

Photoelektrochemische Ätz- und Oxidationstechnik für AlGaIn und Anwendung in Heterostruktur- Feldeffekttransistoren

Vom Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik

der Universität Hannover

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

genehmigte

Dissertation

von Dipl.-Phys. Thomas Rotter

geboren am 7. März 1970 in Immenstadt im Allgäu

2005

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Graul

2. Referent: Prof. Dr.-Ing. Hartmut Grabinski

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Hans Georg Musmann

Tag der Promotion: 22.12.2004

Für
Amelie, Dennis, Philipp
und Ute

KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Anwendung von elementaren, photoelektrochemischen Techniken an polaren und chemisch inerten GaN-basierten Einzel- und Heteroschichten.

Zunächst wird ein Verständnis für die elektronischen Vorgänge an der Grenzfläche zwischen dem nitridischen Halbleitersystem mit großer Bandlückenenergie und einem Elektrolyten erarbeitet. Daraus wird mit Hilfe der Anregung der Halbleiteroberfläche durch UV-Strahlung ein niederenergetischer und zugleich anisotroper Ätzprozeß für n-Typ Material entwickelt.

Die Natur der Versetzungslinien des heteroepitaktisch abgeschiedenen Material ermöglicht es, diese durch geeignete Wahl der Ätzparameter als sogenannte *whiskers* kenntlich zu machen, so daß sie daraufhin im Rasterelektronenstrahlmikroskop hochaufgelöst abzählbar sind. Ihre ermittelte Anzahldichte dient direkt zur Bestimmung der Dichte der Versetzungslinien und als Maß für die Materialqualität verschiedenster epitaktisch gewachsener Nitrid-Schichten.

Beim Übergang vom reaktions- zum diffusionslimitierten, photoelektrochemischen Ätzabtrag von GaN etabliert sich an der Grenzfläche eine neue Phase, welche stöchiometrisch als Ga_2O_3 identifiziert wird. Unter Einbeziehung dieses Oxidfilms läßt sich die Oberflächenmorphologie von geätzten Strukturen entscheidend verbessern.

Die Eignung der photoelektrochemisch generierten Oxidfilme als Dielektrikum in Feldeffekt-Anwendungen zeigt sich anhand der erstmaligen elektrischen Charakterisierung von entsprechenden MOS-Strukturen. Unter Verwendung von Wolfram als Gate-Metallisierung können diese nativen Oxidfilme erfolgreich in den Herstellungsablauf von konventionellen Heterostruktur-Feldeffekttransistoren (HFETs) integriert werden. Diese neuartigen Bauelemente, HFETs mit dielektrisch isolierter Gate-Elektrode (MOS-HFETs), weisen im Transistorbetrieb hohe Drain-Ströme ($> 500 \text{ mA/mm}$) und extrinsische bzw. intrinsische Steilheiten von 62 bzw. 142 mS/mm auf. Dabei sind sie sowohl für einen Hochspannungs- ($V_{\text{ds}} = 100 \text{ V}$) als auch Hochtemperaturbetrieb ($T = 300 \text{ °C}$) geeignet und extrem hochleistungsfähig ($P = 12,5 \text{ W/mm DC}$). Weitere Bauelementkonzepte, z.B. *gate recess*, werden diskutiert und experimentell überprüft.

Abschließend wird ein Ätz- bzw. Oxidationsprozeß ohne die Verwendung externer Elektroden entwickelt, und die zyklische Oxidation als eine bislang einzigartige naßchemische Methode eingeführt, welche in der Lage ist sowohl n-Typ als auch p-Typ Material glatt und in reproduzierbarer Weise zu ätzen.

SUMMARY

This work describes the development of novel photoelectrochemical technologies applied to polar and chemically inert GaN-based single layers and heterostructures.

First, an understanding of the electronic reactions at the interface between the wide band-gap nitride semiconductor and the electrolyte is developed. By excitation of the semiconductor surface with UV radiation a low-energy and at the same time anisotropic etch process for n-type material is established. The nature of the threading dislocations in heteroepitaxially grown layers makes it possible to model these by a suitable choice of the etch parameters. So-called whiskers are formed and detected by scanning electron microscopy. Their density serves as a measure for the density of threading dislocations and the material quality.

A new phase at the boundary surface is established and identified stoichiometrically as Ga_2O_3 , when changing the photoelectrochemical etch regime of GaN from reaction-limited to diffusion-limited. With the aid of these new native oxide films the surface morphology of etched structures is improved crucially.

In the following, the suitability of the photoelectrochemically generated oxide films as dielectric in field-effect applications is reflected by electrical characterization of corresponding MOS structures for the first time. The newly developed oxide films are successfully implemented into the processing sequence of heterostructure field-effect transistors (HFETs) using a tungsten gate metallization scheme. HFETs with an dielectrically isolated gate electrode (MOS-HFETs) show high drain currents ($> 500 \text{ mA/mm}$) together with high extrinsic and intrinsic transconductances of 62 and 142 mS/mm , respectively. The new devices prove to be capable to high-voltage ($V_{\text{ds}} = 100 \text{ V}$) and high-temperature operation ($T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$) and high-power (12.5 W/mm CW). Other device concepts (e.g. gate recessing) are discussed and experimentally verified.

Finally, an electrode-less etch/oxidation process with industrial relevance is accomplished and cyclic oxidation is introduced as a unique wet etch technology to etch both n-type and p-type group III-nitrides smoothly in a reproducible manner.

Schlagworte: Photoelektrochemie (PEC), Aluminium-Galliumnitrid (AlGaN), MOS-Heterostrukturfeldeffekttransistor (MOS-HFET)

Keywords: photoelectrochemistry (PEC), aluminium gallium nitride (AlGaN), MOS heterostructure field effect transistor (MOS-HFET)

INHALTSVERZEICHNIS

KAPITEL 1	EINLEITUNG	1
KAPITEL 2	EIGENSCHAFTEN VON EPITAKTISCH GEWACHSENEM ALGAN	5
2.1.	PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN INNERHALB DES ALGAN-SYSTEMS	5
2.1.1.	<i>Kristallstruktur</i>	5
2.1.2.	<i>Elektronische Eigenschaften</i>	9
2.1.3.	<i>Bindungskräfte</i>	13
2.2.	EPITAXIE VON ALGAN	14
2.2.1.	<i>Substrat</i>	15
2.2.2.	<i>Versetzen</i>	19
KAPITEL 3	POLARISATION	23
3.1.	SPONTANE POLARISATION	23
3.2.	PIEZOELEKTRISCHE POLARISATION	26
3.3.	ALGAN/GAN-HETEROSTRUKTUREN	28
3.4.	ELEKTRONENDICHTE UND BEWEGLICHKEIT	31
KAPITEL 4	PHOTOELEKTROCHEMIE VON ALGAN	37
4.1.	LADUNGS- UND POTENTIALVERTEILUNG AM HALBLEITER/ELEKTROLYT-GRENZÜBERGANG	37
4.1.1.	<i>Im Gleichgewicht</i>	38
4.1.2.	<i>Bei Anlegung einer externen Spannung</i>	41
4.2.	REAKTIONEN AN DER HALBLEITER/ELEKTROLYT-GRENZFLÄCHE	42
4.2.1.	<i>Energiezustände im Elektrolyten</i>	42
4.2.2.	<i>Ladungstransfer</i>	47
4.3.	PHOTOELEKTROCHEMISCHE OXIDATION UND ÄTZUNG	49
4.3.1.	<i>Anregung des Halbleiters durch UV-Strahlung</i>	49
4.3.2.	<i>Photoanodische Zersetzung von GaN</i>	52
KAPITEL 5	PHOTOELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG	55
5.1.	PHOTOSPANNUNG	55
5.2.	QUASISTATISCHE CHARAKTERISIERUNG	61
5.3.	ELEKTROCHEMISCHE KAPAZITÄTS-SPANNUNGS-MESSUNGEN	66
KAPITEL 6	PEC-ÄTZEN IM REAKTIONSLIMITIERTEN REGIME	71
6.1.	DER MECHANISMUS DER PEC-ÄTZUNG UND ÄTZRATE	71
6.2.	ANISOTROPIE DER PEC-ÄTZUNG	76
6.3.	OBERFLÄCHENMORPHOLOGIE DER GEÄTZTEN STRUKTUREN	78
6.4.	EINFÜHRUNG DES POTENTIOSTATEN	80

KAPITEL 7	PEC-ÄTZEN UNTER DIFFUSIONSLIMITIERUNG UND OXIDATION	81
7.1.	DEFEKTSENSITIVES ÄTZEN UND AUSBILDUNG VON WHISKERS	84
7.1.1.	<i>Das Auftreten von whiskers</i>	84
7.1.2.	<i>Whiskers als dekorierte Versetzungslinien</i>	86
7.1.3.	<i>Die Ausbildung von whiskers</i>	89
7.2.	PEC-OXIDATION	100
7.2.1.	<i>Detailliertere Beschreibung der PEC-Ätzung</i>	100
7.2.2.	<i>Oxidationskinetik und Schichtdicke</i>	102
7.2.3.	<i>PEC-Ätzen unter Einbeziehung eines Oxidfilms</i>	106
KAPITEL 8	EIGENSCHAFTEN DES PEC-OXIDS	110
8.1.	CHEMISCHE UND STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG	110
8.2.	ELEKTRISCHE UNTERSUCHUNGEN VON MOS-STRUKTUREN	114
8.2.1.	<i>Resistivität und Durchbruchverhalten</i>	115
8.2.2.	<i>Grenzflächeneigenschaften</i>	118
8.3.	VERGLEICH MIT ANDEREN DIELEKTRIKA	123
KAPITEL 9	ALGAN/GAN-HFETS UNTER VERWENDUNG VON PEC-OXIDEN (MOS-HFETS)	126
9.1.	PEC-OXIDATION VON ALGAN UND PROZESSINTEGRATION	128
9.2.	DIE WELTWEIT ERSTEN PEC-MOS-HFETS	132
9.2.1.	<i>Vergleich zwischen PEC-MOS-HFETs und konventionellen HFETs</i>	133
9.2.2.	<i>PEC-MOS-HFETs als Hochleistungsbaulemente</i>	138
9.2.3.	<i>PEC-MOS-HFETs bei hohen Temperaturen</i>	140
9.3.	ANDERE INNOVATIVE TRANSISTORTYPEN	145
9.4.	VORVERSUCHE FÜR DIE INTEGRATION IN EINE INDUSTRIELLE PRODUKTIONSLINIE	147
KAPITEL 10	ZUSAMMENFASSUNG	150
ANHANG		154
ANHANG A	EPITAXIEMETHODEN FÜR GRUPPE III-NITRIDE	154
ANHANG B	VERSUCHSBESCHREIBUNG	157
	<i>Vorbereitung</i>	157
	<i>Messungen mit dem Semiconductor Parameter Analyzer von HP/Agilent 4155A</i>	157
	<i>Elektrochemische Zelle</i>	160
ANHANG C	RADIKAL INDUZIERTES PEC-ÄTZEN	161
ANHANG D	PORÖSES GAN	165
ANHANG E	ECV-PROFILING UNTER ANWENDUNG DER ZYKLISCHEN OXIDATION	166
LITERATURVERZEICHNIS		172

FORMELZEICHEN

a, a_0	elementare Gitterkonstante, - im unverspannten Zustand
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
α	Absorptionskoeffizient
b	Biegungs- bzw. <i>bowing</i> Parameter
b	Konstante
$\vec{b}$	Burgersvektor
c	Vakuum-Lichtgeschwindigkeit
c, c_0	elementare Gitterkonstante, - im unverspannten Zustand
$c_{\text{Ox}}, c_{\text{Red}}$	Konzentration der oxidierten/reduzierten Spezies
C	Kapazität
C_{13}, C_{33}	elastische Moduli
C_{fb}	Flachband-Kapazität
C_{g}	Gate-Kapazität
χ_{GaN}	Elektronenaffinität von GaN
C_{H}	Kapazität der Helmholtz-Schicht
C_{ox}	Kapazität der Oxidschicht
C_{sc}	Kapazität der Raumladungszone
C_{t}	Gesamt-Kapazität
d	Deckschichtdicke
$d_{\text{Helmholtz}}$	Ausdehnung der Helmholtz-Schicht
D	optische Dichte
D	Versetzungsanzahldichte
$\vec{D}$	elektrische Verschiebungsdichte
D_{it}	Grenzflächenzustandsdichte (<i>density of interface traps</i>)
$D_{\text{Ox}}, D_{\text{Red}}$	Dichte für die oxidierten/reduzierten Zustände
D_{p}	Diffusionskonstante der Löcher
e	Elementarladung
$\vec{e}_3$	Einheitsvektor in c-Richtung
e_{31}, e_{33}, e_{15}	nicht verschwindende Komponenten des piezoelektrischen Tensors
$\vec{\epsilon}, e_1, e_2, e_3$	Verspannungsvektor und seine projizierten Komponenten
ϵ_0	dielektrische Konstante

ϵ_s	relative Permittivität eines Halbleiters
$E, \vec{E}$	elektrische Feldstärke
E_{cr}	kritische Feldstärke
E_F	Fermi-Energie
$\Delta E_c, \Delta E_v$	Diskontinuitäten der Energie im Leitungs- und Valenzband
$E_{gap}, \Delta E_{gap}$	Bandlückenenergie und ihre Diskontinuität (<i>band offset</i>)
E_{Ox}, E_{Red}	Energiewerte des Redox-Systems
E_{Photon}	Energie eines Photons
E_{Redox}	Redox-Energie
E_{Redox}^0	Normal-Fermi-Energie eines Redox-Systems
ϕ_{GaN}	Austrittsarbeit von GaN
g_m	Transistor-Steilheit (<i>mutual conductance</i>)
$g_{m,ext}, g_{m,int}$	extrinsische/intrinsische Steilheit
h	Planck'sches Wirkungsquantum
I_d	Drain-Strom
I_D	diffusionslimitierter Strom
I_R	reaktionslimitierter Strom
j	Stromdichte
j_{Ox}, j_{Red}	Teilstromdichte für die Oxidation/Reduktion
j_{photo}	Photostromdichte
k	Boltzmann-Konstante
k_{Ox}, k_{Red}	Reaktionsrate für die Oxidation/Reduktion
L_D	Debye-Länge
L_p	Diffusionslänge der Löcher
λ	thermische Leitfähigkeit
λ	Reorganisierungs-Energie
λ_e	Compton-Wellenlänge des Elektrons
λ_{gap}	mit der direkten Energiebandlücke verbundene Wellenlänge
m	Exponent
m_e	Elektronenmasse
m_e^*	effektive Elektronenmasse
m_h^*	effektive Löchermasse
M_{GaN}	molare Masse von GaN

$\mu_{2\text{DEG}}$	Beweglichkeit des 2-dimensionalen Elektronengases
μ_p	Beweglichkeit der Löcher
n	Elektronenanzahldichte
n_i	intrinsische Ladungsträgerdichte
n_{bulk}	Volumenkonzentration der Elektronen
n_s	elektronische Flächenladungsdichte
n_{surface}	Oberflächenkonzentration der Elektronen
N_A	Avogadro-Konstante
N_D	Donatoranzahldichte
N_f	lokalisierte Oxidladungsdichte (<i>fixed oxide charge density</i>)
N_L	effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes
p	Druck
$P, \vec{P}$	Polarisation
$P_{\text{sp}}, \vec{P}_{\text{sp}}$	spontane Polarisation
$P_{\text{piezo}}, \vec{P}_{\text{piezo}}$	piezoelektrische Polarisation
pqy	<i>photocurrent quantum yield</i>
F, F_0	Photonenstromdichte
F_b	Schottky-Barrierenhöhe
q	Ladung
Q_H	Ladung innerhalb der Helmholtz-Schicht
Q_{sc}	Ladung innerhalb der Raumladungszone (<i>space charge</i>)
r	Ätzrate
R	Widerstand
R_{bulk}	Proben-Volumenwiderstand
R_c	normierter Kontaktwiderstand
R_D, R_S	Drain- und Source-Widerstand
$R_{\text{Elektrolyt}}$	Widerstand des Elektrolyten
R_{Faraday}	Faraday-Widerstand
R_{sh}	Flächenwiderstand (<i>sheet resistance</i>)
R_{Shunt}	<i>Shunt</i> -Widerstand
ρ	Raumladungsdichte
ρ_c	spezifischer Kontaktwiderstand
ρ_{GaN}	spezifische Dichte von GaN

σ	Grenzflächenladungsdichte
$\sigma_{\text{sp}}, \sigma_{\text{piezo}}$	Anteil der Grenzflächenladungsdichte aus der spontanen bzw. piezoel. Polarisation
t	Zeitkoordinate
θ	Braggwinkel
T	absolute Temperatur
τ_p	Löcher-Lebensdauer
u	interner Parameter
v_{sat}	Elektronen-Sättigungsgeschwindigkeit
ΔV	<i>gate voltage swing</i>
V_{ds}	Drain-Source-Spannung
V_{eq}	Potential des Gleichgewichtszustands
V_{fb}	Flachbandspannung
V_{gs}	Gate-Source-Spannung
V_{H}	Potentialdifferenz innerhalb der Helmholtz-Schicht
V_{photo}	Photo-Spannung
V_{Redox}	Redox-Potential
V_{sc}	Potentialdifferenz innerhalb der Raumladungszone
V_{th}	Einsatzspannung (<i>threshold voltage</i>)
W	Gesamtiefe
W_{depl}	Weite der Verarmungszone (<i>depletion zone</i>)
W_{etch}	Ätztiefe
W_{scan}	Scantiefe
x	Molanteil
x	Ortskoordinate
z	Valenz

WICHTIGE ABKÜRZUNGEN

1D	1-dimensional
2DEG	2-dimensionales Elektronengas
AES	Auger-Elektronen Spektroskopie (<i>Auger electron spectroscopy</i>)
AFM	Atomare Kraft-Mikroskopie (<i>atomic force microscopy</i>)
CL	Kathodolumineszenz (<i>cathodoluminescence</i>)
CV	Kapazität-Spannung (<i>capacitance-voltage</i>)
DC	Gleichstrom (<i>direct current</i>)
ECV	elektrochemische CV-Charakterisierung (<i>electrochemical CV</i>)
EPD	<i>etch pit density</i>
GR	<i>gate recess</i>
HBT	Heterostruktur-Bipolar-Transistor
HEMT	Transistor mit hoher Elektronenbeweglichkeit (<i>high electron mobility -</i>)
HFET	Heterostruktur-Feldeffekt-Transistor
HVPE	<i>halide vapor phase epitaxy</i>
IV	Strom-Spannung
LED	lichtemittierende Diode (<i>light emitting diode</i>)
Lfi	Laboratorium für Informationstechnologie
MBE	Molekularstrahlepitaxie (<i>molecular beam epitaxy</i>)
MIS	<i>metal insulator semiconductor</i>
MODFET	Modulationsdotierter Feldeffekt-Transistor (<i>modulation doped -</i>)
MOS	<i>metal oxide semiconductor</i>
MOSFET	MOS Feldeffekt-Transistor
MOVPE	Metallorganische Gasphasen-Epitaxie (<i>metal organic vapor phase epitaxy</i>)
NHE	Wasserstoff-Normalelektrode (<i>normal hydrogen electrode</i>)
OPamp	Operationsverstärker (<i>operational amplifier</i>)
PEC	Photoelektrochemie, photoelektrochemisch
PECVD	<i>plasma enhanced chemical vapor deposition</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie (<i>scanning electron microscopy</i>)
rms	<i>root mean square</i>
RTA	<i>rapid thermal annealing</i>
SCE	gesättigte Kalomel-Elektrode (<i>saturated calomel electrode</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UV	ultraviolett, -e Bestrahlung
XRD	Röntgenbeugung (<i>x-ray diffraction</i>)

Kapitel 1 Einleitung

Keine andere Halbleitertechnologie ist heute so ausgereift wie die von Silizium. Basierend auf den exzellenten Eigenschaften von Si/SiO₂-MOS-Strukturen werden heute nahezu alle integrierten Schaltkreise in CMOS-Technik oder verwandten Derivaten gefertigt. Die Verwendung von Mischkristall-Halbleitern wie den III-V-Halbleitern ist aus ökonomischen Gesichtspunkten generell nur dann sinnvoll, wenn Silizium aufgrund von intrinsischen Eigenschaften (etwa indirekte Bandlücke bzw. Beweglichkeit) qualitativ dafür ausscheidet. So qualifizieren sich die Arsenide (AlInGaAs) und Phosphide (AlInGaP) aufgrund ihrer Energiebandstruktur vornehmlich für Aufgabenfelder in der Optoelektronik (LEDs, Laser, Photodetektoren) vom infraroten bis gelben Spektralbereich, aber auch in der Höchstfrequenztechnik (>10 GHz).

Ergänzend zu diesen traditionellen III-V-Halbleitern mit einer Zinkblende-Struktur läßt das Materialsystem der Gruppe III-Nitride in Wurtzit-Struktur die Realisation von optoelektronischen Bauelementen im grünen bis hin zum ultravioletten Spektralbereich zu. Diese finden gegenwärtig vielfach schon Verwendung in Anwendungsbereichen wie Vollfarbendisplays, hochauflösenden Laserdruckern und fortschrittlicher Datenspeicherung. Dies resultiert unmittelbar aus den hohen, direkten Energiebandlücken, welche sich von 0,85 eV (InN) über 3,42 eV (GaN) bis 6,13 eV (AlN) kontinuierlich durchstimmen lassen.

Nachdem bereits in den 70er Jahren die Nitride Schwerpunkt internationaler Forschungsaktivitäten gewesen waren, erfuhren sie Ende der 80er Jahre eine Renaissance: 1988 gelang es Amano und Akasaki durch nachträgliche Aktivierung des Dotierstoffes Magnesium erstmals *p*-GaN herzustellen [1]. Damit war der Startschuß gefallen für ein globusumspannendes und intensives Bemühen um die Herstellung von extrem hellen LEDs sowie blauen und ultravioletten Laserdioden. Geprägt durch die herausragenden Arbeiten von Shuji Nakamura gelang Nichia (Japan) bereits 1993 die Entwicklung von 1 cd starken blauen LEDs, basierend auf einer InGaN/AlGaN-Heterostruktur [2]. Ebenfalls konnte S. Nakamura [3] bereits Ende 1995 elektrostimierte Emission nachweisen. Blaue und violette Laserdioden sind schon heute vielfach in CD und DVD Geräten der zweiten Generation integriert. Im Vergleich zu einer herkömmlich verwendeten, roten Laserdiode (AlGaInAsP) vermag eine blaue

(AlGaInN) durch ihre kleinere Wellenlänge das Auflösungsvermögen in etwa zu verdoppeln und die Speicherdichte folglich zu vervierfachen.

Die Gruppe III-Nitride sind weiterhin auch für Hochfrequenz- und Hochvoltanwendungen interessant. Zwar ist die Elektronen-Beweglichkeit ($\leq 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) nicht so hoch wie in InGaAs bzw. InP, daher liegen derzeit praktizierte, maximale Operationsfrequenzen im Bereich von ca. 10 bis 20 GHz. Jedoch besitzen sie entscheidende Vorteile, welche sie für die Höchstleistungsanwendung prädestinieren: die hohe Bandlücke, welche auch einen Hochtemperaturbetrieb zulässt und somit die Anforderungen an das thermische Management reduziert, hohe Sättigungsgeschwindigkeiten ($\sim 2,5\text{-}3,0 \times 10^7 \text{ cm/s}$) und eine kritische Feldstärke um 3 MV/cm , welche sich unmittelbar in den größeren Betriebsspannungen widerspiegelt.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Gruppe III-Nitride beruht auf den stark ionischen, polarisierten Bindungen innerhalb ihrer Wurtzit-Kristallstruktur. Dadurch besitzen sie starke pyro- und piezoelektrische Eigenschaften. Polarisationsfelder bilden sich im Inneren des Materials – auch ohne äußeres Feld – aus, was in → Kapitel 3 dieser Arbeit ausführlich diskutiert wird. An den nitridischen Heteroübergängen können sich Grenzflächenladungen extrem hoher Dichte ($\sim 1\text{-}5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) ausbilden, welche bei geeignetem Schichtaufbau die Realisation von 2DEGs (2-dimensionalen Elektronengasen) mit vergleichbar hohen Flächenladungsdichten zulassen. Dieses Faktum ist von großer Bedeutung – denn diese Transistorstrukturen besitzen somit an der Heterogrenzfläche bereits eine „Dotierung ohne Dotierstoffe“. Es ist nicht notwendig, wie für übliche MODFETs (modulationsdotierte Feldeffekt-Transistoren), zur Reduktion des störenden Effekts der Störstellenstreuung Dotierung und Grenzfläche zu separieren. Aufgrund all dieser hervorragenden Eigenschaften wird der AlGaIn/GaN-HFET (Heterostruktur-FET) auch als „*The Toughest Transistor Yet*“ bezeichnet [4].

Die starken Bindungsverhältnisse innerhalb der Gruppe III-Nitride sind auch der Ursprung für den Mangel an geeigneten naßchemischen Strukturierungsmöglichkeiten. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung einer photounterstützten, naßchemischen Ätzung von *n*-AlGaIn. In → Kapitel 4 werden zunächst die anwendungsspezifischen, elektrochemischen Grundlagen dargelegt, welche im nachfolgenden Teil der Arbeit benötigt werden. Danach wird in → Kapitel 5 die AlGaIn/Elektrolyt-Grenzfläche als neuartiges Analysemittel zur Charakterisierung und Evaluierung von einigen wichtigen Schichtparametern benutzt.

In → Kapitel 6 folgt die Beschreibung des Mechanismus, welcher der anisotropen PEC- (photoelektrochemischen) Ätzung von n-Typ Gruppe III-Nitriden zugrunde liegt – zunächst für das reaktionslimitierte Regime. Beim Übergang zum diffusionslimitierten Regime (→ Kapitel 7), wie es bei verdünnten Elektrolyten und angepaßter Beleuchtung vorliegt, treten als markante Ätzfiguren nadelförmige Relikte auf, sog. *whiskers*, welche als verbleibendes Restmaterial um Versetzungslinien in den heteroepitaktisch aufgetragenen Nitridfilmen identifiziert werden. Dies wird als einfache Technik zur Bemessung der Anzahldichte von Durchstoßversetzungslinien (10^8 - 10^{10} cm⁻²) benutzt. Eine Erklärung für das Entstehen der *whiskers* bei diesem Prozeß wird anhand des dynamischen Zusammenspiels von photogenerierten Löchern und an den Versetzungslinien lokalisierten Rekombinationszentren gegeben. Im diffusionslimitierten Regime wurde erstmalig für alkalische Elektrolyte die Entstehung eines dünnen Oxidfilms an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche postuliert und nachgewiesen. Dies führt zu einem tieferen Verständnis für den PEC-Ätzmechanismus.

Die Experimente zeigen, daß dieser Oxidfilm essentiell für eine Ätzung mit resultierender, extrem glatter Oberflächenmorphologie ist. In → Kapitel 8 folgen Untersuchungen zu den chemischen und elektrischen Eigenschaften dieses neuartigen Dielektrikum – letztere anhand von PEC-MOS-Strukturen. Danach wird eine Methode zur Integration bei der Herstellung von AlGaIn/GaN-HFETs entwickelt. Eine Beschreibung für das Verhalten von diesen neuartigen MOS-HFETs, welche als zusätzliche Barriere zur Gate-Elektrode das PEC-Oxid enthalten, erfolgt abschließend zusammen mit weiteren PEC-basierten Bauelementetypen und -vorschlägen in → Kapitel 9.

Im → Anhang E findet sich eine Darstellung der – speziell für die elektrochemisch-kapazitive Untersuchung (ECV) von AlGaIn-Einfach- und Heterostrukturen – erweiterten Methode zur zyklischen (P)EC-Oxidation. Diese erfolgte erst nach Abschluß der experimentellen Arbeiten an der Universität Hannover in Zusammenarbeit mit Dipl.-Phys. Thomas Wolff (Ingenieurbüro WEP, Furtwangen), um einen universellen – sowohl für n-Typ, als auch für p-Typ Material anwendbaren – elektrochemischen Abtrag für die chemisch inerten Gruppe III-Nitride zu etablieren.

Kapitel 2 Eigenschaften von epitaktisch gewachsenem AlGa_{0.3}N

Das Verständnis der Kristallstruktur von Halbleitern ist insbesondere für die grundsätzliche Voraussage sämtlicher Materialeigenschaften essentiell. Zusammen mit der elementaren Schrödinger-Gleichung lässt sich aus der Kristallstruktur mittels verschiedener numerischer Lösungsansätze die elementare Bandstruktur berechnen, welche einen direkten Einblick auf das elektronische Verhalten gewährt [5]. Die bei den Gruppe III-Nitriden auftretende Wurtzit-Kristallstruktur unterscheidet sich stark von der Kristallstruktur konventioneller Halbleiter (Si, SiGe, GaAs, InP usw.), welche allesamt in kubischen Kristallstrukturen (Diamant- bzw. Zinkblende-Struktur) vorzufinden sind. Die wesentlichen Effekte der Polarisierung, welche im Bauelementedesign von nitridischen Heterostrukturen benutzt werden, sind direkt auf diese Kristalleigenschaft zurückzuführen. Deswegen finden sich im ersten Teil dieses Kapitels eine genaue Beschreibung der Wurtzit-Kristallstruktur und die Wiedergabe von elektronischen und chemischen Eigenschaften der Gruppe III-Nitride. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Herstellung von Gruppe III-Nitriden auf Fremdsubstraten und den daraus resultierenden Defekten, vorrangig Versetzungen.

2.1. Physikalische Grundlagen innerhalb des AlGa_{0.3}N-Systems

2.1.1. Kristallstruktur

GaN und seine verwandten nitridischen binären und ternären Verbindungen (AlN und AlGa_{0.3}N bzw. InN und InGa_{0.3}N) sind polymorph, d.h. sie können in verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen: in der hexagonalen Wurtzit-Struktur (2H oder α -Polytyp), in der kubischen Zinkblende- (3C oder Sphalerit bzw. β -Polytyp) bzw. der ebenfalls kubischen Kochsalz-Struktur [6]. Unter üblichen Umgebungs- und Wachstumsbedingungen ist die Wurtzit-Phase für die genannten Nitride die thermodynamisch stabile Phase und wird im weiteren Teil dieser Arbeit behandelt. Die Zinkblende-Phase (3C) tritt beim heteroepitaktischen Wachstum auf

den (100) Kristallflächen kubischer Substrate wie Si, GaAs, MgO oder 3C-SiC auf. Hier wird trotz des intrinsischen Bestrebens zur Ausprägung der Wurtzit-Struktur von der atomaren Konstellation des Substrats her die kubische Zinkblende-Phase eingeprägt. Technologisch ist die metastabile Zinkblende-Phase deshalb erwähnenswert, weil heteroepitaktische Schichten auf kubischen Substraten generell leicht spaltbar sind und damit eine Vereinzelung, etwa von Streifenlasern, relativ einfach zu bewerkstelligen ist. Insbesondere tritt hier keine Verdrehung der Kristallorientierungen bezüglich der Wachstumsebene auf – wie etwa beim Wachstum auf Saphir. Gleichzeitig ist die Aktivierungsenergie für Akzeptoren in den kubischen Nitriden niedriger als in den hexagonalen; dies würde bei gleichem Einbauverhalten von Dotierstoffen eine deutlich höhere Löcheranzahl bewirken, wie sie etwa bei bipolaren Bauelementen (LEDs, HBTs, u.ä.) erwünscht ist. Bislang basieren jedoch alle kommerziell erhältlichen Bauelemente auf den Nitriden der Wurtzit-Phase. Die ebenfalls beobachtete Kochsalz-Phase ist erst unter hohem Druck ($p \geq 37$ GPa) stabil [6].

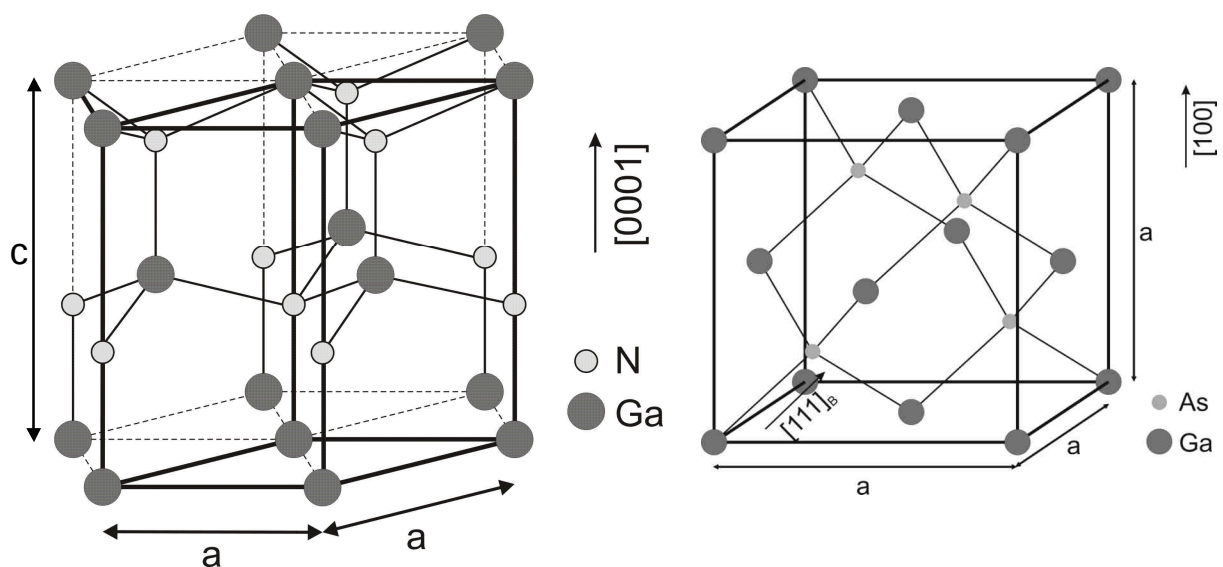


Abb. 2.1: Links: GaN in der Wurtzit-Struktur: Die hexagonale Elementarzelle enthält jeweils zwei Stickstoff- und Galliumatome und ist durch dickere Begrenzungslinien hervorgehoben. Rechts: die kubische Elementarzelle von GaAs, welche jeweils vier Arsen- und Galliumatome enthält.

Die Wurtzit-Struktur besitzt eine hexagonal primitive Einheitszelle, welche von zwei Atomsorten jeweils zwei Atome enthält und durch die beiden Gittergrößen a und c beschrieben wird. Diese Gitterkonstanten sind für die binären Materialien GaN und AlN in → Tabelle 2.1 festgehalten.

Tabelle 2.1: Gitterkonstanten von hexagonalem GaN, AlN und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Material	Gitterkonstante a (Å)	Gitterkonstante c (Å)	Verhältnis c/a
GaN	3,189	5,185	1,626
AlN	3,112	4,982	1,601
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	$3,189 - 0,077 \times x$	$5,185 - 0,203 \times x$	$1,626 - 0,025 \times x$

Für die Mischverbindungen des $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Systems mit dem Aluminium-Molanteil x ergibt sich gemäß dem Vegard'schen Gesetz [7] eine entsprechende lineare Interpolation zwischen den beiden Endpunkten für $x = 0$ (GaN) und $x = 1$ (AlN). In der Einordnung der Nitride im Hinblick auf ihre Gitterkonstanten und Bandlückenenergien ($\rightarrow$ Abb. 2.3) ist ihre Sonderstellung deutlich zu erkennen. Dies hat insbesondere Auswirkungen bei der Frage der Substratwahl ($\rightarrow$ Abschnitt 2.2.1).

Die Wurtzit-Struktur gehört zur Raumgruppe $P6_3mc$ (bzw. C_{6v}^4 nach Schönflies) und besitzt zwei hexagonal dichtest gepackte Gitter für jeweils eine Atomsorte, die um $5/8$ entlang der c -Achse verschoben sind ($\rightarrow$ Abb. 2.1). Für den idealen Kristall, bei dem alle Bindungslängen zu den jeweils nächsten Nachbaratomen identisch sind, ergibt sich somit ein Verhältnis von c/a zu $\sqrt{8/3} \approx 1,633$. Die zum Teil starke Abweichung von diesem Wert bei den realen Gitterstrukturen der Gruppe III-Nitride ($\rightarrow$ Tabelle 2.1) wird im $\rightarrow$ Kapitel 3 zur Polarisation nochmals aufgegriffen.

Im Gegensatz dazu entsteht die Zinkblende-Struktur aus zwei kubisch flächenzentrierten Gittern mit jeweils einer Atomsorte, die gegeneinander um ein Viertel der Raumdiagonalen verschoben sind. Man erkennt aus der $\rightarrow$ Abb. 2.1, daß sowohl in der Wurtzit-Struktur als auch in der Zinkblende-Struktur jedes Atom (egal ob Metall-, Stickstoff- oder Arsenatom) von jeweils vier Nachbaratomen der anderen Spezies umgeben ist. Damit ist in beiden Fällen die Koordinationszahl gleich vier, und die nächsten Nachbarn bilden einen Tetraeder um das Zentralatom. Jedoch unterscheiden sich Zinkblende- und Wurtzit-Struktur bezüglich der Ausrichtung der übernächsten Nachbarn, wie die $\rightarrow$ Abb. 2.2 zeigt. Nur für die Wurtzit-Phase können die atomaren Bindungen zur Deckung gebracht werden, während für die Zinkblende-Phase die projizierten Bindungen jeweils „auf Lücke“ gesetzt sind. Der wesentliche Unterschied dieser beiden Phasen ist somit die Stapelfolge von dichtest gepackten diatomaren Netzebenen. Im Fall der Wurtzit-Phase ist das die Stapelfolge ABABABA entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse (c -Achse) und im Fall der Zinkblende-Phase die Stapelfolge ABCABCA entlang der $\langle 111 \rangle$ -Achse (zur Kennzeichnung von Kristallorientierung mittels der

Miller'schen Indizes in hexagonalen Kristallsystemen sei auf Ref. [8] verwiesen). Berücksichtigt man hierbei weiter die Ausrichtung der Metall-Nichtmetall-Bindung, so finden sich etwa für die äquivalenten Orientierungen von hexagonalem Galliumnitrid und kubischem Galliumarsenid (GaAs) folgende Zusammenhänge: $[0001]$ (Ga-polar bzw. Ga-face) in GaN entspricht in GaAs $[111]$ (B-face) bzw. $[000\bar{1}]$ (N-polar bzw. N-face) in GaN entspricht $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ (A-face) in GaAs.

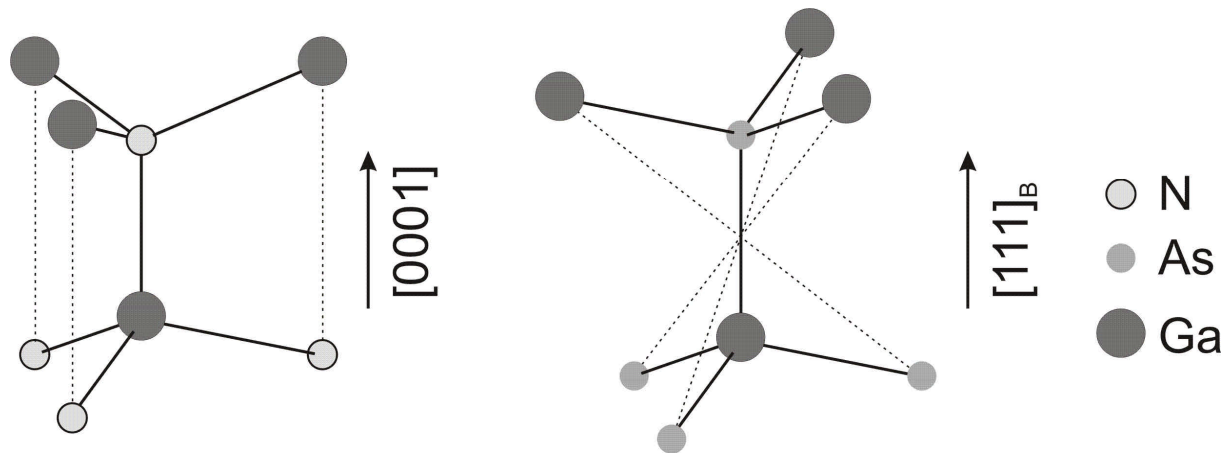


Abb. 2.2: Ordnung der übernächsten Nachbaratome. Links ist die Stapelpackungsfolge der Galliumatome entlang der $[0001]$ -Achse in GaN jeweils über den Stickstoffatomen der darunterliegenden Kristallebene (hexagonale Packung) dargestellt. In GaAs erfolgt die Packung der Galliumatome entlang der $[111]_B$ -Achse auf Lücke (kubische Packung). Damit ist diese Kristallstruktur inversionssymmetrisch. Das Inversionszentrum befindet sich genau in der Mitte einer Gallium-Arsenid-Bindung.

2.1.2. Elektronische Eigenschaften

Die Gruppe III-Nitride besitzen durchwegs eine direkte Bandlücke, was sie für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen (LEDs, Laser und Photodetektoren) prädestiniert. Ihre Bandlückenenergie E_{gap} bei Raumtemperatur reicht von 0,85 eV (InN, [9]) über 3,42 eV (GaN) bis 6,13 eV (AlN) ($\rightarrow$ Abb. 2.3). In der technologischen Realisierung kommen aber nicht nur binäre Materialien zum Einsatz. So kann durch sog. *band gap engineering* in (opto-) elektronischen Bauelementen gezielt Einfluß auf die Effizienz von gewünschten strahlenden Rekombinationen (etwa mittels Quantentöpfen - *quantum wells*) oder die Ausbildung eines 2-dimensionalen Elektronengases (2DEG) genommen werden ($\rightarrow$ Kapitel 3.3). Dabei ist es in beiden Fällen notwendig zu wissen, wie sich die Bandlückenenergie für ternäre Verbindungshalbleiter ausdrücken läßt und wie sich an den Heteroübergängen die Diskontinuität der Energiebänder ΔE_{gap} anteilig auf das Leitungs- und Valenzband verteilt (*band offset*).

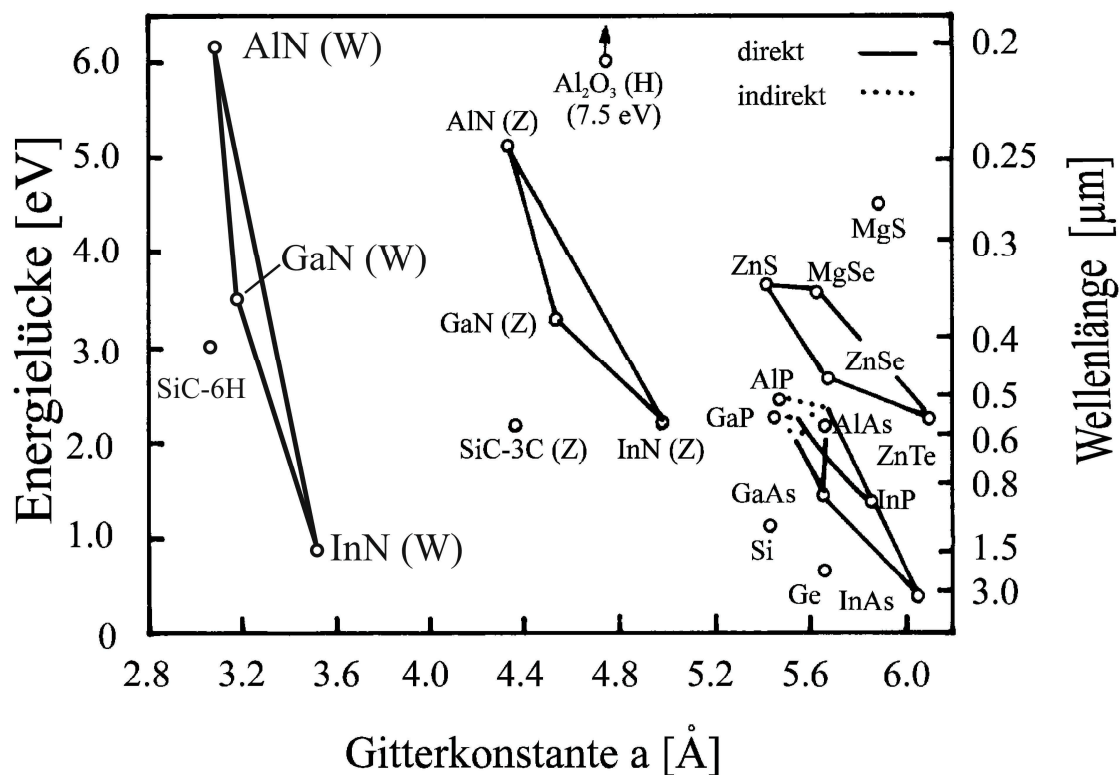


Abb. 2.3: Übersicht über Elementar- und Verbindungshalbleiter bzgl. ihrer Bandlückenenergien und Gitterkonstanten.

Die Bandlückenenergie E_{gap} eines ternären Verbindungshalbleiters wird im allgemeinen empirisch durch einen parabolischen Zusammenhang mittels eines Krümmungs-Parameters b (*bowing*) beschrieben. In $\rightarrow$ Abb. 2.4 ist die Bandlückenenergie E_{gap} von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mit einem Aluminiumgehalt x ($0 \leq x \leq 1$) wiedergegeben gemäß:

$$E_{\text{gap}}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = (1-x) \times E_{\text{gap}}(\text{GaN}) + x \times E_{\text{gap}}(\text{AlN}) + x \times (1-x) \times b, \quad (2.1)$$

bzw. als Arbeitsgleichung:

$$E_{\text{gap}}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) [\text{eV}] = 3,42 + 3,71 \times x - 1,0 \times x^2. \quad (2.2)$$

Für diese Arbeitsgleichung wurde dabei in der zweiten Zeile der Literaturwert des *bowing* Parameter mit $b = 1,0 \text{ eV}$ benutzt [10]. Diese Beziehung geht unmittelbar in die Berechnungen zur Bandstruktur für AlGaN/GaN-Heterostrukturen mit ein ($\rightarrow$ Kapitel 3.4).

Ein Heteroübergang innerhalb des AlGaN-Systems (und auch des InGaN-Systems) ist stets vom Typ I, d.h. daß sowohl Elektronen an der Leitungsband-Unterkante als auch Löcher an der Valenzband-Oberkante jeweils in dem Material mit der kleineren Bandlückenenergie eine kleinere freie Energie besitzen. Die Diskontinuität der Bandlückenenergie ΔE_{gap} verteilt sich dabei ungleichmäßig auf das Leitungsband ($\Delta E_c = 0,7 \Delta E_{\text{gap}}$) und das Valenzband ($\Delta E_v = 0,3 \Delta E_{\text{gap}}$) [11,12]. Für den Ladungsträgertransport und die -statistik ist weiterhin die Kenngröße der effektiven Masse eines Elektrons (bzw. Loches) von Bedeutung. Diese Größe ist gemäß ihrer Definition umgekehrt proportional zur Krümmung des Leitungsbandes (bzw. Valenzbandes) im Γ -Punkt des reziproken Raums. Die effektive Elektronenmasse m_e^* und die effektive Löchermasse m_h^* betragen 0,2 bzw. 0,8 des Wertes der freien Elektronenmasse m_e . Bei den Berechnungen wird universell für das gesamte AlGaN-System die effektive Elektronenmasse für GaN zugrunde gelegt. Bei den untersuchten ternären AlGaN-Verbindungen tritt maximal ein Aluminiumgehalt von 40% auf. Derzeit ist die Materialqualität von ternärem AlGaN bei weitem noch nicht so fortgeschritten wie für GaN, so daß die aus der Literatur bekannten Daten [13], welche auf eine leicht erhöhte effektive Elektronenmasse hinweisen, nicht benutzt werden.

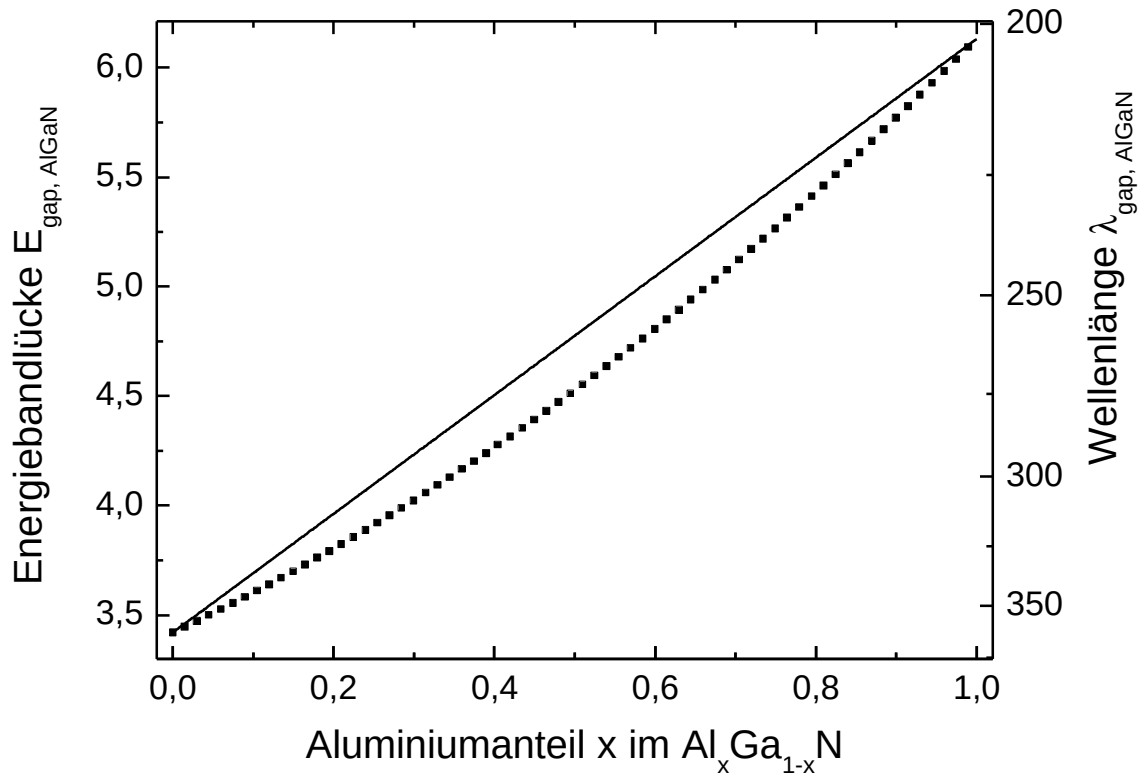


Abb. 2.4: Bandlückenenergie innerhalb des AlGa_N-Systems: Unterhalb der linearen Interpolation (durchgezogene Linie) verläuft die parabolische Approximation (gepunktet) an experimentelle Ergebnisse mit einem Krümmungs-Parameter b von 1,0 eV.

Die hohe Bandlückenenergie E_{gap} der Gruppe III-Nitride, zusammen mit der hohen Durchbruchfeldstärke E_{cr} und Sättigungsgeschwindigkeit v_{sat} für Elektronen, weisen das AlGa_N/Ga_N-Halbleitersystem als Wunschkandidaten für Hochtemperatur- und Hochleistungsbauelemente aus. Die aus der hohen Bandlückenenergie E_{gap} resultierende geringe intrinsische Ladungsträgeranzahldichte n_i lässt Betriebstemperaturen bis ca. 600 °C zu. Bei diesen Bedingungen degeneriert das Material irreversibel [14].

Im Vergleich zu anderen relevanten Halbleitersystemen (→ Tabelle 2.2) ist vor allem die extrem hohe Flächenladungsdichte n_s auffallend. Diese ist nicht allein durch den Heteroübergang innerhalb von AlGa_N/Ga_N-Strukturen erklärlich, sondern beruht maßgeblich auf den pyro- und piezoelektrischen Eigenschaften der Gruppe III-Nitride, auf welche deswegen im → Kapitel 3 genauer eingegangen wird.

Trotz weltweit intensiver Anstrengungen ist die technologische Perfektion zur Herstellung von nitridischen Bauelementstrukturen bei weitem noch nicht auf einem Niveau, das bei-

spielsweise bei Silizium bzw. Galliumarsenid längst Stand der Technik ist. Das Potential, welches prinzipiell dem Materialsystem der Gruppe III-Nitride inne ist, wurde aber bereits mehrfach in den verschiedensten Anwendungsbereichen aufgezeigt (siehe hierzu z.B. [15]).

Tabelle 2.2: Wichtige Materialparameter im Hinblick auf Anwendungen in der Leistungs- bzw. Hochtemperaturelektronik [16].

Material-system	E_{gap} (eV)	n_s (10^{12}cm^{-2})	E_{cr} (10^5V/cm)	$\mu_{2\text{DEG}}$ (cm^2/Vs)	v_{sat} (10^7cm/s)	λ (W/cmK)
SiO ₂ /Si	9,0/1,1	1	3	1400	1,0	1,5
AlGaAs/GaAs	2,1/1,4	2-3	4	8500	1,0	0,53
4H-SiC	3,3	–	20	–	2,0	4,9
AlGaIn/GaN	6,1/3,4	10-50	33	2000	2,5	1,3-2,0/4,9*

(* beim heteroepitaktischen Wachstum auf 4H-SiC)

2.1.3. Bindungskräfte

Im Vergleich mit anderen Verbindungshalbleitern besitzen die Gruppe III-Nitride sehr starke Bindungskräfte. Dies ist auf den stark ionischen Charakter der Metall (Ga, Al, In)-Stickstoff-Bindung zurückzuführen. So sind die Bindungsenergien mit 8,9 eV/Atom in GaN, 11,5 eV/Atom in AlN und 7,7 eV/Atom in InN relativ hoch, exemplarisch verglichen mit dem kovalent gebundenem GaAs, das hier nur einen Wert von 6,5 eV/Atom besitzt [17,18]. Zusammen mit der großen Bandlücke resultiert daraus eine grundsätzlich große mechanische Stabilität und eine hohe chemische Inertheit gegenüber Säuren und Basen bei Raumtemperatur, die auch in vielen Arbeiten experimentell bestätigt wurde [19]. Um eine chemische Ätzung von AlGaIn trotzdem zu initiieren und aufrechtzuerhalten, ist es somit unabdingbar, einen angeregten Zustand der Oberfläche zu generieren – durch Zufuhr einer gewissen Aktivierungsenergie. Bei der normalerweise praktizierten trockenchemischen Ätzung wird diese Energie durch Übertrag von Teilchen (Ionen oder Elektronen mit Energien ≥ 50 eV) bereitgestellt, welche aber starke Schädigungen der Oberfläche und auch in darunterliegenden Kristallbereichen (*surface damage*) hinterlassen können [20]. Im Fall der in dieser Arbeit beschriebenen photoelektrochemischen Ätzung von Gruppe III-Nitrid-Material erfolgt die Anregung der Halbleiteroberfläche mittels Photonen geeigneter Wellenlänge. Naßchemische und damit auch das später beschriebene photoelektrochemische Verfahren hingegen schädigen von Natur aus den Kristallverbund sehr wenig – die freigesetzten Energien (bis zu einigen eV) sind dafür zu gering. Sie können auch gezielt dazu verwendet werden, geschädigte Halbleiterbereiche abzutragen [21]. Allein von diesem Gesichtspunkt her ist es – neben ökonomischen Erwägungen – erstrebenswert, zur Ergänzung bereits vorhandener trockenchemischer Strukturierungsmöglichkeiten ein naßchemisch-basiertes Ätzverfahren zu entwickeln, mit dessen Hilfe auch kritische Aufgaben innerhalb der modernen Bauelement-technologie (*gate recessing*, Streifenlaser-Facettierung) ohne nachhaltige Schädigung des Kristalls angegangen werden können.

2.2. Epitaxie von AlGaIn

Der Schmelzpunkt von GaN (Koexistenz von festem GaN, flüssigem Gallium und gasförmigem Stickstoff) wird erst bei hohen Temperaturen (2791K) und gleichzeitig hohem Stickstoff-Partialdruck (ca. 45 kbar) erreicht [22]. Verantwortlich dafür ist in erster Linie die starke dreifach kovalente Molekülbindung (9,8 eV je Molekülbindung) des chemisch stark inerten Stickstoffs, die erst bei diesen extrem hohen Temperaturen teilweise aufgebrochen wird. Dabei muß gleichzeitig gemäß dem Prinzip von le Chatelier ein außerordentlich hoher Druck aufgebracht werden, um eine vorzeitige Zersetzung von Galliumnitrid in seine Komponenten Gallium und Stickstoff zu verhindern. Diese kann unter Normaldruckbedingungen bereits bei Temperaturen größer als 850°C einsetzen. Es ist daher direkt einsichtig, daß eine technologische Gewinnung von GaN, wie für andere Halbleitermaterialien üblich (Si, Ge, GaAs), im Schmelzzieh-Verfahren als Einkristall unmöglich ist. Weltweit einzigartig ist die Gewinnung freistehender GaN-Einkristalle (in cm Größe) am Unipress-Institut (Warschau, Polen) mittels eines kombinierten Hochdruck- u. Hochtemperaturprozesses [23]. Dabei entsteht der Kristall, unter einem Temperaturgradienten, bei ca. 1600 °C und in einer Stickstoffatmosphäre von mehreren kbar Druck in einer Gallium-Schmelze, in welcher Stickstoff atomar gelöst vorliegt. Seit kurzer Zeit entwickelt das amerikanische Unternehmen TDI nach eigenen Angaben [24] ein Sublimationsverfahren, das einen GaN-Impf- oder Keimkristall zur Herstellung von *bulk* GaN benutzt. Bislang konnten auf diese Weise 2,5'' große, allerdings noch größtenteils polykristalline GaN-Wafer hergestellt werden.

Eine praktikable Alternative dazu ist das epitaktische Wachstum sehr dicker GaN-Schichten (20 µm und mehr) auf Fremdsubstraten (meist Saphir) mittels HVPE (*halide vapor phase epitaxy*). Diese können dann als (Quasi-) Substrate für die eigentliche Homoepitaxie der elektronisch relevanten Schichten verwendet werden [25]. Die aufwendigen Vorbehandlungen des Substratmaterials (Nitridierung, Aufwachsen einer streßreduzierenden Niedertemperatur-Pufferschicht und Ausheilung u.ä.), wie sie bei der Heteroepitaxie üblich sind, können entfallen, jedoch entstehen enorme Materialkosten, und entsprechende Substrate sind noch nicht in beliebiger Stückzahl verfügbar.

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden generell heteroepitaktisch, d.h. auf einem Fremdsubstrat, in der Regel Saphir, abgeschieden. Eine Darstellung der Epitaxiemethoden MBE (*molecular beam epitaxy*), MOVPE (*metalorganic vapor phase epitaxy*) und HVPE findet sich im → Anhang A.

2.2.1. Substrat

Das erfolgreiche Wachstum von Gruppe III-Nitriden findet bei vergleichsweise hohen Temperaturen (ca. 700°C für MBE bzw. ca. 1050°C bei MOVPE) und z.T. in aggressiven Umgebungen (NH_3 , HCl) statt, was die Auswahl möglicher Substrate deutlich reduziert. Um die Abscheidung von AlGaN in Wurtzit-Phase zu gewährleisten, ist eine hexagonale Symmetrieachse senkrecht zur Wachstumsebene notwendig. Das Wachstum der metastabilen Zinkblende-Phase kann, wie bereits in → Abschnitt 2.1.1 erwähnt, durch die Wahl eines kubischen Substratmaterials mit geeigneter Oberfläche – etwa GaAs (100) oder Si (100) – initiiert und für eng begrenzte Wachstumsbedingungen aufrechterhalten werden. Primär sollte eine möglichst gute Gitteranpassung vorhanden sein, um bei der Heteroepitaxie die Anzahl von zwangsläufig gebildeten Defekten möglichst gering zu halten. Insbesondere ist wegen des großen Unterschieds zwischen Wachstums- und Raumtemperatur eine gute Übereinstimmung im thermischen Ausdehnungsverhalten, speziell in der Wachstumsebene, wünschenswert, da eine ungleichmäßige Ausdehnung nach dem Wachstumsprozeß die Epitaxieschicht verspannt. Im Extremfall kann sogar Rißbildung auftreten. In der → Tabelle 2.3 ist neben den strukturellen Gitterparametern von GaN, AlN und geeigneten Substraten auch die thermische Leitfähigkeit im Hinblick auf Leistungsanwendungen aufgeführt.

In den meisten Fällen dient Saphir (Al_2O_3) als Substratmaterial. Aus der → Tabelle 2.3 erscheint dies zunächst nicht einsichtig. Saphir ist aber zum einen unproblematisch in der Epitaxie-Vorbehandlung und zum anderen in hervorragender Kristallqualität bei ausreichender Substratfläche und annehmbarem Preis verfügbar. Zudem bietet es die Möglichkeit der Nitridierung, was den Keimbildungs- bzw. Nukleationsprozeß erleichtert und die Eigenschaften der nachfolgend epitaktisch aufwachsenden Schicht positiv beeinflusst. Während der Nitridierung sind die Saphirsubstrate meist bei hohen Temperaturen einem Stickstoffplasma (MBE) oder Ammoniakfluß (MOVPE/HVPE) ausgesetzt, was an der Substrat-Oberfläche einen partiellen Austausch der Sauerstoffatome durch Stickstoffatome bewirkt.

Während unter Verwendung von Ammoniak eine vollständige Nitridierung resultiert und sich eine geschlossene AlN-Übergangsschicht zwischen Saphir und der folgenden Epitaxieschicht ausbildet, entstehen durch die Plasmavorbehandlung innerhalb eines MBE-Prozesses infolge einer meist unvollkommenen Nitridierung nur einige Monolagen $\text{AlO}_x\text{N}_{1-y}$, welche als Ausgangspunkt weiterer Epitaxieschritte dienen. Dies ist von fundamentaler Bedeutung bei der Festlegung der Polarität der Nitridschicht. Denn bislang lassen sich nur mittels MBE-Verfahren und GaN-basierter Pufferschemata reproduzierbar N-polare Schichten erzeugen. Eine geschlossene AlN-Puffer- bzw. Übergangsschicht, welche beim MOVPE-Verfahren bereits nach der Nitridierung in einer Ammoniak-Atmosphäre (NH_3) vorhanden ist, bewirkt auch im MBE-Verfahren in hinreichender Weise Ga-Polarität [26].

Die häufigste für die Heteroepitaxie verwendete Orientierung des Saphirs ist die c-Richtung; dieser wird deswegen auch als c-Saphir bezeichnet. Aluminiumoxid (Al_2O_3) bildet aufgrund seiner Stöchiometrie keine Wurtzit-Struktur sondern die danach benannte Korund-Struktur aus. In dieser hexagonalen Kristallstruktur, wie sie in → Abb. 2.5 wiedergegeben ist, nehmen die Aluminiumionen (Al^{3+}) innerhalb des Sauerstoffuntergitters nur zwei Drittel der Oktaederlücken ein [27].

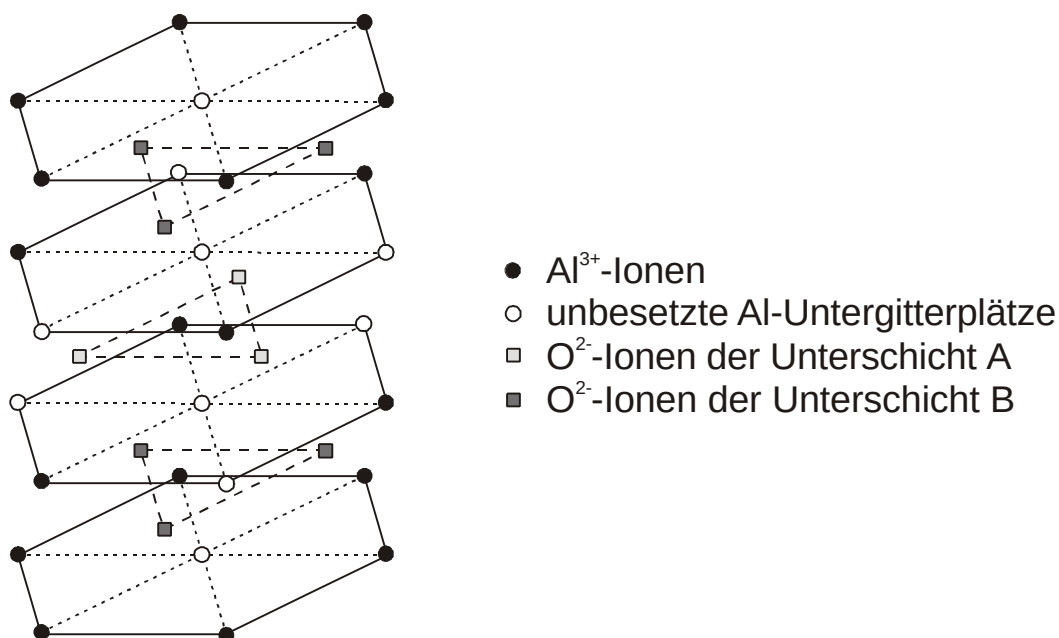


Abb. 2.5: Idealisierte Korund-Kristallstruktur des Saphirs.

Tabelle 2.3: Struktureller Vergleich von GaN mit möglichen Substratmaterialien aus Ref. [28].

Material (Kristallstruktur)	Gitterkonstante(n) (Å)	Thermischer Ausdehnungs- koeffizient $\alpha(10^{-6}/K)$	Thermische Leit- fähigkeit $\lambda(W/cmK)$
	Parallel zur Wachstumsebene (senkrecht zur c-Achse)		
	Senkrecht zur Wachstumsebene (parallel zur c-Achse)		
GaN (Wurtzit)	a=3,189	5,59	1,3
	c=5,185	3,17	
AlN (Wurtzit)	a=3,112	4,2	2,0
	c=4,982	5,3	
SiC-Siliziumkarbid (6H/4H)	a=3,073/3,076	4,2/4-5	4,9
	c=15,117/10,053	4,68/4-5	
Al ₂ O ₃ -Saphir (Korund)	a=4,7589	7,5	0,5
	c=12,991	8,5	
ZnO-Zinkoxid (Wurtzit)	a=3,252	2,9	2,0
	c=5,213	4,75	
Si (Diamant)	a=5,4301	3,59	1,5
GaAs (Zinkblende)	a=5,6533	6,0	0,5

Die Gitterfehlانpassung zum c-Saphir $\frac{a_{Saphir} - a_{GaN}}{a_{Saphir}}$ ist in der Wachstumsebene (c-Ebene)

zunächst rein rechnerisch gleich 33,0%. Substituiert der Stickstoff hingegen während der Nitridierung den Sauerstoff auf den energetisch günstigen Positionen seines Untergitters (→ Abb. 2.5), so reduziert sich die Gitterfehlانpassung weiter auf 16,1%. Dies geht mit einer Umorientierung der Kristallrichtungen einher. Die hexagonalen Kristallachsen von GaN sind dann in der Wachstumsebene in bezug auf die des Saphirs um 30° verdreht (→ Abb. 2.6):

$$[2\bar{1}10]_{GaN} \parallel [10\bar{1}0]_{Saphir} \text{ und } [10\bar{1}0]_{GaN} \parallel [2\bar{1}10]_{Saphir}, \quad (2.3)$$

während die c-Richtung beibehalten wird:

$$(0001)_{GaN} \parallel (0001)_{Saphir}. \quad (2.4)$$

Eine Vereinzelung der Epitaxieschichten durch Spaltung ist dadurch erheblich erschwert, weswegen hierzu am LfI typischerweise eine diamantverstärkte Blattsäge verwendet wurde.

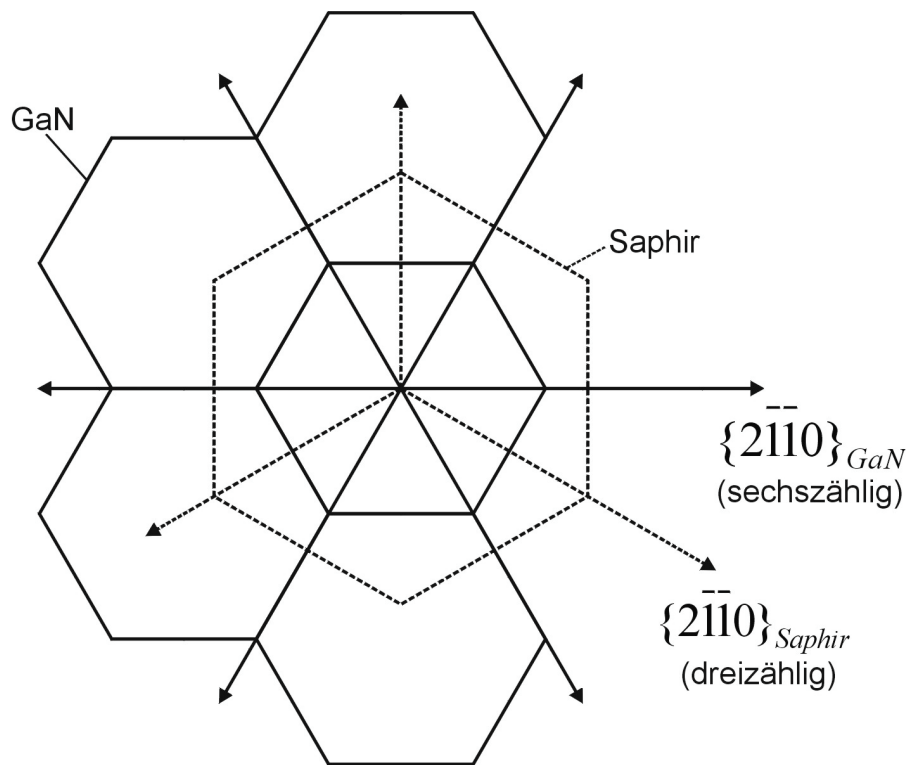


Abb. 2.6: Veranschaulichung zur Drehung der Kristallorientierungen bei der Heteroepitaxie von GaN auf c-Saphir: Gestrichelt ist in Aufsicht das hexagonale Gitter des Saphirs zusammen mit der ausgezeichneten, dreizähligen Kristallorientierung $\{2\bar{1}10\}$ dargestellt. Das Kristallgitter von GaN kommt in Relation dazu um den Winkel von 30° gedreht zu liegen.

Auch unterschiedliche Polytypen von Siliziumkarbid (SiC), meist die hexagonalen 4H- und 6H-Modifikationen, werden häufig als Substratmaterial für die Heteroepitaxie von Gruppe III-Nitriden verwendet. SiC besitzt eine der besten Gitterfehlanspassungen für die Epitaxie sowohl von AlN als auch von GaN und gleichzeitig eine exzellente Wärmeleitfähigkeit ($\rightarrow$ Tabelle 2.3), was es als erste Wahl für elektronische Leistungsbaulemente auszeichnet. Der Wärmeabfuhr von hohen Leistungsdichten über das Substrat fällt dabei eine entscheidende Rolle zu. Zudem bietet SiC als *n*- (bzw. *p*-) Halbleitermaterial – bei entsprechend leitfähiger Nukleationsschicht – die Möglichkeit zur Rückseitenkontaktierung, wie es bei großflächigen LEDs wünschenswert ist. Auch lassen sich epitaktisch auf SiC gewachsene Nitridschichten prinzipiell sehr leicht durch Spalten vereinzeln, da hier die Kristallachsen mit denen des Substrats zusammenfallen. Dies ist vorteilhaft – etwa bei der Herstellung von Laserfacetten (*cleaving*).

Trotz dieser Vorzüge von SiC wurden am Laboratorium für Informationstechnologie aus Kosten- und technologischen Gründen fast ausschließlich Saphirsubstrate (verschiedener Hersteller) eingesetzt. Bei Saphir erlaubt die hohe Fehlanpassung auch nach der Drehung der Kristallorientierung keine Epitaxie im herkömmlichen Sinne, sondern es kommt unmittelbar am Grenzübergang zur sofortigen Relaxation des Nitrid-Kristalls unter Ausbildung von Versetzungen, die sich dann meist entlang der c-Achse als Versetzungslinien im Kristall bis zur freien Oberfläche weiter fortsetzen. Um ihre Anzahl zu minimieren und damit die Kristallqualität zu verbessern, werden sehr unterschiedliche Techniken eingesetzt. Die gebräuchlichste ist die Verwendung eines geeigneten Puffersystems. Eine dünne GaN- bzw. AlN-Nukleationsschicht (ca. 50 bzw. 30 nm dick) wird bei meist nicht optimalen Wachstumsbedingungen abgeschieden und reduziert als quasi amorphe Zwischenschicht die Gitterfehlanpassung. Trotz ausgefeilter Pufferstrategien verbleibt auch nach diesem Zwischenschritt eine nicht zu vernachlässigende Gitterfehlanpassung (einige Prozent). Durch Einführung zusätzlicher Punktdefekte und neuer Versetzungen entsteht eine Ausgangsbasis (*template*) für das weitere epitaktische Wachstum. Die eigentliche Schicht wächst im weiteren nahezu spannungsfrei bzw. relaxiert auf.

2.2.2. Versetzungen

Die Defektstruktur von heteroepitaktischem Gruppe III-Nitridmaterial ist äußerst variantenreich und zunächst kaum überschaubar. Bei allen verwendeten Epitaxie-Verfahren, welche im → Anhang A genauer beschrieben werden, tritt eine Vielzahl von ausgedehnten Defekten innerhalb der Nitridschicht auf: Inversionsdomänen, Stapelfehler, teilweise ihre Durchmischung (d.h. kubisch ausgeprägte Raumgebiete) und Versetzungen. Bis auf die extrem hohe Anzahl von Versetzungen sind fast alle diese Defekte auch für die Epitaxie anderer Verbindungshalbleiter typisch. Sie sind räumlich vermehrt im unmittelbaren Übergangsgebiet (~200-500 nm) zum jeweiligen Substratmaterial anzutreffen. Damit sind Versetzungen diejenigen Defekte, welche nachhaltigen Einfluß auf die physikalischen Parameter im bauelementrelevanten Bereich auch noch in einiger Entfernung von der Substratgrenzfläche haben.

Versetzungen werden im allgemeinen gebildet, um während des Kristallwachstums die Oberflächenenergie zu minimieren. Ihre Orientierung ist meist entlang der c-Achse, also senkrecht zur Wachstumsfront. Obwohl aufgrund von verschiedenen Mechanismen (Auslöschung

oder Verkipfung der Versetzungslinienorientierung) nicht alle Versetzungslinien die freie Oberfläche durchstoßen, besitzen sie bei den Nitridhalbleitern dennoch eine beachtlich hohe Dichte von typischerweise 10^8 - 10^{10} cm^{-2} [29]. Diese Größenordnung ist grundsätzlich für sämtliche heteroepitaktisch aufgetragenen Nitridfilme anzutreffen, gleich mit welcher Wachstumstechnik sie hergestellt worden sind, selbst bei dickeren HVPE-Schichten oder Epitaxieschichten auf dem Substratmaterial SiC, welches eine der besten Gitterfehlpassungen besitzt. Zum Vergleich die Dichten von Versetzungslinien, welche bei der Homoepitaxie von Galliumarsenid bzw. Silizium entstehen: 10^2 - 10^4 cm^{-2} bzw. nahezu null.

Eine grundsätzliche Klassifizierung in Eck-, Schrauben- und Versetzungen mit gemischtem Charakter ist durchführbar. Reine Eck- oder Schraubenversetzungen besitzen einen Burgersvektor $\vec{b}$ aus der Familie von Kristallorientierungen $1/3\langle 2\bar{1}10 \rangle$ bzw. $\langle 0001 \rangle$ mit einer Linienorientierung entlang der hochsymmetrischen Kristallachse [0001]. Gemischte Versetzungen kennzeichnen sich durch eine dazu leicht ($\sim 10^\circ$) gekippte Linienorientierung in Richtung ihres Burgersvektors aus der Familie $1/3\langle 2\bar{1}13 \rangle$.

Es ist zunächst schwer verständlich, warum bei den Gruppe III-Nitriden trotz der enorm großen Dichte von Versetzungslinien – mindestens 4 Größenordnungen höher [29] als bei den traditionell in der Optoelektronik verwendeten III-V-Halbleitermaterialien – die Lichtausbeute in blauen und grünen LEDs mit InGaN als aktivem Medium ausreichend war für den kommerziellen Siegeszug, welchen diese Bauelemente in den späten 90er Jahren bis heute erfahren haben. Dieses Verhalten resultiert aus dem Zusammenspiel einer vergleichsweise geringen Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger ($\sim 50 \text{ nm}$), hohen Bindungsenergien für Exzitonen ($\sim 30 \text{ meV}$) und der präferentiell vertikalen Ausrichtung der Versetzungslinien [29,30].

Nichtsdestotrotz haben die vorhandenen Versetzungen – noch dazu in solch hoher Anzahl – schädlichen Einfluß etwa auf die Homogenität der Lumineszenz [29,30] bzw. eines photoelektrochemischen Ätzabtrags ($\rightarrow$ Kapitel 6.3 und $\rightarrow$ Kapitel 7.1; [31]), auf die Transporteigenschaften von Ladungsträgern [32,33,34] und auf die Sperrströme von in Rückwärtsrichtung betriebenen GaN-Schottky-Dioden [35,36], sowie die Lebensdauer von optoelektronischen Bauelementen [29]. Dazu stören sie während der Epitaxie das zweidimensionale Wachstum nachhaltig (*V-defects* beim MOVPE-Wachstum von InGaN; [37,38]), forcieren lokal den Einbau von Fremdatomen und können so tiefe Störstellen (*traps/deep levels*) innerhalb der Bandstruktur hervorrufen [39,40].

Auch erscheint eine homogene thermische Trocken- bzw. Naß-Oxidation technologisch bislang nicht möglich, da die Diffusion kleinerer Atome wie Sauerstoff an Versetzungen beschleunigt vor sich geht und dies zu einer rauen und uneinheitlichen Oxidationsfront führt [41].

Kapitel 3 Polarisation

Die hochsymmetrische Wurtzit-Kristallstruktur der Gruppe III-Nitride erlaubt die Existenz von spontaner Polarisation. Der Tensor, welcher die piezoelektrischen Eigenschaften beschreibt, besitzt drei nicht verschwindende Komponenten. Die Gesamtpolarisation der Gruppe III-Nitride setzt sich somit aus einer spontanen und einer piezoelektrischen Komponente zusammen. Dies hat – wie wir am Ende dieses Kapitels sehen werden – wesentlichen Einfluß auf die elektronischen Bandschemata von nitridischen Heterostrukturen und darauf basierenden Transistortypen.

3.1. Spontane Polarisation

Die spontane oder auch pyroelektrisch genannte Polarisation ist diejenige, welche selbst bei einem verspannungsfreien Kristall vorhanden ist, im Gegensatz zur piezoelektrischen Polarisation, welche erst durch mechanische Deformation von außen eingeprägt wird. Die starke spontane Polarisation bei den Nitriden ist eine Folge der fehlenden Inversionssymmetrie einer Wurtzit-Struktur *und* des ausgeprägt ionischen Charakters der Metall-Stickstoff-Bindung. Im idealen Wurtzit-Kristall ist jedes Atom von vier nächsten Nachbarn umgeben, die gemeinsam einen Tetraeder um das Zentralatom aufspannen. Die Bindungen von exakt gleicher Länge spannen dabei jeweils den typischen Tetraederwinkel (siehe z.B. CH₄-Molekül) von 109,47° auf. Das Verhältnis der beiden Kristallgittergrößen *a* und *c* ist dann genau $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1,633$. Die erhebliche Abweichung der realen Kristalle der binären Gruppe III-Nitride InN, AlN und GaN von diesem Wert ist ersichtlich aus → Tabelle 3.1. Wie bei allen stabilen Wurtzit-Kristallen ist das reale *c/a*-Verhältnis (für unverspannte Kristalle) auch bei den Nitriden kleiner als der Idealwert von 1,633 [42]. Die Länge der Metall-Nitrid-Bindung entlang der *c*-Richtung, bezogen auf die Gitterkonstante *c* selbst, wird durch den dimensionslosen internen Parameter *u* beschrieben. Er selbst ist abhängig von *a* und *c* und für die ideale Kristall-Struktur gerade gleich $3/8=0,375$.

Die Länge der drei verbleibenden Bindungen innerhalb des leicht deformierten Tetraeders ergibt sich nach [42] zu:

$$a \left[\frac{1}{3} + \left(\frac{1}{2} - u \right)^2 \left(\frac{c}{a} \right)^2 \right]. \quad (3.1)$$

Jede dieser Tetraederbindungen, jeweils eine Gruppe III-Metall-Stickstoff-Bindung, hat einen stark ionischen Charakter. Dies resultiert aus der großen Differenz der Elektronegativität zwischen Stickstoff (3,1 nach Pauling) und den Gruppe III-Metallen (Aluminium und Indium jeweils 1,5 und Gallium 1,8). Die Verlagerung der Bindungselektronen innerhalb einer Metall-Stickstoff-Bindung zum Stickstoff hin polarisiert diese und versieht sie mit einem entsprechenden Dipolmoment. In einem idealen Wurtzit-Kristall würden sich alle vier Dipolmomente gerade aufheben und die resultierende (spontane) Polarisation wäre exakt gleich null. Nun ist aber in den realen Kristallen der Nitride die Bindung entlang der c-Achse gegenüber den anderen Bindungen gestreckt ($\rightarrow$ Tabelle 3.1) und damit auch das dazugehörige Dipolmoment im Vergleich zu den anderen innerhalb des Tetraeders vergrößert. Während sich die Momente in der senkrecht zur c-Achse liegenden Basalebene gerade gegenseitig kompensieren, resultiert dann nur noch eine Komponente entlang der c-Achse. Die c-Achse, gleichzeitig die Wachstumsrichtung während der Epitaxie, wird somit zur polaren Achse. Die Orientierung der (spontanen) Polarisation der Gruppe III-Nitride deutet somit stets – unabhängig von der Orientierung des Kristalls (*Ga-face* oder *N-face*) – in $[000\bar{1}]$ -Richtung.

Die spontane Polarisation P_{sp} der Nitride ist damit negativ; sie wurde von Bernardini für GaN ($x = 0$) zu $-0,029 \text{ C/m}^2$ und für AlN ($x = 1$) zu $-0,081 \text{ C/m}^2$ berechnet ($\rightarrow$ Tabelle 3.2; [43]) und wird für ternäre $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Verbindungen entsprechend linear interpoliert zu:^a

$$P_{sp} = -(0,029 + 0,052 \times x) \text{ C / m}^2. \quad (3.2)$$

^a Die Polarisation ist ein Vektor. Seine Dimension rührt aus seiner Definition: die Summe aller Dipolmomente (Vektoren; $[\text{Cm}]$) pro umschlossenes Volumen (Skalar; $[\text{m}^3]$). Im folgenden wird aber nur seine Projektion auf die c-Achse berücksichtigt, sein Betrag. Ein negatives Vorzeichen kennzeichnet eine Orientierung antiparallel zur c-Achse.

Die Nitride verhalten sich in diesem Gesichtspunkt ähnlich den II-VI Verbindungshalbleitern mit Wurtzit-Kristallstruktur, speziell dem Zinkoxid (ZnO). Spontane Polarisation tritt bei den konventionellen III-V-Verbindungshalbleitern mit einem kubischen Zinkblende-Kristallgitter (GaAs, InP, u.a.) im allgemeinen nicht auf, da dieses Gitter inversionssymmetrisch ist und eine Ausbildung einer polaren Achse nicht zuläßt. Die spontane Polarisation von AlN (W) erreicht mit $P_{sp, AlN} = -0,081 \text{ C/m}^2$ den höchsten Wert, der bislang für eine binäre Verbindung bekannt ist (zum Vergleich ZnO bzw. BeO mit jeweils $P_{sp} = -0,05 \text{ C/m}^2$; → Tabelle 3.2) und ist damit nur um den Faktor 3 bis 4 kleiner als bei den ferroelektrischen Perowskiten (z.B. BaTiO₃).

Tabelle 3.1: Gitterkonstanten und Bindungslängen der Gruppe III-Nitride.

	AlN	InN	GaN	ideal
a (Å)	3,112	3,544	3,189	
c (Å)	4,982	5,718	5,185	
c/a	1,601	1,613	1,626	1,633
interner Parameter u	0,3819	0,3790	0,3768	0,375
Bindungslänge entlang der c-Achse (Å)	1,903	2,167	1,954	0,375×c
restliche Bindungslängen (Å)	1,891	2,160	1,949	0,375×c

Tabelle 3.2: Zahlenwerte der spontanen Polarisation und piezoelektrischen Konstanten für Gruppe III-Nitride und Gruppe II-Oxide im Vergleich zu konventionellen III-V-Halbleitern [43] und elastischen Konstanten, welche nach dem sog. PWPP (plane wave pseudopotential)-Ansatz berechnet wurden [44].

	P_{sp} (C/m ²)	e_{33} (C/m ²)	e_{31} (C/m ²)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	$e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}}$ (C/m ²)
AlN (W)	-0,081	1,46	-0,60	108	373	-1,02
InN (W)	-0,032	0,97	-0,57	92	224	-0,97
GaN (W)	0,029	0,73	-0,49	103	405	-0,68
ZnO (W)	-0,057	0,89	-0,51			
BeO (W)	-0,045	0,02	-0,02			
AlAs (ZB)	0	-0,01	0,01			
GaAs(ZB)	0	-0,12	0,06			
InAs(ZB)	0	-0,03	0,01			
GaP(ZB)	0	-0,07	0,03			

3.2. Piezoelektrische Polarisation

Die spontane Polarisation der Nitride ist stets vorhanden und resultiert aus der Abweichung des realen Kristalls von der idealen Wurtzit-Kristallstruktur. Durch Ausübung eines äußeren Drucks und einer daraus hervorgehenden Verspannung $\bar{\epsilon}$ (Hooke'sches Gesetz) kann diese Abweichung und die damit verbundene Gesamtpolarisation verstärkt bzw. abgeschwächt werden. Die Gesamtpolarisation ($\vec{P}$) setzt sich also aus einer spontanen ($\vec{P}_{sp}$) und einer piezoelektrischen ($\vec{P}_{piezo}$) Komponente zusammen:

$$\vec{P} = \vec{P}_{sp} + \vec{P}_{piezo}. \quad (3.3)$$

Der piezoelektrische Anteil der Polarisation ist mit den auftretenden Verspannungen entlang der c-Achse und entlang der beiden gleichwertigen a-Achsen innerhalb der hexagonalen Einheitszelle durch die piezoelektrischen Koeffizienten e_{ij} verknüpft. Da durch die Epitaxie innerhalb von Heterostrukturen nur Verspannungen in der Basal- bzw. Wachstumsebene vermittelt werden, orientiert sich auch die piezoelektrische Komponente der Polarisation entlang der hochsymmetrischen c-Achse ($\vec{P}_{piezo} = P_{piezo} \vec{e}_3$) mit:

$$P_{piezo} = \sum_i e_{3i} \epsilon_i = e_{31} (\epsilon_1 + \epsilon_2) + e_{33} \epsilon_3 \quad (3.4)$$

Dabei ist $\epsilon_3 = (c - c_0)/c_0$ die Verspannung entlang der c-Achse und $\epsilon_1 = \epsilon_2 = (a - a_0)/a_0$ die als isotrop angenommene Verspannung in der Basalebene mit den Kristallgitterparametern c_0 und a_0 im unverspannten Zustand ($\rightarrow$ Tabelle 2.1). Eine weitere nicht verschwindende Komponente des piezoelektrischen Tensors e_{15} ist verknüpft mit Scherkräften, die aber im allgemeinen (speziell während der Epitaxie) nicht auftreten.

Die beiden Verspannungen (ϵ_1 bzw. ϵ_2 und ϵ_3) sind voneinander nicht unabhängig, sondern sind gemäß der Festkörper-Physik über die elastischen Moduli C_{ij} (Druckkonstanten) miteinander verknüpft über die Relation:

$$\epsilon_3 = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \epsilon_1. \quad (3.5)$$

Somit ergibt sich die piezoelektrische Komponente der Polarisation (entlang der c -Achse) zusammen mit der $\rightarrow$ Gleichung (3.4) als:

$$P_{\text{piezo}} = 2 \frac{a - a_0}{a_0} \left(e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}} \right) \quad (3.6)$$

Obwohl bei den Werten für die elastischen Konstanten eine erhebliche Streuung der Literaturwerte existiert [13,44], bleibt auf der rechten Seite von $\rightarrow$ Gleichung (3.6) der Klammerausdruck für das gesamte AlGaIn-System stets kleiner als Null. Damit ist die piezoelektrische Komponente der Polarisation für biaxial tensile Verspannung ($a - a_0 > 0$) ebenso wie die spontane Polarisation negativ. Bei biaxial kompressiver Verspannung ($a - a_0 < 0$) ist sie positiv und damit entgegen der spontanen Polarisation gerichtet (antiparallel).

In $\rightarrow$ Tabelle 3.2 sind die Werte für die elastischen und piezoelektrischen Konstanten für diverse binäre Verbindungshalbleiter aufgeführt. Die Werte für ternäre Verbindungen werden in erster Näherung durch lineare Interpolation gewonnen. Erneut erkennt man, daß sich die Gruppe III-Nitride ähnlich ZnO verhalten und sich deutlich von den anderen kubischen III-V-Halbleitern unterscheiden. Die absoluten Werte der piezoelektrischen Konstanten für das Materialsystem der Gruppe III-Nitride sind sehr groß, zum Teil mehr als 10mal so groß im Vergleich zu GaAs, InAs oder GaP.

3.3. AlGa_xN/GaN-Heterostrukturen

An einem abrupten Grenzübergang Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N (mit $x \neq y$) ändert sich die Polarisation $\vec{P}$ innerhalb einer diatomaren Monolage (*bilayer*). Daraus resultiert gemäß der Maxwell'schen Gleichung $\text{div } \vec{D} = \rho$ mit der Materialgleichung $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ eine Grenzflächenladungsdichte σ als Differenz der Polarisationswerte P entlang der c-Achse mit:

$$\begin{aligned} \sigma &= P(\text{unten}) - P(\text{oben}) \\ &= \{P_{\text{sp}}(\text{unten}) - P_{\text{sp}}(\text{oben})\} + \{P_{\text{piezo}}(\text{unten}) - P_{\text{piezo}}(\text{oben})\}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Diese lässt sich nach $\rightarrow$ Gleichung (3.3) auch als Summe der Teildifferenzen in der spontanen wie der piezoelektrischen Polarisation darstellen. Ist eine von beiden Schichten (oben oder unten) unverspannt, vereinfacht sich obiger Ausdruck. Dies ist z.B. der Fall bei einer typischen Ga-polaren Al_xGa_{1-x}N/GaN-Heterostruktur, welche schematisch in $\rightarrow$ Abb. 3.1 wiedergegeben ist. Dabei wird zunächst GaN mit einer Schichtdicke $d \geq 1 \mu\text{m}$ epitaktisch abgeschieden, es kann deswegen als relaxiert angenommen werden. Das ternäre Al_xGa_{1-x}N wächst darüber bis zur kritischen Schichtdicke^b pseudomorph auf. Es ist somit tensil verspannt (zugverspannt), da das darunterliegende GaN in der Wachstumsebene stets eine größere Gitterkonstante $a_0(x=0)$ besitzt als das ternäre Al_xGa_{1-x}N $a_0(x \neq 0)$ ($\rightarrow$ Tabelle 2.1).

^b Die kritische Schichtdicke beschreibt diejenige Schichtdicke, die ein Material bei vollständiger Bedeckung (2-dimensionales Wachstum) ohne Relaxation auf einer bereitgestellten Gittermatrix aufwachsen kann. Sie ist generell größer für eine kleinere Gitterfehlانpassung und umgekehrt. Unterschiedliche Modelle, welche zu ihrer Abschätzung benutzt werden, geben als typische Größenordnung für einen Al_xGa_{1-x}N/GaN Übergang einige 10 Nanometer an.

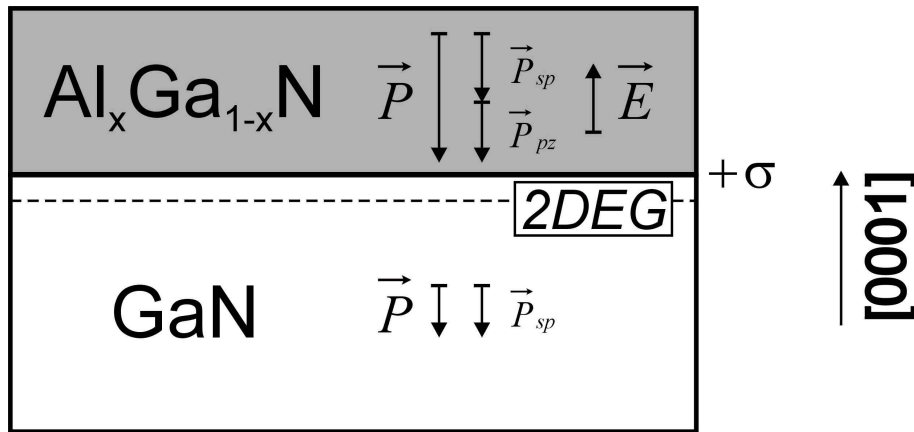


Abb. 3.1: Schematische GaN/AlGa_{1-x}N-Heterostruktur: Auf dem unverspannten Ga-polarem GaN wächst Al_xGa_{1-x}N unter tensiler Verspannung auf. Zusätzlich zu der spontanen Komponente der Polarisation P_{sp} ist somit im ternären Material eine piezoelektrische Komponente P_{pz} vorhanden. Der Unterschied der normalen Komponente an der Grenzfläche der Gesamt-Polarisation P bewirkt eine positive Grenzflächenladung s , welche durch die Bildung eines 2DEGs im GaN kompensiert wird.

Die Grenzflächenladungsdichte σ ergibt sich nach $\rightarrow$ Gleichung (3.7) zusammen mit der $\rightarrow$ Gleichung (3.6) und den Zahlenwerten aus der $\rightarrow$ Tabelle 3.1 und $\rightarrow$ Tabelle 3.2 durch die folgende Arbeitsgleichung:

$$\begin{aligned}
 s(x) &= s_{sp} + s_{piezo} \\
 &= \{P_{sp}(0) - P_{sp}(x)\} + \{0 - P_{piezo}(x)\} \\
 &= \{-0,029 \text{ C/m}^2 - P_{sp}(x)\} - \left\{ 2 \frac{a_0(0) - a_0(x)}{a_0(x)} \left[e_{31}(x) - e_{33}(x) \frac{C_{13}(x)}{C_{33}(x)} \right] \right\} \\
 &= \{+0,052 \times x \text{ C/m}^2\} - \left\{ 2 \frac{0,077 \times x}{3,189 - 0,077 \times x} \left[\begin{array}{l} (-0,49 - 0,11 \times x) - \\ -(0,73 + 0,73 \times x) \times \\ \times \frac{(103 + 5 \times x)}{(405 - 32 \times x)} \end{array} \right] \text{ C/m}^2 \right\}. \quad (3.8)
 \end{aligned}$$

Die Abhängigkeit der Grenzflächenladungsdichte $\sigma(x)$ vom Aluminiumanteil x ist wiedergegeben in → Abb. 3.2 und läßt sich wie die Polarisation selbst in zwei Anteile untergliedern: einen linearen Anteil σ_{sp} und einen leicht nichtlinearen Anteil σ_{piezo} , welcher der Differenz in der spontanen (erster Klammerausdruck in → Gleichung (3.8)) bzw. der piezoelektrischen Polarisation (zweiter Klammerausdruck) zuzuordnen ist. In der → Abb. 3.2 erkennt man deutlich den Einfluß der spontanen Polarisation, welcher sogar gegenüber dem der piezoelektrischen Polarisation – mit den verwendeten Literaturwerten – leicht dominiert. Es gilt: Die Grenzflächenladungsdichte σ nimmt streng monoton mit dem Aluminiumanteil x ansteigend stets positive und sehr hohe Werte bis maximal $0,101 \text{ C/m}^2$ bzw. $6,33 \times 10^{13} \text{ e/cm}^2$ bei $x = 1$ an.

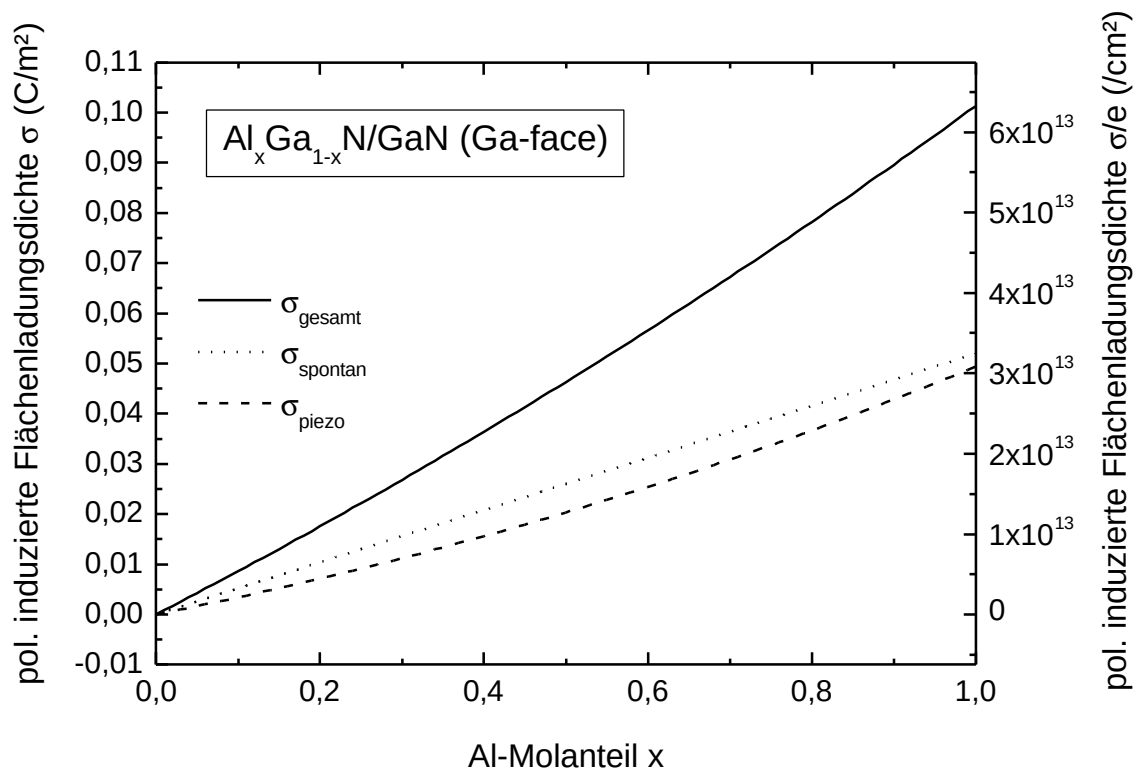


Abb. 3.2: Grenzflächenladung s an einer pseudomorph gespannten $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N/GaN}$ -Heterostruktur in Abhängigkeit des Aluminium-Molanteils x . Die gesamte polarisationsinduzierte Flächenladung s_{gesamt} (obere Kurve) setzt sich als Summe aus einer linear ansteigenden Komponente $s_{spontan}$ (mittlere Kurve) und der leicht parabolischen Komponente s_{piezo} (untere Kurve) zusammen.

3.4. Elektronendichte und Beweglichkeit

Die oben theoretisch hergeleiteten Polarisierungseffekte werden in AlGaN/GaN-Heterostrukturen als Basis für eine Ausbildung von 2DEGs benutzt. Im folgenden werden die Auswirkungen auf die Größe der Elektronendichte und die Lokalisierung der Elektronen in Bezug auf den Grenzübergang diskutiert und Schlussfolgerungen im Hinblick auf die Elektronenbeweglichkeit gezogen.

Bis zu den theoretischen Arbeiten von Bernardini et al. [43], welche erstmals die Polarisation der Gruppe III-Nitride genauer beschreiben, waren die in AlGaN/GaN-Heterostrukturen auftretenden sehr hohen Ladungsdichten freier Elektronen größtenteils unverstanden.

Bei ausreichender Banddiskontinuität (*offset*) zwischen GaN und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ und hinreichender Schärfe des Grenzübergangs in einer realen Heterostruktur (geringe Grenzflächen-Rauhigkeit) wird sich an einem AlGaN/GaN-Grenzübergang ein 2-dimensionales Elektronengas (2DEG) ausbilden, um die dort lokalisierte Grenzflächenladung σ elektrisch zu kompensieren. Zur Lösung der Poisson-Gleichung wird dazu in 1D-Simulationen ($\rightarrow$ Abb. 3.3 und Abb. 3.5) die Grenzflächenladung σ durch virtuelle, vollständig ionisierte und singulär an der Grenzfläche auftretende Donatoren nachgebildet. Die Fermi-Energie E_F dient dabei als Energie-Nullpunkt. Für die durchwegs undotierte $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ (30 nm)/GaN-(1 μm) Heterostruktur sinkt bei vorgegebenen Randbedingungen die Leitungsbandkante unter die Fermi-Energie E_F . Das ist gleichbedeutend mit der Etablierung einer beachtlichen Elektronenanzahldichte am Grenzübergang ($n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Durch den Verlauf der selbstkonsistent berechneten Bandstruktur wird ein Großteil der Elektronen in einem sehr lokalisierten Gebiet „eingekeilt“ (*electron confinement*). Die Breite des nahezu dreieckförmigen Potentialtopfes unterhalb der Fermi-Energie ist äußerst gering, einige Nanometer, und damit im Bereich der Compton-Wellenlänge eines Elektrons $\lambda_e [=h/(m_e c) \approx 2 \text{ nm}]$. Daher ist in diesem Ortsintervall und seiner Umgebung die Schrödinger-Gleichung zu lösen. Die Energie-Eigenwerte der Einzelelektronlösungen sind quantisiert. In $\rightarrow$ Abb. 3.3 sind deswegen auch die ersten beiden erlaubten Energieniveaus (der Grundzustand und der erste angeregte Zustand) und ihre zugehörigen Wellenfunktionen schematisch eingezeichnet.

Durch die quantenmechanisch bedingte Einschränkung von Streumechanismen lassen sich diese Elektronen entlang der Heterobarriere quasi frei verschieben, und ihre Beweglichkeit in diesem 2-dimensionalen Kanal ist deutlich erhöht gegenüber *bulk* Elektronen, die sich zwar in allen drei Dimensionen fortbewegen können, aber damit auch verstärkt Streumechanismen unterworfen sind. Deshalb wird dieses Ensemble von Ladungsträgern auch als 2-dimensionales Elektronengas (2DEG) bezeichnet.

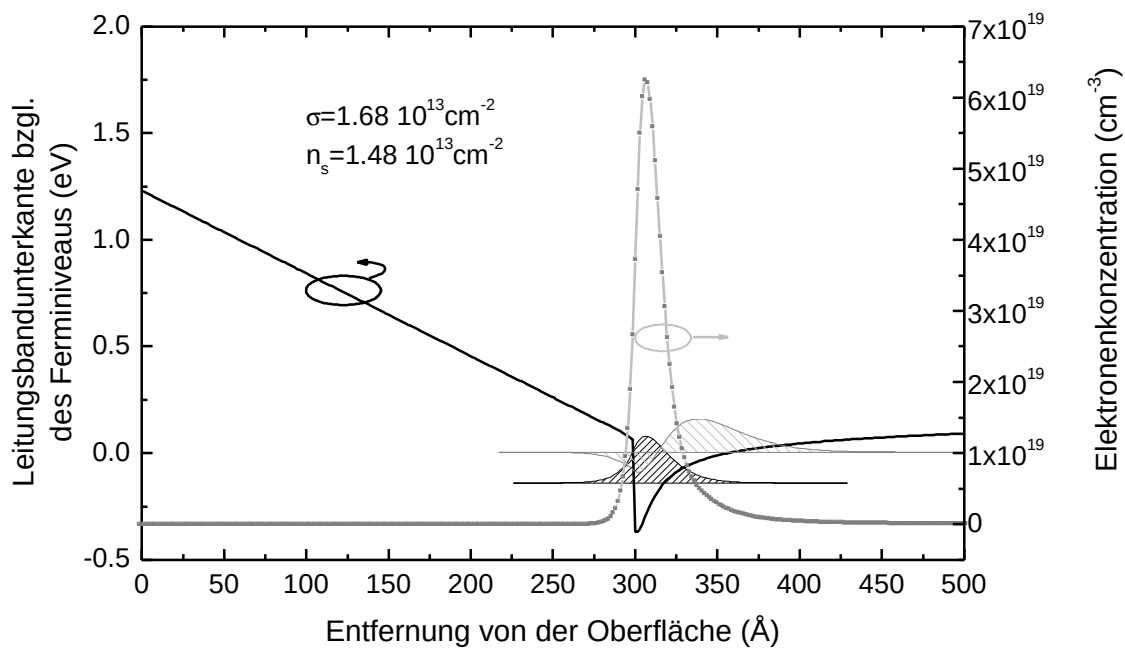


Abb. 3.3: Simulationsergebnis zum örtlichen Verlauf der Leitungsbandkante und Elektronendichte innerhalb einer GaN/Al_{0,3}Ga_{0,7}N-Heterostruktur bei Raumtemperatur. Am Grenzübergang zur pseudomorph aufgewachsenen AlGaN-Schicht befindet sich eine Flächenladungsdichte s von $1,68 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Die Elektronendichte n ist lokalisiert am Grenzübergang (2DEG) und nimmt dort sehr hohe Werte ($> 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) an. Die integrierte Größe der Flächenladungsdichte n_s bestimmt sich zu $1,48 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Schraffiert sind die Umrisse der beiden quantisierten Wellenfunktionen der lokalisierten Elektronen-Energiezustände wiedergegeben.

Die ermittelte Elektronenanzahldichte und die elektrische Feldstärke E erreichen ihren Maximalwert von ca. $6,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bzw. 2 MV/cm am Grenzübergang. Die integrale Größe der Flächenladungsdichte n_s (*sheet carrier density*) des 2DEGs ($= \int n dx$) ist in dieser undotierten Schichtstruktur nach oben durch die polarisationsbedingte Quasidotierung, die Grenzflächen-

ladungsdichte σ , beschränkt, was dem Fall einer unendlich dick aufgewachsenen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Deckschicht entsprechen würde. Dies ist aber zum einen vom technologischen Standpunkt nicht realisierbar ($\rightarrow$ kritische Schichtdicke), zum anderen ist dies nicht wünschenswert im Hinblick auf das Schaltverhalten eines darauf basierenden Transistors ($\rightarrow$ Transistor-Steilheit und Serienwiderstand der AlGaN-Deckschicht). Zusammen mit der Randbedingung, daß die Schottky-Barrierenhöhe Φ_b in diesem Fall gerade einem typischen Wert von 1,23 eV [10,45] entsprechen soll, resultiert für die Daten $x=0,3$ und $d(\text{AlGaN})=30$ nm aus der 1D-Simulation eine Flächenladungsdichte n_s in Höhe von $1,48 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

Für variablen Aluminiumgehalt x ist die Elektronen-Flächenladungsdichte n_s in Abhängigkeit der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Deckschichtdicke d durch eine transzendente Gleichung gegeben. Eine ganzheitliche Lösung dieser nach Ambacher [10] findet sich in $\rightarrow$ Abb. 3.4. In dieser Darstellung ist deutlich das streng monotone Anwachsen der Flächenladungsdichte n_s von frei beweglichen Ladungsträgern mit steigendem Al-Gehalt zu sehen. Auch der Parameter der Deckschichtdicke d hat keinen wesentlichen, aber doch meßbaren Einfluß darauf, speziell bei niedrigem Al-Gehalt. Die so analytisch gewonnenen Kurven stimmen trotz der zum Teil erheblichen Unsicherheiten in den physikalischen Konstanten und der bei weitem noch nicht als ideal anzusehenden Heteroepitaxie solcher Strukturen sehr gut mit einer Vielzahl von veröffentlichten Daten überein [10].

Das Modell erklärt die hohe Flächenladungsdichte n_s in AlGaN/GaN-Heterostrukturen, wobei der ebenso charakteristische Parameter der Beweglichkeit $\mu_{2\text{DEG}}$ zwar mittelbar, aber doch nicht in direkt einsichtiger Weise damit zusammenhängt. Der Rauigkeit des Grenzübergang ist dabei im folgenden besonderes Augenmerk zu schenken. Es tritt durch die überaus starke Lokalisierung des 2DEGs in unmittelbarer Nähe des Grenzübergangs verstärkt die sog. Grenzflächen-Rauigkeits-Streuung (*interface roughness scattering*) in Erscheinung. Sie ist dominant im Vergleich zu anderen typischen Streumechanismen, wie etwa die Streuung an Defekten und Störstellen (hohe Anzahl an Versetzungslinien) und die piezoakustische Streuung. Diese werden von den hohen Elektronendichten z.T. effektiv abgeschirmt [34,46,47].

Eine Verschmierung der Grenzflächenladung σ über einen größeren örtlichen Bereich würde die Flächenladungsträgerdichte n_s nicht merklich reduzieren. Gemäß eigenen Simulationen bedingt z.B. eine Verschmierung der polarisationsbedingten Grenzflächenladung σ über 6 nm gerade eine Reduktion der Flächenladungsträgerdichte n_s von nur 2%.

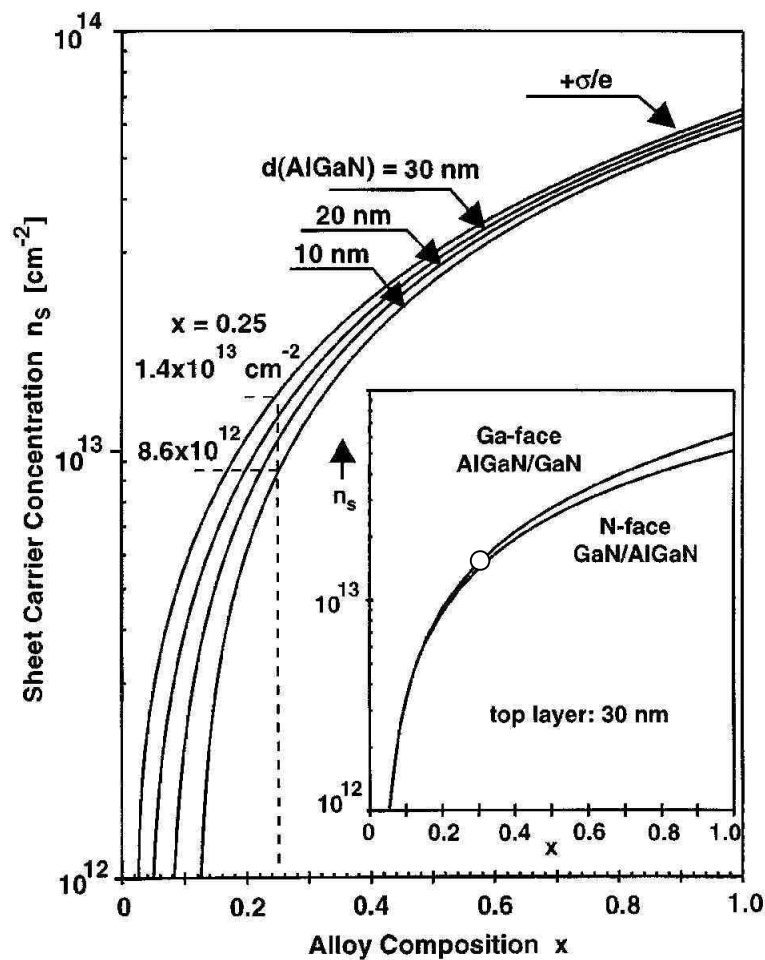


Abb. 3.4: Die 2DEG-Flächenladungsdichte n_s an der Grenzfläche eines pseudomorphen, Ga-polaren GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Heteroübergangs in Abhängigkeit des Al-Gehalts x für verschiedene Dicken der AlGaIn-Barriere $d(\text{AlGaIn})$. Mit zunehmender Dicke nähern sich die analytisch ermittelten Ladungsträgerflächendichten n_s immer mehr dem theoretisch erreichbaren Grenzwert s/e für eine unendlich dicke Barriere. Die hervorgehobene Punktlösung im kleineren Diagramm für eine Barrierendicke $d(\text{AlGaIn})=30 \text{ nm}$ und einem Al-Gehalt $x=0,3$ entspricht dabei dem Simulationsergebnis von ® Abb. 3.3 ($n_s=1,48 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$). Die Abbildung ist der Ref. [10] entnommen.

Die überaus starke Lokalisierung des 2DEGs wird durch den Vergleich zwischen zwei modulationsdotierten, in ihrem Aufbau identischen AlGaIn/GaN-MODFETs (*modulation doped* FETs) deutlich. Die 30 nm dicke AlGaIn-Deckschicht auf undotiertem GaN-Material ist dabei jeweils mit $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ homogen dotiert. In einer Tiefe von 25 nm, d.h. 5 nm entfernt vom eigentlichen Kanal, ist zusätzlich eine extrem hohe und lokalisierte, eine sog. δ -Dotierung von $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ eingefügt. Für eine der beiden Strukturen werden die Polarisierungseffekte virtuell

ausgeschaltet. In der entsprechenden 1D-Simulation fehlt nun für diese MODFET-Struktur die polarisationsinduzierte Grenzflächenladung σ , welche bei der anderen Struktur weiterhin implementiert bleibt. Dadurch ist die erste in Analogie zu einer typischen, „klassischen“ AlGaAs/GaAs-MODFET-Struktur zu sehen. Ohne die hier bewußt eingeführte Modulations-Dotierung bildet sich am Grenzübergang einer solchen Struktur kein 2DEG aus. Dies ist dort erst bei ausreichender Dotiermenge und genügend großem Leitungsbandoffset gewährleistet. Der enorme Unterschied in der sich ausbildenden 2DEG-Flächenladungsdichte n_s mit bzw. ohne Grenzflächenladung σ ($2,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $1,8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$; → Abb. 3.5) verdeutlicht auf eindrucksvolle Weise den überaus positiven Effekt der Polarisation in nitridischen Heterostrukturen. Gleichzeitig gilt: für die fiktiv klassische AlGaN/GaN-Struktur besitzt das 2DEG eine mit der Elektronenanzahl gewichtete mittlere Distanz von 4,0 nm und ein Maximum in der Elektronenkonzentration bei 1,8 nm ($3,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) von der Heterogrenzfläche entfernt.

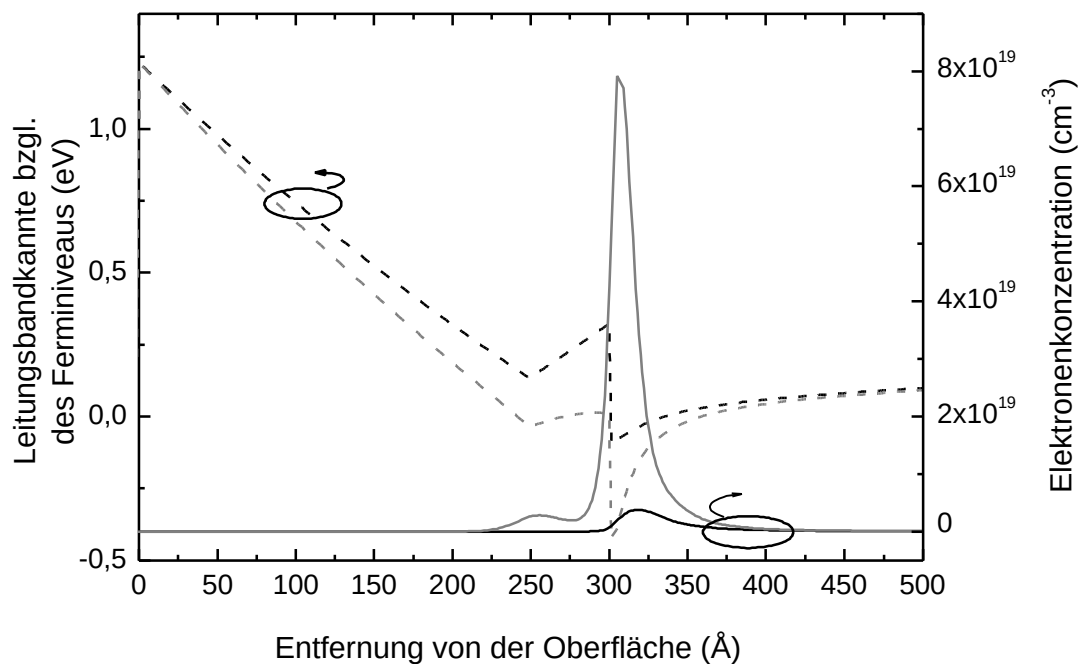


Abb. 3.5: Simulationsergebnisse zum örtlichen Verlauf der Leitungsbandkante und Elektronendichte innerhalb von zwei d -dotierten GaN/Al_{0,3}Ga_{0,7}N-Heterostrukturen bei Raumtemperatur. Während bei einer Struktur (hier sind die Simulationsergebnisse durch hellere Linien wiedergegeben) am Grenzübergang eine polarisationsbedingte Flächenladungsdichte s implementiert bleibt, ist sie bei der anderen Simulation (dunklere Linien) nicht berücksichtigt. Die Flächenladungsdichte n_s ist damit $1,97 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $1,79 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ unter Berücksichtigung bzw. Vernachlässigung von Polarisations-effekten.

Bei der realen AlGa_N/Ga_N-Struktur („eingeschaltete“ Polarisationseffekte) mit ihrer mehr als 10fachen Flächenladungsdichte n_s sind diese Werte mit 1,2 nm ($7,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) bzw. 0,5 nm deutlich zum Grenzübergang (bei jeweils exakt 30 nm AlGa_N-Deckschichtdicke) hin versetzt. Die Lokalisierung hängt somit in starker Weise von der Gesamtanzahl der Kanalelektronen ab. Ergänzend die Zahlenwerte für die obige, undotierte Al_{0,3}Ga_{0,7}N (30 nm)/Ga_N-Struktur ($n_s = 1,47 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$): Dort ist der Ladungsschwerpunkt 1,6 nm und das Maximum der Elektronenkonzentration 0,7 nm von der Grenzfläche entfernt.

In einer Gegenüberstellung mit einer in identischer Weise dotierten typischen Al_{0,3}Ga_{0,7}As/GaAs-MODFET-Struktur besitzt diese eine mit der „klassischen“ Al_{0,3}Ga_{0,7}N/Ga_N-Struktur ohne Grenzflächenladung σ vergleichbare Flächenladungsdichte n_s von $1,9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Damit wird klar, daß die stark erhöhte Anzahl der Kanalelektronen in realen AlGa_N/Ga_N-Heterostrukturen nicht etwa durch den ungefähr doppelt so großen Leitungsbandoffset des AlGa_N-Systems ($\Delta E_c = 0,422 \text{ eV}$) gegenüber dem des AlGaAs-Systems ($\Delta E_c = 0,232 \text{ eV}$) herbeigeführt ist, sondern die Höhe der Flächenladungsdichte n_s in nitridischen Heterostrukturen im wesentlichen auf die positiven Effekte der Polarisation zurückzuführen ist.

Aus der Abschätzung der Compton-Wellenlänge λ_e geht aus obigen Simulationsergebnissen hervor, daß in einer nitridischen Heterostruktur praktisch jedes Elektron innerhalb des 2DEG-Kanals den Einfluß der (bislang epitaktisch nicht perfekt aufgewachsenen) Grenzfläche spürt. Unter Einbeziehung der Grenzflächen-Rauhigkeit, charakterisiert als Produkt der Stufenhöhe und einer Korrelationslänge, läßt sich in einem Modell von Oberhuber [48,49] die zum Teil erhebliche Streuung in den experimentellen Daten der Beweglichkeit bei nominell vergleichbaren Schichtstrukturen und Flächenladungsdichten erklären.

Bislang konnten Rekordwerte in der 2DEG-Beweglichkeit $\mu_{2\text{DEG}}$ von bis zu 2019 cm²/Vs bei Raumtemperatur realisiert werden [50]. Oberhalb von ca. $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ für die Flächenladungsdichte n_s ist die Beweglichkeit im wesentlichen durch die Grenzflächenstreuung begrenzt und geht üblicherweise für höhere Elektronenanzahldichten signifikant zurück, da der Ladungsschwerpunkt des 2DEGs sich immer mehr zur nicht-idealen Grenzfläche verlagert, wie aus den 1D-Simulationen deutlich hervorgeht.

Kapitel 4 Photoelektrochemie von AlGaN

Nachfolgend soll dem Leser dieser Arbeit ein kleiner Almanach zum Verständnis (photo-) elektrochemischer Prozesse an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche zur Hand gegeben werden. Im ersten Abschnitt wird zunächst die Ladungs- und Potentialverteilung an der Grenzfläche beschrieben. Im weiteren wird dann der Ladungstransfer über die Grenzfläche und schließlich der Einfluß einer Bestrahlung mit geeigneter Wellenlänge diskutiert. Wir beschränken uns im folgenden auf *n*-Halbleiter, da bei den Nitriden ohne bewußte Dotierung mit Akzeptoren (Magnesium) stets *n*-Typ Verhalten vorzufinden ist. Prinzipiell können die Überlegungen entsprechend abgeändert auch auf *p*-Material übertragen werden.

4.1. Ladungs- und Potentialverteilung am Halbleiter/Elektrolyt-Grenzübergang

Wird ein Halbleiter in einen Elektrolyten eingetaucht, so stimmt zunächst sein (elektro-) chemisches Potential, gleichwertig mit dem Fermi-niveau E_F , im allgemeinen nicht mit dem des Elektrolyten überein. Deswegen ist an der Grenzfläche beider eine Ladungs- und Potentialneuordnung erforderlich. Es findet ein Elektronenaustausch über die Grenzfläche statt, bis sich im Gleichgewichtszustand die Fermi-niveaus E_F beider Phasen nivelliert haben:

$$E_{F,\text{Halbleiter}} = E_{F,\text{Elektrolyt}} \quad (4.1)$$

Das Fermi-niveau der flüssigen Phase $E_{F,\text{Elektrolyt}}$ entspricht dabei der Redox-Energie E_{Redox} , welches vom jeweiligen Redox-System innerhalb des Elektrolyten bestimmt ist. Im nachfolgenden wird zunächst die Ladungs- und Potentialverteilung eines Systems mit einem *n*-Halbleiter im Gleichgewicht und anschließend bei Anlegung einer äußeren Spannung entsprechend der Theorie eines Halbleiter/Metall-Kontakts genauer untersucht.

4.1.1. Im Gleichgewicht

Oben genannter Elektronenaustausch generiert in beiden Phasen elektrische Doppelschichten. Wie in → Abb. 4.1 veranschaulicht wird, ist dies im Halbraum des Halbleitermaterials eine Verarmungszone (*depletion layer*) von Majoritätsladungsträgern (hier: Elektronen) und im Halbraum des Elektrolyten die sog. Helmholtz- und Gouy-Chapman-Zone. Die Verarmungszone innerhalb des Halbleiters ist ein Gebiet, in welchem die Konzentration der Elektronen n durch eine entsprechende Potentialdifferenz gegenüber dem Volumen- (*bulk*) Wert n_{bulk} gemäß der Boltzmann-Statistik reduziert ist. An der Oberfläche (*surface*) ist diese gerade bestimmt durch die Potentialdifferenz V_{sc} :

$$n_{\text{surface}} = n_{\text{bulk}} \exp \left\{ -\frac{eV_{\text{sc}}}{kT} \right\}, \quad (4.2)$$

welche sich innerhalb des Halbleiters ausbildet.

Aufgrund der Immobilität der verbleibenden ionisierten Donatorenrümpfe wird ihre lokalisierte Ladung Raumladung (*space charge*) genannt. Die resultierende Kapazität C_{sc} ist definiert durch:

$$C_{\text{sc}} = \frac{dQ_{\text{sc}}}{dV_{\text{sc}}}, \quad (4.3)$$

mit der Ladung Q_{sc} innerhalb und dem Spannungsabfall V_{sc} über der Raumladungs-Zone. Die Ausdehnung dieser Zone im Halbraum des Halbleiters wird mit W_{depl} (*width of depletion*) gekennzeichnet. Sie liegt bei AlGaIn geringer Dotierung ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) in der Größenordnung von 100 nm.

Die zwei Doppelschichten innerhalb des Elektrolyten, die Helmholtz- und die Gouy-Chapman-Schicht, etablieren sich für typische Ionenkonzentrationen ($\sim 0,1$ molare Lösungen) unmittelbar an der Grenzfläche. In wässrigen Lösungen sind es Hydroxyl-Ionen (OH^-), die sich aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung an der Grenzfläche sammeln. Dabei ist die

Helmholtz-Schicht eine nur wenige Angström (Å) breite Zone, welche die bestmögliche Annäherung von Ionen aus der flüssigen Phase an die Halbleiteroberfläche beschreibt (Adsorption bzw. Chemosorption).

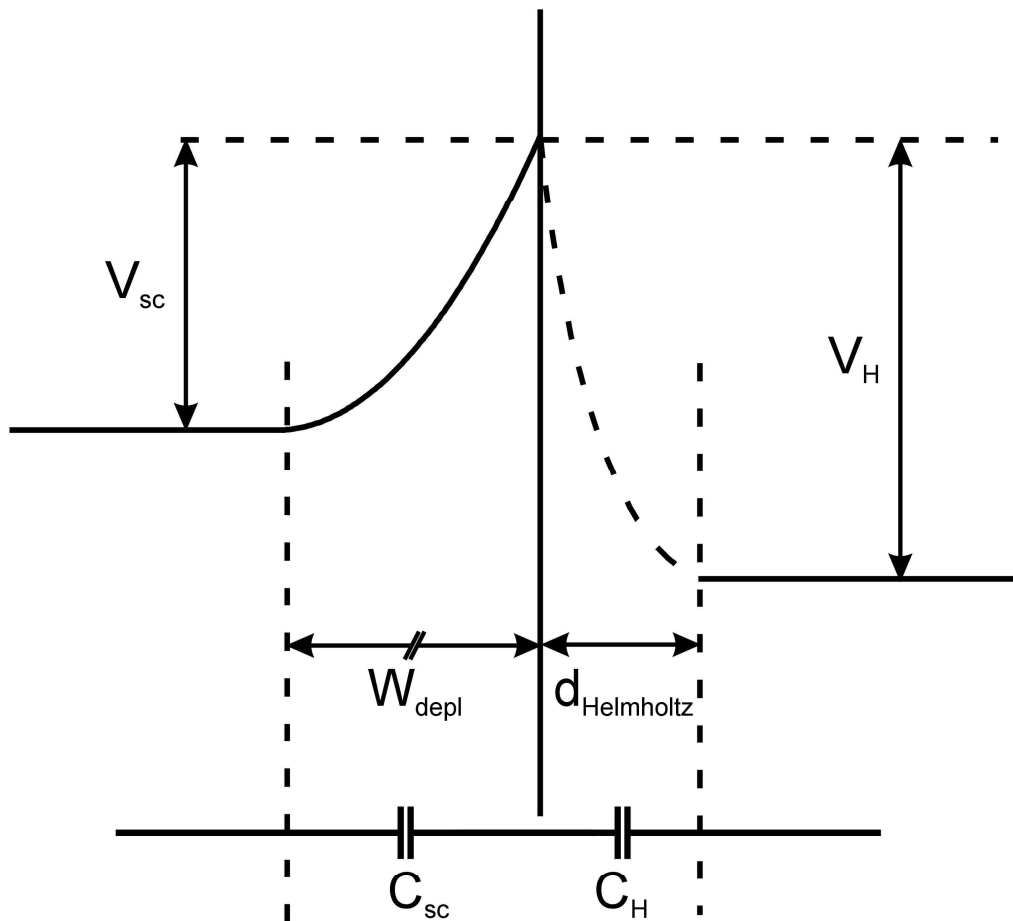


Abb. 4.1: Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche (für einen n-Typ Halbleiter) mit den dort auftretenden Potentialdifferenzen und von freien Ladungsträgern unbesetzten Zonen innerhalb des Halbleiters (W_{depl}) und Elektrolyten ($d_{Helmholtz}$). Daraus ergibt sich das Ersatzschaltbild einer kapazitiven Reihenschaltung.

Die Gouy-Chapman-Schicht schließt sich unmittelbar an die Helmholtzzone an. Sie kennzeichnet den Bereich, in welchem die Konzentration von den negativ geladenen Anionen noch nicht dem *bulk*-Wert des Elektrolyten entspricht, und ist somit in Analogie zur Debye-Zone zu sehen, welche sich innerhalb des Halbleitermaterials an die eigentliche Raumladungszonzone anschließt. Im Halbleiter beruht die Ausbildung der Debye-Zone auf dem Mechanismus der Diffusion. Ihre Ausdehnung L_D ist bestimmt durch die Elektronenkonzentration n über die Beziehung:

$$L_D = \sqrt{kT\epsilon_0\epsilon_s/(e^2n)}. \quad (4.4)$$

Im Elektrolyten wird die Gouy-Chapman-Schicht ebenso von den frei beweglichen Ladungsträgern, hier den Ionen, bestimmt. Mit den ausgebildeten Doppelschichten innerhalb des Elektrolyten sind ebenfalls entsprechende Kapazitäten verknüpft. Für die Helmholtz-Zone gilt:

$$C_H = \frac{dQ_H}{dV_H}. \quad (4.5)$$

Es kann gezeigt werden, daß für typischerweise verwendete Konzentrationen der Einfluß der Gouy-Chapman-Schicht vernachlässigt werden darf [51,52]. Das resultierende, vereinfachte Ersatzschaltbild der Grenzschicht ist in → Abb. 4.1 wiedergegeben. Die Kapazität der Verarmungszone C_{sc} ist dabei in Reihe zur Helmholtz-Kapazität C_H geschaltet. Die Gesamtkapazität C_t ergibt sich somit als:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} \stackrel{C_H \gg C_{sc}}{\cong} \frac{1}{C_{sc}} \quad (4.6)$$

Mit obigen Überlegungen kann die Gesamtkapazität C_t dann der Kapazität der Raumladungszonzone C_{sc} gleichgesetzt werden. Es sei darauf hingewiesen, daß die Weiten der Raumladungszonzone und Helmholtz-Zone in → Abb. 4.1 nicht maßstabsgetreu gezeichnet sind, sondern daß sie und auch die verbundenen Kapazitäten sich typischerweise um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Nach Berechnung der Verarmungsweite W_{depl} unter Zuhilfenahme der Poisson-Gleichung (zweimalige Integration entlang der Ortskoordinaten) und der Fermi-Statistik:

$$V_{sc} - \frac{kT}{e} = \frac{eN_d}{2\epsilon_0\epsilon_s} W_{depl}^2, \quad (4.7)$$

ergibt sich die Kapazität C_{sc} für einen homogen dotierten n -Halbleiter mit einer Donatordichte N_D zu:

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{dV_{sc}} = eN_D \frac{dW_{depl}}{dV_{sc}} = \sqrt{\frac{e\epsilon_0\epsilon_s N_D}{2}} \left(V_{sc} - \frac{kT}{e} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (4.8)$$

4.1.2. Bei Anlegung einer externen Spannung

Bei Anlegung einer äußeren Spannung verändert sich sowohl im Halbleiter, als auch im Elektrolyten gemäß $dQ_{sc} = -dQ_H$ (siehe Ersatzschaltbild in → Abb. 4.1) die Ladungsverteilung. Damit ist die Spannungsverteilung gemäß den → Gleichungen (4.3) und (4.5) umgekehrt proportional zu ihren Kapazitäten, und die gesamte äußere Spannung fällt dann idealisiert innerhalb des Halbleiters ab, da $C_H \gg C_{sc}$. Dies ist in Analogie zu einem asymmetrischen p^+n -Übergang in der sog. *depletion*-Näherung.

Der Fall, bei dem die Bandkrümmung an der Grenzfläche gerade verschwindet ($V_{sc} = 0$), wird Flachbandfall genannt und die an der Elektrode anliegende Spannung Flachbandspannung V_{fb} . Sie kann zur Reskalierung mit $V_{sc} = V - V_{fb}$ benutzt werden.

Für den Fall der Verarmung ($V - V_{fb} > 0$) können die → Gleichungen (4.7) und (4.8) entsprechend umgeformt werden zu:

$$W_{depl} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_s}{eN_D}} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (4.9)$$

und

$$\frac{1}{(C_{sc})^2} = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_s N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right). \quad (4.10)$$

Die letzte Beziehung erlaubt es aus der Darstellung der reziproken quadratischen Kapazität C_{sc} gegenüber der Spannung sowohl die Dotierung N_D (aus der Steigung), als auch die Flachbandspannung V_{fb} (aus dem Schnittpunkt mit der Spannungsachse) zu gewinnen. Sie wird auch Mott-Schottky-Gleichung genannt und zur Dotierungsprofilometrie benutzt. Eine entsprechende Beziehung gilt auch für einen Kontakt zwischen einem Schottky-Metall und einem Halbleiter. Hier ist jedoch die Orientierung der Spannung zu beachten (siehe dazu auch → Abb. 4.5).

4.2. Reaktionen an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche

Während der elektrische Strom im Halbleiter von Elektronen und Löchern getragen wird, sind im Elektrolyten Ionen die alleinigen Ladungsträger. Ein Ladungstransfer über die Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche hinweg kann somit nur zwischen Niveaus gleicher Energie stattfinden. Es ist daher notwendig, die Energiezustände des Redox-Systems im Elektrolyten zu beschreiben und in Relation zu den erlaubten Zuständen innerhalb des Halbleiters zu bringen. Anschließend wird der Ladungsträgeraustausch analysiert.

4.2.1. Energiezustände im Elektrolyten

Ein Redox-System ist gekennzeichnet durch seine Fermi-Energie. Im gängigen Modell von Gerischer [53] wird das Redox-System beschrieben durch zwei Gauß-Verteilungen von Elektronen-Energiezuständen (→ Abb. 4.2 und → Gleichung (4.13)). Wie im Festkörper können diese Energiezustände des Redox-Systems entweder besetzt – diese entsprechen den reduzierten Spezies z.B. den OH^- -Ionen – oder unbesetzt sein, welche dann den oxidierten Gegenständen innerhalb des Redox-Systems (z.B. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$) entsprechen. Durch unvermeidbare

statistische Fluktuationen innerhalb der Solvathülle um die gelösten Redox-Partner, meist Ionen, ist die Verteilung der Zustände um die Energiewerte E_{Red} bzw. E_{Ox} jedoch nicht scharf, sondern thermisch „verschmiert“ ($\rightarrow$ Abb. 4.2). Die beiden Energiewerte differieren zum Teil erheblich, was auf die starke Wechselwirkung der Ionen des Redox-Systems mit dem umgebenden Lösungsmittel zurückzuführen ist. Bei gleicher Konzentration von oxidierten und reduzierten Spezies (wie auch in $\rightarrow$ Abb. 4.2) unterscheiden sich die beiden Energiewerte von der Normal-Fermi-Energie des Redox-Systems E_{Redox}^0 um jeweils die sog. Reorganisations-Energie λ , mit

$$2\lambda = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} \quad (4.11)$$

und

$$(E_{\text{Ox}} + E_{\text{Red}})/2 = E_{\text{Redox}}^0. \quad (4.12)$$

Die Reorganisations-Energie λ unterscheidet sich je nach ausgewählter Kombination von Redox-Paar und verwendetem Lösungsmittel, und liegt im Bereich von 0,3 bis 1,6 eV [54]. Die Dichten für die reduzierten (D_{Red}) und oxidierten Zustände (D_{Ox}) werden empirisch beschrieben durch normierte Gaußverteilungen:

$$D_{\text{Red/Ox}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi kT\lambda}} c_{\text{Red/Ox}} \exp\left\{-\frac{(E - E_{\text{Red/Ox}})^2}{4kT\lambda}\right\}. \quad (4.13)$$

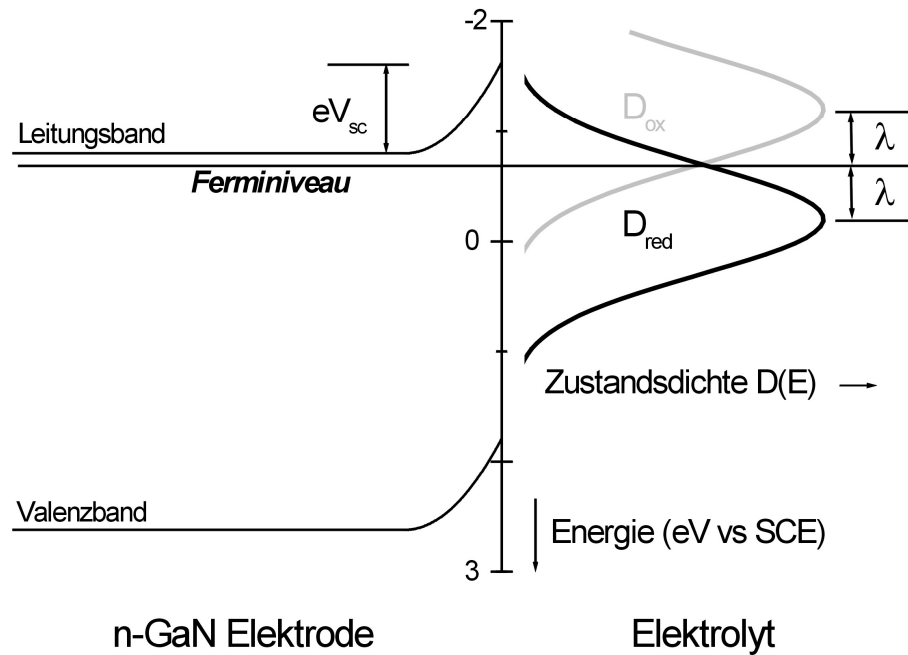


Abb. 4.2: Bänder-Modell für eine n-GaN-Elektrode im Gleichgewicht mit einer alkalischen Lösung (pH=14) und einem Redox-System gekennzeichnet durch $V_{\text{Redox}}=0,7 \text{ V vs SCE}$ und $I=0,4 \text{ V}$. Die Komponenten des Redox-Systems werden bezüglich ihrer Energiewerte durch die Verteilungsfunktionen D_{ox} und D_{red} (® Gleichung (4.13)) beschrieben.

Der funktionale Zusammenhang der Redox-Energie E_{Redox} für den Fall von unterschiedlichen Konzentrationen von oxidierten und reduzierten Spezies ($c_{\text{Ox}} \neq c_{\text{Red}}$) findet sich in der sog. Nernst'schen Gleichung:

$$E_{\text{Redox}} = E_{\text{Redox}}^0 + kT \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} . \quad (4.14)$$

Die Angabe des Redox-Potentials $V_{\text{Redox}} := E_{\text{Redox}}/q = -E_{\text{Redox}}/e$ erfolgt in Relation zu einem Referenzelektroden-Potential. Bekannt aus der Allgemeinen Chemie ist meist das Standard-Normal-Potential einer von Wasserstoff umspülten Platinelektrode in einer Lösung mit einem pH-Wert von 0 (NHE – *normal hydrogen electrode*). Üblicherweise erfolgt die Bezugnahme jedoch auf die sogenannte Kalomel-Elektrode (SCE - *saturated calomel electrode*), die in der Elektrochemie wegen ihrer Unkompliziertheit sehr häufig zum Einsatz kommt und auch im

experimentellen Teil dieser Arbeit ($\rightarrow$ Anhang B) verwendet wurde. Ihr Potential beträgt 0,2412 V bezüglich der NHE (V_{vsNHE}) [55] oder bzw. gegenüber dem Vakuumniveau 4,74 V. In $\rightarrow$ Abb. 4.3 sind die genannten Energie- bzw. Potentialskalen gegeneinander aufgetragen zusammen mit den Normal-Fermi-Energien bekannter Redox-Systeme.

Wie erwähnt stellt sich nach dem Eintauchen der Halbleiter-Elektrode in den Elektrolyten ein Gleichgewichtszustand ein, bei welchem die Fermi-Energie beider Phasen übereinstimmt. Für den dargestellten Fall in $\rightarrow$ Abb. 4.2 führt dies zu einer leichten Bandverbiegung innerhalb der n -GaIn-Elektrode und einer entsprechenden Verarmung der Elektronen an der Grenzfläche.

Analoges gilt aber auch für den Flachbandfall. Deswegen ist etwa bei Angabe der Flachbandspannung V_{fb} eines Halbleiters in einer wässrigen Lösung auch die Nennung des pH-Wertes unablässig. Aus der $\rightarrow$ Nernst'schen Gleichung (4.14) kann von einem Wert bei einem pH-Wert von 0 auf andere pH-Werte geschlossen werden ($\rightarrow$ Abb. 4.3):

$$V_{\text{fb}}(\text{pH}) = V_{\text{fb}}(\text{pH} = 0) - 59 \text{ mV} \cdot \text{pH}. \quad (4.15)$$

Dabei rührt der willkürlich erscheinende Zahlenwert 59 mV von der thermischen Spannung kT/e ($\approx 25 \text{ mV}$) multipliziert mit dem Umrechnungsfaktor zwischen natürlichem und Zehner-Logarithmus ($\ln 10 \approx 2,303$) her, welcher in der Chemie zur Definition des pH-Wertes verwendet wird ($\text{pH} := -\log[c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}]$).

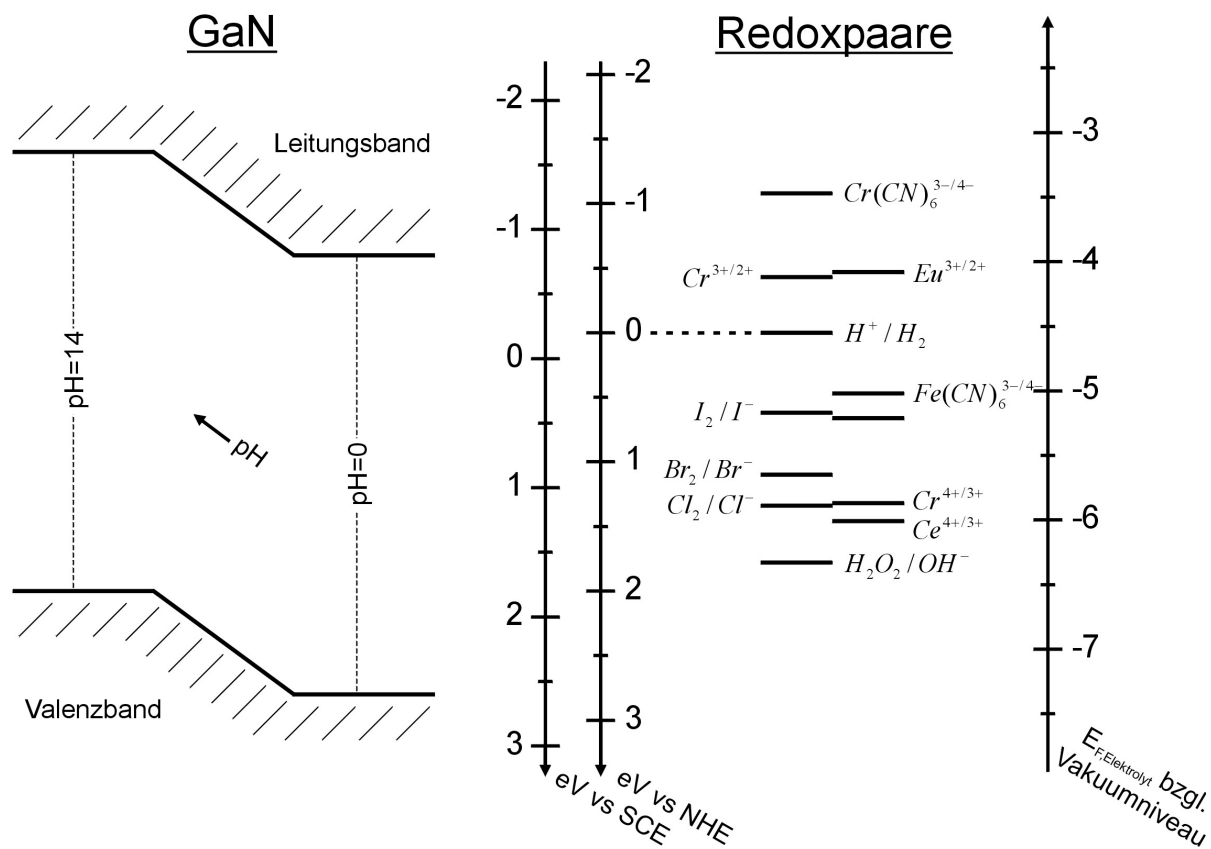
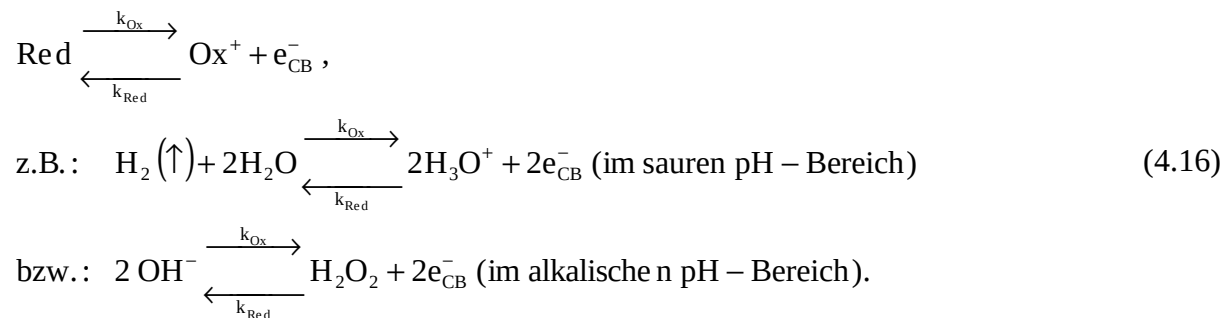


Abb. 4.3: Links: Einordnung der Bandkanten von GaN in Abhängigkeit des pH-Werts des Elektrolyten. Mitte: Relation der beiden elektrochemischen Spannungs- bzw. Energieachsen zueinander. Rechts: Verteilung von wichtigen Redox-Systemen und ihre Relation zum Vakuumniveau.

4.2.2. Ladungstransfer

Wie in → Abb. 4.2 angedeutet, kann ein direkter Elektronenaustausch zwischen dem Halbleiter und dem Elektrolyten über die Grenzfläche zwischen Zuständen im Leitungsband (*conduction band* - CB) des Halbleiters und Zuständen des Redox-Systems erfolgen, jedoch nur für Elektronen mit ausreichender Energie. Die prinzipiell reversiblen Austauschreaktionen von Elektronen des Leitungsbandes (Oxidation und Reduktion) lauten dann mit den assoziierten Reaktionsraten k_{Ox} und k_{Red} :



Im Gleichgewicht (engl.: *equilibrium*) sind die Stromdichten (j_{Ox} und j_{Red}) über die Grenzfläche gerade gleich groß, aber entgegengesetzt ($j_{\text{eq}} = j_{\text{Ox,eq}} = -j_{\text{Red,eq}}$). Die Gesamtstromdichte j ist dann gerade gleich null:

$$j = j_{\text{Ox,eq}} + j_{\text{Red,eq}} = e k_{\text{Ox}} c_{\text{Red}} - e k_{\text{Red}} n_{\text{surface}} c_{\text{Ox}} = 0. \quad (4.17)$$

Die Teilreaktionen und -ströme wurden dabei in erster Näherung proportional zu den Konzentrationen der Reaktionsausgangsstoffe (Massenwirkungsgesetz; → Gleichung (4.16)) angenommen.

Unter den weiteren Annahmen:

- eine Variation des Elektrodenpotentials ruft nur eine Variation in der Krümmung des Bandverlaufs innerhalb des Halbleiters hervor ($\rightarrow$ Abschnitt 4.1.2),
- und die Reaktionsraten k_{Ox} und k_{Red} sind selbst unabhängig vom anliegenden Potential,

läßt sich die Gesamtstromdichte über den Grenzübergang analog dem Halbleiter/Schottky-Metall-Übergang ausdrücken durch:

$$j = j_{\text{eq}} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{e(V - V_{\text{eq}})}{kT} \right) \right\}. \quad (4.18)$$

Gemäß $\rightarrow$ Gleichung (4.18) sind Spannungen negativ in bezug auf den Gleichgewichtszustand ($V - V_{\text{eq}} < 0$; Akkumulation) mit exponentiell anwachsenden, aber negativen (kathodischen) Strömen verbunden. Hingegen erwartet man für positive Spannungsbereiche einen nahezu unabhängig von der eingestellten Spannung konstant positiven (anodischen) Strom ($V - V_{\text{eq}} > 0$; Verarmung). Bei einem Halbleiter mit großer Bandlücke wie $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ist ohne äußere Anregung dieser anodische Strom, der sog. Dunkelstrom, meist vernachlässigbar klein, da im Fall der Verarmung der Überlapp von Zuständen auf beiden Seiten der Grenzfläche sehr gering ist. Reaktionen mit dem Valenzband können wegen mangelnder Löcheranzahl und stark unterdrückter Löchergeneration nicht stattfinden (siehe nachfolgende Diskussion).

4.3. Photoelektrochemische Oxidation und Ätzung

Anionen (wie die OH⁻-Ionen in alkalischen Elektrolyten) können leicht an der Halbleiter-Oberfläche adsorbiert werden, wenn dort ungesättigte Bindungen vorhanden sind. Dann sind lokal an der Oberfläche die Bänder der Halbleiters verbogen, und die Anzahl der Löcher ist erhöht. Bei geeignetem Reaktionspartner kommt es zur anodischen Oxidation des Halbleiters, einer notwendigen Teilreaktion bei der elektrochemischen Ätzung.

4.3.1. Anregung des Halbleiters durch UV-Bestrahlung

Die zur anodischen Zersetzung notwendigen Löcher an der Oberfläche können durch folgende Mechanismen bereitgestellt bzw. erzeugt werden:

- thermische Generation,
- Generation an oberflächennahen Defekten, denen lokalisierte Energieniveaus innerhalb der Bandlücke zugeordnet sind,
- Lawinendurchbruchs-Multiplikation oder
- Interband-Paar-Generation durch geeignete Bestrahlung.

Die verwendeten wässrigen Elektrolyten besitzen eine Temperatur nahe der Raumtemperatur. Damit sind in AlGaIn, einem Halbleitermaterial mit großer Bandlückenenergie E_g , die Mechanismen sowohl zur thermischen Generation von Löchern als auch zur Generation an Defekten stark unterdrückt bzw. mit extrem langen Zeitkonstanten verbunden. Lawinendurchbruchverhalten (*avalanche breakdown*) ist bei dem *wide bandgap*-Halbleiter AlGaIn von nicht allzu großer Dotierung theoretisch erst bei sehr großen Spannungen (~ 100 V) anzutreffen [56]. Als praktikable Art der Anregung der Halbleiterelektrodenoberfläche bleibt somit nur die Bestrahlung mit Photonen geeigneter Wellenlänge.

Die Absorption eines Photons in einem direkten Halbleiter (wie den Gruppe III-Nitriden) erfolgt für Photonen-Energien größer als die Bandlückenenergie E_{gap} ($E_{\text{photon}} := hc/\lambda > E_{\text{gap}}$). Durch die Absorption eines Photons wird lokal ein Elektron-Loch-Paar generiert. Die Elektronen- und Lochgenerationsrate ist direkt proportional zur örtlichen Abnahme der Photonenstromdichte $-dF/dx$. Gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz nimmt innerhalb des Halbleiters die Photonenstromdichte Φ exponentiell entlang der Einschußtiefe x ab mit:

$$\Phi(x) = \Phi(x=0) e^{-\alpha x} . \quad (4.19)$$

Dabei ist α der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient. Als Eindringtiefe wird $1/\alpha$ bezeichnet. Letztere beträgt für GaN bei einer Anregung mittels eines Helium-Cadmium-Lasers (HeCd; Wellenlänge $\lambda = 325 \text{ nm}$) ca. 100 nm [57] und ist somit in der gleichen Größenordnung wie die Raumladungszone W_{depl} ($\rightarrow$ Abschnitt 4.1). Innerhalb der Eindringtiefe werden 63,2% ($1 - 1/e \approx 0,632$) der Photonen absorbiert. Während die Elektron-Loch-Paare im feldfreien Volumenmaterial strahlend oder nicht-strahlend rekombinieren, werden diejenigen, welche innerhalb der Raumladungszone generiert wurden, durch das hier auftretende elektrische Feld voneinander getrennt. Die Elektronen als Majoritätsladungsträger werden, wie in $\rightarrow$ Abb. 4.4 dargestellt, ins Innere des Halbleiters beschleunigt, während sich die Löcher als Minoritätsladungsträger an der Oberfläche zum Elektrolyten hin anreichern. Durch das lokale Feld ist die Dichte der Löcher am Rand der Raumladungszone zum Volumenhalbleiter (auch bei UV-Bestrahlung) praktisch gleich Null. Dadurch gelangen auch Löcher, welche innerhalb des anschließenden Diffusionsgebiets durch Paar-Generation bereitgestellt werden, in die Raumladungszone, und auch sie werden dort durch das hier auftretende elektrische Feld zur Oberfläche hin beschleunigt. Die Ausdehnung des Diffusionsgebiets ist gegeben durch die Diffusionslänge L_p für die Minoritätsladungsträger, welche mit der Diffusionskonstante D_p der Löcher und ihrer Lebensdauer τ_p über folgende Beziehung verknüpft ist:

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p} . \quad (4.20)$$

Durch die Einstein-Relation

$$D_p = (kT\mu_p)/e \quad (4.21)$$

steht die Diffusionskonstante D_p selbst in direktem Zusammenhang mit der Beweglichkeit der Löcher μ_p .

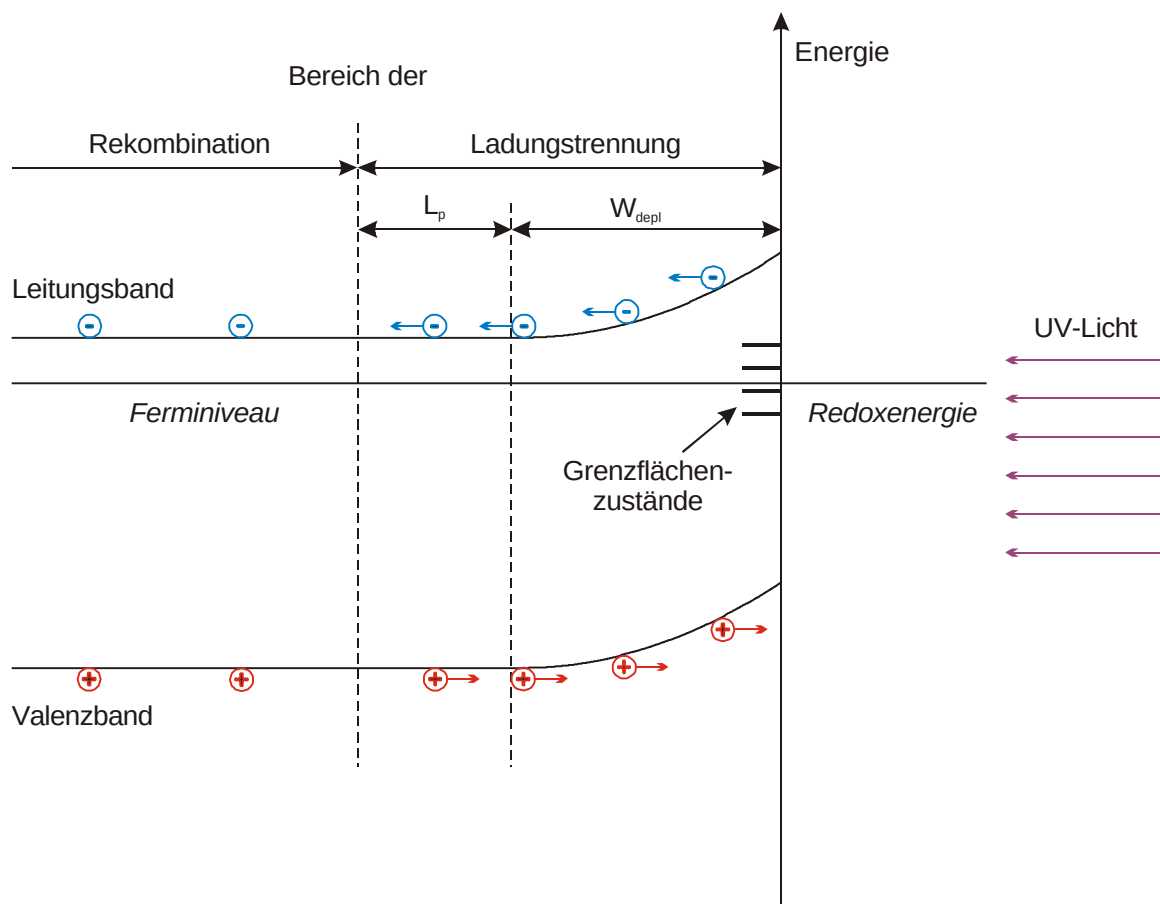


Abb. 4.4: Trennung von Ladungsträgern an der n-Typ Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche: Während die im Inneren des Halbleiters photogenerierten Elektron-Loch-Paare rekombinieren, werden die oberflächennah erzeugten Elektron-Loch Paare durch ein elektrisches Feld (W_{depl}) bzw. Diffusion (L_p) getrennt und tragen so zum Photostrom bei.

Eine effektive Trennung von Ladungsträgern erfolgt also bis zu einer Gesamttiefe W mit $W = W_{\text{depl}} + L_p$. Photonen, welche tiefer im Inneren des Halbleiters absorbiert werden, liefern keinen Beitrag zum Photostrom. Letzterer übertrifft den Dunkelstrom ($\rightarrow$ Abschnitt 4.2.2) um mehrere Größenordnungen. Spielen Rekombinationsmechanismen an der Oberfläche keine Rolle und werden alle bereitstehenden Löcher vollständig zum Ladungsträgeraustausch an der Grenzfläche benutzt, dann erhält man die sog. Butler-Gärtner-Gleichung. Sie beschreibt das Ausbeuteverhältnis von bereitgestellter Photonenstromdichte Φ zur meßbaren Photostromdichte j_{photo} , den sog. *photocurrent quantum yield* pqy, mit:

$$\text{pqy} := \frac{j_{\text{photo}}}{e\Phi(x=0)} = 1 - \frac{e^{-\alpha W_{\text{depl}}}}{1 + \alpha L_p}. \quad (4.22)$$

In $\rightarrow$ Kapitel 5.2 wird mit Hilfe dieses Ausdrucks sowohl der Absorptionskoeffizient α als auch die Diffusionslänge L_p in n -GaIn selbstkonsistent bestimmt.

4.3.2. Photoanodische Zersetzung von GaIn

Die photoanodische Zersetzung von GaIn läßt sich zunächst vereinfacht darstellen als [58]:



Die exakte chemische Natur der oxidierten Ga-Spezies (Ga^{3+}) ist abhängig vom pH-Wert. Anhand der $\rightarrow$ Gleichung (4.23) wird auch noch einmal deutlich, daß für die photoelektrochemische Ätzung die Anzahl der Löcher an der Grenzfläche eine entscheidende Rolle spielt. Ohne UV-Lichtanregung ist die Besetzung des Valenzbandes in n -AlGaIn nahezu vollständig, und für die anodische Oxidationsreaktion stehen zunächst keinerlei Löcher an der Oberfläche zur Verfügung. Wie $\rightarrow$ Abb. 4.5 wiedergibt, ist der anodische Strom für eine n -GaIn-Elektrode in einer 1 normalen Schwefelsäure-Lösung ($\text{pH}=0$; $0,5 \text{ m H}_2\text{SO}_4$) und in Dunkelheit (und selbst noch bei Raumlicht) vernachlässigbar gering. Dies ist gleichbedeutend mit einer extrem geringen Ätzung bzw. Oxidation des Materials. Der kathodische Teilast für Spannungen

kleiner als $-0,5$ VvsSCE ist assoziiert mit der Reduktion von Wasser (H_2O) unter Wasserstoffbildung und setzt in unmittelbarer Nähe zum Flachbandpotential V_{fb} ($-0,8$ VvsSCE) ein gemäß der $\rightarrow$ Reaktionsgleichung (4.16).

An dieser Reaktion sind ausschließlich Elektronen des Leitungsbandes beteiligt. Der Absolutwert des Stroms steigt sehr rasch ($\rightarrow$ Gleichung (4.18)) mit negativer Spannung an. Die assoziierte Wasserstoffentwicklung findet sowohl mit als auch ohne UV-Einstrahlung statt, da für diese Grenzflächenreaktion Elektronen benötigt werden, welche als Majoritätsladungsträger im Fall der Akkumulation stets zur Verfügung stehen.

Um den Halbleiterkristall aufzulösen, müssen Kristallbindungen aufgebrochen und Bindungselektronen von der Oberfläche entfernt werden. Die Anreicherung von Löchern an der Grenzfläche eines nitridischen Halbleiters unter UV-Bestrahlung bedeutet in der Ladungsbilanz, daß den oberflächennahen Gitterbindungen Elektronen fehlen. Es können sich nun Bindungspartner, etwa das nukleophile Hydroxyl-Ion OH^- , aus einem alkalischen Elektrolyten an einer ungesättigten, angeregten Bindungsstelle anlagern und dort als Ausgangspunkt für weitere sukzessive Oxidationsschritte gebunden werden.

Für die elektrochemische Zersetzung von GaAs ist bekannt, daß sich der Ätzprozeß in mehrere nacheinander ablaufende Teilreaktionen gliedern läßt, in welchen die ursprünglich kovalent gebundenen Bestandteile Gallium und Arsen zuerst durch oberflächennahe Elektronenumverteilungen oxidiert und anschließend die Oxidationsprodukte (Ga^{3+} und As^{3+}) durch Anlagerung von entsprechenden Hydrathüllen in Lösung gehen können. Ausführliche Details können etwa in Ref. [59] nachgeschlagen werden, sind aber für das weitere Verständnis nicht zwingend notwendig.

Die photoelektrochemische Ätzrate und damit die von außen direkt meßbare Photostromdichte ist abhängig von der Extraktion der Löcher aus dem Volumenmaterial: dem *photocurrent quantum yield* ppy, welcher gemäß den $\rightarrow$ Gleichungen (4.22) und (4.9) von der anliegenden Spannung bestimmt wird. Für den abgebildeten Fall einer MOVPE-*n*-GaN-Probe in H_2SO_4 -Lösung ($0,5$ m; $\text{pH} = 0$) ist der Einsatzzpunkt des Photostroms etwa 500 mV gegenüber dem Flachbandpotential ($-0,8$ VvsSCE) – hier verschwindet gerade W_{depl} , und definitionsgemäß ist $\text{ppy} = 0$ – in anodischer Richtung verschoben. Der Mechanismus, der zu dieser leichten Verschiebung führt, wird näher in $\rightarrow$ Kapitel 5.2 erläutert und diskutiert. Der Photostrom nimmt mit ansteigender Spannung stetig zu und erreicht für Spannungswerte größer als $0,5$ VvsSCE einen nahezu spannungsunabhängigen Sättigungswert. Dieses Strom-Spannungsverhalten ist

kennzeichnend für ein reaktionslimitiertes Ätzregime, in welchem der Sättigungswert im wesentlichen nur von der Intensität der eingepägten UV-Strahlung bestimmt wird. Zur Einteilung bezüglich eines reaktions- oder diffusionslimitierten Ätzregimes wird auf → Kapitel 7 verwiesen.

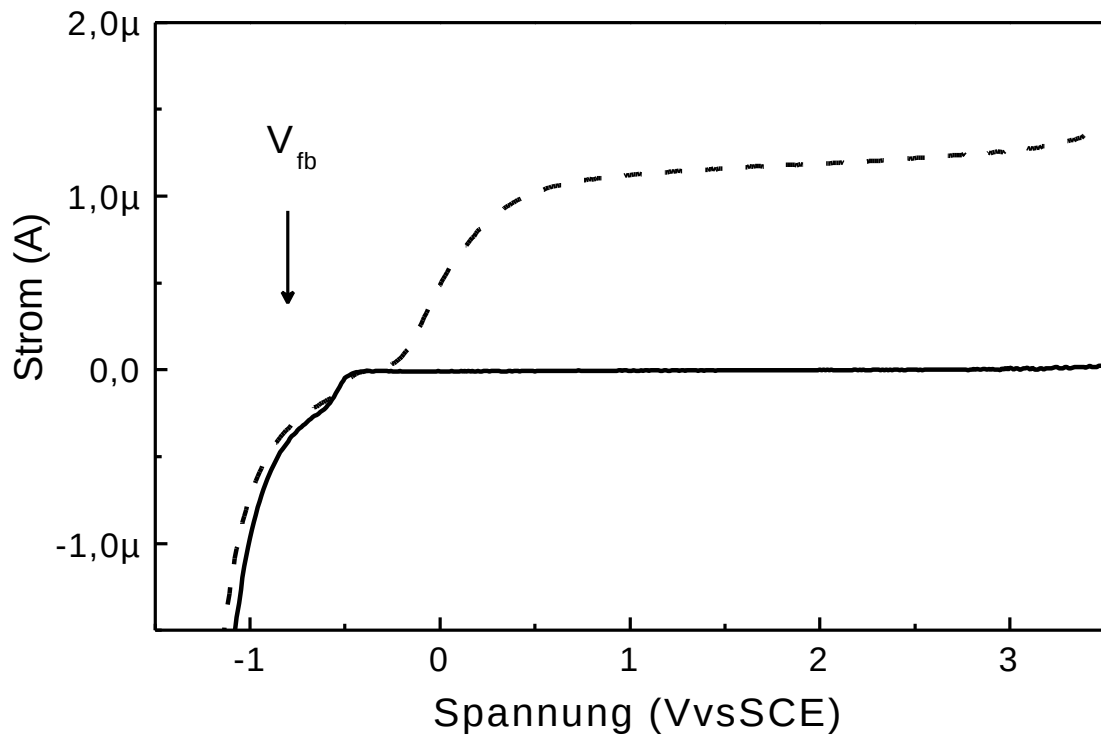


Abb. 4.5: Strom-Spannungs-Kennlinie für eine n-GaN-Elektrode im Dunklen (durchgezogene Linie) und bei schwacher UV-Beleuchtung (ca. 1 mW/cm²; gestrichelte Linie) in 1 n H₂SO₄ (0,5 m Schwefelsäure; pH=0).

Kapitel 5 Photoelektrochemische Charakterisierung

Elektrochemische Techniken modifizieren grundsätzlich die Oberfläche und sind somit als destruktiv einzuordnen. Die Halbleiterprobe ist während eines elektrochemischen Experiments (→ Anhang B) zumindest der rein chemischen Reaktion mit dem Elektrolyten ausgesetzt. Diese ist jedoch in den meisten Fällen zu vernachlässigen: Ga-polare GaN-Oberflächen hoher Qualität widerstehen bei Raumtemperatur auch über einen längeren Zeitraum von mehreren Tagen der chemischen Aggressivität von starken Säuren und Basen (H_2SO_4 , HCl , KOH) mühelos.

5.1. Photospannung

Bei den Untersuchungen zur Photospannung (*photovoltage*) werden keine zersetzenden Faraday-Ströme (→ galvanische Steuerung im Anhang B) zugelassen. Es wird lediglich das sog. Ruhepotential (*rest potential*) der Halbleiterelektrode bezüglich der Referenzelektrode (SCE) in Abhängigkeit von der eingestrahlten UV-Bestrahlungsstärke F bestimmt. Die Variation der ursprünglichen, maximalen Bestrahlungsstärke F_0 erfolgt mit Breitband-Filtern definierter optische Dichte D ($F = F_0 \times 10^{-D}$). Es standen drei Abschwächer mit den optischen Dichten 0,3, 1,0 und 1,7 zur Verfügung. Durch Kombination lassen sich damit die optischen Dichten $D=0$ (ohne Abschwächer), 0,3, 1,0, 1,3, 1,7, 2,0, 2,7 und 3,0 realisieren.

Bei hochwertigen Ga-polaren Proben erscheint die Oberfläche nach einem derartigen Meßzyklus trotz zum Teil sehr hoher UV-Bestrahlung und aggressivem Elektrolyten unverändert. Etwaige Modifikationen lassen sich leicht entweder schon im optischen Mikroskop oder auch im Elektronenmikroskop erkennen. In letzterem kann auch eine Oberflächenbelegung bzw. -determinierung durch einen Kontrastunterschied zwischen den behandelten und unbehandelten Teilbereichen der Halbleiterprobe nachgewiesen werden, während im optischen Mikroskop schon geringe Abweichungen im Interferenzmuster bzw. in der -farbe der Probe auf Veränderungen hindeuten.

Für eine nominell undotierte MBE-Probe sind in → Abb. 5.1 die Ruhepotentiale aufgetragen in Abhängigkeit von der eingestrahnten Bestrahlungsstärke F bzw. optischen Dichte D ; in einer Meßreihe unmittelbar vor und in einer anderen nach einem PEC-Ätzschrift, bei welchem ca. 50 nm Probenmaterial entfernt wurden. In beiden Meßreihen verschiebt sich das Ruhepotential bei steigender UV-Intensität (niedrigerer optischen Dichte) zu negativeren, d.h. kathodischen Werten. Durch die UV-Bestrahlung bzw. durch die photoinduzierte Generation von Löchern unmittelbar an der Oberfläche verändert sich das Potential der Halbleiteroberfläche zu negativeren Werten. Im Zusammenhang mit der elektrochemischen Spannungsreihe von edlen (Au, Pt) und weniger edlen Metallen (Al, Mg) erscheint der bestrahlte n -Halbleiter weniger nobel, als wenn er unbestrahlt ist. Es kann also durch UV-Bestrahlung gezielt die Bereitschaft des Halbleiterkristalls zur anodischen Zersetzung gesteigert werden. Jedoch ist, wie oben schon erwähnt, in diesem Meßmodus ein Ladungstransfer und damit auch eine elektrochemische Ätzung unterbunden. Dabei bestätigt uns die Koinzidenz der beiden Meßreihen in der Annahme, daß durch den niederenergetischen PEC-Ätzprozeß weder die Stöchiometrie noch das (elektro-)chemische Verhalten der Oberfläche wesentlich verändert werden.

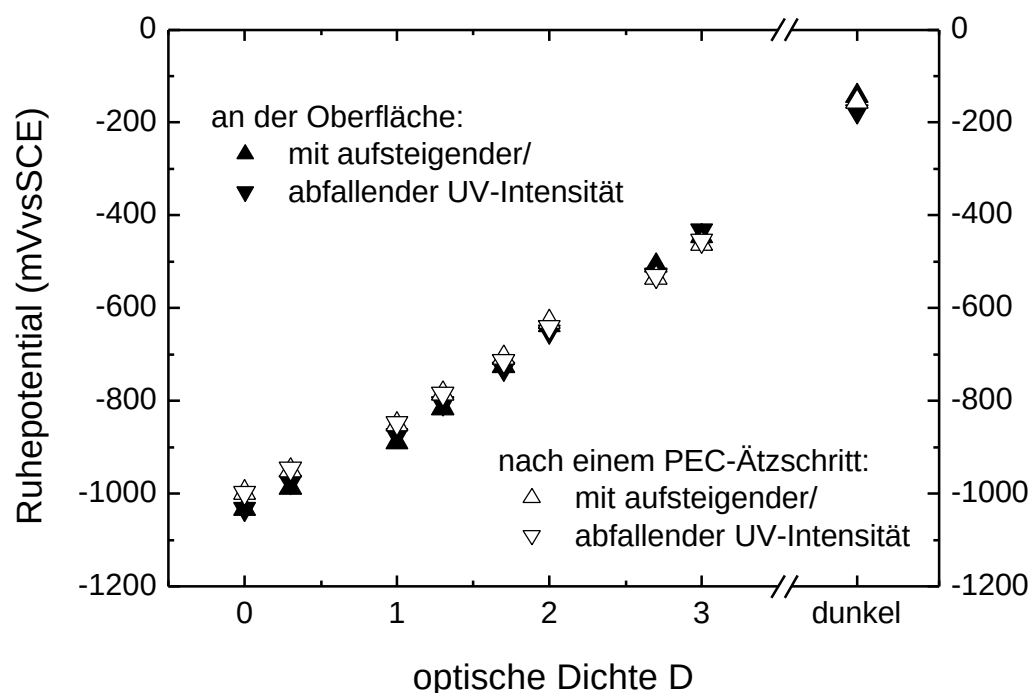


Abb. 5.1: Ruhepotentiale für eine MBE- n -GaN-Probe in Abhängigkeit der eingestrahnten UV-Lichtintensität in 0,5 m KOH-Lösung ($pH=13,7$; $F_0=100 \text{ mW/cm}^2$).

Jede Meßreihe wurde für sich einmal mit zunehmender und einmal mit abnehmender Beleuchtungsstärke durchgeführt. Die Ruhespannungen wurden dabei erst nach einem gewissen Einschwingvorgang (ca. 1 Minute) übernommen. Dieser hystereseebehaftete Relaxationsprozeß ist dem in dieser Meßanordnung nicht zu vernachlässigendem RC-Glied (Proben- und elektrischer Zuleitungswiderstand R und Halbleiter/Elektrolyt-Grenzflächenkapazität C_t ; siehe → Kapitel 4.1) und Umladungsprozessen innerhalb des Elektrolyten zuzuschreiben. Beide Meßreihen (vor und nach dem PEC-Ätzschritt) ergaben für den gesamten untersuchten Leistungsdichtebereich (innerhalb der drei Beleuchtungsdekaden von $0,1 \text{ mW/cm}^2$ bis 100 mW/cm^2) eine halblogarithmische Beziehung für die Beleuchtungsstärke und das Ruhepotential. Als Photospannung V_{photo} wird die Differenz von Ruhepotential zum Dunkelruhepotential derselben Probe bezeichnet. Hierfür läßt sich, in Analogie zu einer photosensitiven Schottky-Diode, folgender Zusammenhang für einen n-Typ Halbleiter herleiten [51]:

$$V_{\text{photo}} = -\frac{kT}{e} \ln(1 + b \Phi) \approx -\frac{kT}{e} \ln(b \Phi) \quad \text{für } b \Phi > 1. \quad (5.1)$$

Dabei ist Φ die Beleuchtungsstärke einer monochromatischen Lichtquelle, gemessen an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche, und b eine nicht-triviale, positive Konstante, welche im wesentlichen – aber nicht ausschließlich – von Dotierung der Probe ($n=3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) bestimmt wird [51]. Eine Begrenzung der Photospannung ist gegeben für extrem große Beleuchtungsstärken. Dort nähert sich das Ruhepotential asymptotisch dem Flachbandpotential an.

Die Technik kann prinzipiell über den gesamten pH-Bereich angewendet werden, wie dies auch exemplarisch für die pH-Werte 0 ($0,5 \text{ m H}_2\text{SO}_4$) und 13,7 ($0,5 \text{ m KOH}$) in → Abb. 5.2 gezeigt ist. Der pH-Wert des Elektrolyten besitzt lediglich Einfluß auf die Absolutwerte des Ruhepotentials (→ Nernst'sche Gleichung (4.14)), jedoch nicht auf Relativwerte wie die Photospannung und ihre Abhängigkeit von der UV-Beleuchtung. Die gemäß den Herstellungsparametern undotierte, aber dennoch in ihrer Dotierung entartete MBE-Probe besitzt dabei gegenüber einer Si-dotierten MOVPE-Probe ($n = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) eine mehr als doppelt so große Steigung. Eine rein qualitative Einteilung der Proben bezüglich ihrer Dotierung ist bereits mit diesem Verfahren möglich.

Ergänzend ist anzumerken, daß sich aus der linearen Extrapolation der eingezeichneten Regressionsgeraden ($\rightarrow$ Abb. 5.2) auf das ebenfalls eingetragene Dunkelruhepotential die absolute UV-Empfindlichkeit der n -GaN/Elektrolyt-Grenzfläche für die MBE-Probe abschätzen läßt zu ca. 30 nW/cm². Die MOVPE-Probe ist aufgrund ihrer geringeren Dotierung und damit auch geringeren Steigung für die Photospannung sogar noch um 1-2 Größenordnungen empfindlicher. Dies konnte jedoch experimentell nicht verifiziert werden, da die minimale, mit dem verwendeten UV-Detektor meßbare Beleuchtungsstärke 1 mW/cm² beträgt und durch die vorhandenen Abschwächer nur um 3 Größenordnungen bis auf ca. 1 μ W/cm² reduziert werden kann. Um in diesem Bereich die Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche sinnvoll als Photodetektor nutzen zu wollen, sollte im Zuge der Minimierung des RC-Gliedes (siehe obige Bemerkungen) und damit besseren Ansprechzeiten zu kleineren definierten, vom Elektrolyten benetzten Probenoberflächen und zu metallischen Verbindungen übergegangen werden. Damit ließe sich die Halbleiterkapazität und der Zuleitungswiderstand drastisch verringern, was sich positiv auf das zeitliche Verhalten des Einschwingvorgangs des UV-Detektors auswirken sollte.

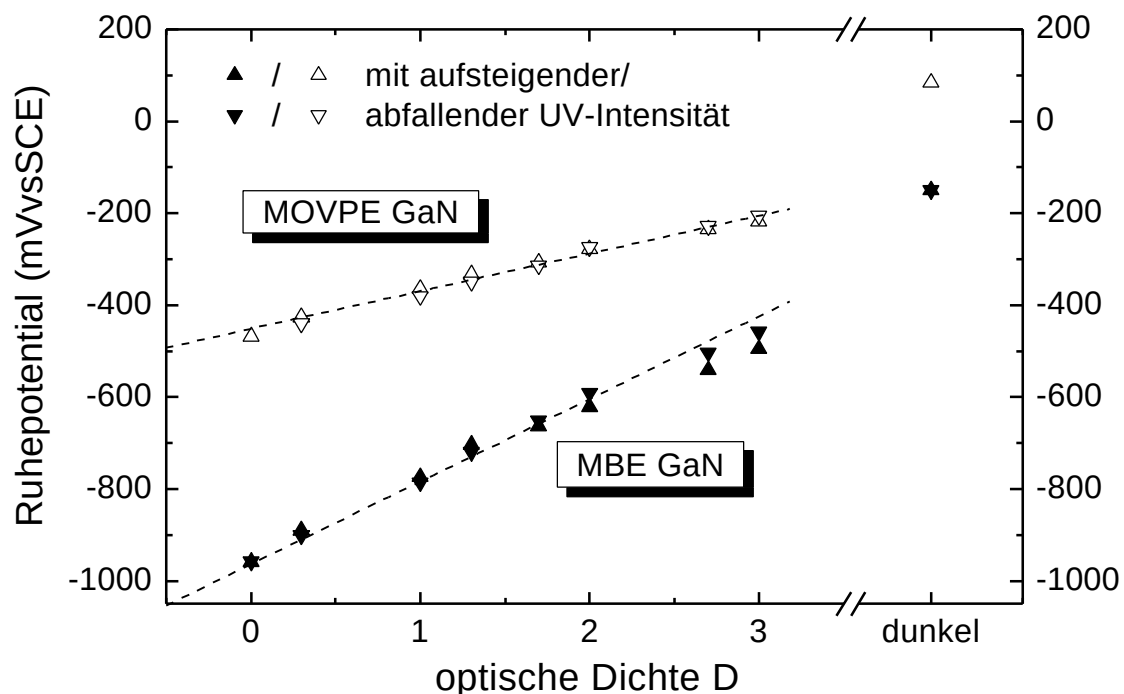


Abb. 5.2: Ruhepotentiale für eine MBE- n -GaN-Probe ($n=3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) und eine Si-dotierte MOVPE- n -GaN-Probe ($n=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) in Elektrolyten mit unterschiedlichen pH-Werten (pH=0 bzw. 13,7).

Der Ladungsträgertyp, ob n- oder p-Typ (oder kompensiertes Material), bestimmt das Vorzeichen der Photospannung eindeutig, unabhängig vom verwendeten Lichtleistungsbereich. So wird für sämtliche undotierten oder mit Silizium dotierten GaN-Proben stets eine negative Photospannung gefunden. Überträgt man die gewonnenen Erkenntnisse auf Mg-dotierte Proben, die sich aufgrund ihrer hohen Resistivität, wenn überhaupt, nur sehr schwierig durch kombinierte van-der-Pauw-Hall-Messungen elektrisch charakterisieren lassen,^c so erhält man für p-GaN-Proben entsprechend positive Photospannungen.

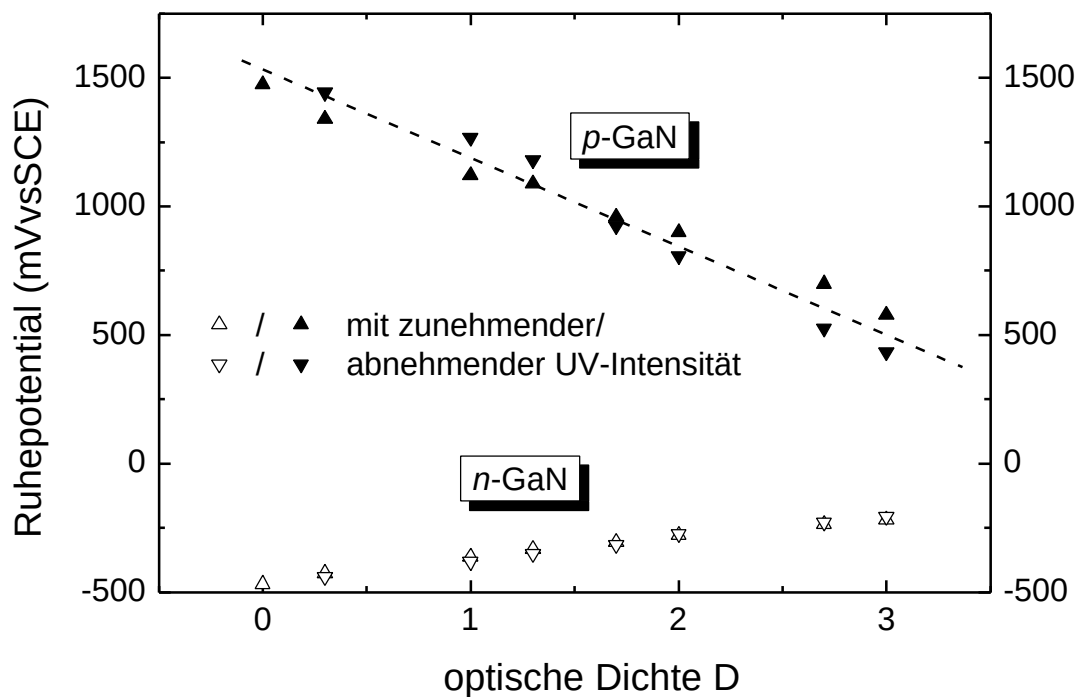


Abb. 5.3: Ruhepotentiale für ein MBE-p-GaN-Probe im Vergleich zu einer MOVPE-n-GaN-Probe jeweils für 0,5 m Schwefelsäure (pH=0).

^c Bei Raumtemperatur sind erst ca. 1% der tiefen Akzeptoren ($E_A=170-220$ meV) thermisch ionisiert. Zudem ist die Beweglichkeit der Löcher μ_p nur moderat (meist kleiner 20 cm²/Vs) und auch die Herstellung von ohmschen Kontakten, wie sie für die Hall-Messung unablässig sind, nicht trivial.

Dies ist exemplarisch in → Abb. 5.3 verifiziert für eine p -GaN-Probe (A87), welche nach einer Charakterisierung mittels van-der-Pauw und Hall entsprechend die elektrischen Kenn-
daten ($p = 7,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $\mu = 10,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) besitzt. Die in diesem Fall negative Steigung fällt durch ihre Größe ($-340 \pm 58 \text{ mV/Dekade}$) im Vergleich zu den hoch dotierten n -GaN-Proben ($+85,2 \pm 3,2$ bzw. $+169,7 \pm 19,2 \text{ mV/Dekade}$) auf. Dies ist aber aufgrund der hier extrem stark entartenden Dotierung ($N_{\text{Mg}} \sim 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) verständlich. Daneben fällt eine starke Abweichung der Meßergebnisse mit zunehmender Beleuchtungsstärke gegenüber denjenigen mit abnehmender Beleuchtungsstärke auf. Dafür ist der aufgrund des hohen Probenwiderstands R_{bulk} ($\sim 100 \text{ k}\Omega$) deutlich verlangsamte Relaxationsprozeß verantwortlich.

Auch an Proben, die durch Hall-Messungen elektrisch nicht bzw. nur schwer zu charakterisieren waren, wurden diese Messungen nahezu parallel zu entsprechenden Epitaxie-Experimenten durchgeführt, um ein schnelles *feedback* an die Epitaxie für weitere p -Dotierexperimente geben zu können. Mittels dieses Verfahrens kann aber die effektive Dotierstoffkonzentration, die elektrisch aktivierte Konzentration der Akzeptoren, nicht exakt bestimmt werden, da dies bislang einer theoretischen Grundlage entbehrt. Es wurde jedoch analog zu n -GaN empirisch eine direkte Verknüpfung der Steilheit mit der Dotierung festgestellt und für vergleichende Zwecke innerhalb von Versuchsreihen zum Mg-Dotierstoffeinbau benutzt.

5.2. Quasistatische Charakterisierung

Für *n*-GaN-Elektroden sind die Dunkelströme über einen großen Spannungsbereich vernachlässigbar gering (→ Abb. 5.4). In den potentiodynamisch aufgenommenen Meßkurven^d für geringe bis mittlere Beleuchtungsstufen ($1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ bis $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$) setzt der Photostrom in einem Spannungsbereich von -0,5 bis 0 VvsSCE (pH=0; $1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$) ein. Damit ist dieser Einsatzzpunkt um mindestens 0,3 V zu anodischen Werten hin gegenüber dem Flachbandpotential V_{fb} versetzt. Dieses Verhalten ist auf Oberflächenzustände zurückzuführen, wie weiter unten in diesem Kapitel noch näher diskutiert wird. Bereits bei ca. +0,5 VvsSCE erreicht der Photostrom einen nahezu konstanten, spannungsunabhängigen Sättigungswert. Innerhalb des sich anschließenden Spannungsbereichs (bis ca. +3,0 VvsSCE) nimmt der Photostrom über 3 Dekaden linear mit der Beleuchtungsstärke/ Photonenstromdichte zu. Die Gesetzmäßigkeit $j_{\text{photo}} \propto \Phi^m$ gilt für die oberen 2 Beleuchtungsdekaden ($0 \leq D \leq 2$) mit $m=1,0$ innerhalb dieses Spannungsintervalls. Bei sehr geringeren UV-Beleuchtungsgraden ($<10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) treten hingegen vermehrt Rauscheffekte in den Vordergrund, so daß diese Werte in der Evaluierung nicht berücksichtigt wurden.

Dieses auch theoretisch zu erwartende Verhalten des *n*-GaN/Elektrolyt-Grenzübergangs charakterisiert den Prozeß als ideal reaktionslimitiert. Die Reaktionskinetik, welche sich direkt im beobachtbaren Photostrom widerspiegelt, wird maßgeblich bestimmt vom Angebot der photogenerierten Löcher an der Halbleiteroberfläche. Zahlreiche Experimente zeigen, daß dieses Verhalten auch im alkalischen pH-Bereich bei unverdünnten Elektrolyten und geringer bis mittlerer Beleuchtungsstärke anzutreffen ist. Beim Übergang zu verdünnten, alkalischen Elektrolyten wird dieses Verhalten zunehmend mehr von Diffusionseffekten bestimmt und deswegen als diffusionslimitiert bezeichnet, was angewandt auf das Gruppe III-Nitrid-System sehr interessante und nützliche Effekte liefert (→ Kapitel 7).

^d Die Spannung bzgl. der Referenzelektrode SCE wird mit Hilfe eines Potentiostaten von negativen zu positiven Werten durchfahren. Die Scanrate ist dabei 200 mV/s.

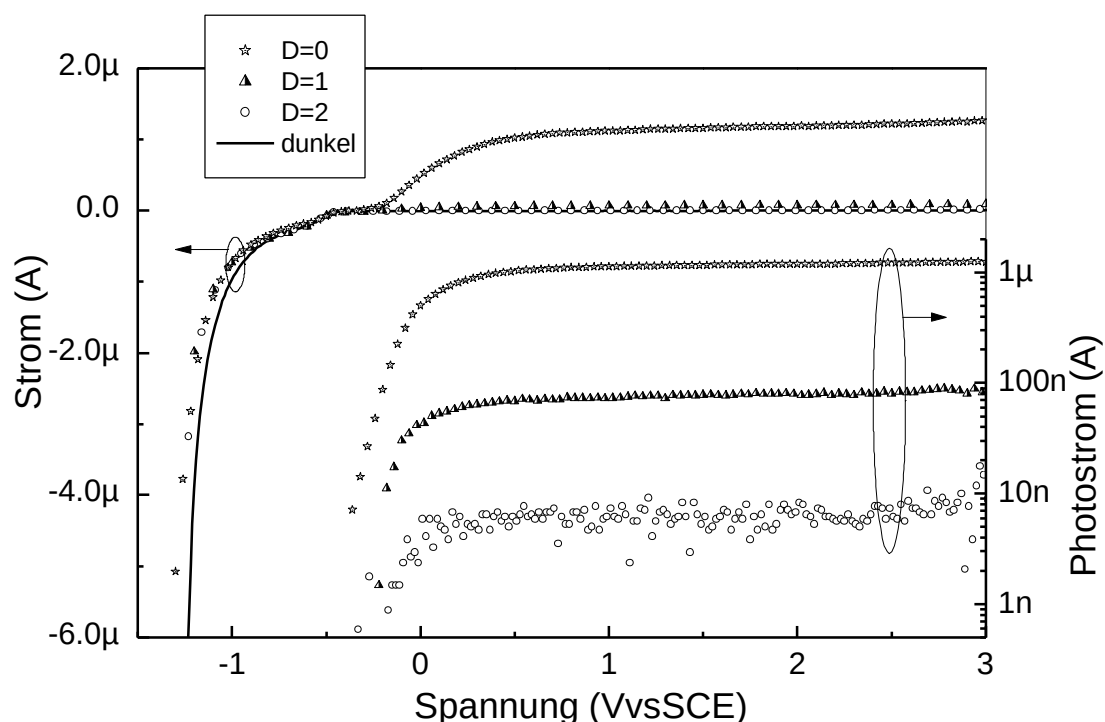


Abb. 5.4: Strom-Spannungskennlinien für eine MOVPE-n-GaN-Elektrode in 0,5 m Schwefelsäure für mehrere UV-Beleuchtungsstufen (F_0 ca. 1 mW/cm^2). Der anodische Photostrom (rechte logarithmische Achse) skaliert über mehrere Größenordnungen mit der UV-Beleuchtungsstufe.

Ein rapides Ansteigen des Stroms ist sowohl in Dunkelheit als auch unter UV-Bestrahlung bei Spannungen größer als $+3,5 \text{ VvsSCE}$ beobachtbar. Dies ist vermutlich auf Tunnelströme innerhalb der hochdotierten MOVPE-Probe ($n=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) oder andere Effekte (z.B. die Oxidation von Wasser an der Halbleiteroberfläche o.ä.) zurückzuführen.

Wie im → Kapitel 4 zu den Grundlagen der Elektrochemie von Halbleitern skizziert wurde, bildet sich an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche innerhalb des Halbleiters eine Zone, in welcher die photogenerierten Elektron-Loch Paare entweder direkt durch ein elektrisches Feld (Raumladungszone) oder durch Diffusion (Diffusionszone) getrennt werden und somit zu einem extern meßbaren Stromfluß beitragen. Photonen, die weiter im Innern des Halbleiters absorbiert werden, rekombinieren dort und haben somit keinen Einfluß auf den Photostrom.

Die Ausdehnung der Verarmungszone W_{depl} ist aufgrund der hohen Donatorkonzentration N_D ($N_D \approx n$) relativ gering, wenige zehn Nanometer, und über die folgende Beziehung mit der angelegten Spannung verknüpft:

$$W_{\text{depl}} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_s}{eN_D} \left(V - V_{\text{fb}} - \frac{kT}{e} \right)} \quad (5.2)$$

Damit ist auch die Gesamtausdehnung der effektiven Absorptionszone $W = W_{\text{depl}} + L_p$ (→ Abb. 5.4) für die untersuchte Probe nur bedingt spannungsabhängig und wird im wesentlichen durch den Term der Diffusionslänge L_p geprägt. Dies erklärt auch den relativ konstanten Strom über den großen Spannungsbereich von 0,5 VvsSCE bis 3,0 VvsSCE. In Abwesenheit von Oberflächenrekombinationen ist der *photon quantum yield* pqy beschrieben durch die → Butler-Gärtner-Gleichung (4.22):

$$\text{pqy} := \frac{j_{\text{photo}}}{e\Phi(x=0)} = 1 - \frac{e^{-\alpha W_{\text{depl}}}}{1 + \alpha L_p}. \quad (5.3)$$

Um die Meßwerte zu analysieren, kann in der → Gleichung (5.3) die Photonenstromdichte $\Phi(x=0)$ durch die resultierende maximale Stromdichte $j_{\text{photo,max}}$ ersetzt werden, oder aber als Obergrenze des auftretenden Sättigungswerts abgeschätzt werden.^e Damit erhält man die folgende Form:

$$-\ln \left(1 - \frac{j_{\text{photo}}}{j_{\text{photo,max}}} \right) = \ln(1 + \alpha L_p) + \alpha W_{\text{depl}}. \quad (5.4)$$

Dies ist die Darstellung einer Geradengleichung. So bilden die experimentell gewonnenen Daten in → Abb. 5.5 für Raumladungszonenweiten W_{depl} größer als ca. 22 nm, d.h. ab einem Spannungsabfall $V_{\text{sc}} (=V - V_{\text{fb}})$ größer als 1,4 V, eine Gerade. Aus der ebenfalls in → Abb. 5.5

^e Tatsächlich sind beide Größen nicht identisch, was sich aber leicht dadurch erklären läßt, daß nicht alle photogenerierten Löcher aufgrund von Rekombinationsmechanismen zur Grenzfläche gelangen können. Die Effizienz für diesen Vorgang wurde aus dem Sättigungsbereich im hier diskutierten Fall zu ca. 60% abgeschätzt.

durchgeführten, linearen Interpolation für $W_{\text{depl}} \rightarrow 0$ läßt sich nun die Diffusionslänge L_p aus dem Achsenabschnitt der Ordinate zu ca. 60 nm gewinnen ($\rightarrow$ Gleichung (5.4)). Dieser für GaN vergleichsweise hohe Wert ist ein Zeichen von hoher Qualität für das hier untersuchte MOVPE-Probenmaterial.

Der Wert der Diffusionslänge L_p ist ein entscheidender Parameter für bipolare, meist vertikal orientierte Bauelemente. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß im Gegensatz zu üblichen Meßmethoden, CL [60] oder *electron beam induced current* (EBIC) [61], die Meßmethode nicht oberflächenbehaftet ist, sondern tatsächlich eine Evaluierung der Diffusionslänge L_p entlang der vertikalen c-Achse im Innern des anisotropen Gruppe III-Nitrid Materials zuläßt. Als direkter Vergleich ist nur eine CL-Studie an AlGaIn/GaN-Quantenstrukturen bekannt [62], welche für die Diffusionslänge L_p einen Wert von 7,5 nm bestimmt.

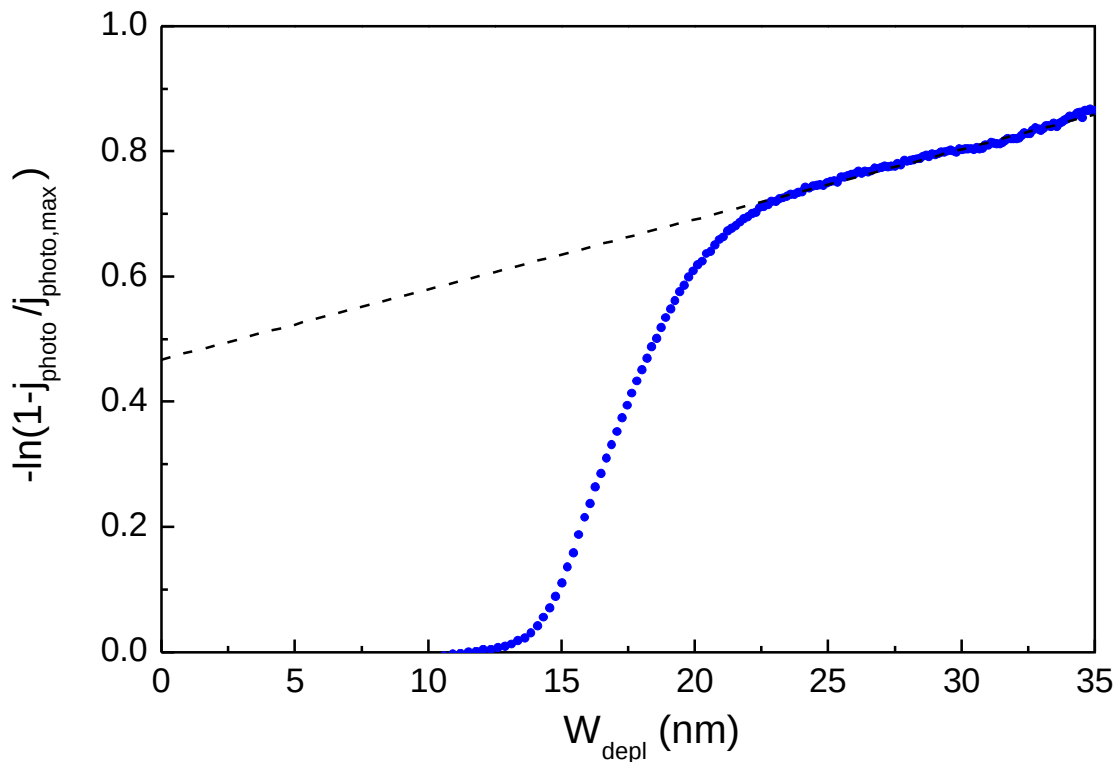


Abb. 5.5: Darstellung des Photostroms gegenüber der nach ® Gleichung (5.2) berechneten Weite der Raumladungszone W_{depl} zur Gewinnung der Diffusionslänge L_p in n-GaN.

Der Vergleich zwischen der Geradensteigung ($=1,06 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), dem Absorptionskoeffizienten α für die verwendete Wellenlänge des HeCd-Lasers von 325 nm, mit seinem Literaturwert ($1,0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) [52,57] vermittelt ein selbstkonsistentes Bild für das hier verwendete Modell. Der Bereich der Raumladungszonenweite ($22 \text{ nm} < W_{\text{depl}} < 35 \text{ nm}$), welcher zur Interpolation benutzt wird, mag vielleicht klein erscheinen. Tatsächlich wird aber dafür ein Spannungsbereich von über 2 V und mehr als 200 Einzelwerte benutzt. Eine Begrenzung zu größeren Weiten W_{depl} ist durch den beobachteten Durchbrucheffekt gegeben.

Abweichend von der Theorie werden für kleinere Raumladungszonenweiten W_{depl} ($< 20 \text{ nm}$) zu geringe Photoströme gemessen – unabhängig vom Beleuchtungsgrad. Dies ist, wie das bezüglich des Flachbandpotentials verspätete Einsetzen des Photostroms, vermutlich auf Oberflächenrekombinationen zurückzuführen:

Bei geringer Bandkrümmung ist die Elektronendichte an der Oberfläche noch immer hoch, so daß selbst hier noch eine große Anzahl von direkten strahlenden Rekombinationen oder solche via Oberflächenzustände möglich ist ($\rightarrow$ Gleichung (4.2)). Diese Zustände dienen als effektive Zentren von meist nichtstrahlender Rekombination, vor allem dann, wenn sie in der Nähe der Bandlückenmitte liegen (Shockley-Read-Hall-Modell [63,64]). Da aber ihre Anzahl und auch der damit verbundene Elektronen-Einfangquerschnitt endlich ist, wird ihr Einfluß bei größerer Bandkrümmung geringer und verschwindet schließlich ganz. Mit Hilfe derselben Argumentation kann die Verschiebung des Einsatzpunktes des Photostroms mit wachsender Beleuchtungsstärke zu kathodischen Werten hin begründet werden. Bei stärkerer UV-Bestrahlung, d.h. vermehrt generierten Elektron- u. Lochdichten, wird dieser parasitär wirkende Kanal innerhalb des Halbleiters bei kleineren Spannungen gesättigt, und es kommt bereits bei geringerer Bandkrümmung zu einem deutlich sichtbaren Ladungstransfer über die Grenzfläche, dem meßbaren Photostrom (siehe rechte logarithmische Halbachse in $\rightarrow$ Abb. 5.4). Der Einsatzpunkt des Photostroms wandert mit zunehmender UV-Beleuchtungsstärke zu immer mehr kathodischen Werten hin.

5.3. Elektrochemische Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Für die MBE-Schicht, welche auch schon im → Kapitel 5.1 zur Photospannung Verwendung fand, wurde die Kapazität der Raumladungszone C_{sc} mit dem vorhandenen elektrochemischen Aufbau in 0,5 molarer Schwefelsäure experimentell bestimmt. Das Ersatzschaltbild dieser Anordnung ist in → Abb. 5.6 gegeben. Der Faraday-Strom ist im unbeleuchteten Zustand innerhalb des für die Dotierstoff-Profilometrie verwendeten Spannungsbereichs der Verarmung vernachlässigbar. Der zur Kapazität parallel geschaltete Faraday-Widerstand $R_{Faraday}$ ist damit unendlich groß. Das Ersatzschaltbild vereinfacht sich entsprechend. Die verbleibenden Serienwiderstände sind gegeben durch die Zuführung innerhalb der Halbleiterprobe (R_{bulk}) und des Elektrolyten ($R_{Elektrolyt}$) zur eigentlichen Grenzfläche. Sie werden durch eine vorher durchzuführende *offset*-Korrektur ermittelt; eine detailliertere Beschreibung zu diesem Verfahren ist im BIORAD Benutzerhandbuch [65] enthalten. Die gewonnenen spannungsabhängigen Kapazitätswerte C_{sc} sind in → Abb. 5.7 zusammen mit ihren reziproken Quadraten aufgetragen. Auf einem großen Spannungsintervall von -0,5 bis 2,5 VvsSCE verhält sich die im *n*-GaN-Material ausgebildete Raumladungszone gemäß der → Mott-Schottky-Gleichung (4.10). Dies ist direkt aus dem linearen Verhalten der reziproken quadratischen Kapazität erkennbar. Die Extrapolation des linearen Bereiches liefert für die Flachbandspannung V_{fb} einen Wert von ca. -0,8 VvsSCE für pH=0. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, welche von van de Lagemaat [52] und Kocha [66] für *n*-GaN ermitteln wurden (-0,8±0,05 VvsSCE bzw. -0,75-0,055×pH VvsSCE). Gleichzeitig ist dieser Spannungsbereich (Verarmungsfall des *n*-Typ *wide bandgap*-Halbleiters) durch einen extrem geringen Dunkelstrom gekennzeichnet.

Aus der Steigung der reziproken quadratischen Kapazität C_{sc} kann die Donatorkonzentration N_D des Halbleitermaterials mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{1}{(C_{sc})^2} = \frac{2}{e e_0 e_s N_D} (V - V_{fb}) \quad (5.5)$$

zu $N_D \approx 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt werden. Diese Konzentration entspricht damit auch dem Dotierstoffniveau dieser Probe, welches auch durch das Hall-Meßverfahren bestimmt wurde. Bemerkenswert ist weiter die Tatsache, daß sich trotz der extrem hohen Dotierung an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche überhaupt ein Kontakt vergleichbar mit einem sperrenden Schottky-Kontakt ausbildet. Die Realisierung eines metallurgischen Schottky-Kontakts bei einer solch hohen Dotierung an der Oberfläche ist technologisch kaum machbar, da sich durch die hohe Majoritätsladungsträger-Konzentration die Breite einer Schottky-Barriere sehr stark vermindert und Tunneleffekte ermöglicht. Der Betrieb eines solchen Übergangs in Sperrrichtung wäre mit hohen Leckströmen behaftet, was Aussagen über die Verarmungszone innerhalb eines konventionellen CV-Meßverfahrens erschweren würde.

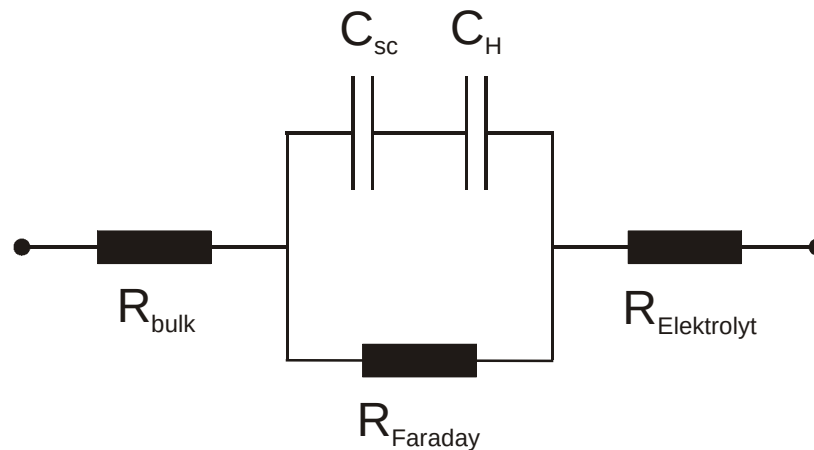


Abb. 5.6: Ersatzschaltbild: Die drei resistiven Komponenten, der Proben- und Zuleitungs- (R_{bulk}), der Grenzübergangswiderstand (R_{Faraday}) und der Widerstand des Elektrolyten ($R_{\text{Elektrolyt}}$), sind in Reihe geschaltet. Parallel zum spannungs- und beleuchtungsabhängigen Faraday-Widerstand R_{Faraday} ist die Serienschaltung der Halbleiterkapazität C_{sc} und der Helmholtz-Kapazität C_{H} angebracht.

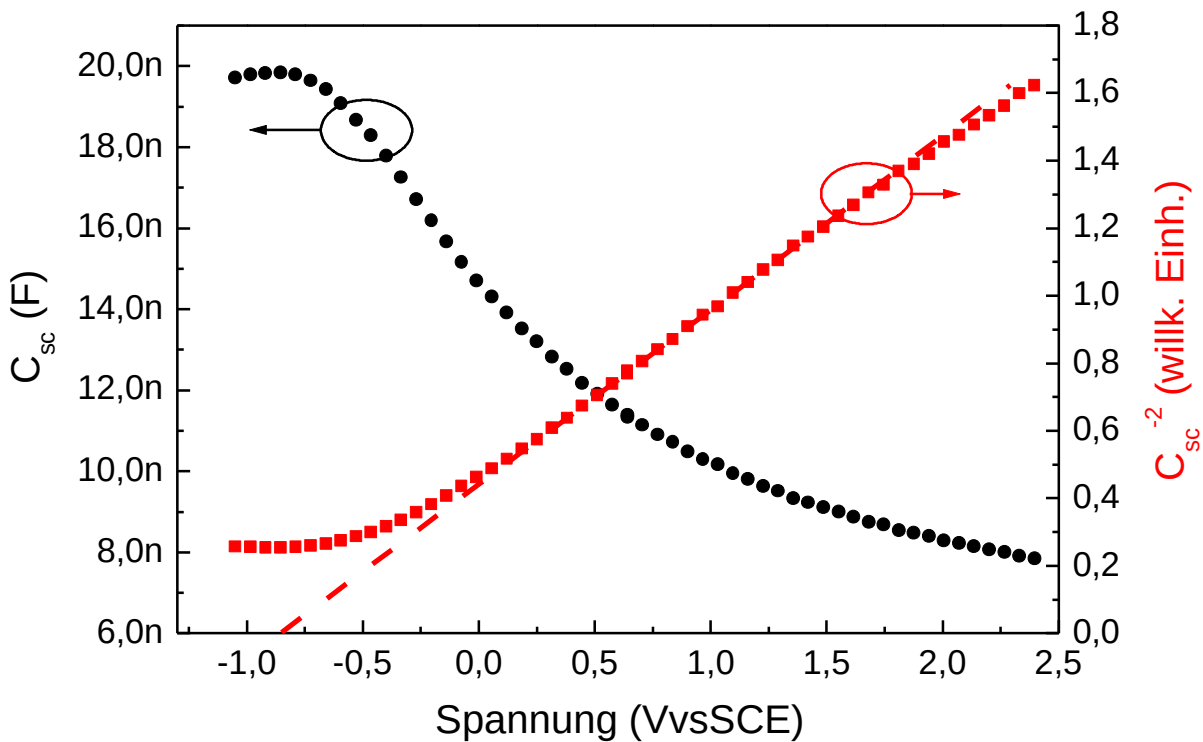


Abb. 5.7: Darstellung der Halbleiter-Kapazität C_{sc} und ihres reziproken quadratischen Wertes C_{sc}^{-2} in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Aus der Darstellung wird die Flachbandspannung V_{fb} (Schnittpunkt) und die Dotierung N_D (Steigung) des Halbleiters entnommen.

Wegen der hohen Ladungsträgerkonzentration und der daraus resultierenden Durchbrucheffekte (auch ohne UV-Beleuchtung) ist es jedoch auch mit dem elektrolytischen Kontakt nicht möglich, die Raumladungszone beliebig weit in das Halbleitermaterial hinein auszuweiten (hier weniger als 10 nm). Damit bleibt eine Aussage über die Dotierstoffkonzentration oder gar ein tiefen aufgelöstes Profil stets limitiert auf diesen oberflächennahen Bereich.

Wollte man nun ein über den oberflächennahen Bereich hinausgehendes Profil aufnehmen, müsste nun bei einem metallurgischen Halbleiter-Kontakt das Metall selektiv geätzt werden, in einem Ätzschritt ein wohl definierten Materialabtrag des Halbleiters herbeigeführt und anschließend erneut ein Schottky-Kontakt aufgebracht und eine CV-Messung durchgeführt werden. Dieses Vorgehen ist in jedem Fall umständlich, zeitaufwendig und auch extrem fehleranfällig.

Anders verhält es sich beim *ECV-Profiling*: Nach einer einmaligen Probenpräparation wird alternierend das chemisch inerte Nitrid unter Lichtanregung photoelektrochemisch in eine frei einzustellende Tiefe W_{etch} geätzt und anschließend im unbeleuchteten Zustand eine CV-Messung durchgeführt. Aus den so gewonnenen CV-Daten kann nun tiefenaufgelöst die Dotierstoffkonzentration bestimmt werden. Die sukzessive Ätzung verlagert dabei die zu untersuchende Grenzschicht der Raumladungszone ins Innere der Halbleiterprobe, die übliche Beschränkung auf oberflächennahe Bereiche entfällt. Auch bei dem verwendeten Gerät *Electrochemical Profiler* PN4300 der Firma BIORAD kann in automatischen und individuell einstellbaren Schrittweiten zwischen Meß- und Ätzzyklen abgewechselt werden.^f Bei einer MBE-GaN-Probe (Gesamtdicke ca. 540 nm) wurde dies bis zu einer Ätztiefe W_{etch} von ca. 200 nm durchgeführt. Entlang der gesamten Scantiefe $W_{\text{scan}} := W_{\text{etch}} + W_{\text{depl}}$ wurde eine nahezu konstante, aber hohe Dotierung von 2 bis $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt, wie sie sowohl an der Oberfläche als auch in vergleichenden Hall-Messungen für die nominell undotierte, aber dennoch entartete MBE-Probe ermittelt wurde.

Andere Beispiele der ECV-Charakterisierung, welche allesamt mit Hilfe der sog. zyklischen Oxidation gewonnen wurden, finden sich in → Anhang E.

^f Dies gilt für Halbleiter mit vergleichsweise geringer Bandlücke (etwa Si und GaAs). Das geräteinterne Beleuchtungssystem (Halogenlampe mit einer gewöhnlichen Borglasoptik) allein läßt den photounterstützten Ätzabtrag von GaN o.ä. nicht zu und mußte für diese Zwecke um einen HeCd-Laser bzw. UV-Lichtquelle und geeignete UV-Optik erweitert werden.

Kapitel 6 PEC-Ätzen im reaktionslimitierten Regime

6.1. Der Mechanismus der PEC-Ätzung und Ätzrate

Die Bereitstellung von photogenerierten Löchern kann mit einer Abgabe von Elektronen an der Oberfläche gleichgesetzt werden. Sind diese Elektronen nicht durch einen Transfer über die Grenzfläche^g bereitgestellt, so wird das Nitridmaterial dabei gemäß der folgenden Gleichung oxidiert:



Diese elektrochemische Teilreaktion wurde erstmals von Youtsey [58] postuliert und erklärt zugleich die Entstehung von geruchlosen und wasserunlöslichen Gasbläschen (N_2) in unseren Experimenten.^h Die Generierung bzw. die Präsenz von Blasen am Dichtungsring der elektrochemischen Zelle kann während des Experiments sehr leicht beobachtet werden. Ohne Bläschen ist das Erscheinungsbild der UV-beleuchteten und vom Dichtungsring begrenzten GaN-Fläche hellgelb und kreisrund. Die Gelbfärbung rührt von der für GaN typischen gelben Lumineszenz. Eine Abweichung von einem kreisrunden Profil deutet auf anhaftende Bläschen hin. Ihr Auftreten kann den Fortgang der Ätzreaktion in passiver Weise negativ beeinflussen und im Extremfall sogar ganz stoppen, wenn sich der kegelförmig zugeschnittene Dichtungsring ($\varnothing$ 1,1 bzw. 3,6 mm) vollständig mit einer Blase belegt. Es wird dann kein weiterer Stromfluß mehr zugelassen. Deswegen mußte, speziell bei der kleinen Version von verwendeten Dichtungsringen, von Zeit zu Zeit der ursprüngliche Zustand ohne Blasen durch einen von außen initiierten Druckimpuls in Richtung Dichtungsring wieder hergestellt

^g Einem Elektronentransfer entspricht z.B. die Oxidation von Chloridionen (Cl^-) zu Chlor an der Oberfläche. Das Chloridion gibt dabei ein Elektron an das Leitungsband des *n*-Halbleiters ab (Elektroneninjektion).

^h Die ebenfalls möglich Generierung von Ammoniak (NH_3), der aber ebenso nur begrenzt wasserlöslich ist, kann ausgeschlossen werden, da bereits geringste freigesetzte Mengen vom menschlichen Geruchssinn wahrgenommen werden.

werden. Dazu wurde entweder die im Gerät (BIORAD PN4300) integrierte Minipumpe oder ein spezieller Handpumpenaufbau verwendet.

Aus $\rightarrow$ Gleichung (6.1) geht ebenfalls hervor, daß nur die Gruppe III-Komponente des Gruppe III-Nitrids (hier: Gallium) oxidiert wird, während der Stickstoff seinen kovalenten Bindungs- und damit auch seinen Oxidationszustand beibehält. Dies ist im Gegensatz zu konventionellen III-V-Verbindungshalbleitern wie etwa GaAs oder InP: bei diesen wird während der elektrochemischen Zersetzung auch die Gruppe V-Komponente (Arsen bzw. Phosphor) oxidiert, etwa zu As^{3+} bzw. P^{3+} [59]. Während also bei diesen III-V-Halbleitern zur Oxidation einer Formeleinheit 6 Löcher benötigt werden (zweimalige Überführung vom Oxidationszustand 0 für eine kovalente Bindung in den Oxidationszustand +3 für die Gruppe III- und Gruppe V-Komponente), sind für die Gruppe III-Nitride nur 3 Löcher notwendig (siehe auch $\rightarrow$ Gleichung (6.1)). Damit ist ebenfalls die Valenz z der zugrundeliegenden elektrochemischen Reaktion gegeben durch die natürliche Zahl 3. Dieser Faktor ist entscheidend für die in-situ (zeitgleiche) Beobachtung der Reaktionskinetik. Unter der Voraussetzung, daß parasitär ablaufende Reaktionen, wie etwa die oben angedeutete Oxidation von Chlor-Ionen aus dem Elektrolyten oder gar die Oxidation von Wasser, ausgeschlossen bzw. vernachlässigt werden können, kann damit die beobachtete Stromdichte j_{photo} unter UV-Bestrahlung als direktes Maß für die Oxidations- bzw. Ätzrate r benutzt werden. Die Ätztiefe W_{etch} ergibt sich elementar durch Anwendung des Faraday'schen Gesetzes zu:

$$W_{\text{etch}} = \frac{1}{z} \left[\frac{M_{\text{GaN}}}{\rho_{\text{GaN}}} \frac{1}{N_A e} \right] \underbrace{\int_{\text{Start}}^{\text{Ende}} j_{\text{photo}} dt}_{q_{\text{photo}}} \quad (6.2)$$

In differentieller Form ist damit die Ätzrate r

$$r = \frac{d W_{\text{etch}}}{dt} = \frac{1}{z} \left[\frac{M_{\text{GaN}}}{\rho_{\text{GaN}}} \frac{1}{N_A e} \right] j_{\text{photo}} \quad (6.3)$$

welche mit den Werten für die molare Masse $M_{\text{GaN}} = 83,73 \text{ g/mol}$ und der spezifischen Dichte von GaN ($\rho_{\text{GaN}} = 6,1 \text{ g/cm}^3$) und der Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \times 10^{23} / \text{mol}$ in die folgende Arbeitsgleichung übergeht:

$$r [\text{nm/min}] = 29 j_{\text{photo}} [\text{mA} / \text{cm}^2]. \quad (6.4)$$

Die Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes für den Fall der photoelektrochemischen Zersetzung von Gruppe III-Nitriden wurde für wäßrige Kaliumhydroxid-Lösungen (15% und 0,5 m) untersucht. Dazu wurden *n*-GaN-Probenstücke ($n=3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) unter galvanostatischer Kontrolle geätzt. Galvanostatisch bedeutet, daß der Strom fest von außen eingeprägt wird und ein Regelmechanismus die Spannung der Gegenelektrode entsprechend anpaßt. Die Stromdichte in diesen Experimenten variierte zwischen 0,5 und 4,0 mA/cm². Wie man anhand der → Abb. 6.1 erkennen kann, erhält man für jede vorher eingestellte Stromdichte einen linearen Zusammenhang zwischen der Ätztiefe und der integrierten Photostromdichte j_{photo} , der flächenspezifischen Ladung q_{photo} (→ Gleichung (6.2)). Damit ist das Faraday'sche Gesetz anwendbar. Die Ätzrate ist dabei frei einstellbar in einem weiten und technologisch relevanten Bereich von ca. 10 -100 nm/min. In → Abb. 6.1 wurden neben den experimentellen Werten auch die theoretisch zu erwartenden Kurvenverläufe für die natürlichen Werte 2,3 und 4 für die Valenz z aufgetragen. Hier erscheint zunächst eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf für eine Valenz $z = 4$, d.h. ein Reaktionsschema mit 4 beteiligten Löchern pro Formeleinheit.

In einer zweiten Versuchsreihe wird wieder unter galvanostatischer Kontrolle bewußt eine definierte Flächenladungsdichte vorgegeben. Der in allen Experimenten vorgegebene Wert von 0,8 C/cm² entspricht dabei etwa dem Abtrag der halben Probendicke (ca. 300 nm). Dies ist durch mehrere Versuchsreihen mehrmals empirisch bestätigt worden. Bis auf die verwendeten Stromdichten kleiner als 0,5 mA/cm² wird mit allen gewählten Stromdichten (hier bis 6,4 mA/cm²) in etwa die gewünschte Probentiefe erreicht (→ Abb. 6.2). Zum Vergleich werden in → Abb. 6.2 auch die Niveaus, welche für die Valenzwerte 3, 4 und 6 zu erwarten sind, 379 nm, 285 nm bzw. 190 nm, eingezeichnet. Der zugrundeliegende Ätzmechanismus ist damit sicher nicht von der Valenz $z = 6$ wie bei den üblichen III-V-Halbleitern. Wie in beiden Versuchsreihen gezeigt wird ist die photoelektrochemische Ätzung der Gruppe III-

Nitride bei einer vorgegebenen Ladungsdichte deutlich effektiver als dies eine Valenz z von 6 zulassen würde. Das Hauptfeld der Experimente liegt in beiden Versuchsreihen um einen Valenzwert von 4. Jedoch ist bei seiner Bestimmung nach einem Minimum zu suchen, welches gerade die idealisierte Basisreaktion kennzeichnet. Zusammen mit dem dargestellten Reaktionsschema ($\rightarrow$ Gleichung (6.1)) ist die Festsetzung der Valenz z auf einen Wert von 3 naheliegend. Eine experimentell nach oben auftretende Abweichung kann durch parasitäre, speziell durch die UV-Anregung hervorgerufene Ströme über die Grenzfläche, welche aber selbst nicht zum Faraday-Strom beitragen, oder andere Grenzflächenreaktionen (wie die Oxidation von Chlor-Ionen zu Chlor) erklärt werden.

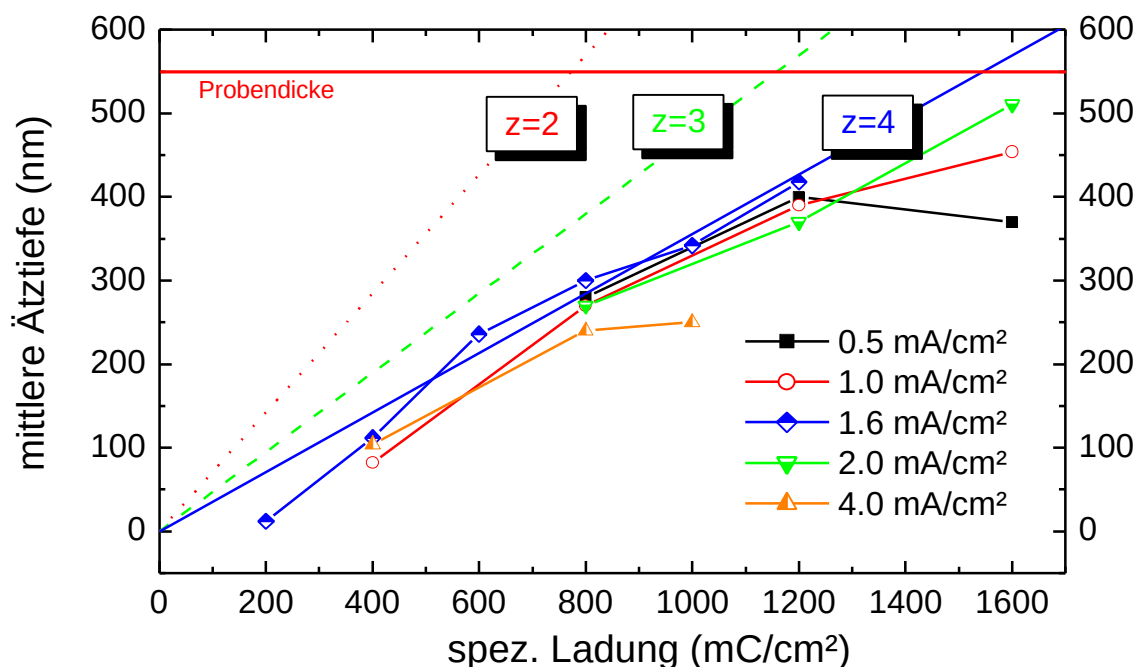


Abb. 6.1: Abhängigkeit der mittleren Ätztiefe für unterschiedliche, eingeprägte (Photo-)Stromdichten als Funktion ihrer zeitlich integrierten Größe der flächenspezifischen Ladung. Ebenso aufgetragen sind die theoretischen Kurven, welche sich für die Valenzwerte z von 2, 3 und 4 ergeben.

In keinem PEC-Experiment, weder in den beiden obigen Versuchsreihen noch sonst, konnte allerdings ein Valenzwert geringer als 3 erzielt werden. So wurde z.B. in der zweiten Versuchsreihe, die in $\rightarrow$ Abb. 6.2 wiedergegeben ist, unter Verwendung einer Photostromdichte j_{photo} von 1,6 mA/cm² als experimentelle Untergrenze der Valenz z ein Wert von 3,3

gefunden. Wenn man zusätzlich das verwendete Meßverfahren zur Bestimmung der durchschnittlichen Ätztiefe, die Oberflächen-Profilometrie mit einem Sloan Dektak 3030 Gerät, näher betrachtet, erscheint eine leichte Korrektur zu kleineren Valenzen als den experimentell bestimmten plausibel. Bei dem Meßverfahren rastert eine makroskopische Nadel mit einem Krümmungsradius von $12\text{ }\mu\text{m}$ über eine mikroskopisch geformte Oberfläche beliebiger Topographie. Eine Unterschätzung der wahren mittleren Ätztiefe ist dadurch leicht gegeben, da kleine Vertiefungen zum Teil nicht erkannt werden können.

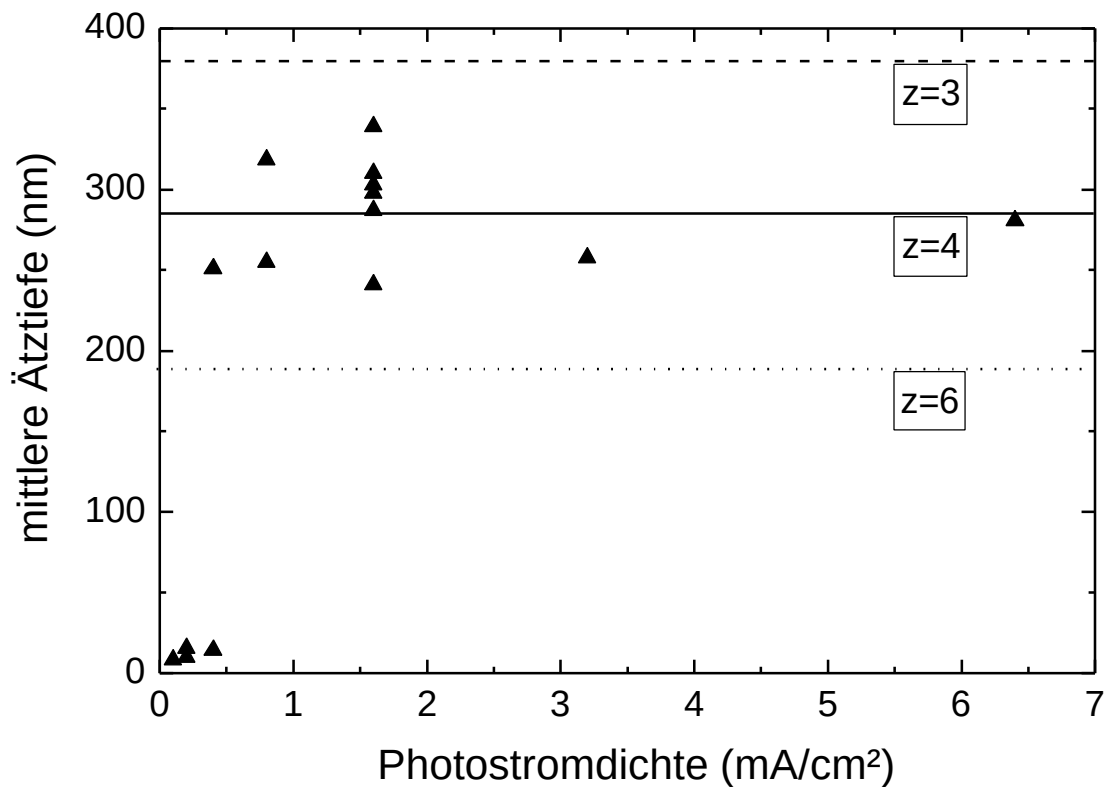


Abb. 6.2: Mittlere PEC-Ätztiefe in Abhängigkeit von der eingepprägten Photoströmdichte. Die Ätzzeit ist in allen dargestellten Fällen entsprechend angepaßt, so daß die flächenspezifische Photoladung q gerade jeweils $800\text{ mC}/\text{cm}^2$ beträgt. Als Orientierungslinien sind auch die theoretisch zu erwartenden Ätztiefen für eine Valenz z von 3 (380 nm), 4 (285 nm) und 6 (190 nm) wiedergegeben.

Es wurde somit experimentell bestätigt, daß die grundlegende Reaktion bei der photoelektrochemischen Ätzung von Gruppe III-Nitriden (hier: GaN) einer Oxidation des Gruppe III-Metalls (hier: Gallium) in den Oxidationszustand +3 und einer Freisetzung des Stickstoffs im kovalenten Bindungszustand, als Stickstoffgas (N_2), entspricht ($\rightarrow$ Gleichung (6.1)). Dies wird im weiteren auch durch eine gute Übereinstimmung zwischen den abgeschätzten Gasvolumina am Dichtungsring während des Ätzexperiments beobachteten und der theoretisch aus dem Materialabtrag bzw. der Photoladung vorausgesagten Gasentwicklung gemäß den $\rightarrow$ Gleichungen (6.1) und (6.2) untermauert.

Aus beiden Versuchsreihen geht hervor, daß die Photostromdichte ein äußerst hilfreiches Instrument bei der in-situ Beobachtung der Grenzflächenreaktionsgeschwindigkeit ist. Bei externer (galvanostatischer) Regelung durch Variation der Spannungsdifferenz zwischen Halbleiterelektrode und Gegenelektrode (Platindraht) kann durch Vorgabe des Photostroms auch jede nahezu beliebige Ätzrate (≤ 100 nm/min bei einer UV-Intensität von ca. 100 mW/cm²) eingestellt werden.

6.2. Anisotropie der PEC-Ätzung

Durch die Verwendung des neu entwickelten Verfahrens der photounterstützten naßchemischen Ätzung der PEC-Ätzung im besonderen wurden bereits vielversprechende Resultate erzielt [58,67]. Neben einer reproduzierbaren und recht hohen Ätzrate (bis zu 130 nm/min in unseren eigenen Experimenten) besitzt das Verfahren ein anisotropes Ätzprofil, wie es zur Strukturierung von modernen Bauelementen oder bei der Facettierung von Laserstrukturen erwünscht wird.

Dies wird anhand der $\rightarrow$ Abb. 6.3 veranschaulicht, in welcher die REM-Aufnahme an einer mit Titan (100 nm) maskierten, ursprünglich 3 μ m dicken *n*-GaN-Probe wiedergegeben ist. An der Metallmaske wird das unmaskierte GaN stark anisotrop geätzt. Im Vordergrund der $\rightarrow$ Abb. 6.3 in 2 μ m Äztiefe ist nicht das Substratmaterial Saphir zu sehen, sondern eine verbleibende, noch ca. 1 μ m dicke GaN-Schicht mit einer geringen Oberflächenrauigkeit. Unterhalb der Metallmaske findet im Halbleitermaterial keine Elektron-Loch-Paargeneration via Photonenabsorption und somit auch kein photoelektrochemisch bedingter Materialabtrag statt. Die Kantensteilheit ist somit gegeben durch den lokalen Einfallswinkel des UV-Lichts.

Der verwendete HeCd-Laser ist dafür geeignet, ein vertikal abfallendes Profil zu generieren. Die Streifen am Kantenübergang zwischen dem mit Titan maskiertem Material und dem Ätzgrund sind vermutlich auf die ebenfalls vertikal im GaN verlaufenden Versetzungslinien zurückzuführen. Es wurde von Stocker [68] angeregt, diese relativ raue PEC-generierte Flanke, welche etwa bei einer horizontal emittierenden Laser-Streifenstruktur als Spiegelfläche dienen soll, durch kristallographische Ätzung in geschmolzenen Alkali-Hydroxiden bis zu einer quasi perfekten Oberfläche zu verbessern. Das gewünschte Reflexionsvermögen wird dann maximal [69,70]. Das glättende Verhalten von Alkali-Hydroxiden wurde in eigenen Experimenten bereits bei geringen Temperaturen (ca. 80°C) und in wässrigen Lösungen beobachtet. Die Wachstumsfläche (0001) von Ga-polarem Material verhält sich dabei resistent, und eine Maskierung ist nicht zwingend notwendig. Wegen den aber stets vorhandenen Defekten sollte auf eine Schutzmaske jedoch nicht verzichtet werden. Andere Kristalloberflächen als die (0001)-Fläche werden dazu mit hoher Selektivität geätzt [68].

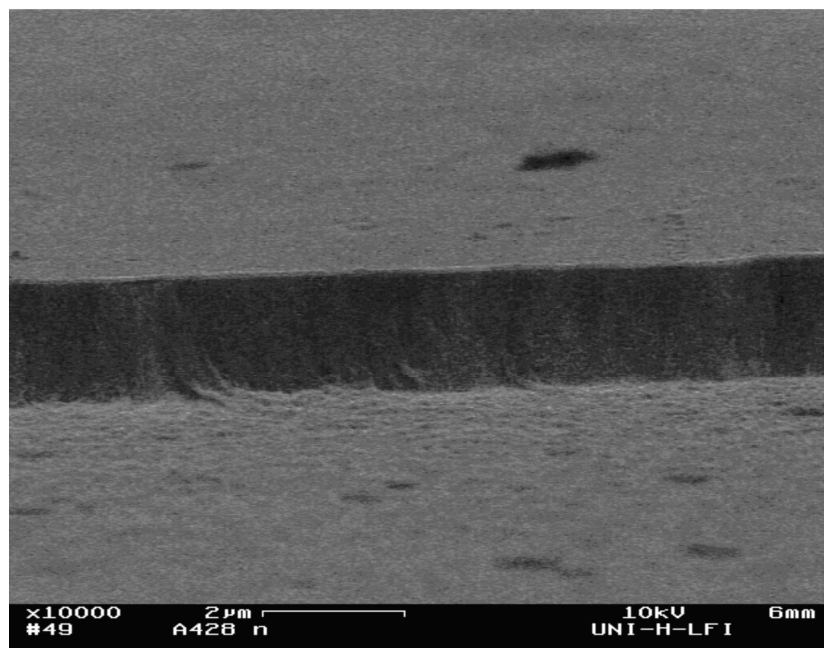


Abb. 6.3: REM-Schrägsicht eines PEC-Ätzprofils. Als Maskenmaterial wurde eine 100 nm dicke Ti-Metallmaske verwendet, welche das darunterliegende GaN-Material vor UV-Bestrahlung abschirmt. Ein Unterätzen der Maske ist nicht beobachtbar. Die Streifenstruktur an der vertikalen, ca. 2 µm hohen Ätzkante rührt vom kolumnaren Wachstum der Epitaxieschicht her.

6.3. Oberflächenmorphologie der geätzten Strukturen

In diesem Abschnitt wird eine Korrelation zwischen der Oberflächenqualität von geätzten Proben und der eingepprägten Photostromdichte im reaktionslimitierten Regime, d.h. unter Verwendung eines nahezu unverdünnten basischen Elektrolyten gegeben. Alle nachfolgenden Ergebnisse wurden in 0,5 m KOH-Lösung unter Einwirkung des HeCd-Lasers mit einer Intensität von 110 mW/cm^2 erzielt. Wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, werden reproduzierbare Ätztiefen für Stromdichte größer als $0,5 \text{ mA/cm}^2$ erreicht. In → Abb. 6.4 sind die resultierenden, elektronenmikroskopischen Oberflächenaufnahmen einer *n*-GaN-Probe in einer PEC-Ätztiefe von jeweils ca. 400 nm bei Einprägung von verschiedenen Stromdichten dargestellt. Die Ätztiefe stimmt – trotz der geringen Menge des verbleibenden GaN-Materials (noch ca. 140 nm) – nahezu ideal überein. Dies belegen die Datenpunkte in der → Abb. 6.1 für eine verwendete Photoladungsmenge von 1200 mC/cm^2 . Aus den REM-Aufnahmen geht hervor, daß für PEC-Ätzexperimente, welche mit geringen Stromdichten von 0,5 bzw. $1,0 \text{ mA/cm}^2$ durchgeführt werden, relativ glatte Schichtmorphologien mit kleineren, sechseckigen Vertiefungen resultieren, welche wohl auf eine kristallographisch bedingte Ätzung an Defekten zurückzuführen sind [68]. Mit größeren Werten für die von außen eingeprägte Stromdichte wird die generierte Oberfläche zunehmend rauher. Dieses Verhalten findet sich auch in mikroskopischen Schrägaufnahmen und den entsprechenden oberflächen-profilometrischen Analysen wieder.

Die allgemein anzutreffende hohe Oberflächendurchstoßdichte von Versetzungen läßt einen gleichmäßigen, d.h. einen technologisch verwertbaren Abtrag bei gleichzeitig hohen Ätzraten nicht zu. Der Einfluß der Versetzungslinien, welche als Zentren für nicht-strahlende Rekombinationen dienen (→ Abschnitte 2.2.2 und 7.1), wird bei hohen Ätzraten immer deutlicher. Bei hohen Ätzraten nimmt ein Großteil der Löcher, welche gerade an die Grenzfläche gelangen, direkt an der Ätzreaktion teil (→ Gleichung (6.1)). Ihre mittlere Verweildauer an der Oberfläche und damit die Zeit, um an Ausgleichsmechanismen der Oberflächenlöcherkonzentration teilzunehmen, ist damit kürzer als bei kleineren Ätzraten. Im reaktionslimitierten Regime wird das Material somit mikroskopisch inhomogen abgetragen, und die resultierende Oberflächenrauigkeit ist dementsprechend hoch. Bei geringem Ätzabtrag können die an der Oberfläche akkumulierten Löcher länger diffundieren und vorhandene Rekombinationszen-

tren ausgleichen, bevor sie an einer Grenzflächenreaktion teilhaben bzw. rekombinieren. Die Effekte von Versetzungslinien werden dadurch im oberflächennahen Bereich quasi kaschiert, es resultiert ein nahezu gleichmäßiger Ätzabtrag. Dieses Regime des geringen Photostroms ist über die Potential-Abhängigkeit des Photostroms ($\rightarrow$ Kapitel 5.2) mit einem relativ geringen Auflösungspotential (*dissolution potential*) von typischerweise kleiner gleich $-0,4 \text{ V}_{\text{vsSCE}}$ verknüpft [71]. Darunter versteht man – im Gegensatz zum Ruhepotential – das Potential der GaN-Elektrode unter photoanodischem Stromfluß gegenüber der stromfrei geführten Referenzelektrode SCE.

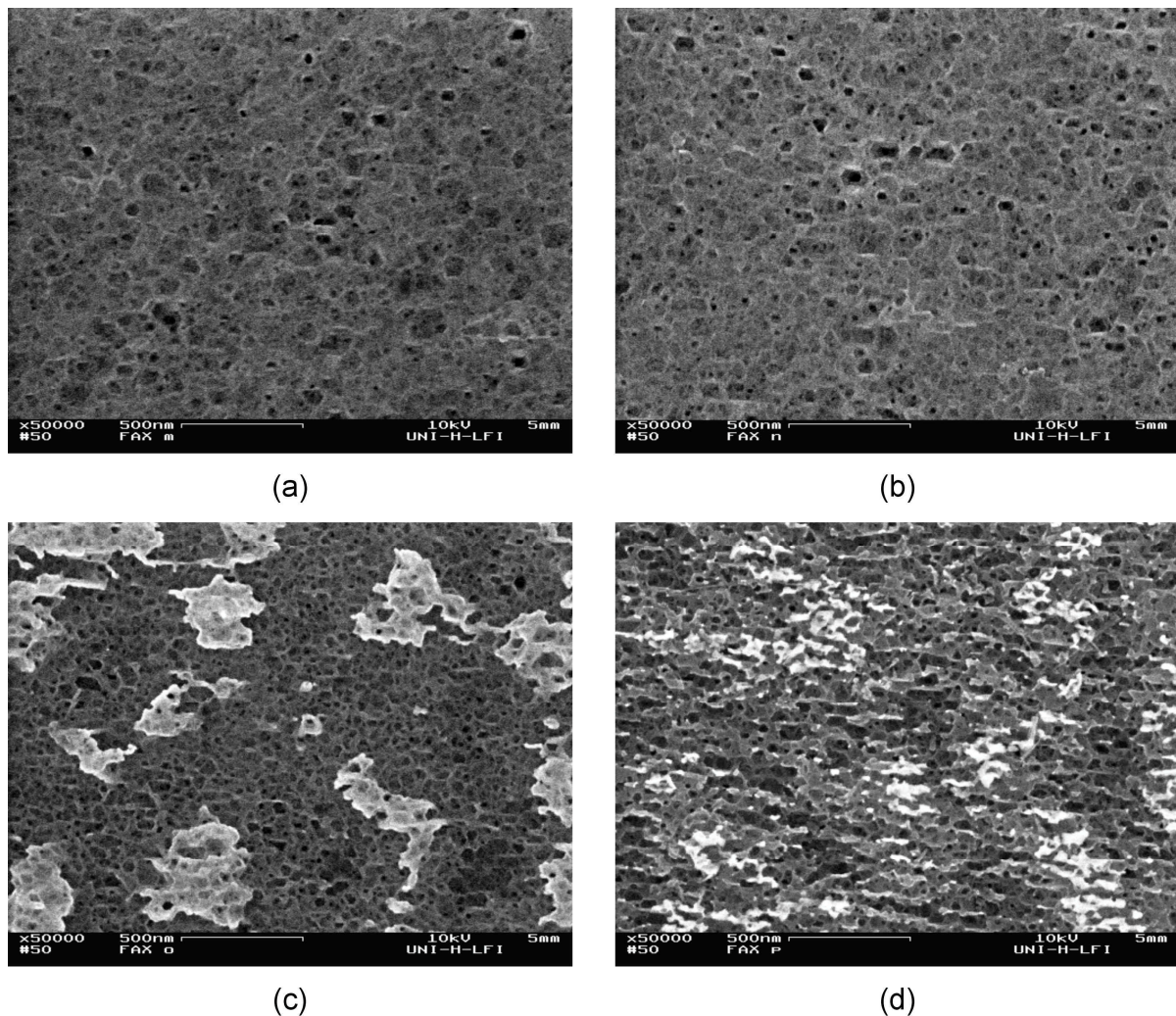


Abb. 6.4: REM-Aufnahmen zur Oberflächentopologie von PEC-geätzten Schichten bei eingepprägtem Photostrom (jeweils 50000fache Vergrößerung): Die Ätztiefe der ursprünglich $0,54 \mu\text{m}$ dicken MBE-Probe beträgt in allen Fällen ca. $0,40 \mu\text{m}$. Die Photostromdichte variierte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ (a) über $1,0 \text{ mA/cm}^2$ (b) und $2,0 \text{ mA/cm}^2$ (c) bis $4,0 \text{ mA/cm}^2$ (d).

6.4. Einführung des Potentiostaten

Bis hierhin wurden nahezu alle Experimente unter Einprägung einer festen Stromstärke, d.h. galvanostatisch durchgeführt. Gerade die Belegung des Dichtungsringes mit freigesetzten Gasblasen läßt aber oftmals die effektive Probenfläche und damit auch die Photostromdichte zeitlich nicht konstant, wenn nicht zusätzlich in periodischen Zeitabschnitten manuell eingegriffen wird. Weder die Verwendung der im Versuchsaufbau integrierten Minipumpe bzw. Handpumpe, noch die Beimischung einer inerten Chemikalie (Triton™ X-100) zum Elektrolyten, welche die Oberflächenspannung drastisch reduziert, können die Belegung des Dichtungsringes mit Gasbläschen wirksam verhindern. Ein Festhalten der Spannungsdifferenz zwischen der zu ätzenden Probe (*working electrode*) und der ebenfalls stromführenden Platin-Gegenelektrode (*counter electrode*) erweist sich ebenfalls in vielen Fällen als problematisch und außerdem als teilweise nicht reproduzierbar, wie eine entsprechende Versuchsreihe ergab. Die erzielten Ätzresultate scheinen stark vom Zustand der Pt-Gegenelektrode abhängig zu sein. Jedoch konnte aus dieser Versuchsreihe in Übereinstimmung mit weiteren Experimenten ein eindeutiger Zusammenhang der Ätzergebnisse (Ätzrate, Photostrom, Oberflächenmorphologie) mit dem sog. Auflösungspotential (*dissolution potential*) gefunden werden. Dabei wird als Bezugspotential zur ätzenden Probe das Ruhepotential der stromlos gehaltenen Referenzelektrode benutzt. Die Mehrzahl der weiteren Experimente wurde deshalb unter Verwendung eines sog. Potentiostaten, d.h. bei festgehaltenem Auflösungspotential, durchgeführt. Die Arbeitsweise und der prinzipielle elektrische Aufbau dieser selbst hergestellten Schaltung ist im → Anhang B skizziert und erläutert.

Kapitel 7 PEC-Ätzen unter Diffusionslimitierung und Oxidation

Unter Verwendung des Potentiostaten kann bei Variation des pH-Wertes des Elektrolyten die folgende Übersicht (→ Abb. 7.1) von photoelektrochemischen Prozessen für den alkalischen Bereich ($\text{pH} > 11$) erstellt werden.

Dabei sind in → Abb. 7.1 neben den Bereichen des oben diskutierten reaktionslimitierten Ätzens ($\text{pH} > 13$), der Oxidation und der *whisker*-Generation folgende Orientierungshilfen eingebunden: Die Flachbandspannung ist gemäß der → Nernst'schen Gleichung (4.15) linear mit dem pH-Wert verbunden. Die dazu parallel nach rechts verschobenen Bereiche des Einsatzpunktes des Photostroms (*onset of photocurrent* – OPC) und des Nullstromdurchgangs (*point of zero current* – PZC) sind nicht fix, sondern variieren leicht in dem eingezeichneten Maße. Dies ist sowohl auf probenspezifische Eigenschaften (Dotierung, Oberflächenrekombinationen) als auch auf die verwendete UV-Beleuchtungsstärke zurückzuführen. Bei einem Auflösungspotential kleiner als $-1,5 \text{ VvsSCE}$ ist an der Halbleiterelektrode mit zum Teil heftiger Gasentwicklung (hier: Wasserstoff) zu rechnen, ebenso für Potentiale im positiven Halbraum jenseits der gekrümmten Kurve (→ Gleichung (6.1); photoinduzierte Freisetzung von Stickstoff). Diese Bereiche sind damit wegen der relativ raschen Belegung des Dichtungsringes mit Gasbläschen für einen stationären Betrieb nicht praktikabel.

Der Übergang zwischen reaktionslimitiertem Ätzen im oberen pH-Halbraum und diffusionslimitiertem Ätzen bzw. Oxidation im unteren pH-Halbraum bei einem pH-Wert kleiner als 12,7 ist ebenfalls als gleitend anzusehen und auch abhängig vom Grad der eingestrahlten UV-Lichtleistung. Als Unterscheidungskriterium kann das zeitliche Verhalten des Photostroms während eines PEC-Ätzexperiments benutzt werden. Während im reaktionslimitierten Ätzregime der Photostrom im wesentlichen nur von der Lochanzahl an der Oberfläche und damit direkt von der eingestrahlten Lichtleistung abhängt, wird im diffusionslimitierten Bereich ein immer stärkerer Einfluß des verwendeten Elektrolyten sichtbar. Durch Diffusionseffekte im Halbraum des Elektrolyten wird die Reaktionskinetik auf ein geringeres Niveau gezwungen, welches im Gegensatz zum reaktionslimitierten Regime dann nicht mehr unmittelbar von der Beleuchtungsstärke (→ Kapitel 6) bestimmt wird, sondern vielmehr von lokalen Eigenschaften des Elektrolyten.

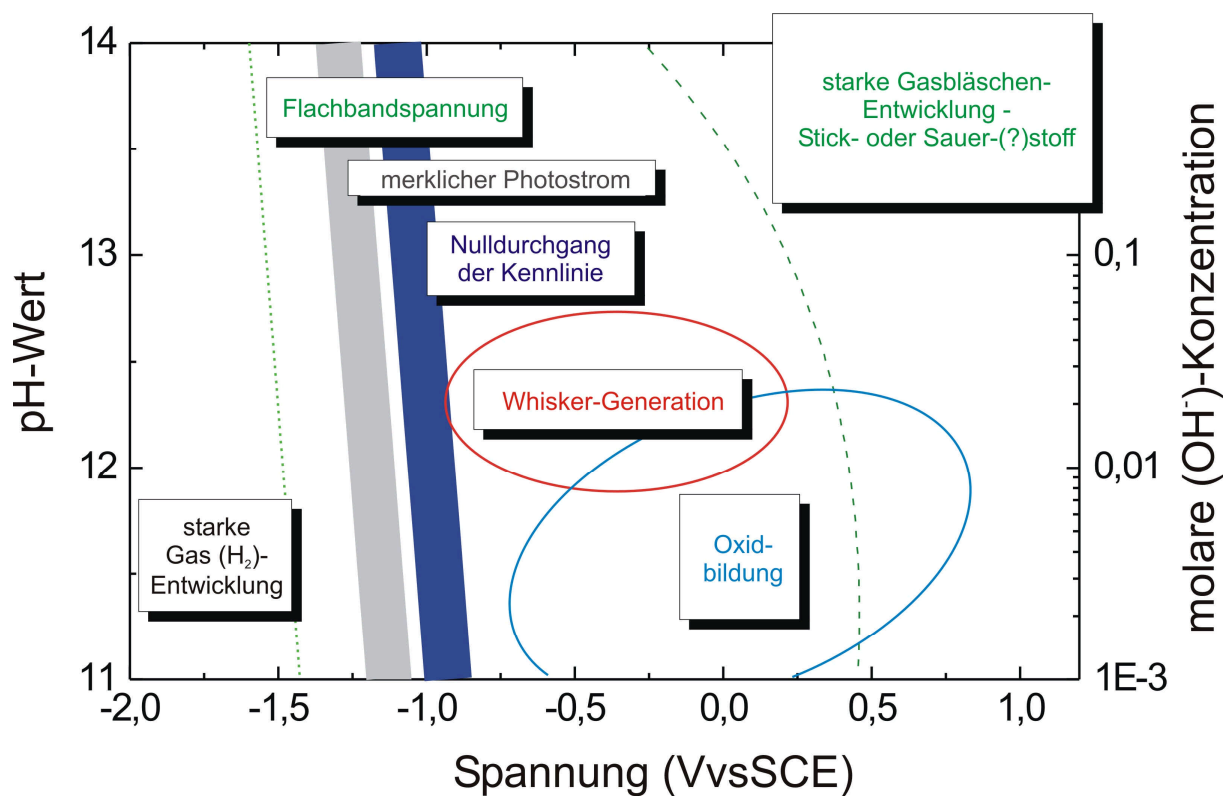


Abb. 7.1: Übersicht für die untersuchten photounterstützten Ätz- und Oxidationsbereiche an n-GaN für alkalische Elektrolyten (pH 11-14): Für negativere Werte als der Flachbandspannung V_{fb} ist starke Gas-Entwicklung beobachtbar (linker Bereich). Das Auftreten des Photostroms (OPC) und der Nulldurchgang der Kennlinie (PZC) sind selbst abhängig von der zur Verfügung stehenden UV-Lichtintensität, es wird also nur der typische Bereich wiedergegeben. Der bei mittleren pH-Werten von ca. 12,3 anzutreffende Bereich der whisker-Generation trennt das reaktionslimitierte Regime (höhere pH-Werte) vom diffusionskontrollierten Ätz- und Oxidationsregime (niedrige pH-Werte). Auch für den anodischen Teilbereich ist eine gekrümmte Orientierungslinie eingetragen, jenseits welcher mit vermehrter Gasentwicklung zu rechnen ist.

Als repräsentatives Beispiel für das diffusionslimitierte Ätzen ist in → Abb. 7.2 der zeitliche Verlauf des (Photo-)Stroms (Chronopotentiogramm) einer n -GaN-Probe bei festem Auflösungspotential ($-0,2$ VvsSCE) in 2×10^{-3} m KOH-Lösung ($\text{pH}=11,3$) wiedergegeben. Der Photostrom ist in der Anfangsphase des PEC-Experiments vergleichbar hoch und noch reaktionslimitiert, innerhalb einer Minute fällt sein Wert jedoch auf ca. ein Viertel des Maximalwertes zu Beginn der UV-Anregung ab und ist von nun an diffusionslimitiert. Dieser Wert bleibt bei Fortsetzung des Experiments auch in einem großen Zeitraum (1 h und mehr) nahezu konstant. Wie in separaten Experimenten gezeigt werden konnte, ist der Photostrom in diesem Stadium eines Experiments auch bei Variation der Beleuchtungsstärke von universeller Art. Dieses Phänomen wird im Abschnitt 7.2.2 dieses Kapitels genauer erläutert.

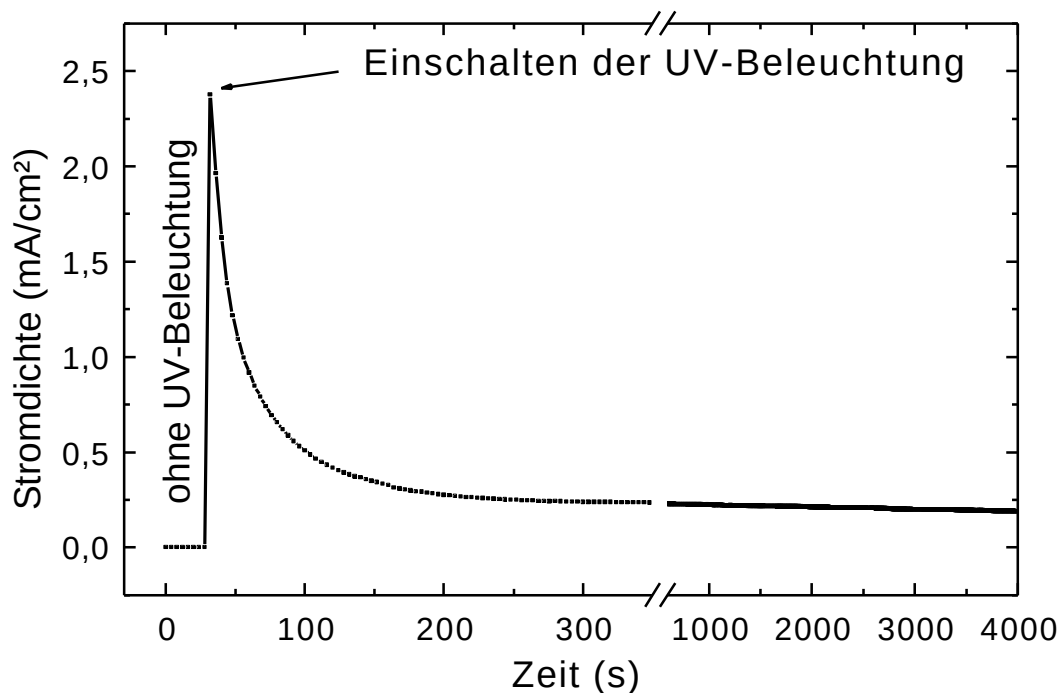


Abb. 7.2: Chronopotentiogramm einer n -GaN-Elektrode in $2 \cdot 10^{-3}$ m KOH ($-0,2$ VvsSCE). Unmittelbar nach Einschalten der UV-Beleuchtung sinkt der Photostrom auf ein konstantes, niedriges Niveau, das auch nach 1 h fast unverändert beibehalten wird.

7.1. Defektsensitives Ätzen und Ausbildung von *whiskers*

Im Übergangsbereich zwischen reaktions- und diffusionslimitiertem PEC-Ätzen und Spannungswerten kleiner 0,2 VvsSCE ($\rightarrow$ Abb. 7.1) findet bei der photoelektrochemischen Ätzung von *n*-GaN die Generation von *whiskers* statt. Dieser Bereich des defektsensitiven Ätzens ist vor allem für die Beurteilung der Qualität des heteroepitaktisch aufgewachsenen Materials interessant, da die Ätzbilder unmittelbar die Anzahl der Versetzungslinien wiedergeben.

7.1.1. Das Auftreten von *whiskers*

Whiskers treten experimentell innerhalb eng bemessener Bedingungen ($\rightarrow$ Abb. 7.1) auf. Zunächst traten die spektakulären Ätzbilder in den Randgebieten von geätztem Material zu Maskierungen hin auf, beim Übergang von reaktionslimitiertem (hoher pH-Wert) zum diffusionslimitierten Ätzen (niedriger pH-Wert) [71]. Youtsey veröffentlichte eine detaillierte Beschreibung dieser Ätzfiguren dazu 1998 [31]. Die Maskengeometrie hat dabei besonderen Einfluß auf die Ausprägung dieser Nanostrukturen ($\rightarrow$ Abb. 7.3). Während weit entfernt von der 0,1 μm dicken Ti-Metallmaske die Bereiche des Nitrid-Materials relativ glatt geätzt werden [31,71], sind die angrenzenden Teilbereiche mit diesen Nanostrukturen reich dekoriert; speziell in den Einbuchtungen, in welchen lokal das Verhältnis von maskierter zu unmaskierter Probenfläche besonders hoch ist. Bei den verwendeten PEC-Ätzparametern (0,02 m KOH, 0 VvsSCE) tritt die Generation von *whiskers* nur in unmittelbarer Nähe von maskierten Gebieten auf. Auch die Begrenzung durch den Dichtungsring am Rand eines jeden Ätzpunkts stellt solch eine Bedingung dar. Dies ist auf örtliche Variationen im pH-Wert zurückzuführen (vgl. auch $\rightarrow$ Abschnitt 7.2.3). Für Auflösungspotentiale größer als 0,2 VvsSCE wurden in keinem eigenen PEC-Experiment *whiskers* gefunden. In diesem Spannungs- und pH-Bereich sind die Nanostrukturen aufgrund ihres geringen Durchmessers mechanisch nicht mehr stabil und brechen leicht ab.

Die Formierung von *whiskers* kann jedoch bei Verwendung von negativeren Spannungen gegenüber der Referenzelektrode in dem Sinne stabilisiert werden, daß die *whiskers* dickere Stümpfe ausbilden und damit auch mechanisch stabiler sind. In gleichem Maße ist auch eine Ausweitung ihres Wachstums von den Maskenbegrenzungen her über die ganze unmaskierte Probenoberfläche hin festzustellen. Durch Vergleich von Mikroskopaufnahmen innerhalb einer Probenreihe (am gleichen Waferstück) stellt man – auch bei Verwendung unterschiedlicher Ätzparameter – fest, daß die Dichte dieser neuartigen Ätzgebilde nahezu identisch bleibt. Ihre Dimensionen, der Durchmesser und die Höhe der *whiskers*, sind durch das potentiostatisch eingeprägte Auflösungspotential bzw. die Photoladungsdichte (gleichbedeutend mit der Äztiefe; → Abschnitt 6.1) bestimmt. Starke Abweichungen zu geringeren Dichten sind jedoch bei Anwendung von positiveren Spannungen festzustellen: hier sind die geformten Nanostrukturen zunehmend instabil, und ihr Durchmesser nimmt teilweise Werte kleiner als 20 nm an. In der Tat sind in vielen REM-Aufnahmen abgebrochene *whiskers* beobachtbar, zum Teil verbleiben die abgebrochenen Nanostrukturen am Ätzgrund (→ Abb. 7.7 c) und d)).



Abb. 7.3: Einfluß der Maskengeometrie auf das Auftreten von *whiskers*: Zurückgesetzte Ätzgebiete (kleine Öffnungswinkel) sind stark mit *whiskers* dekoriert, während offene Flächen und hervorstehende Ätzbereiche mit großem Öffnungswinkel eine Ausbildung verhindern.

7.1.2. *Whiskers* als dekorierte Versetzungslinien

Unter Konditionen für eine stabile Generierung der *whiskers* (negativere Spannungen) ist ihre Anzahldichte zwar variabel von Probe zu Probe, aber doch nahezu universell bzw. intrinsisch für ein Waferstück – abgesehen von Randeffekten: Eine Korrelation mit den ebenfalls vertikal verlaufenden Versetzungslinien innerhalb des Nitrid-Material erscheint naheliegend. Diese Vermutung wird im weiteren gestärkt durch die Übereinstimmung beider Anzahldichten, der *whiskers* und der Versetzungslinien in ihrem Wertebereich von 10^9 - 10^{10} cm⁻², teilweise sogar höher für einige der untersuchten MBE-Epitaxieschichten. Weiterführende TEM-Untersuchungen bestätigen die mittels PEC-Technik gewonnenen Ergebnisse sowohl qualitativ als auch quantitativ. So wurde z.B. bei einer MOVPE-Probe (Y663) die *whisker*-Anzahldichte zu $6,3 \pm 1,2 \times 10^9$ cm⁻² ausgezählt, während eine TEM-Charakterisierung eines anderen Probenstücks des gleichen 2"-Wafers eine Versetzungslinien-Anzahldichte D von ca. 5×10^9 cm⁻² ergab [72]. Ähnliches gilt für eine Serie von MBE-Proben, deren TEM-Analyse in [73] beschrieben ist. Tatsächlich konnte via TEM eine 1:1 Äquivalenz zwischen PEC-*whiskers* und Versetzungslinien (egal welchen Typs, ob Eck-, Schrauben- oder gemischte Versetzung) aufgezeigt werden [31,74]. Die PEC-*whisker*-Generation ist damit ein wirkungsvolles Hilfsmittel, mit welcher sich die entscheidende Kenngröße der Versetzungsanzahldichte D in zuverlässiger Weise, aber gleichzeitig schnell und einfach, d.h. ohne großen präparativen und experimentellen Aufwand, ermitteln läßt – im Gegensatz zu den weitaus aufwendigeren Analysen mittels TEM oder Röntgenbeugung (XRD) [75,76].

Im Vergleich zum in dieser Arbeit vorgestellten PEC-Verfahren ist naßchemisches Defektätzen (*etch pit density*, EPD) in sehr aggressiven Lösungen (geschmolzenes KOH oder siedende Phosphorsäure) teilweise nur sensitiv gegenüber Schraubenversetzungen und unterschätzt deswegen die wahre Gesamtanzahldichte D in vielen Fällen [77]. Außerdem muß dieser Prozeß zeitlich sorgfältig ausgewogen sein, um einerseits jeden Defekt sichtbar zu dekorieren, andererseits besteht durch die enorm hohe Defektdichte hingegen die Gefahr des Überätzens, welches ebenfalls zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Versetzungslinienanzahl führt [77]. Ähnliches gilt auch für die Methode der naßchemischen Oxidation in Oxalsäure [78]. Das hier entwickelte PEC-Verfahren ist hingegen sensitiv für viele Versetzungstypen in heteroepitaktisch aufgetragenen Gruppe III-Nitriden. Eine Verwendung beider

Methoden in einer gegenseitig ergänzenden Art kann somit weiteren Aufschluß sowohl über die Anzahl, als auch die Art von Versetzungen geben.

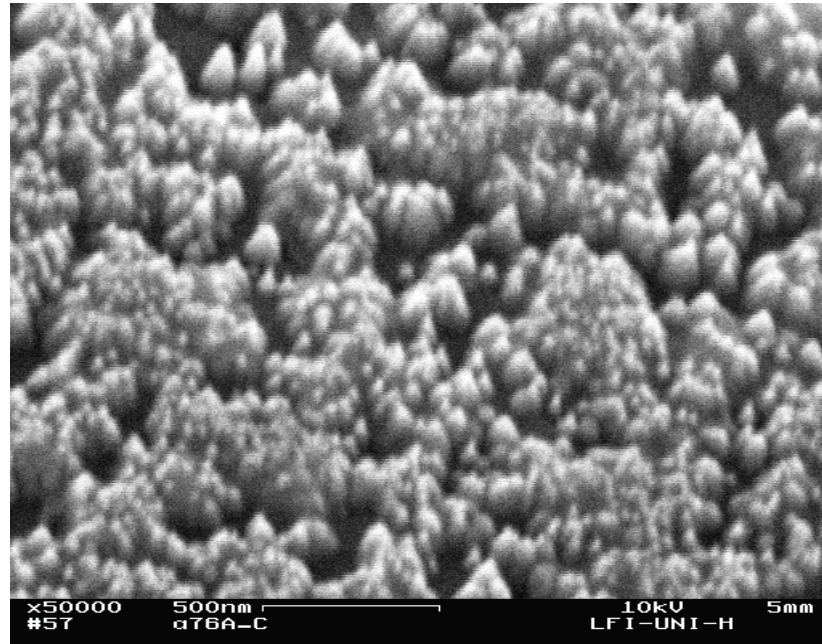


Abb. 7.4: REM-Aufnahme mit Ansätzen von whiskers für eine N-polare MBE-n-GaN-Probe (Lfi, Universität Hannover) unter Verwendung der *simple wet etch*-Methode ($0,1\text{m KOH}/0,1\text{m K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; $50\text{mW}/\text{cm}^2$). Diese Probe wurde unter Verwendung einer GaN-Nukleationsschicht hergestellt.

Gerade für den Zweck der *whisker*-Generation mit dem Ziel der einfachen Bestimmung von der Anzahldichte D wurde die „*simple wet etch*“-Methode von J. Bardwell [79,80] und uns als eine Abwandlung des PEC-Ätzens untersucht [81]. Mit Hilfe dieser Methode kann auf die Verwendung einer elektrochemischen Zelle bzw. die Kontaktierung der *working*-/GaN-Elektrode mit der *counter*-/Pt-Elektrode verzichtet werden, was den experimentellen Ablauf weiter beschleunigt und vereinfacht. Weitere Details zu dieser radikal- und photounterstützten Art des naßchemischen Ätzens von Gruppe III-Nitriden finden sich im → Anhang C.

Bemerkenswert ist weiter, daß mittels PEC- bzw. *simple wet etch*-Technik die Versetzungsdichte auch für N-polare Schichten (→ Abb. 7.4) bestimmt werden kann; solche Strukturen werden bereits von verdünnten Säuren bzw. Basen bei geringer Wärmezufuhr ($80\text{ }^\circ\text{C}$) angegriffen [81]. Der Ätzverlauf erfolgt in diesem Fall kristallflächenorientiert: in REM-Aufnahmen von N-polarem Material sind dann typischerweise nur noch pyramidenförmige

Clusterreste mit $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ Seitenflächen vorzufinden ($\rightarrow$ Abb. 7.5). Die Seitenflächen bilden mit der Substratfläche einen Winkel von ca. 60° , was recht gut mit dem theoretisch zu erwartenden Winkel von $58,4^\circ$ übereinstimmt. Bei Verwendung der *simple wet etch*-Technik in einem verdünnten Elektrolyten ($\text{pH}=13$) sind nach 15 min (bei Raumtemperatur) zwar auch schon Ansätze der kristallographisch bedingten Ätzung zu erkennen ($\rightarrow$ Abb. 7.4), die Auszählung der *whisker*-Ansätze ist jedoch weiterhin möglich ($D = 4,0 \pm 1,3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Pyramiden mit $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ Seitenflächen werden ebenfalls von Ng et al. [82] beim anisotropen Ätzen von N-polarem GaN in wässriger KOH-Lösung beobachtet. Ng bestimmt in dieser Arbeit die Aktivierungsenergie E_a zu 0,59 eV und zeigt auch die Selektivität der Ätzung gegenüber Ga-polaren GaN-Schichten auf. Eine atomistische Erklärung für die polaritätsselektive Ätzung von GaN, welche sogar bei entsprechender Waferpräparation direkt beobachtet werden kann [83], geben Li et al. in Ref. [84]. Entsprechend entstehen bei unseren Experimenten – wie auch bei Ng [82] beim Ätzen von unmaskierten Ga-polaren GaN-Schichten in heißer KOH-Lösung (80°C) bzw. bei Stocker [68] in KOH-Schmelze – teilweise hexagonale Ätzgruben mit $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ Seitenflächen.

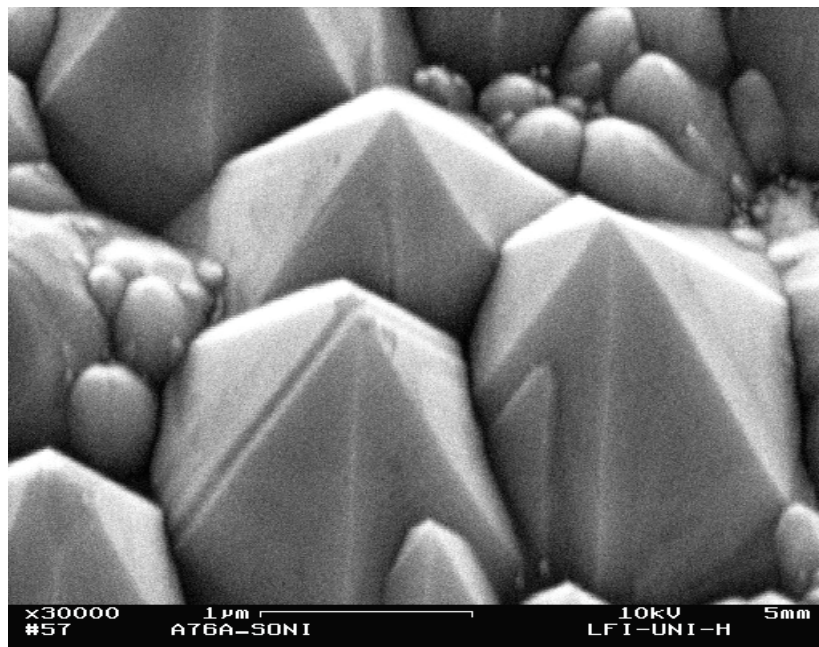


Abb. 7.5: REM-Aufnahme der gleichen N-polaren MBE-n-GaN-Probe wie in ® Abb. 7.4 nach rein chemischem, kristallographischen Ätzen mit deutlich ausgeprägten pyramidenförmigen Strukturen.

7.1.3. Die Ausbildung von *whiskers*

Aus der Literatur ist bekannt, daß Versetzungen in GaN elektrisch aktive Rekombinationszentren sind [29 und darin enthaltene Referenzen]. Elektronenholographische [85] und Rasterkapazitäts-Messungen [86] weisen neben anderen Verfahren den Versetzungslinien ein Akzeptor-ähnliches (*acceptor-like*) Verhalten zu, was aufgrund der örtlich gebundenen, negativen Linienladung (1-2 Elementarladungen pro fundamentaler Gitterkonstante c , [85]) zu einer nicht vernachlässigbaren, lokalisierten Bandverbiegung führt [30]. In der direkten Umgebung von Versetzungslinien spüren photogenerierte Löcher das daraus resultierende Feld und werden teilweise während des PEC-Prozesses zu den Versetzungslinien hingezogen, wo sie rekombinieren, so daß sie für eine Grenzflächenreaktion nicht mehr zur Verfügung stehen. Dies ist in Übereinstimmung mit der vielfachen Beobachtung in Messungen zur ortsauflöser Kathodolumineszenz (CL): In dieser Charakterisierungsmethode bilden sich die unmittelbaren Umgebungen von Versetzungslinien als buchstäblich schwarze Löcher für die positiv geladenen Ladungsträger in Form von kreisrunden Gebieten mit geringer Lumineszenz ab [87,88].

In PEC-Experimenten ist somit der Ätz-Abtrag lokal um eine Versetzungslinie herum stark unterbunden, da die Löcher als notwendige Reaktionsteilnehmer ($\rightarrow$ Gleichung (6.1)) stark reduziert sind. Das ungestörte Halbleitermaterial zwischen den Versetzungslinien wird hingegen selektiv gegenüber dem Material an einer Versetzungslinie geätzt, und ein *whisker* entsteht ($\rightarrow$ Abb. 7.6). In hochauflösenden TEM-Untersuchungen konnte so in der Mitte von ausgeprägten *whiskers* jeweils der Verlauf einer Versetzungslinie nachgewiesen werden [31]. Dieses Verhalten steht im krassen Gegensatz zum orthodoxen Verständnis von defektdekorierendem Ätzen, in welchem der Defekt selbst, wie etwa der Oberflächen-Durchstoßpunkt einer Versetzungslinie, einer ausgewählten, chemisch aggressiven Lösung Angriffsfläche für eine lokale Zersetzung des Materials bietet.

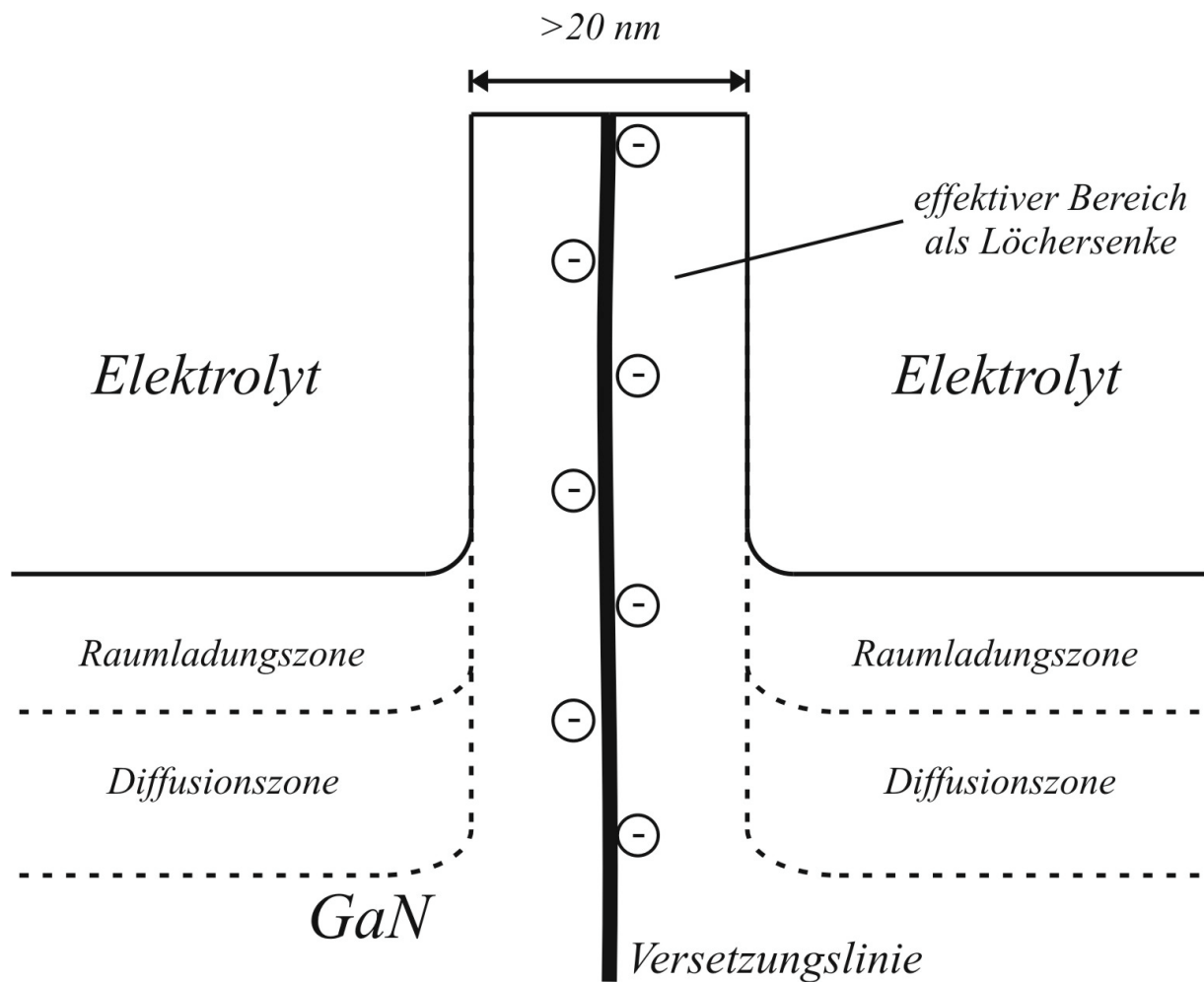


Abb. 7.6: Modell zur Generierung von whiskers: Lokal um eine Versetzungslinie wirkt das Feld der lokalisierten Akzeptor-ähnlichen, negativ geladenen Zustände entgegen dem der Raumladungszone des n-GaN/Elektrolyt-Grenzübergangs. Ein PEC-Ätzabtrag findet nur in dem Bereich zwischen den Versetzungslinien statt.

Die Annahme der elektrischen Aktivität der Versetzungslinien wird durch folgende Versuchsreihe gestützt: Bei ansonsten gleichen Parametern (0,02 m KOH und 310 mW/cm² UV-Beleuchtungsstärke) wurde lediglich das angelegte Auflösungspotential variiert. Dies entspricht in → Abb. 7.1 einem Durchschreiten des für das Auftreten von *whiskers* typischen Bereichs entlang der Spannungshauptachse zum angrenzenden Oxidationsbereich. Die REM-Aufnahmen in → Abb. 7.7 zeigen die mittels PEC-gewonnenen Mikrostrukturen in Aufsicht mit zunehmendem Auflösungspotential.

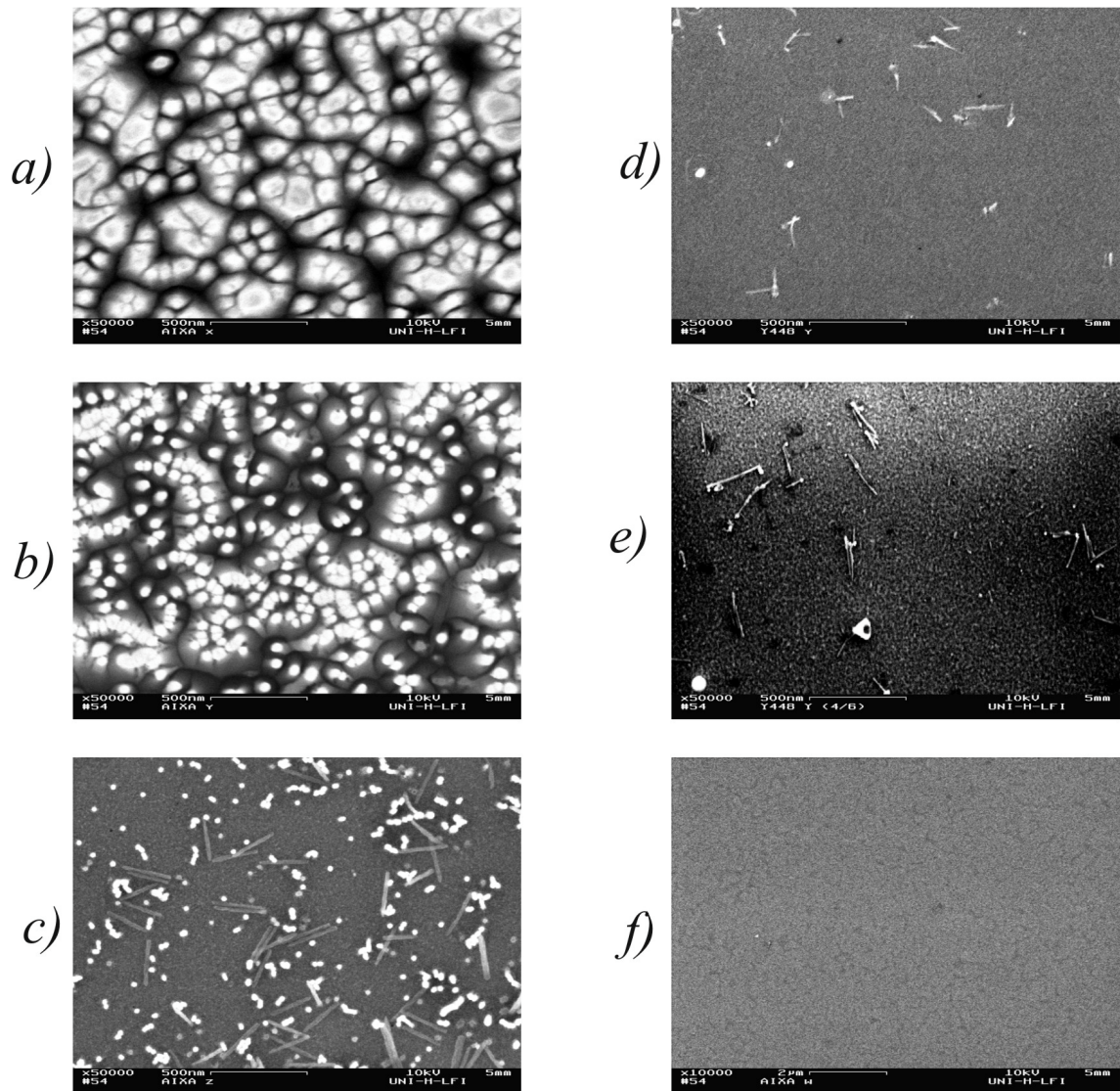


Abb. 7.7: Einfluß des Auflösungspotentials auf die Ausbildung und Form von whiskers anhand von REM-Aufnahmen einer MOVPE-n-GaN-Probe ($n=1,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; $\mu=312 \text{ cm}^2/\text{Vs}$): a) $-1,0 \text{ VvsSCE}$; b) $-0,8 \text{ VvsSCE}$, c) $-0,6 \text{ VvsSCE}$; d) $-0,4 \text{ VvsSCE}$; e) wie d), jedoch nach einem HCl Dip und f) $-0,2 \text{ VvsSCE}$.

Bis auf die letzte Aufnahme mit einem Vergrößerungsfaktor von 10000 sind in allen Flächenausschnitten bei 50000facher Vergrößerung bis zu mehrere hundert *whiskers* wiedergegeben. Eine Auszählung der aufgrund ihrer Geometrie stark abstrahlenden und daher in den REM-Aufnahmen markant hell erscheinenden *whiskers* ist möglich. Eine für diesen Zweck programmierte, halbautomatische Bildverarbeitungssoftware erleichtert das Abzählen von *whiskers* in REM-Aufnahmen erheblich. Gleichzeitig vermindert die Möglichkeit zur Verwendung größerer Flächenausschnitte statistische Fehler. Ein entsprechender Bildausschnitt (screen shot) für die angesprochene Windows-Software findet sich in → Abb. 7.8.

Zu positiven Spannungen hin dünnen die Nanostrukturen aus bzw. brechen aus mechanischen Gründen ab, ihre verbleibenden Rumpfe sind teilweise noch am Ätzgrund erkennbar ($\rightarrow$ Abb. 7.7 c) und d)). Das Verschwinden der whiskers ist bedingt durch die Wahl des angelegten Potentials. Durch den Übergang zu positiveren Auflösungspotentialen wird der Einfluß der sich um die Versetzungslinie ausbildenden effektiven Löchersenke immer kleiner. Der unmittelbare Bereich kann grob mittels der Debye-Länge L_D abgeschätzt werden, und liegt nach $\rightarrow$ Gleichung (4.4) im Bereich von ca. 4-11 nm für ein typisches Elektronenkonzentrationsniveau von 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} [89]. Dies entspricht damit auch der unteren beobachtbaren lateralen Abmessung von stabilen *whiskers*. Innerhalb seiner Löcher-Lebensdauer τ_p kann ein Loch als Minoritätsladungsträger diesen Bereich erreichen und damit rekombinieren. Durch die Wahl eines positiveren Auflösungspotentials wird aber grenzflächennah die Löcher-Lebensdauer τ_p maßgeblich verringert, so daß die Löcher unmittelbar nach Erreichen der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche gemäß $\rightarrow$ Gleichung (6.1) reagieren. Die abgetragenen Bereiche zwischen den verbleibenden Rumpfen um die Versetzungslinien werden größer, was sich in den REM-Aufnahmen der $\rightarrow$ Abb. 7.7 als zunehmend graue Grundfarbe widerspiegelt.

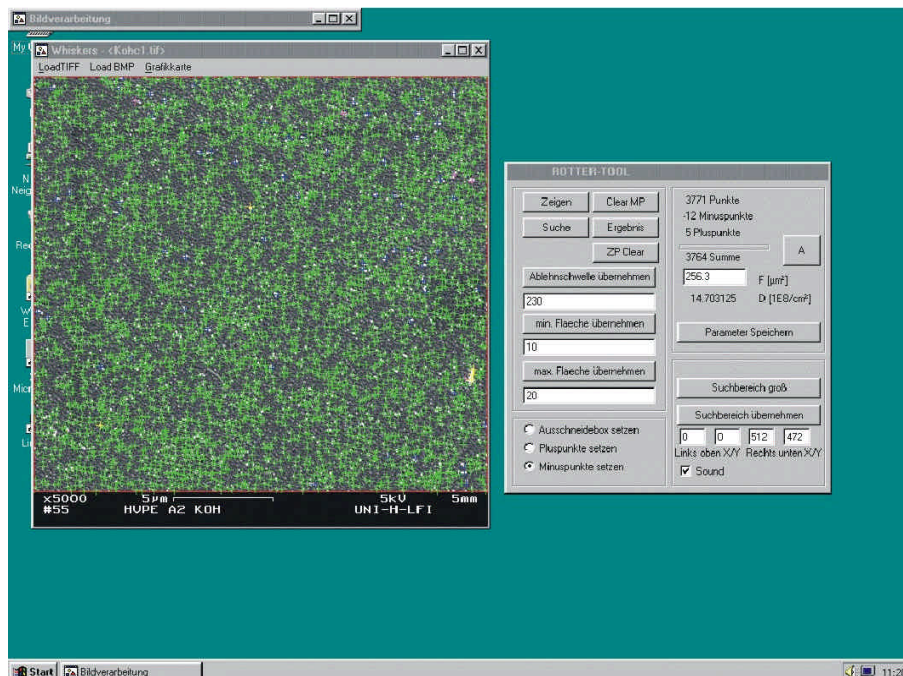


Abb. 7.8: Bildverarbeitende Software: Die im REM-Bild (linke Hälfte) als weiße Punkte wiederzufindenden whiskers können hiermit halbautomatisch erfaßt und ihre Dichte D bestimmt werden.

Mit zunehmendem Auflösungspotential ist auch eine verstärkte Oxidbelegung der Oberfläche festzustellen (→ nächster Abschnitt; → Abb. 7.1). Dies äußert sich in einer ansteigenden Sauerstoffbelegung der Oberfläche mit steigendem Auflösungspotential, wie durch Augerelektrovenspektroskopische (AES) Untersuchungen nachgewiesen wurde. Der sich gleichmäßig ausbildende Oxidfilm überdeckt immer mehr die verbleibenden *whiskers*. Während des PEC-Vorgangs sind eventuell vorhandene *whiskers* wegen ihrer herausragenden Lage verstärkt einem Ätzangriff durch den Elektrolyten ausgesetzt, während das restliche (defektfreie) Material von einem passivierenden Oxidfilm bedeckt gehalten wird. Unter diesen Bedingungen erfolgt der Ätzabtrag mit sehr glatter, resultierenden Oberflächenmorphologie. In der entsprechenden REM-Aufnahme (→ Abb. 7.7 f)) sind weder *whiskers* noch Ansätze davon zu erkennen.

Zu negativen Spannungen hin werden die lateralen Einflußbereiche der Versetzungslinien immer größer. Dies spiegelt sich in *whiskers* mit verdickten Stammdurchmessern wider und kann bei stark negativen Spannungen (hier bei $-1,0 \text{ VvsSCE}$) und entsprechend hohen Anzahldichten zu einem Ineinandergreifen derselben führen (→ Abb. 7.7 a)). Eine eindeutige Auszählung der Versetzungslinien-Anzahldichte D anhand von *whiskers* ist dann nur noch bedingt möglich. Wie in REM-Schrägansichten sichtbar gemacht werden kann, bilden sich nun häufiger mehrere Versetzungslinien umfassende Plateaus anstatt diskreter *whiskers* aus, welche je eine einzelne Versetzungslinie repräsentieren. Eine Abzählung der μ -Plateaus aus → Abb. 7.7 a) ergibt gegenüber der wahren Anzahldichte von $D = 9 - 10 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, extrahiert aus → Abb. 7.7 b), eine leicht reduzierte Dichte von $D = 6 - 7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

Zur Ergänzung dieses Abschnitts werden nachfolgend einige besonders schöne bzw. charakteristische Aufnahmen wiedergegeben. Eine Beschreibung ist in der jeweiligen Bildunterschrift zu finden. Diese Aufnahmen geben dem Betrachter ein 3-dimensionales Bild zum Auftreten von Versetzungslinien in Gruppe III-Nitriden. Dies ist im Vergleich zu den Methoden XRD, EPD und TEM als Vorteil zu werten, welche bestenfalls definierte 2-dimensionale Aufnahmen der Oberfläche oder eines präparierten Schnitts liefern können (EPD bzw. TEM).

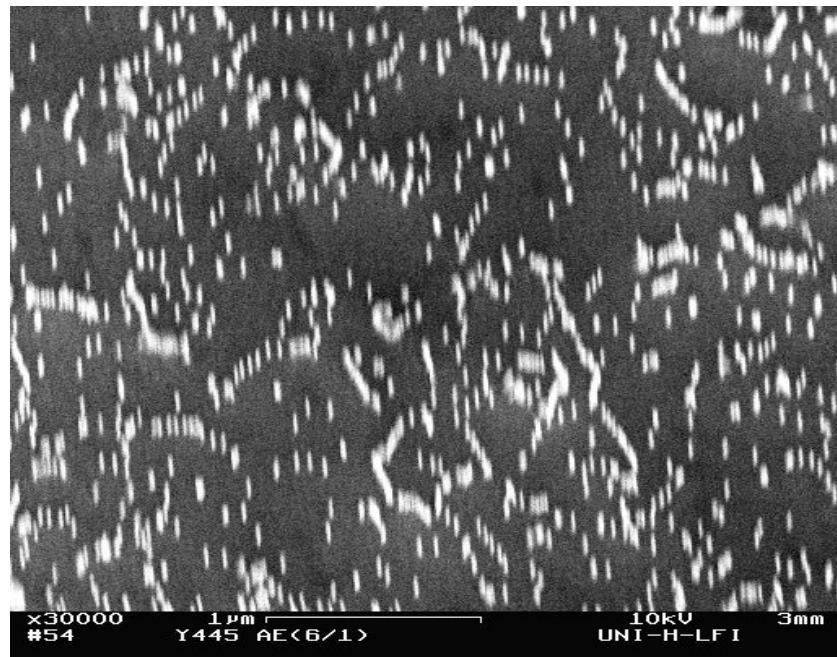


Abb. 7.9: REM-Schrägansicht von whiskers an einer MOVPE-n-GaN-Probe (Y445, Universität Ulm): Mit deutlichem Kontrast treten die whiskers hervor. Die einheitlich, hier ca. 100 nm hohen Strukturen spiegeln den Verlauf der Versetzungslinien im abgetragenen GaN-Material wider. Ihre Spitze markiert die ursprüngliche Kristalloberfläche. Teilweise bilden die whiskers Ketten aus, was auf Korngrenzen hinweist.

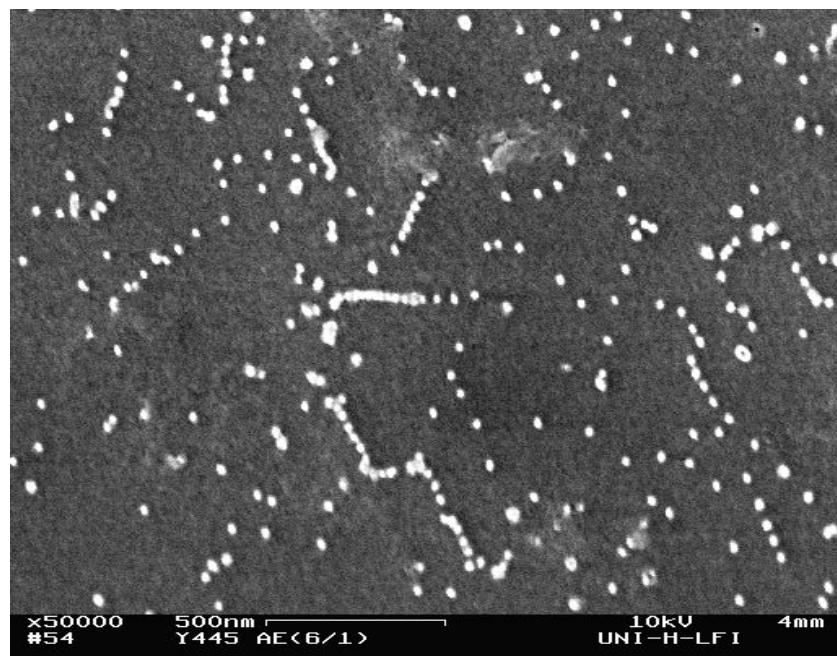


Abb. 7.10: REM-Aufsicht von whiskers an derselben MOVPE-Probe: Deutlich ist jetzt die kristallographische Orientierung der Versetzungslinien (in der Mitte und auch rechts) zu erkennen. Ihre Anzahldichte D lässt sich aus dieser und anderen „starmaps“ zu $8,3 \pm 0,3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ bestimmen.

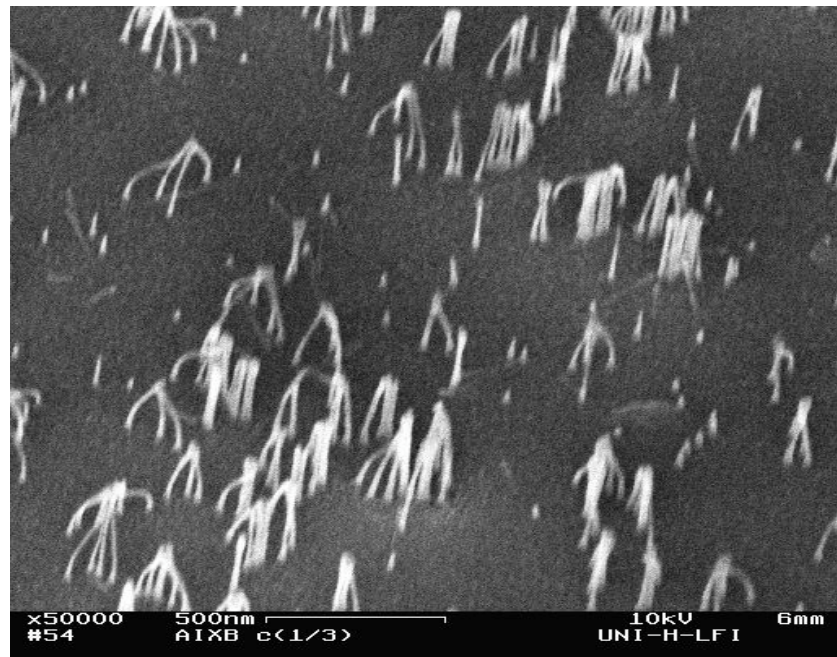


Abb. 7.11: REM-Schrägansicht von whiskers an einer MOVPE-n-GaN-Probe ($D \sim 5,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$): Überschreitet die Länge der diskret ausgebildeten, feinen whiskers eine gewisse Größe, so brechen sie entweder ab, und es verbleiben nur noch Stümpfe, oder sie biegen sich zu anderen, benachbarten hin, was durch eine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen ihnen erklärt werden kann. Dieses Phänomen wird auch von Youtsey [31] beobachtet.

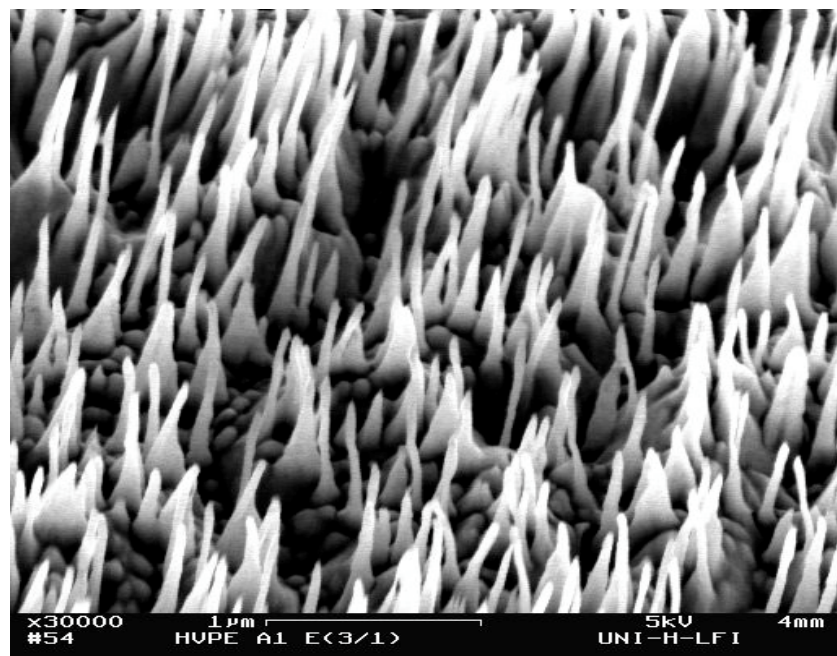


Abb. 7.12: REM-Schrägansicht von stabileren whiskers, welche generell bei negativeren Auflösungspotentialen generiert werden (® Abb. 7.7). Sie bilden für die hier untersuchte HVPE-Probe eine korallenähnliche Struktur aus ($D \sim 1,4 \pm 0,3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$).

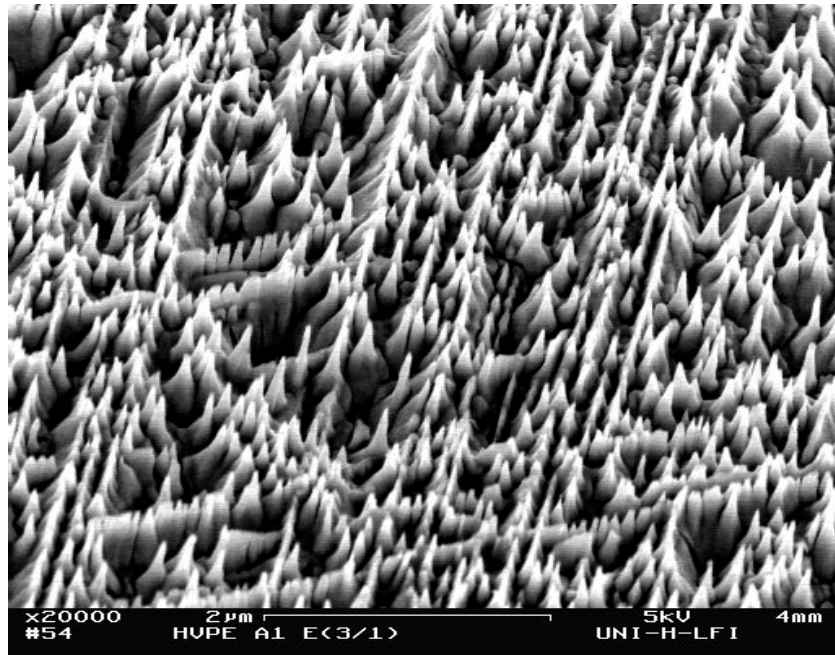


Abb. 7.13: REM-Schrägansicht: An derselben HVPE-Probe werden bereits im optischen Mikroskop Risse erkannt, die nach PEC-Behandlung reich mit Versetzungslinien dekoriert sind; lokal ist hier z.T. $D > 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Von den zwei Hauptlinien gehen jeweils Nebenlinien im Winkel von exakt 60° ab.



Abb. 7.14: REM-Schrägansicht derselben HVPE-Probe: Diese macht deutlich, daß bei der Angabe der Versetzungsanzahldichte zum Teil erhebliche Variationen auftreten können, wenn der Bildausschnitt zu klein gewählt wird. Eine verlässliche Angabe – wie etwa durch die Verwendung der Bildverarbeitungssoftware – kann erst bei Auswertung größerer bzw. einer Vielzahl kleinerer, zufällig ausgewählter Flächen geschehen.

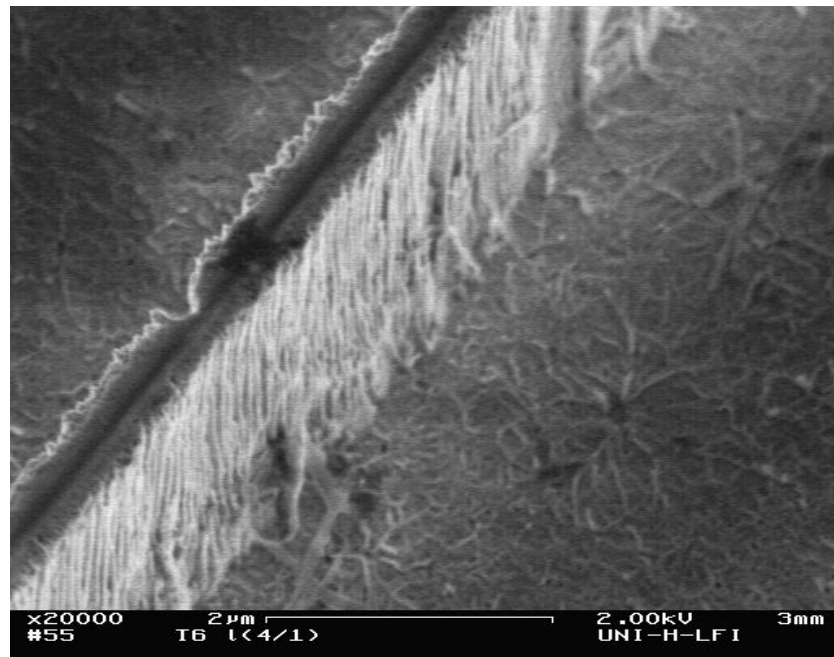


Abb. 7.15: REM-Schrägsicht. Eine bereits optisch sichtbare Kerbe in dieser MBE-Probe führt auch ohne Schattenmaske zu einem selektiven Abtrag des ungestörten Probenmaterials. Die Kerbe ist massiv mit Versetzungslinien flankiert, was deutlich an der Streifenstruktur der Ätzkante abgelesen werden kann. Die Flanke selbst ist dabei ca. 200 nm vom Zentrum der eigentlichen Kerbe entfernt.

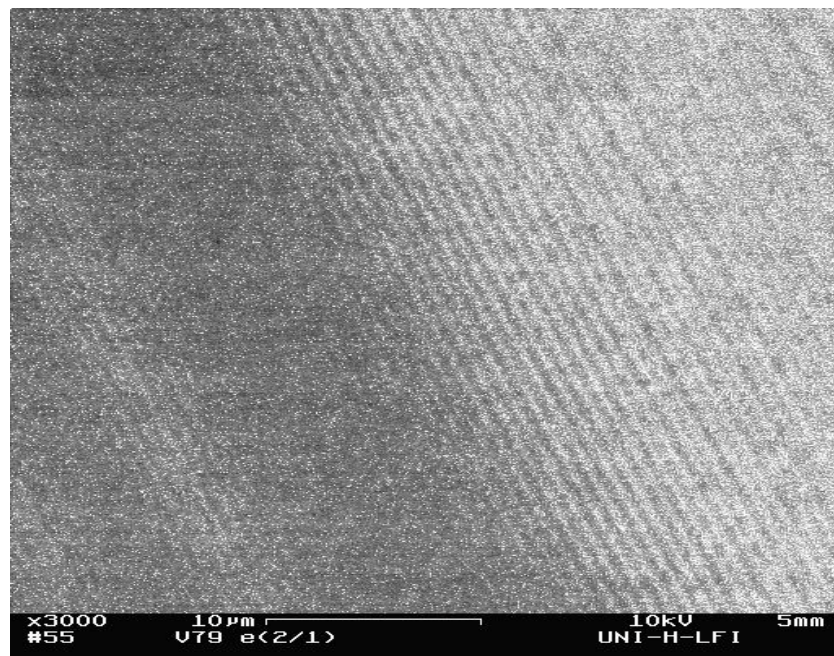


Abb. 7.16: Am Rande des Ätzpunkts wird im REM-Kontrastbild eine Interferenzerscheinung (Schwebung) sichtbar, welche während der PEC-Ätzung durch die Verwendung des HeCd-Lasers als kohärente UV-Quelle hervorgerufen wurde. In den direkt aneinanderliegenden Probenflächen wird die Ausprägung der whiskers immer noch stark von der lokalen UV-Intensität beeinflusst.

Als Schlußbemerkung zu diesem Abschnitt ist noch zu erwähnen, daß selbst dieser defekt-sensitive Ätzbereich zur Herstellung sehr glatter Oberflächenmorphologien benutzt werden kann. So verwendet Shelton et al. [90] nachträglich zur PEC-*whisker*-Generation eine Ultraschall-Behandlung in einem schwach alkalischen Bad (0,1 m KOH, 10 min), um eine mechanische Zerstörung dieser Nanostrukturen und eine „vollständige Entfernung der an der Probenoberfläche verbleibenden oxidischen Mischphase“ herbeizuführen. Von dieser Forschergruppe konnte anhand der Herstellung und Charakterisierung von Hochspannung-Schottky-Gleichrichtern in *mesa*-Geometrie gezeigt werden, daß diese Art der Prozessierung einer parallel dazu durchgeführten Trockenätzung (RIE in $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4$) zumindest ebenbürtig, wenn nicht gar überlegen ist [91].

Anhand dieses (übersetzten) Zitats aus [90] und der in $\rightarrow$ Abb. 7.1 zusammengefaßten, eigenen Erfahrungen für PEC-Prozesse mit alkalischen Elektrolyten wird klar, daß der Bereich der *whisker*-Generation nicht scharf getrennt von dem der im kommenden Abschnitt behandelten PEC-Oxidation ist. Die beiden Bereiche überlappen sich in der Auftragung gegenüber pH-Wert und angelegter Spannung bzw. gehen unmittelbar ineinander über.

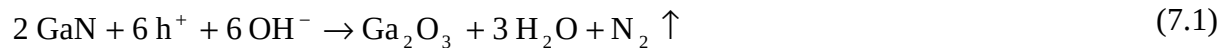
7.2. PEC-Oxidation

In einer trockenen Sauerstoff-Atmosphäre oxidiert GaN bei 900 °C mit relativ geringer Rate (~20 nm/h) [92,93]. Bei diesen Temperaturen (und nicht allzu großem N₂-Partialdruck) setzt aber bereits der thermisch bedingte Zerfall des Nitrids ein [94]. Die resultierenden Oxidfilme sind keineswegs homogen, sondern die Oxidation des Halbleiters findet präferentiell an den Durchstoßpunkten von Versetzungslinien zur Oberfläche statt. Gleichfalls resultiert die Herstellung von SiO₂/GaN-Strukturen via direkter Deposition in einer hohen Grenzflächen-Stöstellendichte (*interface trap density*; $> 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). Eine mittels Sauerstoff-Plasma generierte Galliumoxid (Ga₂O₃)-Zwischenschicht (*intermediate layer*) kann letztere um mehr als eine Größenordnung reduzieren [95]. Die Konvertierung eines zugrundeliegenden Nitrids in sein korrespondierendes Oxid bei geringer Temperatur, am besten bei Raumtemperatur, ist also entscheidend für die Qualität des *interfaces*. In den folgenden Abschnitten wird nun die photoelektrochemische Oxidation von *n*-GaN genauer beschrieben, und im nächsten Kapitel werden die Eigenschaften der daraus resultierenden Dielektrika im Hinblick auf eine Einbindung in elektrische Bauelemente als Isolationsschicht bzw. als Gate-Dielektrikum (MOSFET) analysiert.

7.2.1. Detailliertere Beschreibung der PEC-Ätzung

Zu Beginn dieses Kapitels wurde der zeitliche Verlauf des Photostroms während der photoelektrochemischen Ätzung als Unterscheidungsmerkmal zwischen reaktions- und diffusionslimitiertem Ätzen benutzt. Charakteristisch für das diffusionslimitierte Regime ist der nahezu konstante Photostrom, welcher auch bei ansteigender UV-Lichtleistung einen kennzeichnenden Sättigungswert beibehält und auch kaum mit der potentiostatisch eingepprägten Spannung variiert. Dieses Verhalten kann durch die Etablierung einer Diffusionsbarriere an der GaN/Elektrolyt-Grenzfläche erklärt werden. Diese bedeckt das verbleibende GaN gleichmäßig und stellt somit eine Art dynamischen Gleichgewichtszustands her. Die einfache Beschreibung der PEC-Ätzung mittels der $\rightarrow$ Gesamt-Reaktion (6.1) ist damit nicht mehr ausreichend.

Zusammen mit anderen Erkenntnissen über die Natur dieser Zwischenschicht (→ Kapitel 8) wurde erstmals die Etablierung eines Oxidfilms an der GaN/Elektrolyt-Grenzfläche postuliert [96,97], welcher nach seiner Ausbildung als Diffusionsbarriere für die an der Oxidation teilnehmenden Hydroxylionen wirkt. Die maßgeblichen Reaktionen für den photoelektrochemischen Abtrag von GaN sind also die Oxidation von GaN und die anschließende Auflösung des Oxids durch Umformung in ein alkalisch leicht lösliches Ga-Spezies:



Damit wurde die PEC-Oxidation vom allein chemisch bedingten Oxidabtrag getrennt; eine Kopplung der beiden → Reaktionsgleichungen (7.1) und (7.2) verbleibt über das entstehende bzw. aufzulösende Oxid Ga_2O_3 . Dies ist eine Erweiterung des bisher existierenden Modells zum PEC-Prozeß, in welchem die PEC-Oxidation des Halbleiters mit dem Oxidabtrag unmittelbar miteinander verbunden war. In Elektrolyten mit extrem hohem pH-Wert ($\text{pH} > 13$) ist diese Sichtweise durchaus ausreichend, da hier das feste Oxid quasi instantan in Lösung übergeht und somit die Ätzkinetik nicht bzw. kaum beeinflusst. Es gilt erneut zu bedenken, daß die hier festgehaltenen Grundgleichungen selbst nur eine Art Abstrakt von mehreren aufeinanderfolgenden Unterreaktionen darstellen, deren Kinetik selbst von einem komplizierten Wechselspiel zwischen dem Lösungsmittel (Wasser) und den gelösten, aktiven Spezies (Hydroxylionen) geprägt ist [79,98]. Den beiden → Reaktionsgleichungen (7.1) und (7.2) ist jedoch zu entnehmen, daß sowohl Oxidation als auch die anschließende Umformung des Oxids einen hohen Umsatz an (OH^-) -Ionen besitzen. Die Oxiddicke nimmt solange zu, bis die Auflösungsrate des Oxids und die Oxidationsrate der GaN-Epitaxieschicht sich gegenseitig kompensieren. Dann hat sich an der Grenzfläche ein dynamisches Gleichgewicht etabliert, der von außen beobachtbare Photostrom nimmt einen konstanten Wert an.

7.2.2. Oxidationskinetik und Schichtdicke

Die nachfolgend beschriebenen Experimente zur Kinetik des Oxidationsprozesses wurden in einem Elektrolytenⁱ durchgeführt, der normalerweise für das photounterstützte Ätzen von GaAs verwendet wird [54]. In dieser Versuchsreihe wurde die UV-Strahlung (hier: HeCd-Laser mit rund 400 mW/cm²) zwischen zwei Photooxidationsperioden von jeweils 180 s für 10, 30 bzw. 90 s unterbrochen.

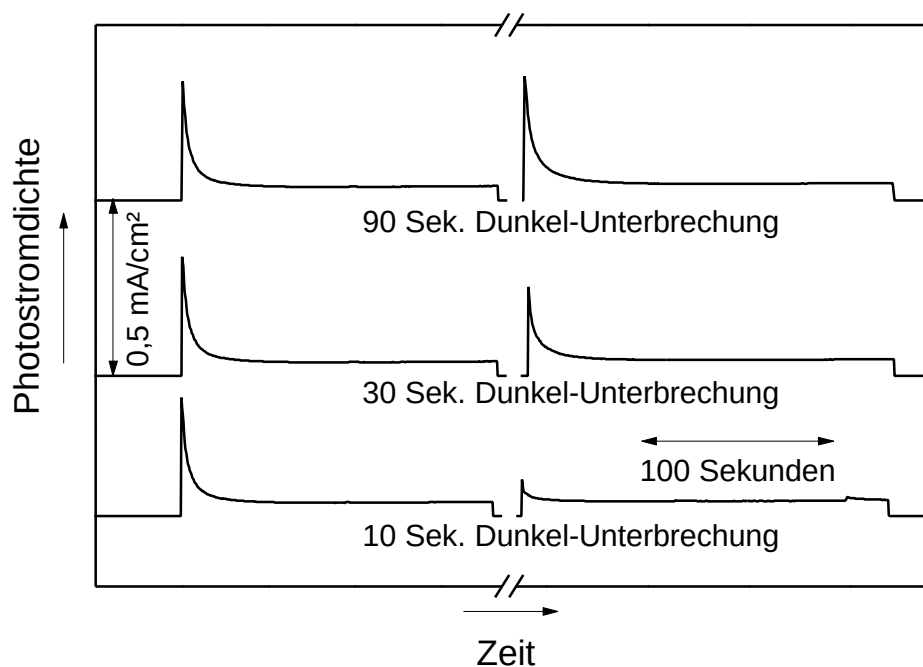


Abb. 7.17: Transienter Verlauf des Photostroms für eine stationär gehaltene n-GaN-Elektrode (-0,2 VvsSCE). Nach einer identischen Beleuchtungszeit von jeweils 180 s wird die UV-Bestrahlung für 10, 30 bzw. 90 s ausgesetzt. Das Photostromsignal direkt nach dem Wiedereinschalten des UV-Lichtquelle dient als Maß zur Beurteilung der remanenten Passivierung des im vorangegangenen Beleuchtungsabschnitt generierten Oxidfilms.

ⁱ Der verwendete Elektrolyt ist eine wässrige 0,1 m KOH/0,1 m EDTA (Ethylendiamintetraacetat-Säure) Lösung (pH≈12,7). Typisch diffusionslimitiertes Ätzen liegt in diesem Fall nicht vor. Das geringe Niveau des Photostroms ist somit nicht bedingt durch Diffusionseffekte innerhalb des Elektrolyten, sondern vielmehr durch die Passivierung der Oberfläche. Die Zeitkonstanten der Oxidbildung (Abfall des Photostroms) und Oxidauflösung (Herstellung des Niveaus im direkt nach der Beleuchtung einsetzenden Photostrom analog dem ersten, nativen Zyklus) sind dementsprechend länger bzw. kürzer als in Elektrolyten mit niedrigerem pH-Wert, aber für die bessere Darstellung durchaus gewollt.

Während für den Fall einer Unterbrechung von 90 s sich das Photostrom-Zeit-Profil in der zweiten Oxidationsphase nahezu reproduziert, sind bei den kürzeren Dunkelzeiten (10 und 30 s) Abweichungen davon speziell in der Anfangsphase festzustellen. Eine von der ersten Oxidationsphase verbleibende Restoxidschicht dämpft das Niveau des einsetzenden Photostroms. Bei der kürzesten Pause von 10 s ist dies besonders stark ausgeprägt. Für eine Unterbrechung von 90 s (und mehr) kann also von einer kompletten in-situ Auflösung des passivierenden Oxidfilms ausgegangen werden, während letztere für die kürzeren Pausen (10 s und 30 s) unvollständig ist und deswegen der Maximalwert des Photostroms in beiden Fällen zu Beginn der zweiten Bestrahlungsperiode deutlich reduziert ist.

Dies ist in Übereinstimmung mit ex-situ Beobachtungen: prozessierte Probenstücke mit einer optisch erkennbaren, dünnen Oxidschicht (<100 nm) verlieren diese innerhalb kurzer Zeit (~ 30 - 60 s) durch Dippen in einer 0,1 m KOH-Lösung bereits bei Raumtemperatur (20 °C). Das Oxid bleibt also in Elektrolyten mit geringerem pH-Wert zwar weiterhin löslich, jedoch bestimmt die Kinetik der Umformung des Oxids ($\rightarrow$ Gleichung (7.2)) in diesen schwach alkalischen Elektrolyten im wesentlichen den Fortschritt der photoelektrochemischen Ätzung von GaN. Bei Elektrolyten mit einem pH-Wert kleiner als 11,5 findet kaum mehr ein Abtrag des Oxids statt. Die Zeitkonstante für die Auflösung des Oxids wächst damit im Rahmen unserer Experimente auf unendlich an. Da weiterhin eine Diffusion von Reaktionspartnern durch die ständig anwachsende Barriere in Form eines schwach abfallenden Photostroms beobachtbar ist, wächst das Oxid monoton in seiner Dicke an. Der Wertebereich für die Dicke von experimentell generierten Oxidfilmen deckt den Bereich von wenigen Nanometern bis zu mehr als $1,5$ μm ab.

Unmittelbar nach der PEC-Oxidation werden die oxidierten Probenstücke optisch kontrolliert. Bei Verwendung von typischen Oxidationsparametern ($\rightarrow$ Abb. 7.1) erscheint die sich ausbildende Oxidschicht über große Flächenanteile homogen einfarbig aufgrund von Interferenzerscheinungen. Dieser Interferenzeffekt ist ein Zeichen für die Ausbildung eines glatten und gleichmäßig dicken Oxidfilms. Seine Dicke korreliert mit entsprechenden Interferenzfarben. An den Rändern der oxidierten Bereiche sind in vielen Fällen radial angeordnete Abstufungen der Interferenzfarben erkennbar, welche leicht zusätzlichen Diffusionserscheinungen im Randbereich zuzuordnen sind. Die Farbe eines solchen Films variiert nach einem typischen kurzen Oxidationsgang (30 min) von einem Braun bis zu einem schwachen Blau, was einer Dicke von <100 - 120 nm entspricht.

Es handelt sich hierbei nicht um ein deponiertes, d.h. ein von außen aufgebracht Oxid, sondern es verhält sich vielmehr im Hinblick auf eine Bestimmung der Schichtdicke ähnlich einem thermisch generierten Oxid, da auch hier das ursprüngliche Halbleitermaterial verbraucht und umgewandelt wird. Seine Gesamtschichtdicke kann daher nicht direkt durch einmalige profilometrische Messung bestimmt werden, sondern läßt sich erst aus der Differenz mit einem zweiten Höhenprofil nach einem selektiven Abtrag des Oxids (z.B. in 1 n HCl für 10-60 s) bestimmen. Da eine Erfassung dünner Schichtdicken (<100 nm) in dieser Technik nicht praktikabel ist, wurde speziell bei den dünneren Oxiden die Farbtabelle von SiO₂ (n=1,48) bzw. Si₃N₄ (n=1,97) [99] benutzt, um eine bessere Abschätzung der PEC-Oxid-Schichtdicke geben zu können. Durch Vergleiche anhand dickerer Oxidfilme entsprechen die Farbcodes der PEC-Oxidfilme in etwa denen von Si₃N₄. Dies ist konsistent mit der Angabe des Brechungsindizes n=1,9 für *bulk* Ga₂O₃ [100] bzw. n=1,8 für anodische Oxide auf GaAs [101]. Eine zuverlässigere, aber destruktive Methode zur Schichtdicken-Bestimmung ist die AES-Tiefenprofilometrie (→ Kapitel 8.1).

Während dünne PEC-Oxidfilme glatt und homogen erscheinen, ist für dickere PEC-Oxidfilme sog. *microcracking* erkennbar. Darunter ist das vermutlich streßbedingte Aufbrechen der bis zu einer Oxiddicke von ca. 0,4 µm geschlossen aufwachsenden Schicht in kleinere Mikroplatten zu verstehen. Dieses Phänomen ist bereits im Lichtmikroskop sichtbar und wird durch die REM-Aufnahmen in → Abb. 7.18 belegt. Auch Peng berichtet von *microcracking* bei dickeren, in verdünnter Phosphorsäure (pH~3,5) PEC-oxidierten *n*-GaN-Schichten [102].

Auch in der Wachstumskinetik ist der PEC-Prozeß vergleichbar mit der thermischen Oxidation von Silizium. Das PEC-Oxid von GaN wächst anfänglich mit einer relativ hohen Rate von bis zu 250 nm in einer Stunde (2×10^{-3} m KOH, 0 VvsSCE). Nach einer Stunde hat sich der Oxid/Nitrid-Grenzübergang hingegen nur ca. 45 nm in die ursprünglich nitridische Epitaxieschicht vergraben. Zunächst startet das Wachstum des Oxidfilms auf dem darunterliegenden *n*-GaN linear. Unter diesen Prozeßbedingungen erfolgt zwar eine Oxidation bei nahezu konstantem Photostrom (→ Abb. 7.2), der Abtrag des Oxids ist jedoch unter stationären Bedingungen kinetisch verzögert. Wird der Oxidationsvorgang auf 15 h verlängert, wächst die gesamte Oxidschicht zwar auf 1,2 µm an, die Grenzschicht wandert aber trotz der hier auftretenden *microcracks* nur um weitere 105 nm. Am Ende des 15 h dauernden, längeren Oxidationsprozesses ist der Photostrom und damit auch die Oxidationsrate gegenüber dem Wert nach 1 h um den Faktor 3 reduziert - ein Effekt der etablierten Diffusionsbarriere, des 1,2 µm dicken Oxidfilms. Zusammen mit dem Photostrom, welcher aufgetragen über die Zeitachse t

für lange Oxidationszeiten mit $\propto t^{-1/2}$ abnimmt, entspricht dies in Analogie zur thermischen Oxidation von Silizium dem parabolischen Ast im Modell nach Deal-Grove [103].

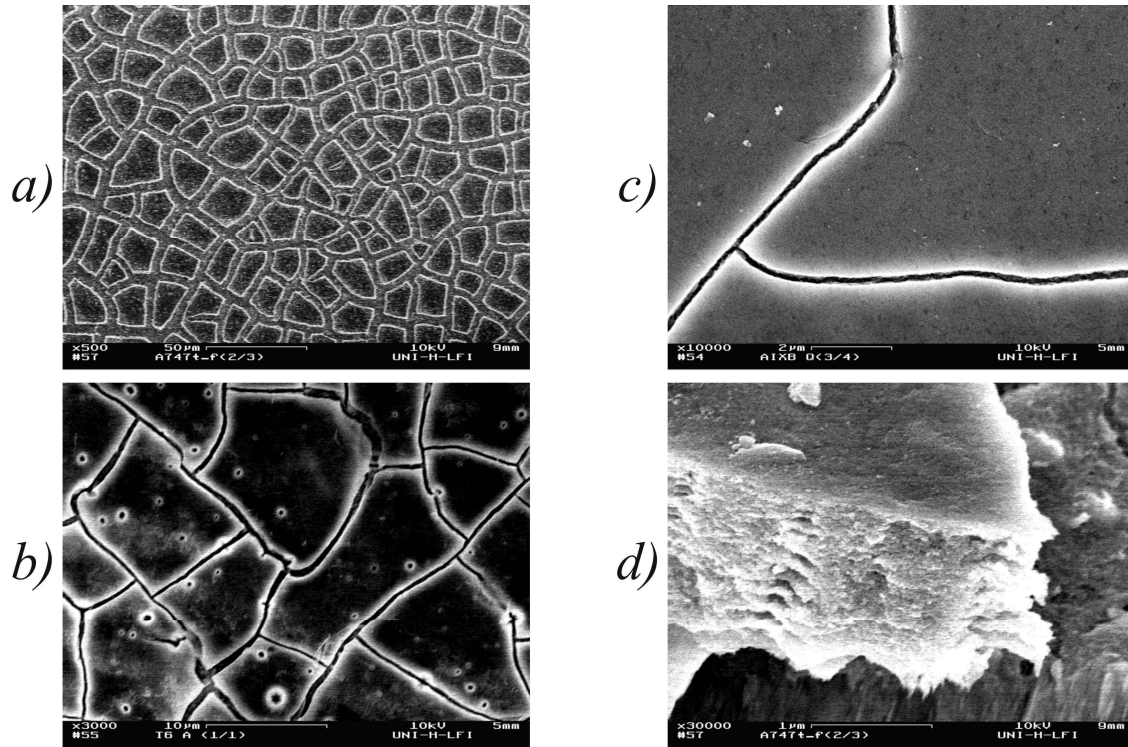


Abb. 7.18: Bei PEC-Oxidfilmen mit einer Oxiddicke größer als ca. 400 nm treten sog. microcracks auf. Hier sind REM-Aufnahmen von microcracks an unterschiedlichem Probenmaterial (a), c), und d) MOVPE- und b) MBE-Material) dargestellt. In der aufgerissenen PEC-Oxidschicht in d) ist eine poröse Struktur erkennbar.

Nach unseren Untersuchungen erscheinen dünnere Oxide generell dichter gepackt zu sein. Sie erweisen sich auch in ihren elektrischen Eigenschaften für die Integration in MOS-Anwendungen als geeigneter ($\rightarrow$ Kapitel 8). Optimierungsversuche zur Steigerung der Oxidationsrate wurden aus diesem Grund unterlassen.

7.2.3. PEC-Ätzen unter Einbeziehung eines Oxidfilms

Wie anhand der Versuchsreihe zur Aktivität der *whiskers* bereits gezeigt werden konnte, ist die Etablierung einer Oxidschicht am Grenzübergang zwischen Halbleiter und Elektrolyt förderlich, um den defektsensitiven Ätzbereich zu verlassen und zu sehr glatten Oberflächenmorphologien zu gelangen (→ Abb. 7.7 a)-e)).

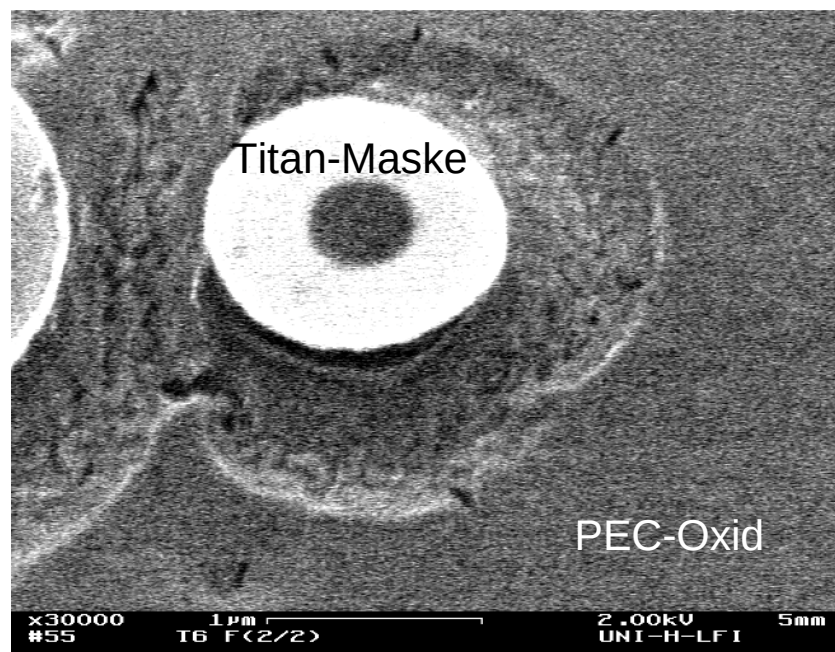


Abb. 7.19: REM-Aufnahme einer PEC-oxidierten n-GaN-Probe. In unmittelbarer Nähe ($<1\ \mu\text{m}$) um die mit 100 nm Titan maskierten Bereiche (Mitte und linker Bildrand) rauht der ansonsten glatte Oxidfilm auf.

Ähnlich der *whisker*-Generation selbst (→ Abb. 7.3) ist auch die Auflösung des Oxids stark abhängig vom lokalen pH-Wert (→ Gleichung (7.2)). Dies wird durch die REM-Beobachtungen in → Abb. 7.19 an einer geätzten bzw. oxidierten und mit Titan maskierten Ringstruktur weiter untermauert. Der Übergang zwischen dem mit Oxid bedeckten und dem rauher erscheinenden Bereich in unmittelbarer Nähe zur Maske erfolgt relativ abrupt und ist deutlich erkennbar. Die erhöhte Rauigkeit der Probenoberfläche in der Nähe der Maske resultiert aus der lokal erhöhten Auflösungsrate des passivierenden Oxids.

Wie in → Abb. 7.20 veranschaulicht wird, können entlang der Metallmaske zusätzliche Hydroxylionen zur Ätzfront diffundieren, da sie dort nicht verbraucht werden. Dieser diffusionsbedingte Effekt wird in Ref. [54,104] als Randbedingung mathematisch beschrieben und simuliert. In weiter Entfernung von der inerten Maske kann sich ein homogener und sehr glatter Oxidfilm etablieren, der sich in einem quasi-dynamischen Gleichgewicht zwischen Elektrolyt und darunterliegender Gruppe III-Nitrid Epitaxieschicht immer weiter in letztere gräbt. Die Ätzrate des in → Abb. 7.19 wiedergegebenen Prozesses ist trotz eines ungefähr 18 nm dicken Oxidfilms mit 12 nm/min immer noch technologisch sehr relevant. Die Dicke des Oxidfilms wurde in dazu ergänzenden tiefen aufgelösten AES-Untersuchungen bestimmt.

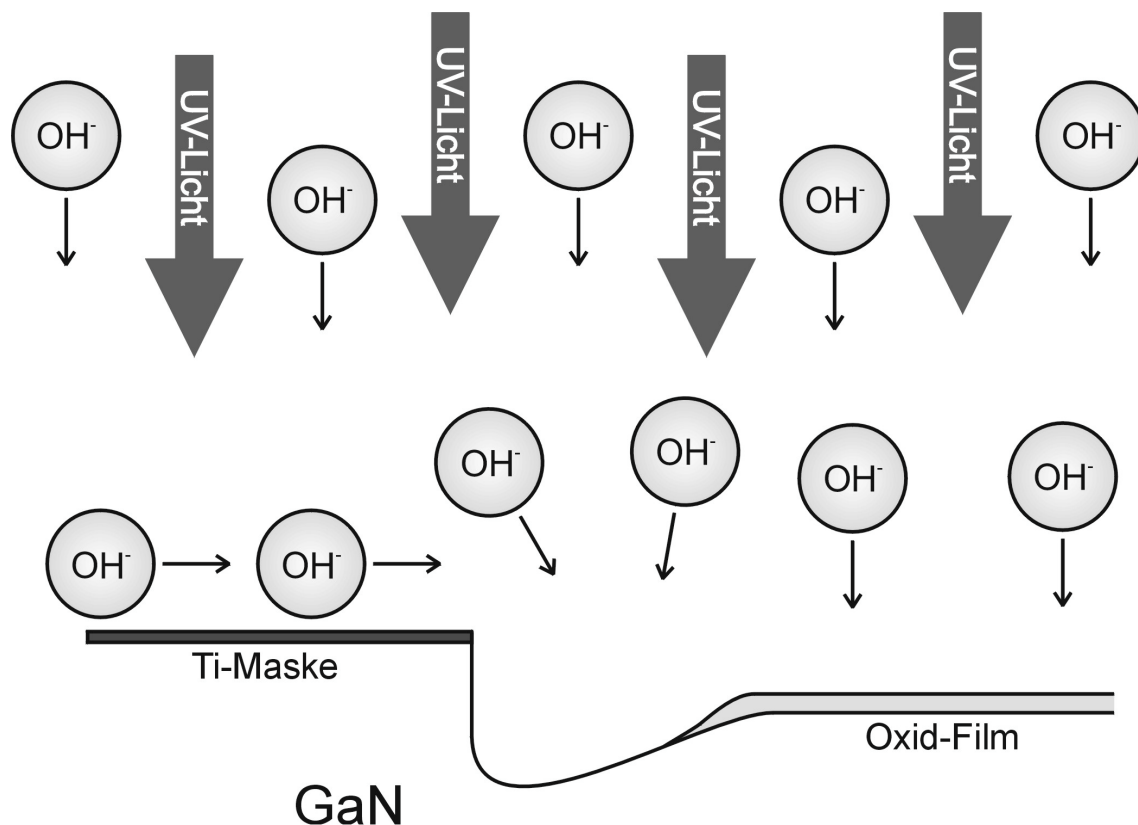


Abb. 7.20: Modell zur (OH^-)-Diffusion entlang einer inerten Titan-Maske: Am Übergang von unmaskiertem zum maskierten Halbraum werden zusätzliche Mengen von Hydroxylionen bereitgestellt, welche lokal eine pH-Variation zu höheren Werten bewirken. Da sich dann ein passivierender Oxidfilm nicht bzw. nur vermindert ausbildet, ist das GaN-Material an der Maskenkante einem verstärkten Ätzangriff ausgesetzt.

Durch die oberflächen-passivierende Oxidschicht ist die Gesamtätzrate nun streng mit der Auflösungsrate des Oxids verknüpft. Das Ätzverhalten der Gruppe III-Nitridschicht ist somit entkoppelt von den störenden Effekten. Im besonderen von den die Oberfläche senkrecht durchstoßenden Versetzungslinien, welche die oberflächennahe Verteilung der beteiligten Löcher als Minoritätsladungsträger stark irritieren und somit generell die Topologie des geätzten Bereichs verschlechtern. Deswegen ist für einen gleichmäßigen, reproduzierbaren und gleichzeitig sehr glatten PEC-Ätzabtrag eines Gruppe III-Nitrids die Existenz einer dünnen Oxidschicht vorteilhaft und wünschenswert.

Das Ergebnis einer PEC-Ätzung unter „Oxidkontrolle“ ist als AFM-Aufnahme (*atomic force microscopy*) in → Abb. 7.21 wiedergegeben (Ätz- bzw. Oxidationskonditionen: 0 VvsSCE, 4×10^{-3} m KOH, 40 mW/cm², 30 min). Trotz einer Ätztiefe von 200 nm ist die Rauigkeit der geätzten Fläche mit einem rms-(*root mean square*) Wert von 0,8 nm auf $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ vergleichbar mit dem für eine unbehandelte Probenoberfläche. Dieser erreichte Wert ist auch im internationalen Vergleich ein Spitzenergebnis [105].

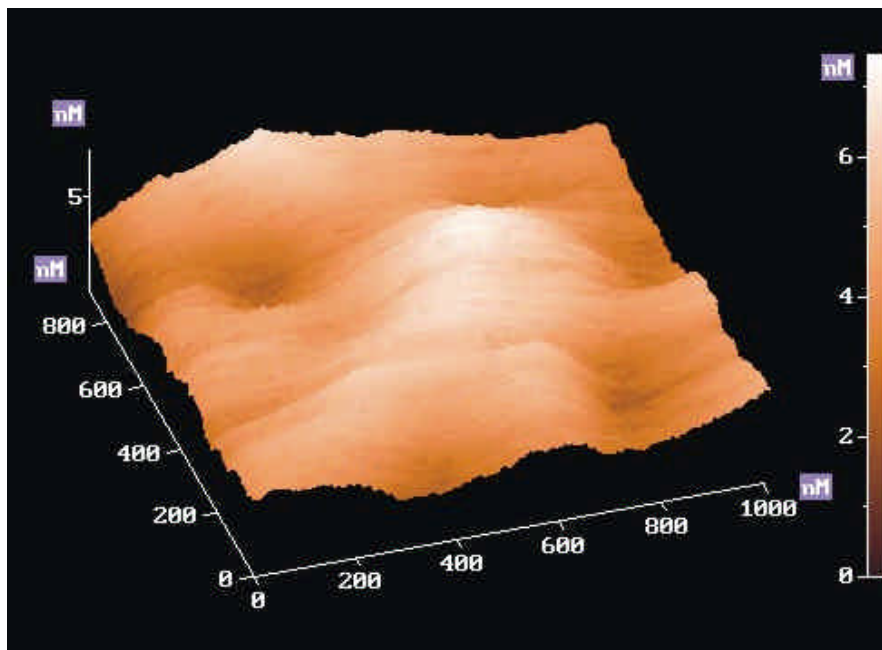


Abb. 7.21: AFM-Aufnahme (3D-Darstellung) einer PEC-geätzten (200 nm Ätztiefe) MOVPE-n-GaN-Probe im diffusionskontrollierten Ätzregime (0,004 m KOH). Die Rauigkeit (rms=0,8 nm) ist vergleichbar mit der für unbehandelte Flächen.

Kapitel 8 Eigenschaften des PEC-Oxids

8.1. Chemische und strukturelle Charakterisierung

In → Abb. 8.1 findet sich ein typisches AES-Oberflächenspektrum einer PEC-oxidierten GaN-Probe im Vergleich zum „oxidfreien“ Zustand derselben Probe. Die Tatsache, daß auch für diesen Zustand Sauerstoff an der Oberfläche nachgewiesen werden kann, beruht auf der unvermeidbaren Belegung der Probenoberfläche während eines Transfers an Luft (*native oxide*). Markant ist die Abwesenheit des dem Stickstoff zugeordneten Signals bei ~380 eV für den Fall des PEC-Oxids. Entsprechend ist dafür das Niveau des Sauerstoffsignals bei ~510 eV signifikant angehoben. Daraus ist zu schließen, daß für den dargestellten Oxidfilm, zumindest innerhalb der typischen Emissionstiefe (~1-5 nm) von Auger-Elektronen, keine Stickstoffverbindung mehr existiert. Eine chemische Umwandlung der ursprünglichen GaN-Schicht hat stattgefunden. Anhand einer genaueren Analyse des niederenergetischen Galliumsignals (Ga-M₂M_{4,5}M_{4,5}-Übergang) bei ~52-57 eV ist weiter festzustellen, daß eine Neuordnung in den äußeren Elektronenschalen erfolgt ist, welche an chemischen Bindungen beteiligt sind. Das Signalmaximum wandert von ca. 57 eV für elementares Gallium über 55 eV für GaN zu ca. 52 eV für den PEC-oxidierten Zustand. In Analogie zu Beobachtungen an anodisiertem Galliumphosphid (GaP) [106] ist dies, zusammen mit dem erhöhten Sauerstoffgehalt und dem verschwundenen Stickstoffsignal, ein sicheres Zeichen dafür, daß oberflächennah alle Ga-N Bindungen aufgebrochen und durch entsprechende Ga-O Bindungen ersetzt worden sind. Der Stickstoff ist dabei vollständig entwichen.

Nach Korrektur mit den element-spezifischen Emissionskoeffizienten ist laut AES das stöchiometrische Verhältnis von Sauerstoff zu Gallium nahezu 3:2 [107]. Dies gilt typischerweise für all diejenigen PEC-Oxide, welche mit einem Auflösungspotential um 0 VvsSCE generiert werden (→ Abb. 7.1). Das vorgefundene stöchiometrische Verhältnis deutet auf eine Ga₂O₃ Phase hin, wie sie auch bei anderen anodisch oxidierten Ga-V-Halbleitern wie GaAs oder GaP vorliegt. Ein wesentlicher Unterschied dazu ist jedoch festzuhalten: für das PEC-oxidierte GaN sind im Gegensatz zu den beiden anderen III-V-Halbleitern keine oxidierten

oder elementaren Gruppe V-Komponenten (wie z.B. As_2O_3 bzw. As) anzutreffen, was von Vorteil für die elektrische Qualität des Oxid/Nitrid-Grenzübergangs ist [101]. Der Mechanismus der PEC-Ätzung bzw. Oxidation wurde bereits in → Kapitel 6.1 und in → Kapitel 7.2 dargelegt und auch anhand der Valenz z nachgewiesen. Dabei entweicht der ursprünglich chemisch gebundene Stickstoff gasförmig in molekularer Form als N_2 .

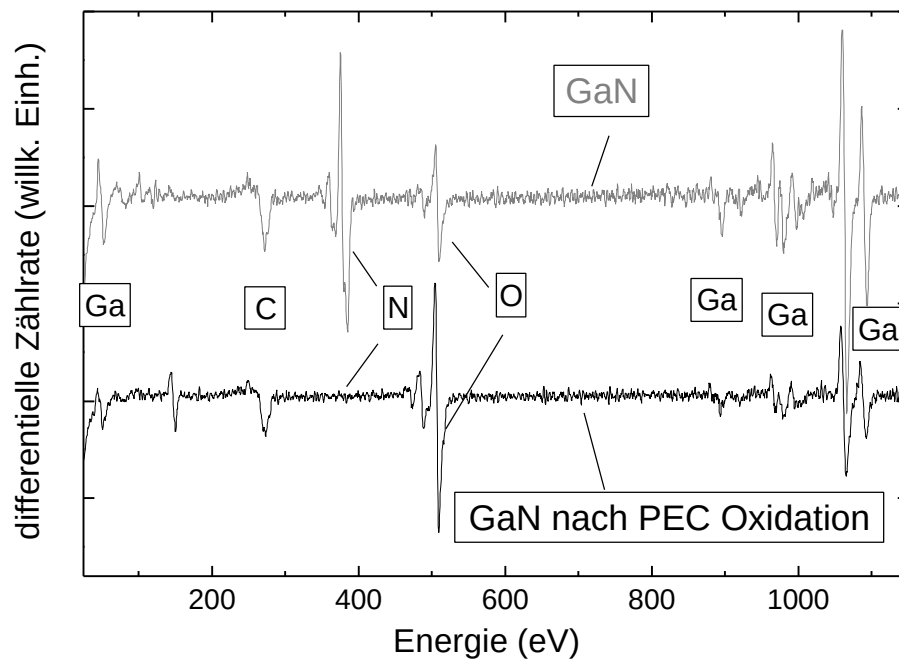


Abb. 8.1: Gegenüberstellung von AES-Oberflächenspektren einer n-GaN-Probe vor (oben) und nach (unten) einer PEC-Oxidation.

In Abb. 8.2 ist die tiefenaufgelöste Zusammensetzung eines PEC-Oxidfilm (PEC-Oxidationskonditionen: 60 min, 0 VvsSCE, 4×10^{-3} m KOH) in den Elementen Gallium, Stickstoff und Sauerstoff laut AES dargestellt.^j Ein markanter Anstieg des Stickstoff-Signals ist hier erst in einer Tiefe ab ~55 nm zu erkennen, während das Sauerstoff-Signal nahezu linear bis zu einer Tiefe von 120 nm hin abnimmt. Wird das Ansteigen des Stickstoffs als Kriterium für die Bemessung der Oxidschichtdicke benutzt, so kann in diesem Fall die Oxiddicke zu ungefähr 60 nm abgeschätzt werden, während profilometrisch für diesen Oxidfilm ein Wert von ca. 80 nm ermittelt wird. Die Präsenz von Sauerstoff selbst in einer Tiefe größer als 70 nm, in welcher Stickstoff und Gallium bereits ihr für GaN typisches stöchiometrisches Verhältnis (1:1) annähernd erreichen, deutet auf eine Gallium-Oxynitrid ($\text{Ga}_{(x+2)}\text{O}_{(3-x)}\text{N}_{3x}$)-Zwischenphase hin. Letztere wurde von Mohny [108] bei der Analyse ihrer thermisch generierten Oxidfilme ebenfalls postuliert und experimentell mittels hochauflösender TEM nachgewiesen.

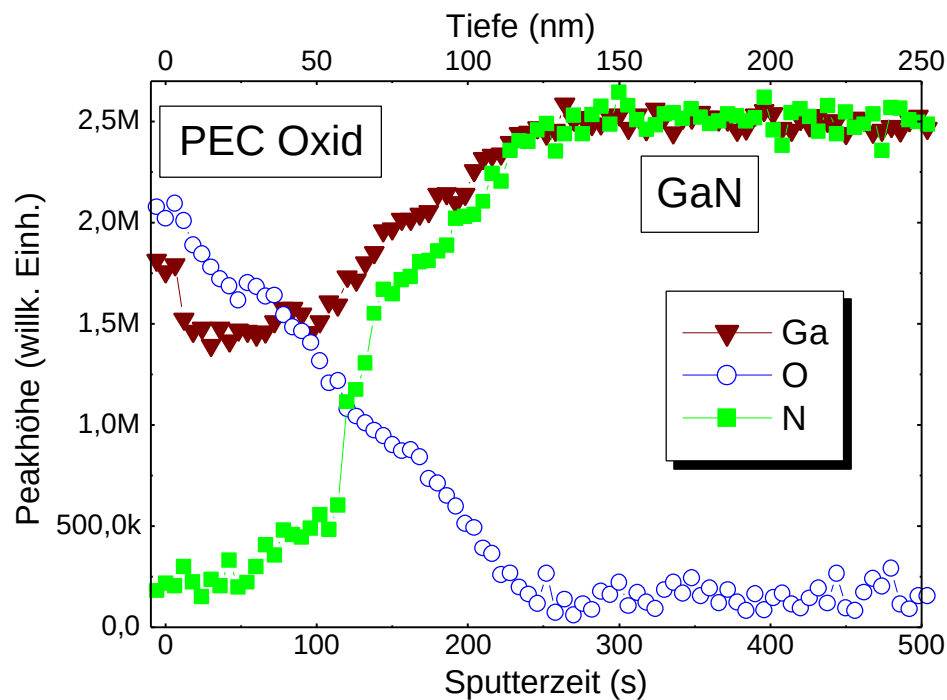


Abb. 8.2: Tiefenaufgelöste, elementare Zusammensetzung laut AES eines etwa 60 nm dicken PEC-Oxidfilms (PEC-Konditionen: 60 min, 0 VvsSCE, $4 \cdot 10^{-3}$ m KOH) auf n-GaN.

^j Eine lineare Korrelation zwischen Sputterzeit (untere Achse des Diagramms) und der –tiefe (obere Achse) erfolgte nach einer profilometrischen Bestimmung der Tiefe des Sputterkraters (Argon, 4 keV).

Das Verfahren der Röntgenbeugung (XRD) dient zum Auffinden von eventuell vorhandenen, kristallinen Phasen. So wird von Peng [102] eine kristalline Phase für in verdünnter Phosphorsäure generiertes und ebenso als Ga_2O_3 identifiziertes PEC-Oxid beobachtet ($\rightarrow$ Abb. 8.3). Bei unseren, in basischen Medien hergestellten Filmen konnte jedoch selbst bei extrem dicken ($\geq 1,5 \mu\text{m}$) Oxidschichten keine zusätzliche kristalline Phase identifiziert werden. Folglich ist in unseren generierten Schichten von einem amorphen Zustand des Oxids auszugehen. Auch die Durchführung eines RTA-(*rapid thermal annealing*) Ausheil-Temperatur-schrittes (900°C in N_2 für 120 s) ändert nichts an diesem Verhalten: Eine Kristallisation des Oxidfilms tritt auch unter diesen Bedingungen nicht auf. Er behält sowohl seine Dicke und Farbe (Brechungsindex), als auch seine elektrischen Eigenschaften ($\rightarrow$ Abschnitt 8.2). Fu et al. beobachten für ähnlich generierte PEC-MOS-Dioden sogar eine leichte Verbesserung des Grenzflächenverhaltens [109]. Das PEC-Oxid ist somit thermisch beständig und weist deshalb eine gute Prozeßintegrationsfähigkeit auf.

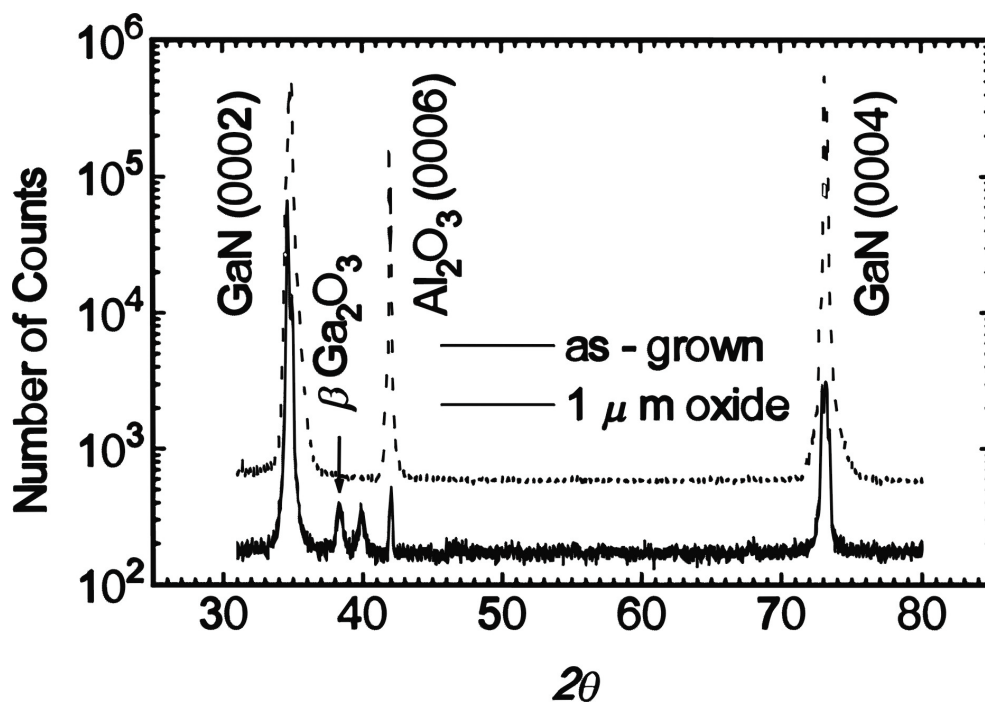


Abb. 8.3: XRD-Analyse von in Phosphorsäure PEC-oxidiertem Galliumnitrid: Im Vergleich zum Spektrum der ursprünglichen, heteroepitaktisch auf Saphir (Al_2O_3) aufgetragenen GaN-Schicht (nach oben versetzt) treten im Spektrum der oxidierten Schicht beim doppelten Braggwinkel (2θ) von ca. $38-40^\circ$ zusätzliche Reflexe auf, welche z.T. der kristallinen Phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zuzuordnen sind (Mit freundlicher Genehmigung von L.-H. Peng, Graduate Institute of Electro-Optical Engineering, National Taiwan University, Taipei, Taiwan).

8.2. Elektrische Untersuchungen von MOS-Strukturen

Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der PEC-Ga₂O₃ Oxidfilme bzw. des Grenzflächenverhaltens zum darunterliegenden Nitrid-Halbleiter, wurden MOS-(*metal oxide semiconductor*) Strukturen hergestellt. Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen ist eine MOVPE-GaN-Probe, für welche anhand von Raman- [110] und Hall-Untersuchungen eine Elektronenkonzentration von $3,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $6,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und eine Beweglichkeit von $135 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bzw. $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt wurde [111,112].

Da der Oxidfilm nicht beständig in Laugen ist, erschien zunächst eine Definition von MOS-Strukturen via Photolithographie wegen der meist alkalischen Entwickler nicht möglich (→ Kapitel 9.1). Deswegen wurden zunächst Ti/Al-Kontakte unter Verwendung einer Lochschattenmaske mit unterschiedlichen Durchmessern (von 100 µm bis 1 mm) per Elektronenstrahlverdampfung aufgebracht. Neben den zu charakterisierenden MOS-Dioden wurden so im gleichen Prozeßschritt auf den nicht-oxidierten Teilbereichen ohmsche Kontaktbereiche geschaffen, welche eine elektrische Evaluierung ermöglichen. Ein schematischer Aufbau der Strukturen ist in → Abb. 8.4 gegeben. Die elektrische Charakterisierung der Dioden erfolgte mittels IV- und CV- (Strom- bzw. Kapazitäts-Spannung) Messungen. Für die IV-Messungen (DC - *direct current*) fand ein HP 4155A *Semiconductor Parameter Analyzer* Verwendung, für die frequenzabhängige (1 kHz-1 MHz) CV-Analyse eine HP 4192 Kapazitätsbrücke.

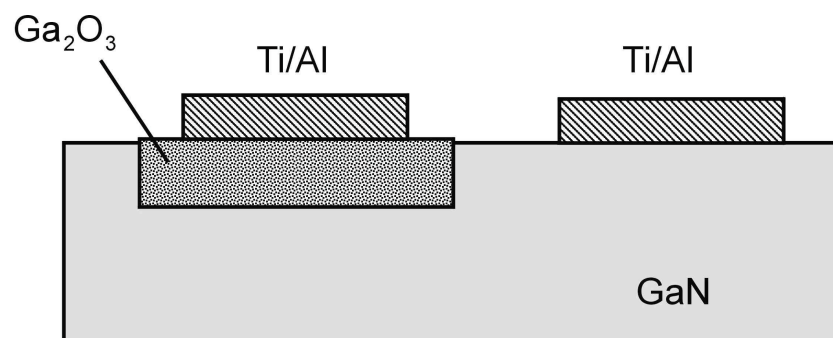


Abb. 8.4: Schematischer Aufbau einer MOS-Struktur.

8.2.1. Resistivität und Durchbruchverhalten

Bei der Untersuchung ihrer DC-Eigenschaften erweisen sich generell alle MOS-Dioden als stark gleichrichtend. Dabei ist für manche dieser Strukturen der Strom in Rückwärtsrichtung so gering, daß er teilweise bis zu einer Spannung von -20 V und mehr unterhalb der Meßgenauigkeit liegt (<50 pA; $\rightarrow$ Abb. 8.5). Als Kennzahl wird das Verhältnis des Widerstands in Rückwärtsrichtung (bei -2V) zum Widerstand in Vorwärtsrichtung (bei +2 V) eingeführt. Diese dient zur besseren Einstufung des nichtlinearen Verhaltens der Diode. Ihre Werte decken den Bereich von 10^3 bis 10^7 ab, wobei eine Vielzahl von MOS-Dioden im oberen Wertebereich liegen. Die stark ausgeprägte Nichtlinearität kommt durch die Ausbildung einer Raumladungszone in der unter dem PEC-Oxid liegenden n -GaN-Schicht zustande [113,114].

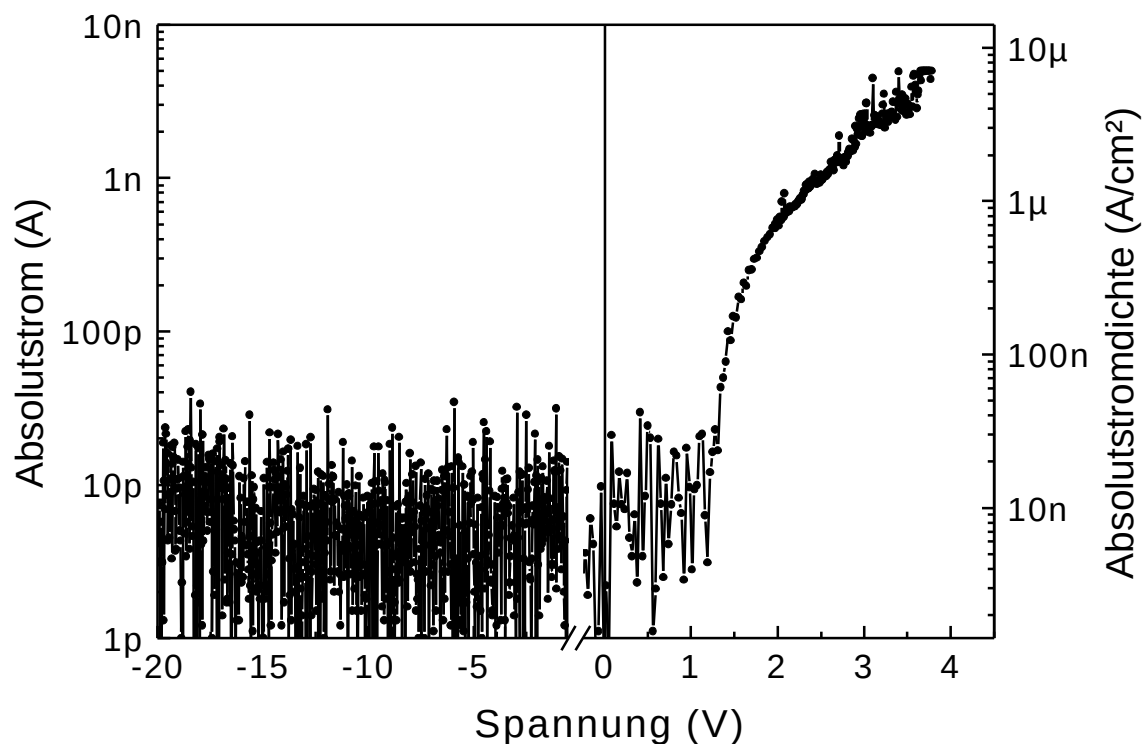


Abb. 8.5: Strom-Spannungskennlinie für eine hochohmige PEC-MOS-Diode (Konditionen für die PEC-Oxidation: 60 min, 0,2 VvsSCE, $2 \cdot 10^{-3}$ m KOH, 200 mW/cm²).

Für stark niederohmige Oxidfilme ändert sich unter Beleuchtung durch eine Weißlicht-Mikroskoplampe das elektrische Verhalten der MOS-Diode für die Rückwärtsrichtung. Die PEC-Oxidfilme sind wie die epitaktischen GaN-Schichten optisch transparent, was aufgrund einer Bandlücke von 4,4 eV für *bulk* Ga₂O₃ [100] zu erwarten ist. Die schwachen UV-Anteile in dem breitbandigen Spektrum der Lampe erzeugen somit bevorzugt Ladungsträgerpaare in dem Halbleitermaterial GaN mit der kleineren Bandlücke von 3,4 eV. Ein Großteil der anliegenden Spannung fällt über die Raumladungszone innerhalb des *n*-Halbleiters ab. Ein feldinduzierter Transport der Ladungen über das durchlässige Oxid ist in Vorwärtsrichtung möglich, wie in → Abb. 8.6 gezeigt ist. Steigt die Beleuchtungsstärke an, so tut dies auch der photogenerierte Strom, welcher in der höchsten Beleuchtungsstufe selbst bei 0 V äußerer Spannung einen niedrigen Wert von ~100 pA bzw. 100 nA/cm² annimmt. Bei hochohmigen Oxidfilmen ist jedoch kein derartiger Photoeffekt zu erkennen.

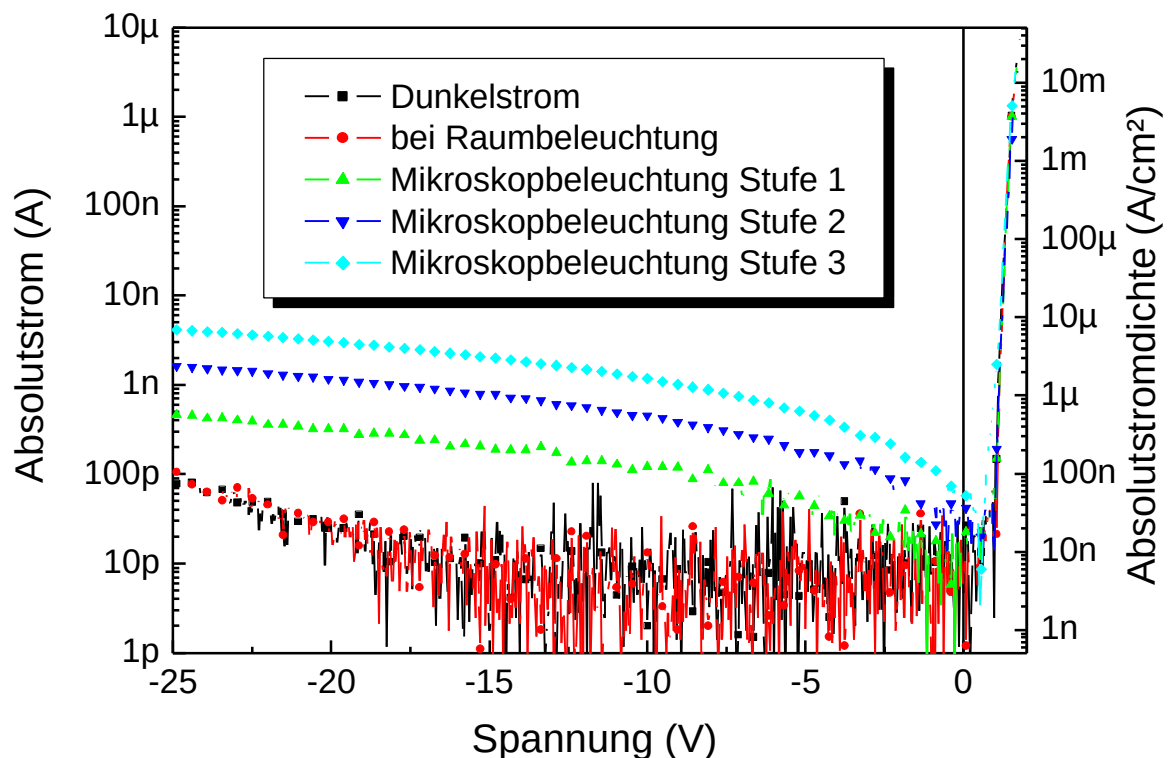


Abb. 8.6: Strom-Spannungskennlinien einer niederohmigen GaN-PEC-MOS-Struktur für verschiedene Weißlicht-Beleuchtungsstufen.

Zur Bestimmung des (flächen-)spezifischen Oxidwiderstands dient der IV-Zweig der in Vorwärtsrichtung betriebenen MOS-Diode (positive Spannungen). Die Berechnung erfolgt nach Korrektur des ermittelten Widerstands bei +2 V um den Bahn- und Kontaktwiderstand ($\sim 1\text{-}3\text{ k}\Omega$).

Tabelle 8.1: Übersicht über elektrische Parameter von PEC-generierten Oxidfilmen mit den angegebenen Herstellungskonditionen und Dickenangaben. Die Widerstände sind in Rückwärtsrichtung (@-2 V) und Vorwärtsrichtung (@+2 V) neben dem spezifischen Widerstand angegeben, der aus der Vorwärtsskennlinie der MOS-Diode bestimmt wird.

Probe #	Auflösungspotential (VvsSCE)	Oxidationszeit (min)	Dickenangabe (nm)	Widerstand (Ω)		spez. Widerstand (Ωcm)
				(-2 V)	(+2 V)	
Q_2/1g	-0,2	900	<40	$>3,0 \times 10^{10}$	$6,7 \times 10^3$	$>9,8 \times 10^4$
S_3/2c	0,2	60	100	$>3,0 \times 10^{10}$	$7,4 \times 10^4$	$1,5 \times 10^7$
S_3/2e	0,2	60	100	$>3,0 \times 10^{10}$	$3,9 \times 10^9$	$2,8 \times 10^{11}$
Q_4/5g	0	60	120-180	$>3,0 \times 10^{10}$	$2,3 \times 10^{10}$	$9,1 \times 10^{10}$
Q_3/2g	0	90	150-200	$4,7 \times 10^8$	$4,2 \times 10^3$	$1,6 \times 10^4$
Q_2/3c	0	900	>400	$>3,0 \times 10^{10}$	$1,80 \times 10^4$	$<8,0 \times 10^6$

Wie aus der → Tabelle 8.1 mit Kenndaten ausgewählter MOS-Strukturen entnommen werden kann, nimmt der spezifische Widerstand des PEC-Ga₂O₃-Oxids Werte bis zu $3 \times 10^{11}\ \Omega\text{cm}$ an. Im Vergleich zu Ga_{2-x}Gd_xO₃-Dielektrika auf GaAs mit *state-of-the-art* Werten um $10^{12}\text{-}10^{13}\ \Omega\text{cm}$ [100] bzw. SiO₂ ($\sim 10^{14}\ \Omega\text{cm}$) ist dies ein beachtlicher Wert. Erstere wurden mit Hilfe von Elektronenstrahl-Verdampfung innerhalb einer MBE-Umgebung aufgebracht. Die Qualität der PEC-generierten Galliumoxidfilme lässt sich auch anhand ihrer Durchbruchfestigkeit einordnen ($V_{br} \approx 0,6\text{ MV/cm}$). Als absolute Vergleichsmaßstäbe dienen hier wieder Filme aus Ga_{2-x}Gd_xO₃ und SiO₂ mit Werten um $3,6\text{ MV/cm}$ [100] bzw. 10 MV/cm .

8.2.2. Grenzflächeneigenschaften

Die Grenzflächeneigenschaften des PEC-generierten Oxids werden anhand von CV-Untersuchungen analysiert. Für die Darstellung des CV-Verhaltens wird die oben angegebene Struktur #S_3/2e (~100 nm dickes Oxid; → Tabelle 8.1) verwendet, um durch Leckströme verursachte Effekte ausschließen zu können.

Die Analyse der konventionellen $1/C^2$ -V Darstellung (vgl. ECV-Profiling in → Kapitel 5.3) liefert eine Flachbandspannung V_{fb} von ca. +0,86 V bei 1 MHz Tastfrequenz [115]; wobei C wiederum der Kapazität des Halbleiters C_{sc} entspricht. Letztere läßt sich aus der gemessenen Gesamtkapazität C_t und der Oxidkapazität C_{ox} (unmittelbar ablesbar bei genügend hohen positiven Spannungen) über die Beziehung für eine kapazitive Serienschaltung

$$C_{sc} = \frac{C_t C_{ox}}{C_{ox} - C_t} \quad (8.1)$$

berechnen. Aus dem Steigungsverhalten des gleichen Graphen kann auf eine Elektronenkonzentration n in der darunterliegenden n -GaN-Schicht von ca. $4\text{-}6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ geschlossen werden, was in sehr guter Übereinstimmung zu den zuvor erwähnten Hall- bzw. Raman-Daten der Probe ist.

Das CV-Verhalten dieser Struktur ist für verschiedene Frequenzen von 1 kHz bis 1 MHz in → Abb. 8.7 wiedergegeben. Das ausgewählte Spannungsintervall umfaßt die Bereiche der Anreicherung (*accumulation*) und der Verarmung (*depletion*). Bei stark negativen Spannungen (kleiner als -10 V) geht die Verarmung stets in den Bereich der tiefen Verarmung über. Eine Inversionslage ist im GaN-Halbleitermaterial aufgrund seiner großen Bandlücke von 3,4 eV experimentell nicht beobachtbar. Verantwortlich hierfür ist die extrem lange Zeitkonstante ($\sim 10^{11}$ Jahre), welche dem Prozeß der Shockley-Read-Hall-Generation zuzuordnen ist [116].

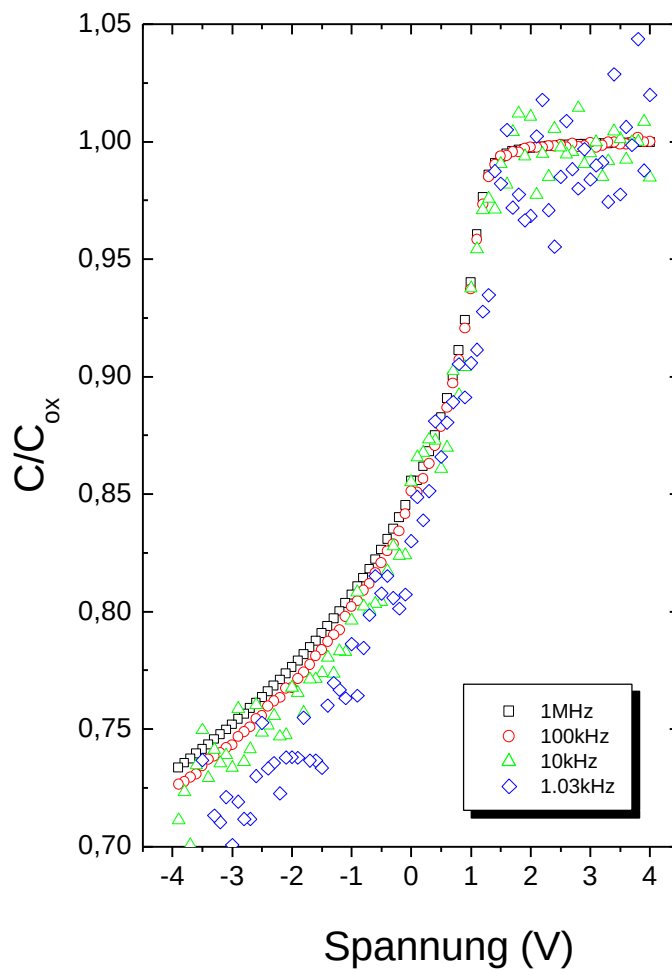


Abb. 8.7: Kapazitäts-Spannungskennlinien für die angegebenen Meßfrequenzen. Die Messungen wurden jeweils von der Akkumulation (positive Spannungen) zur Verarmung (depletion; negative Spannung) durchgeführt. (Die Signal-Verrauschung, speziell bei 1 kHz Abtastfrequenz, ist auf die kleinen Kapazitätswerte ~ 10 pF zurückzuführen.)

Bei den gemessenen Absolutwerten der Kapazitäten (nicht dargestellt) ist mit zunehmender Frequenz eine leichte Erhöhung festzustellen. Als eine plausible Ursache für dieses Verhalten kommen hierfür Verschiebungsströme zusammen mit dem hohen Bahnserienwiderstand (größer als $1 \text{ k}\Omega$) in Betracht.

Um die frequenzabhängige Position des Flachbandfalls zu bestimmen, ist es deswegen zweckmäßig, zunächst elementar das Verhältnis der Flachbandkapazität C_{fb} zur Oxidkapazität C_{ox} zu bestimmen. Im Flachbandfall ist die Kapazität des Halbleiters

$$C_{sc} = C_{fb} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s A}{L_D} \quad (8.2)$$

vorgegeben durch die Debye-Länge L_D , welche über die $\rightarrow$ Gleichung (4.4) mit der Elektronenkonzentration n und der statischen dielektrischen Konstante ϵ_s von GaN (= 8,9) zusammenhängt. Nach $\rightarrow$ Gleichung (8.1) ergibt sich das Verhältnis der beiden Kapazitäten für die in $\rightarrow$ Abb. 8.7 dargestellte MOS-Struktur zu:

$$C_{fb}/C_{ox} \approx 0,97. \quad (8.3)$$

Damit kann die Flachbandspannung V_{fb} direkt aus der CV-Darstellung ($\rightarrow$ Abb. 8.7) entnommen werden. Sie ist nahezu frequenzunabhängig und liegt in guter Übereinstimmung mit dem oben bestimmten Zahlenwert von 0,86 V (aus der $1/C^2$ -V Darstellung) im Bereich um +1,0 V. Für einen n -Halbleiter ist die Austrittsarbeit ϕ direkt mit seiner Elektronenaffinität χ (4,1 eV für GaN; [117]) über

$$\phi_{GaN} = \chi_{GaN} + kT \ln \frac{N_L}{n} \quad (8.4)$$

verknüpft, wobei N_L die effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes ($:=2(2\pi m_e^* kT)^{3/2}/h^3$) ist. Bei einer Dotierung von $\sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ unterscheiden sich die beiden Energiegrößen Austrittsarbeit ϕ_{GaN} und Elektronenaffinität χ_{GaN} nur geringfügig. Die theoretisch zu erwartende Flachbandspannung V_{fb}^{theo} ergibt sich aus der Differenz zwischen Halbleiter- und Metallaustrittsarbeit von Titan (4,18 eV) bzw. Aluminium (4,1 eV) [99]. Die geringe Abweichung der experimentell bestimmten Flachbandspannung zu positiven Werten ergibt für die lokalisierte Oxidladungsdichte N_f (*fixed oxide charge density*) im Fall der PEC-Oxidation einen Wert um $-1,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Auffallend ist hierbei das negative Vorzeichen. Im direkten

Vergleich zu unter Plasma-Bedingungen oder per Elektronenstahlverdampfung deponiertem SiO_2 ($N_F = 2,5\text{--}8,9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) bzw. Si_3N_4 ($N_F = 6,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$), beide mit positivem Vorzeichen, ist dies ein ausgezeichnet geringer Wert [116,118].

Die geringe Variation der Flachbandspannung bei verschiedenen Frequenzen ist kennzeichnend für einen Übergang mit geringer Grenzflächenzustandsdichte (*density of interface states*). Für die neuartige PEC-Oxidationsmethode lässt sich diese Größe übereinstimmend mit Ref. [109] zu $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ abschätzen.

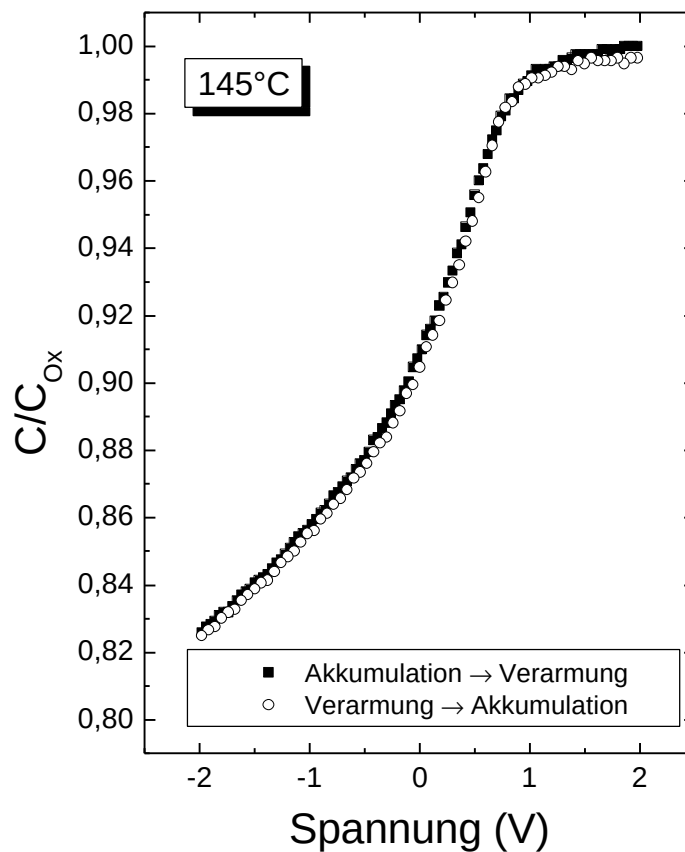


Abb. 8.8: CV-Analyse bei erhöhter Temperatur (145 °C). Die beiden Messungen mit unterschiedlichen Scan-Richtungen sind nahezu deckungsgleich.

Zusätzlich wurden die MOS-Strukturen (bis zu 166 °C) mittels TVS-Methode (*triangular voltage sweep*, siehe Ref. [119]) untersucht. Bei diesen Untersuchungen konnte sogar eine leichte Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen beobachtet werden, was der Dehydration der Strukturen (Verdrängung von eingeschlossenen Wasserkomponenten) zugeschrieben werden kann. Bei 145 °C (→ Abb. 8.8) ist die Hysterese zwischen Vorlauf (Akkumulation → Verarmung) und Rücklauf (Verarmung → Akkumulation) verschwindend gering. Dies zeugt von einer hohen dielektrischen Qualität des Oxids. Speziell die Präsenz mobiler Ladungsträger innerhalb des Oxids, etwa von Ionen, kann damit ausgeschlossen werden. Auch bei anderen Temperaturen werden nur geringe Hysterese-Effekte beobachtet. Die Umlaforientierung der Hysterese ist dabei stets entgegengesetzt jener des Si-SiO₂ Systems (mit seiner Instabilität gegenüber positiven Ionen). Dies ist konsistent mit der negativ bestimmten Ladung innerhalb des PEC-Oxids (siehe oben). Wie im Fall von anodisch oxidiertem GaAs [101] sind dafür im Oxid verteilte Störstellen verantwortlich zu machen, welche mit Elektronen durch Tunnelmechanismen aus dem Halbleitermaterial aufgefüllt und wieder entleert werden können. Eine Beteiligung dieser Störstellen am Ladungstransport innerhalb des Oxids ist wahrscheinlich (vergleichbar der Frenkel-Poole-Emission in Si₃N₄) [115].

8.3. Vergleich mit anderen Dielektrika

Bereits unter dem Lichtmikroskop ist für Oxiddicken ≥ 400 nm ein Aufreißen der Schicht erkennbar ($\rightarrow$ Abschnitt 7.2.2). Die Bildung von *microcracks* ist Ausdruck einer zunehmenden, tensilen Verspannung des aufwachsenden Oxidfilms. Bei dünnen bis mittleren Schichtdicken (~ 200 nm) erscheint der Film hingegen, auch im REM, kompakt und homogen ohne jegliche Rißbildung. So ist der plötzliche Verlust der Geschlossenheit der Schicht darin begründet, daß mit zunehmender Schichtdicke der Film an Dichte und damit auch an Festigkeit verliert. Im REM erscheint dann die Mikrostruktur des Oxids von poröser Natur zu sein ($\rightarrow$ Abb. 7.18 d)). Dies ist auch aus Beobachtungen zur Schichtdicke aus den profilometrischen Untersuchungen ableitbar. Die abtastende Diamantspitze hinterläßt auf der Oberfläche von dickeren Oxidfilmen vermehrt feine Kratzspuren. Zusammen mit den auftretenden *microcracks* sind dies Argumente, welche das relativ schlechte resistive Verhalten der dickeren Schichten (≥ 200 nm) in den elektrischen Kenndaten plausibel erscheinen lassen ($\rightarrow$ Tabelle 8.1).

Die AES-Untersuchungen ergeben für Oxidfilme, welche mit einem Auflösungspotential von $\sim 0 \pm 0,5$ VvsSCE hergestellt werden, ein stöchiometrisches Verhältnis, welches der chemischen Verbindung von Ga_2O_3 entspricht. Bei Abweichungen von diesem Kernbereich für die PEC-Oxidation ($\rightarrow$ Abb. 7.1) wird bei der AES-Oberflächenanalyse der generierten PEC-Oxidfilme generell ein stöchiometrisch zu geringer Sauerstoffgehalt gefunden. Auch aus elektrischer Sicht erweisen sich diese Filme als nicht optimal. Aus dem fast linearen IV-Verhalten von entsprechenden MOS-Strukturen ist es fraglich, ob und welche Resistivität ihnen überhaupt zuzuordnen ist. Entsprechendes trifft für ihre Durchbruchfestigkeit zu. In Übereinstimmung mit AES kristallisiert sich in den elektrischen Untersuchungen für das optimale Auflösungspotential ein Wert um $+0,1 \pm 0,3$ VvsSCE ($\rightarrow$ Tabelle 8.1) heraus - bei gleichzeitig nicht allzu langen Oxidationszeiten (≤ 60 min).

Die Bestimmung der dielektrischen Konstante ϵ_s ist direkt verbunden mit einer akkuraten Kenntnis der Schichtdicke. Die hierbei auftretenden Ungenauigkeiten, speziell für die dünnen und damit elektrisch interessanten Oxidfilme, machen eine exakte Fixierung des Zahlenwerts für die dielektrische Konstante der PEC-Oxide kaum möglich, weshalb hiervon Abstand

genommen wird. Grundsätzlich ist aber eher eine Abweichung nach unten von dem Wert $\epsilon_s=9,9-10,2$ [100] (für per Elektronenstrahl-Verdampfung abgeschiedene Ga_2O_3 -Filme) zu beobachten. Wie auch bei anodischen Oxidfilmen auf GaAs [101] liegt der Wert für ϵ mit 7-8 deutlich niedriger im Vergleich zu extern aufgetragenen Ga_2O_3 -Filmen.

In diesem Zusammenhang ist auffallend, daß die aus AES-Untersuchungen bestimmte PEC-Oxidschichtdicke in allen bekannten Fällen geringer ausfällt als die profilometrische bzw. auch optisch ermittelte. Präferentielle Sputter-Ätzung des Oxidfilms durch die bei der AES-Analyse verwendeten Argon-Ionen könnte eine Erklärung dafür sein. Plausibler ist jedoch, daß durch den chemischen, ex-situ Abtrag des Oxids - dieser kann etwa durch kurzes Dippen (10 s) der PEC-oxidierten Probe in konzentrierter Salzsäure (HCl) geschehen - auch die in der Tiefenanalyse ($\rightarrow$ Abschnitt 8.1) beobachtete Gallium-Oxynitrid ($\text{Ga}_{(x+2)}\text{O}_{(3-x)}\text{N}_{3x}$) Zwischenphase teilweise oder gar ganz mit entfernt wird.

Durch die Anwendung der beschriebenen, neuartigen und einfachen Oxidationstechnik wurden trotz des relativ frühen Entwicklungsstadiums dennoch beachtliche Ergebnisse erzielt. So ist die Grenzflächenzustandsdichte eine der geringsten für bereits verwendete Dielektrika auf GaN, bei gleichzeitig hohem Widerstand und guter Durchbruchfestigkeit. Eine Zusammenfassung und ein Vergleich von verschiedenen Dielektrika für die Gruppe III-Nitride ist in $\rightarrow$ Tabelle 8.2 gegeben.

Tabelle 8.2: Mögliche Dielektrika zur Verwendung bei den Gruppe III-Nitriden: dielektrische und strukturelle Eigenschaften.

	E_g (eV)	Schmelz- punkt (K)	ϵ_s	krit. Feld- stärke E_{cr} (MV/cm)	Gitterfehl- anpassung (%)	Grenzflächen- zustandsdichte (cm^{-2})	Ref.
GaN	3,44	>2500	8,9	>3	–		
AlN	6,13	3073	8,5	15	2?/amorph ?	$\sim 1 \times 10^{-11}$	[120]
Al_2O_3	7,5	2310	7,5-11,5	10-50	–(amorph.)		
SiO_2	9,0	1993	3,9	9,5	–(amorph.)	$2,5-8,9 \times 10^{-11}$	[116, 118]
Si_3N_4	7,5	2173	7,5	10	–(amorph.)	$6,5 \times 10^{-11}$	[118]
Gd_2O_3	5,3	2670	11,4	0,3	20		[121]
$\text{Ga}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$	4,4	2013	9,9-10,2	3,1	56 (?)	$\sim 10^{-11}$	[100]
PEC- Ga_2O_3	4,4	2013	<10 $\sim 7-8$	>0,6	–(amorph.)	$\sim 1 \times 10^{-11}$	[109, 114]

Kapitel 9 AlGaIn/GaN-HFETs unter Verwendung von PEC-Oxiden (MOS-HFETs)

Es ist bereits eine Vielzahl fortgeschrittener Transistorentypen in GaN-Technologie realisiert worden [15], darunter HBTs, HFETs und MODFETs. Das Hauptaugenmerk der GaN-Elektronik richtet sich dabei auf AlGaIn/GaN-HFETs. Neben den hohen Werten für die Driftgeschwindigkeit ($\sim 3 \times 10^7$ cm/s) und Durchbruchfestigkeit ($> 5 \times 10^6$ V/cm) von GaN besitzen diese Heterostrukturen den Vorteil, daß sich am Grenzübergang 2DEGs mit extrem hohen Flächenladungsdichten ($1\text{--}2 \times 10^{13}$ cm⁻²) ausbilden, welche auf die nitrid-spezifischen Polarisationsseffekte zurückzuführen sind ($\rightarrow$ Kapitel 3). Damit stellen Mikrowellenverstärker auf Basis von GaN eine ergänzende Technologie mit bislang unerreichter Leistungsperformance für den mittleren Frequenzbereich (4-40 GHz) zu bereits vorhandenen Verstärkern dar ($\rightarrow$ Abb. 9.1).

Wie bei III-V-Halbleitern grundsätzlich üblich, benutzen diese Verstärker normalerweise eine Schottky-Barriere (meist Ni/Au) zur Steuerung des Kanals, während die Verwendung von Gate-Dielektrika in diesem Zusammenhang bislang noch recht wenig erforscht ist. 1998 gelang erstmals F. Ren [122] die Demonstration eines GaN-MOSFETs. Das zusätzliche Dielektrikum soll zum einen die parasitären Gate-Ströme drastisch reduzieren und zum anderen den Bereich der Aussteuerung (*gate voltage swing*), speziell in Anreicherung zu positiven Gate-Spannungen hin, erweitern. Gerade die extrem geringen Leckströme ($< 10^{-8}$ A/cm²) in Rückwärtsrichtung prädestinieren die PEC-Oxide für den Einsatz in diesen *normally on (depletion-mode)* FETs. Als nächste technologische Stufe wurde deswegen von uns der sog. MOS-HFET, der die Vorzüge beider Typen von FETs miteinander vereinen soll, erfolgreich realisiert und vorgestellt [123,124].

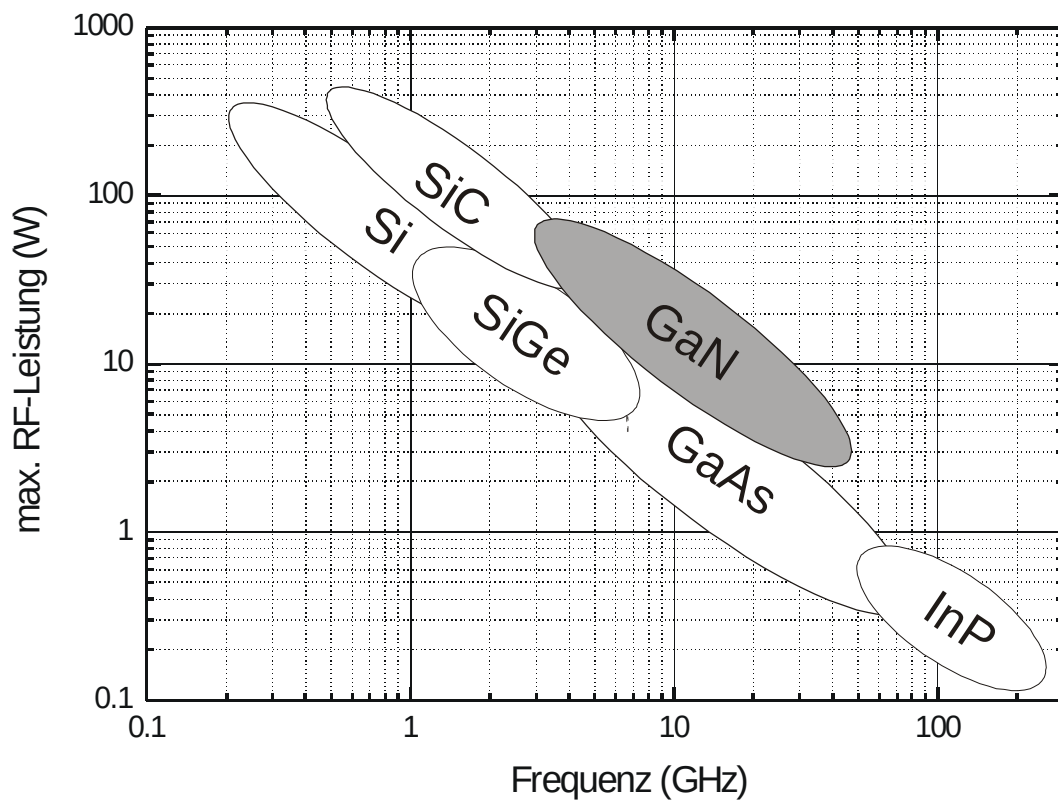


Abb. 9.1: Übersichtsdiagramm für verschiedene Materialsysteme und ihre Einsatz-Schwerpunkte im Leistungs- und Frequenzraum.

9.1. PEC-Oxidation von AlGaIn und Prozeßintegration

Bei der Anwendung der PEC-Oxidationstechnik auf HFET- bzw. MODFET-Strukturen sind typischerweise $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten mit einem Al-Gehalt $x \sim 0,2-0,3$ als oberste Lage der Heterostruktur zu prozessieren. Der bereitstehende HeCd-Laser mit seiner Emissionswellenlänge $\lambda = 325 \text{ nm}$ bewirkt in GaN und in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mit $x \leq 0,2$ eine optische Anregung oberhalb der direkten Bandlückenenergie E_g . Bereits bei PEC-Oxidationsversuchen von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten mit $x = 0,25$ kann deshalb kein merklicher Photostrom mehr detektiert werden. Um dennoch auch $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Verbindungen mit einem höheren Aluminium-Anteil photoelektrochemisch erfolgreich zu oxidieren, wurde der HeCd-Laser für diesen Zweck durch eine 200 W Quecksilber(Hg)-Lampe (Lumatec SUV-DC) ersetzt.

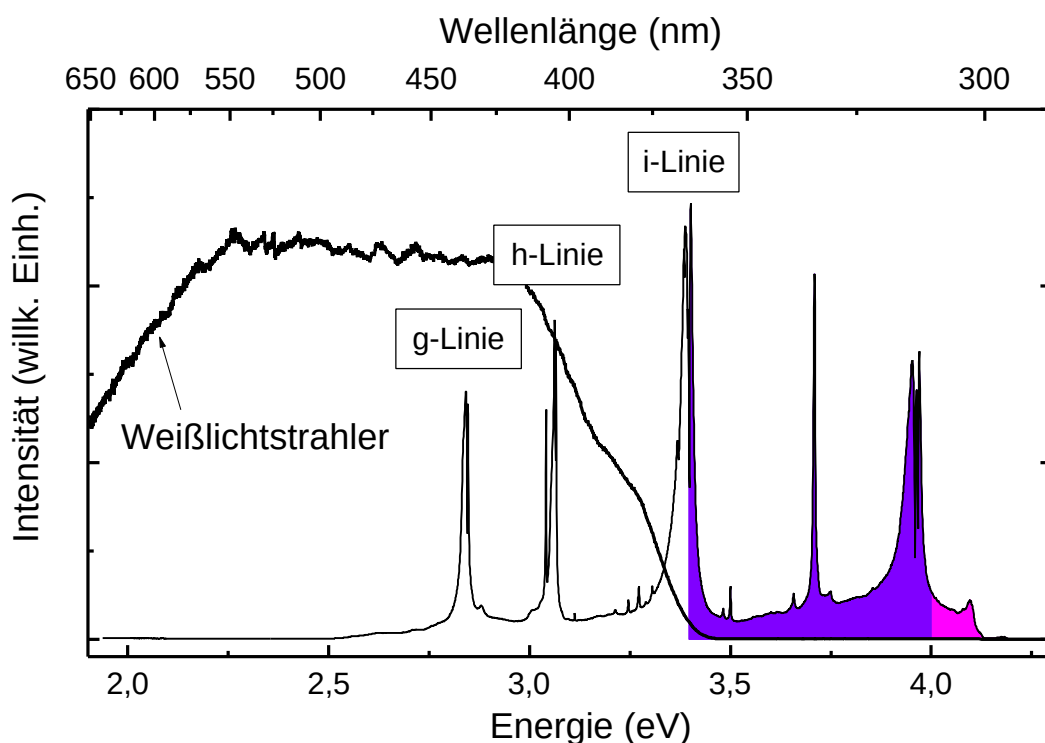


Abb. 9.2: Emissionsspektrum der 200 W Hg-Lampe am Ausgang des Flüssiglichtleiters. Zum Vergleich ist das Spektrum eines Weißlichtstrahlers (Schott Kaltlichtquelle KL1500) eingefügt.

Das von ihr emittierte Licht wird über einen UV-geeigneten Lichtwellenleiter (Lumatec Serie 300) und UV-Fokussieraufsatz gleichmäßig in die elektrochemische Zelle eingekoppelt. Ihr breitbandiges Spektrum mit den charakteristischen Hg-Linien umfaßt im wesentlichen den Bereich $\lambda=300-450$ nm ($\rightarrow$ Abb. 9.2). Bereits im Lampengehäuse werden die anderen sichtbaren und infraroten Anteile des Spektrums durch einen entsprechenden Filter absorbiert. In der Zelle würden diese sonst die wäßrige Elektrolyt-Lösung unnötig erwärmen und so zusätzliche Konvektion bewirken, was für den PEC-Oxidationsprozeß unerwünscht ist. Photonen mit Wellenlängen kleiner als ~ 300 nm werden hingegen im Flüssiglichtleiter absorbiert. Die für Quecksilber charakteristischen Linien (g-, h- und i-Linie, usw.) treten in $\rightarrow$ Abb. 9.2 intensiv hervor. Die maximal erreichbare UV-Intensität von mehr als 200 mW/cm^2 , gemessen bei 365 nm (i-Linie), kann durch eine im Lampengehäuse angebrachte, sichelförmige Apertur stufenlos reguliert werden, ohne dabei das homogene UV-Intensitätsprofil am Probenort zu verändern.

Bei Verwendung der neuen Beleuchtungsquelle lassen sich die der PEC-Oxidation zugrundeliegenden, in $\rightarrow$ Abschnitt 7.2.1 beschriebenen Reaktionsmechanismen ohne weitere Einschränkungen auf ternäre $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Verbindungen mit $x \leq 0,4$ übertragen. Experimentell ist der Oxidationsverlauf für eine AlGaIn-Epitaxieschicht anhand des Photostroms nicht von dem für eine rein binäre GaIn-Probe zu unterscheiden. Die prozessierten Proben, allesamt AlGaIn/GaN-Heterostrukturen, werden für die Herstellung von MOS-HFET-Transistortypen verwendet. Es ist zu bemerken, daß mit zunehmendem Aluminium-Gehalt die generierten PEC-Oxide sogar verbesserte dielektrische Eigenschaften besitzen, speziell hinsichtlich ihrer Resistivität. Dies kann durch die größere Bandlücke (7,5 eV) von Al_2O_3 gegenüber Ga_2O_3 (4,4 eV) begründet werden ($\rightarrow$ Tabelle 8.2). Nach der PEC-Oxidation einer *bulk* $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ -Epitaxieschicht stellten wir außerdem im resultierenden PEC- $\text{Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$ -Oxid eine davon abweichende Komposition mit einem erhöhten Aluminiumanteil ($x > y$) fest, was auf die geringere Löslichkeit von Aluminiumoxiden in schwach alkalischen, wäßrigen Lösungen zurückzuführen ist.

PEC- $\text{Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$ -Filme sind ebenso wie PEC- Ga_2O_3 -Filme löslich in stark basischen Medien. In der für III-V-Halbleiter gängigen, und auch für die Gruppe III-Nitride angewendeten, photolithographischen *lift-off*-Technik zur strukturierten Metallisierung wäre das Oxid für die Dauer der Entwicklung des Photolacks direkt einer stark basischen Lösung (AZ 726 MIF) ausgesetzt. Es würde sich nach kurzer Zeit vollständig auflösen. Abhilfe ist gegeben, wenn das Gate-Metall während seiner Strukturdefinition das Oxid bedeckt. Der Photolack wird auf

das Metall aufgebracht und dann in einem Positivprozeß entwickelt. Ebenso darf auch der anschließende Strukturätzschritt das Oxid nicht beschädigen. Da das Oxid auch von mineralischen Säuren (Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure) sehr leicht angegriffen und entfernt wird, muß die naßchemische Ätzung des Metalls im pH-neutralen Bereich durchführbar sein. Wolfram (W; *tungsten*) erfüllt diese Eigenschaft und kann in einer pH-neutralen Wasserstoffperoxyd-Lösung (30% H₂O₂; 80 °C) entfernt werden. Das PEC-Oxid wird durch dieses typische Oxidationsmittel naturgemäß nicht verändert, was experimentell verifiziert wurde. Die Prozeßfolge eines PEC-MOS-HFETs, insbesondere zur Gate-Metallisierung, ist skizzenhaft in →Abb. 9.3 festgehalten.

Die Isolation der einzelnen Bauelemente voneinander erfolgt durch Trockenätzung in einem Argon-Ionen Plasma. Dabei ist es ausreichend, 100-200 nm tief zu ätzen und sog. *mesas* zu generieren, um die elektrisch leitenden, obenflächennahen Kanäle zu entfernen. Außer in dem Detail der Strukturierung des Gate-Metalls unterscheiden sich somit die anderen Prozeßschritte zur Herstellung von AlGaIn/GaN-PEC-MOS-HFETs nicht von denen für konventionelle HFETs: *mesa*-Ätz-Isolationstechnik, ohmsche Metallisierung, RTA-Ausheilschritt und evtl. Kontaktverstärkung. Der Querschnitt einer gefertigten PEC-MOS-HFET-Struktur ist schematisch in → Abb. 9.3 (i) wiedergegeben.

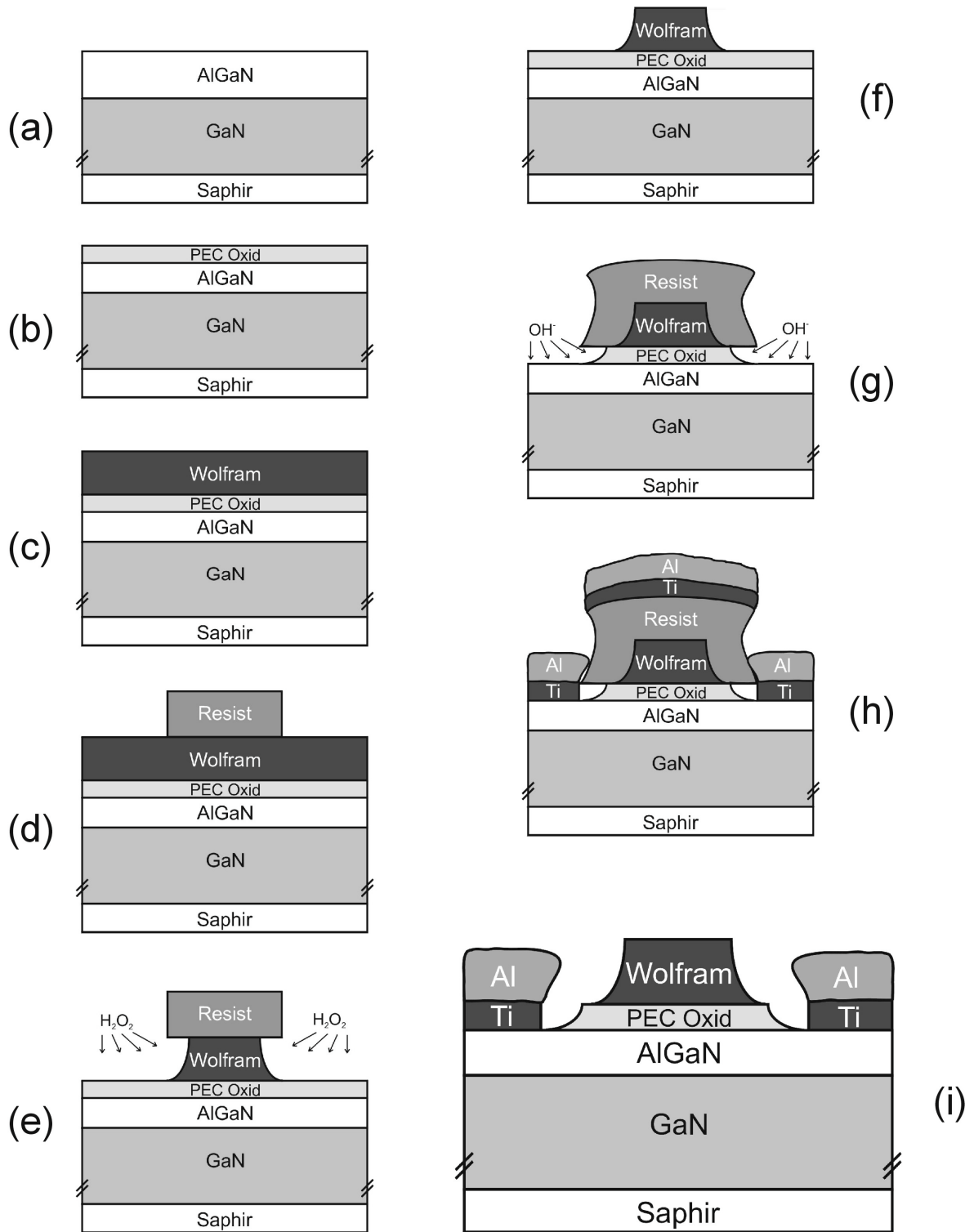


Abb. 9.3: Schematischer Prozeßablauf für die Herstellung von PEC-MOS-HFETs: Die HFET-Struktur (a) wird unmittelbar nach der PEC-Oxidation (b) ganzflächig mit Wolfram beschichtet (c). Die Metallschicht bewahrt das darunterliegende Oxid vor dem unmittelbaren Kontakt mit dem basischen Entwickler während der Strukturierung des Gates (d). Nach dem Ätzen des Wolframs (e) in einer pH-neutralen H_2O_2 -Lösung und Entfernung des Photolacks (f) werden die Source- und Drain-Kontakte in lift-off-Technik (g,h) aufgebracht. Dabei kommt es zu einer geringen lateralen Unterätzung im Oxid. Nach der mesa-Isolation beendet eine RTA-Behandlung der PEC-MOS-HFET-Struktur (i) zur Verbesserung des Kontaktverhaltens die Herstellungssequenz.

9.2. Die weltweit ersten PEC-MOS-HFETs

Der weltweit erste MOS-HFET mit einem PEC-Oxid als Gate-Dielektrikum wurde von uns 2001 vorgestellt [123,124]. Die dabei verwendete HFET-Struktur besteht aus einer 3 μm dicken MOVPE-GaN-Basissschicht, auf welcher eine 30 nm dicke $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ -Schicht pseudomorph aufgewachsen ist; beide sind nominell undotiert. Die elektrischen Kenndaten dieser Probe, Flächenladungsdichte n_s und Beweglichkeit μ , ergeben sich aus der van-der-Pauw-Hall-Messung zu $1,2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $190 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Der Wert der Beweglichkeit μ ist deutlich geringer als die Werte, welche in der Literatur für AlGaIn/GaN-2DEGs vorzufinden sind, typischerweise $\sim 600\text{--}1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur. Der gemessene Wert liegt in der rauen Mikrostruktur der Probe [125] ($\rightarrow$ *interface roughness scattering*) und einer hohen Dotierung der AlGaIn-Deckschicht (aus CV-Messungen ersichtlich) begründet. Trotz der geringen Gesamtbeweglichkeit konnte in CV-Untersuchungen die Existenz eines 2DEGs an der Grenzfläche eindeutig nachgewiesen werden [124]. Die theoretisch zu erwartende Flächenladungsdichte n_s beträgt für eine gänzlich undotierte Schichtstruktur nur knapp $9,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ($\rightarrow$ Abb. 3.4). Die hohe Dotierung der oberen, nominell undotierten AlGaIn-Schicht ist in den gewonnenen CV-Dotierprofilen klar zu erkennen und erklärt die Differenz zwischen der gemessenen Flächenladungsträgerdichte n_s und ihrem theoretischen Wert. An Teilen desselben Epitaxiewafers sind bereits in der Abteilung Elektronische Bauelemente und Schaltungen (Universität Ulm) HFET-Transistoreigenschaften analysiert worden. Dort konnten durch die Verwendung von Elektronenstrahl-geschriebenen 0,25 μm breiten Ni/Au-Gate-Fingern HFETs mit maximalen Drain-Strömen $I_{d,\text{max}}$ von bis zu 580 mA/mm realisiert werden. Die Steilheit (*transconductance*) dieser sub- μm Strukturen liegt bei ca. 100-120 mS/mm [125].

9.2.1. Vergleich zwischen PEC-MOS-HFETs und konventionellen HFETs

Bei der Prozessierung zu PEC-MOS-HFETs wird die 30 nm dicke obere $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ -Schicht in 2×10^{-3} m KOH-Lösung teilweise oxidiert. Während der UV-Bestrahlung (10 min) entsteht bei einem Auflösungspotential von +0,4 VvsSCE ein ca. 15 nm dicker PEC- $\text{Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$ -Oxidfilm. Nach den weiteren, oben beschriebenen Prozeßschritten erfolgt die elektrische Charakterisierung der PEC-MOS-HFETs.

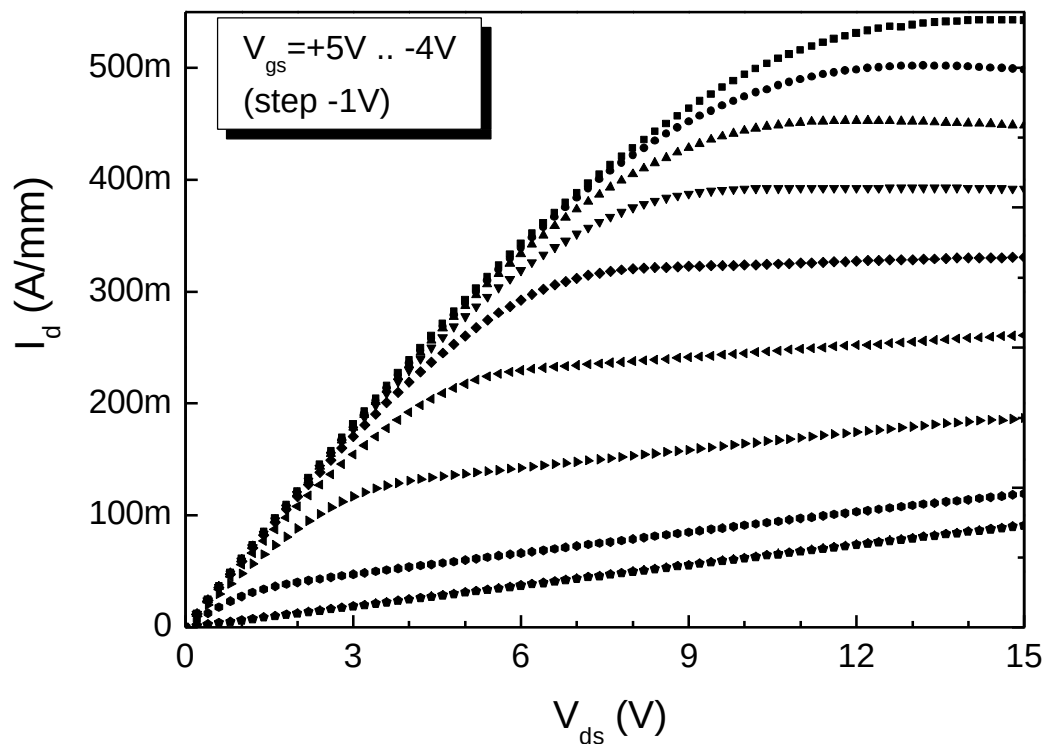


Abb. 9.4: Ausgangskennlinienfeld für einen der ersten PEC-MOS-HFETs (2 μm Gate-Länge). Der auffällige (lineare) Offset ist einem parasitärem Kanal – bedingt durch eine schlechte mesa-Isolation – zuzuordnen. Die Ausgangskennlinien für $V_{gs} = -3\text{ V}$ und -4 V sind deckungsgleich.

Das Ausgangskennlinienfeld eines dieser neuartigen Bauelemente findet sich in → Abb. 9.4. Das für die Darstellung benutzte Bauelement besitzt eine Gate-Länge von 2 µm und eine Gate-Weite von 40 µm. Der maximale Drain-Strom $I_{d,max}$ erreicht bei einer Drain-Source-Spannung V_{ds} von 15 V einen Wert von 21,7 mA bzw. 543 mA/mm bei einer Gate-Source-Spannung V_{gs} von +5 V. Auffallend am Ausgangskennlinienfeld ist ein linearer *offset*: Selbst bei vollständig verarmtem Gate-Kanal fließt für Gate-Source-Spannungen $V_{gs} \leq -4$ V ein nicht verschwindender Drain-Strom. Dafür sind periphere, parallele Strompfade verantwortlich, welche bei der *mesa*-Isolation nicht entfernt bzw. zerstört wurden.^k Aus dem Graphen läßt sich dem parasitären *shunt*-Widerstand ein normierter Widerstand R_{shunt} von 161 Ωmm zuordnen. Die Probe besitzt einen Flächenwiderstand (*sheet resistance*) $R_{sh} = (e n_s \mu)^{-1}$ von 2740 Ω/□. Mit einem ermittelten, spezifischen Kontaktwiderstand ρ_c von ca. 3×10^{-4} Ωcm² ergibt sich der normierte Kontaktwiderstand $R_c = \sqrt{\rho_c R_{sh}}$ zu 9,1 Ωmm. Sein doppelter Wert stimmt in guter Näherung mit dem um den *shunt*-Widerstand korrigierten Serienwiderstand R (18,4 Ωmm gegenüber 16,6 Ωmm) von Source- (R_S) und Drain- (R_D) Widerstand überein: $2R_c \approx R = R_S + R_D$. Der Widerstand R des linearen Bereiches (Triodenbetrieb des Transistors) wird somit hauptsächlich vom ohmschen Verhalten der per Elektronenstrahlverdampfung aufgebrachten Ti/Al-Kontakte bestimmt. Wegen ihres hohen Widerstands fällt auch die Kniespannung, bei welcher das anfänglich lineare Verhalten der Kennlinie in die Sättigung übergeht, ungewöhnlich hoch aus. Nach einer Korrektur um den *shunt*-Widerstand ergibt sich hier ein Wert für die Kniespannung von ungefähr 8 V. Die (extrinsische) Transistor-Steilheit (*transconductance* oder *mutual conductance*) g_m bleibt von der Existenz eines Parallelwiderstands unbeeinflusst. Sie wird nur von dem Teil des Drain-Stroms I_d , welcher auch tatsächlich von der Gate-Spannung abhängt, gemäß der Relation

$$g_m = \left. \frac{\partial I_d}{\partial V_{gs}} \right|_{V_{ds} = \text{const.}}, \quad (9.1)$$

bestimmt.

^k Während des Sputter-Ätzens (10 sccm Argon, Kammerdruck 4×10^{-4} mbar, 1000 W) zerlief bei diesen Strukturen der Photolack wegen starker Hitzeentwicklung ($T > 70$ °C). Dadurch ging die Strukturtreue verloren.

So ergibt sich für die ebenfalls in → Abb. 9.5 verwendete Transistorstruktur eine maximale extrinsische Steilheit $g_{m,ext}$ von 62 mS/mm bei der Drain-Spannung V_{ds} von 8 V, bei welcher auch die Kniespannung des Kennlinienfeldes liegt. Die Schwellspannung V_{th} (*threshold voltage*), welche maßgebend für eine Öffnung bzw. Schließung des Transistor-Kanals ist, kann aus → Abb. 9.5 zu $V_{gs} \approx -3,8$ V bestimmt werden. Dieser Wert ist nicht einheitlich, sondern variiert mit den verwendeten Oxidationsparametern. Das Verstärkungsprofil wird bei zunehmender Drain-Spannung immer breiter. So ist z.B. das Intervall für die Gate-Spannung, in welchem die Steilheit von ihrem jeweiligen Maximalwert um bis zu 10% abweicht, bei $V_{ds}=8$ V noch relativ schmal ($\sim 2,8$ V), während es bei $V_{ds}=20$ V schon eine Breite von $\sim 4,1$ V besitzt. Der Bereich der linearen Verstärkung erstreckt sich bei einer Drain-Spannung V_{ds} von 20 V auch weit in den positiven Halbraum für die Gate-Source-Spannung V_{gs} , bis über +6 V, hinein, was bei Transistorstrukturen ohne dielektrische Gate-Isolierung nicht möglich ist.

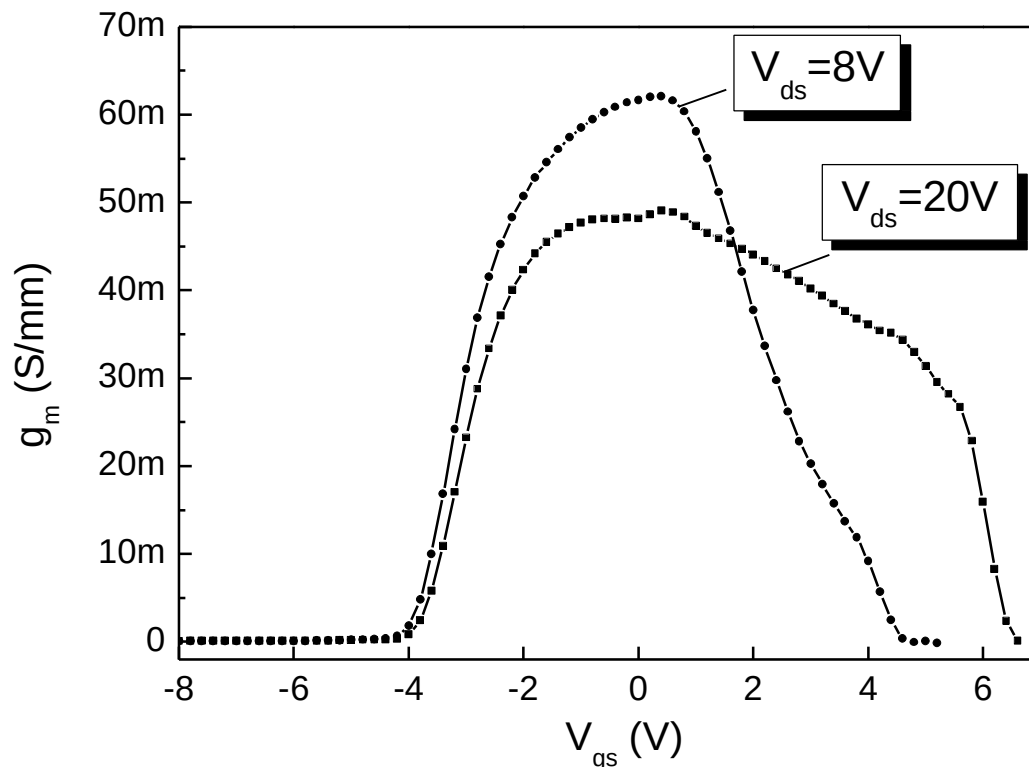


Abb. 9.5: Steuerkennlinie (PEC-MOS-HFET) für eine Drain-Source-Spannung $V_{ds}=8V$ bzw. 20V.

Mit der Relation [26]

$$g_{m,int} = \frac{g_{m,ext}}{1 - g_{m,ext} R_c} \quad (9.2)$$

kann - unter der Annahme $R_c = 1/2 R$ - die intrinsische Steilheit $g_{m,int}$ des Transistors sogar zu 142 mS/mm bestimmt werden. Die erzielten Kenndaten für PEC-MOS-HFETs mit Gate-Längen von 2 μm können sich folglich bezüglich den erzielten maximalen Drain-Strömen $I_{d,max}$ (540 bzw. korrigiert um den parasitären *shunt* 450 mA/mm) mit den erwähnten sub- μ (0,25 μm), auf derselbe MOVPE-Probe gefertigten HFET-Strukturen messen lassen (580 mA/mm). Und dies trotz der noch nicht optimierten Kontaktparameter (inzwischen stark verbessert: $R_c \sim 2 \Omega\text{mm}$). Anzumerken bleibt noch, daß die abgebildete Struktur in der Sättigung selbst bei einer Spannung V_{gs} von +5 V an der Gate-Elektrode einen spezifischen Gate-Strom kleiner als 150 nA/mm besitzt. Bei negativer Gate-Spannung bleiben die typischen Gate-Ströme I_g bei Drain-Spannungen V_{ds} bis zu 20 V unter der 1 nA/mm-Marke, teilweise sogar noch deutlich darunter.

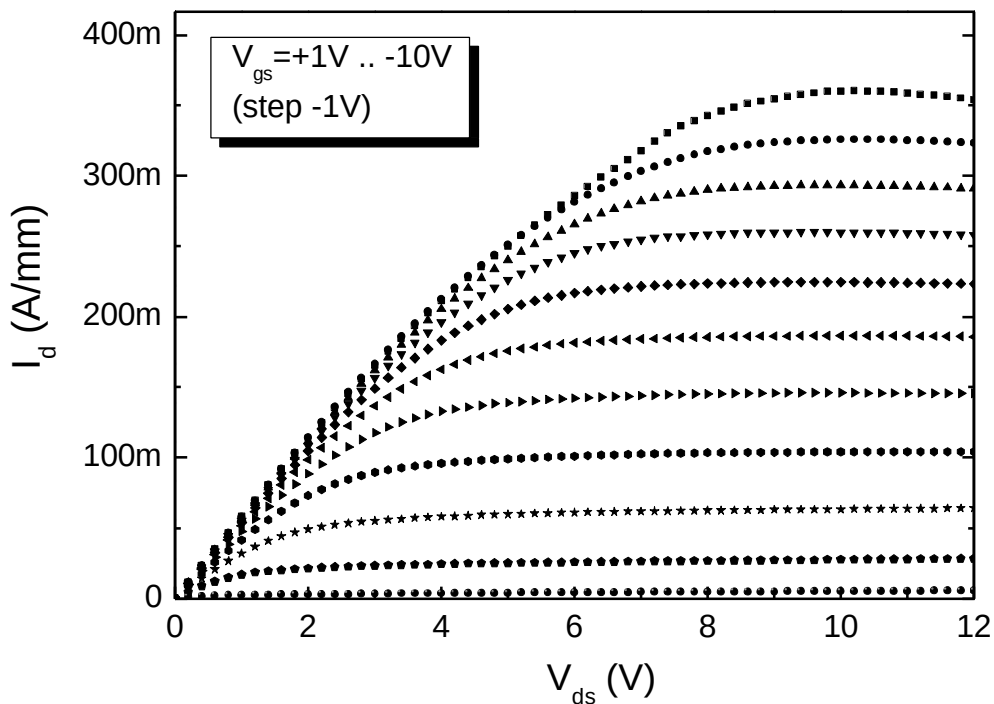


Abb. 9.6: Ausgangskennlinienfeld für einen vergleichbaren, konventionell gefertigten HFET mit Ni/Au-Schottky-Gate (mit einwandfreier Mesa-Isolierung!).

Auf der gleichen Epitaxieschicht prozessierte, mit einer Ni/Au-Schottky-Barriere ausgestattete HFETs besitzen deutlich höhere Gate-Leckströme. Sie liegen im Bereich von einigen 10 $\mu\text{A}/\text{mm}$ – bei ansonsten identischem Transistorlayout. Für den besten HFET mit 2 μm Gate-Länge und 90 μm Gate-Weite ist das Ausgangskennlinienfeld in $\rightarrow$ Abb. 9.6 festgehalten. Er besitzt einen maximalen Drain-Strom $I_{d,\text{max}}$ von 360 mA/mm und eine maximale Steilheit g_m von 41 mS/mm bei $V_{ds}=8\text{ V}$. Die Schwellspannung läßt sich in diesem Fall zu $V_{th}=-9,7\text{ V}$ bestimmen.

Im direkten Vergleich besitzt der PEC-MOS-HFET überragende Kenndaten ($I_{d,\text{max}}$ und g_m). Das bessere Steuerungsverhalten (höhere Steilheit) für den Fall des PEC-MOS-HFETs läßt sich auf eine erhöhte Gate-Kapazität zurückführen, was einem kleineren Abstand der Gate-Metallelektrode vom 2DEG entspricht. Erklären läßt sich dies durch einen Abtrag weniger Nanometer der obersten AlGaIn-Schichtlagen in den ersten 30-60 Sekunden der PEC-Oxidation, in welchen der Prozeß noch reaktionslimitiert ist ($\rightarrow$ Kap. PEC-Oxidation) und sich über dem Gruppe III-Nitrid noch keine geschlossene Oxidschicht ausgebildet hat. Der lokale pH-Wert bzw. das Löslichkeitsprodukt [126] läßt eine geringe Ätzung (=Oxidation & Oxidauflösung) des Gruppe III-Nitrids zu.

Bei einer Gate-Spannung V_{gs} von +1 V sind die Drain-Ströme für beide FET-Typen vergleichbar groß ($>300\text{ mA}/\text{mm}$). Der PEC-MOS-HFET besitzt hingegen noch deutlich Aussteuerungspotential zu positiveren Gate-Spannungen hin, wie aus dem Vergleich der jeweiligen Steilheit hervorgeht. Während die Steilheit des konventionellen HFETs kleiner ist ($g_{m,\text{ext}}=42\text{ mS}/\text{mm}$) und für positive Gate-Spannungen verschwindet, liegt die Steilheit des PEC-MOS-HFETs bei der Kniespannung $V_{ds}=8\text{ V}$ annähernd symmetrisch um $V_{gs}=0\text{ V}$ ($\rightarrow$ Abb. 9.5). Für die Hochvoltbelastung ($V_{ds}=20\text{ V}$) erweitert sich die Ansteuerbarkeit bis über +6 V für V_{gs} . Ebenso fällt für PEC-MOS-HFETs im Vergleich zu den gewöhnlichen HFETs ($V_{th} \sim -9,5\text{ V}$) eine deutliche Verschiebung der Schwellspannung zu positiven Werten hin auf (hier: $V_{th} \sim -3,8\text{ V}$). Eine Diskussion erfolgt später im Zusammenhang mit dem (Hoch-)Temperaturverhalten ($\rightarrow$ Kapitel 9.2.3).

In vielen Fällen ist im Triodenbetrieb für die PEC-MOS-HFETs, trotz identischer Kontakttechnologie und Transistorlayouts, ein geringerer Widerstand, also auch ein geringerer Kontaktwiderstand festzustellen. Dieses Phänomen beruht auf der Eingrabung der Kontakte im Fall der PEC-MOS-HFETs. Die verwendeten Ti/Al-Kontakte werden nach Öffnung des PEC-Oxids an den Stellen, an welchen der Photolack durch das Entwicklerbad entfernt ist, aufge-

bracht. In diesen Teilgebieten werden aber durch den alkalischen Entwickler die oxidierten, obersten AlGaIn-Atomlagen (einige Nanometer) ebenfalls weggenommen. Damit kommen die Metallkontakte in diesem Fall gegenüber dem HFET näher am 2DEG zu liegen, und es verringert sich der Übergangswiderstand in der nominell undotierten AlGaIn-Schicht. Auch wenn es sich hier, wie aus eigenen CV-Untersuchungen hervorgeht, um eine relativ hoch dotierte ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) AlGaIn-Deckschicht handelt, ist der Effekt dennoch erkennbar. Auch die Arbeiten von J.A. Bardwell legen nahe, daß sich die Kontaktwiderstände für undotierte und modulationsdotierte AlGaIn/GaN-HFETs unter Zuhilfenahme des photounterstützten naßchemischen Ätzens selbst auf niedrigem Niveau ($R_c \sim 1\text{-}2 \text{ } \Omega\text{mm}$) noch um gut 40% verbessern lassen [127]. Eine entsprechende Trockenätzung vermag dies nicht. Bardwells Daten zufolge wachsen die Kontaktwiderstände in derart prozessierten HFETs sogar um den Faktor 2 bis 32 an.

9.2.2. PEC-MOS-HFETs als Hochleistungsbauelemente

Daß in der neu entwickelten Technologie auch Hochvolt- bzw. Hochleistungsbauelemente realisierbar sind, zeigt das in → Abb. 9.7 wiedergegebene Kennlinienbild eines PEC-MOS-HFET-Transistors mit 90 µm weitem und 4 µm langem Gate. Obwohl dieser Transistor bei kleinen Versorgungsspannungen ($V_{ds} < 20 \text{ V}$) mit einem maximalen Drain-Strom $I_{d,max}$ von 24,1 mA, bzw. normiert 267 mA/mm ($V_{gs} = +3 \text{ V}$), nicht zu den besten zählt, so besitzt er doch bei mittleren und höheren Spannungen (mit dem verwendeten *Semiconductor Parameter Analyzer* HP 4155A ist die Bauelement-Evaluierung bei 100 V begrenzt) überragende DC-Leistungsdaten. Bei den Messungen liegen sowohl die Gate-, als auch die Drain-Spannung kontinuierlich an. Im Kennlinienbild ist für $V_{gs} = +2 \text{ V}$ ab einer Drain-Source-Spannung von ca. 10 V die Stromdichte im Kennlinienfeld rückläufig. Dies ist in einer starken Erwärmung des Kontakt- und auch des Elektronen-Kanalbereichs begründet, welche im allgemeinen negative Auswirkungen auf die maximal erreichbare Sättigungsgeschwindigkeit hat (*thermal roll-over*). Speziell für eine Ansteuerung des Transistors mit einer positiven Gate-Spannung reduziert sich die Stromdichte deutlich. Für hohe Spannungen und damit auch abzuführende Wärmeleistungen sind dies bis zu -41%. Zur Orientierung sind in → Abb. 9.7 die Leistungshyperbeln für 3, 6, 9, 12 und 15 W/mm ebenfalls mit aufgenommen. Am Endpunkt wird eine DC-Maximalleistung von 12,5 W/mm ($V_{ds} = 100 \text{ V}$, $V_{gs} = +2 \text{ V}$) über den Transistor geführt.

Dies ist bemerkenswert, da erstens für die Messung keine bewußte Vorkehrung zur Wärmeabfuhr getroffen wurde; die Probe ist durch einfachen Unterdruck am Meßsteller fixiert. Zweitens ist das der Heterostruktur zugrundeliegende Substratmaterial, über welches ein Großteil der eingepägten Leistung in Form von Wärme abgeführt werden muß, Saphir. Seine geringe Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu anderen Substratmaterialien, wie z.B. 4H-SiC, wurde bereits im → Abschnitt 2.2.1 angesprochen.

Trotz der extremen Beanspruchung bleibt der Gate-Strom bei einem Abstand von Gate- und Drain-Elektrode von 2 μm selbst bei der Maximalleistung und damit höchster lokaler Temperatur ($\gg 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) kleiner als $180\text{ }\mu\text{A/mm}$ und somit deutlich unter dem Wert von 1 mA/mm , welcher üblicherweise für das Durchbruchverhalten von HFETs herangezogen wird. Bei $V_{\text{gs}}=0\text{ V}$ liegen die Werte sogar unter $106\text{ }\mu\text{A/mm}$. Über PEC-Oxid und Gruppe III-Nitrid liegt dann gemittelt eine Feldstärke von $5 \times 10^5\text{ V/cm}$ an, was ungefähr der doppelten kritischen Feldstärke von Si entspricht. Damit erreichen die hergestellten PEC-MOS-HFETs, trotz des nicht optimalen Ausgangsmaterials, eine von konventionellen HFETs bislang nur in Einzelfällen erzielte Performance [26].

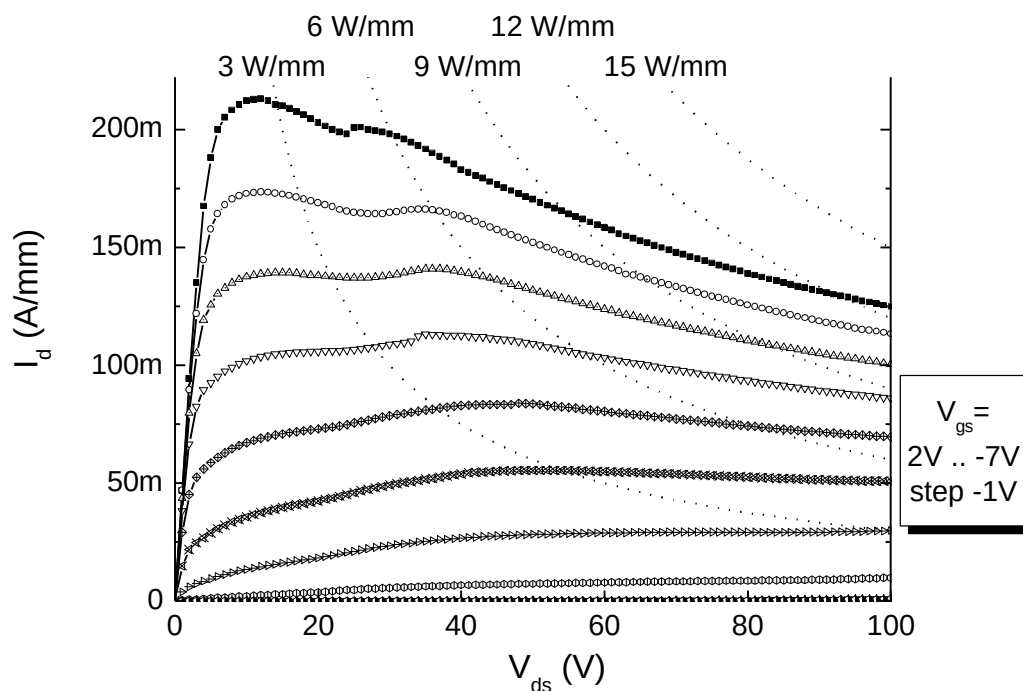


Abb. 9.7: Ausgangskennlinienfeld (DC) für einen PEC-MOS-HFET-Hochleistungstransistor.

9.2.3. PEC-MOS-HFETs bei hohen Temperaturen

Bislang erfolgte die Erwärmung des Kanalbereichs der PEC-MOS-HFETs lokal durch die dissipierte Verlustleistung. Im folgenden wird das Verhalten der PEC-MOS-HFETs bei zusätzlicher und gleichmäßiger Erwärmung des gesamten Bauelements von außen untersucht [16].

Für konventionelle HFETs ergeben sich bei einer Temperatur von 300 °C maximale Drain-Ströme $I_{d,max}$ und Steilheiten g_m um 150 mA/mm bzw. 17,6 mS/mm. Für beide Kenndaten sind dies ca. 40% der bei Raumtemperatur (22 °C) erzielten Werte. Bei diesen Bauelementen verschiebt sich die Schwellspannung V_{th} über den gesamten Temperaturbereich nur unwesentlich, sie ist nahezu konstant bei $\sim -9,5$ V. Im Gegensatz dazu wandert gleichmäßig mit der ansteigenden Temperatur die Schwellspannung für die untersuchten PEC-MOS-HFETs von $-3,8..-6$ V (22 °C) auf $-2,4..-3,0$ V (300 °C). Gleichzeitig reduziert sich der maximale Drain-Strom um mehr als 60% auf nunmehr 120 mA/mm ($V_{gs}=+1$ V). Durch den sich verändernden Schwellspannungswert V_{th} kann die durchschnittliche Steilheit der MOS-HFETs ein vergleichsweise hohes Niveau von 31 mS/mm (54% des Werts bei Raumtemperatur) halten.

Wie beim Vergleich der Kontaktwiderstände bereits angedeutet, werden bei der Herstellung von PEC-MOS-HFETs einige Atomlagen AlGaIn entfernt. Weiter wird durch den Oxidationsprozeß selbst AlGaIn-Material chemisch in ein amorphes Oxid umgewandelt, was zur Dünnung der Barrierschicht führt. Eine verringerte, verbleibende AlGaIn-Deckschichtdicke d hat zum einen natürlich den Vorteil einer erhöhten Gate-Kapazität, was sich positiv in einer höheren Steilheit auswirkt. Zum anderen reduziert sich dadurch aber auch die Flächenanzahldichte n_s des 2DEGs ($\rightarrow$ Abb. 3.4).

In den PEC-MOS-HFETs steht somit prinzipiell eine geringere Flächenladungsdichte n_s zur Verfügung als im Vergleichsfall des konventionellen HFETs. Wird eine ursprünglich 30 nm dicke $Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ -Deckschicht um 20 nm auf 10 nm ausgedünnt, reduziert sich nach eigenen Berechnungen n_s von $9,07 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ auf $5,97 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, was einem Minus von 34% entspricht. Für die ausgedünnte $Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ -Deckschicht ergeben sich auch veränderte quantisierte Energie-Eigenwerte für das 2DEG in bezug auf das Fermienergie-Niveau ($:=0$ eV). Sie sind im Vergleich zu denen der ursprünglichen Heterostruktur angehoben. In dem exemplarisch genannten Beispiel (10 nm zu 30 nm $Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ -Deckschichtdicke) ergeben

sich die Grundzustandsenergien bei Raumtemperatur (300K) von -52 meV (MOS-HFET) gegenüber -85 meV (HFET), bzw. -26 meV gegenüber -65 meV bei 300 °C (573K). Eine thermische Aktivierung (bei 300 °C ist $kT=49$ meV) der lokalisierten, hoch beweglichen 2DEG-Elektronen im Fall des PEC-MOS-HFETs ist somit leicht möglich. Dies verursacht die geringeren, experimentell beobachteten Kanalströme. Für den Schottky-HFET ist dieser Effekt bis hin zu einer Temperatur von 300 °C noch nicht dominant, wie unmittelbar aus der nahezu gleichbleibenden Schwellspannung V_{th} abzuleiten ist: Die Steuerung der 2DEG-Flächenladungsdichte n_s erfolgt innerhalb des sog. *gate voltage swing's* $\Delta V \approx |V_{th}|$ (gilt für den HFET) über die Gate-Kapazität C_g . Sind die Elektronen teilweise wie im Fall der PEC-MOS-HFETs bei hohen Temperaturen bereits thermisch aktiviert und nicht mehr am AlGaIn/GaN-Heteroübergang lokalisiert, so ist ihre Abnahme direkt aus dem Zusammenhang:

$$n_s = C_g \Delta V \quad (9.3)$$

zu erkennen. Das Zurückfallen der maximalen Drain-Ströme $I_{d,max}$ für PEC-MOS-HFETs mit steigender Temperatur hinter die von konventionellen HFETs kann somit auf rein physikalische Effekte im Inneren der beiden HFET-Typen zurückgeführt werden. Aus den Hochtemperatur-Untersuchungen ist also keine negative Beeinflussung der Transporteigenschaften des 2DEGs durch das PEC-Oxid ersichtlich. Daß die neuen MOS-Bauelemente selbst bei dieser Temperatur und auch nach längeren Standzeiten von mindestens 16 h noch funktionieren, ist ein weiteres Indiz für die gute Grenzflächen-Qualität zwischen dem Gruppe III-Nitrid und seinem korrespondierenden PEC-Oxid.

Die eigentliche Aufgabe, welche das eingebrachte Dielektrikum erfüllen soll, eine deutliche Reduktion des Gate-Stroms, wird über den gesamten Temperaturbereich beispielhaft erfüllt. Dies geht aus der → Abb. 9.8 hervor. In ihr sind für verschiedene Temperaturen die (geometrisch) gemittelten Gate-Ströme (Leckströme, *gate leakage current*) in Rückwärtsrichtung für Ensembles von verschiedenen HFET-Typen mit vergleichbarem Transistordesign gegeneinander aufgetragen. Um zu normierten Gate-Stromwerten [A/mm] zu gelangen, ist dabei der dargestellte Zahlenwert für den Gate-Strom [A] in → Abb. 9.8 pauschal mit einem Faktor von 10 zu multiplizieren. Da bei jedem Ensemble jedoch unterschiedliche Gate-Weiten (40 µm bis 150 µm) verwendet werden, gilt dies nicht streng.

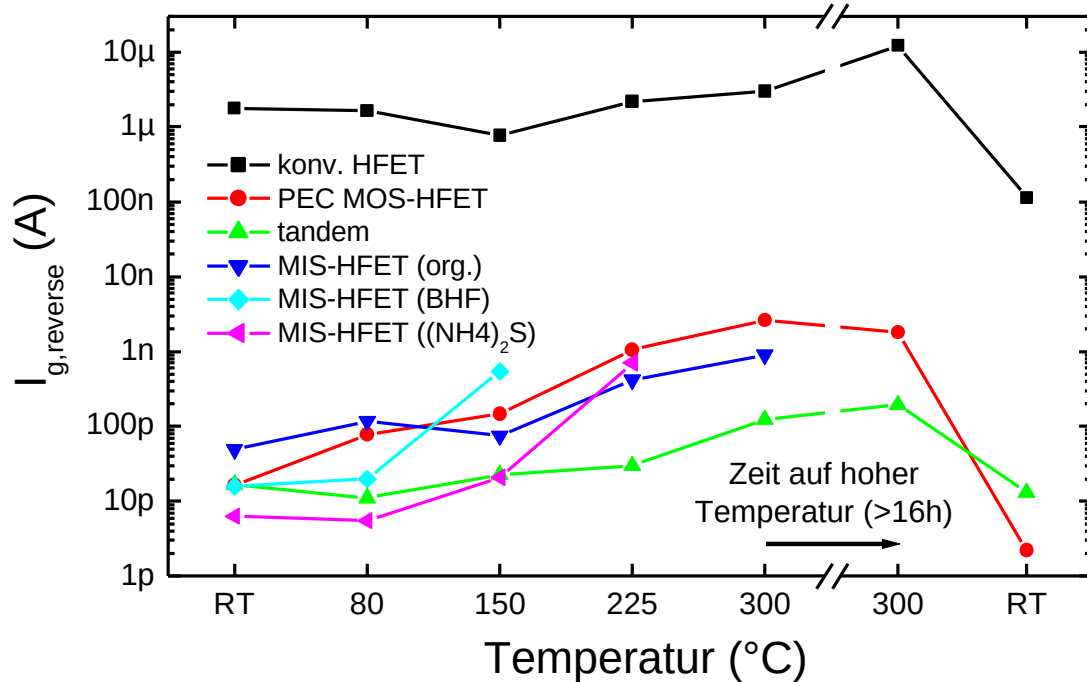


Abb. 9.8: Gemittelte Gate-Ströme verschiedener Transistortypen für eine Temperaturrampe startend bei Raumtemperatur (RT) bis 300 °C und zurück zur Raumtemperatur.

Neben den schon bekannten PEC-MOS-HFETs wurden in einer separaten Versuchsreihe PEC-Oxidfilme zusätzlich mit einer 19 nm dicken TEOS (Tetraethylorthosilicat) SiO₂-Schicht bei 350 °C im PECVD-(*plasma enhanced chemical vapour deposition*) Verfahren beschichtet. Der Zweck dieser „Tandem“-Beschichtung ist der folgende: zur Gruppe III-Nitrid hin sollen weiterhin die guten Grenzflächen-Eigenschaften des PEC-Oxids zur Verfügung stehen, welche durch eine höhere Durchbruchfestigkeit (~9,5 MV/cm für auf Si abgeschiedenes TEOS-SiO₂, [128]) des darüber abgeschiedenen Siliziumdioxids sinnvoll ergänzt werden.

Für beide MOS-HFET-Typen sind die Gate-Ströme deutlich minimiert gegenüber denen von gewöhnlich prozessierten HFETs (→ Abb. 9.8). So sind bei jeder untersuchten Temperatur bereits für die einfachen PEC-MOS-HFETs die Gate-Ströme um mindestens 3 Größenordnungen reduziert. Im Fall der Tandem-verstärkten MOS-HFETs liegen sogar typischerweise 5 Größenordnungen dazwischen. Der → Abb. 9.8 ist ebenso zu entnehmen, daß sich diese parasitären Ströme im Fall der Schottky-HFETs nach einer Haltezeit von 16 h bei 300 °C um einen Faktor von mehr als 4 vergrößern. Bei Tandem-MOS-HFETs bleiben sie annähernd

konstant und bei einfachen PEC-MOS-HFETs sind sie sogar rückläufig. Selbst bei einer Umgebungstemperatur von 300 °C (die effektiven Kanaltemperaturen sind natürlich nochmals deutlich höher) arbeiten die beiden PEC-MOS-HFETs mit sehr geringen Gate-Leckströmen (≤ 100 nA/mm). Dies sind Anforderungen, welche z.B. an Verstärkungsglieder im Mikrowellenbereich bei gleichzeitig hohen Umgebungstemperaturen gestellt werden.

Sämtliche getesteten Bauelemente, sowohl konventionelle HFETs als auch einfache bzw. Tandem-PEC-MOS-HFETs, sind nach dieser langen Haltezeit (jeweils mindestens 16 h bei 300 °C) noch uneingeschränkt funktionsfähig. Ihre Kenndaten ($I_{d,max}$ und g_m) haben sich teilweise sogar leicht verbessern können, was auf eine Verbesserung des Kontaktwiderstands zurückzuführen ist.

MIS-(*metal insulator semiconductor*) HFETs, bei denen SiO₂ als Dielektrikum direkt auf derselben HFET-Struktur mit unterschiedlichen Vorbehandlungen abgeschieden wurde, erfahren schon bei niedrigeren Temperaturen (ab 150 °C) elektrischen Durchbruch. Damit wird verdeutlicht, wie wichtig es ist, gerade für die Operation von AlGaIn/GaN-HFETs mit zusätzlichem Dielektrikum bei hohen Temperaturen und Leistungen, eine kontaminationsarme Grenzfläche bereitzustellen – wie es etwa die hier dargestellte PEC-Oxidationsmethode vermag: sowohl bei den (gewöhnlichen) PEC-MOS-HFETs, als auch bei den Tandem-PEC-MOS-HFETs fiel keine Struktur bei dieser Temperaturrampe aus.

Hohe Leistungen sind selbst bei der Umgebungstemperatur von 300 °C zu erzielen (dies ist der höchste apparativ einzustellende Wert), wie das folgende Kennlinienfeld (→ Abb. 9.9) beweist. Nach einer Haltezeit von 17 h bei 300 °C erreicht das Tandem-MOS-HFET Bauelement mit einer runden 5 µm langen Gate-Elektrode (effektive Gate-Weite ca. 148 µm) eine DC-Ausgangsleistung von 420 mW bzw. 2,84 W/mm. Das Bauelement zeigt einen exzellenten *pinch-off* bei gleichzeitig nur geringem *thermal roll-over* bei positiven Gate-Spannungen. Dabei bleibt der Leckstrom der Gate-Elektrode über den gesamten Parameterraum von V_{ds} (0-60 V) und V_{gs} (+2...-6V) äußerst gering (< 300 pA).

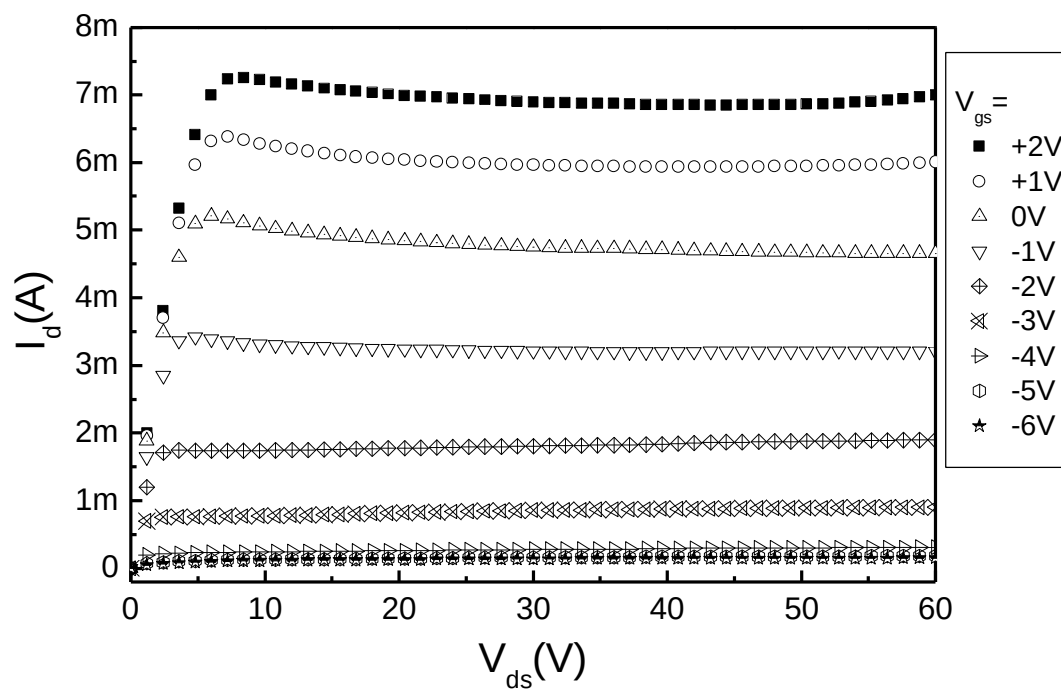


Abb. 9.9: Ausgangskennlinienfeld eines Tandem-PEC-MOS-HFETs bei 300 °C.

9.3. Andere innovative Transistortypen

Die oben gewonnenen Ergebnisse sind auch an qualitativ hochwertigen AlGaIn/GaN-Heterostrukturen ($\mu_{2\text{DEG}} \geq 1100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) verifiziert und sogar verbessert worden [41]. Solche HFET-Strukturen (MOVPE) wurden uns freundlicherweise von IMEC in Belgien für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Basierend auf diesen und obigen Ergebnissen wird deutlich, daß die PEC-Oxidationstechnik sowohl in der Kontakt- als auch in der Gate-Technologie von modernen AlGaIn/GaN-HFETs ein sehr hohes Potential besitzt und eine entscheidende Rolle spielen kann.

Geringere Kontaktwiderstände können, wie oben beschrieben, durch die Entfernung eines global generierten Oxids in den Öffnungsbereichen des Photolacks für die ohmsche Metallisierung erzielt werden. Der Widerstand innerhalb der Probe, in der oberen, meist undotierten AlGaIn-Schicht, wird dadurch verringert. Eine andere Methode zur Reduzierung des Kontaktwiderstands ist die der GaAs-Technologie entlehnte Methode des *gate recessing's* (Zurücksetzen der Steuerelektrode). Für eine Metallisierung mit geringem Kontaktwiderstand soll ein nach Möglichkeit dotierter GaN-Kontaktbereich zur Verfügung stehen. Hintergrund für die Verwendung einer extra GaN-Kontaktfläche ist, daß sich ohmsche Kontakte auf GaN mit einem generell niedrigeren Kontaktwiderstand als auf AlGaIn formieren lassen. In einem *recess*-Schritt werden dann im Gate-Bereich diese „störende“ Hilfsschicht oder auch noch Teile des darunter liegenden AlGaIn mittels PEC-Oxidation zunächst oxidiert. Das leicht lösliche Oxid wird anschließend ex-situ entfernt (etwa in Mineralsäuren, KOH-, Entwickler- oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ -Lösungen). Die Steuerungseigenschaften des Transistors sollen damit verbessert werden (höhere Steilheit), gleichzeitig bietet der Prozeß eine Möglichkeit zur Verringerung des Betrags der Schwellspannung V_{th} . Die schematische Darstellung dieses Transistortyps findet sich in → Abb. 9.10.

Zu bemerken ist, daß diese zusätzliche, typischerweise 2-5 nm dicke GaN-Schicht auch in konventionellen HFETs von Vorteil ist. Wie in eigenen 1D-Simulationen gezeigt, läßt sich dadurch die effektive Schottky-Barrierenhöhe um ca. 1 eV erhöhen. Hierfür sind Polarisierungseffekte verantwortlich [26,107,129].

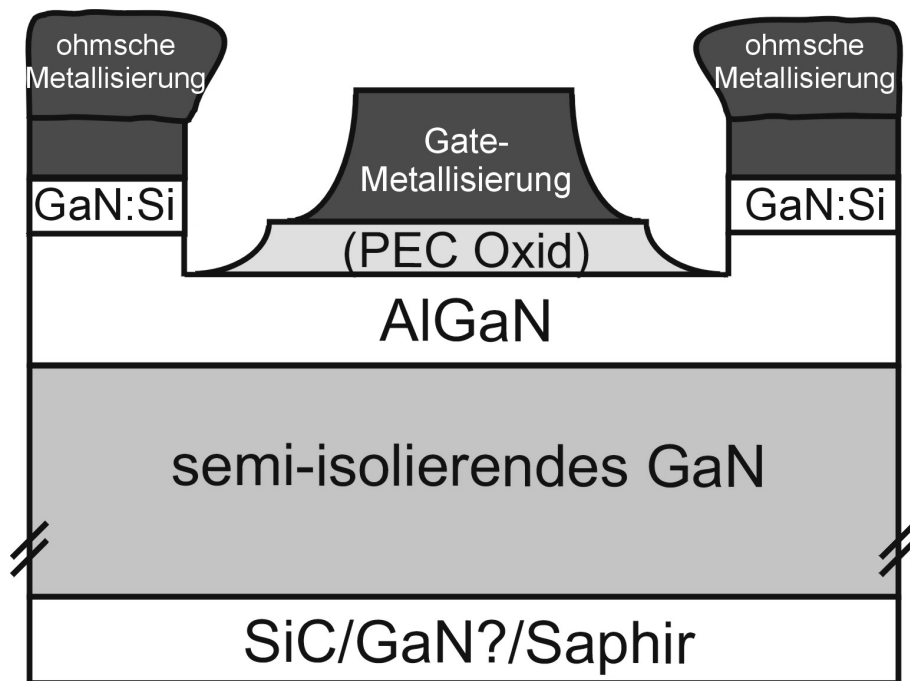


Abb. 9.10: Schematischer Aufbau eines (MOS-)HFETs mit gate recess und verbessertem, ohmschen Kontaktverhalten: Die mit Si-dotierte GaN-Deckschicht verringert den Kontaktwiderstand des Source und Drain-Anschlusses. Im Gate-Bereich wird durch PEC-Oxidation/Ätzung der Gate-Kontakt zum 2DEG hin verschoben und evtl. durch ein verbleibendes PEC-Oxid verstärkt.

9.4. Vorversuche für die Integration in eine industrielle Produktionslinie

Bei den hier beschriebenen AlGaIn/GaN-HFETs findet generell ein Ti/Al/Ti/Au-Metallisierungsschema Verwendung. Um die unedlen Metalle Titan und Aluminium während des naß-chemischen PEC-Bades in der schwach alkalischen Oxidationslösung (0,002-0,04 m KOH) durch die abschließende Au-Schicht vor Korrosion zu bewahren, werden für diese Versuche zum *gate recessing* die ohmschen Kontakte zwar schon auf den HFET-Strukturen mit GaN-Deckschicht aufgebracht, aber noch nicht legiert. Nach dem Legierungsschritt wären die Metallkomponenten bereits miteinander vermengt. Die Legierung erfolgt erst nach der Oxidation in einer mit Stickstoff (N₂) gespülten RTA-Kammer bei 850 °C für 120 s.

Ziel ist es, einen Prozeß zu installieren, der auch ohne den elektrochemischen Aufbau (Zelle und Potentiostat) durchführbar ist. In einem solchen vereinfachten PEC-Oxidationsprozeß werden dienen die aufgebrachten Kontakte als lokale Kathoden. An den großflächigen, ohmschen Au-Kontakten erfolgt die zur Oxidation des Gruppe III-Nitrid Materials parallel verlaufende Reduktion von Wasser zu Wasserstoff (Redoxpotential ca. 0,4 VvsSCE für alkalische Medien). Eine elektrische Kontaktierung der Probe bzw. anderen Elektroden entfällt.

Man gewinnt einen Prozeß, welcher einfach im Becherglas ohne Zuhilfenahme eines Potentiostates bzw. einer elektrochemischen Zelle praktiziert und fast beliebig skalierbar ist, wenn eine hohe und homogene UV-Bestrahlung gewährleistet ist. Die bislang geltenden Einschränkungen zur PEC-Oxidation bezüglich der Oxidationsfläche entfallen. Hingegen ist eine in-situ Beobachtung des Oxidationsvorgangs über den Photostrom nun nicht mehr möglich. Ebenfalls ist eine Abstimmung des Auflösungs- bzw. Oxidationspotentials gegenüber einer Referenzelektrode (etwa der SCE) nicht mehr möglich, sondern fest von den vorhandenen Redoxpaaren geprägt.

Wie aus AES-Untersuchungen hervorgeht, verlaufen auch diese elektrodenlosen PEC-Oxidationsversuche in schwach alkalischem Elektrolyten erfolgreich. Es bilden sich auf AlGaIn/GaN-HFET-Strukturen dünne Oxidfilme aus. Weiterführende Studien an diesen Oxidfilmen wurden durchgeführt und sind z.T. in der Dissertation von D. Mistele festgehalten [107].

So sind mit dieser, problemlos auch industriell übertragbaren Methode zur naßchemischen photounterstützten Oxidation bereits verschiedene *gate recessed* (GR)-HFET-Typen herge-

stellt worden. Für die oben skizzierten GR-HFETs ($\rightarrow$ Abb. 9.10) mit einem Schottky-Gate findet man die zu erwartende Verschiebung der Schwellspannung ΔV_{th} um ca. 1 V und Drain-Ströme von bis zu 720 mA/mm bei einer Gate-Länge von 2 μm und einer maximalen Steilheit g_m von über 130 mS/mm. GR-HFETs mit unterschiedlichen Dielektrika (PEC-Oxid und/oder PECVD-SiO₂) besitzen einen deutlich größeren *gate voltage swing* von ca. ~ 10 V gegenüber ~ 5 -6 V für entsprechende HFETs, bei einer leicht verminderten, aber über den gesamten *swing*-Bereich nahezu gleichbleibenden Steilheit g_m (~ 50 -70 mS/mm).

Kapitel 10 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden drei Schwerpunkte behandelt, welche thematisch eng miteinander verknüpft sind:

- Charakterisierung des AlGaIn/Elektrolyt-Grenzübergangs für n- und p-Typ Material

Es wird hier aufgezeigt, daß das elektrische Verhalten des Elektrolyt-Kontakts vergleichbar mit dem eines Schottky-Metall-Kontakts ist. Für den Grenzübergang wird zuerst die Bandstruktur wiedergegeben, mit Hilfe der sog. Gerischer-Gleichung die elektrische Gleichstrom-Charakteristik beschrieben und auch auf die Verschiebung durch den pH-Wert des Elektrolyten eingegangen. Aus Experimenten unter UV-Anregung mit veränderlicher Bestrahlungsstärke werden wichtige Materialparameter (α und L_p) und Ladungsträgertyp bestimmt und Oberflächenzustände nachgewiesen. Aufgrund des hochgradig sperrenden Elektrolyt-Kontakts kann selbst entartetes Probenmaterial ($n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) charakterisiert werden. Die Analyse ist dabei durch eine alternierend durchzuführende elektrochemische in-situ Ätzung des Materials nicht auf den oberflächennahen Bereich beschränkt, sondern erfaßt prinzipiell die ganze Probentiefe. In Zusammenarbeit mit einem deutschen Equipment-Hersteller wurde dazu ein spezielles Verfahren entwickelt, mit dem selbst normalerweise schwierig zu ätzende p-Typ Gruppe III-Nitridschichten homogen und definiert abgetragen werden können.

- Entwicklung einer photoelektrochemischen Ätz- und Oxidationstechnik

Gruppe III-Nitride sind im allgemeinen inert gegenüber allen bekannten Säuren und Basen. Durch die Generierung von oberflächennahen Löchern mittels UV-Absorption in der Raumladungszone zum transparenten Elektrolyten hin ist eine Ätzung von AlGaIn möglich. Die Ätzrate wird durch das Faraday'sche Gesetz beschrieben. In diesem Zusammenhang erfolgt eine Diskussion über die Besonderheit der Valenz z für die Gruppe III-Nitride im Vergleich zu konventionellen III-V-Halbleitern. Für hohe pH-Werte (≥ 13) ist die Ätzrate bestimmt die Beleuchtungsstärke und damit reaktionslimitiert.

Bei Verwendung von verdünnten Elektrolyten mit niedrigeren pH-Werten (~ 12) stellt sich nach kurzem ein dynamischer Gleichgewichtszustand an der Oberfläche zwischen AlGaIn und Elektrolyt ein. Es wird die Etablierung einer Oxid-Zwischenschicht postuliert und ex-

perimentell nachgewiesen. Die PEC-Ätzung in diesem Ätzregime ist lateral homogen und die Oberflächenmorphologie äußerst glatt mit *state-of-the-art* Werten für die erhaltene Rauigkeit. Im Anhang wird eine weiterentwickelte Ätztechnik, die sog. zyklische Oxidation vorgestellt und auch auf p-Typ Material übertragen. In einem definierten Übergangsbereich zwischen den beiden obigen Ätzregimes bilden sich am Ätzgrund nadelförmige Gebilde hoher Dichte. Dabei handelt es sich um unaufgelöstes AlGaIn-Material, welches Versetzungslinien umschließt. Ein Modell für die Generierung von den sog. *whiskers* wird entwickelt. Innerhalb dieses Modells kann sowohl die Ausbildung als auch die Größe der Strukturen verstanden werden. Ebenfalls erklärt es das Verschwinden für ein stark positives Auflösungspotential. Da sich jede Versetzungslinie in diesem defektsensitiven PEC-Ätzschritt in genau einem *whisker* rekonstruiert, kann ihre Anzahldichte als materialwissenschaftliche Kenngröße für Ga- und In-polare Epitaxieschichten bestimmt werden. Dies geschieht mit Hilfe von REM-Analysen, welche gleichzeitig eine dreidimensionale Vorstellung vom Fortschreiten der Versetzungen innerhalb der Schichten liefern, und einer computerunterstützten Abzählroutine der markanten Strukturen.

- Charakterisierung des PEC-Oxids im Hinblick auf MOS-HFET-Anwendungen

Mit Hilfe von strukturellen (REM) und chemischen (AES) Analysemethoden wird die Existenz der oxidischen PEC-Zwischenschicht bestätigt und ihre Zusammensetzung zu Ga_2O_3 bestimmt. Nach Herstellung einfacher MOS-Strukturen konnte das elektrische Verhalten (DC/AC) dieses neuen Dielektrikum bestimmt werden. Die Resistivität der PEC- Ga_2O_3 -Oxidfilme erreicht Werte von $2,8 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ bei einer Durchbruchfeldstärke von ca. 0,6 MV/cm. Das Grenzflächenverhalten ist mit Kenndaten von $-1,3 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ für die lokalisierte Oxidladungsdichte N_f und einer Abschätzung für die Grenzflächenzustandsdichte von $\sim 10^{11} \text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ außerordentlich gut – auch wenn Vergleichsdaten für andere hochentwickelte III-V-Technologien (etwa GaAs) zugelassen werden. Die Integration des PEC-Oxids als Dielektrikum gelang durch die Verwendung von Wolfram als Gate-Metallisierung und Umgehung der sonst üblichen *lift-off*-Technik zur Metall-Strukturierung. Bei MOS-HFETs verringern sich durch das aufgewachsene Dielektrikum die Leckströme über die Gate-Elektrode um mehrere Größenordnungen, und der Ansteuerbereich kann weit in den positiven Bereich (V_{gs} bis +10 V) vergrößert werden. Die Stromwerte des PEC-MOS-HFETs sind vergleichbar mit sub- μ HFET-Strukturen, welche auf demselben Epitaxiematerial hergestellt wurden.

Das Verhalten der PEC-MOS-HFETs als Hochleistungsbauelemente ($P=12\text{ W/mm DC}$) wird bei hohen Betriebsspannungen von bis zu $V_{ds}=100\text{ V}$ und bei hohen Temperaturen bis 300 °C charakterisiert. Die im Gegensatz zu gewöhnlichen HFETs stark temperaturabhängige Einsatzspannung V_{th} von PEC-MOS-HFETs wird physikalisch plausibel gemacht anhand von dazu durchgeführten 1D-Simulationen zum Bandkantenverlauf von AlGaIn/GaN-Heterostrukturen mit verdünnter AlGaIn-Barrierendicke. Die resultierenden quantenmechanisch erlaubten Zustände liegen energetisch höher. Dadurch kann ein Teil der ursprünglichen 2DEG-Kanalelektronen bereits thermisch aktiviert den Quantentrog verlassen.

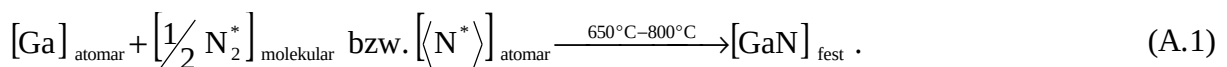
Als weiteres Bauelement wird als Modifikation und Verbesserung der PEC-Oxid/PECVD-SiO₂/MOS-HFET (Tandem-PEC-MOS-HFET) vorgeschlagen und seine wichtigsten Kenndaten für experimentell hergestellte Bauelemente genannt. Für die Generierung von PEC-Oxiden bei HFET-Strukturen in industriellem Maßstab wird eine Methode zur elektrodenlosen Ätzung/Oxidation entwickelt, bei welcher bereits aufgebrachte Source- und Drain-Metallisierungen als lokale Gegenelektroden benutzt werden können. Durch Strippen der resultierenden, dünnen Ga₂O₃-Schichten konnten in diesem Verfahren bereits *gate recessed* HFETs realisiert werden. Dabei ist aufgrund der vergrößerten Gate-Kapazität die Einsatzspannung reduziert und die Steilheit erhöht.

Anhang

Anhang A Epitaxiemethoden für Gruppe III-Nitride

Die in dieser Arbeit untersuchten Nitridschichten des AlGaIn-Systems wurden epitaktisch entweder am LfI mittels plasmaunterstützter Molekularstrahlepitaxie (*plasma assisted molecular beam epitaxy*; PA-MBE) oder von verschiedenen anderen Arbeitsgruppen in Europa und den USA mittels MOVPE oder HVPE hergestellt.

Die MBE ist ein Verfahren zur Abscheidung von dünnen, in ihrer Zusammensetzung und Schichtdicke genau kontrollierbaren Halbleiterschichten mit einer typischen Wachstumsrate von $\sim 0,2\text{-}1,5 \mu\text{m/h}$. Die festen Ausgangsstoffe (Gruppe III-Metalle und die Dotierstoffe Silizium bzw. Magnesium) werden aus Effusionszellen, sog. Knudsenzellen, verdampft. Angeregter molekularer bzw. auch atomarer, radikaler Stickstoff wird durch RF-(*radio frequency*) Plasmaquellen als reaktive Gruppe V Spezies bereitgestellt. Aufgrund des sehr geringen Hintergrunddrucks in der gekühlten Kammer (typischerweise $<10^{-6}$ mbar während eines Wachstumsprozesses) erreichen die Atomstrahlen das Substrat ungehindert bei geöffneten Zellenverschußklappen (*shutter*). Die formale Gesamtreaktion auf der Substratoberfläche wird hier beschrieben durch:

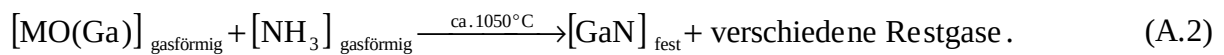


Genauere Einzelheiten zum Verfahren der PAMBE und die typischen Eigenschaften der damit gewonnenen Nitridschichten sind den Dissertationsschriften von J. Stemmer und F. Fedler zu entnehmen [130,131].

Für das Wachstum der Gruppe III-Nitride wird weltweit am häufigsten das MOVPE-Verfahren benutzt. Die MOVPE arbeitet typischerweise bei einem Druck zwischen Atmosphärendruck und 10 mbar und bietet die Möglichkeit des simultanen Wachstums bis zu einem Äquivalent von 21 2''-Zoll Substraten [132]. Damit bietet sie bei einer vergleichsweise hohen

Wachstumsrate (bis zu mehreren $\mu\text{m/h}$) eine ideale Plattform mit hohem Durchsatz für die Massenproduktion der bereits kommerziell vertriebenen Nitrid-Produkte (blaue/violette LEDs und Laserdioden bzw. AlGaIn/GaN-HEMTs). Zudem benötigt sie im Gegensatz zur MBE weder eine aufwendige Höchst-Vakuumtechnik noch bedarf es einer Flüssigstickstoff-Kühlung.

Als Ausgangsmaterialien für die Epitaxie von Gruppe III-Nitriden mittels MOVPE werden Ammoniak (NH_3) und verschiedene Metallorganika (MO, etwa Trimethylgallium $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$) verwendet. Letztere können seit längerem in hochreiner Qualität hergestellt werden und sind bereits bei Zimmertemperatur oder knapp darüber flüchtig (gasförmig). Damit können sie versetzt mit einem Trägergas (meist H_2 , N_2 oder eine Mischung aus beiden) sehr leicht in die Reaktionskammer transportiert werden, wo sie bereits bei geringer thermischer Aktivierung dissoziieren und ihre jeweilige Metall(III)-Komponente freisetzen. Erst kurz vor dem meist von RF-Spulen beheizten Substratträger (Suszeptor) erfolgt in vielen Reaktortypen dann das Durchmischen mit dem komplementären Gasstrom, in welchem als reaktive Gruppe V-Komponente Ammoniak (ebenfalls mit einem Trägergas vermengt) mitgeführt wird. Die Abscheidung auf dem Substrat erfolgt gemäß:



Dotierstoffe werden ebenso gasförmig zugemengt, typischerweise Silan (SiH_4) für die *n*-Dotierung und Bis-cyclopentadienylmagnesium (Cp_2Mg) für die *p*-Dotierung. Um einen homogenen Abscheidungsprozeß zu gewährleisten, ist es notwendig, in der Reaktionszone die Gasströme und Druckverhältnisse zuverlässig einstellen zu können, was enorme Anforderungen an das Reaktordesign stellt. Auch in dem gegenüber dem MBE-Prozeß (Shutter-Sequenzen zur Variation von Atomstrahlverhältnissen) relativ komplexen und nur mittelbar kontrollierbaren MOVPE-Prozeß ist es inzwischen gelungen, qualitativ hochwertige und abrupte Heterostrukturen herzustellen, die den direkten Vergleich mit der MBE nicht zu scheuen brauchen. Dabei finden in der Prozeßkammer prinzipiell stets mehrere Gasphasenreaktionen gleichzeitig statt – teilweise sogar unter Einbindung der Trägergase. Eine direkte Kontrolle der Wachstumsoberfläche etwa via RHEED (*reflection high energy electron diffraction*) ist unter MOVPE-Prozeßbedingungen meist nicht möglich. An vielen Reaktorgeometrien sind

aber mittlerweile Reflexions- und ellipsometrische Messungen in-situ durchführbar. Diese geben z.B. über die Wachstumsgeschwindigkeit und die Oberflächenrauigkeit Aufschluß.

Im Gegensatz zur MOVPE verwendet die HVPE meist weder Trägergase noch Metallorganika. Stattdessen werden vielfach die elementaren Gruppe III-Metalle (Ga, Al oder In) in vorgelagerten Kammern deponiert. Nach Reaktion (ca. 850°C) in einem HCl-Gasstrom werden diese als mono- (etwa GaCl) bzw. trivalentes (etwa AlCl₃ oder InCl₃) Metall-Chlorid in die eigentliche Prozeßkammer getragen. Die Austauschreaktion mit Ammoniak lautet:



Es werden durchwegs sehr hohe Wachstumsraten (30-130 µm/h) erzielt. Damit ist dieses Verfahren ideal geeignet zur Bereitstellung von sog. *quasibulk templates*, sehr dicken (~ 30 bis 500 µm) Epitaxieschichten, welche bei relativ geringer verbleibender Versetzungsanzahldichte (~10⁸ cm⁻²) als Ausgangsmaterial für weitere Epitaxieschritte mittels MBE/MOVPE verwendet werden können. Strukturen, die scharfe Übergänge in der Dotierung bzw. in der Komposition (LEDs bzw. HEMTs) benötigen, lassen sich aus demselben Grund mittels HVPE hingegen nur bedingt bzw. gar nicht realisieren. Ansonsten ist sowohl das Reaktordesign als auch die Verfahrenstechnik ähnlich zur MOVPE.

Anhang B Versuchsbeschreibung

Vorbereitung

Die sorgsam gereinigte Probe wird zunächst mit Indium-Gallium Eutektikum (Schmelzpunkt bei ca. 15 °C) so präpariert, daß ein ohmscher Kontakt von der Vorderseite realisiert wird. Dazu wird das Eutektikum im Randbereich möglichst punktwise aufgetragen. Das Probenstück wird anschließend durch eine Klemmvorrichtung vorsichtig an den Dichtungsring der elektrochemischen Zelle gepreßt und das Widerstandsverhalten durch die Punktkontakte über zwei Federn geprüft (Handmultimeter oder Parameter Analyzer). Sollte der Kontakt-Widerstand zu groß bzw. nichtlinear sein, muß der Kontakt verbessert bzw. erneuert werden. Anschließend wird der Elektrolyt in die Zelle eingebracht (etwa 7 ml mit Hilfe einer Einmalspritze), in welcher die Platin-Gegenelektrode fest installiert ist. Nach Einrasten der elektrochemischen Zelle im mechanischen Aufbau kann über einen Spiegel die Belegung des Dichtungsringes mit Luftbläschen überprüft werden, welche evtl. durch kleinere Druckstöße mit Elektrolyt-Flüssigkeit zu entfernen sind. Sollte sich kein Erfolg einstellen, empfiehlt sich, eine erneute Füllung bei leicht gekippter Stellung der elektrochemischen Zelle durchzuführen, so daß der Elektrolyt leichter in den Dichtungsring hineinfließen kann. In die so vorbereitete Zelle wird die Referenzelektrode (SCE) eingesetzt.

Messungen mit dem *Semiconductor Parameter Analyzer* von HP/Agilent 4155A

Die Steuerung der Ätzexperimente erfolgte mit dem *Semiconductor Parameter Analyzer* 4155A von Hewlett-Packard (HP)/Agilent Technologies. Der *Analyzer* wird dazu im transienten (*sample*) Modus betrieben, so daß die prozeßrelevanten Daten (Photostrom und Auflösungspotential) mit Hilfe seiner *source measurement units* (SMU's) zeitaufgelöst beobachtet und dokumentiert werden.

a) Galvanische Steuerung

In der galvanostatischen Steuerung wird über die Gegenelektrode (Kathode) ein bestimmter, negativer Ätzstrom eingeprägt. Die Halbleiter-Elektrode (Anode) ist direkt auf Masse, durch die UV-bestrahlte Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche tritt der Faraday'sche Ätzstrom in positiver Form. In diesem Modus regelt der *Analyzer* selbstständig das Potential der Gegenelektrode nach, so daß der eingestellte Ätzstrom konstant beibehalten wird. Probleme bei dieser Steuerung birgt die Belegung des Dichtungsringes mit Gasbläschen. Sie können zum Stromabriß führen und die Regelung zum Ausschlag an den eingestellten Grenzwert für den erlaubten Spannungsbereich der Gegenelektrode bewirken. Dem kann eventuell durch Entfernung eines störenden Gasbläschens entgegengewirkt werden. Dazu muß die Ätzung kurz pausieren und dann wieder fortgeführt werden.

b) Potentiostatische Steuerung

Der Potentiostat ist eine elektronische Schaltung, die mit Hilfe von Operationsverstärkern elektrochemische Messungen an Elektroden erlaubt. In der sog. 3 Elektrodenkonstellation wird neben der Arbeits-/Halbleiterelektrode (WE) und Gegenelektrode (CE; Platindraht) eine stromlos gehaltene Referenzelektrode (SCE) benutzt. Durch die potentiostatische Regelung ist es möglich, in der elektrochemischen Zelle die Potentialdifferenz der Arbeitselektrode gegenüber der Referenzelektrode auf einen (von außen eingeprägten) Spannungswert einzustellen – unabhängig vom Zelleninnenwiderstand.

Der Schaltungsaufbau des Potentiostaten, welcher in → Abb. B.1 schematisch dargestellt ist, beinhaltet als Kernbausteine zwei Operationsverstärker (OPamp) ICs OPamp1A und OPamp2A. Ihre Spannungsversorgung über ein symmetrisches Netzteil (+15 V/–15 V) wird lokal durch zusätzliche Kondensatoren (0,1 µF und 1 µF parallel, nicht eingezeichnet) stabilisiert. Diese Funktion kann auch unmittelbar vom *Semiconductor Parameter Analyzer* mittels seinen zwei voneinander unabhängigen VSUs (*voltage source units*) übernommen werden. Zum Einsatz kommt jeweils ein OP177 Hochpräzisions-OPamp von Analog Devices [133]. Dieser Typ eines OPamp's besitzt bei Raumtemperatur eine extrem geringe Offsetspannung (max. 25 µV) bei gleichzeitig hohem und linearem *Open-Loop Gain* (12 V/µV).

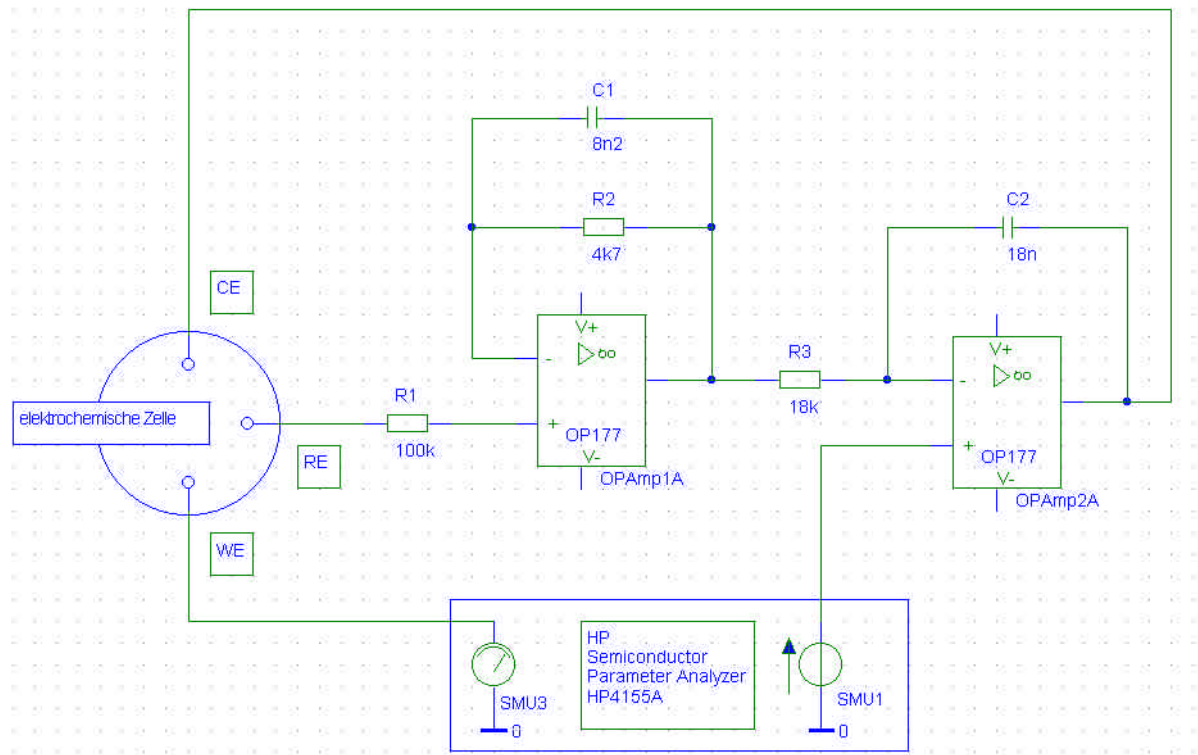


Abb. B.1: Schematischer Aufbau und Beschaltung des Potentiostaten.

OPAmp1A wirkt als Spannungsfolger der Referenzelektrode mit sehr hoher Eingangsimpedanz ($> 10^9 \Omega$). Die Differenz seines Ausgangssignals zur Sollspannung, bereitgestellt z.B. durch die SMU1, wird am OPAmp2A integriert, was zur Regelung der Gegenelektrode dient. Da in der Schaltanordnung die Spannungsdifferenz bezüglich der massenahen Arbeitselektrode maßgeblich ist, muß die Sollspannung mit umgekehrtem Vorzeichen eingegeben werden. Soll z.B. ein Auflösungspotential von 0,5 VvsSCE eingestellt werden, muß am Ausgang von SMU1 ($\rightarrow$ Abb. B.1) ein Spannungswert von $-0,5$ V anliegen. Zur Funktionskontrolle kann die Spannung der Referenzelektrode hochohmsch, etwa mit Hilfe einer *voltage measurement unit* am HP 4155A (z.B. VMU1), abgegriffen werden. Zusätzlich sind der Potentiostat und der *Analyzer* über eine gemeinsame Masseleitung miteinander verbunden.

Der maximal erreichbare Strom über der elektrochemischen Zelle ist durch den Ausgangswiderstand von OPAmp2A bestimmt zu ca. 20 mA [133]. Der Strom über die Halbleiterelektrode auf virtueller Masse wird über die geerdete SMU3 geräteintern analysiert und zeitaufgelöst gespeichert.

Elektrochemische Zelle

In der elektrochemischen Zelle ist eine Platin-Drahring-Elektrode als Gegenelektrode fest installiert. Die Referenzelektrode (SCE) wird bei Bedarf in das Elektrolytvolumen eingetaucht. Das für die potentiostatische Regelung benötigte Referenzsignal wird in unmittelbarer Nähe zur Arbeitselektrode (GaN) bestimmt. Letztere wird durch eine federgespannte Vorrichtung an den Dichtungsring der elektrochemischen Zelle, welche aus Teflon gefertigt ist, gepreßt. Der schematische Aufbau ist in → Abb. B.1 wiedergegeben.

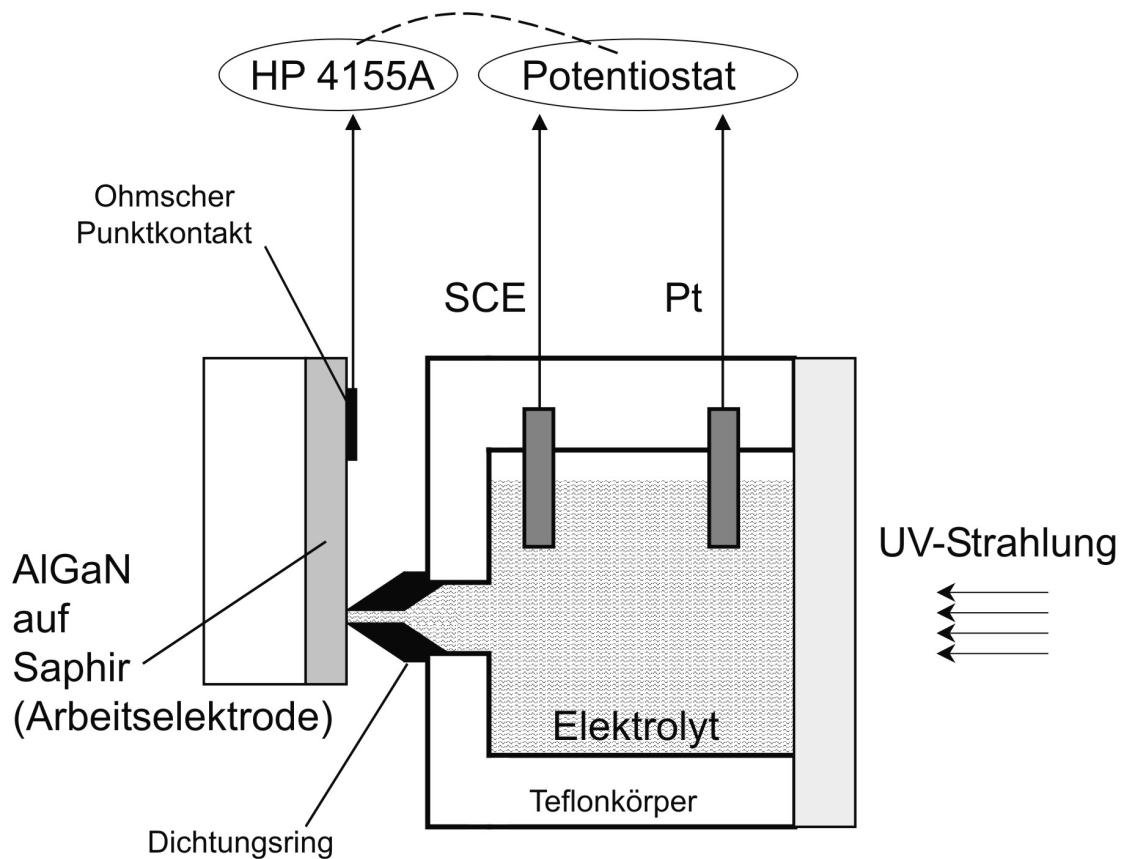


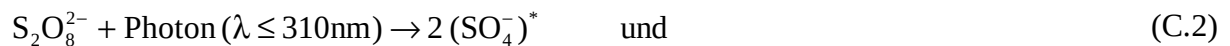
Abb. B.2: Elektrochemische Zelle: Die elektrischen Anschlüsse der drei Elektroden werden nach außen zum Potentiostaten und HP 4155A Semiconductor Parameter Analyzer geführt.

Anhang C Radikal induziertes PEC-Ätzen

Die sog. *simple wet etch*-Methode wurde erstmals 1999 von Jennifer Bardwell [79] beschrieben. Zwei Jahre später stellte sie die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen in Ref. [80] zusammen. Ausgehend von der „traditionellen“ PEC-Ätzung von GaN mit Pt-Gegenelektrode versuchte sie, die Notwendigkeit der letzteren durch Zugabe von verschiedenen Oxidationsmitteln zu vermeiden. Das starke Oxidationsmittel Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$), ein Bleichmittel mit Wasserstoffperoxid-ähnlichen (H_2O_2) Eigenschaften, erweist sich als geeignet. Dafür ist im wesentlichen die elektrochemische Einordnung (vgl. z.B. → Abb. 4.3) des Peroxodisulfat-Ions ($S_2O_8^{2-}$) (und seiner radikalen Folgeprodukte $(SO_4^-)^*$ bzw. OH^*) verantwortlich. Hung et al. [134] belegt dies bereits im Zusammenhang mit elektrochemischen Elektrolumineszenzuntersuchungen an $In_xGa_{1-x}N$. Das Peroxodisulfat-Ion kann mit einem Standard-Redoxpotential von 2,01 VvsNHE bzw. 1,77 VvsSCE [[135] bereits bei Flachbandbedingungen in alkalischen Lösungen direkt mit dem Valenzband gemäß der folgenden Gleichung Elektronen bzw. Löcher austauschen:



Die in (C.1) beschriebene Reduktion des Peroxodisulfats entspricht einer Elektronenentnahme aus dem Valenzband, d.h. einer Oxidation von GaN. Ähnliches gilt auch für das nach dem Zerfall des Peroxodisulfats mit Hilfe von UV-Strahlung entstehende radikalisierte Sulfation $(SO_4^-)^*$ (das Redoxpotential ist hier nicht bekannt):



Im alkalischen Elektrolyten kann die Entstehung des radikalen Sulfations aber auch zu einem Umschlag des pH-Wertes führen [81,136], wie durch den folgenden Reaktionsverlauf [80] beschrieben wird:



Dieses Phänomen kann in den folgenden, transienten pH-Messungen von alkalischen, mit Kaliumperoxodisulfat versetzten Lösungen beobachtet werden. Dabei wurde in einem Becherglas jeweils 20 ml frisch angesetzte Elektrolyt-Lösung von der 200 W UV-Lampe (1500 mW bei 365 nm; → Abb. 9.2;) unfokussiert bestrahlt.

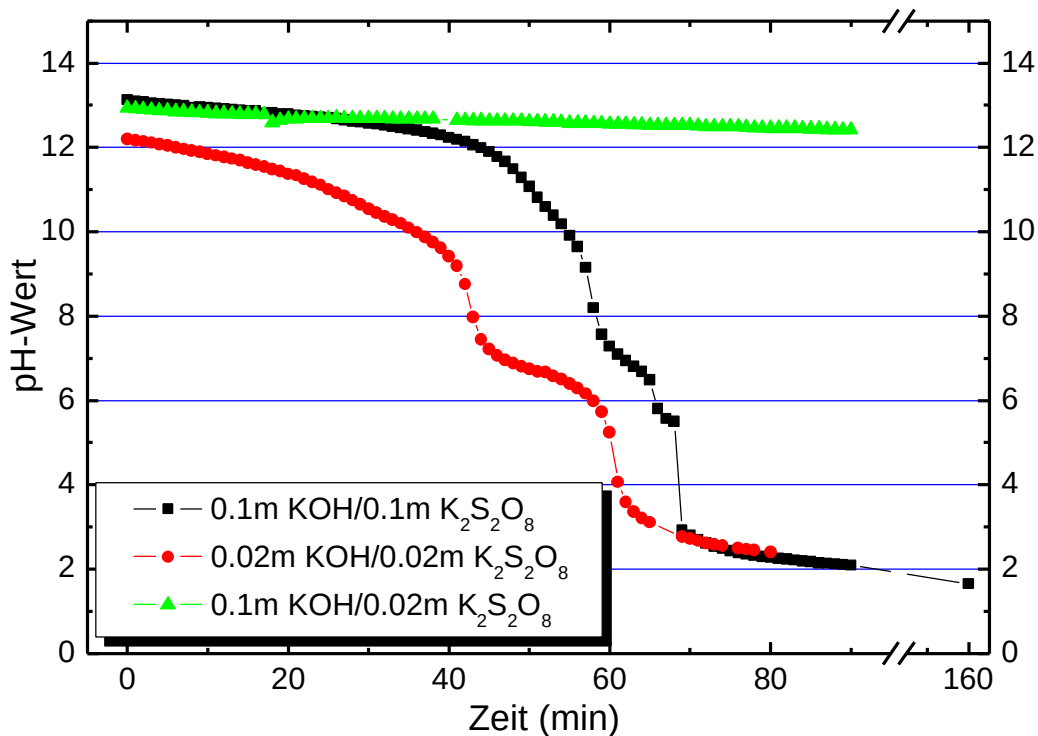


Abb. C.1: Transiente pH-Verschiebung unter UV-Bestrahlung für verschiedene Ausgangskonzentrationen von alkalischen, mit Peroxosulfationen versetzten Elektrolyten.

Für alle untersuchten KOH/K₂S₂O₈ Lösungen in → Abb. C.1 fällt der pH-Wert bei UV-Bestrahlung mit der Zeit ab. Während der pH-Wert für die Ausgangslösung (0,1 m KOH/ 0,02 m K₂S₂O₈) nur um 0,6 auf 12,4 absinkt, ist für beide äquimolaren Lösungen sogar ein Umschwung mit einem neutralen Halteniveau (S-Kurvenform) zu einer sauren Lösung festzustellen. Die kritische Zeitkonstante beträgt dabei ca. 40 bzw. 55 min.

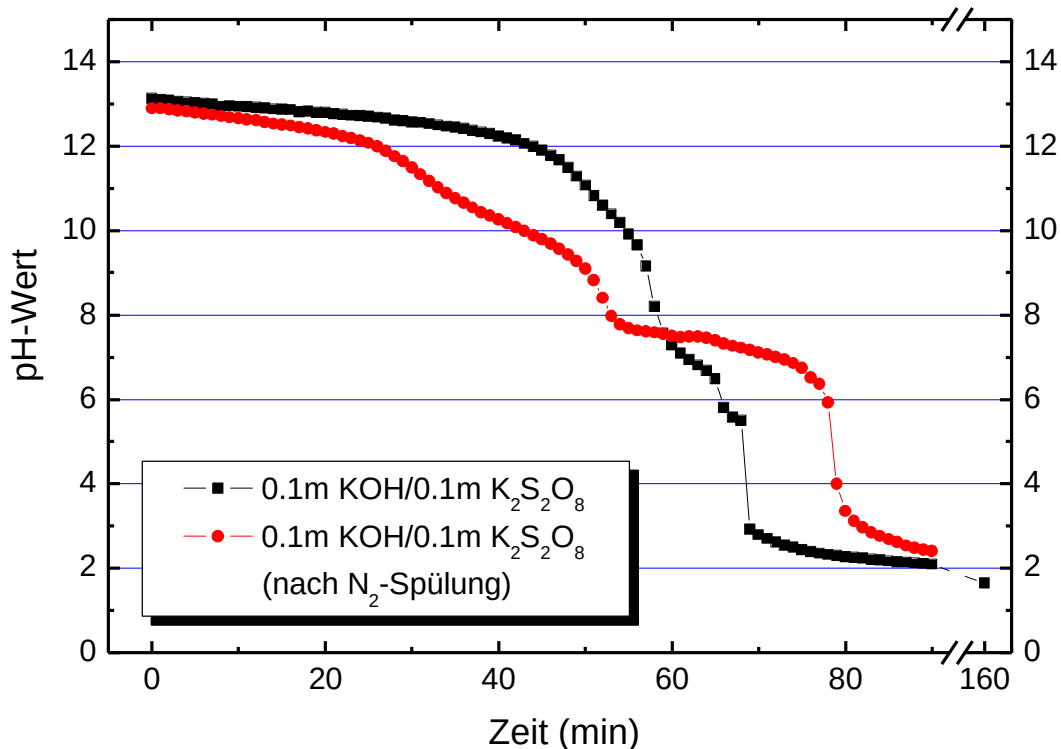


Abb. C.2: pH-Verschiebung unter UV-Bestrahlung bei unterschiedlichen Sauerstoffbelegungsgraden.

Der Gehalt des gelösten Sauerstoffs soll nach (C.6) bei dem Umschwungmechanismus einen maßgeblichen Einfluß haben. Um den Gehalt des gelösten Sauerstoffs in der Elektrolyt-Lösung drastisch zu minimieren, wurde deshalb eine 0,1 m KOH/0,1 m K₂S₂O₈ Ausgangslösung zunächst für 20 min einer N₂-Spülung unterzogen. In der Abb. C.2 ist das Zeitverhalten des pH-Werts dieser gegenüber einer ungespülten Lösung aufgetragen. Zu dem typischen Haltepunkt bei einem pH-Wert um 7, der auch in anderen Lösungen beobachtet (→ Abb. C.1) wird, ist jetzt ein weiterer bei einem pH-Wert um 10 auszumachen. Es ist jedoch zweifelsfrei festzustellen, daß auch diese Lösung umschlägt und nach 90 min einen sauren pH-Endwert um 2 erreicht. In beiden Versuchsreihen wurde gezeigt, daß (a) alkalische, mit Peroxodisul-

fationen versetzte Lösungen unter UV-Bestrahlung zeitlich instabil gegenüber der $\rightarrow$ Reaktionsgleichung (C.2) sind, und (b) auch eine bestmögliche Sauerstoff-Austreibung den parasitären Reaktionszweig gemäß den $\rightarrow$ Gleichungen (C.4) mit (C.6) nicht verhindern kann. Bei äquimolaren Ausgangskonzentrationen von KOH und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ findet sogar ein Umschwung des pH-Wertes statt.

In den weiteren Ätzexperimenten wurde deshalb die Lösung (0,1 m KOH/0,1 m $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) jeweils nach 15 min durch unverbrauchte und unbestrahlte ersetzt. In *simple wet etch*-Experimenten mit der inerten Maske (35 nm TEOS SiO_2) wurde z.B. die selektive Ätzung einer Si-dotierten Deckschicht auf einer nominell undotierten GaN-Schicht untersucht. Laut Profilometrie stoppt die Ätzung makroskopisch wie gewünscht auf der undotierten Schicht bei gleichzeitig glatter Oberflächenmorphologie, die auch in der REM-Analyse bestätigt wird. Ebenfalls in REM-Aufnahmen sind jedoch lokal starke Unterätzungen der UV-transparenten Maske ($\rightarrow$ Abb. C.3) erkennbar. Dafür sind Kristalldefekte, evtl. auch Inversionsdomänen, in der ansonsten Ga-polaren MBE-Schicht verantwortlich. Letzteres wird durch die gebietsweise, ganzheitliche Ätzung der undotierten Basisschicht mit kristallographischer Orientierung am Ätzkraterrand nahegelegt.

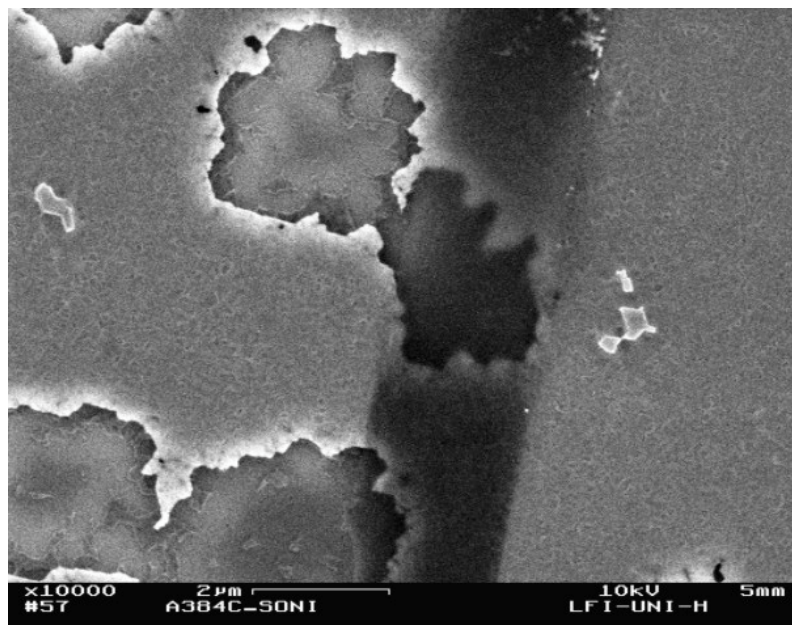


Abb. C.3: REM-Aufnahme zur lokalen Unterätzung der inerten, UV-transparenten SiO_2 -Maske (Die Maske ist hier der ca. 2 μm dicke, unschärfer und dunkler erscheinende Streifen in der Mitte der Aufnahme.)

Anhang D Poröses GaN

Analog zu Si, SiC und den III-V-Halbleitern GaAs, GaP und InP kann auch GaN durch PEC-Ätzung in eine poröse Struktur übergeführt werden. Aus eigenen Experimenten gilt dies sowohl für den sauren pH-Bereich bei Verwendung von Schwefelsäure (H_2SO_4), wie J. van de Lagemaat berichtet [52], als auch für den alkalischen Bereich unter Beimischung von Chlor-Ionen. Jedoch ist die Dimension der in → Abb. D.4 exemplarisch dargestellten, skelettartigen Strukturen mit 20-70 nm noch zu groß, um etwa in Photolumineszenz-Untersuchungen bei Raumtemperatur merkliche Quanteneffekte gegenüber unbehandelten Probenoberflächen zu beobachten. Entsprechende Quanteneffekte wurden z.B. von Schmucki et al. für *n*-GaAs nach Poren-Formation in HCl (Salzsäure) bzw. Cl^- -beinhaltenden Elektrolyten festgestellt [137, 138]. Die regelmäßige, kristallographisch orientierte Struktur ist nicht etwa auf die Lage von Defekten oder Versetzungslinien zurückzuführen, sondern auf einen selbstordnenden Mechanismus. Dies belegen Ergebnisse zum defektsensitiven Ätzen an derselben, qualitativ hochwertigen MOVPE-*n*-GaN-Probe ($n=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Die Beobachtung von porösem GaN bei Zugabe von Cl^- -Ionen zum alkalischen Elektrolyten beruht vermutlich auf einer Instabilität der PEC-Ätzung mit dem Energieniveau des Redoxpaares Cl_2/Cl^- (→ Abb. 4.3).

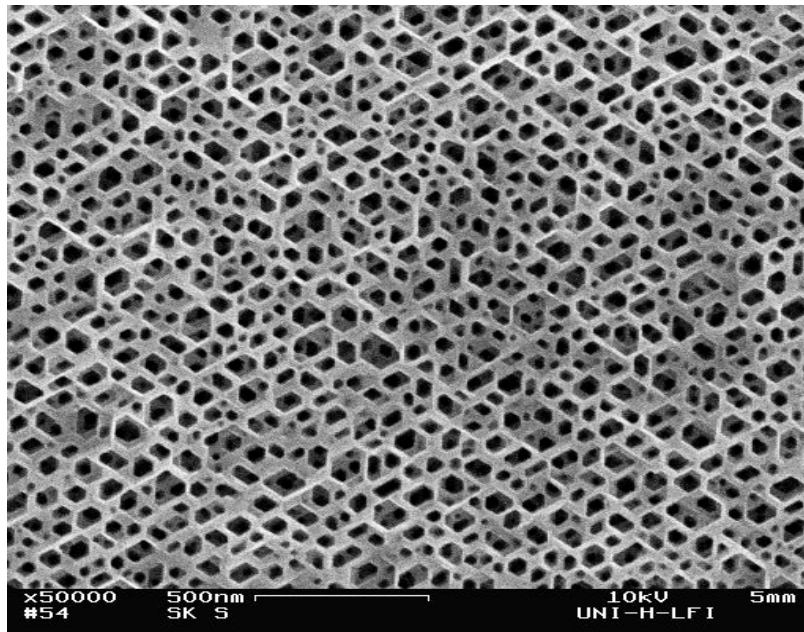


Abb. D.4: Poröse GaN-Struktur nach dem PEC-Ätzen in einer 0,1 m KOH/0,1 m KCl-Lösung.

Anhang E ECV-Profilung unter Anwendung der zyklischen Oxidation

In diesem Abschnitt wird die Methode der sog. zyklischen Oxidation beschrieben. Sie ist eine universelle Methode, um präzise (photo-)elektrochemisch Gruppe III-Nitriden zu ätzen – unabhängig vom Ladungsträgertyp! Dabei ist nach meinem Kenntnisstand die definierte, naß-chemische Ätzung von *p*-GaN-Material bislang einmalig.

Die Methode greift die in ® Kapitel 7 beschriebene Generierung von dünnen Oxidfilmen während des PEC-Ätzens von *n*-GaN auf. Dort wird gezeigt, daß Oxidfilme bei verdünnten Elektrolyten den störenden Einfluß von Versetzungslinien (® whiskers) des heteroepitaktisch aufgewachsenen Materials vermindern (® Abschnitt 7.1 und 7.2) und eine glatte Oberflächenmorphologie bewirken. Schematisch ist diese positive Auswirkung in ®

Abb. E.1 dargestellt. Die Galliumoxid-Zwischenschicht bildet sich präferentiell an herausragenden Objekten, z.B. whiskers, welche die mit negativen Linienladungen versehenen Versetzungslinien nachbilden (siehe auch → Abb. 7.6) [139,140]. Die Verbesserung des Ätzverfahrens in dieser Hinsicht wird aber zu dem Preis einer verminderten, da diffusionslimitierten Ätzrate erkauft.

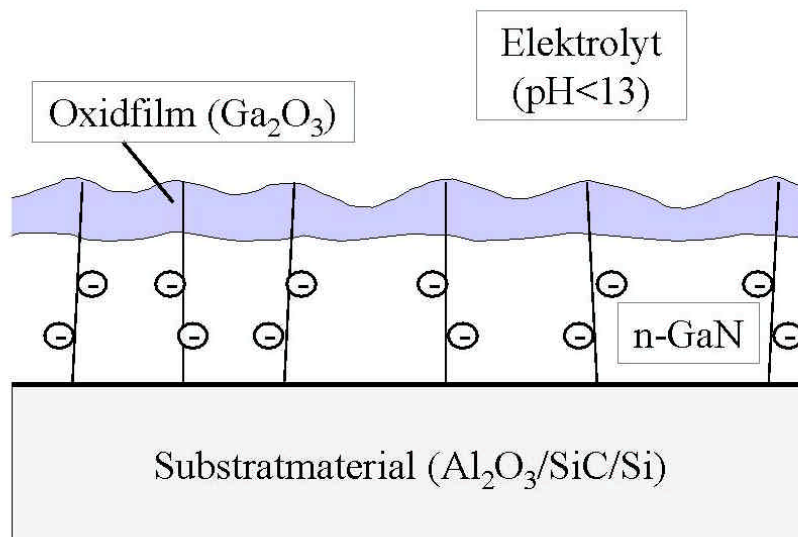


Abb. E.1: Die als Zwischenschicht aufwachsende Oxidfilmbarriere vermindert zum einen die Ätzrate, glättet zum anderen aber auch evtl. vorhandene Unebenheiten (z.B. whiskers).

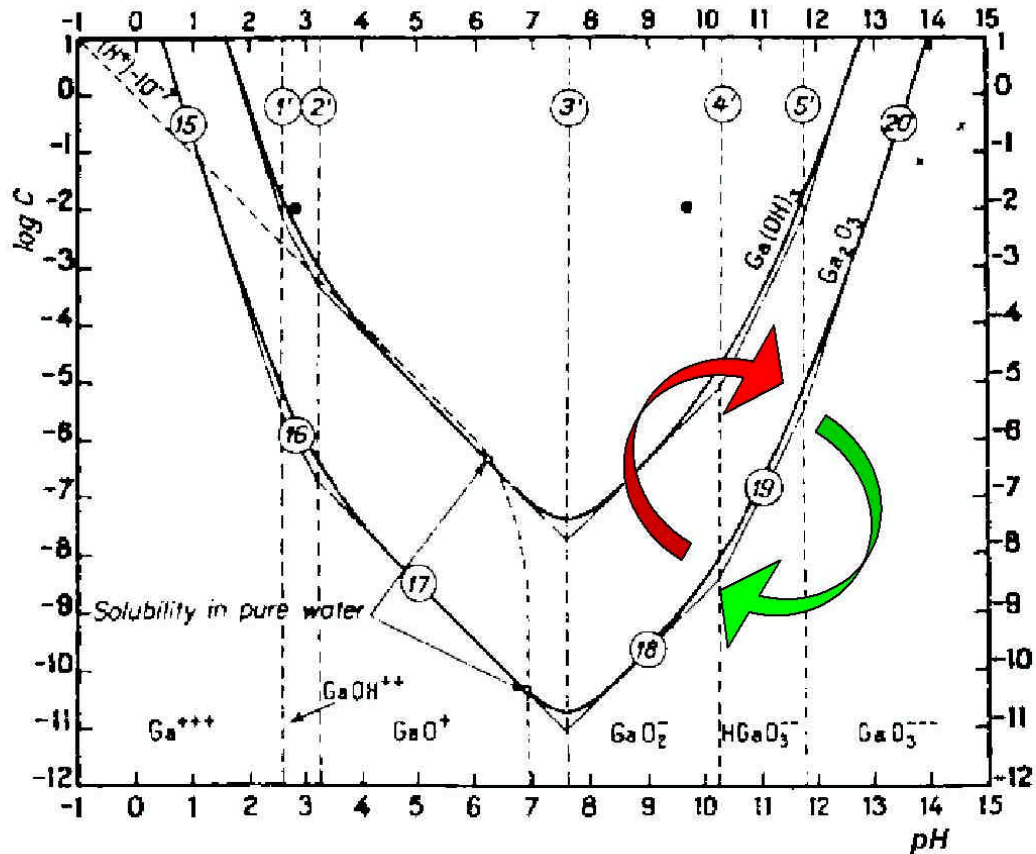


Abb. E.2: Löslichkeit von Gallium und Oxiden in wässrigen Lösungen nach Ref. [126]. Weiterhin ist im sog. Pourbaix-Diagramm der im folgenden beschriebene Zyklus qualitativ eingezeichnet.

Während des Oxidwachstums verarmt die Elektrolytschicht in der Nähe der Halbleiteroberfläche an OH^- -Ionen. Lokal sinkt der pH-Wert gegenüber dem Ausgangswert des *bulk* Elektrolyten (z.B. 0,01 m KOH; pH=12) deutlich ab. Auf der Elektrolyt-Halbseite der Grenzfläche bildet sich unter diesen stationären Bedingungen eine Diffusionszone aus. Folgt man dementsprechend der Löslichkeitskurve für Galliumoxid ($\rightarrow$ Abb. E.2 im Ast mit der Kennzeichnung 19) in wässrigen, alkalischen Lösungen zu kleineren pH-Werten, so kann sich immer weniger Oxid im thermodynamischen Gleichgewicht auflösen [126]. Entsprechend verlangsamt sich auch die Kinetik der Auflösung bei diesem lokalen pH-Wert. Das Vorhandensein eines diffusionslimitiert aufgewachsenen Oxidfilms würde aber auch in nichttrivialer Weise eine ECV-Analyse beeinflussen (Serienschaltung von gekoppelten RC-Gliedern). Deswegen ist es dringend erforderlich, vor der CV-Charakterisierung den Oxidfilm zu entfernen. Dazu genügt es, nach dem Stop der Oxidation (Abschalten der UV-Beleuchtung für n-Typ AlGaIn) die Diffusionszone im Elektrolyten massiv zu stören, z.B. durch einen Druckstoß mit fri-

schem, unverbrauchten Elektrolyten in Richtung der benetzten Halbleiteroberfläche. Durch die Wiederanhebung des pH-Werts in der Nähe des Oxidfilms kann sich letzterer wieder leicht auflösen. Mit dem ECV-Profilier der Firma WEP (Furtwangen) [141,142,143] läßt sich dies leicht automatisieren in immer wiederkehrenden Sequenzen: Oxidation unter UV-Beleuchtung, Auflösung des Oxids, Oxidation

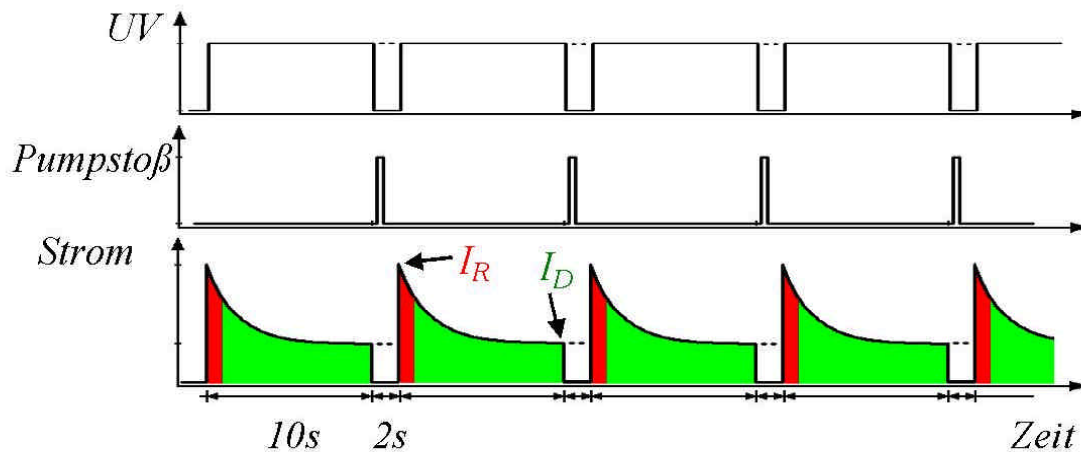


Abb. E.3: Darstellung zur zyklischen Oxidation von n-AlGaIn. Nach der Oxidationsphase unter UV-Bestrahlung wird das gebildete dünne Oxide durch eine Verwirbelung der Diffusionszone mit Hilfe eines Elektrolyt-Pumpstoßes wieder aufgelöst. Das transiente Verhalten des (Photo-)Stroms ist gekennzeichnet durch den reaktionslimitierten Anfangsspitzenwert I_R und seinen Endwert I_D im diffusionslimitierten Auslauf.

So ist in → Abb. E.3 die Sequenz der zyklischen Oxidation mit optimierten Zeiten von 10 bzw. 2 Sekunden für die Oxidation und die Relaxation der Oberfläche nach dem Pumpstoß schematisch wiedergegeben [139]. Der hohe Wert des reaktionslimitierten Anfangswert I_R des Photostroms geht rasch und asymptotisch in den diffusionslimitierten Wert I_D über, dem Endwert während der Oxidationsphase. Nach einem impulsartigen Druckstoß mit frischem Elektrolyten kann die Halbleiteroberfläche ihren ursprünglichen Zustand – ohne Oxidschicht – wieder einnehmen (Relaxationsphase). Wird der Ätzyklus mit einer ECV-Charakterisierung gekoppelt, erfolgt nun in dieser Phase kurz einer erneuten zyklischen Oxidation die Analyse der Raumladungskapazität.

Untersuchungen zur Abhängigkeit der beiden Kennwerte I_R und I_D von der UV-Bestrahlungsstärke (→ Abb. E.4) und ihre Aufzeichnung (→ Abb. E.5) während der kompletten Ätzung

einer 2,5 μm dicken MOVPE- n -GaN-Schicht ($n=3,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) bestätigen ihre Zuordnung zum reaktions- bzw. diffusionslimitierten Reaktionsregime.

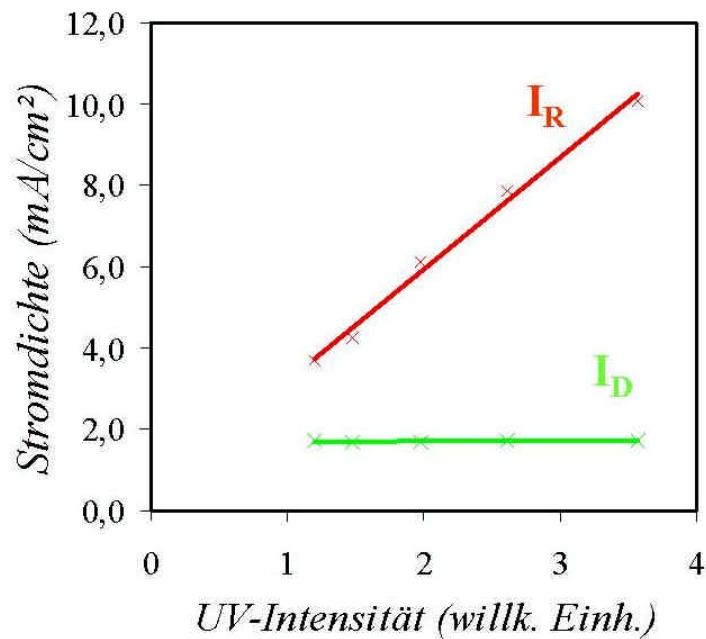


Abb. E.4: Während der Anfangswert der Stromtransienten I_R linear mit der Stärke der UV-Bestrahlung skaliert, ist hingegen ihr Endwert I_D weitestgehend unabhängig davon.

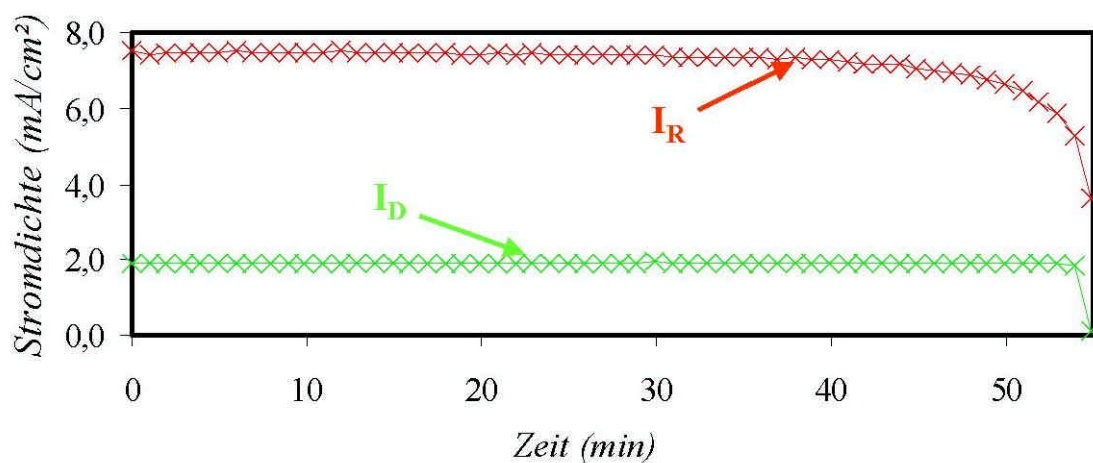


Abb. E.5: Aufzeichnung der beiden charakteristischen Größen der Stromtransienten für die zyklische Oxidation. Der Endwert I_D behält während der gesamten Ätzzeit einer 2,5 μm dicken n -GaN-Schicht ein konstantes Niveau. Der Anfangswert fällt zum Ende der Ätzung hin rapide ab.

Während des in → Abb. E.5 dargestellten Ätzprozesses ist der diffusionslimitierte Wert I_D auf einem nahezu konstanten Wert, der Anfangswert der Stromtransienten I_R fällt jedoch nach etwa der Hälfte der Ätzzeit (30 min) erst relativ schwach und anschließend rapide ab. Interpretiert werden kann dieses Verhalten mit dem Verschwinden der stromführenden Schicht bzw. dem Anwachsen des Schichtwiderstands. Tatsächlich ist die ursprünglich 2,5 μm dicke Schicht bereits nach knapp einer Stunde vollständig geätzt. Dies entspricht einer gemittelten Ätzrate von 2,8 $\mu\text{m}/\text{h}$, was die zeitweise Existenz eines Oxidfilms an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche nicht verhindert. Das dynamische Zusammenspiel von reaktionslimitiertem und diffusionslimitiertem Regime in dem neu entwickelten Verfahren der zyklischen Oxidation besitzt die Vorteile beider: hohe, gleichbleibende Ätzraten bei spiegelnd glatten Oberflächen. So unterscheiden sich die Oberflächenmorphologien von geätzten Flächen im optischen Mikroskop wie auch im REM kaum von denen unbehandelter Flächen.

Während des in → Abb. E.5 dargestellten Ätzvorganges wurde jeweils nach jedem Ätz- bzw. Oxidationsschritt und darauffolgender Auflösung des Oxids die Donatorenkonzentration N_D mittels CV-Messung bestimmt. Das für diese mit Si-dotierte Probe gewonnene Dotierstoff-Profil ist in → Abb. E.6 wiedergegeben.

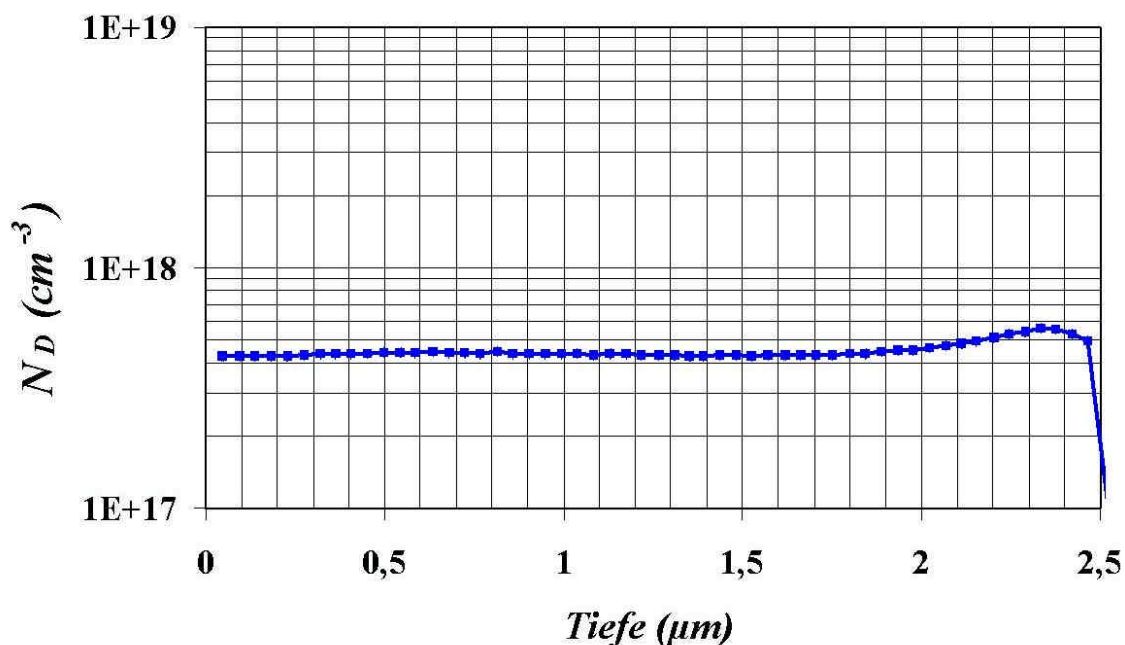


Abb. E.6: Mittels zyklischer Oxidation gewonnenes, flaches Profil der Donatorenkonzentration N_D einer gleichmäßig mit Silizium dotierten MOVPE-Probe.

Die Dotierung bleibt annähernd konstant auf einem Niveau von $4\text{-}5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, was sehr gut mit Hall-Ergebnissen für diese Probe korreliert. Das gleichbleibende Niveau der ECV-Messung ist gleichzeitig ein Indiz für die Qualität der Ätzung; eine verrauhende Ätzung würde die Oberfläche massiv vergrößern und entsprechend zu einer Verfälschung zu stark ansteigender Donatorenkonzentration führen ($\rightarrow$ Gleichung (5.5)) [139].

Das Verfahren der zyklischen Oxidation ist ebenfalls dazu geeignet, *p*-AlGa_N (Verwendung in LEDs, Laserdioden und HBTs) kontrolliert zu ätzen und entsprechende ECV-Analysen durchzuführen. Im Unterschied zum n-Typ Material werden hier die benötigten Löcher als Majoritätsladungsträger durch Anlegung einer Vorwärtsspannung zur Oberfläche gedrängt, wo sie dieselbe Grenzflächenreaktion ($\rightarrow$ Gl. (7.1)), die Oxidation des Gruppe III-Nitrids, bewirken wie im n-Typ Material. In $\rightarrow$ Abb. E.3 ist lediglich die UV-Beleuchtung durch ein geeignetes Spannungspaar zu ersetzen: Für die Oxidationsphase sind hohe Spannungen ($>3 \text{ VvsSCE}$) vorteilhaft [139], während für die Relaxationszeit Spannungen um 0 VvsSCE zu wählen sind.

Zu Ergebnissen an *p*-Ga_N-Proben bzw. kompletten *pn*-LED-Strukturen verweise ich auf bislang neuere, zum Zeitpunkt der Abgabe der Dissertationsschrift noch unveröffentlichte Literatur [139,144].

Literaturverzeichnis

- [1] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki,
P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI),
Jap J. Appl. Phys. 28, 2112 (1989).
- [2] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh,
Candela-class high-brighness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes,
Appl. Phys. Lett. 64, 1687 (1994).
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto,
InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes,
Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 35, L74 (1996).
- [4] L.F. Eastman and U.K. Mishra,
The Toughest Transistor Yet [GaN Transistors],
IEEE Spectrum 39(5), 28 (2002).
- [5] K. Seeger,
Semiconductor Physics: An Introduction,
Springer series in solid-state sciences 40;
(Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1997).
- [6] X. Lie, Y. Qian, S. Zhang, W. Wang, X. Liu, and Y. Zhang,
Coexistence of wurtzite GaN with zinc blende and rocksalt studied by x-ray power diffraction and high-resolution transmission electron microscopy,
Appl. Phys. Lett. 69, 334 (1996).
- [7] L. Vegard,
Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumerfüllung der Atome,
Zeitschrift für Physik 5, 17 (1921).
- [8] B. Warren,
X-Ray Diffraction,
(Addison-Wesley Publishing Company, Massachuesetts, 1969).
- [9] S.-H. Wei,
The origin of the small band gap of InN,
8th Wide-Bandgap III-Nitride Workshop Abstracts 41 (2003).
- [10] O. Ambacher, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W.J. Schaff, L.F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck,
Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures,
J. Appl. Phys. 85, 3222 (1999).

- [11] G. Martin, S. Strite, A. Botchkarev, A. Agarwal, A. Rockett, H. Morkoç, W.R.L. Lambrecht, and B. Segall,
Valence-band discontinuity between GaN and AlN measured by x-ray photoemission spectroscopy,
Appl. Phys. Lett. 65, 610 (1994).
- [12] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, and H. Morkoç,
Valence-band discontinuities of wurtzite GaN, AlN, and InN heterojunctions measured by x-ray photoemission spectroscopy,
Appl. Phys. Lett. 68, 2541 (1996).
- [13] I. Vurgaftman and J.R. Meyer,
Band parameters for nitrogen-containing semiconductors,
J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003).
- [14] I. Daumiller, C. Kirchner, M. Kamp, K.J. Ebeling, and E. Kohn,
Evaluation of the temperature stability of AlGaIn/GaN heterostructure FET's,
IEEE Electron Dev. Lett. 20, 448 (1999).
- [15] S.J. Pearton,
Fabrication and performance of GaN electronic devices,
Mat. Sci. Eng. R 30, 55-212 (2000) und darin enthaltene Referenzen.
- [16] T. Rotter, D. Mistele, F. Fedler, H. Klausing, O.K. Semchinova, J. Stemmer, J. Aderhold, J. Graul, K.S. Röver, S. Paprotta, M. Seyboth, and V. Schweigler,
Temperature Stable MOSFET Based on AlGaIn/GaN Heterostructures with Photo-anodically Grown Gate Oxide,
Proceedings HITEN'01 (High Temperature Electronics Network Conference, Oslo, June 2001).
- [17] I. Adesida,
General remarks on III-V nitride etching,
in J.H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, and C. Wetzel (Hrsg.), *Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors*,
EMIS Datareviews Series No. 23,
(Stevenage, INSPEC, 1999).
- [18] W.A. Harrison,
Electronic structure and Properties of Solids,
(Freeman, San Francisco, 1980).
- [19] C.B. Vartuli, S.J. Pearton, C.R. Abernathy, J.D. MacKenzie, F. Ren, J.C. Zolper, and R.J. Shul,
Wet chemical etching survey of III-nitrides,
Solid-State Electronics 41, 1947 (1997).
- [20] O. Breitschädel, J.T. Hsieh, B. Kuhn, F. Scholz, and H. Schweizer,
Effect of Ar ion beam channeling on AlGaIn/GaN heterostructures during the ion beam etching process,
Appl. Phys. Lett. 76, 1899 (2000).

- [21] C.-Y. Fang, W.-J. Huang, E.Y. Chang, C.-F. Lin, and M.-S. Feng,
Etching Damages on AlGa_N, Ga_N and InGa_N Caused by Hybrid Inductively Coupled Plasma Etch and Photoenhanced Chemical Wet Etch by Schottky Contact Characterizations,
Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 42, 4207 (2003).
- [22] J. Karpinski, J. Jun, and S. Porowski,
Equilibrium pressure of N₂ over Ga_N and high pressure solution growth of Ga_N,
Journal of Crystal Growth 66, 1 (1984).
- [23] <http://www.consult.topgan.fr.pl>
- [24] <http://www.tdii.com/ganbulk.htm>
- [25] Der von ATMI (Danbury, CT/USA) entwickelte HVPE-Prozeß wird inzwischen von CREE (Durham, NC/USA) verwendet und entsprechendes Wafermaterial vermarktet.
- [26] R. Dimitrov,
Herstellung und Charakterisierung von AlGa_N/Ga_N-Transistoren,
Dissertation, Technische Universität München (2000).
- [27] E. Riedel,
Anorganische Chemie,
(de Gruyter, Berlin, 1990).
- [28] H. Morkoç, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns,
Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies,
J. Appl. Phys. 76, 1363 (1994).
- [29] J.S. Speck and S.J. Rosner,
The role of threading dislocations in the physical properties of Ga_N and its alloys,
Physica B 273-274, 24 (1999).
- [30] Y. Mera and K. Maeda,
Optoelectronic Activities of Dislocations in Gallium Nitride Crystals,
IEICE Trans. Electron. E83-C, 612 (2000).
- [31] C. Youtsey, L.T. Romano, and I. Adesida,
Gallium nitride whiskers formed by selective photoenhanced wet etching of dislocations,
Appl. Phys. Lett. 73, 797 (1998).
- [32] N.G. Weimann, L.F. Eastman, D. Doppalapudi, H.M. Ng, and T.D. Moustakas,
Scattering of electrons at threading dislocations in Ga_N,
J. Appl. Phys. 83, 3656 (1998).
- [33] D.C. Look and J.R. Sizelove,
Dislocation Scattering in Ga_N,
Phys. Rev.Lett. 82, 1237 (1999).
- [34] D. Jena, A.C. Gossard, and U.K. Mishra,
Dislocation scattering in a two-dimensional electron gas,
Appl. Phys. Lett. 76, 1707 (2000).

- [35] J.W.P. Hsu, M.J. Manfra, D.V. Lang, S. Richter, S.N.G. Chu, A.M. Sergent, R.N. Kleiman, L.N. Pfeiffer, and R.J. Molnar, *Inhomogeneous spatial distribution of reverse bias leakage in GaN Schottky diodes*, Appl. Phys. Lett. 78, 1685 (2001).
- [36] J.W.P. Hsu, M.J. Manfra, S.N.G. Chu, C.H. Chen, L.N. Pfeiffer, and R.J. Molnar, *Effect of growth stoichiometry on the electrical activity of screw dislocations in GaN grown by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. 78, 3980 (2001).
- [37] X.H.Wu, C.R. Elsass, A. Abare, M. Mack, S. Keller, P.M. Petroff, S.P. DenBaars, J.S. Speck, and S.J. Rosner, *Structural origin of V-defects and correlation with localized excitonic centers in InGaN/GaN multiple quantum wells*, Appl. Phys. Lett. 72, 692 (1998).
- [38] J.E. Northrup, L.T. Romano, and J. Neugebauer, *Surface energetics, pit formation, and chemical ordering in InGaN alloys*, Appl. Phys. Lett. 74, 2319 (1999).
- [39] A.F. Wright and U. Grossner, *The effect of doping and growth stoichiometry on the core structure of a threading edge dislocation in GaN*, Appl. Phys. Lett. 73, 2751 (1998).
- [40] K. Leung, A.F. Wright, and E.B. Stechel, *Charge accumulation at a threading edge dislocation in gallium nitride*, Appl. Phys. Lett. 74, 2495 (1999).
- [41] D. Mistele, T. Rotter, Z. Bougrioua, K.S. Röver, F. Fedler, H. Klausning, J. Stemmer, O.K. Semchinova, J. Aderhold, and J. Graul, *Heterostructure Field Effect Transistor Types with Novel Gate Dielectrics*, phys. stat. sol. (a) 188, 255 (2001).
- [42] J.H. Edgar, *Common crystal structures of group III nitrides*, in J.H. Edgar (Hrsg.), Properties of Group III Nitrides, EMIS Datareviews Series No. 11, (Stevenage, INSPEC, 1994).
- [43] F. Bernadini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*, Phys. Rev. B 56, 10024 (1997).
- [44] A. Polian, *Mechanical properties of the group III nitrides*, in J.H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, and C. Wetzel (Hrsg.), Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors, EMIS Datareviews Series No. 23, (Stevenage, INSPEC, 1999).

- [45] L.S. Yu, D.J. Qiao, Q.J. Xing, S.S. Lau, K.S. Boutros, and J.M. Redwing,
Ni and Ti Schottky barriers on n-AlGaN grown on SiC substrates,
Appl. Phys. Lett. 73, 238 (1998).
- [46] Debdeep Jena and U.K. Mishra,
Effect of scattering by strain fields surrounding edge dislocations on electron transport in two-dimensional electron gases,
Appl. Phys. Lett. 80, 64 (2002).
- [47] R.P. Joshi, S. Viswanadha, B. Jogai, P. Shah, and R.D. del Rosario,
Analysis of dislocation scattering on electron mobility in GaN high electron mobility transistors,
J. Appl. Phys. 93, 10046 (2003).
- [48] R. Oberhuber, G. Zandler, and P. Vogl,
Mobility of two-dimensional electrons in AlGaIn/GaN modulation-doped field-effect transistors,
Appl. Phys. Lett. 73, 818 (1998).
- [49] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A.J. Sierakowski, W.J. Schaff, L.F. Eastman, R. Dimitrov, A. Mitchell, and M. Stutzmann,
Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGaIn/GaN heterostructures,
J. Appl. Phys. 87, 334 (2000).
- [50] R. Gaska, J.W. Yang, A. Osinsky, Q. Chen, and M.A. Khan, A.O. Orlov, G.L. Snider, and M.S. Shur,
Electron transport in AlGaIn–GaN heterostructures grown on 6H–SiC substrates,
Appl. Phys. Lett. 72, 707 (1998).
- [51] Yu. V. Pleskov and Yu. Ya. Gurevich,
Semiconductor Photoelectrochemistry,
(Consultants Bureau, New York and London, 1986).
- [52] J. van de Lagemaat,
Electrochemistry of large bandgap chemically resistant semiconductors,
Dissertation, Universität Utrecht, Niederlande (1998).
- [53] H. Gerischer,
Electron-Transfer Kinetics of Redox Reactions at the Semiconductor/Electrolyte Contact. A New Approach,
J. Phys. Chem. 95, 1356-1359 (1991).
- [54] P.H.L. Notten, J.E.A.M. van den Meerakker, and J.J. Kelly,
Etching of III-V Semiconductors: An Electrochemical Approach,
(Elsevier Science, Amsterdam, 1991).
- [55] A.J. Bard and L.R. Faulkner,
Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications,
(John Wiley & Sons, New York 2000).

- [56] M. Trivedi and K. Shenai,
Performance evaluation of high-power wide band-gap semiconductor rectifiers,
J. Appl. Phys. 85, 6889 (1999).
- [57] J.F. Muth, J.H. Lee, I.K. Shmagin, R.M. Kolbas, H.C. Casey, Jr., B.P. Keller,
U.K. Mishra, and S.P. DenBaars,
*Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime
of GaN obtained from transmission measurements*,
Appl. Phys. Lett. 71, 2572 (1997).
- [58] C. Youtsey, I. Adesida, and G. Bulman,
Highly anisotropic photoenhanced wet etching of n-type GaN,
Appl. Phys. Lett. 71, 2151-2153 (1997).
- [59] P.H.L. Notten,
Electrochemical study of the etching of III-V semiconductors,
Dissertation, TU Eindhoven, Niederlande (1989).
- [60] N. Yamamoto, H. Itoh, V. Grillo, S.F. Chichibu, S. Keller, J.S. Speck, S.P. DenBaars,
U.K. Mishra, S. Nakamura, and G. Salvati,
*Cathodoluminescence characterization of dislocations in gallium nitride using a
transmission electron microscope*,
J. Appl. Phys. 94, 4315 (2003).
- [61] L. Chernyak, A. Osinsky, H. Temkin, J.W. Yang, Q. Chen, and M.A. Khan,
*Electron beam induced current measurements of minority carrier diffusion length in
gallium nitride*,
Appl. Phys. Lett. 69, 2531 (1996).
- [62] J. Barjon, J. Brault, B. Daudin, D. Jalabert, and B. Sieber,
Cathodoluminescence study of carrier diffusion in AlGaN,
J. Appl. Phys. 94, 2755 (2003).
- [63] W. Shockley and W.T. Read, Jr.,
Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons,
Phys. Rev. 87, 835 (1952).
- [64] R.N. Hall,
Electron-Hole Recombination in Germanium,
Phys. Rev. 87, 387 (1952).
- [65] BIORAD (jetzt Accent Optical Technologies; <http://accentopto.com>),
User Manual ECV Profiler PN 4300.
- [66] S.S. Kocha, M.W. Peterson, D.J. Arent, J.M. Redwing, M.A. Tischler,
and J.A. Turner,
Electrochemical Investigation of the Gallium Nitride-Aqueous Electrolyte Interface,
J. Electrochem. Soc. 142, L238 (1995).
- [67] M.S. Minsky, M. White, and E.L. Hu,
Room-temperature photoenhanced wet etching of GaN,
Appl. Phys. Lett. 68, 1531 (1996).

- [68] D.A. Stocker, E.F. Schubert, J.M. Redwing,
Crystallographic wet chemical etching of GaN,
Appl. Phys. Lett. 73, 2654 (1998).
- [69] D. Stocker, E.F. Schubert, W. Grieshaber, J.M. Redwing, K.S. Boutros, J.S. Flynn,
and R.P. Vaudo,
*Fabrication and optical pumping of laser cavities made by cleaving and wet chemical
etching*,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 482, 1009 (1998).
- [70] D.A. Stocker, E.F. Schubert, W. Grieshaber, K.S. Boutros, and J.M. Redwing,
Facet roughness analysis for InGaN/GaN lasers with cleaved facets,
Appl. Phys. Lett. 73, 1925 (1998).
- [71] T. Rotter, J. Aderhold, D. Mistele, O. Semchinova, J. Stemmer, D. Uffmann,
and J. Graul,
Smooth GaN surfaces by photoinduced electro-chemical etching,
Mater. Sci. Eng. B 59, 350 (1999).
- [72] persönliche Mitteilung von V. Schwegler (Abt. Optoelektronik, Universität Ulm).
- [73] F. Fedler, J. Stemmer, R.J. Hauernstein, T. Rotter, A.M. Sanchez, A. Ponce,
S.I. Molina, D. Mistele, H. Klausning, O. Semchinova, J. Aderhold, and J. Graul,
*Effect of High Temperature Single and Multiple AlN Intermediate Layers on N-polar
and Ga-polar GaN Grown by Molecular Beam Epitaxy*,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 693, I.3.34.1-6 (2002).
- [74] J.L. Weyher, F.D. Tichelaar, H.W. Zandbergen, L. Macht, and P.R. Hageman,
*Selective photoetching and transmission electron microscopy studies of defects in
heteroepitaxial GaN*,
J. Appl. Phys. 90, 6105 (2001).
- [75] A. Pelzmann, M. Mayer, C. Kirchner, D. Sowada, T. Rotter, M. Kamp, K.J. Ebeling,
S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, B. Holländer, and S. Mantl,
Determination of the dislocation densities in GaN on c-oriented sapphire,
MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1, 40 (1996).
- [76] F. Huet, M.-A. di Forte-Poisson, A. Romann, M. Tordjman, J. di Persio, and B. Pecz,
Modelling of the defect structure in GaN MOCVD thin films by X-ray diffraction,
Mat. Sci. Eng. B 59, 198-201 (1999).
- [77] P. Visconti, K.M. Jones, M.A. Reshchikov, R. Cingolani, H. Morkoç, R.J. Molnar,
and D.J. Smith,
*Defect investigation of GaN thin films etched by photo-electrochemical and hot wet
etching by atomic force and transmission electron microscopy*,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 680E, E5.8.16 (2001).
- [78] Sri P. Sundararajan, D. Crouse, and Yu-Hwa Lo,
*Gallium nitride: Method of defect characterization by wet oxidation in an oxalic acid
electrolytic cell*,
J. Vac. Sci. Technol. B 20, 1339 (2002).

- [79] J.A. Bardwell, I.G. Foulds, J.B. Webb, H. Tang, J. Fraser, S. Moisa, and S.J. Rolfe, *A Simple Wet Etch for GaN*, J. Elelctron. Mater. 28, L24 (1999).
- [80] J.A. Bardwell, J.B. Webb, H. Tang, J. Fraser, and S. Moisa, *Ultraviolet photoenhanced wet etching of GaN in K₂S₂O₈ solution*, J. Appl. Phys. 89, 4142 (2001).
- [81] T. Rotter, J. Stemmer, F. Fedler, D. Mistele, H. Klausling, O.K. Semchinova, J. Aderhold, and J. Graul, *Radical induced photoetching of AlGaN*, Posterpräsentation 4th International Conference of Nitride Semiconductors (ICNS-4), Denver, Colorado USA (2001).
- [82] H.M. Ng, N.G. Weimann, and A. Chowdhury, *GaN nanotip pyramids formed by anisotropic etching*, J. Appl. Phys. 94, 650 (2003).
- [83] H.M. Ng, W. Parz, N.G. Weimann, and A. Chowdhury, *Patterning GaN Microstructures by Polarity-Selective Chemical Etching*, Jpn. J. Appl. Phys. 42-2, L1405 (2003).
- [84] D. Li, M. Sumiya, S. Fuke, D. Yang, D. Que, Y. Suzuki, and Y. Fukuda, *Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by x-ray photoelectron spectroscopy*, J. Appl. Phys. 90, 4219 (2001).
- [85] D. Cherns and C.G. Jiao, *Electron Holography Studies of the Charge on Dislocation in GaN*, Phys. Rev. Lett. 87, 205504 (2001).
- [86] P.J. Hansen, Y.E. Strausser, A.N. Erickson, E.J. Tarsa, P. Kozodoy, E.G. Brazel, J.P. Ibbetson, U. Mishra, V. Narayanamurti, S.P. DenBaars, and J.S. Speck, *Scanning capacitance microscopy imaging of threading dislocations in GaN films grown on (0001) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. 72, 2247 (1998).
- [87] S.J. Rosner, E.C. Carr, M.J. Ludowise, G. Girolami, and H.I. Erikson, *Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. 70, 420 (1997).
- [88] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L.T. Romano, and S. Sakai, *Direct Evidence that Dislocations are Non-Radiative Recombination Centers in GaN*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 37, L398 (1998).
- [89] Z.Z. Bandic, P.M. Bridger, E.C. Piquette, and T.C. McGill, *The values of minority carrier diffusion lengths and lifetimes in GaN and their impact for bipolar devices*, Solid-State Electronics 44, 221 (2000).

- [90] B.S. Shelton, T.G. Zhu, M.M. Wong, H.K. Kwon, C.J. Eiting, D.J.H. Lambert, S.P. Turini, and R.D. Dupuis,
Ultrasmooth GaN Etched Surfaces Using Photoelectrochemical Wet Etching and an Ultrasonic Treatment,
Electrochem. and Solid-State Lett. 3, 87-89 (2000).
- [91] T.G. Zhu, D.J.H. Lambert, B.S. Shelton, M.M. Wong, U. Chowdhury, and R.D. Dupuis,
High-voltage mesa-structure GaN Schottky rectifiers processed by dry and wet etching,
Appl. Phys. Lett. 77, 2918 (2000).
- [92] S. Mohny and S.D. Wolter,
Oxidation and Metallization of Group III Nitrides for High Temperature Devices,
Meeting Abstracts of The Electrochemical Society 99-2, 755 (1999).
- [93] S.D. Wolter, J.M. DeLucca, S.E. Mohny, R.S. Kern, and C.P. Kuo,
An investigation into the early stages of oxide growth on gallium nitride,
Thin Solid Films 371, 153 (2000).
- [94] C.B. Vartuli, S.J. Pearton, C.R. Abernathy, J.D. MacKenzie, E.S. Lambers, and J.C. Zolper,
High temperature surface degradation of III-V nitrides,
J. Vac. Sci. Technol. B 14, 3523 (1996).
- [95] R. Therrien, G. Lucovsky, and R.F. Davis,
Charge Redistribution at GaN-Ga₂O₃ Interfaces: A Microscopic Mechanism for Low Defect Density Interfaces in Remote Plasma Processed MOS Devices Prepared on Polar GaN Faces,
phys. stat. sol. (a) 176, 793 (1999).
- [96] T. Rotter, D. Mistele, J. Stemmer, and J. Aderhold,
Application of Photoelectrochemistry to GaN,
Meeting Abstracts of The Electrochemical Society 99-2, 53 (1999).
- [97] T. Rotter, D. Mistele, J. Stemmer, F. Fedler, J. Aderhold, J. Grael, V. Schwegler, C. Kirchner, M. Kamp, and M. Heuken,
Photoinduced oxide formation on n-type GaN surfaces using alkaline solutions,
Appl. Phys. Lett. 76, 3923 (2000).
- [98] L.-H. Peng, C.-W. Chuang, J.-K. Ho, C.-N. Huang, and C.-Y. Chen,
Deep ultraviolet enhanced wet chemical etching of gallium nitride,
Appl. Phys. Lett. 72, 939-941 (1998).
- [99] S.M. Sze,
Physics of Semiconductor Devices,
2nd Edition, (John Wiley and Sons, New York, 1981).
- [100] M. Passlack, E.F. Schubert, W.S. Hobson, M. Hong, N. Meriya, S.N.G. Chu, K. Konstadinidis, J.P. Mannaerts, M.L. Schnoes, and G.J. Zydzik,
Ga₂O₃ films for electronic and optoelectronic applications,
J. Appl. Phys. 77, 686-693 (1995).

- [101] H.L. Hartnagel,
MOS-gate technology on GaAs and other III-V compounds,
J. Vac. Sci. Technol. 13, 860-867 (1976).
- [102] L.-H. Peng, C.-H. Liao, Y.-C. Hsu, C.-S. Jong, C.-N. Huang, J.-K. Ho, C.-C. Chiu,
and C.-Y. Chen,
Photoenhanced wet oxidation of gallium nitride,
Appl. Phys. Lett. 76, 511-513 (2000).
- [103] B.E. Deal and A.S. Grove,
General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon,
J. Appl. Phys. 36, 3770 (1965).
- [104] E. Harush, S. Brandon, J. Salzman, and Y. Paz,
The effect of mass transfer on the photoelectrochemical etching of GaN,
Semicond. Sci. Technol. 17, 510 (2002).
- [105] Z.H. Hwang, J.M. Hwang, W.H. Hung, and H.L. Hwang,
Electrodeless Wet Etching of GaN Assisted with Chopped Ultraviolet Light,
Appl. Phys. Lett. 84, 3759 (2004).
- [106] A. Okada, Y. Ohnuki, and T. Inada,
*Auger-electron-spectroscopy (AES) measurements on anodically oxidized layers of
single-crystal GaP*,
Appl. Phys. Lett. 33, 447 (1978).
- [107] D. Mistele,
Technology of AlGaIn/GaN Heterostructure MOSHFETs,
Dissertation, Universität Hannover (2003).
- [108] S.D. Wolter, J.M. DeLucca, S.E. Mohny, R.S. Kern, C.P. Kuo,
An investigation into the early stages of oxide growth on gallium nitride,
Thin Solid Films 371, 153 (2000).
- [109] D. Fu, Y.H. Kwon, T.W. Kang, C.J. Park, K.H. Baek, H.Y. Cho, D.H. Shin, C.H. Lee,
and K.S. Chung,
*GaN metal-oxide-semiconductor structures using Ga-oxide dielectrics formed by
photoelectrochemical oxidation*,
Appl. Phys. Lett. 80, 446 (2002).
- [110] M.V. Klein,
in *Light Scattering in Solids IV*, M. Cardona (Ed.) Topics in Applied Physics 8,
Springer (Berlin-New York), 1975, Seite 147.
- [111] V.V. Emtsev, V.Yu Davydov, V.V. Kozlovskii, V.V. Lundin, D.S. Poloskin,
A.N. Smirnov, N.M. Shmidt, A.S. Usikov, J. Aderhold, H. Klausing, D. Mistele,
T. Rotter, J. Stemmer, O. Semchinova, and J. Graul,
Point defects in g-irradiated n-GaN,
Semicond. Sci. Technol. 15, 73 (2000).

- [112] V.Yu Davydov and A. Usikov,
Optical and electronic properties of GaN-based layers and structures grown by MOCVD on sapphire substrates,
Final report based on Auftrag Nr. JA4/99/5016-5210 B. GaN-Strukturen.
- [113] E.D. Readinger, S.D. Wolter, D.L. Waltemyer, J.M. DeLucca, S.E. Mohny, B.I. Prenitzer, L.A. Giannuzzi, and R.J. Molnar,
Wet Thermal Oxidation of GaN,
J. Electron. Mater. 28, 257 (1999).
- [114] T. Rotter, R. Ferretti, D. Mistele, F. Fedler, H. Klausning, J. Stemmer, O.K. Semchinova, J. Aderhold, and J. Graul,
Electrical properties of photoanodically generated thin oxide films on n-GaN,
J. Cryst. Growth 230, 602 (2000).
- [115] Persönlicher Daten- und Meinungsaustausch mit Dr. Rüdiger Ferretti (Inst. für Halbleiterbauelemente und Werkstoffe, Universität Hannover).
- [116] H.C. Casey, Jr., G.G. Fountain, R.G. Alley, B.P. Keller, and S.P. DenBaars,
Low interface trap density for remote plasma deposited SiO₂ on n-type GaN,
Appl. Phys. Lett. 68, 1850 (1996).
- [117] J.I. Pankove and H. Schade,
Photoemission from GaN,
Appl. Phys. Lett. 25, 53 (1974).
- [118] S. Arulkumaran, T. Egawa, H. Ishikawa, T. Jimbo, and M. Umeno,
Investigations of SiO₂/n-GaN and Si₃N₄/n-GaN insulator–semiconductor interfaces with low interface state density,
Appl. Phys. Lett. 73, 809 (1998).
- [119] D.K. Schroder,
Semiconductor Material and Device Characterization,
(Wiley, New York, 1990).
- [120] T. Hashizume, E. Alekseev, D. Pavlidis, K.S. Boutros, and J. Redwing,
Capacitance-voltage characterization of AlN/GaN metal-insulator-semiconductor structures grown on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition,
J. Appl. Phys. 88, 1983 (2000).
- [121] J.W. Johnson, B. Luo, F. Ren, B.P. Gila, W. Krishnamoorthy, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, J.I. Chyi, T.E. Nee, C.M. Lee, and C.C. Chuo,
Gd₂O₃/GaN metal-oxide-semiconductor field-effect transistor,
Appl. Phys. Lett. 70, 3230 (2000).
- [122] F. Ren, M. Hong, S.N.G. Chu, M.A. Marcus, M.J. Schurman, A. Baca, S.J. Pearton, and C.R. Abernathy,
Effect of temperature on Ga₂O₃(Gd₂O₃)/GaN metal–oxide–semiconductor field-effect transistors,
Appl. Phys. Lett. 73, 3893 (1998).

- [123] T. Rotter, D. Mistele, J. Stemmer, M. Seyboth, V. Schwegler, S. Paprotta, F. Fedler, H. Klausning, O.K. Semchinova, J. Aderhold, and J. Graul,
First AlGaIn/GaN metal oxide semiconductor heterostructure field effect transistor based on photoanodic oxide,
Electron. Lett. 37, 715 (2001).
- [124] D. Mistele, T. Rotter, K.S. Röver, S. Paprotta, M. Seyboth, V. Schwegler, F. Fedler, H. Klausning, O.K. Semchinova, J. Stemmer, J. Aderhold, and J. Graul,
First AlGaIn/GaN MOSFET with photoanodic gate dielectric,
Mat. Sci. Eng. B 93, 107-111 (2002).
- [125] Persönliche Mitteilung von V. Schwegler (Abt. Optoelektronik, Universität Ulm).
- [126] M.J.N. Pourbaix,
Atlas of Chemical Equilibria in Aqueous Solutions,
(Natl. Assoc. Corrosion Engineers, Houston, TX, 1974).
- [127] J.A. Bardwell, Y. Liu, S. Rauhala, P. Bouwhuis, P. Marshall, H. Tang, and J. Webb,
Effect of Various Pre-Treatments on Ti/Al/Ti/Au Ohmic Contacts for AlGaIn/GaN HFET Devices,
phys. stat. sol. (a) 188, 389 (2001).
- [128] Persönliche Mitteilung von K.S. Röver (Inst. für Halbleiterbauelemente und Werkstoffe, Universität Hannover).
- [129] E.T. Yu, X.Z. Dang, L.S. Yu, D. Qiao, P.M. Asbeck, S.S. Lau, G.J. Sullivan, K.S. Boutros, and J.M. Redwing,
Schottky barrier engineering in III-V nitrides via the piezoelectric effect,
Appl. Phys. Lett. 73, 1880 (1998).
- [130] J. Stemmer,
Struktur und elektronische Eigenschaften von GaN-Epitaxieschichten mit Hochtemperatur-AlN-Zwischenschichten,
Dissertation, Universität Hannover (2003).
- [131] F. Fedler,
Herstellung hochreflektierender AlGaIn/AlN-DBR- und UV-VCSEL-Strukturen mittels plasmaunterstützter Molekularstrahlepitaxie,
Dissertation, Universität Hannover (2003).
- [132] Veeco (ehemals Emcore; <http://www.veeco.com>),
Beschreibung zum E300 GaNzilla Reaktor.
- [133] Analog Devices (<http://www.analog.com>),
Datenblatt zum Operationsverstärker OP177.
- [134] C.-J. Hung, L.I. Halaoui, A.J. Bard, P.A. Grudowski, R.D. Dupuis, J. Molstad, and F.J. DiSalvo,
Electroluminescence at GaN and Ga_xIn_{1-x}N Electrodes in Aqueous Electrolytes,
Electrochem. and Solid-State Lett. 1, 142 (1998).
- [135] P.W. Atkins,
Physikalische Chemie,
(Wiley-VCH, Weinheim, 1996).

- [136] H. Maher, D. W. DiSanto, G. Soerensen, C. R. Bolognesi, H. Tang, and J. B. Webb, *Smooth wet etching by ultraviolet-assisted photoetching and its application to the fabrication of AlGaIn/GaN heterostructure field-effect transistors*, Appl. Phys. Lett. 77, 3833 (2000).
- [137] P. Schmuki, D.J. Lockwood, J.W. Fraser, M.J. Graham, and H.S. Isaacs, *Formation and Properties of Porous GaAs*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 431, 439 (1996).
- [138] P. Schmuki, L.E. Erickson, D.J. Lockwood, J.W. Fraser, G. Champion, and H.J. Labbé, *Formation of visible light emitting porous GaAs micropatterns*, Appl. Phys. Lett. 72, 1039 (1998).
- [139] T. Wolff, M. Rapp, and T. Rotter, *Electrochemical Etching and CV-Profiling of GaN*, phys. stat. sol. (a) 201, 2067 (2004).
- [140] T. Wolff, M. Rapp, and T. Rotter, *Electrochemical etching and CV-profiling of GaN*, phys. stat. sol. (c) 2, 990 (2005).
- [141] Thomas Wolff (Ingenieurbüro Wolff für Elektronik- und Programmentwicklungen, Furtwangen im Schwarzwald)
User Manual zum Wafer Profiler CVP 21.
- [142] T. Wolff, M. Rapp, and T. Rotter, *Automated Electrochemical CV-Profiling of LED Structures on Wafer Scale*, phys. stat. sol. (c) 1, 2417 (2004).
- [143] T. Wolff, M. Rapp, and T. Rotter, *Automated Electrochemical CV-Profiling of MOVPE structures on wafer scale*, Posterpräsentation 12th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (2004).
- [144] T. Wolff, M. Rapp, and T. Rotter, *Electrochemical CV-Profiling of GaN*, phys. stat. sol. (c) 1, 2491 (2004).

DANKSAGUNG

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich.

Prof. Dr.-Ing. Jürgen Graul danke ich für das Vertrauen, das er mir entgegen gebracht hat, sowie den Freiraum und die Unterstützung bei der Bearbeitung des multidisziplinären und interessanten Themenbereiches.

Den Professoren Dr.-Ing. Hartmut Grabinski und Dr.-Ing. Hans Georg Musmann danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitreferats und des Prüfungsvorsitzes.

Bei meinen ehemaligen Mitarbeitern („Nitriders“ und andere) möchte ich mich ganz herzlich bedanken für die ständige Unterstützung, Motivation und Anteilnahme an dieser Arbeit: Jochen Aderhold („Herr der MO-MBE“ und Technologie-Abteilungsleiter), Jens Stemmer (Zimmernachbar, sehr gute interne GaN-Proben und Transistorlayout), Christian Keck (Elektronik-Guru und guter Freund), Jörg Ackermann (Wegbegleiter in den Anfängen), Fritz Fedler (XRD- und Englisch-Experte), Dr. Olga Semchinova (russische Verbindungen und Einflüsse) und *last not least* David Mistele (wir kennen uns schon seit dem Ulmer Physik-Studium und gewannen gar manchen „internationalen Blumentopf“).

Für ihre Unterstützung, Beiträge und ihr offenes Ohr möchte ich im weiteren folgenden LfI- und IHW-Mitarbeitern danken: Ole Mende, Prof. Karl Hofmann, Dr. Bernd Schwierzi und Dr. Rüdiger Ferretti, Andrea und Helmut Lissel, Hartmut Schwarz, Herrn Salimi, Sven Röver, Steffen Paprotta, Carsten Ahrens, Detlef Zech, Heiner Nordmeyer, Harald Klausing, Dr. Dirk Uffmann, Dr. Dieter Lipinsky, Thorsten Heidenblut, Bernd Müller, Martin Kammler und Tobias Wietler, David Dalleau, und Xiao-Ying Yu.

Für die unbürokratische Bereitstellung von Probenmaterial für meine Ätz- und Oxidationsstudien bin ich folgenden Forschungsgruppen sehr dankbar: imec (Ghent, Belgien; Zahia Bougrioua und Ingrid Moerman, viele hervorragende HFET-Strukturen entstammen aus ihrem MOVPE-Reaktor), GaN-Gruppe der Universität Ulm (Dr. Markus Kamp, Veit Schwegler und Matthias Seyboth), AIXTRON AG (Aachen; Prof. Michael Heuken), SVT Associates Inc. (Eden Prairie, MN, USA; P.P. Chow) und der Universität Sankt Petersburg (Rußland; A.S. Usikov und V.Yu Davydov).

Vielen Dank auch an Thomas Wolff (WEP, Furtwangen im Schwarzwald), mit dessen Hilfe die Ergebnisse meiner experimentellen Arbeit in ein industrielles Produkt übergeführt werden konnten, für seine Freundschaft und rege Diskussionsbereitschaft.

Einen herzlichen Dank haben sich auch meine zwei Korrekturleser Christian Haß und Stefan Lüthje redlich verdient.

Unsäglich dankbar bin ich für die stete Unterstützung und das Verständnis, das mir von Seiten meiner eigenen Familie, Eltern und Schwiegereltern entgegengebracht wurde.

Danke.

LEBENS LAUF

Name Thomas Rotter

Geburtsdatum 7. März 1970

Geburtsort Immenstadt im Oberallgäu

Familienstand verheiratet, 3 Kinder

Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung

Sep. 1976 - Juli 1980 Grundschole Kalzhofen bei Oberstaufen

Sep. 1980 - Juli 1984 neusprachliches Gymnasium Immenstadt

Sep. 1984 - Mai 1989 mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium
Sonthofen (Abitur)

Bundeswehrrdienst

Juni 1989 - Aug. 1990 Gebirgsjäger in Mittenwald

Ausbildung

Okt. 1990 - Dez. 1996 Physik-Studium an der Universität Ulm (Diplom)

Nov. 1995 - Dez. 1996 Diplomarbeit in der Abteilung Optoelektronik (Fakultät
für Ingenieurwissenschaften, Universität Ulm):
„Untersuchung an nitridischen III/V-Heterostrukturen im
Hinblick auf Leuchtdioden“

Berufliche Tätigkeiten

März 1997 – Dez. 2001 wissenschaftlicher Angestellter am
Laboratorium für Informationstechnologie (Lfi),
Universität Hannover

seit Feb. 2002 wissenschaftlicher Angestellter am
Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente (LEB),
Universität Erlangen-Nürnberg

Neunkirchen am Brand, im Dezember 2004