Widerstand von etwa 10  $\Omega$ cm. Für Laserstrukturen auf semiisolierendem Saphir muss der *n*-Kontakt durch Abtragen der Halbleiterschichten bis in den *n*-leitenden Bereich realisiert werden. Bei typischen Abmessungen (Resonatorlänge 1 mm, Abstand der Metallkontakte 0.5 mm, Dicke der unteren, stromtragenden Schicht 3  $\mu$ m) und einer Schwellstromdichte von 2 kA/cm<sup>2</sup> bedeutet dies eine notwendige Betriebsspannung von mehreren kV. GaN-Schichten hergestellt mittels MOVPE-, HVPE- oder MBE-Technik (mit Ammoniak) dagegen besitzen spezifische Widerstände, die mindestens 4 Größenordnungen kleiner sind als die



**Abbildung 4.3:** Spezifischer Widerstand als Funktion der reziproken Temperatur.

Werte für GaN hergestellt mit der ECR-Plasmaquelle [61, 84, 32, 85, 24]. Unter anderem aus diesem Grunde wurde diese Plasmaquelle durch eine RF-Plasmaquelle ersetzt und damit für einfache, undotierte GaN-Schichten ein deutlich kleinerer spezifischer Widerstand erzielt. Typische Werte für den spezifischen Widerstand für die auf diese Art hergestellten GaN-Einfachschichten liegen im Bereich von 0.001–0.01  $\Omega$ cm, wobei die Schwankung fast ausschließlich auf die prozessbedingt unterschiedliche freie Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen ist. Die Hall-Beweglichkeit der Elektronen liegt mit nahezu 200 cm<sup>2</sup>/Vs bei Raumtemperatur in einem für MBE-GaN hohen Bereich. Da mit Silizium-Dotierung freie Ladungsträgerkonzentrationen bis  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> erzielt werden können (bei etwas reduzierter Beweglichkeit), sind spezifische Widerstände von weniger als  $5 \times 10^{-4} \Omega$ cm zu erreichen. Damit reduziert sich der Spannungsabfall bei planarer Kontaktierung auf weniger als 1 V.

Im folgenden Kapitel werden die elektrischen Eigenschaften dieser auf unterschiedliche Art hergestellten GaN-Schichten untersucht. Dabei wird der Einfluss der verwendeten Plasmaquellen im Hinblick auf die verschiedenen Ladungstransportmechanismen dargelegt und mit experimentellen Ergebnissen aus temperaturabhängigen Hall-Effektmessungen verknüpft. Daran im Anschluss finden sich erste Ergebnisse zur Dotierung von GaN mit Magnesium zur Realisierung hoher *p*-Leitfähigkeit ohne nachträgliche Aktivierung. Die Untersuchungen zur Kontakttechnologie, die als grundlegende Voraussetzung für die Zuverlässigkeit von Transportmessungen anzusehen ist, folgen als Abschluss dieses Teils der Arbeit.

### Kapitel 5

## Elektrische Transporteigenschaften von GaN – der Einfluss der Plasmaquelle

### 5.1 GaN hergestellt mit der Elektron-Zyklotron-Plasmaquelle

#### 5.1.1 Ladungstransportmodell für polykristalline Halbleiter

An polykristallinem Silizium konnten 1975 von J. Y. W. SETO erstmals die experimentellen Ergebnisse aus Hall-Effektmessungen theoretisch modelliert und gedeutet werden [86]. Ursache für diese detailierten Untersuchungen war der ungewöhnliche Zusammenhang zwischen der Bor-Dotierkonzentration und der freien Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur. Eine Auftragung der Hall-Beweglichkeit als Funktion der Dotierkonzentration lieferte ein ausgeprägtes Minimum für eine bestimmte Störstellendichte. Das Ergebnis der theoretischen Betrachtungen ist, dass sowohl freie Ladungsträgerkonzentration als auch Hall-Beweglichkeit einen exponentiellen Zusammenhang mit der Temperatur aufgrund von Potentialbarrieren an Korngrenzen aufweisen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieses Modell auch auf GaN-Schichten angewendet, die eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der freien Ladungsträgerkonzentration und der Hall-Beweglichkeit aufweisen.

Aufbauend auf den Ergebnissen und theoretischen Ansätzen von SETO beschrieben ORTON und POWELL den theoretischen Hintergrund des Ladungstransports in polykristallinem Material [87]. Als Ursache des veränderten Stromtransports wurden Grenzflächen zwischen polykristallinen Körnern angenommen. Diese Grenzflächen besitzen eine hohe Zahl an Zuständen, die von Ladungsträgern besetzt werden können. Der Einfluss dieser Zustände ist vielseitig: zum Einen enziehen sie dem ungestörten Inneren des Kristallits freie Ladungsträger, zum Anderen werden durch das gestörte Kristallgitter und durch die Ladungsansammlung am Übergang Ladungsträger anders gestreut, als dies von perfekten Einkristallen zu erwarten ist.

Die zugrundeliegende Größe, die maßgeblichen Einfluss auf den Ladungstransport besitzt, ist die Dichte der Haftstellen. Die englische Bezeichnung TRAP, die im Weiteren Verwendung findet, ist die Fachbezeichnung für energetisch tief in der Energielücke liegende Zustände, die von Ladungsträgern besetzt werden. Die thermische Aktivierung in die entsprechenden Energiebänder ist im Gegensatz zu den sogenannten flachen Niveaus sehr gering, sodass Ladungsträger sehr effektiv durch Festsetzen in diesen Zuständen (engl.: to trap = festsetzen, einfangen) dem Leitungsmechanismus entzogen werden. Diese Trap-Dichte bestimmt, wie stark die ansonsten ungestörten Kristallite an Ladungsträgern verarmen. Damit einhergehend wird die Lage des Fermi-Niveaus relativ zu den Bändern stark verschoben. Die Ladungsansammlung in den zugehörigen Energieniveaus führt gleichzeitig zu einer Bandverbiegung an der Grenzfläche und somit zu einer Potentialbarriere zwischen zwei benachbarten Kristalliten, die im Prinzip einer antiseriellen Verschaltung von zwei Metall-Halbleiter-Übergängen entspricht und auch als "Backto-Back-Schottky-Diode" bezeichnet wird. Auch hier bestimmt die Trap-Dichte den Grad der Bandverbiegung.

Es lassen sich drei Grenzfälle skizzieren, die auch mathematisch zu behandeln sind (im Folgenden wird dies für einen *n*-Halbleiter durchgeführt). Ist die Zahl der besetzten Traps  $n_T$  klein



**Abbildung 5.1:** Leitungsbandprofile durch ein einkristallines Korn eines *n*-Halbleiters für die im Text diskutierten drei Fälle verschiedenen Trap-Dichten.

gegenüber der Dotierkonzentration  $N_D$  des einkristallinen Korns mit dem Durchmesser l, so ergibt sich eine Verarmungszone der Breite W, die deutlich kleiner als die Hälfte der Korngröße ist (vgl. Abb. 5.1 (a)). Damit ist die freie Ladungsträgerkonzentration im ungestörten Inneren eines Kristallkorns proportional zur Dotierkonzentration  $N_D$ , die Aktivierungsenergie entspricht der des Donators. Die Beweglichkeit wird durch die Potentialbarrieren an den Grenzflächen limitiert, eine thermische Aktivierungsenergie entsprechend der Barrierenhöhe ist dazu notwendig. Für den Fall, dass die Zahl der besetzten Traps vergleichbar ist mit der Zahl der Donatoren im Inneren, also  $n_T \approx N_D l$ , dann erstreckt sich die Verarmungszone über große Bereiche des Kristallits, die Bandverbiegung ist im gesamten Korn nicht zu vernachlässigen (vgl. Abb. 5.1 (b)). Die Beweglichkeit der Elektronen ist immer noch durch die verbleibende Barriere an den Grenzflächen begrenzt, die Aktivierungsenergie erhöht. Dieser Fall tritt ein, wenn die Debye-Länge als Maß der Eindringtiefe des elektrischen Feldes in die Kristallite kleiner als der halbe Korndurchmesser ist.

Befinden sich alle Ladungsträger aus den Donatoren in Trap-Zuständen, so sind die Kristallkörner vollständig an Elektronen verarmt (vgl. Abb. 5.1 (c)). Demzufolge ergibt sich ein glattes

Leitungsband, welches für Ladungstransport keine Potentialbarrieren mehr an den Grenzflächen aufweist. Die Aktivierung von Ladungsträgern kann jedoch in diesem Fall nur aus den tiefliegenden Trap-Zuständen erfolgen und beträgt demnach exakt die Trap-Energie. In diesem Fall muss die Debye-Länge des Halbleiters größer als der halbe Korndurchmesser sein.

#### $n_T \approx N_D l, L_D > l/2$ :

Das Leitungsband ist flach, demzufolge kann die freie Ladungsträgerkonzentration aus der Neutralitätsbedingung berechnet werden.

$$n_T = l(N_D - n_D - n)$$
 (5.1)

 $N_D$  ist die Dichte an Donatoren,  $n_D$  ist die Zahl der nicht ionisierten Donatoren und *n* ist die Zahl freier Elektronen im Leitungsband. Da das Fermi-Niveau weit entfernt ist vom Donatorniveau und von der Leitungsbandunterkante (vgl. Abb. 5.2) kann die Boltzmann-Statistik angewandt werden:



$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right)$$
(5.2)  

$$n_D = N_D \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right).$$
(5.2)  

$$n_T \approx N_D l \text{ und } L_D > l/2.$$
(5.3)

Für die Grenzflächenzustände muss jedoch die Fermi-Dirac-Statistik verwendet werden:

$$n_T = N_T \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_T}{kT}\right) \right]^{-1}.$$
(5.4)

Als Lösung der Gleichung 5.1 ergibt sich:

$$n \approx \frac{N_D N_C}{N_T / l} \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right).$$
 (5.5)

Damit ist die freie Elektronenkonzentration thermisch aktiviert mit einer Energie  $E_T$ , die erforderlich ist, ein Elektron aus dem tiefen Grenzflächenzustand ins Leitungsband zu bringen. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist in diesem Regime unbeeinflusst:

$$\mu = \mu_0. \tag{5.6}$$

 $n_T \approx N_D l, L_D < l/2$ :

Im Falle kleiner Debye-Längen im Vergleich zum Korndurchmesser kann nicht länger von einem flachen Leitungsbandverlauf ausgegangen werden. An den Grenzflächen zwischen zwei Kristalliten bilden sich die oben bereits angesprochenen Potentialbarrieren aus, die zu einer kontinuierlichen Variation der Ladungsträgerkonzentration in einem Kristallkorn führen. Es stellt sich an dieser Stelle die Frage, welche Ladungsträgerkonzentration bei einer Hall-Effektmessung in diesem Fall ermittelt werden wird. Anzunehmen ist, dass eine mittlere Ladungsträgerkonzentration die messbare Größe darstellt [86,87]. Diese gilt es im Folgenden zu berechnen:

Das Profil des Leitungsbandverlaufs ist in Abb. 5.3 dargestellt und ergibt sich aus der Lösung der Poisson-Gleichung:

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{\alpha z^2}{kT}\right)$$
(5.7)

mit  $\alpha = e^2 N_D/2\epsilon$ . Durch Integration von (5.7) über das gesamte Korn erhält man die mittlere Ladungsträgerkonzentration:

$$n_{\rm av} = \frac{2n(0)}{l} \int_0^{l/2} \exp\left(-\frac{\alpha z^2}{kT}\right) dz.$$
 (5.8)

Die thermische Aktivierungsenergie für Ladungsträger beinhaltet die Größe n(0). Ferner gilt die Boltzmann-Statistik für Energieniveaus weit

entfernt von der Fermi-Energie:

$$n(0) = N_C \exp\left(-\frac{E_C^0 - E_F}{kT}\right)$$
(5.9)

und für die Grenzflächenzustände die Fermi-Dirac-Statistik:

$$N_D - n_{\rm av} = N_T / l \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_T - E_F}{kT}\right) \right], \qquad (5.10)$$



$$n_0 \approx \frac{N_D N_C}{N_T / l - N_D} \exp\left(-\frac{E_T - \phi_b}{kT}\right).$$
(5.11)

Die Größe  $\phi_b = e^2 N_D l^2/8\epsilon$  ist die Barrierenhöhe an der Korngrenze und ergibt sich aus dem Leitungsbandverlauf Gl. (5.7). In diesem Fall ist also die thermische Aktivierungsenergie für die freie Ladungsträgerkonzentration entsprechend dem Flachbandfall, jedoch reduziert um die Barrierenhöhe  $\phi_b$  am Kornrand.

Die Beweglichkeit entspricht hier nicht mehr dem ungestörten Halbleiter, die Ladungsträger im Leitungsbandminimum müssen, um ins benachbarte Korn zu gelangen, thermisch über die Barriere emittiert werden. Demzufolge gilt:

$$\mu = \mu_0 \, \exp\left(-\frac{\phi_b}{kT}\right). \tag{5.12}$$



**Abbildung 5.3:** Bandschema für  $n_T \approx N_D l$  und  $L_D < l/2$ .

 $\underline{n_T} < N_D l$ :

Falls die Donatorkonzentration  $N_D$  größer als die Anzahl der vorhandenen tiefen Traps  $N_T$  ist, sind letztere alle mit Ladungsträgern besetzt. Es egibt sich somit eine Barrierenhöhe von:

$$\phi_b = \frac{e^2 N_T^2}{8\varepsilon N_D}.\tag{5.13}$$

Die mittlere Ladungsträgerkonzentration in einem Korn kann aufgrund der sehr schmalen Verarmungszonen an den Korngrenzen praktisch dem ungestörten Halbleiter gleichgesetzt werden, sodass die thermische Aktivierung von Elektronen mit der "klassischen" Donatoraktivierungsenergie  $E_D$  erfolgt.

Regime	n	μ
$ \begin{array}{c}  n_T \approx N_D l \\  L_D > l/2 \end{array} $	$\frac{N_D N_C}{N_T / l} \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right)$	$\mu_0$
$n_T \approx N_D l$ $L_D < l/2$	$\frac{N_D N_C}{N_T / l - N_D} \exp\left(-\frac{(E_T - \Phi_b)}{kT}\right)$	$\mu_0 \exp\left(-\frac{\Phi_b}{kT}\right)$
$n_T < N_D l$	$\frac{1}{2}\frac{(N_D - N_A)}{N_A} N_C \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$	$\mu_0 \exp\left(-\frac{\Phi_b}{kT}\right)$

**Tabelle 5.1:** Zusammenfassung der theoretischen Betrachtungen zu Ladungstransport in polykristallinen Halbleitern.

Tabelle 5.1 fasst die theoretischen Betrachtungen zusammen. Für kleine Dotierkonzentrationen sind die Halbleiterkristallite vollständig an Ladungsträgern verarmt. Eine thermische Aktivierung kann nur aus den tiefliegenden Trap-Niveaus heraus ins Leitungsband erfolgen. Die Beweglichkeit entspricht in diesem Falle dem ungestörten Halbleiter, da keine Potentialbarrieren vorhanden sind. Mit zunehmender Dotierkonzentration erfolgt eine Bandverbiegung in den Kristalliten aufgrund der nun nicht mehr vollständig verarmten Kristallite. Die sich dabei ausbildende Potentialbarrierenhöhe ist proportional zur Dotierkonzentration und dem Quadrat des Korndurchmessers. Eine weiter zunehmende Dotierung führt wieder zu einer Reduktion der Barrierenhöhe invers proportional zur Dotierkonzentration.

Diesem Verhalten entsprechend ergibt sich somit eine dem ungestörten Halbleiter entsprechende Beweglichkeit für sehr kleine und sehr hohe Dotierkonzentrationen im Vergleich zur Grenzflächenzustandsdichte. Dieser Sachverhalt ist zusammen mit der thermischen Aktivierungsenergie, wie er sich aus den vorangegangenen Betrachtungen ergibt, schematisch als Funktion der Dotierung in Abb. 5.4 dargestellt.



**Abbildung 5.4:** Schematische Darstellung der Barrierenhöhe  $\Phi_b$ , Bewglichkeit  $\mu$  und der Aktivierungsenergie der Ladungsträger  $E_n$ .

#### 5.1.2 Variation der Dotierung

Um die im vorangegangen Kapitel gezogenenen Schlussfolgerungen experimentell zu bestätigen, sind Beweglichkeit und Barrierenhöhe als Funktion der Dotierkonzentration auszuwerten. Durch Dotierung der GaN-Schichten mit Silizium lässt sich die Konzentration an Elektronen in einem Bereich von  $1 \times 10^{16} - 1 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> variieren. Abbildung 5.5 zeigt die freie Ladungsträgerkonzentration und die Hall-Beweglichkeit als Funktion der inversen Silzium-Zelltemperatur. In dieser sogenannten Arrhenius-Darstellung ergibt sich ein linearer Zusammenhang für Zelltemperaturen im Bereich 1100-1350°C zwischen dem entsprechenden Silizium-Angebot und der gemessenen freien Elektronenkonzentration im Halbleiter. Für kleinere Silizium-Flüsse jedoch ist kein direkter Zusammenhang mehr zwischen Ladungsträgerkonzentration und angebotener Dotierung zu erkennen, die Ladungsträgerkonzentration sollte weiter der gestrichelten Geraden folgen. Stattdessen zeigt sich eine mehr oder weniger starke Schwankung um einen Mittelwert, der auch ohne Silizium-Angebot bei  $1 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> liegt (die Silizium-Zelle war für diese GaN-Schicht geschlossen und bei einer Temperatur, bei der kein Silizium in nennenswerter Menge austritt). Ursache für diese starke Abweichung von dem erwarteten linearen Verhalten in der Arrhenius-Darstellung ist die für GaN typische, nicht zu vernachlässigende Hintergrunddotierung, auf deren Ursprung aber an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll. Die Gesamtdonatorkonzentration setzt sich demnach zusammen aus den Störstellendichten für den Silizium-Donator und den "intrinsisch" eingebauten Donator:

$$N_D = N_{\rm Si} + N_{\rm nat}$$

Die Konzentration des natürlichen Donators ist beim Herstellungsprozess nur sehr schwer kontrollierbar, da sie von einer Vielzahl von Parametern abhängen kann. Möglichen Einfluss darauf haben beispielsweise Substratpräparation, Wachstumstemperatur, Flussverhältnisse von Gallium



**Abbildung 5.5:** Effektive Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit als Funktion der Silizium-Zelltemperatur (alle Werte sind bei 300 K gemessen).

und Stickstoff, sowie die während des Wachstums vorhandene Hintergrundverunreinigung und ihre Zusammensetzung.

Kein funktionaler Zusammenhang ist zwischen der gemessenen Hall-Beweglichkeit und dem angebotenen Silizium zu erkennen (siehe Abb. 5.5). Der von mehreren Autoren berichtete Abfall der Beweglichkeit zu hohen Dotierkonzentrationen [48, 88], wie er auch für andere Materialsysteme beobachtet wird, ist in dieser Auftragung nicht zu erkennen. Die Begründung hierfür liegt in der generell sehr niedrigen Hall-Beweglichkeit dieser GaN-Schichten im Vergleich zu typischen MBE- und MOVPE-GaN [24, 31], sodass davon auszugehen ist, dass der Effekt der Korngrenzen mit den Potentialbarrieren diesen Trend überdeckt.

Somit kann die Silizium-Temperatur nicht als Maß für die Dotierkonzentration im GaN verwendet werden. Als Ausweg bietet sich die Auftragung der interessanten Größen als Funktion der gemessenen freien Ladungsträgerkonzentration an, da sie näherungsweise proportional zur vorhandenen Gesamtdotierung ist, insbesondere für hohe Störstellendichten ist die Zahl der in tiefen Störstellen festgesetzten Elektronen vernachlässigbar gegenüber den frei beweglichen Ladungsträgern. Für den Fall, dass die Zahl der tiefen Störstellen vergleichbar zur Dotierung wird, ist die freie Ladungsträgerkonzentration eine untere Grenze, da dann ein nicht unerheblicher Teil der Gesamtkonzentration an Ladungsträgern, die von flachen Donatoren stammen, in tiefen Niveaus festgesetzt ist.

In Abbildung 5.6 ist die Raumtemperaturbeweglichkeit als Funktion der freien Ladungsträgerkonzentration bei 300 K aufgetragen. Für große bzw. kleine Elektronendichten ist eine nahezu



Abbildung 5.6: Ladungsträgerbeweglichkeit als Funktion der Elektronenkonzentration bei Raumtemperatur. Die gestrichelte Hilfslinie und der Pfeil kennzeichnen ein Beweglichkeitsminimum bei  $1.4 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>.

konstante Beweglichkeit von etwa 60–70 cm<sup>2</sup>/Vs im Halbleiter zu verzeichnen. Ein deutlicher Einbruch in der Hall-Beweglichkeit bei einer Ladungsträgerkonzentration von  $1.4 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> zeigt den Übergang zwischen den im vorangegangen Teil beschriebenen Regimes.

Aus der Auftragung der Potentialbarrierenhöhe  $\Phi_b$  als Funktion der Ladungsträgerkonzentration (Abb. 5.7) können nun durch Anpassen der theoretischen Barrieren an die experimentell bestimmten Werte die mittlere Korngröße und die Trap-Dichte gewonnen werden. Die Barrierenhöhe ist für Ladungsträgerdichten kleiner als  $N_T/l$  nur vom Korndurchmesser abhängig (Gl. 5.11), es errechnet sich eine mittlere Korngröße von etwa (70 ± 20) nm. Nach Gl. 5.13 ist für den Fall hoher Dotierungen die Barrierenhöhe nur von der Dichte der tiefen Einfangzentren auf der Kornoberfläche begrenzt, aus Abb. 5.7 wurde ein Wert von 1 × 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> abgeschätzt. Zusätzlich kann aus Abbildung 5.8 die Tiefe des einfangenden Energieniveaus zu 0.3 eV bestimmt werden.

Vergleicht man diese Werte mit Literaturwerten für Silizium, so liegt die Trap-Dichte in einem Bereich zwischen rein polykristallinen und aus der Schmelzzone rekristallisierten Materialien [86, 87, 89, 90]. Der mit 70 nm deutlich größere Korndurchmesser ist in der Herstellungsmethode begründet. Während für die in der Literatur berichteten Werte ausschließlich polykristallines Material diskutiert wird, ist bei der Molekularstrahlepitaxie ein möglichst perfekter Einkristall das Ziel. Die auftretenden Korngrenzen resultieren aus dem Nukleationsprozess beim Wachstumsstart auf Saphir, die beim fortschreitenden Wachstum aneinander stoßenden Kristallblöcke verbinden sich zu einer Kristallstruktur, die an den Koaleszenzflächen die oben abgeschätzte Dichte an Einfangzentren mit sich bringt.



**Abbildung 5.7:** Barrierenhöhe als Funktion der Elektronenkonzentration bei Raumtemperatur. Die durchgezogene Linie stellt den Fit der Barrierenhöhe an die experimentellen Werte dar. Die maximale Barrierenhöhe wird bei  $1.4 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> erreicht.



**Abbildung 5.8:** Aktivierungsenergie der Ladungsträger als Funktion der Elektronenkonzentration bei Raumtemperatur. Die gestrichelte Kurve ist als Hilfslinie eingezeichnet.



#### Abbildung 5.9: Transmissionselektronische

Aufsichtsaufnahme einer GaN-Schicht hergestellt mit der ECR-Plasmaquelle.

In Abbildung 5.9 ist eine Aufsichtsaufnahme mittels Transmissionselektronenmikrospkopie einer typischen GaN-Schicht dargestellt. Die Größe der Kristallblöcke erscheint zwar deutlich kleiner als die errechneten 70 nm, tatsächlich aber ist die oben gewonnene Abschätzung ein Maß für die Weglänge, die Ladungsträger ohne Überschreiten einer Potentialbarriere zurücklegen können [91]. Die Extrapolation der energetischen Lage des Einfangzentrums aus Abb. 5.8 von etwa 0.3 eV kann jedoch nur als grobe Abschätzung dienen. Berücksichtigt man die Bereiche starker Ladungsträgerverarmung am semiisolierenden Substrat bzw. an der Halbleiteroberfläche, so wird die Donatorkonzentration im Halbleiter unterschätzt [75]. Bei der eigentlich notwendigen Auftragung der thermischen Aktivierungsenergie  $E_n$  als Funktion der Dotierkonzentration N<sub>D</sub> liegen die Werte niedriger freier Ladungsträgerkonzentrationen näher am kritischen Übergangsbereich maximaler Barrierenhöhe. Die daraus abzuleitende energetische Lage des Einfangzustandes relativ zum Leitungsband wird damit deutlich vergrößert. Mittels Admittanzspektroskopie bestimmte Werte von tiefen Störstellen wurden bei diesen GaN-Schichten mit 0.46eV angegeben [92] und liegen damit im Bereich von typischen Niveaus, wie sie auch von anderen Gruppen berichtet werden [93,94,95].

#### Grenzen des Modells:

Das Modell von SETO geht von folgenden, vereinfachenden Annahmen aus:

- Alle freien Ladungsträger sind in den tiefen Störstellen festgesetzt, oder
- alle tiefen Störstellen sind mit Ladungsträgern besetzt.
- Es existiert nur eine Art von Störstellen mit dem Energieniveau  $E_T$ .

Die Hinzunahme von teilweise besetzten Trap-Niveaus führt nach Vergleichsrechnungen für Silizium ab Korngrößen von etwa 100 nm zu einer Reduktion der maximalen Barrierenhöhe und gleichzeitigem Verbreitern dieses Bereichs. Wird statt einem einzelnen Energieniveau eine kontinuierliche Variation der Lage der Trap-Zustände über der Bandlücke angenommen, die Absolutzahl jedoch konstant gehalten, so verflacht der Bereich großer Potentialbarrieren insbesondere für niedrige Dotierkonzentrationen [96]. Eine ausführliche Beschreibung dieser Änderungen findet sich in den Referenzen [97,98].

### 5.2 GaN hergestellt mit der RF-Plasmaquelle

#### 5.2.1 Zweischichtmodell

Trotz der geringeren spezifischen Widerstände aufgrund von höheren Hall-Beweglichkeiten und Elektronenkonzentrationen zeigen GaN-Schichten, die mit der RF-Plasmaquelle hergestellt wurden, ein Verhalten, welches nicht mit einem einfachen Ladungstransportmodell beschrieben werden kann. In Abbildung 5.10 links ist die gemessene, freie Elektronenkonzentration als Funktion



Abbildung 5.10: Elektrische Eigenschaften einer 1  $\mu$ m dicken GaN-Schicht auf Saphir: Die offenen Symbole entsprechen den Messwerten, wie sie unter der Annahme konstanter elektrischer Kenngrößen über die Gesamtschicht gewonnen werden, die gefüllten Symbole stellen die Ergebnisse für eine Zweischichtkorrektur dar.

der reziproken Temperatur aufgetragen (offene Quadrate). Für kleine Temperaturen (also große 1/T-Werte) strebt die Ladungsträgerkonzentration gegen einen konstanten Wert. Bei zahlreichen Proben, die hier nicht explizit dargestellt sind, ist dieses Verhalten noch etwas extremer: von hohen Temperaturen kommend nimmt die Ladungsträgerkonzentration ab und erreicht im Bereich 150–50 K ein Minimum, um zu ganz niedrigen Temperaturen wieder anzusteigen und gegen einen konstanten Wert zu streben.

	unkorrigiert	korrigiert	
$E_D$ [meV]	$33\pm2$	$28\pm2$	
$N_D [10^{18} \text{ cm}^{-3}]$	$6.8\pm0.7$	$2.2\pm0.5$	
$N_A \ [10^{18} \ \mathrm{cm}^{-3}]$	$5.0\pm0.6$	$1.4 \pm 0.4$	
Kompensation	73%	63%	
$\mu(300 \text{ K}) \text{ [cm}^2/\text{Vs]}$	186	200	
$\mu(\text{max}) [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	222	245	

**Tabelle 5.2:** Fitparameter für eine einfache GaN-Schicht ausgewertet unter der Annahme eines homogenen Halbleiters (unkorrigiert) bzw. nach Abzug des defektkorrelierten Leitfähigkeitsanteils (korrigiert).

Donatorkonzentration, Kompensation und Donatoraktivierungsenergie können mit den Standardgleichungen (3.6)–(3.8) in diesen Fällen meist nur für Temperaturen über 200 K ermittelt werden. Die Temperaturunabhängigkeit bei tiefen Temperaturen deutet darauf hin, dass ein zweiter Leitungsmechanismus in diesen Schichten vorhanden ist. Von MOLNAR und Mitarbeitern wurde dieser Effekt erstmalig an MBE-GaN gemessen und diskutiert [99]. Eine Überlagerung der Leitungsband-Leitfähigkeit mit einem defektkorrelierten Ladungstransport wurde als Modell vorgeschlagen. Der Transportmechanismus über Defekte wird durch den Überlapp der Elektronwellenfunktion benachbarter Zentren hervorgerufen. Man spricht in diesem Fall von Leitfähigkeit in einem Defektband oder "Hopping"-Leitung. Da dieser Leitungsmechanismus eher Diffusionscharakter besitzt und der Löcherleitung in *p*-Halbleitern gleicht, ist die Beweglichkeit dieser Elektronen deutlich geringer als im Leitungsband. Um die tatsächlichen elektrischen Eigenschaften der eigentlichen Schicht zu extrahieren, wurde von Look und Mitarbeitern vorgeschlagen, ein Zweischichtmodell zur Beschreibung der Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit zu verwenden [61]. Die mathematische Beschreibung wurde bereits im Kapitel 3.1.3 dargelegt. Durch mechanisches Abdünnen und sequentiellem Ermitteln der Donatorkonzentration mittels Hall-Effekt- und C-V-Messungen wurde von GÖTZ und Mitarbeitern eine entartet-leitfähige GaN-Schicht am Übergang Saphir/GaN ermittelt [25]. Der Vergleich mit TEM-Aufnahmen dieser Schichten bestätigte die Schlussfolgerung, dass die Leitfähigkeit in Schichten mit wenigen hundert Nanometern defektkorreliert ist [100].

Die in Abbildung 5.10 dargestellte Ladungsträgerkonzentration und die Hall-Beweglichkeit wurde unter der Annahme einer solchen entartet-leitfähigen Schicht korrigiert (gefüllte Symbole). Unter Berücksichtigung des vollständigen Ausfrierens von Ladungsträgern bei tiefen Temperaturen für die eigentliche Schicht kann die Ladungsträgerkonzentration aus einer Extrapolation für  $T \rightarrow 0$  ermittelt werden. Etwas problematischer ist die Hall-Beweglichkeit der hochgestörten Schicht zu bestimmen. Auch diese Größe sollte im Tieftemperaturfall unabhängig von der Temperatur sein. Dies ist jedoch bis 20 K nicht der Fall (Abb. 5.10 rechts), sodass bei der Extrapolation ein vergleichsweise großer Fehler zu berücksichtigen ist. Zur Korrektur der elektrischen Daten wurden für die Grenzfläche eine Schichtkonzentration  $n_{H\Box 1} = 1.36 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> und eine Beweglichkeit  $\mu_{H1} = 55$  cm<sup>2</sup>/Vs verwendet. Erwähnenswert ist, dass diese Korrektur den gesamten Temperaturbereich beeinflusst und nicht nur den bisher nicht anpassbaren Bereich tiefer Temperaturen. Die aus den korrigierten Daten ermittelten Größen Donatorkonzentration, Kompensation und Aktivierungsenergie sind in Tabelle 5.2 zusammen mit den Werten ermittelt aus den Rohdaten zusammengestellt. Die Donatorkonzentration und der Kompensationsgrad liegen im Bereich typischer MBE-GaN-Schichten. Die Korrektur liefert als Donatoraktivierungsenergie



**Abbildung 5.11:** TEM-Aufnahme einer 1  $\mu$ m dicken GaN-Schicht auf Saphir aufgenommen entlang der  $\langle 2 \overline{1} \overline{1} 0 \rangle_{GaN}$ -Richtung.

etwa 28 meV und kann damit Sauerstoff auf Stickstoff-Plätzen zugeordnet werden [101]. In Abbildung 5.11 ist eine transmissionselektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme dieser GaN-Schicht dargestellt. Im Gegensatz zu Referenz [100] zeigt sich kein ausgeprägter Übergang zwischen einer defektreichen und einer anschließend ungestörten Schicht nahe an der Grenzfläche Saphir/GaN, stattdessen nimmt die Defektdichte augenscheinlich kontinuierlich von sehr hohen Werten mit zunehmender Schichtdicke zu moderaten Werten ab. Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, dass die Ladungsträgerkonzentration in ähnlicher Weise wie die Defektdichte mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, während in gleichem Maße die Beweglichkeit aufgrund der verbesserten kristallinen Qualität zunimmt. Eine Modellierung der elektrischen Eigenschaften, basierend auf der Annahme von zwei stark unterschiedlich leitfähigen Schichten, erscheint daher nicht ausreichend.

#### 5.2.2 Einfluss der Schichtdicke

Um den Einfluss der Grenzfläche näher zu untersuchen, wurden die elektrischen Eigenschaften von GaN als Funktion der Schichtdicke mit Hilfe einer Dickenserie bestimmt. In Abbildung 5.12 sind die temperaturabhängigen van der Pauw-Messungen für diese Serie dargestellt. Alle Proben wurden unter nominell identischen Bedingungen hergestellt, sodass die Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften dem Einfluss der Schichtdicke zugeordnet werden können. Für die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration aus den experimentell bestimmten Hall-Koeffizienten wurde eine homogene Ladungsträgerkonzentration über die gesamte Schichtdicke angenommen. Für eine Schichtdicke von 100 nm zeigt sich eine entartete Leitfähigkeit mit nahezu konstanter Ladungsträgerkonzentration von  $9 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> und konstanter Hall-Beweglichkeit von 10 cm<sup>2</sup>/Vs im gesamten Temperaturbereich. Mit zunehmender Schichtdicke wird die effektive Ladungsträgerkonzentration auf Werte unter  $1 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> reduziert, während die effektive



Abbildung 5.12: Effektive Ladungsträgerkonzentration und Hall-Beweglichkeit für eine Serie von GaN-Proben unterschiedlicher Schichtdicke.

Beweglichkeit bei Raumtemperatur auf 190 cm<sup>2</sup>/Vs zunimmt. Der Effekt der Entartung kann dennoch auch für Schichtdicken von 0.4–4  $\mu$ m beobachtet werden: Von hohen Temperaturen kommend nimmt die Ladungsträgerkonzentration ab, wie es für typische Halbleiter zu erwarten ist. Ein vollständiges Ausfrieren der Ladungsträgerkonzentration bei tiefen Temperaturen ist jedoch für alle Schichten nicht zu erkennen, stattdessen wird ein konstanter Wert bei tiefen Temperaturen erreicht. Die Reduktion der effektiven Ladungsträgerkonzentration mit zunehmender Schichtdicke bei tiefen Temperaturen ist verständlich, da der Anteil der Grenzfläche an der Leitfähigkeit mit größerer Dicke abnimmt. Die Daten der 6  $\mu$ m dicken GaN-Schicht konnten nur bis 100 K zuverlässig bestimmt werden, da der spezifische Widerstand der Probe das Messlimit von etwa 100  $\Omega$ cm überschritt.

Die Zunahme der effektiven Hall-Beweglichkeit zu größeren Schichtdicken bei gleichzeitigem Verschieben der jeweiligen Maximalwerte zu kleineren Temperaturen zeigt, dass die Streuung an ausgedehnten Defekten und ionisierten Störstellen einen immer geringer werdenden Einfluss auf die Beweglichkeit besitzt. Die Beweglichkeitsdaten der dicksten Schicht sind in Abbildung 5.12 nicht eingezeichnet, da sie nicht dem Trend folgen. Wie weiter unten gezeigt werden wird, ist dies auf eine drastische Änderung der Kristallstruktur ab etwa 4  $\mu$ m zurückzuführen.

Um etwaige, nicht beabsichtigte Veränderungen des Wachstums von Probe zu Probe auszuschließen, wurde desweiteren eine 5.7  $\mu$ m dicke GaN-Schicht hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften untersucht. Durch Beschuss des Halbleiters mit Argon-Ionen von 1 keV am Ionenimplanter des Instituts für Werkstofftechnik in Bremen konnte bei einer Abtragrate von etwa 70 nm/min diese Probe gezielt schrittweise abgedünnt und nach jedem Abdünnschritt vermessen werden. Im linken Teil der Abbildung 5.13 ist die effektive Ladungsträgerkonzentration als Funktion der



**Abbildung 5.13:** Effektive Ladungsträgerkonzentration für eine schrittweise abgedünnte GaN-Probe bei unterschiedlichen Schichtdicken.

reziproken Temperatur für die nach dem Abdünnen verbliebenen Schichtdicken von 0.8–3.6  $\mu$ m aufgetragen. Ähnlich zu Abbildung 5.12 ist auch hier eine Abnahme der effektiven Ladungsträgerkonzentration mit zunehmender Schichtdicke zu verzeichnen. Während für die dünnste Schicht bei tiefen Temperaturen die Temperaturunabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration deutlich sichtbar ist, wird der Einfluss des Übergangs Saphir/GaN mit zunehmender Schichtdicke auch hier reduziert. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Daten der effektiven Ladungsträgerkonzentration für die Schichtdicken 3.6–5.7  $\mu$ m in Abbildung 5.13 rechts separat dargestellt. Im Gegensatz zu den links dargestellten Daten ist hier kein nennenswerter Einfluss der Schichtdicke mehr zu erkennen, sodass für die oberen 2  $\mu$ m der gesamten GaN-Schicht von einer fast homogenen Ladungsträgerkonzentration ausgegangen werden kann. Der Anstieg zu tiefen Temperaturen, also der Einfluss des defektreichen Wachstumsstarts, bleibt jedoch erhalten.

Das Verhalten der Ladungsträgerbeweglichkeit (vgl. dazu Abb. 5.14) ist ebenfalls analog zu dem der Schichtdickenserie. Der Anstieg von 55 auf 140 cm<sup>2</sup>/Vs bei Raumtemperatur und das Verschieben des Wertes maximaler Beweglichkeit zu tiefen Temperaturen zeigt, dass die strukturelle Qualität des GaN mit zunehmender Dicke verbessert und damit die Defektstreuung reduziert wird.

Zur Beschreibung der Dickenabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften wurden von GÖTZ und Mitarbeitern folgende, rein empirische Gleichungen vorgeschlagen [84]:

$$n(x) = n_0 + n_1 \exp(-x/\delta_n)$$
 (5.14)

$$\mu(x) = \mu_0 - \mu_1 \exp(-x/\delta_{\mu}).$$
 (5.15)

Hierbei wird ein exponentielles Abklingen der Ladungsträgerkonzentration mit der Schicht-



**Abbildung 5.14:** Effektive Hall-Beweglichkeit für eine schrittweise abgedünnte GaN-Probe bei unterschiedlichen Schichtdicken.

dicke *x* auf einer Längenskala  $\delta_n$  angenommen. Die Ladungsträgerkonzentration des entarteten Übergangsbereichs beträgt  $n_0 + n_1$ , der entsprechende Wert für eine dicke Schicht ist  $n_1$ . Der Anstieg der Hall-Beweglichkeit wird ebenfalls exponentiell modelliert. Hier ist die typische Länge durch den Parameter  $\delta_\mu$  gegeben, die Differenz  $\mu_0 - \mu_1$  ist die Hall-Beweglichkeit einer sehr dünnen,  $\mu_1$  der entsprechende Wert einer dicken Halbleiterschicht. Die effektive Ladungsträgerkonzentration und die effektive Hall-Beweglichkeit eines Halbleiters mit diesen vertikal nicht homogenen elektrischen Eigenschaften werden mit den Gleichungen (3.45) und (3.46) berechnet.

Die Anpassung dieses Modells an die experimentellen Daten ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Um die Ergebnisse für diese Schicht hergestellt mit Molekularstrahlepitaxie mit den Werten der Hydrid-Gasphasenepitaxie aus Referenz [84] zu vergleichen, wurde diese Anpassung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die beste Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment wurde erreicht, wenn für eine dicke GaN-Schicht eine Ladungsträgerkonzentration von  $n_1 = 7 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> bei einer Beweglichkeit von  $\mu_1 = 170$  cm<sup>2</sup>/Vs angenommen wurde (durchgezogene Kurven). Der Übergangsbereich am Substrat wurde mit  $n_0 + n_1 = 2 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> und  $\mu_0 - \mu_1 = 5$  cm<sup>2</sup>/Vs angepasst. Im Gegensatz zu den GaN-Schichten hergestellt mit HVPE sind Längenskalen, auf denen sich Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit verändern, stark unterschiedlich und wesentlich kleiner. Sie betragen  $\delta_n = 10$  nm und  $\delta_{\mu} = 0.35 \ \mu$ m für die schrittweise abgedünnte Probe und sind im Rahmen der Fehler identisch zu den Werten der Schichtdickenserie. Die von Götz und Mitarbeitern berichteten Werte liegen im Bereich von 10  $\mu$ m für HVPE-GaN [84]. Die gebrochenen Linien zeigen die Sensitivität des Modells auf Schwankungen in  $\delta_n$  und  $\delta_{\mu}$ .

Die Tatsache der komplett unterschiedlichen Längenskalen, auf denen Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit variieren, legt den Schluss nahe, dass dies durch verschiedene Me-



Abbildung 5.15: Abkling- bzw. Anstiegslänge der effektiven Ladungsträgerkonzentration bzw. der effektiven Hall-Beweglichkeit bei Raumtemperatur für die schrittweise abgedünnte GaN-Probe.

chanismen verursacht wird. Das Ansteigen der Beweglichkeit geschieht innerhalb der Schicht in gleichem Maße wie die Defektdichte im Halbleiter abnimmt. Betrachtet man eine TEM-Querschnittsaufnahme einer typischen GaN-Schicht hergestellt mittels MBE und RF-Plasmaquelle (Abb. 5.11), so fällt die starke Störung der kristallinen Perfektion in den ersten 0.2–  $0.3 \mu m$  auf. Dies scheint sehr gut zu dem experimentell ermittelten Anstieg der Beweglichkeit in diesem Schichtdickenbereich zu passen. Während die Dichte an ausgedehnten Defekten bei diesen Schichten graduell abzunehmen scheint, berichten Götz und Mitarbeiter von einem scharfen Übergang zwischen einer sehr defektreichen und der nahezu ungestörten GaN-Schicht [100].

Berücksichtigt man, dass die Streuung an ausgedehnten Defekten den größten Einfluss auf die Gesamtbeweglichkeit bei tiefen Temperaturen besitzt, so erscheint die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten bei Raumtemperatur nicht geeignet. Bei 300 K ist bereits die Streuung an polar-optischen Phononen der beweglichkeitslimitierende Streuprozess (siehe Abb. 3.8). Aus diesem Grund wurden die Werte für  $\delta_n$  und  $\delta_\mu$  für verschiedene Temperaturen ermittelt und in Abbildung 5.16 aufgetragen. Während die Abklinglänge der Ladungsträgerkonzentration innerhalb der Genauigkeit dieser Anpassung als temperaturunabhängig angenommen werden kann, steigt  $\delta_\mu$  zu tiefen Temperaturen stark an. Der für T = 0 K extrapolierte Wert für  $\delta_\mu = 1.5 \,\mu\text{m}$  scheint besser geeignet, die Abnahme der Defektdichte mit zunehmender Schichtdicke zu beschreiben. Aufgrund des abnehmenden Einflusses der Streuung an geladenen Defekten bei höheren Temperaturen würde man erwarten, dass demzufolge die Anstiegslänge  $\delta_\mu$  zu null wird. Der verbleibende Wert von etwa 0.2  $\mu$ m gibt Anlass zur Vermutung, dass das Modell mit nur einer Anstiegslänge möglicherweise zu einfach ist, um die Variation der Beweglichkeit mit der Schichtdicke zu beschreiben. Anstatt der Gleichungen (5.14) und (5.15) kann das Modell erweitert werden zu:



**Abbildung 5.16:** Abklinglängen (offene Symbole) und Anstiegslängen (gefüllte Symbole) als Funktion der Temperatur für die graduell abgedünnte Probe (Kreise) und die Schichtdickenserie (Quadrate).

$$n(x) = n_0 + \sum_{i} n_i \exp(-x/\delta_{n,i})$$
 (5.16)

$$\mu(x) = \mu_0 - \sum_i \mu_i \exp(-x/\delta_{\mu,i}).$$
 (5.17)

In diesem Falle wird sowohl für die Ladungsträgerkonzentration als auch für die Beweglichkeit über die Beiträge der einzelnen Mechanismen summiert, die zu schichtdickenabhängigen elektrischen Eigenschaften führen. Als Beispiele seien die Streuung an Inversionsdomänen, kubischen Einschlüssen oder zusätzlichen Störstellen aus der Hintergrundverunreinigung der Wachstumskammer angeführt.

Der drastische Abfall der Ladungsträgerkonzentration innerhalb der ersten Nanometer der GaN-Schicht kann mehrere Ursachen haben. Zum Einen kann vermutet werden, dass Sauerstoff aus dem Substratmaterial beim Wachstumsstart ausdiffundiert und im GaN als Donator eingebaut wird. Diffusionsexperimente haben zwar gezeigt, dass Sauerstoff erst ab Temperaturen oberhalb 1125°C signifikant in GaN diffundieren kann [102], da diese Experimente an GaN von hoher kristalliner Qualität durchgeführt wurden, liegt jedoch die Vermutung nahe, dass bei schlechter kristalliner Qualität - wie in den ersten Nanometern nach Wachstumsstart - die Diffusion von Sauerstoff in GaN erhöht ist. Gleiches gilt auch für nicht vollständig vor dem Wachstumsstart vom Substrat entfernte physisorbierte Verunreinigungen wie Sauerstoff oder Kohlenstoff. Zum Anderen ist zu erwarten, dass aufgrund der geringen kristallinen Qualität der grenzflächennahen GaN-Schicht eine hohe Zahl an energetischen Zuständen innerhalb der Bandlücke vorhanden ist. Überschreitet die Dichte solcher Zustände den kritischen Wert der Mott-Dichte in GaN von  $1 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> [61], so tragen sie ebenfalls zur Leitfähigkeit bei.

Wie bereits oben erwähnt, sinkt die Beweglichkeit ab einer Schichtdicke von etwa 4  $\mu$ m sowohl in der Schichtdickenserie als auch in der graduell abgedünnten Probe unerwartet ab (siehe Abb. 5.14 und 5.15). Gleichzeitig bleibt die Temperatur maximaler Beweglichkeit und der Tieftemperaturbereich unverändert, sodass die Zunahme von Streuung an geladenen Kristalldefekten

ausgeschlossen werden kann. Einzig der vermehrte Einbau neutraler Kristallstörungen reduziert die Hall-Beweglichkeit im gesamten Temperaturbereich, ohne das Beweglichkeitsmaximum zu beeinflussen. Abbildung 5.17(a) zeigt die TEM-Querschnittsaufnahme der später abgedünnten



**Abbildung 5.17:** Transmissionselektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme (a)  $(in\langle 2 \overline{1} \overline{1} 0 \rangle_{GaN}$ -Richtung) und hochauflösende Röntgen-Diffraktometrie (sog. q-Scan (b)) der 5.7  $\mu$ m dicken GaN-Schicht zur Identifizierung der GaN-Phasen.

GaN-Schicht. Deutlich zu erkennen ist eine ausgeprägte Grenze bei einer Schichtdicke von etwa 4  $\mu$ m. Hochauflösende TEM-Untersuchungen des Instituts für Werkstoffphysik und Strukturforschung an dieser Schicht sowie die Bestimmung der Kristallphase mit Hilfe der hochauflösenden Röntgen-Beugung (Abb. 5.17(b)) weisen auf eine drastische Änderung der Kristallstruktur hin. Während bis 4  $\mu$ m der Kristall fast ausschließlich aus hexagonalem GaN mit Stapelfolge ... AB AB AB ... besteht, wird oberhalb dieser Schichtdicke bevorzugt kubisches GaN (... ABC ABC ABC ...) und der sogenannte 9R-Polytyp (... ABC BCA CAB ...) gebildet. Diese stark veränderte Kristallstruktur ist verantwortlich für die Reduktion der Beweglichkeit für GaN mit einer Schichtdicke größer als 4  $\mu$ m.

Über die Ursache dieses überraschenden Umschlags kann nur spekuliert werden. Ein wachstumstechnischer Einfluss kann ausgeschlossen werden, da dies an allen Schichten mit einer Dicke von mehr als 4  $\mu$ m auftrat. Da die Wachstumskammer auch teilweise für die Herstellung von Galliumarsenid genutzt wird, ist eine Hintergrundverunreinigung aufgrund des hohen Dampfdrucks von Arsen nicht auszuschließen. Absichtlich Arsen-dotierte GaN-Schichten zeigen ebenfalls einen hohen Anteil an kubischen Einschlüssen, wie mit Röntgen-Diffraktometrie in dieser Arbeitsgruppe nachgewiesen werden konnte. Den gleichen Effekt hat das Wachstum unter starkem Gallium-Überschuss. Eine Absenkung der Oberflächentemperatur und damit eine veränderte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Stickstoff und Gallium lässt die Vermutung zu, dass es während des Wachstums zu einer Ansammlung von Gallium an der Oberfläche kommt. Beide Effekte treten jedoch während des gesamten Herstellungsprozesses auf, sodass der plötzliche Umschlag damit nicht erklärt werden kann. Möglicherweise wird allerdings eine kritische Konzentration an der Oberfläche erreicht, die diesen abrupten Übergang iniziiert.

Erwähnenswert ist auch die Rauhigkeit dieser Grenze im Vergleich zur Oberfläche. Die Wachstumsfront vor dieser unerwarteten Änderung der Kristallstruktur weist eine starke Strukturierung auf einer Längenskala von mehreren hundert Nanometern auf, während die Oberfläche der Gesamtschicht scheinbar über einige Mikrometer sehr glatt ist. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen zeigen jedoch, dass dies nur für die Oberfläche von ausgedehnten Plateaus gilt (vgl.: Abb. 5.18). Diese sind wiederum von deutlich tieferen Tälern umgeben. Möglicherweise spielt eine kritische Rauhigkeit an der Wachstumsfront die entscheidende Rolle bei diesem Umschlag der Kristallstruktur.



Schichtdicke: 2 µm

Schichtdicke: 6 µm

Abbildung 5.18: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der GaN-Oberfläche bei verschiedenen Schichtdicken (man beachte die unterschiedliche Höhenskala).

### **Kapitel 6**

### **Magnesium-Dotierung**

Wie bereits in der Vorstellung des Materialsystems GaN erwähnt, stellte die *p*-Dotierung dieses Halbleiters lange Zeit ein unüberwindbares Problem dar. Als Dotierstoffe, die möglicherweise ein Akzeptorniveau ausbilden, kommen prinzipiell alle chemischen Elemente der II. Hauptgruppe des Periodensystems in Frage, sofern sie auf einem Gallium-Gitterplatz eingebaut werden können. Tatsächlich wurden Elemente wie Beryllium, Magnesium, Kalzium, Kadmium und Zink theoretisch in Erwägung gezogen bzw. experimentell untersucht.

Beryllium wurde erfolgreich mit einer Löcherkonzentration von  $p = 1 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> und einer Hall-Beweglichkeit von 150 cm<sup>2</sup>/Vs in kubischem GaN eingebaut [103], elektrisch aktive Beryllium-Akzeptoren konnten in hexagonalem GaN nur indirekt über Elektrolumineszenz- und Photolumineszenzuntersuchungen nachgewiesen werden [104]. Ebenso unzureichend sind berichtete Ergebnisse zur Dotierung mit Kalzium. Zwar konnte elektrisch aktives Kalzium durch Ionenimplantation in hexagonales GaN mittels temperaturabhängigen Hall-Effektmessungen nachgewiesen werden, die erreichbaren Dotierniveaus von  $p < 1 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> [102] erscheinen jedoch für praktische Anwendung in Bauelementen zu gering. Die chemischen Elemente der II. Nebengruppe, Zink und Kadmium, besitzen nach theoretischen Abschätzungen zu hohe Akzeptorbindungsenergien, um flache Energieniveaus über dem GaN-Valenzband auszubilden [105]. Als Alternative zum Einbau auf Gallium-Gitterplätzen wird auch der Einbau von chemischen Elementen der IV. Hauptgruppe auf Stickstoff-Plätzen in Betracht gezogen. Silizium wird dabei bevorzugt jedoch als effektiver, flacher Donator auf Gallium-Plätzen eingebaut und demzufolge als n-Dotierung genutzt. Kohlenstoff dagegen wurde in MOVPE-Galliumnitrid erfolgreich angewendet und nachgewiesen. Ein bisher maximales Dotierniveau von  $p = 3 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> bei einer Hall-Beweglichkeit von 103 cm<sup>2</sup>/Vs in kubischem GaN auf GaAs-Substraten wurden erreicht [106]. Eine thermische Aktivierungsenergie aus optischen Experimenten ist mit 135 meV die niedrigste aller bisher berichteten Akzeptoren in GaN [105]. Zusätzlich wurde aus Photolumineszenzuntersuchungen auf einen möglichen Kohlenstoff-Akzeptor mit einer Aktivierungsenergie von etwa 85 meV geschlossen [107].

Die erste erfolgreiche *p*-Dotierung gelang 1989 AMANO und Mitarbeitern mit Magnesium in hexagonalem GaN hergestellt mittels MOVPE. Die geringe Löcherkonzentration von etwa  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> wurde erst nach einer Behandlung der GaN-Schichten mit niederenergetischen Elektronen (engl.: Low-Energy Electron-Beam Irradiation, kurz: LEEBI) erreicht [40]. Dabei war die Rolle dieser Bestrahlung zunächst unklar. Das auf Zwischengitterplätzen gelagerte Magnesium kann durch den Energietransfer aus dem Elektronenstrahl auf exakt die Gallium-Plätze gebracht werden, so die Annahme [28]. Erst die erfolgreiche Aktivierung des Magnesium-Akzeptors durch thermisches Aufheizen legte den Schluss nahe, dass Wasserstoff eine entscheidende Rolle bei der Passivierung spielt [41]. Ursache ist die Ausbildung von neutralen Magnesium-Wasserstoff-Komplexen [108, 109, 110, 111], die allerdings eine nur begrenzte chemische Stabilität aufweisen und somit durch geringe Energiezufuhr aufgebrochen werden können [112]. Die Quellen des Wasserstoffs sind in der Technik der MOVPE die sogenannten "Precursor" wie Trimethylgallium, Silan und Ammoniak, die bei Abgabe des Metallatoms bzw. des Stickstoffs massiv Wasserstoff und Wasserstoff-Radikale hinterlassen. Dennoch werden in diesen Schichten Löcherkonzentrationen bei Raumtemperatur von  $p = 5 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> [113] erreicht. Die typischen Hall-Beweglichkeiten liegen im Bereich von 4–14 cm<sup>2</sup>/Vs [114, 115, 116, 42], aber auch Rekordwerte von 26 cm<sup>2</sup>/Vs [44] und 39–128 cm<sup>2</sup>/Vs für kubisches GaN [117, 109] werden berichtet. Dies resultiert in spezifischen Widerständen von mehr als 1  $\Omega$ cm [118, 119, 120], selten darunter (0.06  $\Omega$ cm [113], 0.23  $\Omega$ cm [121]). Als großer Vorteil der MBE wird die nicht notwendige Aktivierung der Dotierung angesehen. Da alle chemischen Elemente in atomarer Form vorliegen und nicht durch Trägergase oder "Precursor"eingebracht werden, liegt in MBE-GaN keine Wasserstoff-Passivierung vor [31, 108, 122, 123]. Trotz ungünstigerer Bedingungen an der Wachstumsfront aufgrund von niedrigeren Temperaturen werden Dotierniveaus von  $p = (2-3) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [124,123] erreicht. Dabei spielt nicht das Magnesium-Angebot, sondern die Wachstumstemperatur die entscheidende Rolle für hohe Magnesium-Konzentrationen [125]. Jedoch werden auch Selbstkompensationseffekte bei zu hohen Magnesium-Konzentrationen in MBE-GaN berichtet [125].

Die Suche nach alternativen Akzeptoren begründet sich in der thermischen Aktivierungsenergie von Magnesium in GaN. Sie wird in einem weiten Bereich von 120 meV [126, 127] bis 290 meV [128, 44, 129] angegeben, wobei ein Wert von etwa 170 meV von einer Vielzahl von Autoren berichtet wird und deshalb als realistisch angesehen werden kann [130,42,118,131,132]. Dieser hohe Wert resultiert in einer sehr geringen Aktivierung der eingebauten Magnesium-Akzeptoren, nur etwa 1-2% des Magnesiums ist bei Raumtemperatur elektrisch aktiv [128, 114]. Im Rahmen seiner Dissertation untersuchte U. Birkle parallel zu dieser Arbeit die Eigenschaften von Kohlenstoff und Kalzium als Dotierstoffe in MBE-GaN [82].

In Abbildung 6.1 sind die elektrischen Eigenschaften einer ausgewählten Magnesium-dotierten GaN-Schicht dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine 1  $\mu$ m dicke GaN-Schicht, die bei einer Substrattemperatur nach Thermoelement von 870°C und einem Magnesium-Partialdruck von  $1 \times 10^{-7}$  Torr hergestellt wurde. Die freie Löcherkonzentration wurde im Bereich zwischen 200 und 440 K mit der für einen einfachen Akzeptor mit Kompensation modifizierten Gleichung (3.7) angepasst. Die so ermittelte Akzeptoraktivierungsenergie von etwa 145 meV und die hohe Kompensation von  $6 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> an Donatoren sind dafür verantwortlich, dass bei Raumtemperatur weniger als ein Promille der eingebauten Akzeptoren zur Leitfähigkeit beiträgt. Die Donatorkonzentration von nominell undotierten Schichten liegt meist im Bereich von  $5 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, sodass in diesem Falle von einer zusätzlichen Kompensation ausgegangen werden muss. Systematische Untersuchungen von verschiedenen Gruppen zeigen, dass sowohl bei MOVPE-GaN [120] als auch bei MBE-Proben [132, 114] trotz zunehmendem Magnesium-Angebot unter ansons-



**Abbildung 6.1:** Effektive Löcherkonzentration als Funktion der reziproken Temperatur (links) bzw. effektive Löcher-Beweglichkeit als Funktion der Temperatur (rechts) für eine ausgewählte Magnesium-dotierte GaN-Schicht.

ten gleichbleibenden Bedingungen ein Maximum an eingebautem Magnesium in den Schichten nachzuweisen ist. Ebenso konnte gezeigt werden, dass die freie Löcherkonzentration nicht beliebig durch weiteren Magnesium-Einbau gesteigert werden kann. In diesem Fall wird die freie Ladungsträgerkonzentration wieder reduziert und führt zu hochohmigen Schichten. Von DEWSNIP und Mitarbeitern [114] wird ein Selbstkompensationsmechanismus ähnlich dem der Stickstoff-Dotierung in ZnSe vorgeschlagen. Hier wird ab einer Grenze maximaler Löcherkonzentration durch zusätzliche Dotierung ein kompensierendes Donatorniveau gebildet, welches die effektive Dotierung und damit die Leitfähigkeit solcher Schichten reduziert [12,133]. Ein ähnlicher Effekt könnte auch in dieser Schicht vorliegen und die hohe Donatorkonzentration erklären.

Die elektrischen Eigenschaften aller bisher verfügbaren GaN-Schichten, die mit Magnesium dotiert wurden, sind zusammen mit den wichtigsten Herstellungsparametern in Tabelle 6 zusammengestellt. Um möglichst hohe Löcherkonzentrationen zu erreichen, wurde zum Einen der Magnesium-Fluss erhöht als auch gleichzeitig die Substrattemperatur verringert. Ein einheitlicher Trend, insbesondere für die Aktivierungsenergie der Akzeptoren, ist an diesen wenigen Proben nicht zu erkennen, da zahlreiche Faktoren die elektrischen Eigenschaften beeinflussen. Im Einzelnen sind dies:

- die Wachstumstemperatur:
  - Sie beeinflusst die Hintergrundladungsträgerkonzentration, da sich dadurch die Stöchiometriebedingungen auf der Wachstumsoberfläche verändern [83].
  - Der Haftkoeffizient von Magnesium auf der GaN-Oberfläche hängt sehr stark von der Temperatur ab [125].

T <sub>sub</sub>	T <sub>Mg</sub>	BEP <sub>Mg</sub>	BEP <sub>Ga</sub>	d	<i>p</i> ( <i>n</i> ) (300 K)	ρ (300 K)	EA
$[^{\circ}C]$	$[^{\circ}C]$	$[10^{-7} \text{ Torr}]$	[10 <sup>-7</sup> Torr]	[ <i>µ</i> m]	$[cm^{-3}]$	$[\Omega cm]$	[meV]
985	273	0.00006	6.0	1.04	$(3.7 \times 10^{17})$	0.46	n. v.
985	325	0.0065	6.0	1.01	n. m.	4.7	n. v.
985	355	n. v.	6.0	1.13	n .m.	2.4	n. v.
985	372	0.023	6.0	1.26	n. m.	2.8	n. v.
985	372	0.0063	6.0	1.14	n. m.	11	n. v.
985	392	0.017	6.0	1.10	n. m.	60	n. v.
995	450	0.17	6.2	1.16	$(6.3 \times 10^{17})$	3.7	n. v.
870	500	0.14	4.7	1.08	$6.5 imes10^{17}$	1.8	134
830	500	0.14	4.7	1.02	$3.0  imes 10^{17}$	3.3	117
995	540	2.0	6.2	1.18	$3.7 \times 10^{17}$	4.0	100
870	545	1.0	4.0	0.91	$1.9  imes 10^{17}$	3.7	145
870	561	5.3	19	2.00	$8.3 imes10^{16}$	14	188
890	580	6.0	26	0.95	$7.3  imes 10^{17}$	1.9	132
910	585	2.0	4.7	1.11	$2.3  imes 10^{17}$	2.2	164

**Tabelle 6.1:** Wachstumsparameter und elektrische Eigenschaften von Magnesium-dotiertem GaN. Die Abkürzungen bedeuten:  $T_{sub}$ : Substrattemperatur nach Thermoelement, BEP<sub>Mg</sub>: dem atomaren Magnesium-Fluss entsprechender Partialdruck, BEP<sub>Ga</sub>: dem atomaren Gallium-Fluss entsprechender Partialdruck, *d*: Schichtdicke, *p* (*n*) Löcher-(Elektronen-)konzentration bei Raumtemperatur,  $\rho$ : spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur,  $E_A$ : Akzeptoraktivierungsenergie, n. m.: Wert nicht messbar., n. v.: Wert nicht verfügbar.

- das V/III-Flussverhältnis:
  - Durch die Veränderung des Gallium-Anteils der auftreffenden Atome lässt sich die Hintergrundladungsträgerkonzentration und damit der Kompensationsgrad stark beeinflussen [83].
  - Die Einbauwahrscheinlichkeit f
    ür Magnesium h
    ängt stark vom Stickstoff-Angebot ab [114].
  - Donatoren aufgrund von Stickstoff-Fehlstellen besitzen in *p*-GaN eine geringere Bildungsenthalpie als in *n*-GaN [134]. Damit ist Kompensation durch zusätzliche Donatoren bei Gallium-reichen Wachstumsbedingungen zu erwarten.
  - Magnesium und Gallium konkurrieren an der Wachstumsfront um Stickstoff. Eine erhöhte Einbauwahrscheinlichkeit für Magnesium ist bei leicht Gallium-armen Wachstumsbedingungen zu erwarten [114].
- die Schichtdicke:
  - Wie bereits im vorangegangen Kapitel dargestellt, hängt die Ladungsträgerkonzentration in undotierten Schichten stark von der Schichtdicke ab. Somit ist die Zahl der

kompensierenden Donatoren ebenfalls eine Funktion der Schichtdicke. Dies wurde bereits an kubischem GaN:Mg nachgewiesen [114].

Diese hier aufgelisteten Faktoren sind selbstverständlich nicht unabhängig voneinander und können deshalb nur sehr schwer voneinander getrennt werden. Um beispielsweise die Akzeptoraktivierungsenergie für MBE-GaN exakt zu ermitteln, ist eine systematische Variation der einzelnen Parameter zu untersuchen. Dies war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich, da das Hauptaugenmerk vielmehr auf der Suche nach alternativen Dotierstoffen für GaN mit niedrigerer Akzeptoraktivierungsenergie lag (siehe hierzu Referenz [82]). Die *p*-Leitung ohne zusätzliche Aktivierungsprozeduren in Magnesium-dotierten GaN-Schichten konnte jedoch für die MBE-Anlage nachgewiesen und erfolgreich in der Herstellung von ersten Leuchtdioden angewandt werden.
### Kapitel 7

### Metallkontakte auf GaN

Eine exakte Kontrolle von Metall-Halbleiter-Übergängen ist bei der Realisierung von elektronischen Bauelementen von entscheidender Bedeutung. Ein idealer Metallkontakt zu Halbleitern sollte generell chemisch inert, oxid- und defektfrei sowie atomar glatt sein, wünschenswert wäre außerdem ein epitaktisches Abscheiden der Metalle auf dem Halbleiter [135]. Unter diesen idealen Bedingungen kann die Wahl des Kontaktmetalls für einen vorgegebenen Halbleiter einfach nach der Austrittsarbeit  $\phi_M$  der Metalle getroffen werden. Die sich ausbildende Schottky-Barriere ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeit des Metalls und der Elektronenaffinität des *n*-leitenden Halbleiters. Analoges gilt für *p*-Halbleiter (Differenz von Bandlücke plus Elektronenaffinität und Austrittsarbeit). Im Falle moderater Dotierung im Halbleiter ist der dominierende Stromtransportprozess thermionische Emission über diese Barriere, demzufolge ist für verlustarme Metall-Kontakte eine möglichst niedrige Barriere nötig.

Für nicht ideale Halbleiteroberflächen können im Allgemeinen die elektrischen Eigenschaften des Kontakts nicht alleine durch die Wahl des Kontaktmetalls beeinflusst werden. Insbesondere für Halbleiter mit sehr großer Bandlücke, wie sie für optoelektronische Anwendungen im grünen bis ultravioletten Spektralbereich Verwendung finden, existieren keine Metalle mit genügend kleiner (für Elektronenleitung) bzw. großer (für Löcherleitung) Austrittsarbeit [55]. Die Dicke der Oxidschicht und die Defektstruktur der Halbleiteroberfläche führen zusätzlich in aller Regel zu starken Beeinträchtigungen im Stromtransport. Durch chemische Präparation der Oberfläche vor der Metalldeposition und durch die Wahl von reaktiven Metallen und anschließende Legierungsschritte können jedoch für sehr viele Halbleiter die gewünschten Eigenschaften erzielt werden.

Da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit zunächst auf der elektrischen Charakterisierung von GaN-Schichten mittels temperaturabhängigen Hall-Effektmessungen lag, wurde ausschließlich auf lineare Strom-Spannungscharakteristika der Metall-Halbleiter-Übergänge Wert gelegt.

#### 7.1 Ohmsche Kontakte auf n-GaN

Die Elektronegativität von GaN wird, je nach Messmethode, mit 3.3–4.1 eV angegeben [136, 137], demzufolge kommen für ohmsche Kontakte nur Metalle mit einer Austrittsarbeit von weniger als etwa 4.3 eV wie Silber (4.26 eV, alle Werte nach [138]), Aluminium (4.28 eV), Indium (4.12 eV) und Titan (4.33 eV) in Frage. Metalle wie Arsen (3.75 eV), Wismut (4.22 eV), Kalzium (2.87 eV), Gallium (4.20 eV), Magnesium (3.66 eV) und andere kommen aus praktischen Gründen wie Giftigkeit, thermische Instabilität, Hygroskopie, Oxidierbarkeit und zu aufwendige Depositionstechniken nicht in Betracht. Mit einem festgesetzten Fermi-Niveau innerhalb der Bandlücke des GaN ist auf Grund des stark ionischen Bindungscharakters von GaN und seinen Legierungen nicht zu rechnen, sodass die Metallaustrittsarbeit einen starken Einfluss auf den Kontaktcharakter hat [139].

Metall	Dicke	Legiertemperatur	spez. Kontaktwiderstand	Referenz
	[nm]	[°C]	$[\Omega cm^2]$	
Au	k. A.	575	$2 \times 10^{-3}$	[140]
Al	k. A.	575	$2 \times 10^{-3}$	[140]
	150	unlegiert	$1 \times 10^{-4}$	[141,142]
	150	600	$2 \times 10^{-4} - 8 \times 10^{-6}$	[141, 142, 143]
Ti/Au	20/100	900	$1 \times 10^{-2}$	[144]
Ti/Ti/Au	20/20/200	975	$3 \times 10^{-6}$	[145]
Ti/Ag	15/150	unlegiert	$2 \times 10^{-2}$	[146]
Ti/Al	20/100	900	$8 \times 10^{-6}$	[144]
	35/115	600	$4 \times 10^{-6}$	[141, 147, 142]
Ti/TiN	100/80	unlegiert	$5 \times 10^{-3}$	[148]
Ti/Al/Ni/Au	15/220/40/50	900	$9 \times 10^{-8}$	[149]
Ti/Ni	50/250	1040	$1 \times 10^{-5}$	[150, 151]
Ti/Pd/Ni	50/50/250	990	$5 \times 10^{-5}$	[150]
Cr/Au	20/500	unlegiert	$3 \times 10^{-4}$	[152]
Cr/Ni/Au	15/15/500	unlegiert	$9 \times 10^{-5}$	[152]
Ni/Cr/Au	15/15/500	500	$3 \times 10^{-4}$	[152]
Pd/Al	25/125	600	$6 \times 10^{-5}$	[147]
PtIn	150	800	$1 \times 10^{-3}$	[153]
W	50	600	$8 \times 10^{-5}$	[154]

**Tabelle 7.1:** Literaturübersicht zu Metallkontakten auf *n*-GaN.

In Tabelle 7.1 ist eine Vielzahl von untersuchten Kontaktschemata zusammengestellt. Es handelt sich hierbei meist um Untersuchungen, die unter Ultrahochvakuum-Bedingungen und speziellen Präparationsschritten durchgeführt wurden. Die zur Realisierung kleiner Kontaktwiderstände notwendigen Temperschritte wurden mit sehr kurzen Legierzeiten mittels RTA-Technik (engl.: <u>Rapid Thermal Annealing</u>) ausgeführt, die eine etwaige Schädigung des Halbleiters verhindert. Für die Standard-Hall-Effektmessungen von *n*-GaN wurde der am einfachsten zu realisierende, lineare Metallkontakt gewählt. In Abbildung 7.1 ist die Strom-Spannungs-Charakteristik für 200 nm Aluminium und 25/200 nm Titan/Aluminium auf GaN dargestellt. Beide Kontakte zeigen ohmsches Verhalten bereits im unlegierten Fall. Ab Legiertemperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Aluminium (660°C) trat eine chemische Reaktion des Aluminiums trotz In-



Abbildung 7.1: Strom-Spannungs-Kennlinien der in dieser Arbeit verwendeten ohmschen Kontaktschemata. Alle Kontakte wurden für 10 Minuten unter Stickstoff-Atmosphäre bei den angegebenen Temperaturen legiert.



Abbildung 7.2: Kontaktwiderstände der Metallkontakte und spezifische Schichtwiderstände der *n*-GaN-Schicht als Funktion der Legiertemperatur.

ertgas (Stickstoff) auf, die zu einer drastischen Beeinträchtigung der Kontakteigenschaften führte. Die ermittelten Kontaktwiderstände (siehe Abb. 7.2) liegen mit 0.1  $\Omega$ cm<sup>2</sup> im unlegierten Fall und 0.001  $\Omega$ cm<sup>2</sup> für Aluminium getempert bei 600°C nicht im Bereich, wie sie für Bauelemente gefordert sind.

#### 7.2 Ohmsche Kontakte auf p-GaN

Die Bandlücke von 3.4 eV [29] und die bereits erwähnte Elektronenaffinität von 3.3–4.1 eV erfordern für *p*-leitendes GaN für eine verschwindende Schottky-Barriere eine Austrittsarbeit von etwa 7 eV. Die höchsten Werte werden mit 5.1–5.6 eV für Edelmetalle wie Gold, Palladium und Platin berichtet, auch Nickel fällt mit 5.15 eV noch in diesen Bereich. Somit sind für alle Metalle Schottky-Kontakte mit Barrieren von mehr als 1 eV zu erwarten. Dennoch sind mit den angeführten Metallen und Kombinationen mit Chrom oder Titan ohmsche Kontakte mit bemerkenswert niedrigen Kontaktwiderständen realisiert worden (siehe Tabelle 7.2).

Metall	Dicke	Legiertemperatur spez. Kontaktwiderstand		Referenz
	[nm]	$[^{\circ}C]$ $[\Omega cm^2]$		
Au	250	800 53		[155,136]
	100	unlegiert	$2 \times 10^{-2}$	[156]
Pd/Au	20/500	unlegiert	$7 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-4}$	[157, 158, 159]
Cr/Au	50/100	900	$4 \times 10^{-1}$	[137]
Ni	k. A.	550	$4 \times 10^{-2}$	[151]
	100	unlegiert	$2 \times 10^{-2}$	[156]
	50	600	$4 \times 10^{-2}$	[160]
Ni/Au	20/500	500	$3 \times 10^{-1}$	[152]
	10/40	unlegiert	$1 \times 10^{-2}$	[161]
	50/100	600	$2 \times 10^{-2}$	[160]
Ni/Pt	50/100	600	$3 \times 10^{-2}$	[160]
Ni/In	k. A.	800	$8 \times 10^{-3}$	[162]
Ni/Cr/Au	15/15/500	unlegiert	$8 \times 10^{-2}$	[152]
Ni/Pt/Au	20/30/80	500	$9 \times 10^{-3}$	[163]
Pt	50	600	$1 \times 10^{-2}$	[160]
	100	unlegiert	$1 \times 10^{-2}$	[156]
Pt/Au	k. A.	750	$2 \times 10^{-2}$	[164,158]
Pt/Ni/Au	20/30/80	500	$3 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-4}$	[163,165]
Ti	100	unlegiert	$3 \times 10^{-2}$	[156]
	50	800	$5 \times 10^{-3}$	[166]
Та	50	800	$5 \times 10^{-3}$	[166]
Ta/Ti	60/40	800	$3 \times 10^{-5}$	[166]

 Tabelle 7.2: Literaturübersicht zu Metallkontakten auf p-GaN.



Abbildung 7.3: Strom-Spannungs-Kennlinien der in dieser Arbeit verwendeten ohmschen Kontaktschemata. Alle Kontakte wurden für 10 Minuten unter Stickstoff-Atmosphäre bei den angegebenen Temperaturen legiert.



**Abbildung 7.4:** Kontaktwiderstände der Metallkontakte und spezifische Schichtwiderstände der *p*-GaN-Schicht als Funktion der Legiertemperatur.

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Magnesium-dotiertes GaN elektrisch mittels Hall-Effektmessungen untersucht wurde, konnte auf die systematische Optimierung von Kontaktwiderständen verzichtet werden. Die Abbildungen 7.3 und 7.4 zeigen die experimentellen Ergebnisse für 25/200 nm Palladium/Gold- und Nickel/Gold-Kontakte. Beide Schemata weisen lineare Strom-Spannungs-Kennlinien auf und sind bereits im ungetemperten Fall ohmsch. Die Kontaktwiderstände liegen mit 2–3  $\Omega$ cm<sup>2</sup> circa 2 Größenordnungen über den Werten, die für optimal präparierte GaN-Oberflächen berichtet werden. Für Legiertemperaturen oberhalb von 600°C konnten keine Kontaktwiderstände bestimmt werden, da dann eine nachhaltige Reduzierung der Leitfähigkeit des Halbleitermaterials zu beobachten war.

### **Kapitel 8**

### Zusammenfassung Gruppe-III-Nitride

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von Gruppe-III-Nitriden, die mittels Molekularstrahlepitaxie am Institut für Festkörperphysik hergestellt wurden.

Zu Beginn der Arbeit wurde zunächst ein Hall-Messplatz eingerichtet und mit Hilfe von alternativen Messmethoden überprüft, bevor erste GaN-Schichten auf ihre elektrischen Eigenschaften hin untersucht werden konnten. Da anfangs keinerlei Erfahrung auf dem Gebiet der Molekularstrahlepitaxie von GaN bestand, musste das Wachstum hinsichtlich der optischen, strukturellen und elektrischen Eigenschaften dieser Schichten optimiert werden. Eine Schlüsselrolle kam dabei der elektrischen Charakterisierung zu, da das langfristige Ziel optoelektronischer Bauelemente nur mit geeigneten elektrischen Parametern erreicht werden kann.

Die ersten einfachen GaN-Schichten wurden mit Hilfe einer Elektron-Zyklotron-Plasmaquelle hergestellt und zeichneten sich durch geringe Lumineszenzausbeuten und im Vergleich zur bekannten Literatur ungewöhnlich hohe spezifische Widerstände aus. Erst die Erhöhung der Wachstumstemperatur brachte Schichten hervor, die hinsichtlich Ladungsträgerkonzentration und Hall-Beweglichkeit temperaturabhängig charakterisiert werden konnten. Dennoch zeichneten sich diese GaN-Filme weiterhin durch hohe spezifische Widerstände aus: Die Ladungsträgerkonzentrationen und Hall-Beweglichkeiten waren deutlich niedriger als vergleichbare Werte anderer Gruppen, ebenso unterschieden sich diese Schichten hinsichtlich ihres Temperaturverhaltens deutlich von veröffentlichten Eigenschaften. Ursache dieser ungewöhnlichen Charakteristika war die Plasmaquelle, die nachweislich einen großen Anteil an ionisiertem Stickstoff im gesamten angebotenen Stickstoff produziert. Aufgrund der Funktionsweise dieser Quelle werden diese Ionen auf das Substrat beschleunigt und verursachen im GaN massiv Kistallschädigungen, die Lumineszenz- und elektrische Eigenschaften deutlich beeinflussen. Dennoch konnte das Temperaturverhalten der elektrischen Eigenschaften dieser Halbleiterschichten verstanden werden. Das Modell der Potentialbarrieren an Korngrenzen wurde aus dem Gebiet der polykristallinen Halbleiter entliehen und erfolgreich auf GaN angewendet. Dabei konnte das vorhergesagte Beweglichkeitsminimum bei einer bestimmten Dotierkonzentration nachgewiesen werden und somit die Gültigkeit dieses Modells auch bei GaN bestätigt werden. Als Resultat konnte eine Dichte an energetisch tiefliegenden Haftstellen sowie ein mittlerer Abstand zwischen den auftretenden Potentialbarrieren ermittelt werden. Letzterer zeigt gute Übereinstimmung mit der kolumnaren Struktur, wie sie auch auf transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehen ist.

Dennoch führten die unzureichenden elektrischen Eigenschaften letztendlich dazu, dass die vorhandene ECR-Plasmaquelle durch eine Radiofrequenz-Plasmaquelle ausgetauscht wurde. Unter anderem mit Hilfe der temperaturabhängigen Hall-Effektmessungen konnte danach das Wachstum von GaN optimiert werden und resultierte in spezifischen Widerständen, wie sie von anderen Gruppen berichtet werden. Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von  $(1-3) \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> mit einer Donatoraktivierungsenergie von typischerweise 28 meV (Sauerstoff) und die für MBE hohe Hall-Beweglichkeit von nahezu 200 cm<sup>2</sup>/Vs sind typische Werte, wie sie bei 1  $\mu$ m dicken GaN-Schichten direkt auf Saphir abgeschieden, erreicht werden konnten.

Untersuchungen zur Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Dicke der GaN-Schichten zeigten die Inhomogenität in Wachstumsrichtung. Ein rasches Abklingen der Ladungsträgerkonzentration innerhalb weniger 10 nm nach Wachstumsstart und ein Ansteigen der Hall-Beweglichkeit auf einer Längenskala von mehreren hundert Nanometern konnte unterschiedlichen Mechanismen zugeordnet werden. Der Vergleich zu anderen Herstellungsmethoden legte den Schluss nahe, dass mehrere Gründe für Veränderung der elektrischen Eigenschaften innerhalb einer Schicht verantwortlich sein müssen. Ein überraschender Umschlag in der Kristallstruktur bei einer Schichtdicke von etwa 4  $\mu$ m konnte mit temperaturabhängigen Hall-Effektmessungen nachgewiesen und mit TEM-Untersuchungen bestätigt werden. Die Ursache dafür bleibt spekulativ, als Konsequenz abzuleiten ist jedoch die Tatsache, dass zumindest unter den verwendeten Bedingungen nur Bauelemente mit einer Gesamtdicke von weniger als 4  $\mu$ m mit ausreichender kristalliner Qualität hergestellt werden können.

Hinsichtlich der Dotierbarkeit mit Magnesium konnte im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden, dass *p*-leitendes GaN ohne jegliche nachträgliche Aktivierung mit Molekularstrahlepitaxie hergestellt werden kann. Eine systematische Optimierung der erreichbaren Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit wurde nicht durchgeführt, da in erster Linie parallel im Rahmen einer Dissertation nach alternativen Dotierstoffen für die *p*-Dotierung gesucht wurde. Sowohl mit Kohlenstoff als auch Kalzium konnte jedoch bis dato kein Erfolg erzielt werden.

Die Eigenschaften ohmscher Kontakte konnte sowohl für *n*- als auch für *p*-leitendes GaN nachgewiesen werden. Bereits ohne nachträgliche thermische Behandlung konnte auf unpräparierten Oberflächen lineares Strom-Spannungs-Verhalten erzielt werden. Die spezifischen Kontaktwiderstände sind zwar für die elektrischen Charakterisierungsmethoden ausreichend, es besteht jedoch für die Anwendung in Bauelementen, die hohe Stromdichten und geringe Wärmebelastung erfordern, noch Optimierungsbedarf. Insbesondere hinsichtlich des Temperns besteht die Notwendigkeit der Beschaffung eines sogenannten RTA-Ofens, der die Legierung von Kontakten in wenigen Sekunden ohne nachhaltige Schädigung der Dotierung zulässt.

Desweiteren wurden zahlreiche weitere Untersuchungen zu elektrischen Eigenschaften von GaN und Legierungen durchgeführt, die in Diplomarbeiten und wissenschaftlichen Veröffentlichungen Eingang fanden. Erwähnt seien das Wachstum von GaN auf alternativen Substraten wie Neodymgallat oder anders orientiertem Saphir, Pufferschichten zur Verbesserung der kristallinen und damit elektrischen und optischen Qualität der darüber aufgebrachten Schichten sowie das Wachstum von AlGaN als Material für Mantelschichten in optoelektronischen Bauelementen.

# Teil II

# **II-VI-Laserdioden**

### **Kapitel 9**

## Laserdioden auf der Basis von ZnSe: Chronologie und Stand der Forschung

Halbleiterlaserdioden für den nicht-sichtbaren, infraroten Spektralbereich sind bereits in den 60er Jahren auf der Basis von GaAs realisiert worden. Die erste Laserdiode, die stimulierte Emission zeigte, bestand aus einem einfachen pn-Übergang [167]. Die Emissionswellenlänge lag bei 842 nm und konnte nur bei 77 K mit einer aus heutiger Sicht riesigen Schwellstromdichte von 8.5 kA/cm<sup>2</sup> erreicht werden. Die Grundlage für Verbesserungen auf dem Gebiet der Halbleiterlaserdioden bildet damals wie heute die von H. Kroemer vorgeschlagene Doppelheterostruktur, welche die Nachteile der breiten Inversionszone in einfachen pn-Übergängen einerseits und die hohe Absorption im Halbleitermaterial andererseits, durch ein Einpacken der aktiven Zone in ein Material mit größerer Bandlücke umgeht [168]. In den ersten Laserdioden wurde GaAs als aktives Material und AlGaAs als Begrenzung der Inversionszone benutzt. Die Dicke der aktiven Zone dieser Laserdioden betrug anfangs 100-200 nm, somit war das Emissionsspektrum breit und nicht auf eine Wellenlänge beschränkt. Die Einführung des Quantentrogs erlaubte eine deutliche Reduktion des Bereichs aktiver Verstärkung. Die in einem Quantentrog vorhandenen diskreten Übergangsenergien führten so zu einer drastischen Reduktion des Wellenlängenbereichs bis hin zum Monomodenbetrieb. Durch gezielte Variation der Quantentrogbreite lässt sich ein Durchstimmen der Wellenlänge - zumindest in einem engen Bereich - erreichen, sodass alleine durch Verändern des Wachstumsparameters "Zeit" eine Wellenlängenauswahl getroffen werden kann. Der Wellenlängenbereich dieser Laserdioden liegt mit 830-870 nm im nahen Infrarot und ist mit dem Auge nicht zu sehen. Durch das Einbringen von Indium und Phosphor bei gleichzeitiger Reduzierung des Arsen-Gehalts im Quantentrog konnte in den 80er Jahren der für die stimulierte Emission durch Halbleiterlaserdioden erreichbare Wellenlängenbereichs bis 650 nm ausgedehnt werden. Damit war erstmalig die Farbe rot durch stimulierte Emission zu erzeugen. Der grüne und blaue Spektralbereich kann jedoch mit diesem Materialsystem aufgrund der kleinen Bandlücke nicht erreicht werden und bleibt den sogenannten breitlückigen Halbleitersystemen auf der Basis von ZnSe und GaN vorbehalten.

Das Materialsystem ZnSe besitzt eine Bandlücke von ca. 2.7 eV [5] bei Raumtemperatur und kann, als aktives Material in Laserdioden eingesetzt, demzufolge theoretisch eine Wellenlänge von 457 nm - also im blauen Spektralbereich - emittieren. Das gleichzeitige Angebot von Kadmium reduziert die Energielücke des damit ternären, also aus drei Komponenten bestehenden Halbleiters, sodass der gesamte blaue Bereich bis ins Grüne zu einer Wellenlänge von mehr als 550 nm erreicht werden kann. Die Entwicklung der Molekularstrahlepitaxie ließ zwar ein einkristallines Abscheiden auf GaAs-Substraten zu, jedoch war es in der Anfangszeit nicht möglich, die für elektrisch gepumpte Laserdioden notwendige Dotierung zur Erzielung elektrisch leitfähiger ZnSe-Schichten zu realisieren. Demzufolge waren die ersten publizierten Ergebnisse zur stimulierten Emission im blauen und grünen Spektralbereich optisch oder durch Elektronenstrahl gepumpte Laserdioden, z. B. [169], deren aktive Zone aus CdZnSe/ZnSe-Multiquantentrögen (MQW) bestand. Sowohl gepulster als auch Dauerstrichbetrieb (cw, engl: continuous wave) von 10 K bis Raumtemperatur bei niedrigen Schwellen von 30 kW/cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur wurde erzielt. Die Einführung der Dotierstoffe Chlor als Element der 7. Hauptgruppe als Donator [170] und Stickstoff der 5. Hauptgruppe als Akzeptor [10,9] führte Ende der 80er Jahre und 1990 zu ersten elektrisch *n*- und *p*-leitenden Schichten auf der Basis von ZnSe.



**Abbildung 9.1:** 1. elektrisch gepumpte Laserdiode auf der Basis von ZnSe [171].

Abbildung 9.1 zeigt das Spektrum der ersten elektrisch gepumpten Laserdiode auf der Basis von ZnSe. Es handelt sich dabei um eine 1991 von 3M realisierte Doppelheterostruktur, die bei 77 K, also bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur, stimulierte Emission zeigte. Aus technologischer Sicht interessant ist die Tatsache, dass diese Laserdiode mit einem einfachen Gold-Kontakt auf einer *p*-ZnSe-Schicht auskommt. Die typischen Betriebsspannungen solcher Laserdioden wurden mit 20 V angegeben und als die Ursache der raschen Degradation angeführt.

Im gleichen Jahr konnte bereits der erste Fortschritt erzielt werden: Die Universitäten Purdue

und Brown stellten II-VI-Laserdioden mit einem CdZnSe/ZnSe-3-fach Quantentrog her, der aufgrund des größeren Einschlussfaktors der im Wellenleiter geführten Welle eine höhere externe Quantenausbeute erwarten ließ. Zusätzlich wurde auch mit dem prinzipiellen Aufbau der Laserdioden experimentiert: Während die erste Laserdiode auf *n*-GaAs hergestellt wurde und somit die untere Seite der Laserdiode ebenfalls aus *n*-leitfähigen Schichten bestanden, wurde hier erstmals auch ein umgekehrter *pn*-Übergang realisiert. Ein Vorteil dieser Anordnung, so wurde spekuliert, könnte die leichtere elektrische Kontaktierung mit Metallen der nun obenliegenden hochleitfähigen *n*-ZnSe-Schicht sein [169].

An einer Reihe von Laserdioden der NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY, die alle stimulierte Emission bei 77 K zeigten, konnten erstmals die von III-V-Laserdioden bekannten physikalischen Gesetzmäßigkeiten zum Einfluss von Resonatorlängen und Brechungsindizes auf die optischen Eigenschaften untersucht und bestätigt werden [172].

Hauptaugenmerk galt zwar zunächst, stimulierte Emission bei Raumtemperatur nachzuweisen

[174], dennoch wurden auch Anstrengungen unternommen, Dauerstrichbetrieb zu erreichen. Mit der Einführung von quaternären Mantelschichten (engl: cladding layers) bestehend aus MgZnS-Se sowie der Verwendung desselben Materials als Barriere zwischen 6 Quantentrögen aus binärem ZnSe, ist es SONY 1992 erstmals gelungen, cw-Betrieb bei 77 K zu erreichen [173]. Die zu Abb. 9.2 korrespondierende Schwellstromdichte wurde mit 225 A/cm<sup>2</sup> angegeben, der zur stimulierten Emission benötigte Absolutstrom lag bei 45 mA.



Abbildung 9.2: Strom-Leistungs-Kennlinie der 1. cw-Laserdiode bei 77 K [173].

PHILIPS schlug 1993 vor, den bisher meist binären Wellenleiter durch einen zu GaAs gitterangepassten ZnSSe-Wellenleiter zu ersetzen und zusätzlich quaternäre Mantelschichten für den optischen Einschluss, also die Wellenführung zu verwenden. Damit konnte auf Mehrfach-Quantentröge in der aktiven Zone verzichtet werden, da der Einfangquerschnitt aufgrund der höheren Bandlücke des ZnSSe im Vergleich zu ZnSe deutlich besser ist. Die von PHILIPS nach diesem Schema hergestellten Laserdioden zeigten im gepulsten Betrieb stimulierte Emission bis zu 120°C. Die pseudomorphe, also vollständig gitterangepasste Struktur wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht, wobei festgestellt werden konnte, dass vom GaAs/ZnSe-Übergang keine Relaxationsversetzungen ausgehen. Die Lebensdauer dieser Struktur wurde für ein Puls-Pause-Verhältnis von  $5 \times 10^{-4}$  zu 5–10 Minuten angegeben [175].

Die Untersuchungen zu epitaktisch hergestellten, ohmschen Kontakten zu *p*-ZnSe [176] und deren Anwendung auf Laserdioden [177] führte 1993 zu einer Lebensdauer von mehr als 1 Stunde im Pulsbetrieb.

Die kontinuierliche Verbesserung hinsichtlich Dotierung und struktureller Qualität der quaternären Mantelschichten resultierte bei SONY 1993 in der ersten grünen Laserdiode, die stimulierte Emission bei Raumtemperatur im Dauerstrichbetrieb zeigte [178] (siehe Abb. 9.3). Diese erste cw-Laserdiode besaß noch keinen optimierten *p*-Kontakt, was eine Betriebsspannung von 11.7 V zur Folge hatte. Stattdessen wurden jedoch lebensdauerfördernde, weil schwellstromsenkende Maßnahmen ergriffen: Die Endflächen der gespaltenen Dioden wurden unsymmetrisch mit dielektrischen Vielschichtspiegeln mit 70 % und 95 % Reflektivität versehen und mit dem *p*-Kontakt direkt auf einer Wärmesenke montiert. Mit letzterer Maßnahme konnte die am Oberseitenkontakt entstehende Wärme schnellstmöglich an eine Kupferwärmesenke abgeführt werden.



**Abbildung 9.3:** Spektrum der 1. cw-Laserdiode bei Raumtemperatur von SONY [178].

Unmittelbar darauf wurde jedoch der optimierte *p*-Kontakt in Laserdioden angewandt und führte im Pulsbetrieb für blaue Laserdioden zu einer Betriebsspannung von 9 V [179].



Abbildung 9.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (a) und Struktur (b) einer blaugrünen "buried-ridgewaveguide"-Laserdiode von 3M [180]. Bei 3M wurde 1993 ein alternativer Weg zur Reduzierung der Schwellstromdichte eingeschlagen [180]. Bei allen bisher vorgestellten Laserdioden handelte es sich um Bauelemente, bei denen der Injektionsstreifen lithographisch auf der Oberfläche der oben liegenden Halbleiterschicht definiert wurde, meist einem 10 µm breiten Metallstreifen, elektrisch durch einen Isolator wie z. B. Polimid begrenzt. Die darunterliegenden p-leitfähigen Schichten führen jedoch zu einer Aufweitung des Strompfads, sodass am Quantentrog deutlich mehr als 10  $\mu$ m als Injektionsbreite anzunehmen sind. Durch Abätzen der nicht benötigten Halbleiterschichten neben dem Injektionsstreifen und anschließendem Auffüllen mit einem Isolator (z. B. ZnS) wird gewährleistet, dass am aktiven Bereich der Laserdiode die tatsächlich angestrebte Breite des Injektionsstreifens vorliegt. Der erste dieser sogenannten "buried-ridge-waveguide"-Laserdioden auf der Basis von ZnSe wurde Ende 1993 von 3M demonstriert. Hier wurde eine Streifenbreite von 2  $\mu$ m gewählt, die Mantelschichten links und rechts vom Injektionsstreifen wurden durch physikalischen Abtrag mit Xe<sup>+</sup>-Ionen entfernt. Der resultierende Schwellstrom betrug für diese Laserdiode nur 2.5 mA und ist bis heute der niedrigste, zur stimulierten Emission von II-VI-Materialien, benötigte Strom.

Untersuchungen zum Degradationsmechanismus von II-VI-Laserdioden führten SONY [26] zu dem Schluss, dass Laserdioden

nicht aufgrund von makroskopischen Defekten wie Stapelfehler zerstört werden, sondern dass vorhandene Punktdefekte unter Beteiligung von Photonen aus dem Rekombinationsprozess von Ladungsträgern im Betrieb vervielfältigt werden [181]. Durch transparente Kontakte ist es gelungen, Elektrolumineszenzaufnahmen der aktiven Zone im Betrieb zu erhalten. Die dunklen Stellen, sogenannte "dark spots" (DS), wurden als Ursache für die Entstehung von einem Netzwerk dunkler Linien, "dark lines" (DL), ausgemacht. Die Reduzierung der zu Beginn des Laserbetriebs vorhandenen DS wurde als wichtigstes Ziel erachtet und konnte auf unter  $3 \times 10^3$  cm<sup>-2</sup> gebracht werden, und resultierte in einer Laserdiode, die bei Raumtemperatur 101.5 Stunden stimulierte Emission zeigte. Eine erneute Steigerung der Lebensdauer auf über 400 Stunden gelang durch Variation des VI/II-Flussverhältnisses beim Wachstum des Quantentrogs [182].

Als Alternative zu Laserdioden, die verspannt auf GaAs-Substraten hergestellt werden, wurde ebenfalls die Möglichkeit der sogenannten Homoepitaxie, also dem Wachstum auf ZnSe-Substraten eingeschlagen. Die Vor- und Nachteile dieser Wachstumsart seien an dieser Stelle nur kurz angerissen, Details können in der am IFP entstandenen Dissertation von H. Wenisch nachgelesen werden [3]. Mit der Wahl von ZnSe als Substrat wird der Übergang eines III-V/II-VI-Halbleiters mit allen elektrischen und strukturellen Nachteilen vermieden. Nichtabgesättigte Bindungen führen zu Dipolschichten am Übergang, die ein exaktes Wachstum erfordern und dennoch nicht zu perfekten, elektrisch neutralen Schichten führen. Die identische Gitterkonstante von Substrat und aufgebrachter Schichten wird als weiterer Vorteil der Homo- gegenüber der Heteroepitaxie ins Feld geführt. Dennoch besitzt diese Herstellungsmethode auch ihre Nachteile: mangelnde Verfügbarkeit, Preis, Größe und Qualität der Substrate seien nur am Rande erwähnt. Die Dotierbarkeit solcher Substrate gestaltet sich schwierig, wurde aber von verschiedenen Gruppen erzielt. Für undotierte Substrate muss ein bedeutend höherer technologischer Aufwand getrieben werden, um Laserdioden von der Oberseite zu kontaktieren (siehe Kapitel 10).

Substrathersteller wie beispielsweise SUMITOMO ELECTRIC betreiben intensiv homoepitaktische Forschung am Herstellungsprozess von ZnSe-Substraten, aber auch an der Realisierung von Laserdioden. Die erste berichtete Laserdiode auf leitfähigen ZnSe-Substraten von EAGLE-PICHER datiert aus dem Jahre 1995, hergestellt an der NORTH CAROLINA STATE UNIVERSI-TY. Gepulste Emission bei 77 K und Betriebsspannungen von weniger als 9 V wurden berichtet [183].

Zu Beginn des Jahres 1997 berichtete NTT die erste Raumtemperatur-Laserdiode, hergestellt auf einem semiisolierenden ZnSe-Substrat. Die Betriebsparameter waren mit 15 V und 1.4 kA/cm<sup>2</sup> zwar etwas schlechter als für Laserdioden auf GaAs-Substraten, jedoch ist dies auf einen deutlich höheren seriellen Widerstand der ZnSe-Schicht an der Unterseite des Bauelements zurückzuführen. Durch Reduzierung der Defektdichten der Substrate gelang im September 1998 SUMITOMO ELECTRIC die Steigerung der Lebensdauer auf mehr als 7 Stunden im Dauerstrichbetrieb [184].

Nahezu zeitgleich mit der 100 Stunden-Meldung von SONY zu Beginn des Jahres 1996 begannen die Arbeiten am Institut für Festkörperphysik (IFP) in Bremen mit den ersten II-VI-Halbleitern, hergestellt in einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage von EPI. Im Juli 1996 wurde am IFP die erste dotierte Laserstruktur hergestellt, die zunächst aufgrund wachstumstechnischer Probleme keine stimulierte Emission zeigte. Die erste funktionierende Laserdiode wurde im Oktober des gleichen Jahres realisiert. Sie besaß eine Lebensdauer von wenigen Minuten bei Raumtemperatur [185,6]. Diese Laserdioden besaßen Kontakte mit nur 1 % Tellur in ZnSe und einfache Gold-Kontakte, sodass hohe Betriebsspannungen von 20 V die rasche Degradation der Kontaktregion bedingten. Zahlreiche Verbesserungen beim Wachstumsstart auf GaAs, in der aktiven Zone und im Technologiebereich (Einführung eines Isolators und Änderung des Metallisierungsprozesses) führten zur 1. cw-Laserdiode am IFP im Juni 1997 mit einer Lebensdauer von einigen Sekunden. Eine weitere Steigerung auf 16 Sekunden Dauerstrich folgte. Die Optimierung des p-Kontakts im Rahmen einer Diplomarbeit [13] resultierte schließlich in einer Lebensdauer von 3 Minuten im Dauerstrichbetrieb bei Raumtemperatur, die für physikalische Grundlagenuntersuchungen zum Degradationsprozess ausreichend war. Mit den Verbesserungen am p-Kontakt konnten nun reproduzierbar Lebensdauern von mehr als 1 Minute erzielt werden. Mit der Strukturierung als "buried-ridge-waveguide"-Struktur am Institut für technische Physik der Universität Würzburg konnten mit diesen Laserdioden sogar Lebensdauern von 5 Minuten und 20 Sekunden erzielt werden.

Die zeitgleich mit der Heteroepitaxie durchgeführte Forschung an Laserdioden auf ZnSe-Substraten konnte zu Beginn des Jahres 1998 nach Einführung einer Wasserstoff-Plasmareinigung der Substrate unmittelbar vor dem Wachstumsstart die ersten Früchte tragen: H. Wenisch gelang in Bremen der erste bei Raumtemperatur stimuliert emittierende Laser. Auf planar-leitfähigen Substraten (Erklärung siehe Kapitel 10) konnte in Bremen der cw-Betrieb einer homoepitaktischen Laserdiode kurzzeitig nachgewiesen werden.

### Kapitel 10

# Technologische Schritte zur Laser-Herstellung

#### 10.1 Ausgangspunkt

Laser, eigentlich LASER als Abkürzung für "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation", steht im Sprachgebrauch für eine Vielzahl von Lichtquellen, die alle wesentliche Eigenschaften gemeinsam haben. Licht, von Lasern emittiert, ist sehr monochromatisch, kohärent und gerichtet. Dabei kann die Erzeugung von Licht mit diesen Charakteristika durch unterschiedliche Materialien geschehen, dies legt dann die feinere Unterteilung der Laser fest:

- Gaslaser
- Festkörperlaser
- Halbleiterdiodenlaser

Grundlegende Gemeinsamkeit aller Laser ist der physikalische Prozess, der zur Emission von Laser-Licht führt. Man betrachte im Folgenden Abbildung 10.1. Durch Absorption eines Photons der Energie  $hv_{12}$  wird ein Elektron aus dem Energieniveau  $E_1$  in das höhergelegene Niveau  $E_2$  angeregt. Für den Übergang von 2 nach 1 besteht nun eine Übergangswahrscheinlichkeit, mit der das Elektron unter Aussendung eines Photons der Energie  $hv_{12}$  wieder in seinen Grundzustand zurückkehrt. Dieses Zurückfallen erfolgt ohne äußere Einflüsse und wird als spontane Emission bezeichnet.

Im angeregten Zustand  $E_2$  kann jedoch ein weiteres Photon der Energie  $hv_{12}$  das Elektron zum Zurückkehren in den Grundzustand unter gleichzeitigem Aussenden des Photons  $hv_{12}$  bewegen. Die dabei vonstatten gehende Verdoppelung des einfallenden Photons, die stimulierte Emission, erfolgt zeitgleich, somit ist dieser Übergang für die oben angesprochenen Charakteristika eines Lasers maßgeblich.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist jedoch im Zweiniveausystem aufgrund der Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Energieniveaus stets der Zustand mit geringerer Energie stärker mit Ladungsträgern gefüllt als der Zustand mit höherer Energie. Um Verstärkung zu



Abbildung 10.1: Absorption und stimulierte Emission in einem Zwei- bzw. Dreiniveausystem.

erreichen, muss das energetisch niedrige Niveau schneller entleert werden als es durch die Emission wieder gefüllt wird. In Gas- und Festkörperlasern wird dies durch ein Dreiniveausystem realisiert, bei dem der optische Übergang 3 nach 2 (also der Übergang unter Beteiligung der gewünschten Photonen) eine geringere Übergangswahrscheinlichkeit besitzt als der Übergang 2 nach 1. Damit ist durch ausreichendes Pumpen (also Anregen von Elektronen von 1 nach 3) gewährleistet, dass Elektronen ungehindert in das Niveau 2 stimuliert übergehen können. Der Zustand des stärker bevölkerten Niveaus 3 im Vergleich zum Niveau 2 wird als Besetzungsinversion bezeichnet.

Dieses Prinzip der Übergänge von Elektronen zwischen diskreten Energieniveaus wird beim Halbleiter-Laser durch den Übergang von Elektronen vom Leitungs- ins Valenzband realisiert. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass beim Halbleiter keine diskreten, sondern quasi-kon-



Abbildung 10.2: *pn*-Übergang eines Halbleiters, links ohne von außen angelegte Spannung, rechts mit Spannung.

tinuierliche Energiebänder vorliegen. Im Leitungsband besetzen Elektronen beispielsweise alle Energien, von der Unterkante zu höheren Energien jedoch aufgrund der Zustandsdichte für Elektronen mit abnehmender Wahrscheinlichkeit. Die Besetzungsinversion wird durch einen pn-Übergang realisiert (siehe Abb. 10.2). Während im Fall ohne äußere Spannung bei Temperaturen T > 0 nur auf der n-Seite des Bauelements hohe Elektronendichten im Leitungsband bzw. auf der p-Seite entsprechend hohe Löcherdichten vorliegen, werden durch das Anlegen einer Spannung die Bänder soweit gegeneinander verschoben, dass am Übergang sehr hohe Dichten von Elektronen **und** Löchern vorliegen.



Abbildung 10.3: Schematischer Aufbau eines indexgeführten II-VI-Doppelheterostruktur-Lasers.

In Abbildung 10.3 ist der in Bremen etablierte typische Aufbau einer II-VI-Laserdiode auf unterschiedlichen Substraten dargestellt. Beiden Arten gemeinsam ist das Material des aktiven Bereichs, CdZnSe. Da Kadmium in der Quantentrogregion in einer Konzentration von mehr als 20% eingebaut werden muss [6], um den grünen Spektralbereich abzudecken, bedeutet dies einen massiven Überschuss der Gruppe-II-Elemente während des Wachstums, da das Selen- bzw. Zinkangebot für die kurze Wachstumszeit des Trogs aus technischen Gründen nicht angepasst werden kann. Um die Stöchiometrie während des Wachstums dennoch zu gewährleisten und damit besseres Kristallwachstum zu erzielen, wird dem ternären CdZnSe Schwefel beigemischt. Der Wellenleiter besteht im Falle der Homoepitaxie aus binärem ZnSe, für die Heteroepitaxie ist eine Beimengung von ca. 7 % Schwefel zur Gitteranpassung an das Substrat notwendig. Die Breite des Wellenleiters ist im Wesentlichen durch den zu erzielenden Einschluss der elektromagnetischen Welle bestimmt und beträgt typischerweise 100 nm. Die Mantelschichten werden üblicherweise aus quaternärem MgZnSSe hergestellt und sollten so dick sein, dass kein nennenswertes Überlappen der optischen Welle mit den darüber- und darunterliegenden Halbleiterschichten kleinerer Bandlücke besteht, um Reabsorption zu vermeiden. Einkristallin aufgewachsen werden diese ca. 2-3  $\mu$ m dicken Strukturen auf Substrate von 350  $\mu$ m Dicke im Falle von GaAs bzw. 0.5–1 mm im Falle der Homoepitaxie. In der Homoepitaxie wird üblicherweise zu Beginn des Epitaxieverfahrens nach der Wasserstoff-Plasmareinigung eine Chlor-dotierte ZnSe-Schicht aufgebracht, die zum Einen makroskopische Defekte des Substrats (Schädigungen der Oberfläche durch chemomechanisches Polieren u. ä.) überdecken soll. Andererseits muss im Falle von semiisolierenden Substraten eine genügend dicke n-leitfähige Schicht vorhanden sein, die für den bei der planaren Strukturierung erforderlichen Atzschritt zuverlässig getroffen werden kann. 2-4  $\mu$ m ZnSe:Cl mit einer möglichst hohen Dotierung sind einerseits aus technologischer Sicht durchaus handhabbar, andererseits ist damit auch der serielle Widerstand dieser vom Strom horizontal durchflossenen Schicht vertretbar gering. Um chemische Reaktionen zwischen den Schwefel-haltigen ternären und quaternären Schichten mit GaAs zu vermeiden, wird auf solche Substrate nach einem GaAs-Puffer (der im Ubrigen ebenfalls zum Überdecken von makroskopischen Defekten auf der Substratoberfläche dient) zunächst eine 20 nm dicke ZnSe-Schicht aufgebracht. Die in der Heteroepitaxie nachfolgende ZnSSe-Schicht dient zu Reduzierung der Verarmungszone von Ladungsträgern, die sich aufgrund der unterschiedlichen Dotierniveaus in GaAs und MgZnSSe einstellen würde.

Abgeschlossen werden diese Laserdioden durch eine Reihe von Kontaktschichten, die eine elektrische Kontaktierung mit Metallen im Sinne von ohmschen, also linearen Kontakten mit möglichst geringen Kontaktwiderständen ermöglichen. Für eine ausführliche Beschreibung dieser Kontaktschichten sei auf das Kapitel 12 verwiesen.

Um die Besetzungsinversion durch Stromzufuhr nicht über die gesamte Laserstruktur bewirken zu müssen (Absolutströme von etwa 10 A wären dazu notwendig), wird der Strom über einen  $10 \,\mu$ m breiten Streifen zugeführt. Zur Kontaktierung sowohl mit Metallspitzen für wissenschaftliche Experimente als auch mit Bond-Drähten für die Kapselung des Bauelements ist dieser schmale Streifen nicht geeignet. Um eine hinreichend große Fläche zur Kontaktierung zur Verfügung zu haben, wird ein 400  $\mu$ m breiter Metallstreifen, elektrisch durch eine Aluminiumoxid-Schicht vom darunterliegenden Halbleiter getrennt, aufgebracht.

Als *n*-Kontakt wird bei durchgehend leitfähigen Substraten ein Metallkontakt auf die Rückseite aufgebracht.

#### 10.2 Photolithographie

Die Erzeugung von Strukturen auf Halbleiteroberflächen geschieht mit Hilfe der Photolithographie. Da am Institut für Festkörperphysik keine eigene Lithographietechnik zur Verfügung stand, wurden alle diesbezüglichen Arbeit am Institut für Mikrosensoren, -aktuatoren und -systeme (IMSAS) durchgeführt.

Das zu strukturierende Halbleiterstück wird durch Ansaugen auf einer sogenannten Lackschleuder befestigt und mit ca. 5000 Umdrehungen pro Minute um die Achse senkrecht zur Oberfläche rotiert (vgl. Abb. 10.4). Dabei wird aus einer Pipette Photolack auf die Oberfläche geträufelt und durch die Rotation auseinandergezogen. Somit wird eine etwa 1.4  $\mu$ m dicke Photolackschicht auf dem Halbleiter erzeugt. Für kleine Probengeometrien, wie sie beispielsweise aufgrund der geringen Substratgröße aus der Homoepitaxie stammen, bildet sich am Rande ein starker Lackwulst



Abbildung 10.4: Prozessschritte der Photolithographie: Belacken, Belichten und Entwickeln (von oben nach unten).

aus, der sich in den nachfolgenden Prozessschritten nachteilig auswirkt.

Es erfolgt anschließend ein Aushärtungsschritt (engl: Prebake) auf einer Heizplatte bei etwa 80–85°C für 90 Sekunden.

Photolacke zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei Beleuchtung mit Ultraviolettlicht ihre Struktur ändern, sodass beim anschließenden Entwicklungsschritt ein selektives Auflösen der je nach Lackart belichteten oder unbelichteten Bereiche erfolgt.

Zum Übertragen von definierten Strukturen in den Photolack wird das entsprechende Abbild als Positiv- oder Negativmaske im Maßstab 1:1 als lichtundurchlässige Schicht auf einer Glasplatte mit der belackten Halbleiteroberfläche in Kontakt gebracht. Durch eine Belichtung mittels einer Quecksilber-Dampflampe mit parallelisiertem Licht durch die Maske erfolgt die Strukturübertragung in den Photolack. Bei Positivlack werden im anschließenden Entwicklungsschritt die belichteten Bereiche herausgelöst, was zu positiven Lackflanken führt (siehe Abb. 10.4 unten links). Diese Art von Lackflanken eignet sich zum anschließenden Ätzen mittels Nasschemikalien. Im Gegensatz dazu werden bei Negativlacken die belichteten Stellen herausgelöst, die enstehenden negativen Lackflanken dienen hauptsächlich der "Lift-Off"-Technik, also dem folgenden Aufbringen weiterer Materialien und Abheben des Lacks. Nach dem Entwickeln kann ein zusätzlicher Härtungsschritt (engl. Postbake) erfolgen. Die Grenzen in der Strukturgröße, die durch dieses Verfahren auf Halbleiter übertragen werden können, liegen theoretisch nur in der Wellenlänge des verwendeten Lichts und sollten somit bei 500–700 nm liegen. Praktisch aber ist die Grenze jedoch durch die Maske gegeben, die bei kommerziellen Masken bei 1  $\mu$ m liegt. Für im Hause angefertigte Masken liegt die minimale Strukturgröße bei etwa 20  $\mu$ m und ist durch den Herstellungsprozess limitiert. Für die Definition der Injektionsstreifen auf Laserdioden mit einer Breite von 10  $\mu$ m wurde eine am Maskenzentrum Dresden angefertigte Positivmaske verwendet.

Die bei kleinen Probenflächen auftretenden Lackwulste verhindern einen direkten Kontakt der Maske mit der Probenoberfläche, demzufolge werden die übertragenen Strukturen durch Streulicht unscharf. Ebenfalls nachteilig ist, dass die von den Lackwulsten abgedeckte Fläche nicht vollständig entwickelt werden kann und somit für alle weiteren technologischen Schritte nicht mehr zur Verfügung steht.

Das Entfernen des Photolacks nach einem nasschemischen Ätzschritt oder für "Lift-Off"-Prozesse geschieht mit Aceton. Bei ersten Strukturierungsexperimenten von Laserdioden wurde vor dem ersten Metallisierungsschritt Lack auf die Oberfläche gebracht und für die Streifendefinition belichtet. Die elektrischen Eigenschaften dieser Laserdioden (Instabilität der *p*-Kontakte, schlechte Haftung der Metalle in den nachfolgenden Prozessschritten) legten die Vermutung nahe, dass beim Auflösen des Lacks dieser nicht vollständig von der Oberfläche entfernt wird und somit einen idealen Metall-Halbleiter-Übergang verhindert.



Abbildung 10.5: Photoelektronenspektrum einer oxidierten ZnSe-Oberfläche vor (oben) und nach (unten) einem vollständigen lithographischen Prozess.

Die Methode der Photoelektronenspektroskopie ist geeignet, um die chemische Zusammensetzung von Oberflächen sowohl qualitativ als auch quantitativ zu ermitteln. Die eingestrahlte Rönt-



Abbildung 10.6: Kohlenstoff- und Sauerstoff-Signal im Detail. Erläuterung siehe Text.

genstrahlung löst Photoelektronen diskreter Energie aus der Oberfläche heraus, die energieaufgelöst in einem Detektor nachgewiesen werden. Somit entspricht jede auftretende Linie in einem Spektrum einer Schale eines chemischen Elements. Die geringe Ausdringtiefe der Photoelektronen limitiert das Nachweisvolumen auf nur wenige Nanometer der Oberfläche, somit ist diese Methode sehr oberflächensensitiv. Die quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche erfordert die genaue Kenntnis der Sensitivität der Apparatur auf einzelne chemische Elemente, die durchaus stark unterschiedlich ist. Auf eine quantitative Auswertung soll aber an dieser Stelle verzichtet werden.

In Abbildung 10.5 sind zwei Photoelektronenspektren einer ZnSe-Oberfläche gezeigt. Um den Einfluss der Lithographie nachzuweisen, wurde diese Schicht den Standardlithographieschritten unterworfen: Belackung mit Positivlack, Ausheizen, Belichten, Entwickeln und Entfernen des Lacks mit Aceton. Das untere der beiden Spektren ist das Resultat der Photoelektronenspektroskopie an dieser behandelten ZnSe-Schicht, während im oberen die Oberfläche vor der Lithographie aufgenommen wurde. Bei beiden Spektren sind die charakteristischen Linien für die Elemente Zink und Selen zu erkennen. Das Auftreten eines deutlichen Sauerstoff-Signals ist nicht weiter verwunderlich, da diese Probe für mehrere Wochen an Luft gelagert wurde. Aufgrund der Nachweisempfindlichkeit sehr schwach zu erkennen ist ein Kohlenstoff-Signal. Sollte nach der Lithographie Photolack auf der Oberfläche zurückbleiben, so müsste dies in einem deutlichen Anstieg des Kohlenstoff- und Sauerstoff-Signals resultieren.

Wie aus Abbildung 10.6 jedoch zu sehen ist, scheint Gegenteiliges der Fall zu sein: Sowohl die Kohlenstoff- als auch die Sauerstoff-Intensität nimmt ab. Dies schließt die obige Annahme des Photolackrückstandes nach lithographischen Prozessen aus. Eine genauere Untersuchung der auftretenden Selen-Linien zeigt stattdessen, dass das aufgespaltene Signal auf der hochenergetischen Seite durch die Lithographie stark reduziert wird und der niederenergetische Teil etwas ansteigt (Abb. 10.7). Dieses Verhalten ist von zahlreichen Untersuchungen zur ZnSe-Substratpräparation bekannt, welche am Institut durchgeführt wurden [3, 186].

Die Aufspaltung des Selen-Signals resultiert aus der unterschiedlichen chemischen Umgebung des Selens: Bei einer oxidierten ZnSe-Oberfläche besitzt ein erheblicher Anteil des Selens Sauerstoff als Bindungspartner. Dies führt zu einer starken Verschiebung der Bindungsenergie

zu höheren Werten. In gleichem Maße ist auch die Umgebung des Zinks deutlich durch das Vorhandensein von Sauerstoff gestört, die zugehörige Aufspaltung des Signals in einen Anteil Zn-Se und Zn-O ist aufgrund der nahezu identischen Bindungsenergie nicht mehr aufzulösen. Während die Selen-Sauerstoff-Bindung leicht durch nasschemische Präparation aufgebrochen werden kann, ist dies für die Zink-Sauerstoff-Bindung nicht möglich, oder die Oxidation an Luft läuft so schnell ab, dass ein Transferieren in das Vakuumsystem den Ursprungszustand wieder herstellt. Die Reduktion des Anteils Selenoxid am Selen-Gesamtsignal ist demnach zurückzuführen auf das Anätzen der ZnSe-Oberfläche während des Entwicklungsschritts. Der verwendete Entwickler ma-D 330 beruht auf einer basischen NaOH-Verdünnung, die offen-



**Abbildung 10.7:** Selen-Signal im Detail. Erläuterung siehe Text.

sichtlich die Stöchiometrie dieser Oberflächen verändert. Konsequenz dieser Untersuchungen ist, dass nach Möglichkeit elektrisch zu kontaktierende ZnSe-Oberflächen nicht mit dem Entwickler in Kontakt zu bringen sind, um die ursprüngliche Stöchiometrie nicht zu beeinträchtigen.

#### 10.3 Hochvakuum-Verdampfungstechniken

Zum Aufbringen der verschiedenen Metall- und Isolatorschichten wurde eine ausgemusterte Aufdampfanlage umgerüstet und auf die Bedürfnisse der Lasertechnologie zugeschnitten (siehe Anhang A). Insgesamt stehen die Metalle Gold, Palladium, Silber, Titan, Indium, Zinn, Zink und die Legierung Gold-Germanium (Gewichtsverhältnis 88:12) zum thermischen Verdampfen aus Wolfram-Schiffchen zu Verfügung. Diese Materialien werden über ihren Schmelzpunkt durch Widerstandsheizen der Wolfram-Schiffchen erhitzt, bis eine Abdampfrate mittels Schichtdickenmessgerät (Schwingquarzmonitor) detektiert werden kann. Die zu bedampfende Probe befindet sich gegenüber der Quelle, ein Abschirmblech verhindert das Abscheiden von Verunreinigungen zu Beginn des Verdampfungsprozesses. Nach ca. 1 Minute wird das Abschirmblech entfernt, und bei konstant zu haltender Aufdampfrate (ca. 1 nm pro Sekunde) kann somit der Abscheidevorgang stattfinden.

Für hochschmelzende Metalle wie Platin und Tantal, und solche, für die kein geeignetes Schiffchenmaterial existiert, wie Aluminium und Nickel, wurde zusätzlich zu den vier thermischen Verdampfungspositionen ein Mehrtiegel-Elektronenstrahlverdampfer installiert. Dieser kann mit bis zu vier verschiedenen Materialien bestückt werden, die nacheinander benutzt werden können. Aluminium und Nickel, die in flüssigem Zustand eine niedrig schmelzende Legierung mit allen gängigen Schiffchenmaterialien wie Wolfram, Tantal und Molybdän bilden und dabei das Schiffchen zerstören, werden aus einem wassergekühlten Kupfertiegel durch lokales Erhitzen mittels einem Elektronenstrahl verdampft.

Isolatoren wie Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid werden ebenfalls mit dem Elektronenstrahlverdampfer abgeschieden. Die Materialien werden hierbei durch Sublimation in die Gasphase überführt und auf dem Substrat amorph abgeschieden.

#### 10.4 Vereinzeln von Laserdioden



Abbildung 10.8: Spalten von Laserdioden: Der Weg vom 2"-Substrat zur einzelnen Laserdiode.

Die Herstellung von Laserdioden auf ZnSe-Basis erfolgt bei Heteroepitaxie auf 2-Zoll-GaAs-Substraten ( $\phi = 5.1$  cm). Für wissenschaftliche Untersuchungen werden diese Substrate in einzelne, etwa 10 × 10 mm<sup>2</sup> große Stücke entlang der Kristallachsen (110) und (110) gespalten, um dann mit den entsprechenden Metall- und Isolatorschichten versehen zu werden (Abb. 10.8). Die Anordnung der Injektionsstreifen ist durch die auftretenden Stapelfehler festgelegt. Diese besitzen in (110)-Richtung eine geringere Ausdehnung als in (110)-Richtung, sodass die Wahrscheinlichkeit eines Stapelfehlers unter einem Kontaktstreifen geringer ist, wenn die Orientierung des Laserstreifens in (110)-Richtung erfolgt (siehe Abb. 10.9). Stapelfehler, die unter dem Injektionsstreifen liegen, beeinträchtigen die Eigenschaften der späteren Laserdiode gravierend. Die Schwellstromdichte ist gegenüber einer perfekten Diode deutlich erhöht, es kommt zu einer um so schnelleren Degradation, je mehr Stapelfehler unter dem Kontaktstreifen zu liegen kommen [187]. Die Ausrichtung entlang der Kristallrichtungen erfolgt äußerst präzise. Eine Abweichung um 0.3° von der exakten (110)-Richtung führt bei 1 mm langen Resonatoren und einer



Abbildung 10.9: Stapelfehlerorientierung und Anordnung der  $10 \ \mu m$  breiten Injektionsstreifen.

Kontaktstreifenbreite von 10  $\mu$ m dazu, dass die Welle bereits nach einem vollständigen Umlauf im Resonator das Gebiet unterhalb des Injektionsstreifens verlassen hat und nicht mehr verstärkt wird.

Durch Anritzen mit einem sogenannten Diamantritzer am Rande des zu spaltenden Probenstücks auf der beschichteten Seite des Substrats in eine der spaltbaren Kristallrichtungen wird eine Sollbruchstelle erzeugt (Abb. 10.10). Wird auf einer weichen Unterlage mit Hilfe eines Metallspatels



Abbildung 10.10: Anritzen bzw. Spalten von Halbleitermaterial.

von der Substratrückseite Kraft auf diese Stelle ausgeübt, so bricht der Halbleiterkristall in diese Richtung. Das Ergebnis dieser Spalttechnik ist in Abb. 10.11 dargestellt. Während in der linken mikroskopischen Aufnahme eine perfekte Spaltfläche erzeugt werden konnte, markieren die Pfeile rechts Stufen von Kristallebenen. In letzterem Fall ist keine glatte Oberfläche als Spiegel vorhanden. Befindet sich eine solche Stufe im Bereich des Injektionsstreifens, so besitzt der entsprechende Laserresonator unterschiedliche Längen. Dies führt zur Ausbildung von unerwünschten Schwebungen im Emissionsspektrum, da dadurch unterschiedliche Wellenlängen in



Abbildung 10.11: Spaltflächen von Laserdioden: links eine perfekte Facette, rechts eine Spiegelfläche mit Kristallstufen (weiße Pfeile).

den nebeneinander liegenden Resonatoren verstärkt werden. Im Extremfall wird das Licht an diesen Stufen entweder aus dem Resonator nahezu vollständig ausgekoppelt oder aber aus der Richtung des Injektionsstreifens gestreut. In jedem Fall steht das Licht damit nicht mehr zur Verstärkung zur Verfügung, stimulierte Emission ist damit unterbunden.

#### 10.5 Laserprozessierung

#### 10.5.1 Laser auf GaAs-Substraten

Die einzelnen Strukturierungsschritte bis hin zum fertigen Bauelement für Testzwecke seien im Folgenden beschrieben und mit den Abb. 10.12 und 10.13 illustriert.

- 1. Präparation der Oberfläche: Für wenige Tage an Luft gelagerte II-VI-Laserdioden ist keine spezielle Oberflächenbehandlung notwendig. Für ältere Laserstrukturen empfiehlt sich eine Entfettung der Oberfläche durch nacheinander 5 minütiges Sieden in Trichlorethylen, Aceton und Methanol. Dabei werden organische Ablagerungen und lose Staubpartikel von der Oberfläche entfernt. Auf ein Entfernen der Oxidschicht durch verdünnte Säuren oder Basen muss aufgrund der sehr empfindlichen Tellur-haltigen Kontaktschicht verzichtet werden (s. u.).
- 2. Aufbringen der Metallkontakte: Nach dem Entfettungsschritt wird das Probenstück in das Hochvakuum der Aufdampfanlage transferiert und mit einer 10 nm dicken Palladium- sowie einer 250 nm dicken Gold-Schicht bedampft.
- 3. Definition des Injektionsstreifens: Belackung der Oberfläche mit Positivlack *ma-P* 1215 (MICRO RESIST TECHNOLOGY) durch Aufschleudern, Aushärten auf einer Heizplatte bei 85°C für 90 Sekunden.



Abbildung 10.12: Technologische Schritte der Laserprozessierung. Links: Lichtmikroskopische Aufnahmen ausgewählter Strukturierungsschritte, rechts: schematischer Ablauf.

- 4. Definition des Injektionsstreifens: Belichten des Lacks durch eine Glasmaske mit 10  $\mu$ m Streifen. Die Anordnung der Streifen muss exakt parallel in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung erfolgen, eine Abweichung von 0.5° bedeutet, dass bei typischen Resonatorlängen die Lichtwelle bereits nach Reflexion an einer Resonatorfläche nicht mehr vollständig, und nach Reflexion an der gegenüberliegenden Resonatorfläche nicht mehr unter dem Injektionsstreifen läuft und damit auch nicht zur stimulierten Emission beiträgt.
- 5. Definition des Injektionsstreifens: Entwicklung der belichteten Struktur in Positiv-Entwickler *ma-D 330* (MICRO RESIST TECHNOLOGY) und anschließende Sichtkontrolle (mikroskopisch) zur Überprüfung der Güte der Lackstreifen.
- 6. Definition des Injektionsstreifens: Durch nasschemisches Ätzen (ca. 5–10 Minuten) in einer wässrigen Lösung aus Kaliumiodid und Iod werden Palladium und Gold neben dem Injektionsstreifen entfernt. Es erfolgt ein Ätzstop an der Halbleiteroberfläche, ein Angreifen des Halbleiters wurde durch diese Ätzlösung nicht beobachtet.
- 7. Aufbringen einer Isolationsschicht: Aufdampfen von 80–100 nm Aluminiumoxid mittels eines Elektronenstrahlverdampfers. Mit diesem Schritt wird eine größere Kontaktfläche definiert, die abschließend gebondet werden kann (s. u.).
- 8. Lack-"Strip": Durch 5 minütiges Sieden in Aceton wird der Photolack unter der Isolationsschicht aufgelöst und der Metall-Injektionsstreifen freigelegt. Es erfolgt eine Sichtkontrolle, ob die Injektionsstreifen vollständig freigelegt wurden.
- Definition der Bond-Fläche: Belackung der Oberfläche mit Positivlack ma-P 1215 (MICRO RESIST TECHNOLOGY) durch Aufschleudern, Aushärten auf einer Heizplatte bei 85°C für 90 Sekunden.
- 10. Definition der Bond-Fläche: Belichten des Lacks durch eine Glasmaske mit  $100 \,\mu m$  Streifen. Die Anordnung der Streifen erfolgt parallel zwischen den Injektionsstreifen. Ein asymmetrisches Aufbringen vergrößert dabei die effektiv zur Verfügung stehende Bond-Fläche.
- 11. Definition der Bond-Fläche: Entwicklung der belichteten Struktur in Positiv-Entwickler *ma-D 330* (MICRO RESIST TECHNOLOGY).
- 12. Metallisierung der Bond-Fläche: 500 nm Aluminium-Abscheidung auf der Oberfläche ergeben eine hinreichend stabile Fläche mit genügend Haftung auf der Isolatorgrundlage für die Ultraschall-Bondung, sowie für ein mechanisches Aufsetzen von Kontaktnadeln.
- 13. Lack-"Strip": Durch 5 minütiges Sieden in Aceton wird der Photolack unter der Aluminium-Schicht aufgelöst und somit benachbarte Injektionsstreifen elektrisch voneinander getrennt.
- Rückseitenkontakt: Auf die rauhe GaAs-Rückseite wird durch Aufdampfen der Palladium/ Gold-Germanium-Rückseitenkontakt aufgebracht. Die Schichtdicken betragen 10 nm bzw. 200–400 nm.



Abbildung 10.13: Technologische Schritte der Laserprozessierung (Fortsetzung).

- 15. Legierungsschritt: Zum Erzielen von linearen Strom-Spannungs-Charakteristika der Metallkontakte wird die Laser-Struktur bei 250°C für 2 Minuten unter Stickstoff-Atmosphäre getempert.
- 16. Vereinzeln der Laser-Resonatoren: Durch Spalten entlang der  $\langle 1\overline{10} \rangle$ -Kristallrichtung (also senkrecht zu den Injektionsstreifen) werden Laserbarren erzielt. Die Spaltflächen sind atomar glatt und dienen als Resonator-Endflächen. Die Reflektivität von etwa 20% kann an dieser Stelle durch dielektrische Vielschichtspiegel auf nahezu 100% erhöht werden.

Diese Laserbarren werden für wissenschaftliche Untersuchungen hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften wie Strom-Spannungs-Verhalten, Lebensdauer der stimulierten Emission, Strom-Leistungs-Charakteristik und optisches Emissionsverhalten mit Silber-Leitlack auf Kupfer-Wärmesenken aufgeklebt und getestet.

(17.) Vereinzeln: Für ein professionelles Verpacken in Epoxydharz oder "Mounting-Kits" werden die Laserdioden entlang der Isolationsstreifen zersägt und auf die dafür vorgesehene Fläche montiert und mittels Ultraschall-Bonden mit den Anschluss-Pins verbunden.

#### 10.5.2 Laser auf ZnSe-Substraten

Da ZnSe-Substrate nicht in ausreichendem Maße zu erwerben sind, beschränkt sich die Homoepitaxie meist auf Substrate, die aus Versuchslaboren stammen. Diese Substrate unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Größe drastisch von Standard-GaAs-Substraten: Die maximal zu prozessierende Fläche beträgt 10x10 mm. Meist jedoch werden die Einkristalle nach dem epitaktischen Aufbringen der Laserstruktur für die verschiedenen Charakterisierungsmethoden geteilt, sodass effektiv meist ein nur 5x10 mm großes Stück für technologische Experimente zur Verfügung stand. Demzufolge ergaben sich insbesondere bei lithographischen Schritten Probleme durch Lackwulste an den Rändern der Probenfläche. Außerdem stand meist nur ein einziges Stück für die technologische Fertigstellung von Homoepitaxie-Laserdioden zur Verfügung. Somit konnten keine vergleichenden Experimente zur Optimierung von Prozessschritten durchgeführt werden.

Für **vollständig leitfähige ZnSe-Substrate** und die darauf aufgebrachten Laserstrukturen wird der gleiche Prozessablauf wie für heteroepitaktische Laserdioden verwendet. Einzig die Wahl des aufzubringenden Rückseitenkontakts ist unterschiedlich, hier ist ein Metallschema optimiert für *n*-ZnSe, meist Titan/Palladium/Gold, aufzubringen.

Bei **nicht leitfähigen** bzw. **planar-leitfähigen ZnSe-Substraten** gestaltet sich die Strukturierung anders. Da der *n*-Kontakt des Bauelements nicht auf der Rückseite aufgebracht werden kann, muss zwischen zwei benachbarten *p*-Kontakten auf einem Laserbarren jeweils bis in *n*leitfähige Schichten geätzt und dann an dieser Stelle der entsprechende Metallkontakt aufgebracht werden.

Im Einzelnen ergibt sich somit folgender Prozessablauf:

1. Präparation der Oberfläche: Laserdioden auf ZnSe-Substraten standen immer nur unmittelbar nach dem Herstellungsverfahren zur Verfügung, somit konnte von einer sauberen, nur schwach oxidierten Oberfläche ausgegangen werden, die eine weitere Behandlung nicht notwendig machte.

- 2. Aufbringen der Metallkontakte: 10 nm Palladium und 250 nm Gold werden im Hochvakuum aufgedampft.
- 3. Definition des Injektionsstreifens: Positivlack *ma-P* 1215 wird auf die Probenoberfläche aufgebracht und ausgehärtet.
- 4. Definition des Injektionsstreifens: Belichtung des Photolacks durch eine Glasmaske, ein 20  $\mu$ m-Streifen und die Fläche des später abzuätzenden *n*-Kontakts wird übertragen.
- 5. Definition des Injektionsstreifens: Entwickeln des Photolacks in Positiv-Entwickler *ma-D 330*.
- 6. Definition des Injektionsstreifens: Nasschemisches Ätzen des Metallkontakts in der Standard-Gold-Ätze.
- Aufbringen einer Isolationsschicht: Aufdampfen von 80–100 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 8. Lack-,,Strip": 5 Minuten sieden in Aceton entfernt den Photolack und die daraufliegende Aluminiumoxid-Schicht.
- 9. Erstellen der Bond-Fläche: Aufdampfen einer 200-300 nm dicken Gold-Schicht.
- 10. Definition der "*n*-Seite": Belacken mit Positivlack *ma-P* 1215 und Aushärten.
- Definition der "*n*-Seite": Belichten des Lacks durch eine Glasmaske, ein 400 μm breiter Streifen wird zum Schutz für die folgenden Ätzschritte auf die "*p*-Seite" übertragen.
- 12. Definition der "*n*-Seite": Entwicklung des Photolacks in Positiv-Entwickler *ma-D 330*.



**Abbildung 10.14:** Technologische Schritte zur Prozessierung von Lasern auf ZnSe-Substraten.

- 13. Freilegen der "*n*-Seite": Mit der Gold-Ätze wird das Metall auf der "*n*-Seite" entfernt.
- 14. Freilegen der "*n*-Seite": Mit Chromschwefel-Säure wird das Substrat bzw. die dicke *n*-ZnSe-Schicht freigelegt.
- 15. Lack-"Strip": 5 Minuten sieden in Aceton entfernt den Photolack.
- 16. Definition des *n*-Kontakts: Belacken mit Positivlack *ma-P* 1215 und Aushärten.
- 17. Definition des *n*-Kontakts: Belichten des Lacks durch eine Glasmaske überträgt einen 500  $\mu$ m für den nachfolgenden "Lift-Off"-Schritt.
- Definition des *n*-Kontakts: Entwicklung des Photolacks in Positiv-Entwickler *ma-D 330*.
- Aufbringen der Metallkontakte: 10 nm Titan, 100 nm Palladium und 200 nm Gold werden im Hochvakuum aufgedampft.
- 20. Lack-"Strip": 5 Minuten sieden in Aceton entfernt den Photolack und die daraufliegenden Metallschichten.
- 21. Legierungsschritt: Zum Erzielen von linearen Strom-Spannungs-Charakteristika der Metallkontakte wird die Laser-Struktur bei 250°C für 2 Minuten unter Stickstoff-Atmosphäre getempert.



Legierungsschritt: Zum Erzielen von linearen Strom-Spannungs-Charakteristika zessierung von Lasern auf ZnSe-Substraten (Fortder Metallkontakte wird die Laser- setzung).

22. Vereinzeln der Laser-Resonatoren: Durch Spalten entlang der (110)-Kristallrichtung (also senkrecht zu den Injektionsstreifen) werden Laserbarren erzielt. Die Spaltflächen sind atomar glatt und dienen als Resonatorflächen.

Die so präparierten Laserdioden werden auf Kupferwärmesenken aufgelegt und mit Kontaktiernadeln getestet.

# Kapitel 11

### Der n-Kontakt

Typische Betriebsspannungen von blaugrün emittierenden Halbleiterlaserdioden liegen im Bereich von 4–10 V. Da am pn-Übergang als dem aktiven Teil selbst der Spannungsabfall ca. 3 V beträgt (entspricht in etwa der Bandlücke), sind die Spannungsabfälle an den Kontakten insgesamt möglichst unter 1 V zu halten.

#### **11.1** Metallkontakte auf n-GaAs

Die Schwellstromdichten von ZnSe-basierten Laserdioden auf GaAs liegen im Bereich 250– 500 A/cm<sup>2</sup> bei einer Injektionsstreifenbreite von 10  $\mu$ m. Bei der Standardkontaktierung einer Laserdiode wird das GaAs-Substrat mit einem Metallkontakt versehen und mittels Silber-Leitlack auf eine Wärmesenke montiert. Die Kontaktfläche beträgt typischerweise  $0.5 \times 0.75$  mm<sup>2</sup>, somit ist für einen Spannungsabfall am Metall/*n*-GaAs von 0.1 V ein spezifischer Kontaktwiderstand besser als  $3.7 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$  zu gewährleisten. In Tabelle 11.1 sind einige der gebräuchlichsten Metallkontakte aufgelistet. Die Werte für die spezifischen Kontaktwiderstände hängen jedoch nicht nur von der Wahl der Metalle, sondern auch entscheidend von Metalldicken, Legiertemperaturen und -zeiten ab. Die niedrigsten Kontaktwiderstände liegen ca. 4 Größenordnungen unter dem oben geforderten Limit, sind jedoch unter Bedingungen erzielt, die für ZnSe-basierte Laserdioden nicht anwendbar sind. Die Prozesstemperatur darf die Wachstumstemperatur von 300 °C nicht erreichen, um eine nachhaltige Schädigung des Halbleitermaterials zu vermeiden. Als Grenze für das Einlegieren der Metallkontakte wurde 250 °C festgelegt.

Desweiteren wurden viele der in dieser Tabelle aufgeführten Kontakte *in situ*, also ohne Unterbrechung des Vakuums, auf saubere, nicht oxidierte, epitaktisch hergestellte GaAs-Oberflächen aufgebracht.

Ziel dieser Arbeit jedoch war es, das optimale Kontaktschema zu finden, welches mit vertretbarem Aufwand auf die Rückseite von bewachsenen GaAs-Substraten zu realisieren ist. Demzufolge wurden für die Untersuchungen GaAs-Substrate gewählt, deren dicke Passivierungsschicht durch thermische Deoxidation unter Arsen-Gegendruck in der III-V-Wachstumskammer entfernt wurde. Die typischen Substrattemperaturen von 580–600°C bei diesem Prozess führen zu einem Aufbrechen des Gallium- und Arsenoxids und hinterlassen aufgrund des hohen Dampfdrucks

Metall	Dicke	Legiertemperatur	spez. Kontaktwiderstand	Referenz
	[nm]	[°C]	$[\Omega cm^2]$	
AuGe	75	300	$2 \times 10^{-5}$	[188]
AuGeNi	92	300	$2 \times 10^{-5}$	[188]
Au/Ge/Ni	580/20/5	350	$2.9 \times 10^{-5} - 4.0 \times 10^{-5}$	[189,190]
	340/40/30	450	$2.8  imes 10^{-6}$	[191]
Au/Ge/Pd	250/35/10	175	$2 \times 10^{-6}$	[192]
	100/20/10	340	$3.2 \times 10^{-6}$	
	100/50/10	175	$\sim 10^{-6}$	[193]
	200/40/30	450	$2.4  imes 10^{-6}$	[191]
Au/Ni/AuGe	50/20/100	410	$9 \times 10^{-7}$	[194]
Au/Ti/Au/Ge/Ni	60/20/60/30/10	unlegiert	$8 \times 10^{-5}$	[195]
Ge/Pd	125/50	> 400	$2.9 \times 10^{-6}$	[196]
	125/10	250	$1 \times 10^{-6}$	[197]
	50/130	unlegiert	$4 \times 10^{-7}$	[198]
	126/50	250	$2 \times 10^{-5}$	[199]
	40/30	450	$2.0 \times 10^{-5}$	[191]
Pd-In/Ge/Pd	279/2/6	400	$6 \times 10^{-6}$	[200]
Pd/In/Pd/Ge	25/104/12/1	250	$2 \times 10^{-5}$	[197]
Pd/In/Pd	25/104/12	500	$1 \times 10^{-3}$	
Pt/Ti/Ge/Pd	30/40/40/20	350	$3 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-5}$	[190,201]
	30/40/40/2	350	$3.5  imes 10^{-7}$	[189]
Pd/In/Pd	25/100/25	500	$1 \times 10^{-5}$	[202]
Pd-In	285	500	$4 \times 10^{-5}$	[200]
[Pd/In] <sub>20</sub> /Pd	1.2/5/25	500	$1 \times 10^{-3}$	[203]
Au/Pd	150/25	unlegiert	$3 \times 10^{-3}$	[204]
	150/25	275	$2 \times 10^{-4}$	

**Tabelle 11.1:** Literaturübersicht zu Kontakten auf *n*-GaAs (Dotierniveau ca.  $2 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>).
von Arsen eine Gallium-reiche Oberfläche. Die einhergehende Aufrauhung der Substratoberfläche wird durch das gleichzeitige Angebot von Arsen minimiert. Die für diese Untersuchungen interessante Oberfläche befindet sich jedoch auf der dem Arsen-Strahl abgewandten Seite, sodass hier Arsen ungestört abdampfen kann. Bei den verwendeten Substraten ist diese Seite jedoch unpoliert, sodass eine Aufrauhung keine Rolle spielt. Der Einfluss des überschüssigen Galliums auf der Substratrückseite konnte nicht untersucht werden.

In Abbildung 11.1 ist die Austrittsarbeit von verschiedenen Metallen aufgetragen, welche am Institut für Festkörperphysik aufgebracht werden können. Unterhalb der Linie liegen die Metalle, welche einen ohmschen Kontakt zu *n*-GaAs mit einem Kontaktwiderstand kleiner dem geforderten Limit bilden sollten. Magnesium liegt mit 3.66 eV deutlich unter der Elektronenaffinität von



**Abbildung 11.1:** Austrittsarbeit von Metallen, die am Institut für Festkörperphysik aufgebracht werden können [138]. Metalle unterhalb der Linie sollten einen ohmschen Kontakt zu *n*-GaAs bilden.

GaAs (4.07 eV [55]) und würde demnach keine Barriere ausbilden, jedoch besteht der Nachteil der raschen Oxidation, sodass an Luft praktisch sofort ein MgO-Kontakt entsteht. Aluminium, Silber und Indium erfüllen die Bedingung ebenfalls und wurden experimentell untersucht.

#### **11.1.1 Einfache Metallkontakte**

Sowohl mittels Elektronenstrahlverdampfer aufgedampftes Aluminium (200 nm) als auch aus einem Wolfram-Schiffchen verdampftes Silber (200 nm) zeigten unlegiert und bei 250°C für 2 bzw. 10 Minuten unter Stickstoff-Atmosphäre getempert stark nichtlineares Verhalten (siehe Abb. 11.2). Für eine Anwendung als Rückseitenkontakt zu Halbleiterlaserdioden auf GaAs



Abbildung 11.2: Strom-Spannungs-Kennlinien von Aluminium- bzw. Silber-Kontakten auf n-GaAs.

scheiden diese Metalle aufgrund ihrer hohen Spannungsabfälle aus. Dennoch wurde für Standarduntersuchungen, bei denen die Betriebsspannung der Laserdioden von sekundärem Interesse war, Silber-Leitlack verwendet, da eine schnelle und sehr einfache Kontaktierung möglich war. Der Spannungsabfall von 3–4 V führte zu keiner signifikanten Beeinträchtigung des Betriebsverhaltens, da die entstehende Wärme sofort an die Wärmesenke abgegeben wird.

#### 11.1.2 Kontakte mit Indium

Zahlreiche Untersuchungen von Indium-haltigen Kontakten beschäftigen sich mit dem epitaktischen Wachstum von  $In_xGa_{1-x}As$  oder Supergittern aus InGaAs/GaAs. Die physikalische Idee dieser Schemata ist die (im Allgemeinen) lineare Reduzierung der Bandlücke von GaAs und das gleichzeitige Festsetzen des Fermi-Niveaus in der Mitte der Bandlücke und damit einer Verringerung der effektiven Schottky-Barriere. Ebenso bietet sich eine Kontaktierung mit Indium dann an, wenn für den Herstellungsprozess des Halbleiters die Substrate mit Indium-Klebetechnik gehaltert werden. Die dabei erreichten Legiertemperaturen während des Wachstums reichen aus, um eine hinreichende Eindiffusion von Indium in GaAs zu bewirken. Nachteilig wirkt sich diese inhomogene Indium-Schicht jedoch nach dem Ablösen vom Substrathalter auf die Spaltbarkeit der fertigen Bauelemente aus [205]. Diese Klebetechnik kommt bei den hier untersuchten Leucht- und Laserdioden nicht zum Einsatz [3]. Einen umfangreichen Teil der in der Literatur veröffentlichten Kontakte zu *n*-GaAs nimmt auch das direkte Aufbringen von Indium oder Indium-Legierungen ein [200, 202, 203, 206, 207]. Fügt man zusätzlich eine oder



**Abbildung 11.3:** Strom-Spannungs-Kennlinie von Indium-Kontakten auf *n*-GaAs (a) bzw. TLM-Messung (b).

mehrere Palladium-Zwischenschichten ein, so kommt es zu einer chemischen Reaktion mit dem GaAs und es bildet sich eine unstöchiometrischen PdGaAs-Verbindung, was mit gleichzeitigem Aufbrechen der Oxidschicht einhergeht [208, 209]. Dennoch ist Indium das Kontaktmetall, da Palladium selbst keinen ohmschen Kontakt zu *n*-GaAs bildet [210].

Abbildung 11.3 (a) zeigt die Strom-Spannungs-Charakteristik für zwei thermisch aus einem Wolfram-Schiffchen aufgedampfte, 200 nm dicke Indium-Kontakte auf *n*-GaAs-Substrat. Im ungetemperten Fall weisen die Kontakte eine starke Nichtlinearität auf, die bei Temperung deutlich reduziert wird, jedoch nicht vollständig in eine lineare Kontaktkennlinie überführt werden kann. Die zugehörigen TLM-Messungen (Abb. 11.3 (b)) an diesen Kontakten ergeben für beide getemperten Kontakte einen spezifischen Kontaktwiderstand von  $\rho_c = (1.3 \pm 0.3) \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ . Ursache für die Verbesserung ist das Eindringen von geschmolzenem Indium in kleine Löcher, die sich in der natürlichen Oxidschicht des GaAs befinden [211]. Dieser Prozess ist offensichtlich bereits nach kurzer Zeit abgeschlossen, weshalb der spezifische Kontaktwiderstand nicht weiter verringert werden kann.

Die Neigung zur Tröpfchenbildung (siehe Kapitel 11.2) konnte auf der rauhen Rückseite von GaAs-Substraten nicht beobachtet werden. Der hinreichend geringe spezifische Kontaktwiderstand und die einfache Herstellung, sowie die geringe Legiertemperatur legen die Verwendung von Indium als Kontaktmetall zu Laserdioden auf *n*-GaAs nahe.

#### 11.1.3 Kontakte mit Gold-Germanium

In der GaAs-Technologie weitaus etablierter sind Kontakte mit einer Gold-Germanium-Legierung (z.B. [191,212]). Hier konnten spezifische Kontaktwiderstände bis zu  $6 \times 10^{-7} \,\Omega \text{cm}^2$ auf oxidiertem GaAs erzielt werden [189, 192, 194]. Grundlegende Gemeinsamkeit dieser Kontakte ist die Diffusion von Germanium aus der abgeschiedenen AuGe-Schicht in das GaAs unter Bildung einer  $n^+$ -GaAs-Schicht, die die Funktion eines Tunnelkontakts übernimmt. Aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration in dieser Diffusionsschicht wird die Breite der Schottky-Barriere reduziert und es kommt zu einem erhöhten Tunnelstrom von Elektronen durch die Barriere. Der gleiche Effekt wird beispielsweise auch durch eine epitaktische  $\delta$ -Dotierung des GaAs erreicht [213].



Gold-Germanium / n-GaAs

**Abbildung 11.4:** Strom-Spannungs-Kennlinien von Gold-Germanium-Kontakten auf *n*-GaAs (a) bzw. TLM-Messung (b).

In Abbildung 11.4 sind die Zwei-Punkt-Kontaktkennlinien (a) und die TLM-Messungen (b) eines 200 nm dicken AuGe-Kontakts dargestellt. Dieser Kontakt zeigt bereits im nicht getemperten Zustand ohmsches Verhalten, welches durch Legieren noch verbessert werden kann. Die Steigung der I-V-Kennlinie spiegelt den Gesamtwiderstand der Anordnung wider, unterschiedliche Werte sind in diesem Fall auf leicht differierende Werte der Leitfähigkeit der GaAs-Substrate zurückzuführen. Die ermittelten Kontaktwiderstände liegen in der Größenordnung von  $2 \times 10^{-5} \,\Omega \text{cm}^2$  und tragen damit nur 1/10 zum Gesamtwiderstand bei. Trotz des geringen Beitrags der Kontakte kann diese Zwei-Punkt-Messung bereits als Indiz für einen linearen Kontakt gewertet werden, da Schottky-Kontakte auch in dieser Messanordnung zu einer nicht-linearen Strom-Spannungs-Charakteristik führen würden.



Gold-Germanium / Palladium / n-GaAs

**Abbildung 11.5:** Strom-Spannungs-Kennlinien von Palladium/Gold-Germanium-Kontakten auf *n*-GaAs (a) bzw. TLM-Messung (b).

Die sogenannte Kantendefinition des Gold-Germanium-Kontakts zum GaAs ist nur unzureichend, der Bereich der Germanium-Diffusion in das GaAs ist zu ausgedehnt und führt bei dünnen GaAs-Schichten zum Kurzschluss [191]. Als Ausweg wird die Verwendung einer Palladium-Zwischenschicht vorgeschlagen, die beim Legiervorgang das überschüssige Germanium zu Palladiumgermanid (PdGe und Pd2Ge) umwandelt und damit eine starke Germanium-Diffusion verhindert. Somit entfällt eine präzise Schichtdickenkontrolle der einzeln aufzudampfenden Metallkomponenten, da das sich bildende Palladiumgermanid keinen Einfluss auf die elektrischen Kontakteigenschaften besitzt. Die Kantendefinition wird jedoch durch die verhinderte Germanium-Diffusion deutlich verbessert. Die experimentellen Ergebnisse dieses Kontakts sind in Abb. 11.5 dargestellt. Hierbei handelt es sich um den identischen AuGe-Kontakt aus Abb. 11.4, jedoch wurde hier eine 10 nm dicke Palladium-Zwischenschicht eingebracht. Im ungetemperten Fall ist ein nichtlinearer Anteil in der Zwei-Punkt-Messung zu erkennen, der auf das Fehlen der  $n^+$ -GaAs-Schicht schließen lässt. Erst ein Erhitzen des Kontakts führt zur gewünschten chemischen Reaktion und erzeugt eine lineare Strom-Spannungs-Charakteristik. Die erzielten Kontaktwiderstände liegen im Bereich  $5 \times 10^{-5} \ \Omega \text{cm}^2$  und erfüllen damit ebenfalls das geforderte Limit für den Einsatz als Rückseitenkontakt.

#### 11.1.4 Sonstige Kontakte

Alternativ zur Verringerung der Barriere durch Metalle mit geeigneter Austrittsarbeit kann auch das Fermi-Niveau im Halbleiter beeinflusst werden. Das Wachstum von GaAs bei Temperaturen deutlich unterhalb der üblichen Abscheidetemperatur für GaAs von 300–400°C [6] führt zu einem unstöchiometrischen Arsen-Einbau mit 1–2% Arsen-Überschuss auf Gallium-Gitterplätzen. Konsequenz ist die Ausbildung eines Defektminibandes, welches den elektrischen Ladungstransport im Halbleiter übernimmt [214, 215]. Elektronen in tiefen *EL*2-artigen Defekten können auf ungeladende benachbarte Defekte wechseln und dadurch zum Ladungstransport beitragen, ohne ins Leitungsband angeregt werden zu müssen [216]. Die hohe Dichte an Defekten, die diese "Hopping"-Leitfähigkeit auszeichnet, ist ideal geeignet, um elektrische Tunnelkontakte zu realisieren, da sehr dünne Schottky-Barrieren zu allen Metallen gebildet werden (das Fermi-Niveau ist bei diesem GaAs in der Nähe des Defektniveaus festgesetzt).

## 11.2 Planare Strukturierung – Metallkontakte auf n-ZnSe

Werden optoelektronische Bauelemente auf semiisolierenden Substraten hergestellt, so muss der *n*- wie auch der *p*-Kontakt von der mit II-VI-Material bewachsenen Seite realisiert werden. Aber auch die Verwendung von durchgehend oder "planar"-leitfähigen ZnSe-Substraten (also Einkristallen, die nur in einem Teilbereich der Oberfläche z. B. durch Implantation oder Diffusion von Dotierstoffen leitfähig gemacht werden konnten) erfordert die Kontaktierung von *n*-ZnSe. Aufgrund der nahezu identischen Elektronenaffinität von ZnSe im Vergleich zu GaAs von etwa 4.09 eV [217] ist die Auswahl an möglichen Metallen mit entsprechender Austrittsarbeit ebenfalls stark eingeschränkt. Schottky-Barrieren auf im Ultrahochvakuum präparierten ZnSe-Oberflächen liegen im Bereich von 0.4–1.4 eV und lassen damit keine niederohmigen und linearen Kontakte zu [218, 219].

Metall	Dicke	Legiertemp.	spez. Kontaktwiderstand	Dotierniveau	Referenz
	[nm]	[°C]	$[\Omega cm^2]$	$cm^{-3}$	
In	100	200	$5 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{18}$	[220]
ITO/Au	10/200	200	$5 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^{17}$	[221]
			$2 \times 10^{-2}$	$8  imes 10^{18}$	
Ti/Pt/Au	10/100/200	200-300	$6.2  imes 10^{-2}$	$4 \times 10^{18}$	[222]
			$3.4 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{19}$	
In/Au	50-80	unlegiert	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{19}$	[223]
Mg/Au	50-80	unlegiert	$9.9 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{19}$	[223]
Al	300	unlegiert	$1 \times 10^{-1}$	$6.5  imes 10^{18}$	[224]
			$1.5 imes10^{-5}$	$1.4 imes10^{19}$	

**Tabelle 11.2:** Literaturübersicht zu Kontakten auf *n*-ZnSe.

Statt der Reduktion der Barrierenhöhe bleibt für die elektrische Kontaktierung von *n*-ZnSe mit Metallen nur die Verringerung der Barrierenbreite durch entsprechend hohe Dotierung am Metall-Halbleiterübergang. Die dabei entstehenden Kontakte besitzen zwar immer noch die gleiche

Barrierenhöhe, der Ladungstransport geht aber von der thermionischen Emission zum quantenmechanischen Tunneln durch die Barriere über [55]. Die Forderung nach hoher Dotierung lässt sich jedoch nicht in jedem Falle erfüllen. Durch Dotierung von ZnSe mit Halogen wie Chlor oder Jod mittels MBE kann zwar eine freie Ladungsträgerkonzentration von über  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> erreicht werden, jedoch werden bei Substratmaterial bisher maximale Werte von  $2 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> berichtet [3].

#### 11.2.1 Kontakte mit Aluminium

Im Gegensatz zu GaAs wird bei ZnSe das Fermi-Niveau des Halbleiters nicht aufgrund von elektronischen Oberflächenzuständen am Übergang Metall-Halbleiter in der Mitte der Bandlücke festgesetzt. Somit ist ein deutlicher Einfluss der Austrittsarbeit des Metalls auf die Kontakteigenschaften zu erwarten [225]. Nach Abb. 11.1 liegen Silber und Aluminium mit 4.26 bzw 4.28 eV gerade an der Grenze des tolerierbaren Kontaktwiderstands von  $4 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ . Die besten in der Literatur berichteten Werte liegen für moderat dotiertes ZnSe im Bereich  $10^{-2} \Omega \text{cm}^2$  [222,223], erst für Dotierniveaus im Bereich  $5 \times 10^{18} - 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  können für atomar saubere ZnSe-Oberflächen Tunnelkontakte unterhalb des geforderten Limits hergestellt werden.



Aluminium / *n*-ZnSe

**Abbildung 11.6:** Strom-Spannungs-Kennlinien von Aluminium-Kontakten auf *n*-ZnSe (a) bzw. TLM-Messung (b). Das Dotierniveau beträgt  $3 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>.

In Abbildung 11.6 sind die experimentellen Untersuchungen von Aluminium-Kontakten auf *n*-ZnSe dargestellt. Die Dotierkonzentration wurde mit  $3 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> so gewählt, dass die Ergebnisse auf Laserdioden auf ZnSe-Substraten übertragen werden können. Die experimentell

ermittelten Kontaktwiderstände liegen mit  $7 \times 10^{-2} \ \Omega \text{cm}^2$  im Bereich der in der Literatur veröffentlichten Werte [224]. Der Spannungsabfall an den typischerweise  $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  großen *n*-Kontaktflächen liegt damit beim Betrieb von Laserdioden zwischen 2 bis 3 V.

Eine Reduzierung des spezifischen Kontaktwiderstands um etwa eine Größenordnung lässt sich erreichen, wenn Aluminium *in situ* bei einer Substrattemperatur von 150°C aufgebracht wird [221]. Für Homoepitaxie-Laserdioden ist dieses Vorgehen jedoch aus zweierlei Gründen nicht durchführbar: Zum Einen ist das Aufbringen des *n*-Kontakts erst nach dem nasschemischen Abätzen der gesamten *p*-Seite des Bauelements möglich. Damit ist keine stöchiometrische, saubere ZnSe-Oberfläche mehr vorhanden. Zum Anderen wird das Aluminium für Laserdioden durch "Lift-Off"-Technik strukturiert, d. h. der vorab aufgebrachte Photolack würde während des Abscheideprozesses auf die benötigten 150°C gebracht werden. Dies führt jedoch zur Zersetzung des Lacks, der nachfolgende "Strip"-Schritt, also das Auflösen des Lacks in Aceton, ist damit nicht mehr möglich.

Für spezielle Anforderungen, z. B. ganzflächiges Kontaktieren von *n*-leitfähigen ZnSe-Schichten, kann dieser Abscheideprozess bei erhöhter Temperatur zum Beispiel in der III-V-Wachstumskammer mittels der Aluminium-Effusionszelle durchgeführt werden.

Die Kontakteigenschaften von Silber zu *n*-ZnSe wurden nicht untersucht, da dieses Metall bereits bei Raumtemperatur und insbesondere beim Betrieb von Laserdioden zu starker Diffusion neigt und somit zum Kurzschluss des pn-Übergangs an der aktiven Zone führen kann.

#### 11.2.2 Kontakte mit Indium

Indium besitzt mit 4.12 eV die niedrigste Austrittsarbeit aller Metalle, die am Institut für Festkörperphysik aufgebracht werden können. Der niedrige Schmelzpunkt von 157°C [226] gewährleistet geringe Legiertemperaturen zur Verbesserung der Kontakteigenschaften.



Injektionsstreifen

**Abbildung 11.7:** Planar strukturierte ZnSe-Laserdiode.

Sofern die Kontakteigenschaften hinreichend gut sind, um sie auf Laserdioden anzuwenden, kann die mangelnde Stabilität der Kontakte, die auf die Weichheit des Indiums zurückzuführen ist, in Kauf genommen werden. Durch Abdecken mit einem stabilen Metall wie Aluminium oder Gold ist die elektrische Kontaktierung mittels Ultraschall-Bonden realisierbar. Abbildung 11.7 zeigt eine planar strukturierte Laserdiode auf GaAs-Substrat, bei der die planare Strukturierung getestet wurde. Auf dem ungeschützten Indium-Kontakt sind deutlich die Spuren eines weichen Haarpinsels zu erkennen, der zur Unterstützung des "Lift-Off"-Prozesses verwendet wurde.

Zusätzlich neigt Indium auf glatten ZnSe-Oberflächen während des Legierschritts zum Ausbilden von Indium-Kügelchen, welches keine homogene Oberflächenbedeckung darstellt [227]. Dieser Effekt tritt auch bei elektrischer Belastung des Kontakts auf: Die Er-

wärmung führt zum Zusammenziehen des Indiums und unter Umständen zur Unterbrechung der

Stromzufuhr, die Kontaktnadeln sind in diesem Fall neu auf die Kontaktfläche aufzusetzen. Das nahezu lineare Verhalten der Strom-Spannungs-Kennlinie von Indium-Kontakten auf moderat dotiertem *n*-ZnSe zeigt Abb. 11.8. Leicht abnehmende spezifische Kontaktwiderstände im Bereich von  $2-6 \times 10^{-2} \,\Omega \text{cm}^2$  reduzieren den Spannungsabfall auf unter 1 V bei der Verwendung auf Laserdioden. Indium-Kontakte wurden am Anfang der Realisierung von II-VI-Laserdioden verwendet, als versucht wurde, den drastischen Spannungsabfall am Metall/*p*-ZnSe-Übergang durch Verwendung von *p*-GaAs-Substraten und damit einem Metall/*n*-ZnSe-Kontakt zu umgehen [228].



**Abbildung 11.8:** Strom-Spannungs-Kennlinien von Indium-Kontakten auf *n*-ZnSe (a) bzw. TLM-Messung (b). Das Dotierniveau beträgt  $3 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>.

#### **11.2.3 Reaktive Kontakte**

Aus der GaAs-Standardtechnologie sind Kontakte mit reaktiven Metallen als Startschicht bekannt. Diese dient als Haftvermittler zwischen Halbleiter und nachfolgenden Metallen einerseits und zum Aufbrechen der natürlichen Oxidschicht andererseits. Insbesondere Titan eignet sich als sehr reduzierend wirkendes Metall für dünne Kontaktschichten auf oxidierten Halbleiteroberflächen. Titan-Platin-Gold-Kontakte wurden erstmals 1992 im SONY CORPORATION RESEARCH CENTER auf *n*-ZnSe verwendet und hinsichtlich der elektrischen und thermischen Eigenschaften untersucht [222]. Spezifische Kontaktwiderstände für moderat dotiertes ZnSe im Bereich von  $6 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}^2$  wurden berichtet. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Platin (1772°C [226]) und den damit verbundenen Schwierigkeiten beim thermischen Verdampfen wurde in dieser Arbeit Platin durch das in chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr ähnliche Palladium ersetzt, welches thermisch noch aus Wolfram-Schiffchen verdampft werden kann ( $T_S$ =1554°C [226]). Die erzielten Er-



Gold / Palladium / Titan / n-ZnSe

**Abbildung 11.9:** Strom-Spannungs-Kennlinien von Gold-Palladium-Titan-Kontakten auf *n*-ZnSe (a) bzw. TLM-Messung (b). Das Dotierniveau beträgt  $3 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>.

gebnisse auf der identischen ZnSe-Schicht, die auch bei den Aluminium- und Indium-Kontakten verwendet wurden, finden sich in Abb. 11.9. Der minimal erzielte spezifische Kontaktwiderstand liegt ähnlich wie bei Indium-Kontakten. Aufgrund der wesentlich größeren Stabilität wird das Indium durch dieses Metallschema auf ZnSe-Homoepitaxie-Laser- und Leuchtdioden ersetzt.

### 11.3 Zusammenfassung

Für die beiden möglichen Metall/*n*-Halbleiterübergänge bei Laserdioden auf ZnSe-Basis, also Metall/*n*-GaAs für die Heteroepitaxie und Metall/*n*-ZnSe für die Homoepitaxie, wurde eine Reihe von Metallen, die mittels thermischen Verdampfens aufgebracht wurden, experimentell untersucht. Die "Transmission-Line"-Messungen zeigen, dass für Rückseitenkontakte zu GaAs Gold-Germanium- oder Palladium/Gold-Germanium lineares und niederohmiges Verhalten zeigen. Eine thermische Behandlung unter Inertgas führte zu keiner nennenswerten Beeinträchtigung der Kontakteigenschaften. Dies ist im Hinblick auf das nachfolgende Kapitel von Interesse,

weil dort gezeigt wird, dass zur Kontaktierung von *p*-ZnSe Temperschritte unbedingt notwendig sind. Da die Reihenfolge der Strukturierungsschritte ein Legieren des fertigen Bauelements *mit* den *n*-Kontakten erfordert, ist die thermische Stabilität eine wesentliche Voraussetzung für die Verwendbarkeit auf Laserdioden.

Im Gegensatz dazu zeigen zwar auch Metallkontakte zu n-ZnSe lineares Verhalten und Temperaturstabilität, die erzielten spezifischen Kontaktwiderstände liegen jedoch um 3 Größenordnungen über den Metallkontakten zu GaAs. Ursache hierfür ist, dass die Eindiffusion von Metallen nicht zur Erzeugung einer  $n^+$ -Schicht führt und damit auch kein Tunnelkontakt durch Tempern alleine realisiert werden kann. Spannungsabfälle von etwa 1 V sind jedoch für Untersuchungen der physikalischen Prozesse der Laserdioden unproblematisch, da die Wärmeentwicklung an diesen Metall-Halbleiterübergängen im Vergleich zu den p-Kontakten vernachlässigbar ist.

Die mangelhafte mechanische Belastbarkeit von Indium-Kontakten bei planarer Strukturierung – beispielsweise beim Aufsetzen von Kontaktnadeln oder beim Ultraschall-Bonden – kann durch Titan/Palladium/Gold-Kontakte deutlich verbessert werden. Für eine professionelle Stromzuführung empfiehlt sich das zusätzliche Aufbringen einer mindestens 500 nm dicken Aluminium-Schicht, die die elektrischen Eigenschaften zwar nicht mehr beeinflusst, jedoch eine zusätzliche Stabilität beim Bond-Vorgang gewährleistet.

## Kapitel 12

## Der p-Kontakt

#### 12.1 Metall-Kontakte

Weitaus schwieriger gestaltet sich die Realisierung von linearen und niederohmigen Kontakten auf der *p*-Seite von Bauelementen basierend auf II-VI-Halbleitern. Die hohe Elektronenaffinität von 4.09 eV [217] in Summe mit der Raumtemperaturbandlücke von 2.67 eV bei ZnSe erfordert nach Referenz [77] für lineare Metallkontakte eine Austrittsarbeit von mehr als 6.7 eV des ent-sprechenden Metalls. Diese Bedingung wird durch kein verfügbares Metall erfüllt, Edelmetalle wie Gold, Palladium, Platin, aber auch Nickel besitzen Werte im Bereich von 5.1–5.6 eV und bilden demnach theoretisch eine Schottky-Barriere von etwa 1.5 eV zum Halbleiter aus. Tatsächlich konnte allerdings für eine Reihe von Metallen die Barrierenhöhe zu ZnSe experimentell ermittelt werden [229]. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigte sich eine materialunabhängige Barrierenhöhe von etwa 1.2 eV, die auf ein sogenanntes "Fermi-Level-Pinning"schließen lässt. Oberflächenzustände an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche besitzen Energieniveaus, die das Fermi-Niveau – meist innerhalb der Bandlücke – festsetzen. Damit ist die sich am Metall-kontakt ausbildende Barriere unabhängig von der Austrittsarbeit des Metalls.

Y. KOIDE berechnete den spezifischen Kontaktwiderstand von Metallen auf *p*-ZnSe als Funktion der Akzeptorkonzentration im Halbleiter für verschiedene Schottky-Barrieren [229]. Das Ergebnis ist in Abb. 12.1 dargestellt.

Bei einer freien Löcherkonzentration von  $1 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> (nahe am höchsten bisher veröffentlichten Wert [11]) entnimmt man der Abbildung einen theoretischen Wert für den spezifischen Widerstand von etwa  $10^{11}$   $\Omega$ cm, also etwa 14 Größenordnungen über dem gewünschten Limit von  $3.7 \times 10^{-3}$   $\Omega$ cm für einen Spannungsabfall kleiner 0.1 V für eine Laserdiode betrieben oberhalb der Schwelle. Dies gilt jedoch nur für Metalle, die keinerlei chemische Reaktion mit ZnSe eingehen, welche zu einer Reduktion der Barrierenhöhe infolge von oberflächennaher Dotierung oder Änderung des Fermi-Niveaus führen. Alternativ wären niedrige Kontaktwiderstände auch durch hohe Dotierung zu erzielen, allerdings ist eine Löcherkonzentration von mehr als  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> notwendig, um eine genügend schmale Barriere mit hoher Tunnelwahrscheinlichkeit zu erzielen. Hier ist bei ZnSe eine Grenze gesetzt. Zwar läßt sich Stickstoff auch in höherer Konzentration einbauen, die Löcherkonzentration nimmt jedoch aufgrund eines Selbstkompen-





sationsmechanismus wieder ab [12].

Alle bisher veröffentlichten Metallkontakte auf *p*-ZnSe zeigen nicht-lineare Strom-Spannungs-Charakteristika, die daraus extrahierten spezifischen Kontaktwiderstände sind dann allerdings nur für einen vorgegebenen Spannungsbereich gültig. Da der exakte Wert des Kontaktwiderstands aber am Nulldurchgang einer Strom-Spannungs-Kennlinie definiert ist, sind die angegebenen Werte in der Regel als untere Grenze aufzufassen. Diese Nichtlinearität ist auch die Ursache dafür, dass nur sehr wenige Abschätzungen von Kontaktwiderständen existieren. Stattdessen werden bei Kontaktoptimierungen meist sogenannte "Turn-On"-Spannungen angegeben, das heißt, extrapolierte Werte der Durchbruchsspannung werden miteinander verglichen. Dies ist jedoch eine sehr subjektive Methode, da vom Autor der lineare Bereich der Strom-Spannungs-Charakteristik festgelegt wird. Demzufolge sind Angaben über die Güte von Metallkontakten auf *p*-ZnSe nur sehr schwer zu vergleichen.

Aufgrund der Nichtverfügbarkeit hoher Metallaustrittsarbeiten werden die meisten Untersuchungen hinsichtlich reaktiver oder diffusiver Metalle durchgeführt. Im Allgemeinen wird dabei versucht, entweder eine oberflächennahe Dotierung oder aber eine oberflächennahe Reduzierung der Bandlücke zu erreichen. Ersteres könnte durch die Verwendung von Gruppe-V-Elementen wie Antimon oder Wismut erzielt werden, alle Versuche führten jedoch ausschließlich zu Schottky-Kontakten [221]. Die Reduzierung der Bandlücke erfordert, dass die entstehende Legierung wieder ein II-VI-Halbleiter ist. Untersucht wurden dabei die Materialien Tellur (Legierung zu ZnSeTe) und Kadmium (Legierung zu CdZnSe). Während nachträglich aufgebrachtes Tellur die Kontakteigenschaften des Metall-Halbleiter-Übergangs durch Temperung nicht nachhaltig verbessern konnte, zeigen Kadmium-haltige Kontakte durchaus die gewünschte Tendenz [230,231]. Lineare Kontakte konnten jedoch auch damit nicht erreicht werden. Die Reaktivität von Palladium mit ZnSe wurde im Rahmen eines gemeinsamen Projektes mit der Technischen Universität Clausthal untersucht. Durch eine spezielle Oberflächenpräparation vor dem Aufbringen der Metalle und nachfolgende Legierungsschritte mittels RTA-Technik ist es gelungen, mit Palladium lineare Kontakte zu gewinnen. Spezifische Kontaktwiderstände von  $8 \times 10^{-3} \Omega$ cm sind die bisher niedrigsten veröffentlichten Werte für Metallkontakte auf *p*-ZnSe [232,233]. Dieses Ergebnis konnte jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht reproduziert werden, da die hergestellten Kontakte nicht mittels RTA-Technik legiert werden konnten. Alle Versuche mit konventionellem Tempern in einem Legierofen unter Stickstoff-Atmosphäre führten zu nicht-linearen Kontakten.

Bei den ersten, am Institut hergestellten Laserdioden musste der Metallkontakt zu *p*-ZnSe realisiert werden. Dies resultierte in Betriebsspannungen von mehr als 20 V. Die rasche Degradation



Abbildung 12.2: Laserdiode mit einfachem Pd/Au-Kontakt auf *p*-ZnSe vor und nach dem Betrieb.

dieser Laserdioden kann auf die starke Erwärmung im Kontaktbereich zurückgeführt werden. In den meisten Fällen endete die stimulierte Emission zeitgleich mit der Zerstörung des Injektionsstreifens. In Abbildung 12.2 ist die Oberseite einer Laserdiode vor bzw. nach dem Betrieb dargestellt. Während im linken Bild der 20  $\mu$ m breite Injektionsstreifen unversehrt ist, befindet sich im rechten Bild an dieser Stelle eine thermisch stark zerstörte Oberfläche. Die Metallschichten sind dabei durch den Betrieb am Kontaktstreifen vollständig entfernt worden, der mittels Isolator von den darunter liegenden Halbleiterschichten getrennte Bereich ist unbeschädigt.

Diese Tatsache erforderte eine systematische Optimierung von *p*-Kontakten für II-VI-Halbleiterstrukturen, wie sie im Rahmen der Diplomarbeit von M. Klude durchgeführt wurde [13]. Da von der Seite der Metalltechnologie keine weitere Verbesserung zu erwarten war, wurde dabei der Schwerpunkt auf epitaktisch herzustellende Kontaktstrukturen gelegt.

### 12.2 MBE-Kontakte

Mit Molekularstrahlepitaxie hergestellte Kontakte zu *p*-ZnSe basieren im Wesentlichen auf zwei Mechanismen. Zum Einen wird durch die Wahl eines geeigneten Halbleitermaterials die *p*-Dotierung erhöht, um quantenmechanisches Tunneln der Schottky-Barriere zu erleichtern. Zum Anderen wird versucht, das im Vergleich zu allen in Frage kommenden Metallen sehr tiefliegende Valenzband energetisch etwas zu erhöhen, um damit die Schottky-Barriere zu minimieren.

Quecksilberselenid (HgSe) besitzt mit 0.5–0.7 eV einen geringen Valenzbandversatz zu ZnSe [234, 235]. Da es sich bei dieser II-VI-Verbindung um ein Halbmetall handelt, ist eine Kontakterung mit linearer Strom-Spannungs-Charakteristik mit nahezu jedem Metall möglich. Obwohl für Kontaktstrukturen basierend auf HgSe spezifische Kontaktwiderstände von  $5 \times 10^{-4} \ \Omega \text{cm}^2$  berichtet werden [235], ist dieses Material für Laserdioden ungeeignet. Die Langzeitstabilität der Kontakte ist ungenügend, da sie an Luft gelagert rasche Degradation zeigen. Ein hoher technologischer Aufwand ist zu betreiben, um diese Kontakte vor der Alterung zu schützen.

Die Verwendung von Berylliumtellurid (BeTe) wird derzeit an der Universität Würzburg intensiv erforscht. Der geringe Valenzbandversatz zu ZnSe und die geringe Gitterfehlanpassung zu ZnSe [236], sowie die hohe Dotierbarkeit mit Stickstoff scheinen eine Anwendung als Kontaktmaterial zu unterstützen. Bis dato existieren jedoch keine Literaturangaben zu erzielten Kontaktwiderständen, außerdem sind Beryllium-haltige Verbindungen als extrem toxisch einzustufen.

Ebenfalls hoch *p*-dotierbar ist Zinktellurid (ZnTe). Mit Stickstoff wurde ein Dotierniveau von mehr als  $1 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> erreicht [176]. ZnTe besitzt einen Valenzbandversatz von weniger als 1 eV zu ZnSe [237], jedoch ist die Gitterfehlanpassung zu ZnSe mit 7% deutlich größer als beispielsweise bei BeTe [3]. Da es sich bei Kontaktstrukturen im Allgemeinen um sehr dünne Schichten auf der Oberseite des Bauelements handelt, spielt die kristalline Qualität dieser Schichten nicht die bedeutende Rolle im Vergleich zu Quantentrögen oder Pufferschichten in tiefer liegenden Regionen des Bauelements. Das direkte Aufbringen von ZnTe auf ZnSe führt zu einer Schottky-Barriere, die dem Valenzbandversatz der beiden Materialien entspricht. Demzufolge wird versucht, die Valenzbänder graduell aneinander anzupassen.



**Abbildung 12.3:** Schichtfolge eines gestuften Übergangsbereichs [13].

Durch die Beimengung von etwa 33% Tellur in ZnSe ist bereits das Valenzband des ZnTe erreicht, sodass danach binäres ZnTe ohne Ausbildung einer elektrischen Barriere aufgebracht werden kann [238]. Die Kontaktierung von ZnTe mit Metallen ist unproblematisch, Kontaktwiderstände im Bereich von  $(1-5) \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$  werden berichtet [19,239]. Dennoch ist die Realisierung dieser Kontakte nicht trivial. Tellur besitzt im Vergleich zu Selen einen deutlich geringeren Haftkoeffizienten, sodass Tellur unter den verwendbaren Wachstumsbedingungen nur bis zu 1% in ZnSe eingebaut wird [240]. Durch das alternierende Wachstum von

ZnSe und ZnTe mit Schichtdicken von nur wenigen Nanometern bei den elektrischen Eigenschaften von einer ternären Legierung ausgegangen werden (vgl Abb. 12.3). Durch die Variation der Schichtdicken bzw. der Schichtdickenverhältnisse von ZnTe zu TnZe kann so der "Tellur-Gehalt" in der Legierung eingestellt werden. Die Art und Weise, wie das Valenzband von ZnSe an ZnTe angepasst werden soll, spielt dabei eine entscheidende Rolle für die elektrischen Eigenschaften. Lineare, parabolische oder "optimierte" Erhöhung des Tellur-Gehalts wurde dabei im Rahmen der Diplomarbeit von M. Klude entsprechend den Literaturvorgaben [176, 241, 242] untersucht und auf Leuchtdioden elektrisch verglichen.

Eine Alternative für den Kontaktbereich schlugen HIEI et al. vor [243]. Die Tatsache, dass die in den oben beschriebenen pseudo-ternären Legierungen dünnen ZnTe-Schichten Quantentröge mit diskreten Energieniveaus ausbilden, wird in dieser Kontaktstruktur ausgenutzt (siehe Abb. 12.4). Die geeignete Wahl der Schichtdicken für ZnSe und ZnTe führt zu einer Anpassung des Valenzbandes zwischen ZnSe und ZnTe, wobei die Energieniveaus energetisch gerade so liegen, dass ein resonantes Tunneln der Löcher vom ZnTe in das darunterliegende ZnSe möglich ist. Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass die Lage der Energieniveaus innerhalb der einzelnen Quantentröge unabhängig von der angelegten Spannung ist [244]. Somit bleibt die Resonanz auch für nahezu beliebige Betriebsspannungen erhalten, wenn sie im spannungslosen Fall



**Abbildung 12.4:** Vielfach-Quantentrog-Kontakt mit resonanten Niveaus (aus [243]).

korrekt eingestellt werden konnte. Der mit Pd/Pt/Au-Kontakten und diesem sogenannten "resonanten Tunnelkontakt" erzielte spezifische Widerstand zu *p*-ZnSe liegt bei  $5 \times 10^{-2} \,\Omega \text{cm}^2$  [243].

Die große Gitterfehlanpassung zwischen ZnTe und ZnSe resultiert in starken kristallinen Störungen im Kontaktbereich. Demzufolge sollte eine Minimierung der Verspannung zu optimierter Kristallqualität und damit zu verbesserten elektrischen Eigenschaften führen. Die Einführung von sogenannten Submonolagen von ZnTe in einer ZnSeTe-Matrix wurde von M. Behringer im Rahmen seiner Dissertation zur Patentreife entwickelt [6]. Grundidee bleibt dabei die graduelle Anpassung des Valenzbandes durch Variation des Tellur-Gehalts in einer pseudo-ternären Legie-



Abbildung 12.5: Prinzipieller Aufbau des Submonolagen-Kontakts nach Referenz [6].

rung. Die Dicke der ZnTe-Schichten wird dabei soweit reduziert, dass keine vollständige Monolage des Halbleiters aufgebracht wird. Eine drastische Reduzierung der Verspannung gegenüber einer vollständigen ZnTe-Lage kann dabei erwartet werden. Um die Dotierbarkeit in der Matrix zu erhöhen, wird Tellur während der gesamten Wachstumszeit des Kontaktbereichs angeboten, sodass die ternäre Legierung etwa 1% Tellur enthält.

Die Eigenschaften der einzelnen Kontaktstrukturen wurden auf ZnSe-basierten Leuchtdioden



**Abbildung 12.6:** Lebensdauer von LEDs im Dauerstrichbetrieb bei einer Stromdichte von 5 A/cm<sup>2</sup> im Vergleich der verschiedenen Kontaktstrukturen (aus [13]).

verglichen [13]. Dazu wurde das entsprechende Kontaktschema auf nominell identische Leuchtdioden aufgebracht und mit Pd/Au-Kontakten versehen. Die Leuchtdioden wurden bei 250°C für 2 Minuten unter Stickstoff-Atmosphäre getempert, um die Kontakteigenschaften der Metalle zur oberen ZnTe-Schicht zu verbessern. In Abbildung 12.6 sind die Spannungen, die zum Betrieb der Leuchtdioden bei 5 A/cm<sup>2</sup> notwendig sind, als Funktion der Betriebszeit dargestellt. Für den Submonolagen-Kontakt und den resonanten Tunnelkontakt liegen nahezu identische Kurven vor, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Spannungsabfall am p-Kontakt gleich ist. Da an diesen Leuchtdioden gleichzeitig die Degradation der aktiven Zone untersucht wurde, sind die Messungen nach 50 Stunden beendet worden, weil die Elektrolumineszenzausbeute unter 10% der Anfangsintensität gefallen war. In diesem Zeitraum zeigten jedoch beide Strom-Spannungs-Kennlinien keine nennenswerten Indizien für Degradation des Kontakts. Etwas höhere Kontaktspannung benötigt die LED, bei der der Tellur-Gehalt parabolisch zum Metall-Kontakt hin erhöht wurde. Darauf zurückzuführen ist der leichte Spannungsanstieg im beobachteten Zeitraum. Dennoch wurde auch diese Messung durch die Degradationserscheinungen des Quantentrogs beendet und nicht durch die Zerstörung des Kontakts. Die Untersuchungen zur Langzeitstabilität bei hohen Stromdichten, wie sie beispielsweise für Laserdioden verwendet werden, zeigten ebenfalls, dass zumindest der Submonolagen- bzw. der resonante Tunnelkontakt in der Lage sind, die Ströme ohne nennenswerte Verluste mehr als 1 Stunde dem Bauelement zuzuführen.

Um Kontaktstrukturen mit Literaturwerten vergleichen zu können, wäre eine Bestimmung des spezifischen Kontaktwiderstands notwendig. Dies erfordert allerdings eine Strukturierung der Kontaktschichten, um die TLM-Methode anwenden zu können. Im Rahmen der Untersuchungen zu Kontaktstrukturen einerseits und der Entwicklung geeigneter technologischer Schritte für die Prozessierung von Laserdioden andererseits hat sich gezeigt, dass Tellur-haltige Schichten nicht nasschemisch bearbeitet werden können. Die Ätzrate aller verwendeten Chemikalien wie Bromethylenglykol, Chromschwefel-Säure und gängige Säuren in jeglicher Verdünnung erwies sich als stark anisotrop. Im rechten Teil der Abbildung 12.7 ist eine rasterelektronenmikroskopi-



**Abbildung 12.7:** Ätzproblematik für Tellur-haltige Legierungen mit ZnSe. Eine aufgebrachte Metall- und Photolackmaske wird durch Nasschemikalien aller Art stark unterätzt (links schematisch, rechts REM-Bild (aufgenommen am IMSAS) einer Kontaktstruktur nach dem Ätzen).

sche (REM) Aufnahme eines Kontaktsteifens gegeben. Die Metallschicht mit daraufliegendem Photolack wurde bei Kontakt mit den verwendeten Ätzlösungen stark unterätzt und führte im Extremfall sogar zum Ablösen der Metallschichten. Die typische Ätztiefe für die verwendeten Kontaktstrukturen beträgt 100 nm. Da das Verhältnis der vertikalen zur horizontalen Ätzgeschwindigkeit etwa 50:1 beträgt, würde ein 10  $\mu$ m breiter Laserstreifen in diesem Fall vollständig unterätzt werden. Diese Tatsache erfordert eine alternative Möglichkeit der Strukturierung, beispielsweise die Verwendung von trockenchemikalischen Verfahren mit Chlor-Radikalen, die jedoch im Bearbeitungszeitraum nicht zur Verfügung stand.

In Abbildung 12.8 sind die Strom-Spannungs-Charakteristika der unterschiedlichen Strukturierungsarten auf einer Laserdiode dargestellt. Zu dem Zeitpunkt dieser Untersuchungen bestanden die obersten Halbleiterschichten aus ZnSeTe mit einem Tellur-Anteil von etwa 1%. Bei Verfahren (a) wurde der 10  $\mu$ m breite Injektionsstreifen durch nasschemisches Durchtrennen der hochleitfähigen ZnTe-haltigen Schichten realisiert. Da die darunterliegenden quaternären Mantelschichten eine wesentlich geringe Leitfähigkeit aufweisen, wurde davon ausgegangen, dass trotz der ganzflächigen Metallisierung der Strom nur am Injektionsstreifen selbst dem Bauelement zugeführt wird. Ursache hierfür ist die höhere und breitere Schottky-Barriere. Ersteres ist bedingt durch die größere Bandlücke und damit des tieferliegenden Valenzbandes der Mantelschichten, zweiteres ist begründet durch die geringere Dotierbarkeit der quaternären Schichten. Als Kontaktmetall wurde in diesem Fall Gold verwendet. Mit diesem Verfahren konnte bei der vorliegenden Laserdiode die Schwellstromdichte von 300 A/cm<sup>2</sup> nicht erreicht werden. Das Sättigungsverhalten bei hohen Spannungen deutet auf starke Erwärmung in der Kontaktregion und damit zu einem Anstieg des Gesamtwiderstandes der Struktur hin. Laserdioden, die mit den oben



erwähnten, optimierten Kontakten ausgestattet wurden, zeigen dieses Verhalten nicht mehr.

**Abbildung 12.8:** Strom-Spannungs-Kennlinien einer Laserdiode, bei welcher der *p*-Kontakt nach unterschiedlichen Verfahren strukturiert wurde. (Erläuterung der einzelnen Kontaktarten: siehe Text).

Um die eventuelle Zuführung des Stroms auch über die Mantelschichten zu vermeiden, wurde im Verfahren (b) eine etwa 100 nm dicke Isolatorschicht seitlich des Injektionsstreifens aufgebracht. Zusätzlich befindet sich eine 10 nm dicke Palladium-Schicht zwischen Gold und den MBE-Kontakten. Bereits im unlegierten Fall konnte eine deutliche Verbesserung der Kontakteigenschaften festgestellt werden. Nach der Temperung bei 250°C für 2 Minuten unter Stickstoff-Atmosphäre konnte bei mit dieser Kontaktstruktur die zur stimulierten Emission notwendige Stromdichte zugeführt werden. Als Konsequenz der oben beschriebene Ätzproblematik Tellur-haltiger Schichten wurde im Kontaktverfahren (c) auf das nasschemische Durchtrennen dieser Halbleiterkontakte verzichtet. Die dargestellte I-V-Kennlinie zeigt die größere Stabilität dieses Kontakts bei hohen Stromdichten, sodass diese Strukturierungsart auch für Laserdioden mit hoher Schwelle den Betrieb zulassen. Dieses Verfahren wurde für alle später hergestellten Laserdioden verwendet.

# **Kapitel 13**

# Zusammenfassung ausgewählter Ergebnisse zu II-VI-Laserdioden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 33 heteroepitaktische und 10 homoepitaktische Laserdioden prozessiert. Die Prozessierung erfolgte nach dem jeweils zu dem Zeitpunkt realisierbaren technologischen Schritten. Da in diesem Zeitraum jedoch nicht nur Neuerungen und Änderungen in der Prozesstechnologie, sondern auch entscheidende Verbesserungen im epitaktischen Aufbau der Laserdioden durchgeführt wurden, sind elektrische Daten von verschiedenen Laserdioden nur sehr schwer miteinander zu vergleichen. Als Beispiele für Optimierungen seien hier angeführt:

- Reduzierung der Breite des Injektionsstreifens von 20  $\mu$ m auf 10  $\mu$ m für Laserdioden auf GaAs-Substraten (Technologie).
- Einführung eines Pd/Au-Kontaktschemas statt Au für die *p*-Seite der Bauelemente mit Temperung (Technologie).
- Strompfadbegrenzung mit Aluminiumoxid bei gleichzeitigem Verzicht des nasschemischen Durchtrennens der Tellur-haltigen Schichten (Technologie).
- Metallkontakte zu *n*-GaAs als Rückseitenkontakt (Technologie).
- Einführung eines quaternären Quantentrogs (Epitaxie).
- Optimierung der Halbleiterkontaktstrukturen (Epitaxie).
- Wasserstoff-Plasmareinigung für ZnSe-Substrate (Epitaxie).

In den folgenden Abschnitten sind ausgewählte Ergebnisse zusammengefasst, die den derzeitigen Stand der Forschung in Bremen repräsentieren.

## 13.1 Optimierung des Wachstumsstarts auf ZnSe-Substraten

Als besonders kritisch in der Homoepitaxie hat sich bereits der erste Wachstumsschritt herausgestellt. H. Wenisch hat sich im Rahmen seiner Dissertation ausführlich mit der Realisierung sauberer und oxidfreier ZnSe-Oberflächen beschäftigt. Da durch nasschemische Präparation (Ätzen mit Chromschwefel-Säure) zwar Selenoxid nicht aber Zinkoxid von der Substratoberfläche entfernt werden kann, kommt es in den nachfolgend aufgebrachten Halbleiterstrukturen zu unerwünschten elektrischen und strukturellen Effekten. So relaxieren beispielweise Laserdioden auf ZnSe-Substraten wesentlich früher im Vergleich zu Bauelementen auf GaAs mit gleicher Gitterfehlanpassung.

Um den Einfluss der Substrate und deren Vorbereitung für das Bewachsen hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften der darauf abgeschiedenen Schichten zu untersuchen, wurde eine Reihe von Chlor-dotierten 1  $\mu$ m dicke ZnSe-Schichten hergestellt. Insbesondere für die Homoepitaxie von ZnSe-basierten Laserdioden spielt die Ladungsträgerbeweglichkeit eine fundamentale Rolle. Da meist nur semiisolierende Substrate verwendet werden können, muss zunächst auf diese eine dicke ZnSe-Schicht aufgebracht werden, die bei der Prozessierung mit den *n*-Kontakten versehen werden kann. Da diese Schicht zum Einen nicht beliebig dick hergestellt und zum Anderen nicht beliebig hoch dotiert werden kann, muss die Beweglichkeit der Elektronen in dieser Schicht möglichst hoch sein. Wird die Beweglichkeit durch Streuung an ausgedehnten Defekten und neutralen Störstellen halbiert, so verdoppelt sich der Spannungsabfall in dieser Schicht. Da aufgrund der Strukturierung diese Schicht parallel zum Substrat stromdurchflossen ist und die Strecke des Stromflusses herstellungsbedingt etwa 50–100  $\mu$ m beträgt, ist der Beitrag dieser Schicht zur Gesamtspannung nicht zu vernachlässigen. Anders verhält sich dies bei den übrigen Schichten, deren stromdurchflossene Bereiche nur wenigen hundert Nanometer bis etwa 1  $\mu$ m dick sind, sodass deren Beitrag meist zu vernachlässigen ist.

In Abbildung 13.1 sind die Ergebnisse einer temperaturabhängigen Hall-Effektmessung für eine 1 µm dicke ZnSe-Schicht auf thermisch deoxidiertem ZnSe-Substrat dargestellt. Die Beweglichkeit (rechts) liegt mit 200 cm<sup>2</sup>/Vs deutlich unter den Werten, wie sie für vergleichbare Schichten in ZnSe auf GaAs erzielt werden konnten [245]. Dies ist insbesondere dann verwunderlich, wenn man berücksichtigt, dass homoepitaktisch hergestelltes ZnSe frei von Relaxationsversetzungen sein sollte, welche bei ZnSe-Schichten auf GaAs-Substraten, auch wenn sie auf GaAs-Pufferschichten aufgebracht wurden, die Beweglichkeit reduziert. Betrachtet man die freie Ladungsträgerkonzentration in Abbildung 13.1, so fällt auf, dass kein Ausfrieren der Elektronen bei tiefen Temperaturen zu beobachten ist, stattdessen steigt die Zahl der Elektronen wieder leicht an. Dieser Mechanismus ist identisch zu den Ergebnissen, die für GaN auf Saphir gewonnen wurden (vgl. Kapitel 5.2). Auch hier spielt offensichtlich der Ubergang von Substrat zur Epitaxieschicht eine entscheidende Rolle. Da nicht alle Verunreinigungen bei der Substratvorbereitung entfernt werden konnten, ist das Schichtwachstum empfindlich gestört. Tiefenaufgelöste Transportmessungen an dieser Schicht deuten darauf hin, dass von dieser Grenzfläche geladene Versetzungslinien ausgehen, die die Beweglichkeit der Elektronen bis einige hundert Nanometer entfernt vom Substrat stark reduzieren.

In Abbildung 13.2 sind die Beweglichkeitsdaten verschiedener, Chlor-dotierter Zn(S)Se-Schichten zusammengestellt. Zum Vergleich wurde zum Einen eine relaxierte ZnSe-Schicht auf GaAs-



**Abbildung 13.1:** Effektive Elektronenkonzentration als Funktion der reziproken Temperatur (links) und Hall-Beweglichkeit als Funktion der Temperatur für eine 1  $\mu$ m dicke ZnSe-Schicht auf ZnSe-Substrat.

Substrat aufgenommen. Die Temperaturabhängigkeit der Elektronenkonzentration (hier nicht dargestellt) zeigt auch hier die Störung des grenzflächennahen Bereichs. Um die Beweglichkeiten für optimale Schichten auf verschiedenen Substraten vergleichen zu können, wurden die Beweglichkeiten einer zu GaAs pseudomorphen ZnSSe-Schicht aufgenommen. Der vierte Datensatz wurde für eine ZnSe-Schicht bestimmt, die auf einem Wasserstoff-gereinigten ZnSe-Substrat hergestellt wurde. Dieser Reinigungsvorgang der ZnSe-Substrate vor dem Wachstum wurde eingeführt, um defektfreie ZnSe-Schichten auf ZnSe-Substraten herstellen zu können (siehe Referenz [3]).

Sowohl für die Homoepitaxieschicht ohne Plasmareinigung als auch für die relaxierte Schicht auf GaAs ist die Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen gering. Im ersten Fall ist dies, wie bereits erwähnt, auf geladene Versetzungslinien zurückzuführen. Qualitativ ähnlich ist der Verlauf für die relaxierte Schicht, sodass von ähnlichen Streumechanismen ausgegangen werden kann. Besonders im Tieftemperaturbereich unterschieden sich die pseudomorphe ZnSSe-Schicht als auch die auf Wasserstoff-gereinigtem Substrat hergestellte ZnSe-Schicht deutlich von den beiden vorher diskutierten. Nach dem Erreichen des Maximalwertes bei etwa 50 K sinkt die Beweglichkeit nur geringfügig wieder ab. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass diese Schichten nahezu defekt-frei auf dem jeweiligen Substrat abgeschieden werden konnten. Fehlende Kompensation durch Akzeptoren und eine scheinbar sehr geringe Verunreinigung durch neutrale Störstellen führen zu diesen hohen Werten der Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen. Bei Raumtemperatur ist die Beweglichkeit der pseudomorphen Schicht etwas geringer, als die der Homoepitaxieschicht nach Plasmareinigung. Ursache hierfür sind sehr wahrscheinlich Legierungsfluktuationen. Da es sich bei dieser Schicht um eine Legierung aus den beiden binären Verbindungen ZnSe und ZnS handelt, ist eine Reduzierung der Beweglichkeit zu erwarten. Die Temperaturabhängigkeit des theo-



**Abbildung 13.2:** Hall-Beweglichkeiten für Chlor-dotierte, 1  $\mu$ m dicke Zn(S)Se-Schichten auf ZnSe und GaAs als Funktion der Temperatur. Das Dotierniveau wurde für alle Schichten gleich angestrebt, um den Einfluss unterschiedlicher Störstellenkonzentrationen zu vermeiden.

retischen Beweglichkeitslimits, hervorgerufen durch Legierungsfluktuationen, ergibt darüberhinaus, dass dieser Effekt bei hohen Temperaturen eine signifikante Rolle spielt [56], wie es hier der Fall ist. Ob aufgrund dieser Tatsache ein Optimierungsbedarf der Homogenität von ternären oder quaternären Verbindungshalbleitern besteht, muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden. Der Einfluss der Wasserstoff-Plasmareinigung für ZnSe-Substrate auf die elektrischen Eigenschaften der Laserdioden ist beachtlich. Laserdioden mit "konventioneller" Substratvorbereitung zeigten ohne Ausnahme keine stimulierte Emission. Ursache dafür war einerseits die unzureichende strukturelle Qualität. Andererseits degradierten sowohl *p*- als auch *n*-Kontakte durch Erwärmung sehr schnell. Insbesondere die Zerstörung des *n*-Kontakts ist auf die zu geringe Leitfähigkeit der unteren dicken ZnSe-Schicht zurückzuführen.

### 13.2 Laserdioden auf ZnSe-Substraten

Alle homoepitaktischen Laserdioden, die nach der Einführung der Wasserstoff-Plasmareinigung realisiert wurden, zeigten stimulierte Emission bei Raumtemperatur, zumindest im gepulsten Betrieb. In linken Teil der Abbildung 13.3 ist das Emissionsspektrum einer Laserdiode auf planarleitfähigem Substrat dargestellt. Dieser 1 mm lange Resonator mit 20  $\mu$ m breitem Injektionsstreifen wurde im gepulsten Betrieb mit 225 A/cm<sup>2</sup> (1000 fach vergrößert) und mit 330 A/cm<sup>2</sup> knapp über der Schwelle betrieben. Die im gleichen Bild rechts dargestellte die mit einem Leistungsmesskopf aufgenommene Intensität als Funktion der Stromdichte. Bei dem verwendeten Messaufbau wird jedoch nur eine Emissionskeule der Laserdiode vom Detektor erfasst, sodass die Emissionsleistung der Diode eigentlich doppelt so hoch ist. Die tatsächlich gemessene Leistung wird üblicherweise mit dem Tastverhältnis, also dem Verhältnis von Pulsbreite zu Pulsbreite plus Pulspause, skaliert angegeben. Die gestrichelt dargestellte Gerade markiert den Bereich der stimulierten Emission, die Extrapolation für eine Intensität gleich null entspricht der Schwellstromdichte. Mit etwa 300 A/cm<sup>2</sup> besitzt diese Laserdiode eine extrem niedrige Schwelle im



Abbildung 13.3: Raumtemperaturmessungen an einer homoepitaktischen Laserdiode im gepulsten Betrieb: Elektrolumineszenzspektren (links) unterhalb der Schwelle und etwas oberhalb der Schwelle sowie Lichtleistung als Funktion der Stromdichte (rechts). Die gestrichelte Linie markiert den Bereich der stimulierten Emission, darunter befindet sich die Diode im LED-Modus. Für alle Messungen wurde eine Pulsbreite von 1  $\mu$ s und ein Tastverhältnis von 0.1% gewählt.



Abbildung 13.4: Lebensdauermessung an einer homoepitaktischen Laserdiode bei Raumtemperatur im gepulsten Betrieb. Die Resonatorlänge betrug etwa 1 mm, die Pulsbreite war 1  $\mu$ s bei einem Tastverhältnis von 1%

Vergleich zu heteroepitaktischen Laserdioden aus der eigenen Gruppe bzw. im internationalen Vergleich [180, 26]. Hierbei zu berücksichtigen ist, dass die Schwellstromdichte eine Funktion der Resonatorlänge ist, denn [246]:

$$j_{\rm th} \sim d \exp\left\{\frac{1}{\beta\Gamma}\left[\frac{1}{L}\ln\left(\frac{1}{R}\right) + \alpha\right]\right\}$$
 (13.1)

mit *d* der Dicke der aktiven Zone,  $\beta$  einem Anpassungsparameter,  $\alpha$  den Absorptionsverlusten,  $R = \sqrt{R_1R_2}$  der mittleren Reflektivität der Resonatorflächen,  $\Gamma$  dem Einschlussfaktor der elektromagnetischen Welle in der aktiven Zone und *L* der Resonatorlänge. Im Bereich unterhalb der Schwelle wird der Laser nur im Leuchtdiodenmodus betrieben. Auffallend ist die hohe Leistung im LED-Betrieb im Vergleich zu vergleichbaren Strukturen auf GaAs-Substraten (vgl. dazu Abb. 13.5 rechts). Da das Substrat für die Quantentroglumineszenz transparent ist, wird mehr Licht aus der Struktur ausgekoppelt als bei GaAs, wo die in Richtung Substrat emittierte elektromagnetische Strahlung aufgrund der kleineren Bandlücke vollständig absorbiert wird.

Die Lebensdauermessung (Abb. 13.4) zeigt die notwendige Stromdichte, um die Lichtleistung bei einem Tastverhältnis von 1% konstant zu halten. Eine Abschätzung der Lebensdauer im cw-Betrieb (also Tastverhältnis 100%) aus dieser Messung ergibt etwa 15 Sekunden. Allerdings wird dabei angenommen, dass sich die Bedingungen für den Degradationsmechanismus nicht ändern. Tatsächlich aber degradieren Laserdioden aufgrund einer stärkeren Erwärmung wesentlich schneller als dies durch einfaches Hochrechnen der Taktrate zu erwarten ist. Zwar konnte mit dieser Laserstruktur auch der kurzzeitige Dauerstrichbetrieb demonstriert werden, die Messung einer Strom-Leistungs-Kennlinie konnte jedoch aufgrund der mit wenigen Sekunden sehr kurzen Lebensdauer nicht aufgenommen werden.

### 13.3 Laserdioden auf GaAs-Substraten

Sehr viel mehr Untersuchungen konnten an Laserdioden auf GaAs-Substraten durchgeführt werden, da wesentlich mehr Material zur Verfügung stand. Dennoch sei an dieser Stelle nur eine Laserdiode herausgestellt, die bis zu diesem Zeitpunkt das Optimum der in dieser Arbeitsgruppe hergestellten Laser darstellt. Für detailierte Untersuchungen zur Dynamik des Emissionsverhaltens, zu Laserdioden mit alternativem Aufbau und zu generellen Erkenntnissen des Lasing-Mechanismus sei auf die Referenzen [185,6] verwiesen. Das in Abbildung 13.5 links dargestellte Elektrolumineszenzspektrum wurde an einer Laserdiode aufgenommen, die M. Klude nach systematischer Optimierung des *p*-Kontakts hergestellt hat. Sie zeichnet sich durch eine deutlich geringere Betriebsspannung aus, die auf den verlustärmeren Vielfach-Quantentrog zurückzuführen ist. Das Emissionsspektrum (im cw-Betrieb) liegt mit 517 nm im grünen Wellenlängenbereich. Die Vergrößerung des Wellenlängenbereichs zeigt deutlich das Modenspektrum. Aufgrund des Fabry-Perot-Resonators werden nur die Wellenlängen verstärkt, deren ganzzahlige Vielfache exakt der Resonatorlänge entsprechen. Außerordentlich ausgeprägt geringe Intensität zeigen in diesem Falle die Minima im Elektrolumineszenzspektrum, was auf perfekte Spaltflächen schließen lässt.



**Abbildung 13.5:** Raumtemperaturmessungen an einer heteroepitaktischen Laserdiode im cw-Betrieb: Elektrolumineszenzspektrum (links) und Lichtleistung bzw. Spannung als Funktion der Stromdichte (rechts). Die gestrichelte Linie markiert den Bereich der stimulierten Emission, darunter befindet sich die Diode im LED-Modus.



Abbildung 13.6: Lebensdauermessung an einer heteroepitaktischen Laserdiode bei Raumtemperatur im cw-Betrieb. Die Resonatorlänge betrug etwa 1 mm.

Erstmalig im cw-Betrieb durchzuführen war an dieser Laserdiode die Messung der Strom-Leistungs-Kennlinien (siehe Abb. 13.5 rechts). Eine Lichtleistung von mehr 18 mW pro Resonatorfläche konnte bei dieser Laserdiode gemessen werden. Die Schwelle der stimulierten Emission liegt für diese unverspiegelte und ohne aktive Kühlung montierte Laserdiode bei etwa 500 A/cm<sup>2</sup>. Die Betriebsspannung knapp oberhalb der Schwelle beträgt etwa 8 V. Um die Lebensdauer zu bestimmen, wurde die Lichtleistung knapp oberhalb der Schwelle eingeregelt und für die gesamte Messung konstant gehalten (Abb. 13.6). Gleichzeitig wurden der Betriebsstrom und die dazu notwendige Betriebsspannung als Funktion der Zeit aufgenommen. Das zeitliche Auflösungsvermögen der Versuchsanordnung ist auf etwa 10 Sekunden begrenzt, sodass die Lebensdauer in dieser Messung mit etwa 3 Minuten angegeben werden kann. Danach konnte der Strom nicht schnell genug nachgeführt werden, um die gewählte Lichtleistung zu erhalten. Der nur sehr geringe Anstieg der Betriebsspannung von 7 auf 9 V lässt den Schluss zu, dass die Degradation nicht mehr ausschließlich auf die Erwärmung des *p*-Kontakts zurückzuführen ist.

#### **13.4** Degradation von Laserdioden

Nach wie vor verhindert die rasche Degradation von Leucht- und Laserdioden auf der Basis von ZnSe die Anwendung und Kommerzialisierung. Demzufolge finden sich in der Literatur zahlreiche Untersuchungen zum Degradationsmechanismus. Transmissionselektronenmikroskopische Experimente haben gezeigt, dass Stapelfehler mit Ursprung an der Grenzfläche Laserdiode/Substrat zum Einen als nicht-strahlende Rekombinationszentren, zum Anderen aber auch als Quelle für neue Gitterfehlanpassungsversetzungen in der Quantentrogregion agieren [247,248,249]. Optisch (Anregung der Bauelemente mit Hochleistungslasern [181,250,251]) oder elektrisch (mittels Kathodolumineszenz [252, 253]) kann die Degradation auch auf einer etwas größeren Längenskala sichtbar gemacht werden. Eine direkte Art der Beobachtung der Degradation ist möglich, wenn es gelingt, über semitransparente Kontakte das Bauelement elektrisch zu betreiben und über ein Mikroskop die Elektrolumineszenz aufzunehmen [254, 255]. Nach Optimierung der *p*-Kontakte durch M. Klude war diese Methode erstmalig auch auf den Laserdioden des IFP möglich. Sowohl homo- als auch heteroepitaktische Proben wurden mit  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  großen Kontakten versehen, deren Dicke etwa 50 nm betrug. Über diese konnte den Dioden eine Stromdichte von 20 A/cm<sup>2</sup> auch über einen längeren Zeitraum zugeführt werden, was vor Einführung der Vielfach-Quantentrogkontakte nicht möglich war. Die Elektrolumineszenz wurde über ein Lichtmikroskop beobachtet und in regelmäßigen Abständen mittels einer Kamera fotografiert. In Abbildung 13.7 sind verschiedene Stadien der Degradation dargestellt. Dabei handelt es sich bei den drei linken Aufnahmen um die heteroepitaktische Laserdiode aus Kapitel 13.3 bzw. bei den rechten Bildern um die homoepitaktische Laserdiode aus Kapitel 13.2. Unmittelbar nach Einschalten der Laserdiode sind nur großflächige Intensitätsabstufungen aufgrund von Dickeninhomogenitäten des Metallkontakts zu sehen. Mit zunehmender Zeitdauer erscheinen dunkle Punkte, die auf ein Erliegen der strahlenden Rekombination von Elektronen und Löchern zurückzuführen sind. Mit fortschreitender Betriebsdauer nimmt der Durchmesser dieser sogenannten "Dark Spots" (DS) zu und gleichzeitig bilden sich entlang der Kristallrichtungen (010) und (100) neue DS, die zusammen die sogenannten "Dark Lines" (DL, dunkle



**Abbildung 13.7:** Zeitliche Entwicklung der Degradation: Elektrolumineszenz durch einen semitransparenten Metallkontakt bei einer konstanten Stromdichte von 20 A/cm<sup>2</sup>, aufgenommen unter einem Lichtmikroskop. Aufnahmen (a)–(c): Heteroepitaxie, (d)–(f): Homoepitaxie.

Linien) ergeben. Zusätzlich treten jedoch auch weitere DS an beliebigen Stellen der Oberfläche auf, eine Korrelation zu vorhandenen Stapelfehlern [181, 251] konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Für eine quantitative Auswertung wurde die Intensität aller aufgenommenen Elektrolumineszenzbilder auf Referenzpunkte normiert. Zur Bestimmung der Dichte dunkler Linien wurden entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen die Kreuzungspunkte mit DLs gezählt. Die Auswertung der Breite erfolgte in ähnlicher Weise (Abb: 13.8): Die auftretenden Minima in Intensitätsprofilen entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen zentral durch DSs können durch Gauß-Kurven angepasst und somit die zeitliche Entwicklung der dunklen Stellen hinsichtlich ihrer Breite aufgezeichnet werden.

In Abbildung 13.9 sind erste Ergebnisse dieser Auswertung dargestellt. Die Anzahl der DLs scheint sich qualitativ auf der Homo- und der Hetero-Laserdiode gleich zu entwickeln. Die absolute Anzahl von DLs pro cm ist für den Homo-Laser etwa um einen Faktor zwei größer und entspricht in etwa dem Verhältnis der Defektdichten, wie es aus Röntgendiffraktometriemessungen bestimmt wurde [3]. Vollkommen unterschiedlich ist jedoch die zeitliche Entwicklung der Halbwertsbreite: Während für den Hetero-Laser die Breite eines ausgewählten DSs zunächst zunimmt und dann eine finale Breite von etwa 5–6  $\mu$ m einnimmt (für alle DSs in etwa gleich), treten die Degradationspunkte auf dem Homo-Laser plötzlich auf und besitzen dann bereits eine Breite von 2  $\mu$ m, die sich mit fortschreitender Betriebsdauer nicht mehr ändert. Die scheinbar



Abbildung 13.8: Intensitätsprofil einer Elektrolumineszenzaufnahme entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtung. Das Minimum entspricht einem Degradationspunkt, die Anpassung mit einer Gauß-Kurve dient zur Auswertung der zeitlichen Entwicklung der Halbwertsbreite dieser DSs.

leichte Abnahme ist auf die Normierung der Intensität aufgrund der unterschiedlich langen Belichtungszeiten der Kamera zurückzuführen und nicht signifikant für den Degradationsprozess.



**Abbildung 13.9:** Zeitliche Entwicklung der Degradation: (a) Anzahl der dunklen Linien und (b) Halbwertsbreite ausgewählter dunkler Punkte, jeweils für eine heteroepitaktische und eine homoepitaktische Laserdiode.

Anzumerken ist an dieser Stelle, dass diese Messungen am IFP erstmalig durchgeführt werden konnten und bis dato nur an jeweils einer Laserdiode ausgewertet wurden. Um detailliertere Schlussfolgerungen bezüglich des Degradationsmechanismus ziehen zu können, sind systematische Untersuchungen dieser Art an Laserdioden mit unterschiedlich hergestellten Quantentrögen durchzuführen.

# Kapitel 14

## Zusammenfassung

Aufgrund der Zielsetzung des Instituts für Festkörperphysik, die Realisierung optoelektronischer Bauelemente für den ultravioletten und blau-grünen Spektralbereich, war die Arbeit im Rahmen der vorliegenden Dissertation eng an die Forschungsaktivitäten anderer Promotionen und Diplomarbeiten gekoppelt.

Die erste Demonstration von Leuchtdioden auf der Basis von Galliumnitrid zu Beginn der 90er Jahre löste weltweit eine intensive Forschungsaktivität nach Leucht- und Laserdioden aus. Untrennbar verbunden ist dies mit dem Namen Shuji Nakamura, dem Chef der Entwicklungsabteilung für Lichtemitter der japanischen Firma Nichia Chemical Industries. Er etablierte die Herstellungsmethode von GaN mittels eines "Two-Flow"-MOVPE-Reaktors, also eine abgewandelte Form der metallorganischen Gasphasenepitaxie. Aus diesem Grunde nicht verwunderlich ist, dass alle bis zu diesem Zeitpunkt berichteten Erfolge auf dem Gebiet hocheffizienter Leuchtdioden, sowie für Laserdioden ausschließlich die MOVPE-Technik zum Tragen kam. Probleme im Bereich der effizienten p-Dotierung dieses Materialsystems aufgrund von Kompensationseffekten durch die verwendeten Trägergase erfordern entweder eine nachträgliche Behandlung der entsprechenden Halbleiterstrukturen oder eine gänzlich andere Herstellungsmethode, die ohne die entsprechenden kompensierenden Elemente auskommt. Aus diesem Grund wurde zu Beginn des Jahres 1996 im Bereich Halbleiterepitaxie des Instituts für Festkörperphysik ein Molekularstrahlepitaxiereaktor in Betrieb genommen. Zwar bestanden Erfahrungen auf dem Gebiet dieses Herstellungsverfahrens, nicht jedoch auf dem Gebiet der Gruppe-III-Nitride. So war zunächst die Optimierung des Wachstums einzelner GaN-Schichten hinsichtlich elektrischer, optischer und struktureller Qualität das Ziel, bevor an die Realisierung lichtemittierender Bauelemente gedacht werden konnte.

Als elektrische Charakterisierungsmethode wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Hall-Messplatz aufgebaut und automatisiert, der es erlaubt, die elektrischen Eigenschaften von Halbleiterschichten in einem Temperaturbereich von 20–440 K zu vermessen. Die Funktionstüchtigkeit des Messstandes wurde an Galliumarsenid-Schichten aus der eigenen Arbeitsgruppe und Zinkselenid-Substraten des Instituts für Kristallzüchtung in Berlin überprüft, da die ersten GaN-Schichten trotz guter struktureller Qualität ungewöhnlich hohe spezifische Widerstände aufwiesen und somit nicht vermessen werden konnten. Die Erhöhung der Wachstumstemperatur für GaN führte Ende des Jahres 1996 zu elektrisch vermessbaren Schichten. Die niedrige n-Leitfähigkeit aufgrund geringer freier Elektronenkonzentrationen bei Raumtemperatur bei gleichzeitig geringer Beweglichkeit ist für GaN ungewöhnlich, da in der Regel hohe Konzentrationen freier Elektronen unabhängig von der Herstellungsmethode berichtet werden. Die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration und der Hall-Beweglichkeit legte jedoch den Schluss nahe, dass aus den gewonnenen Daten nicht in einfacher Weise auf Dotierung und strukturelle Qualität geschlossen werden kann. Mit der Adaption eines Transportmodells, wie es für polykristallines Silizium entwickelt wurde, konnte bestätigt werden, dass der Ladungstransport in den vorliegenden Schichten über Potentialbarrieren erfolgt. Die hohe Dichte von Oberflächenzuständen an Korngrenzen führt zu einer starken Reduktion der freien Ladungsträgerkonzentration im Inneren der Kristallite. Gleichzeitig bilden sich aufgrund der Ladungsanhäufung an den Korngrenzen Potentialbarrieren aus, die bei Stromfluss von den verbleibenden Elektronen überwunden werden müssen. Die Anwendbarkeit des Modells auf die vorliegenden Schichten wurde mittels einer Dotierserie überprüft, und dasaus den theoretischen Überlegungen vorhergesagte Minimum der Beweglichkeit bei einer bestimmten Ladungsträgerkonzentration konnte nachgewiesen werden. Als Ursache dieser ungewöhnlichen Eigenschaften, es handelte sich bei den untersuchten Halbleiterschichten dennoch nicht um polykristallines Material, konnte die für den Herstellungsprozess verwendete Plasmaquelle identifiziert werden. Der hohe Anteil ionisiert vorliegenden Stickstoffs wird aufgrund der Bau- und Funktionsweise in Richtung des Substrats beschleunigt und beeinträchtigt die strukturelle Qualität des entstehenden GaN. Es handelt sich hierbei jedoch um elektrisch aktive, punktartige Defekte, die die optischen und elektrischen Eigenschaften erheblich beeinflussen.

Nicht zuletzt die elektrischen Eigenschaften führten zu einem Austausch der Plasmaquelle in der Wachstumskammer, da mit den bis zu diesem Zeitpunkt erreichten Eigenschaften der GaN-Schichten Lichtemitter nicht zu realisieren waren. In der Tat wiesen die in der Folge produzierten, einfachen GaN-Filme deutlich andere elektrische Eigenschaften auf. Eine hohe Elektronenkonzentration bei gleichzeitiger, für MBE hoher Elektronenbeweglichkeit mit dem für Halbleiter typischen Übergang von ionisierter Störstellenstreuung zu Streuung an Phononen bei Variation der Temperatur legte nun die Vermutung nahe, dass mit den ermittelten Wachstumsparametern Leuchtdioden hergestellt werden konnten. Dennoch zeigten Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit insbesondere bei tiefen Temperaturen, dass zusätzlich zum Ladungstransport im Leitungsband ein weiterer Leitfähigkeitsmechanismus vorhanden ist. Die große Gitterfehlanpassung von GaN in Bezug auf das Substratmaterial Saphir führt zu einer großen Dichte an ausgedehnten Defekten im Bereich des Übergangs Substrat/Halbleiter. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass diese grenzflächennahe Störung die elektrischen Eigenschaften im gesamten zugänglichen Temperaturbereich beeinflusst. Mittels einer Schichtdickenserie und einer dicken GaN-Schicht, die nachträglich sequentiell abgedünnt und elektrisch vermessen wurde, konnte gezeigt werden, dass sich die kristalline Qualität der mit MBE hergestellten GaN-Filme auf einer deutlich kleineren Längenskala ändert als bei MOVPE-GaN. Die Empfindlichkeit von Hall-Effektmessungen auf die Kristallqualität konnte bei diesen Untersuchungen unter Beweis gestellt werden: Eine nicht erwartete und bis zu diesem Zeitpunkt unverstandene Änderung der Kristallstruktur oberhalb einer Schichtdicke von 4  $\mu$ m wurde festgestellt und später mit anderen Untersuchungsmethoden klassifiziert.

Hinsichtlich der p-Dotierung standen im Rahmen der Arbeit nur eine geringe Anzahl von Proben

zur Verfügung. Tatsächlich konnte allerdings nachgewiesen werden, dass die Dotierung mit Magnesium in der Molekularstrahlepitaxie ohne nachträgliche Aktivierungsprozeduren zu einer effektiven *p*-Leitung führt. Detailierte Untersuchungen über die Akzeptorbindungsenergie von Magnesium waren aufgrund der zu unterschiedlichen Herstellungsbedingungen nicht möglich. Hinsichtlich der Kontakttechnologie für Lichtemitter wurde gezeigt, dass Kontakte mit linearer Strom-Spannungs-Charakteristik ohne aufwendige Oberflächenreinigungsprozeduren zu erzielen sind. Die ermittelten spezifischen Kontaktwiderstände sind allerdings für die Anwendung auf Bauelementen zu hoch. Experimente zum Einfluss der Legierungstemperaturen und -zeiten legt den Schluss nahe, dass zusätzlich zu einer Oberflächenpräparation vor dem Abscheiden der Metalle auch die RTA-Technik einzuführen ist, die eine nachhaltige Schädigung der GaN-Schichten verhindert. Für die elektrischen Untersuchungen dieser Arbeit erfüllten die hergestellten ohmschen Kontakte jedoch sehr gut die geforderten Bedingungen.

Anders als bei GaN existierten zu Beginn der Forschungen auf dem Gebiet der II-VI-Halbleiter hinsichtlich der Herstellung von Leucht- und Laserdioden mittels Molekularstrahlepitaxie in der Arbeitsgruppe bereits zahlreiche Erfahrungen. Dennoch begannen auch hier die Arbeiten mit dem Aufbau eines MBE-Reaktors. Die Optimierung und Kalibrierung der entsprechenden Parameter für Lichtemitter konnte sehr viel schneller von statten gehen, sodass umgehend mit der Herstellung von Laserdioden begonnen wurde. Sowohl Laserdioden auf leitfähigen GaAs-Substraten als auch die homoepitaktische Variante auf ZnSe-Substraten wurde dabei von Mitarbeitern des Instituts im Detail untersucht.

Die Aufgabenstellung des zweiten Teils dieser Arbeit war, die technologisch relevanten Prozessschritte zur Vollendung der Laserdioden zu entwickeln und zu etablieren. Da zu Beginn dieser Aktivitäten am Institut weder die Möglichkeit des Verdampfens von Materialien noch Anlagen zur Photolithographie existierten, musste zunächst nach geeigneten Alternativen gesucht werden. Hinsichtlich der Lithographie konnte dabei auf ein lithographisch nicht im Einsatz befindliches Photolabor des Instituts für Mikrosensoren, -aktuatoren und -systeme zurückgegriffen werden. Im Vordergrund stand zunächst die Entwicklung und das Layout geeigneter Masken für jegliche, am Institut benötigten Strukturen wie Laser und Leuchtdioden, sowohl für vertikale als auch planare Kontaktierung, Kapazitäts-Spannungs-Messungen, Hall-Effektstrukturen und Geometrien für Kontaktwiderstandsmessungen. Gleichzeitig wurden die entsprechenden Bedingungen zu einer optimalen Verwendung der Photolacke ermittelt, um die gewünschten Strukturen möglichst exakt auf die Halbleiter übertragen zu können.

Ebenfalls eine enge Zusammenarbeit mit dem IMSAS, zumindest in der Anfangszeit, wurde bei der Beschichtung von Halbleitern mit Metallen eingegangen. Gleichzeitig wurde eine ausgemusterte Hochvakuumverdampfungsanlage auf die Anforderungen des Instituts umgerüstet und mit einem Mehrtiegel-Elektronenstrahlverdampfer für hochschmelzende Metalle und Isolatoren umgerüstet, sodass später alle Metallisierungsschritte im eigenen Labor durchgeführt werden konnten. Probleme hinsichtlich der Strukturierbarkeit von Tellur-haltigen II-VI-Verbindungen mit Nasschemikalien wurden im Hinblick auf hochleitfähige MBE-Kontakte umgangen, indem eine Isolationsschicht als Strompfadbegrenzung am Injektionsstreifen definiert wurde.

Einen nicht unerheblichen Umfang nahmen die Untersuchungen zur Wahl der geeigneten Kontaktmetalle und die entsprechenden Legierungsschritte ein. Insbesondere die Kontaktierung homoepitaktischer Laserdioden auf semiisolierenden oder planar-leitfähigen Substraten erforderten dabei schwer zu realisierende ohmsche Kontakte auf *n*-ZnSe mit möglichst geringen spezifischen Kontaktwiderständen. Indium als Material mit geringer Austrittsarbeit und meist als *n*-Kontakt verwendet, stellte sich als ungeeignet gegenüber Erwärmung dar. Durch die Einführung von Titan/Palladium/Gold-Kontakten konnte dabei ein entscheidende Optimierung durchgeführt werden.

In Zusammenarbeit mit Mitarbeitern des Instituts für Festkörperphysik konnten somit Laserdioden auf der Basis von ZnSe sowohl auf GaAs- als auch auf ZnSe-Substraten realisiert werden, die hinsichtlich ihrer Lebensdauer als die derzeit besten in Europa einzustufen sind.
# Materialparameter

	GaN	I	ZnSe	
Größe	Wert	Ref.	Wert	Ref.
Kristallstruktur	Wurtz	zit	Zinkblen	de
Gitterkonstante [Å]	c = 5.1850	[20]	<i>b</i> = 5.6693	[4]
	a = 3.1892	[20]		
Bandlücke $E_g$ [eV]	3.4(300 K)	[29]	2.69(300 K)	[5]
Effektive Elektronmasse $m_e^*$	$0.22m_0$	[20]	$0.16m_0$	[4]
Effektive Lochmasse $m_h^*$	$0.8m_0$	[20]	$0.70m_0$	[4]
Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	6.10	[61]	5.266	[4]
Schallgeschwindigkeit s [m/s]	6590	[61]	4440	[4]
Long. elast. Konstante $c_l \equiv \rho s^2 [N/m^2]$	$2.65 \times 10^{11}$	-	$1.04 \times 10^{11}$	-
Statische Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_s$	$(\epsilon \perp c)$ 9.5 $\epsilon_0$	[20]	9.14e <sub>0</sub>	[4]
	$(\boldsymbol{\epsilon} \parallel \boldsymbol{c}) \ 10.4 \boldsymbol{\epsilon}_0$	[20]		
Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{\infty}$	$5.47\varepsilon_0$	[20]	5.9e <sub>0</sub>	[4]
Deformationspotential $E_1$ (LB) [eV]	13.2	[61]	4.2	[4]
Deformationspotential $E_1$ (VB) [eV]	k. A.	-	4.0	[4]
Debye-Temperatur $\Theta_D$ [K]	1044	[61]	368	[4]
Piezoelektrische Konstante $\epsilon_{14}$ [C/m <sup>2</sup> ]	0.5	[61]	0.05	[4]
Elektronegativität χ [eV]	3.3–4.1	[136, 137]	4.1	[217]

Tabelle 14.1: Materialparameter von GaN und ZnSe

## Literaturverzeichnis

- [1] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, 1986. 5, 13, 18
- M. L. Cohen, J. R. Chelikowski, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Band. 75 aus *Solid State Sciences*, Springer Verlag, 1988. 5
- [3] H. Wenisch, Homoepitaxie und Charakterisierung von Leucht- und Laserdioden auf ZnSe-Einkristallen, Dissertation, Universität Bremen, 1999. 6, 6, 8, 80, 89, 104, 109, 118, 127, 133
- [5] H. Okuyama, Y. Kishita, A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57, 2257 (1998). 6, 78, 139
- [6] M. Behringer, Molekularstrahlepitaxie von Laserdioden auf der Basis von ZnSe und deren optische und elektrische Charakterisierung, Dissertation, Universität Bremen, 1998. 6, 6, 81, 85, 108, 119, 119, 130
- [7] B. Jobst, *C/V- und Transportmessungen an p- und n-dotierten Zn(S)Se MBE-Schichten*, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1993. 6
- [8] R. N. Bhargava, J. Cryst. Growth 59, 15 (1982). 6
- [9] K. Ohkawa, T. Karasawa, T. Mitsuyu, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L152 (1990). 6, 6, 78
- [10] R. M. Park, M. B. Trofer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt, M. A. Haase, Appl. Phys. Lett. 57, 2127 (1990). 6, 78
- [11] J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng, M. A. Haase, Appl. Phys. Lett. 59, 2992 (1991). 6, 115
- [12] Y. Nishikawa, M. Ishikawa, P. J. Parbrook, M. Onomura, S. Saito, G. Hatakoshi, J. Cryst. Growth 150, 807 (1995). 6, 63, 116
- [13] M. Klude, Optimierung von p-Kontakten für II-VI-Halbleiterstrukturen, Diplomarbeit, Universität Bremen, 1998. 6, 8, 81, 117, 118, 120, 120
- [14] K. Ohkawa, A. Tsujimura, S. Hayashi, S. Yoshii, T. Mitsuyu, Phys. B 185, 112 (1993). 6
- [15] M. H. Jeon, L. C. Calhoun, R. M. Park, J. El. Mat. 24, 177 (1995). 6
- [16] B. Jobst, Zn<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub>- und Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub>-Halbleiterschichten: Wachstum mittels Molekularstrahlepitaxie, Charakterisierung und Anwendung in blau-emittierenden Laserdioden, Dissertation, Universiät Bremen, 1996. 7, 8
- [17] R. Ebel, Einfluß der Heterogrenzflächenpräparation auf ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> -Schichteigenschaften im Hinblick auf optoelektronische Bauelemente, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1997.
- [18] J. Han, T. S. Stavrinides, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, Appl. Phys. Lett. 62, 840 (1993). 8
- [19] M. Ozawa, F. Hiei, A. Ishibashi, K. Akimoto, Electron. Lett. 29, 503 (1993). 8, 118

- [20] J. H. Edgar, Properties of Group III Nitrides, INSPEC, 1994. 8, 9, 139, 139, 139, 139, 139, 139, 139
- [21] Der Brockhaus, Band. 3, F. A. Brockhaus, 1993. 9
- [22] C. Thomas, *Photolumineszenzspektroskopie an GaN-Halbleiterschichten*, Diplomarbeit, Universität Bremen, 1997. 9
- [23] C. I. Wu, A. Kahn, N. Tasker, D. Dorman, D. Gallagher, J. Appl. Phys. 83, 4249 (1998). 9
- [24] H. M. Ng, D. Doppalapudi, D. Korakakis, R. Singh, T. D. Moustakas, J. Cryst. Growth 189/190, 349 (1998).
   9, 26, 40, 47
- [25] W. Götz, J. Walker, L. T. Romano, N. M. Johnson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 449, 525 (1997).
   9, 52
- [26] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi, M. Ikeda, Electron. Lett. 32, 552 (1996). 9, 80, 130
- [27] M. Behringer, H. Wenisch, M. Fehrer, V. Großmann, A. Isemann, M. Klude, H. Heinke, K. Ohkawa, D. Hommel, Adv. Sol. State Phys. 38, 47 (1999). 9
- [28] S. Nakamura, G. Fasol, The Blue Laser Diode, Springer Verlag, 1997. 9, 10, 10, 10, 62
- [29] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 49, 1952 (1994). 9, 70, 139
- [30] D. C. Look, D. C. Reynolds, W. Kim, Ö. Aktas, A. Botchkarev, H. Morkoç, J. Appl. Phys. 80, 2960 (1996). 10
- [31] T. D. Moustakas, R. J. Molnar, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 281, 753 (1993). 10, 10, 47, 62
- [32] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, J. Appl. Phys. 71, 5543 (1992). 10, 40
- [33] W. Götz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, W. Imler, Appl. Phys. Lett. 68, 3144 (1996).
   10
- [34] P. Boguslawski, E. L. Briggs, J. Bernhole, Phys. Rev. B 51, 17255 (1995). 10
- [35] P. Perlin, T. Suski, H. Teisseyre, M. Leszczynski, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, P. Boguslawski, J. Bernhole, J. C. Chervin, A. Polian, T. D. Moustakas, Phys. Rev. Lett. 75, 296 (1995). 10
- [36] C. Wetzel, W. Walukiewicz, E. E. Haller, J. Ager III, Phys. Rev. B 53, 1322 (1996). 10
- [37] B. C. Chung, M. Gershenzon, J. Appl. Phys. 72, 651 (1992). 10
- [38] J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. 69, 503 (1996). 10
- [39] H. Siegle, A. Hoffmann, L. Eckey, C. Thomsen, J. Christen, F. Bertram, D. Schmidt, D. Rudloff, K. Hiramatsu, Appl. Phys. Lett. 71, 2490 (1997). 10
- [40] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2112 (1989). 10, 61
- [41] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L139 (1992). 10, 62
- [42] H. Nakayama, P. Hacke, M. Khan, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Jpn. J. Appl. Phys. 35, L282 (1996). 10, 10, 62, 62
- [43] J. M. Myoung, C. Kim, K. H. Shim, O. Gluschenkov, K. Kim, M. C. Yoo, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 423, 385 (1996). 10
- [44] W. Kim, A. E. Botchkarev, A. Salvador, G. Popovici, H. Tang, H. Morkoç, J. Appl. Phys. 82, 219 (1997). 10, 62, 62
- [45] T. Böttcher, *Molekularstrahlepitaxie von*  $In_xGa_{1-x}N$  und dessen Anwendung in Quantenfilmstrukturen, Diplomarbeit, Universität Bremen, 1998. 10
- [46] S. Y. Karpov, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 3 (1998). 10

- [47] T. L. Tansley, R. J. Egan, Phys. B 185, 190 (1993). 10
- [48] V. W. L. Chin, T. L. Tansley, T. Osotchan, J. Appl. Phys. 75, 7365 (1994). 10, 47
- [49] K. Vogeler, *MBE-Wachstum von Al<sub>x</sub>Ga*<sub>1-x</sub>N, Diplomarbeit, Universität Bremen, 1999. 11
- [50] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1568 (1997). 11
- [51] C. B. Vartuli, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, Sol. State Electron. 41, 1947 (1997).
   11
- [52] C. Youtsey, I. Adesida, G. Bulman, Electron. Lett. 33, 245 (1997). 11
- [53] M. S. Minsky, M. White, E. L. Hu, Appl. Phys. Lett. 68, 1531 (1996). 11
- [54] L.-H. Peng, C.-W. Chuang, J.-K. Ho, C.-Y. Chen, Appl. Phys. Lett. 72, 939 (1998). 11
- [55] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, 1981. 13, 18, 33, 67, 103, 109
- [56] D. C. Look, *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices*, John Wiley & Sons, 1989. 14, 14, 15, 17, 19, 19, 21, 22, 23, 25, 128
- [57] G. L. Pearson, J. Bardeen, Phys. Rev. 75, 865 (1948). 15, 15, 16
- [58] P. P. Debye, E. M. Conwell, Phys. Rev. 93, 693 (1954). 15
- [59] G. W. Castellan, F. Seitz, On the Energy States of Impurities in Silicon, Butterworths Scientific Publications, London, 1951. 16
- [60] B. K. Meyer, D. Volm, A. Graber, H. C. Alt, T. Detchprohm, A. Amano, I. Akasaki, Sol. State Comm. 95, 587 (1995). 16
- [61] D. C. Look, R. J. Molnar, Appl. Phys. Lett. 70, 3377 (1997). 18, 40, 52, 58, 139, 139, 139, 139
- [62] L. J. van der Pauw, Philips Research Laboratories, 1958. 19
- [63] T. Gollnik, *Elektrische Messungen an dünnen Halbleiterschichten*, Studienarbeit, Universität Bremen, 1998. 21
- [64] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Springer, 1996. 21
- [65] H. Brooks, Phys. Rev. 83, 879 (1951). 22
- [66] E. Conwell, V. F. Weisskopf, Phys. Rev. 77, 388 (1950). 22
- [67] C. Erginsoy, Phys. Rev. 79, 1013 (1950). 23
- [68] J. Bardeen, W. Shockley, Phys. Rev. 80, 72 (1950). 24
- [69] H. J. G. Meijer, D. Polder, Physica **19**, 255 (1953). **24**
- [70] E. H. Putley, The Hall Effect and Semiconductor Physics, Dover Publications, Inc., 1960. 25, 25
- [71] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Oxford Press, 1960. 25
- [72] B. Pödör, Phys. Stat. Sol. 16, K167 (1966). 25
- [73] N. G. Weimann, L. F. Eastman, D. Doppalapudi, H. M. Ng, T. D. Moustakas, J. Appl. Phys. 83, 3656 (1998). 25
- [74] H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G. Weimann, L. F. Eastman, Appl. Phys. Lett. 73, 821 (1998). 25, 25
- [75] A. Chandra, C. E. C. Wood, D. W. Woodard, L. F. Eastman, Sol. State Electron. 22, 645 (1978).
   27, 50
- [76] L. J. Brillson, Contacts to Semiconductors, Noyes Publications, 1993. 31

- [77] H. K. Henisch, Semiconductor Contacts, Oxford University Press, 1984. 31, 33, 33, 115
- [78] H. H. Berger, Sol. State Electron. 15, 145 (1971). 31
- [79] H. Murrmann, D. Widmann, Sol. State Electron. 12, 879 (1969). 31
- [80] L. Spiess, Kontaktmeßtechnik, HTTP://PHASE.E-TECHNIK.TU-ILMENAU.DE/VEROEFFENTLI-CHUNGEN/KMT/KMT.HTML, 1997. 32
- [81] M. Klude, *Elektrische Charkterisierung von Halbleiterschichten*, Studienarbeit, Universität Bremen, 1997. 34
- [82] U. Birkle, Wachstum und Dotierung von GaN-Schichtsystemen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten, Dissertation, Universität Bremen, 1999. 38, 62, 65
- [83] S. Einfeldt, U. Birkle, C. Thomas, M. Fehrer, H. Heinke, D. Hommel, Mat. Sci. Eng. B 50, 12 (1997). 38, 63, 64
- [84] W. Götz, L. T. Romano, J. Walker, N. M. Johnson, R. J. Molnar, Appl. Phys. Lett. 72, 1214 (1998).
   40, 55, 56, 56
- [85] J. M. Reifsnider, D. W. Gotthold, A. L. Holmes, Jr., B. G. Streetman, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 1278 (1997). 40
- [86] J. Y. W. Seto, J. Appl. Phys. 46, 5247 (1975). 41, 44, 48
- [87] J. W. Orton, M. J. Powell, Rep. Prog. Phys. 43, 1263 (1980). 41, 44, 48
- [88] D. L. Rode, D. K. Gaskill, Appl. Phys. Lett. 66, 1972 (1995). 47
- [89] G. Baccarani, B. Riccò, G. Spadini, J. Appl. Phys. 49, 5565 (1978). 48
- [90] H. Nussbaumer, F. P. Baumgartner, G. Willeke, E. Bucher, J. Appl. Phys. 83, 292 (1998). 48
- [91] T. Weis, Hahn-Meitner-Institut, Berlin: Vortrag, DPG-Früjahrstagung, Regensburg (1998). 50
- [92] A. Krtschil, H. Witte, J. Christen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 482 (1998). 50
- [93] W. Götz, N. M. Johnson, Appl. Phys. Lett. 65, 463 (1994). 50
- [94] P. Hacke, H. Nakayama, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Appl. Phys. Lett. 68, 1362 (1995). 50
- [95] D. Haase, M. Schmid, W. Kürner, A. Dörnen, V. Härle, F. Scholz, M. Burkard, H. Schweizer, Appl. Phys. Lett. 69, 2525 (1996). 50
- [96] T. Weis, Hahn-Meitner-Institut, Briefwechsel (1998). 51
- [97] O. Ka, Sol. State Phen. **37/38**, 201 (1994). 51
- [98] T. Weis, R. Lipperheide, U. Wille, in 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien, (1998). 51
- [99] R. J. Molnar, T. Lei, T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett. 62, 72 (1993). 52
- [100] W. Götz, L. T. Romano, B. S. Krusor, N. M. Johnson, R. J. Molnar, Appl. Phys. Lett. 69, 242 (1996). 52, 53, 57
- [101] H. Riechert, Beitrag zum Spring Meeting der E-MRS, Strasbourg, 1998. 53
- [102] J. C. Zolper, R. G. Wilson, S. J. Pearton, R. A. Stall, Appl. Phys. Lett. 68, 1945 (1996). 58, 61
- [103] O. Brandt, H. Yang, H. Kostial, K. Ploog, Appl. Phys. Lett. 69, 2707 (1996). 61
- [104] A. Salvador, W. Kim, Ö. Aktas, A. Botchkarev, Z. Fan, H. Morcoç, Appl. Phys. Lett. 69, 2692 (1996). 61
- [105] S. Fischer, C. Wetzel, E. E. Haller, B. K. Meyer, Appl. Phys. Lett. 67, 1298 (1995). 61, 61

- [106] C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, S. J. Pearton, W. S. Hobson, Appl. Phys. Lett. 66, 1969 (1995).
   61
- [107] B. G. Ren, J. W. Orton, T. S. Chen, D. J. Dewsnip, D. E. Lacklison, C. T. Foxon, C. H. Malloy, X. Chen, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1 (1996). 61
- [108] M. S. Brandt, N. M. Johnson, R. J. Molnar, R. Singh, T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett. 64, 2264 (1994). 62, 62
- [109] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, F. Ren, Electron. Lett. 30, 527 (1994). 62, 62
- [110] W. Götz, M. D. McCluskey, N. M. Johnson, D. P. Bour, E. E. Haller, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 468, 117 (1997). 62
- [111] M. Miyachi, T. Tanaka, Y. Kimura, H. Ota, Appl. Phys. Lett. 72, 1101 (1998). 62
- [112] N. M. Johnson, W. Götz, J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 395, 723 (1996).
- [113] C. Yuan, T. Salagaj, A. Gurary, A. G. Thompson, W. Kroll, R. A. Stall, C.-Y. Hwang, M. Schurman, Y. Li, W. E. Mayo, Y. Lu, S. Krishnankutty, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, S. J. Pearton, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 2075 (1995). 62, 62
- [114] D. J. Dewsnip, J. W. Orton, D. E. Lacklison, L. Flannery, A. V. Andrianov, I. Harrison, S. E. Hooper, T. S. Cheng, C. T. Foxon, S. N. Novikov, B. Y. Ber, Y. A. Kudriavtsev, Semicond. Sci. Technol. 13, 927 (1998). 62, 62, 62, 63, 64, 64, 65
- [115] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 423, 595 (1996). 62
- [116] L. Sugiura, M. Suzuki, J. Nishio, Appl. Phys. Lett. 72, 1748 (1998). 62
- [117] M. E. Lin, G. Xue, G. L. Zhou, J. E. Greene, H. Morcoç, Appl. Phys. Lett. 63, 932 (1993). 62
- [118] C. J. Eiting, P. A. Grudowski, R. D. Dupuis, Electron. Lett. 33, 1987 (1997). 62, 62
- [119] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, H. Amano, I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 67, 2666 (1995). 62
- [120] C.-R. Lee, J.-Y. Leem, S.-K. Noh, S.-E. Park, J.-I. Lee, C.-S. Kim, S.-J. Son, K.-Y. Leem, J. Cryst. Growth 193, 300 (1998). 62, 62
- [121] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1708 (1991). 62
- [122] Z. Yang, L. K. Li, W. I. Wang, Appl. Phys. Lett. 67, 1686 (1995). 62
- [123] J. M. Myoung, K. H. Shim, C. Kim, O. Gluschenkov, K. Kim, S. Kim, D. A. Turnball, S. G. Bishop, Appl. Phys. Lett. 69, 2722 (1996). 62, 62
- [124] C. Wang, R. F. Davis, Appl. Phys. Lett. 63, 990 (1993). 62
- [125] S. Guha, N. A. Bojarczuk, F. Cardone, Appl. Phys. Lett. 71, 1685 (1997). 62, 62, 63
- [126] T. Tanaka, A. Watanabe, H. Amano, Y. Kobayashi, I. Akasaki, S. Yamazaki, Appl. Phys. Lett. 65, 593 (1994). 62
- [127] C. Johnson, J. Y. Lin, H. X. Jiang, M. A. Khan, C. J. Sun, Appl. Phys. Lett. 68, 1808 (1996). 62
- [128] J. W. Orton, Semicond. Sci. Technol. 10, 101 (1994). 62, 62
- [129] M. Rubin, N. Newman, J. S. Chan, T. C. Fu, J. T. Ross, Appl. Phys. Lett. 64, 64 (1994). 62
- [130] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, R. A. Street, Appl. Phys. Lett. 68, 667 (1995). 62
- [131] H. Nagai, Q. S. Zhu, Y. Kawaguchi, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Appl. Phys. Lett. 73, 2024 (1998).
   62
- [132] W. Kim, A. Salvador, A. E. Botchkarev, O. Aktas, S. N. Mohammed, H. Morcoç, Appl. Phys. Lett. 69, 559 (1996). 62, 62

- [133] H. Tsukamoto, M. Nagai, E. Katoh, K. Tamamura, A. Ishibashi, M. Ikeda, Appl. Phys. Lett. 70, 1453 (1997).
- [134] J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 50, 8067 (1994). 64
- [135] Q. Z. Liu, S. S. Lau, Sol. State Electron. 42, 677 (1997). 67
- [136] L. L. Smith, R. F. Davis, M. J. Kim, R. W. Carpenter, Y. Huang, J. Mater. Res. 12, 2249 (1997). 67, 70, 139
- [137] J. T. Trexler, S. J. Pearton, P. H. Holloway, M. G. Mier, K. R. Evans, R. F. Karlicek, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 449, 1091 (1997). 67, 70, 139
- [138] H. B. Michaelson, J. Appl. Phys. 48, 4729 (1977). 67, 103
- [139] S. Kurtin, T. C. McGill, C. A. Mead, Phys. Rev. Lett. 22, 1433 (1969). 68
- [140] J. S. Foresi, T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett. 62, 2859 (1993). 68, 68
- [141] B. P. Luther, S. E. Mohney, T. N. Jackson, M. A. Khan, Q. Chen, J. W. Yang, Appl. Phys. Lett. 70, 57 (1997). 68, 68, 68
- [142] B. P. Luther, S. E. Mohney, T. N. Jackson, M. A. Khan, Q. Chen, J. W. Yang, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 449, 1097 (1997). 68, 68, 68
- [143] Y. Kribes, I. Harrison, B. Tuck, T. S. Cheng, C. T. Foxon, Semicond. Sci. Technol. 12, 913 (1997).
   68
- [144] M. E. Lin, Z. Ma, F. Y. Huang, Z. F. Fan, L. H. Allen, H. Morkoç, Appl. Phys. Lett. 64, 1003 (1994). 68, 68
- [145] Y.-F. Wu, W.-N. Jiang, B. P. Keller, S. Keller, D. Kapolnek, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, B. Wilson, Sol. State Electron. 41, 165 (1997). 68
- [146] J. D. Guo, C. I. Lin, M. S. Feng, F. M. Pan, G. C. Chi, C. T. Lee, Appl. Phys. Lett. 68, 235 (1996).
   68
- [147] B. P. Luther, J. M. DeLucca, S. E. Mohney, R. F. Karlicek, Jr., Appl. Phys. Lett. 71, 3859 (1997).
   68, 68
- [148] E. Kaminska, A. Piotrowska, M. Guziewicz, S. Kasjaniuk, A. Barcz, E. Dynowska, M. D. Bremser, O. H. Nam, R. F. Davis, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 449, 1055 (1997).
- [149] Z. Fan, S. N. Mohammad, W. Kim, Ö. Aktas, A. Botchkarev, H. Morkoç, Appl. Phys. Lett. 68, 1672 (1996). 68
- [150] K. V. Vassilevski, M. G. Rastegaeva, A. I. Babanin, I. P. Nikitina, V. A. Dmitriev, in *Europ. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, European Materials Research Society, 1996. 68, 68
- [151] K. V. Vassilevski, M. G. Rastegaeva, A. I. Babanin, I. P. Nikitina, V. A. Dimitriev, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1 (1996). 68, 70
- [152] T. Kim, M. C. Yoo, T. Kim, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 449, 1061 (1997). 68, 68, 68, 70, 70
- [153] D. B. Ingerly, Y. A. Chang, N. R. Perkins, T. F. Kuech, Appl. Phys. Lett. 70, 108 (1997). 68
- [154] M. W. Cole, D. W. Eckart, W. Y. Han, R. L. Pfeffer, T. Monahan, F. Ren, C. Yuan, R. A. Stall, S. J. Pearton, Y. Li, Y. Lu, J. Appl. Phys. 80, 278 (1996). 68
- [155] L. L. Smith, M. D. Bremser, E. P. Carlson, T. W. Weeks, Jr., Y. Huang, M. J. Kim, R. W. Carpenter, R. F. Davis, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **395**, 861 (1996). 70
- [156] T. Mori, T. Kozawa, T. Ohwaki, Y. Taga, S. Nagai, S. Yamasaki, S. Asami, N. Shibata, M. Koike, Appl. Phys. Lett. 69, 3537 (1996). 70, 70, 70, 70
- [157] J. L. Lee, J. K. Kim, J. W. Lee, Y. J. Park, T. Kim, Sol. State Electron. 43, 435 (1998). 70

- [158] T. Kim, J. Khim, S. Chae, T. Kim, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 468, 427 (1997). 70, 70
- [159] J. K. Kim, J.-L. Lee, J. W. Lee, H. E. Shin, Y. J. Park, T. Kim, Appl. Phys. Lett. 73, 2953 (1998). 70
- [160] J. M. DeLucca, H. S. Venugopalan, S. E. Mohney, R. F. Karlicek, Jr., Appl. Phys. Lett. 73, 3402 (1998). 70, 70, 70, 70
- [161] H. Ishikawa, S. Kobayashi, Y. Koide, S. Yamasaki, S. Nagai, J. Umezaki, M. Koike, M. Murakami, J. Appl. Phys. 81, 1315 (1997). 70
- [162] D. B. Ingerly, Y. A. Chang, Y. Chen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (1999). 70
- [163] J. S. Jang, I. S. Chang, T. Y. Seong, S. J. Park, in 2nd Intern. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba, Japan, 222, 1998. 70, 70
- [164] D. J. King, L. Zhang, J. C. Ramer, S. D. Hersee, L. F. Lester, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 421 (1997). 70
- [165] J. S. Jang, I. S. Chang, H. K. Kim, T. Y. Seong, S. Lee, S. J. Park, Appl. Phys. Lett. 74, 70 (1999). 70
- [166] M. Suzuki, T. Kawakami, T. Arai, S. Kobayashi, Y. Koide, T. Uemura, N. Shibata, M. Murakami, Appl. Phys. Lett. 74, 275 (1999). 70, 70, 70
- [167] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, R. O. Carlson, Phys. Rev. Lett. 9, 366 (1962).
   77
- [168] H. Kroemer, in Proc. IEEE, 1963. 77
- [169] H. Jeon, J. Ding, W. Patterson, A. V. Nurmikko, W. Xie, D. C. Grillo, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, Appl. Phys. Lett. 59, 3619 (1991). 78, 78
- [170] K. Ohkawa, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, J. Appl. Phys. 62, 3216 (1987). 78
- [171] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng, Appl. Phys. Lett. 59, 1272 (1991). 78
- [172] Z. Yu, J. Ren, B. Sneed, K. A. Bowers, K. J. Gossett, C. Boney, Y. Lansari, G. C. Hua, N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. 61, 1266 (1992). 78
- [173] H. Okuyama, T. Miyajima, Y. Morinaga, F. Hiei, M. Ozawa, K. Akimoto, Electron. Lett. 28, 1798 (1992). 79, 79
- [174] W. Xie, D. C. Grillo, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, G. C. Hua, N. Otsuka, H. Jeon, J. Ding, A. V. Nurmikko, J. Cryst. Growth 117, 1079 (1992). 79
- [175] J. M. Gaines, R. R. Drenton, K. W. Haberern, T. Marshall, P. Mensz, J. Petruzzelo, Appl. Phys. Lett. 62, 2462 (1993). 79
- [176] Y. Fan, J. Han, L. He, J. Saraie, R. L. Gunshor, M. Hagerott, H. Jeon, A. V. Nurmikko, G. C. Hua, N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. 61, 3160 (1992). 79, 118, 119
- [177] D. C. Grillo, Y. Fan, J. Han, L. He, R. L. Gunshor, A. Salotkave, M. Hagerott, H. Jeon, A. V. Nurmikko, G. C. Hua, N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. 63, 2723 (1993). 79
- [178] N. Nakayama, S. Itoh, T. Ohata, K. Nakano, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda, Y. Mori, Electron. Lett. 29, 1488 (1993). 79, 79
- [179] S. Itoh, N. Nakayama, T. Ohata, M. Ozawa, H. Okuyama, K. Nakano, A. Ishibashi, M. Ikeda, Y. Mori, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993). 80
- [180] M. A. Haase, P. F. Baude, M. S. Hagedorn, J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng, S. Guha, G. E. Höfler, B. J. Wu, Appl. Phys. Lett. 63, 2315 (1993). 80, 80, 130

- [181] M. Hovinen, J. Ding, A. Salokatave, A. V. Nurmikko, G. C. Hua, D. C. Grillo, L. He, J. Han, M. Ringle, R. L. Gunshor, J. Appl. Phys. 77, 4150 (1995). 80, 132, 133
- [182] E. Kato, H. Noguchi, M. Nagai, H. Okuyama, S. Kijima, A. Ishibashi, Electron. Lett. 34, 282 (1998). 80
- [183] Z. Yu, C. Boney, W. C. Hughes, W. H. Rowland, Jr., J. W. Cook, Jr., J. F. Schetzina, G. Cantwell, W. C. Harsch, Electron. Lett. **31**, 1341 (1995).
- [184] H. Doi, T. Matsuoka, F. Nakanishi, N. Okuda, T. Yamada, K. Katayama, H. Yao, A. Saegusa, H. Matsubara, M. Irikura, K. Kimura, T. Takebe, S. Nishine, T. Shirakawa, in 2nd Intern. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba, Japan, 385, 1998. 81
- [185] A. Isemann, *Elektrische und optische Charakterisierung von ZnSe-Laserdioden und LEDs*, Diplomarbeit, Universität Bremen, 1998. 81, 130
- [186] K. Vogeler, XPS-Untersuchungen an Metall- und Halbleiteroberflächen, Studienarbeit, Universität Bremen, 1997. 89
- [187] K. Ohkawa, pers. Mitteilung, 1996. 91
- [188] W. Patrick, W. S. Mackie, S. P. Beaumont, C. D. W. Wilkinson, Appl. Phys. Lett. 48, 986 (1986).
   102, 102
- [189] K. A. Jones, E. H. Linfield, J. E. F. Frost, Appl. Phys. Lett. 69, 4197 (1996). 102, 102, 106
- [190] K. A. Jones, M. W. Cole, W. Y. Han, D. W. Eckart, K. P. Hilton, M. A. Crouch, B. H. Hughes, J. Appl. Phys. 82, 1723 (1997). 102, 102
- [191] C. L. Chen, L. Mahoney, M. C. Finn, R. C. Brooks, A. Chu, J. G. Mavroides, Appl. Phys. Lett. 48, 535 (1986). 102, 102, 102, 106, 107
- [192] P. H. Hao, L. C. Wang, F. Deng, S. S. Lau, J. Y. Cheng, J. Appl. Phys. 79, 4211 (1996). 102, 106
- [193] P. H. Hao, L. C. Wang, B. J. Wu, Electron. Lett. **31**, 1106 (1995). 102
- [194] T. S. Kuan, P. E. Batson, T. N. Jackson, H. Ruprecht, E. L. Wilkie, J. Appl. Phys. 54, 6952 (1983).
   102, 106
- [195] I.-H. Kim, S. H. Park, T.-W. Lee, M.-P. Park, Appl. Phys. Lett. 71, 1854 (1997). 102
- [196] J. T. Lai, J. Y. Lee, J. Appl. Phys. 76, 1686 (1994). 102
- [197] L. C. Wang, X. Z. Wang, S. N. Hsu, S. S. Lau, P. S. D. Lin, T. Sands, S. A. Schwarz, D. L. Plumton, T. F. Kuech, J. Appl. Phys. 69, 4364 (1991). 102, 102
- [198] L. C. Wang, J. Appl. Phys. 77, 1607 (1995). 102
- [199] E. D. Marshall, W. X. Chen, C. S. Wu, S. S. Lau, T. F. Kuech, Appl. Phys. Lett. 47, 298 (1985). 102
- [200] H. G. Fu, T. S. Huang, Sol. State Electron. 38, 1299 (1994). 102, 102, 104
- [201] W. Y. Han, Y. Lu, H. S. Lee, M. W. Cole, L. M. Casas, A. DeAnni, K. A. Jones, L. W. Yang, J. Appl. Phys. 74, 754 (1993). 102
- [202] K. Prasad, L. Faraone, A. G. Nassibian, Electron. Lett. 27, 149 (1991). 102, 104
- [203] L. C. Wang, X. Z. Wang, S. S. Lau, T. Sands, W. K. Chan, T. F. Kuech, Appl. Phys. Lett. 56, 2129 (1990). 102, 104
- [204] D. Lamouche, J. R. Martin, P. Clechet, G. Haroutiounian, J. P. Sandino, Sol. State Electron. 29, 625 (1985). 102
- [205] K. Schüll, Optimierung technologischer Prozesse zur Herstellung von ZnSe-basierten Halbleiterlaserdioden, Dissertation, Universität Würzburg, 1997. 104

- [206] H. G. Fu, T. S. Huang, Sol. State Electron. 38, 89 (1994). 104
- [207] D. Y. Chen, Y. A. Chang, D. Swenson, J. Appl. Phys. 81, 297 (1996). 104
- [208] L. H. Allen, L. S. Hung, K. L. Kavavagh, J. R. Phillips, A. J. Yu, J. W. Mayer, Appl. Phys. Lett. 51, 326 (1987). 105
- [209] J. Ding, J. Washburn, T. Sands, V. G. Keramidas, Appl. Phys. Lett. 49, 818 (1986). 105
- [210] E. D. Marshall, B. Zhang, L. C. Wang, P. F. Jiao, W. X. Chen, T. Sawada, S. S. Lau, J. Appl. Phys. 62, 942 (1987). 105
- [211] J. Ding, J. Washburn, T. Sands, V. G. Keramidas, Appl. Phys. Lett. 49, 818 (1986). 105
- [212] K. K. Shih, J. M. Blum, Sol. State Electron. 15, 1177 (1972). 106
- [213] E. F. Schubert, J. E. Cunningham, W. T. Tsang, T. H. Chiu, Appl. Phys. Lett. 49, 292 (1986). 106
- [214] H. Yamamoto, Z.-Q. Fang, D. C. Look, Appl. Phys. Lett. 57, 1537 (1990). 108
- [215] J. K. Luo, H. Thomas, D. V. Morgan, J. Appl. Phys. 79, 3622 (1996). 108
- [216] D. C. Look, D. C. Walters, M. O. Manasreh, J. R. Sizelove, C. E. Stutz, K. R. Evans, Phys. Rev. B 42, 3578 (1990). 108
- [217] R. K. Swank, Phys. Rev. 153, 844 (1966). 108, 115, 139
- [218] C. A. Mead, Phys. Lett. 18, 218 (1965). 108
- [219] R. K. Swank, M. Aven, J. Z. Devine, J. Appl. Phys. 40, 89 (1968). 108
- [220] Y. X. Wang, P. H. Holloway, Vac. 43, 1149 (1992). 108
- [221] K. Schüll, W. Spahn, V. Hock, U. Lunz, M. Ehinger, W. Faschinger, G. Landwehr, Semicond. Sci. Technol. 12, 485 (1997). 108, 110, 116
- [222] T. Miyajima, H. Okuyama, K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 1743 (1992). 108, 109, 111
- [223] M. R. Park, W. A. Anderson, M. Jeon, H. Luo, Sol. State Electron. 43, 113 (1998). 108, 108, 109
- [224] M. Lazzarino, T. Ozzello, G. Bratina, L. Vanzetti, J. J. Paggel, L. Sorba, A. Franciosi, J. Cryst. Growth 159, 718 (1996). 108, 110
- [225] J. F. Fijol, P. H. Hollway, Crit. Rev. Sol. State Mat. Sci. 21, 77 (1996). 109
- [226] A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1995. 110, 112, 112
- [227] D. L. Dreifus, B. P. Sneed, J. Ren, J. W. Cook, Jr., J. F. Schetzina, R. M. Kolbas, Appl. Phys. Lett. 57, 1663 (1990). 110
- [228] H. Jeon, J. Ding, A. V. Nurmikko, W. Xie, D. C. Grillo, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, G. C. Hua, N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. 60, 2045 (1992). 111
- [229] Y. Koide, T. Kawakami, N. Teraguchi, Y. Tomomura, A. Suzuki, J. Appl. Phys. 82, 2393 (1997).
   115, 115, 116
- [230] Y. Koide, K. Hashimoto, H. Ishikawa, K. Tsukui, T. Oku, M. Murakami, N. Teraguchi, Y. Tomomura, A. Suzuki, J. Cryst. Growth 159, 709 (1996). 116
- [231] K. Hashimoto, Y. Koide, O. Tadanaga, T. Oku, N. Teraguchi, Y. Tomomura, A. Suzuki, M. Murakami, J. El. Mat. (1996). 116
- [232] F. Goesmann, T. Studnitzky, R. Schmid-Fetzer, A. Pisch, J. Cryst. Growth 184/185, 406 (1997).
   117
- [233] R. Schwarz, T. Studnitzky, F. Goesmann, R. Schmid-Fetzer, Sol. State Electron. 42, 139 (1997).
   117

- [234] M. Behringer, Ohmsche Kontakte auf p-ZnSe, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1994. 118
- [235] S. Einfeldt, M. Behringer, J. Nürnberger, H. Heinke, T. Behr, C. R. Becker, D. Hommel, G. Landwehr, Phys. Stat. Sol. (b) 187, 439 (1995). 118, 118
- [236] A. Waag, F. Fischer, H.-J. Lugauer, T. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard, M. Möller, G. Landwehr, J. Appl. Phys. 80, 792 (1996). 118
- [237] M. Ukita, F. Hiei, K. Nakano, A. Ishibashi, Appl. Phys. Lett. 66, 209 (1995). 118
- [238] H. Luo, J. K. Furdyna, Semicond. Sci. Technol. 10, 1041 (1995). 118
- [239] K. Mochizuki, A. Terano, M. Momose, A. Taike, M. Kawata, J. Gotoh, S. Nakatsuka, Electron. Lett. 30, 1984 (1994). 118
- [240] T. Yao, Y. Makita, S. Maekawa, J. Cryst. Growth 45, 309 (1978). 118
- [241] G. L. Yang, H. Luo, J. K. Furdyna, Phys. Stat. Sol. (b) 187, 435 (1995). 119
- [242] Y. Fan, Appl. Phys. Lett. 67, 1739 (1995). 119
- [243] F. Hiei, M. Ikeda, M. Ozawa, T. Miyajima, A. Ishibashi, K. Akimoto, Electron. Lett. 29, 878 (1993). 119, 119, 119
- [244] S. Scholl, pers. Mitteilung, 1996. 119
- [245] T. Marshall, J. Gaines, Appl. Phys. Lett. 56, 1669 (1990). 126
- [246] A. Jakobs, Modellierung und Optimierung von Halbleiterlasern auf der Basis von Zinkselenid, Dissertation, Universität Würzburg, 1995. 130
- [247] S. Guha, J. M. DePuydt, J. Qiu, G. E. Hofler, M. A. Haase, B. J. Wu, H. Cheng, Appl. Phys. Lett. 63, 3023 (1993). 132
- [248] S. Guha, J. M. DePuydt, M. A. Haase, J. Qiu, H. Cheng, Appl. Phys. Lett. 63, 3107 (1993). 132
- [249] K. Nakano, S. Tomiya, M. Ukita, H. Yoshida, S. Itoh, E. Morita, M. Ikeda, A. Ishibashi, J. El. Mat. 25, 213 (1996). 132
- [250] M. Hovinen, J. Ding, A. V. Nurmikko, G. C. Hua, D. C. Grillo, L. He, J. Han, R. L. Gunshor, Appl. Phys. Lett. 66, 2013 (1995). 132
- [251] L. Salamanca-Riba, L. H. Kuo, J. El. Mat. 25, 239 (1996). 132, 133
- [252] J.-M. Bonard, J.-D. Ganière, L. Vanzetti, J. J. Paggel, L. Sorba, A. Franciosi, D. Hervé, E. Molva, J. Appl. Phys. 84, 1263 (1998). 132
- [253] A. Toda, K. Nakano, A. Ishibashi, Appl. Phys. Lett. 73, 1523 (1998). 132
- [254] S. Guha, H. Cheng, M. A. Haase, J. M. DePuydt, J. Qiu, B. J. Wu, G. E. Hofler, Appl. Phys. Lett. 65, 801 (1994). 132
- [255] D. Albert, B. Olszowi, W. Spahn, J. Nürnberger, K. Schüll, M. Korn, V. Hock, M. Ehinger, W. Faschinger, G. Landwehr, J. Cryst. Growth 184/185, 571 (1998). 132

## Anhang A

## Die Hochvakuum-Bedampfungsanlage

Die zu jeglicher Materialabscheidung verwendete Aufdampfanlage wurde von der Firma AEG aus Heilbronn übernommen. Es handelt sich dabei um eine Anlage von BALZERS vom Typ BA360 mit wassergekühler Öldiffusionspumpe und Vorpumpe, die im Hochvakuumbereich bis zu  $1 \times 10^{-7}$  Torr arbeitet. Sie war ausgestattet mit 4 Positionen zum thermischen Verdampfen niedrig schmelzender Metalle, sowie einer Plasmaentladungsvorrichtung zum Reinigen von Substratoberflächen.

Um auch Isolatoren und hoch schmelzende Materialien verdampfen zu können (wie sie beispielsweise für II-VI-Laserdioden verwendet werden), wurde der gesamte Vakuumrezipient vergrößert und um einen Viertiegel-Elektronenstrahl-Verdampfer erweitert. Gleichzeitig wurde die wassergekühlte Ölfalle an der Öldiffusionspumpe durch eine Flüssig-Stickstoff-gekühlte ersetzt, um Kohlenstoff-Verunreinigungen beim Abscheidevorgang zu vermeiden.

Die nachfolgenden technischen Zeichnungen wurden selbst entworfen und in Zusammenarbeit mit MDC CABURN bzw. der im Hause befindlichen Mechanikwerkstatt bearbeitet.











## Anhang B

## Eigene Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

### Veröffentlichungen zu Gruppe-III-Nitriden

- M. Fehrer, S. Einfeldt, U. Birkle, T. Gollnik, D. Hommel: Impact of Defects on the Carrier Transport in GaN, J. Cryst. Growth 189/190 (1997) 758
- M. Fehrer, S. Einfeldt, U. Birkle, D. Hommel: Carrier Transport in GaN Grown by MBE Using Different Plasma Sources, Posterbeitrag bei Europ. Mat. Res. Soc. Spring Meeting, Strasbourg, Frankreich, 1998
- M. Fehrer, S. Einfeldt, V. Kirchner, H. Selke, P. Ryder, D. Hommel: Thickness Dependence of Electronic Properties in MBE-grown GaN, eingereicht bei J. Appl. Phys., 1999
- U. Birkle, C. Thomas, S. Einfeldt, H. Heinke, M. Fehrer, D. Hommel: Influence of Activated Nitrogen on Plasma Assisted MBE Growth of GaN, Int. Conf. on Silicon Carbide, III-Nitrides and Related Materials, 1997
- D. Hommel, U. Birkle, C. Thomas, M. Fehrer, H. Heinke, S. Einfeldt: Evolution of GaN Layers During MBE Growth, Int. Conf. on Silicon Carbide, III-Nitrides and Related Materials, 1997
- S. Einfeldt, U. Birkle, C. Thomas, M. Fehrer, H. Heinke, D. Hommel: Plasma Assisted MBE Growth of GaN, Mat. Sci. Eng. B 50 (1997) 12
- R. Ebel, V. Kirchner, S. Einfeldt, S. Figge, M. Fehrer, H. Heinke, H. Selke, D. Hommel: Buffer Layers for the Growth of GaN on Sapphire by Molecular Beam Epitaxy, J. Cryst. Growth, 1999

8. U. Birkle, M. Fehrer, V. Kirchner, H. Heinke, S. Einfeldt, D. Hommel, S. Strauf, P. Michler, J. Gutowski:

**Studies on Carbon as Alternative p-type Dopant for GaN**, Proc. Mat. Res. Soc. Fall Meeting, Boston, USA, 1998

 S. Strauf, P. Michler, J. Gutowski, M. Fehrer, U. Birkle, S. Einfeldt, D. Hommel: Optical Spectroscopy of Mg- and C-related Donor and Acceptor Levels in GaN grown by MBE, Phys. Stat. Sol., 1000

Phys. Stat. Sol., 1999

 V. Kirchner, M. Fehrer, S. Figge, H. Heinke, S. Einfeldt, H. Selke, D. Hommel: Correlation between Structural and Electrical Properties of MBE Grown GaN Samples, Phys. Stat. Sol., 1999

### Veröffentlichungen zu II-VI-Halbleitern

- M. Fehrer, H. Wenisch, M. Klude, V. Großmann, D. Hommel: Comparison of the Electrical Properties of Hetero- and Homoepitaxial Grown ZnSe, in Vorbereitung f
  ür Appl. Phys. Lett., 1999
- H. Wenisch, M. Fehrer, K. Ohkawa, D. Hommel, M. Prokesch, U. Rinas, H. Hartmann: Internal Photoluminescence and Lifetime of Light-Emitting Diodes on Conductive ZnSe Sub- strates, J. Appl. Phys. 82 (1997) 4690
- 14. G. Prösch, K. Hellig, M. Behringer, M. Fehrer, R. Beyer, D. Hommel, D. R. T. Zahn: Nitrogen Doped ZnSe Layers on GaAs, Part II: Hole Trap Generation Induced by Thermal Treatment and Electrical Stress, phys. stat. sol. (b) 202 (1997) 895
- K. Ohkawa, M. Behringer, H. Wenisch, M. Fehrer, B. Jobst, D. Hommel, M. Kuttler, M. Strassburg, D. Bimberg, G. Bacher, D. Tönnies, A. Forchel: ZnSe-based Laser Diodes and LEDs Grown on ZnSe and GaAs Substrates, phys. stat. sol. (b) 202 (1997) 683
- 16. K. Hellig, G. Prösch, M. Behringer, M. Fehrer, R. Beyer, H. Burghardt, D. Hommel, D. R. T. Zahn: Hole Trap Generation by Thermal Treatment of Nitrogen Doped MBE Grown p-type ZnSe on GaAs Characterized by Deep Level Transient Spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2187
- G. Prösch, R. Beyer, M. Behringer, M. Fehrer, H. Burghardt, E Thomas, D. Hommel, D. R. T. Zahn: Electrical Transport and Trap Properties in Nitrogen Doped p-type MBE-Grown ZnSe Layers on GaAs Using Different Contact Materials, J. Cryst. Growth 184/185 (1998) 440

- M. Behringer, K. Ohkawa, V. Großmann, H. Heinke, K. Leonardi, M. Fehrer, D. Hommel, M. Kuttler, M. Strassburg, D. Bimberg: Stability Issues of Quaternary CdZnSSe and Ternary CdZnSe Quantum Wells in Blue-Green Laser Diodes, J. Cryst. Growth 184/185 (1998) 580
- W. Ebeling, D. Merbach, M. Behringer, M. Fehrer, P. Michler, J. Gutowski, E. Schöll, D. Hommel: Electroabsorption in Low-Dimensional and Bulk-like Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se, J. Cryst. Growth 184/185 (1998) 706
- 20. T. Lilienkamp, P. Michler, W. Ebeling, J. Gutowski, M. Behringer, M. Fehrer, D. Hommel: Electro-Optical Properties of II-VI Heterostructures in the Blue-Green Spectral Region, Proc. Conf. on Lasers and Electrooptics / Europe - Europ. Quant. Electr. Conf., 1998
- M. Behringer, H. Wenisch, M. Fehrer, V. Großmann, A Isemann, M. Klude, H. Heinke, K. Ohkawa, D. Hommel: Growth and Characterization of II-VI Semiconductor Lasers, Festkörperprobleme/Advances in Solid State Physics 38 (1999) 47
- H. Wenisch, M. Fehrer, M. Klude, A. Isemann, V. Großmann, H. Heinke, K. Ohkawa, D. Hommel, M. Prokesch, U. Rinas, H. Hartmann: Homoepitaxial Laser Diodes Grown on Conducting and Insulating ZnSe substrates, J. Cryst. Growth, 1999
- H. Wenisch, K. Ohkawa, A. Isemann, M. Fehrer, D. Hommel: Planar Homoepitaxial Laser Diodes Grown on Aluminium Doped ZnSe Substrates, El.. Lett. 34 (1998) 891
- K. Ohkawa, M. Fehrer, D. Hommel and G. Lippert: Molecular-Beam Epitaxial Growth of ZnSe:Ga:P Layers by Using a GaP Decomposition Source, Jpn. J. Appl. Phys., 1999
- 25. H. Wenisch, D. Hommel, A. Isemann, M. Fehrer, V. Großmann, H. Heinke, M. Klude, K. Ohkawa, H. Selke:
  Room Temperature Operation of Homoepitaxial ZnSe Laser Diodes, Proc. 2nd Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba, 1998
- 26. P. Michler, T. Lilienkamp, W. Ebeling, J. Gutowski, M. Behringer, M. Fehrer, D. Hommel: Quantum Confined Stark Effect of II-VI Heterostructures Suitable as Modulators in the Blue-Green Spectral Region, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3320
- A. Isemann, M. Behringer, H. Wenisch, M. Fehrer, K. Ohkawa, D. Hommel: Comparison of Long-Time Delay in Lasing in Homo- and Heteroepitaxiylly Grown II-VI Laserdiodes, A. Phys. Pol. A 94 (1998) 355

- D. Hommel, H. Wenisch, M. Behringer, M. Fehrer, M. Klude, A. Isemann, K. Ohkawa: Growth of Wide Gap II-VI- Materials, its Characterization and Device Application, Proc. Int. Conf. on Solid State Dev. Mat., Japan, 1998
- H. Wenisch, M. Behringer, M. Fehrer, M. Klude, A. Isemann, K. Ohkawa, D. Hommel: Device Properties of Homo- and Heteroepitaxial ZnSe-based Laser Diodes, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 2590
- M. Legge, G. Bacher, A. Forchel, M. Klude, M. Fehrer, D. Hommel: Green Emitting DFB Laser Diodes Based on ZnSe, El. Lett. 35 (1999) 718
- M. Klude, M. Vehse, I. Leiteritz, M. Fehrer, M. Behringer, P. Michler, H. Selke, P. Ryder, J. Gutowski, D. Hommel: Degradation Studies in ZnSe-based laser diodes, Int. Workshop on Advances in Growth and Characterization of II-VI Semiconductors, Würzburg, 1999
- 32. T. Lilienkamp, P. Michler, W. Ebeling, J. Gutowski, M. Fehrer, D. Hommel: Electroabsorption Studies on Quasi-Three-Dimensional and Quasi-Two-Dimensional Excitons in (Zn,Cd)Se/Zn(S,Se) Structures, eingereicht bei J. Appl. Phys., 1999
- 33. M. Klude, M. Fehrer, D. Hommel: Influence of Driving Conditions on the Stability of ZnSe-based CW-Laser Diodes, eingereicht zu: 9th Int. Conf. II-VI-Comp. Semicond., Kyoto, 1999
- 34. H. Wenisch, M. Fehrer, M. Klude, K. Ohkawa, D. Hommel: Internal Photoluminescence in ZnSe Homoepitaxy and Application in Blue-Green-Orange Mixed-Color Light Emitting Diodes, eingereicht zu: 9th Int. Conf. II-VI-Comp. Semicond., Kyoto, 1999

### Vorträge

Dezember 1996:	Technologie für II-VI-Halbleiter-Laserdioden
	Seminar des Instituts für Festkörperphysik, Universität Bremen
September 1997:	Lithographie und ihre Grenzen
	Gemeinsames Seminar des Instituts für Festkörperphysik, Universität Bremen
	Riezlern (Österreich)
Oktober 1997:	Blaugrüne ZnSe-Laserdioden
	MCB-Beiatssitzung, Universität Bremen
Dezember 1997:	Ladungstransport in GaN
	Festkörperseminar, Studiengang Physik, Universität Bremen
Oktober 1998:	Electrical Properties of Group-III-Nitrides grown in Bremen
	Seminar des TASC, Triest, Italien
Februar 1999:	Ladungstransport in Vielschichtsystemen
	Seminar des Instituts für Festkörperphysik, Universität Bremen

## Danksagung

- ✓ Professor D. Hommel als Chef gebührt der Dank für die Aufgabenstellung, die sehr vielseitig und abwechslungsreich war. Desweiteren hatte er immer ein offenes Ohr für die Technologieprobleme, die oftmals durch eine Gerätebeschaffung gelöst werden konnten. Als Borussia Dortmund Anhänger war er immer ein fairer Verlierer, manchmal konnte er sich nach einer (der sehr seltenen) Bayern München Niederlagen eine kleine Stichelei nicht verkneifen.
- ✓ Sonja Hesselmann danke ich als meine rechte Hand. Unermüdlich wurden, besonders in den letzten Wochen, Proben belackt, belichtet, entwickelt, geätzt und bedampft.
- ✓ Martin Behringer, Helmut Wenisch und Matthias Klude gilt der Dank als Laserversorger. Ohne sie wäre eine Halbleitertechnologie in Bremen nicht notwendig gewesen. Fortschritte in Lebensdauern bzw. sonstige Rekorde wurden regelmäßig mit Sektfeiern durch den Chef belohnt.
- ✓ Dem Institut für Mikrosensoren, -aktuatoren und -systeme (IMSAS), insbesondere den Professoren J. Binder und W. Benecke möchte ich an dieser Stelle danken, die es mir ermöglicht haben, speziell in der Anfangszeit auf die Anlagen der Sondertechnologie zurückzugreifen, da die eigene Technologie zu diesem Zeitpunkt noch im Aufbau begriffen war. Mit Rat und Tat standen mir dabei Eva-Maria Meyer und Ingrid Michels zur Seite, dafür herzlichen Dank.
- ✓ Sven Einfeldt möchte ich an dieser Stelle sowohl als Betreuer als auch als GaN-Probenlieferant danken. Ein ständiges Hinterfragen und Diskutieren von Ergebnissen hat sehr viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.
- ✓ Mit Udo Birkle, Tim Böttcher, Renate Ebel und Kai Vogeler danke ich den restlichen GaN-Wachsern. Mit unermüdlichem Einsatz haben sie mich mit Eichschichten und Superproben versorgt, die "dringend vermessen" werden mussten.
- ✓ Karlheinz Leonardi war der Mann für alle Fragen, ob PL oder XPS, er hat vieles für mich mit diesen Methoden untersucht. Und die neuesten Fußballnachrichten wusste er auch schon immer weit vor mir. So mancher Besuch im Weserstadion oder Fußballabend zuhause war zusammen mit ihm. Dafür herzlichen Dank.
- ✓ Dank gebührt auch Hartmut Selke für die TEM-Untersuchungen am GaN.

- ✓ Helmut Wenisch, Matthias Klude und Tim Böttcher haben mich immer in der Betreuung aller Rechner der Arbeitsgruppe unterstützt. Ich wünsche Euch weiterhin ähnlich viel Erfolg, wie wir bisher hatten.
- ✓ Meinen Zimmerkolleginnen und -kollegen Verena Kirchner, Helmut Wenisch und Karlheinz Leonardi gilt der Dank f
  ür die sch
  öne Zeit.
- ✓ Erwähnt werden muss an dieser Stelle auch Volker Großmann als "Hearts"-Partner. Wenn Proben im Röntgen-Labor einzujustieren waren, wurde ihm schnell "Minesweeper "zu langweilig. So manche Niederlage und nur wenig Siege habe ich davongetragen. Röntgen-Messungen für mich hat er selbstverständlich auch durchgeführt.
- ✓ Erich Golusda und Kalle Vennen-Damm sei gedankt f
  ür die technische Hilfe an allen Anlagen. Ohne sie w
  äre ein Teil des Erfolgs dieser Arbeit nicht m
  öglich gewesen.
- ✓ Heidrun Heinke danke ich f
  ür viele Openenddiskussionen zum Thema "Neue Rechtschreibung "oder "Ehre und Moral im deutschen Fu
  ßball ". Aber auch wissenschaftliche Diskussionen wurden mit Leidenschaft gef
  ührt und haben oft zum nochmaligen 
  Überdenken der gewonnenen Ergebnisse gef
  ührt.
- ✓ Allen Nichtgenannten der Arbeitsgruppe sei an dieser Stelle versichert, sie alle haben in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit oder zum Wohlfühlen bei der Arbeit beigetragen.
- Abschließend möchte ich mich aber ganz besonders bei meiner Verlobten und zukünftigen Frau Iris bedanken. Sie hat mich hier nach Bremen begleitet und die manchmal unverständlich lange Verweildauer an der Uni hingenommen, jedoch nie verstehen können. Außerdem kämpfte sie beim Korrekturlesen, wie ich, mit den neuen Rechtschreibregeln.

## Lebenslauf

Name:	Michael Fehrer
geboren:	27.01.1970 in Kelheim/Donau
Familienstand:	ledig

### Schulbildung:

1976 - 1980	Grundschule Altdorf
1980 - 1985	Gymnasium Landshut
1985 - 1989	Gymnasium Freyung
Juni 1989	Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife

#### **Grundwehrdienst:**

Jun Aug. 1989	Bruchsal
Sep. 1989 - Aug. 1990	Freyung

#### Hochschulbildung:

1990 - 1996	Studium der Physik an der Bayerischen
	Julius-Maximilians-Universität Würzburg
26. Jan. 1996	Diplomprüfung im Studiengang Physik
1996 - 1999	Promotionsstudium am Institut für Festkörperphysik
	an der Universität Bremen

Bremen, den 9. Juni 1999

## Index

#### A

Aktivierungsenergie . . 14, 42, 44, 45, 52, 62 Austrittsarbeit von Metallen . 8, 33, 67, 103, 108, 109, 115, 116

#### B

Beschichtungstechniken	90
Boltzmann-Gleichung	21

#### D

Dark Lines	80, 133
Dark Spots	80, 132
Debye-Länge	
Defektband	
Deformationspotential	

#### E

Elektronenaffinität	
von GaAs	103
von GaN	70
von ZnSe	108
experimentelle Methoden	13
Kapazitäts-Spannungs-Messung	. 29, 32
Magnetotransport	13
Photoelektronenspektroskopie	88
Strom-Spannungs-Messung	29
Transmission-Line-Methode	31
Vier-Punkt-Messungen	30
Zwei-Punkt-Messungen	30

#### G

GaN	8
Bandstruktur	8
Beweglichkeit	10
Dotierung	10
Einheitszelle	8
Homoepitaxie	9

HVPE	.9, 10
Legierungen mit	10
MBE	.9, 10
MOVPE	.9, 10

#### Η

Halbleiter
Galliumnitrid8
Zinkselenid
Halbleiterdiodenlaser
aktive Zone
auf der Basis von GaAs77
auf der Basis von ZnSe
Besetzungsinversion
cw-Betrieb
Degradation78, 80, 81, 117, 120, 130,
132, 134
Doppelheterostruktur
Funktionsweise
Homoepitaxie
Mantelschichten
Hall-Effekt
in van der Pauw-Geometrie
in Vielschichtsystemen27
Hopping-Leitfähigkeit

#### K

Palladium/Gold-Germanium 106
Silber 103
zu GaN
Aluminium 68, 70
Nickel/Gold72
Palladium/Gold72
Titan/Aluminium68, 70
zu ZnSe
Aluminium 109
Gold/Palladium/Titan111
Indium 110
Silber 110
Kristallkorn 42, 43, 48, 50
Kristallstruktur
9R-Polytyp 59
hexagonal
kubisch 5, 59
Wurtzit
Zinkblende

## L

LEEBI 10, 61
--------------

### M

Magnesium-Dotierung 61
Magnetotransport 13
Theorie zu Hall-Messungen 17
van der Pauw-Geometrie
Matthiessen-Regel

## N

neutrale Störstellen	23
----------------------	----

## 0

## P

Phononen	
akustische	24
polar-optische	25
Photolack	86
Negativ	87
Positiv	87
Photolithographie	86

Postbake	7
Prebake	7
piezoelektrisches Potential	ŀ
Plasmaquelle	
Elektron-Zyklotron-Resonanz 37, 38	3
Radio-Frequenz 37	7
Potentialbarrieren	)

### R

## S

Screening 15
Silizium
polykristallines 41, 48
Spalten von Laserdioden
Spaltfläche6, 92, 130
Streumechanismen
Streuung an
akustischen Phononen
ausgedehnten Defekten 25, 54, 55, 57
ionisierten Störstellen 22, 54
Korngrenzen41, 42
neutralen Störstellen
polar-optischen Phononen25, 57

## Т

Transmission-Line-Methode.	
Traps	41, 42, 45, 48
Energie	43, 50
Tunnelkontakt	106, 109

### V

van der Pauw-Geometrie	18
Vielschichtsysteme	27, 53
Vier-Punkt-Messungen	30

### Z

ZnSe	5
Bandstruktur	5
Beweglichkeit	6
Dotierung	6
Einheitszelle	5
Homoepitaxie	6, 80–82

Legierungen mit	6
MBE	6
Zwei-Punkt-Messungen	.30