

Abschlussbericht

Hydrid-Gasphasenepitaxie von freistehenden semi-isolierenden GaN-Wafern

Projekt "TeleGaN" (16BM1205)

01.01.2012 - 31.12.2015

Universität Ulm
Institut für Optoelektronik

Projektleiter:	Prof. Dr. Ferdinand Scholz
Bearbeiter:	Apl. Prof. Dr. Klaus Thonke
	Dipl.-Ing. Martin Klein
	Dr. Ingo Tischer
	Dr. Benjamin Neuschl
	Dipl.-Phys. Matthias Hocker
	Dipl.-Phys. Sebastian Bauer

Inhaltsverzeichnis

1	I. Kurzdarstellung	2
1.1	Aufgabenstellung	2
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	2
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	2
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand	3
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	3
2	II. Ausführlicher Sachbericht/Detailed technical report	5
	Zusammenfassung	5
2.1	Einleitung	6
2.2	Experimentelles	6
2.3	Verringerung der Krümmung freistehender Schichten	8
2.4	Übertragung des FACELO-Prozesses in die HVPE	10
2.5	Optimierung der Ablösestruktur	12
2.6	Molybdän zur lokalen Wachstumsunterdrückung	13
2.7	Eisendotierung mittels Eisendraht	14
2.8	Eisendotierung mittels Ferrocen	15
2.9	Charakterisierung GaN:Fe	21
2.9.1	Hochtemperatur-Hall-Messungen	21
2.9.2	Optische Messungen an GaN:Fe	23
2.9.3	Homogenität des HVPE GaN:Fe-Materials	24
2.9.4	Zu den Messungen an Fe ³⁺ :	24
2.9.5	Zu den Messungen an Fe ²⁺ :	26
2.9.6	Fazit	29
3	Veröffentlichungen usw.	30
3.1	Publikationen in Fachzeitschriften	30
3.2	Beiträge zu Tagungen usw.	30
3.3	Abschlussarbeiten	31
3.4	Dissertationen	32
	Literaturverzeichnis	33

1 I. Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

- Herstellung von freistehenden semi-isolierenden GaN-Schichten mittels Hydrid-Gasphasen-Epitaxie,
- Verbesserung der Separation dicker GaN-Schichten vom Saphir-Substrat,
- Aufbau eines Fe-Dotierkanals,
- Aufbau eines Hochtemperatur-Hall-Messplatzes zur Temperatur-abhängigen Messung von Ladungsträgerdichte und -Beweglichkeit,
- Vergleichende Untersuchung der Fe-Dotierung in der HVPE mit einer Fe-Feststoff-Quelle und Ferrocen als metallorganische Gasquelle.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben wurde im Institut für Optoelektronik und dem Institut für Quantenmaterie/Halbleitergruppe der Universität Ulm durchgeführt. Hier standen im universitäts-eigenen Reinraumlabor (Mikroelektronik-Technikum) sowie den Instituts-Labors sowohl die notwendige Epitaxie-Anlage als auch die entsprechenden Prozessierungs- und wesentlichen Charakterisierungs-Werkzeuge zur Verfügung. Im Rahmen der Projektarbeiten sollte ein elektrischer Hochtemperatur-Messplatz aufgebaut werden, mit dem nach dem Verfahren von van der Pauw Hall-Messungen auch bei hoch isolierenden Schichten in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 800 °C ermöglicht werden sollten. Für darüber hinaus erforderliche Arbeiten griffen wir so weit wie möglich auf Kooperationspartner im TeleGaN-Verbund zurück.

Die Projekt-Arbeiten bildeten die Grundlage für mehrere wissenschaftliche Abschluss-Arbeiten. Den aus dem Projekt finanzierten Personen wurde die Gelegenheit gegeben, mit den gewonnenen Ergebnissen ihre Dissertation vorzubereiten bzw. durchzuführen. 3 Dissertationen stehen teilweise unmittelbar vor dem erfolgreichen Abschluss.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeiten des Vorhabens gliederten sich in folgende Arbeitspunkte:

1. Fe-Dotierung mit Feststoff-Quelle
2. Fe-Dotierung mit Gas-Quelle.
3. Untersuchungen zur optimalen Eisen-Konzentration in GaN.
4. Spektroskopische und elektrische Charakterisierung.
5. Freistehende dotierte GaN-Wafer.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Das hier adressierte Forschungsgebiet wurde vor und während der Projektlaufzeit international nur an wenigen Stellen bearbeitet. So konnten wir an die vorhandene Erfahrung anknüpfen, aber auch wesentliche eigene Beiträge, z.B. zum Aufbau und Betrieb des Ferrocen-Kanals liefern.

Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Die Epitaxie-Arbeiten wurden mit einer HVPE-Anlage der Fa. Aixtron durchgeführt, die während des Projekts mit Fördermitteln des BMBF um einen metallorganischen Gaskanal erweitert wurde. Die gewonnene Erfahrung kann durch die Fa. Aixtron bei ähnlichen Konstruktionen vorteilhaft eingesetzt werden. Bei unseren Forschungsarbeiten wurden keine vorhandenen Schutzrechte kritisch tangiert.

Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

Bei der Vorbereitung sowie während der Durchführung des Projekts wurde die einschlägige wissenschaftliche Fachliteratur (internationale Fachzeitschriften vor allem aus den Bereichen Angewandte Physik, Halbleiter-Technologie, Kristall-Zucht) aufmerksam und breitflächig studiert. Ebenso konnte durch die Teilnahme an den einschlägigen nationalen und internationalen Fachtagungen das aktuelle Wissen direkt in die Projektarbeiten eingebracht werden.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Forschungsarbeiten erfolgten in enger Zusammenarbeit mit den Projektpartnern

- Freiburger Compound Materials (FCM), 09599 Freiberg
- Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik (IAF), 79108 Freiburg

- Ferdinand-Braun-Institut, Leibniz-Institut für Höchstfrequenztechnik (FBH), 12489 Berlin und TU Berlin
- Aixtron AG, 52134 Herzogenrath

Im Projektverlauf wurde eine Vielzahl von Proben vor allem an den Projektpartner FCM weitergegeben, die dort als Template für eigene HVPE-Experimente diente. Außerdem wurde das Know-How hinsichtlich des Masken-Designs usw. für die Ablöseschichten solcher Template an das IAF transferiert, das dort auf 3"-Substrate übertragen wurde. Gleichzeitig wurden unsere Arbeiten durch die Charakterisierungsexperimente der Projektpartner deutlich unterstützt (z.B. SIMS-Messungen des IAF). Das FBH hat uns viele Fe-dotierte Proben aus ihren Experimenten für unsere Charakterisierungsarbeiten zur Verfügung gestellt. Wie erwähnt, unterstützte uns der Projektpartner Aixtron durch den Aufbau eines Dotierkanals an unserer Epitaxie-Anlage sowie durch Verbesserungen der Quarzteile im Reaktor.

2 II. Ausführlicher Sachbericht/Detailed technical report

Zusammenfassung

Im Zuge des TeleGaN-Projektes wurde an der Universität Ulm zum einen der Prozess zur Selbstablösung von dicken Epitaxieschichten von MOVPE-Templaten optimiert. Zum anderen wurde die Möglichkeit der Eisendotierung mittels Eisen-Feststoffquelle und mit Hilfe von eisenhaltigen Metallorganika untersucht. Zunächst konnte die Restverkrümmung der freistehenden Schichten durch eine neuentwickelte Methode zur Verspannungskontrolle in MOVPE-Templaten deutlich reduziert werden. Desweiteren wurde ein Epitaxieschritt von der MOVPE in die HVPE übertragen, so dass eine erhebliche Reduktion der Komplexität des Gesamtprozesses erreicht wurde. Durch eine Verbesserung der Struktur der Ablösemaske konnte eine Ablösung von kompletten zwei-Zoll-Wafern in einem Stück mit großer Zuverlässigkeit erreicht werden. Dies gelang im Zusammenspiel mit der Beseitigung von Wachstumsstörungen am Rand der epitaxierten Wafer, indem das lokale V-III-Verhältnis unter Zuhilfenahme von Molybdän verändert wurde. Eine Dotierung des Galliumnitrids mit Eisen durch die Verwendung von Eisendraht in der zweiten Quelllinie des Reaktors erbrachte Schichten mit hohem spezifischem Widerstand und guter Kristallqualität. Allerdings ließen sich diese Ergebnisse nicht über einen längeren Zeitraum zuverlässig reproduzieren. Aus diesem Grund wurde die Installation einer Quelle für eisenhaltige, gasförmige Metallorganika durchgeführt. So konnten Schichten mit einem Eisengehalt von $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erzeugt werden. Mit einem spezifischen Widerstand von etwa $10^7 \Omega\text{cm}$ erfüllen diese Proben jedoch nicht vollständig die Erwartungen des Projektes. Dies lässt sich mit großer Wahrscheinlichkeit durch den hohen Gehalt an Sauerstoff in der Atmosphäre des Heißwand-Quarzreaktors erklären, welcher in Kombination mit dem Eisen in das Galliumnitrid eingebaut wird und den gewollten Effekt der tiefen Akzeptoren kompensiert. Für die Charakterisierung dieser Schichten wurde eine neue Hochtemperatur-Hallapparatur (T bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$) aufgebaut, die auf die Messung sehr großer Schichtwiderstände optimiert ist. Neben der elektrischen Charakterisierung wurden alle Proben optischer Charakterisierung (Tieftemperatur-Photolumineszenz, Transmission, Mikro-PL) unterzogen. Ziel war hierbei, möglichst eine Korrelation des erzielten elektrischen Kompensationsgrades der flachen Donatoren mit den optischen Eigenschaften zu erreichen. Über die internen d-Schalen-Übergänge des Fe^{2+} konnte nachgewiesen werden, dass Fe unter den hier gegebenen HVPE-Wachstumsbedingungen nicht zur Komplexbildung neigt, sondern isoliert auf Gitterplatz eingebaut wird.

2.1 Einleitung

Im Zuge des BMBF-Vorhabens „Innovativer Einsatz energieeffizienter Materialien im Telekommunikationssektor“ erhielt das Institut für Optoelektronik im Verbund mit dem Institut für Quantenmaterie - Halbleitergruppe, beide Universität Ulm, den Unterauftrag für Forschungsarbeiten zur Herstellung freistehender semi-isolierender GaN-Schichten als Substrate für elektronische Hochfrequenz-Bauelemente. Im Detail sollten Arbeiten zur Optimierung der Hydrid-Gasphasenepitaxie (HVPE) dicker GaN-Schichten und deren Ablösung von Saphir-Wafern durchgeführt werden. Weiterhin sollte ein Dotierstoffkanal für eine metallorganische (gasförmige) Eisenquelle an der vorhandenen, horizontalen Hydrid-Gasphasen-Epitaxieanlage aufgebaut werden. Damit sollte eine gut kontrollierbare Fe-Dotierung dicker GaN-Schichten ermöglicht werden. Schließlich sollten solche Proben mittels elektrischer und spektroskopischer Messungen sorgfältig charakterisiert werden, um nach Möglichkeit damit die Isolationseigenschaften und den Eisengehalt der Proben quantitativ zu bestimmen. Diese Charakterisierungsmethoden wurden auch den anderen Projektpartnern zur Verfügung gestellt.

2.2 Experimentelles

Alle hier vorgestellten Proben wurden mittels Hydrid-Gasphasenepitaxie (HVPE) in einem horizontalen Einzelwafer-HVPE-Reaktor (Fa. Aixtron) abgeschieden. Als Trägergas wurde ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff im Verhältnis 1:1 verwendet, als Stickstoffquelle kam Ammoniak (NH_3) zum Einsatz. Das elementare Gallium wurde aus der Zone 1 des 5-Zonen-Reaktors (Temperatur $T = 850^\circ\text{C}$) mittels HCl zum Substrat in Zone 4 transportiert. Zur Verbesserung der Dickenhomogenität rotierte der Wafer („Gas Foil Rotation“). Mit HCl-Strömungen von 30 sccm konnten Wachstumsraten bis zu ca. $160\ \mu\text{m}/\text{h}$ erzielt werden. Die typische Wachstumstemperatur betrug 1050°C . Im Verlauf des Projekts wurde die HVPE-Anlage um einen Gas-Dotierkanal für eine metallorganische Quelle erweitert (siehe Abschn. 2.8).

Als Substrate/Template wurden ca. $2\ \mu\text{m}$ dicke GaN-Schichten verwendet, die mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie entsprechend unseren optimierten Rezepten [1] hergestellt wurden. Insbesondere enthielten diese Proben eine in-situ abgeschiedene SiN-Nanomasken-Schicht zur Defektreduktion [1], deren Position innerhalb der GaN-Schicht (in einem Abstand von maximal 300 nm von der Saphir-Grenzfläche) im Rahmen dieser Projektarbeiten variiert wurde, um die Verspannung und Krümmung der Template zu optimieren (siehe Abschn. 2.3). Zur Verbesserung der Ablösung wurden auf der GaN-Oberfläche hexagonale SiN-Maskenstrukturen aufgebracht (siehe auch Abschnitt 2.4): Dazu wurden ca. 200 nm SiN auf der GaN-MOVPE-Schicht mittels „Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition“ (PECVD) aufgebracht und mit optischer Lithographie und reaktivem Ionen-Ätzen (RIE) strukturiert, so dass periodisch angebrachte 6-eckige maskierte Flächen entstehen, die durch offene „Gräben“ getrennt sind (typische Gra-

benbreite: 3 μm , typische Periode: 30 μm , Einzelheiten siehe Abschn. 2.4) entstehen. Die maskierten Schichten wurden zu Beginn des Projekts in einem weiteren MOVPE-Schritt mit GaN überwachsen und dann in die HVPE transferiert. Im Verlauf des Projekts konnte dieser Zwischenschritt eingespart werden (siehe Abschn. 2.4).

Alle Proben wurden mit unseren Standard-Methoden charakterisiert, insbesondere mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie (HRXRD) und Photolumineszenz (PL). Beide Methoden zeigten die hohe Qualität unserer dicken GaN-Schichten auf: In HRXRD maßen wir regelmäßig Linienbreiten von wenigen 10 arcsec (Abb. 2.1). Die Linienbreite des Donator-gebundenen Exzitons betrug in Tieftemperatur-PL ca. 1–2 meV (Abb. 2.2). Hall-Messungen erbrachten bei Raumtemperatur Ladungsträgerdichten von ca. $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und Beweglichkeiten von ca. 200 Vs/cm^2 . Die relativ hohe Hintergrund-Ladungsträgerdichte konnte auch durch den Einsatz von speziell beschafftem höchst reinem Ga nicht wesentlich reduziert werden. Die ansonsten hervorragende Qualität dieser Schichten konnte nicht zuletzt durch die intensive Elektrolumineszenz bestätigt werden, die wir bei LED-Teststrukturen messen konnten, die auf den HVPE-Schichten abgeschlossen worden waren [2]. Die Krümmung der GaN-Schichten wurde ex-situ ebenfalls mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt. Sie konnte in-situ in der MOVPE sowie in der Anfangsphase des HVPE-Wachstums mit einem Laytec EpiCurve-Setup bestimmt werden (siehe [3]). Die detaillierte Charakterisierung der Fe-dotierten Proben ist in Abschn. 2.9 beschrieben.

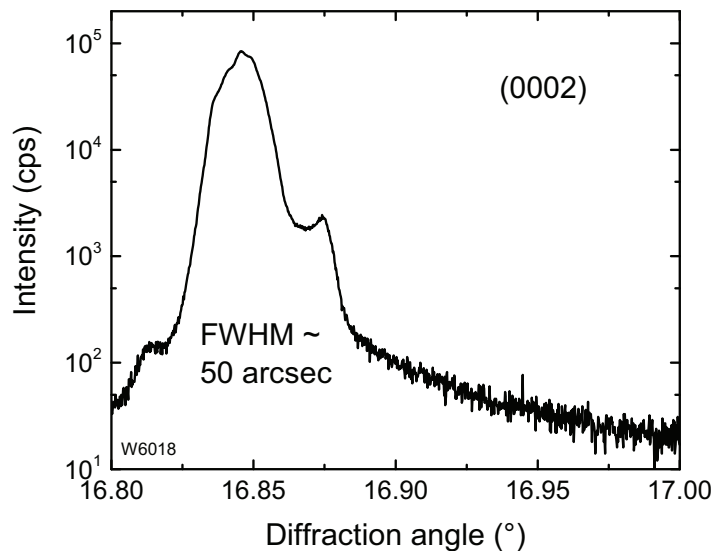


Abbildung 2.1: (002)-Rocking-Kurve einer freistehenden GaN-Schicht (Dicke ca. 1 mm).

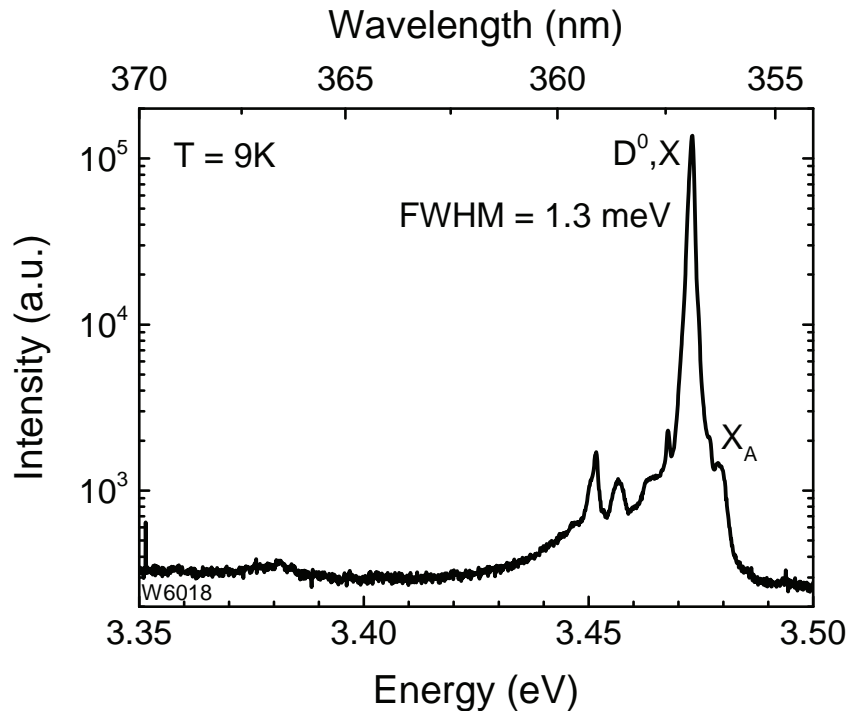


Abbildung 2.2: Tieftemperatur-PL-Spektrum einer freistehenden GaN-Schicht (Dicke ca. 1 mm).

2.3 Verringerung der Krümmung freistehender Schichten

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass vom Starttemplat abgelöste GaN-Schichten eine gewisse Restverkrümmung besitzen, welche im Regelfall eine konkave Form aufweist [4]. Da diese Restverkrümmung in technischen Prozessen Probleme bereitet, wird sie häufig wegpoliert. Dies führt wiederum dazu, dass Kristallebenen mit unkontrollierbarer Fehlorientierung an der Waferoberfläche auftreten. Um dieses Problem zu lösen, haben wir uns im ersten Teil unserer Arbeit auf die Reduktion der Restverkrümmung freistehender Schichten konzentriert. Wir konnten zeigen, dass sich eine absichtlich herbeigeführte Verspannung des Starttemplats während des MOVPE-Prozesses auch auf die Krümmung der späteren Schichten auswirkt. Durch die von uns verwendete sauerstoffdotierte Aluminiumnitrid-Nukleation [5, 6] wird zunächst eine deutlich kompressive Verspannungssituation erzeugt, die sich langsam über die gewachsene Schichtdicke abbaut. Um die Verspannungssituation einschätzen zu können, haben wir das Wachstum mittels in-situ Krümmungsmessung überwacht. Dabei konnten wir feststellen, dass sich nach einer gewissen Schichtdicke ein leicht tensiler Verspannungszustand einstellt. Durch das Einfügen einer SiN-Zwischenschicht im MOVPE-

Templat [1] kann der Verspannungszustand, welcher in diesem Moment vorliegt, vor weiteren Veränderungen geschützt werden. Durch die geschickte Wahl des Abstands zwischen Nukleationsschicht und SiN-Zwischenschicht kann somit ein gewünschter Verspannungszustand eingestellt werden. Wir mussten allerdings feststellen, dass die Verspannung der Schicht recht empfindlich vom Zusammenspiel zwischen sauerstoffdotierter AlN-Nukleation und SiN-Zwischenschicht im MOVPE-Prozess abhängt. Deshalb muss der Abstand zwischen diesen beiden Schichten nach jeder Änderung am Wachstumsystem (Auswechseln signifikanter Reaktor-Teile usw.) sorgfältig kontrolliert und nachjustiert werden. Der Kontrollparameter ist hierbei die Krümmungsänderung nach dem vollständigen Überwachsen der SiN-Schicht, gemessen zum Beispiel in-situ mit einer Lay-Tec EpiCurve in-situ Krümmungsmessung. Im Optimalfall verändert sich die Krümmung im weiteren Epitaxie-Prozess nicht mehr. Dadurch kann die Restverkrümmung der abgelösten Schichten deutlich verringert werden [3]. Dieser Effekt ist besonders gut sichtbar bei relativ dünnen, freistehenden Proben (dünner als 1 mm), da die Restverkrümmung des Wafers allgemein mit der Schichtdicke abnimmt (Abb. 2.3). Der Einfluss auf Schichten mit einer Dicke deutlich über einem Millimeter kann mit dem vorhandenen Reaktor nicht getestet werden. In jedem Fall reduziert sich jedoch die krümmungsbedingte, interne Spannung im ersten Millimeter Dicke der freistehenden Schicht.

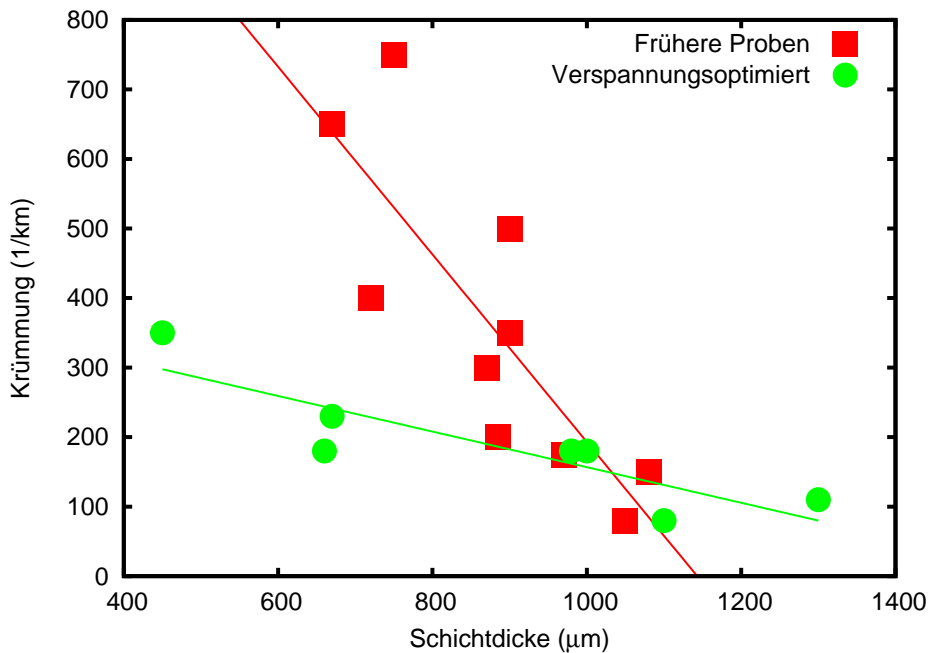


Abbildung 2.3: Restverkrümmung über Schichtdicke für selbstabgelöste, freistehende Schichten

2.4 Übertragung des FACELO-Prozesses in die HVPE

Um eine definierte und zuverlässige Ablösung der dicken GaN-Schicht vom Templat zu erreichen, verwenden wir eine SiN-Maske, welche ex-situ strukturiert und in Folge überwachsen wird. Im ursprünglichen Prozess findet das Anwachsen dieser Maske in der MOVPE statt [7]. Um den Aufwand für die Herstellung freistehender Schichten zu reduzieren, wurde im Zuge des Projektes der komplette FACELO-Prozess in die HVPE übertragen.

Für das FACELO-Wachstum wird zunächst ein planares GaN-Template benötigt (siehe Abschnitt 2.2). Auf dieses Template wird anschließend mittels "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" (PECVD) eine ca. 200 nm dicke SiN-Schicht abgeschieden. Diese Schicht wird dann mittels optischer Lithographie und reaktivem Ionenätzen (RIE) mit der gewünschten Maske strukturiert. Der erste Wachstumsschritt nach der Strukturierung des Templates ist das selektive Anwachsen in den unmaskierten Bereichen der Maske ("3D-Wachstums-Schritt"). Erste Versuche in der HVPE wurden mit den üblichen Wachstumstemperaturen von 1050 °C durchgeführt. Die hohe Temperatur führte jedoch zu einer zu starken Selektivität, wodurch nicht im gesamten unmaskierten Bereich ein Wachstum stattfand, sondern nur in einigen kleinen, für das Wachstum besonders günstigen Bereichen (Abb. 2.4 links oben). Durch schrittweises Absenken der Temperatur konnte letztendlich bei 950 °C eine homogene Bedeckung des Wafers mit inversen Pyramiden erreicht werden (Abb. 2.4 rechts unten). Die weiteren Wachstumsbedingungen in diesem Wachstumsschritt sind 900 hPa Reaktordruck und ein V-III-Verhältnis von 77 für eine Dauer von 10 min.

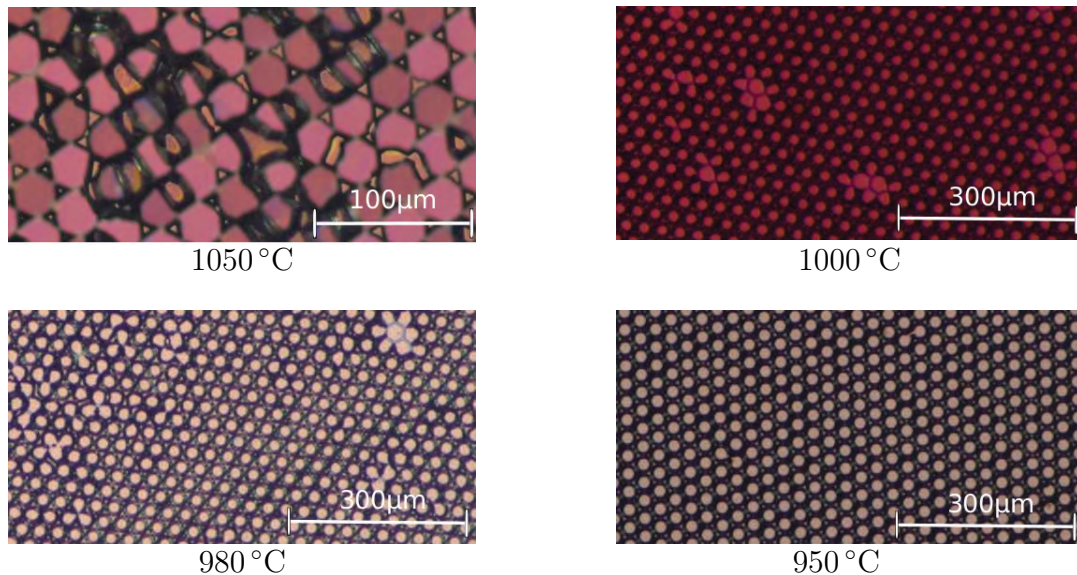


Abbildung 2.4: Überwachsen der SiN-Maske in der HVPE mit nominell 12 μm GaN, Temperaturserie.

Im nächsten Schritt (“2D-Wachstum”) muss wieder eine planare Oberfläche geschaffen werden. Um die Bedingungen für ein stärkeres laterales Wachstum zu finden, haben wir V-III-Verhältnisse von 50, 230 und 300 bei 1050 °C getestet (Abb. 2.5). Mit einem V-III-Verhältnis von 300 und einer Dauer von 120 min für diesen Schritt kann bei der gewählten Maske (Hexagone, 30 µm Periode, 3 µm Grabenbreite [7]) auf dem ganzen Wafer eine geschlossene Schicht erreicht werden.

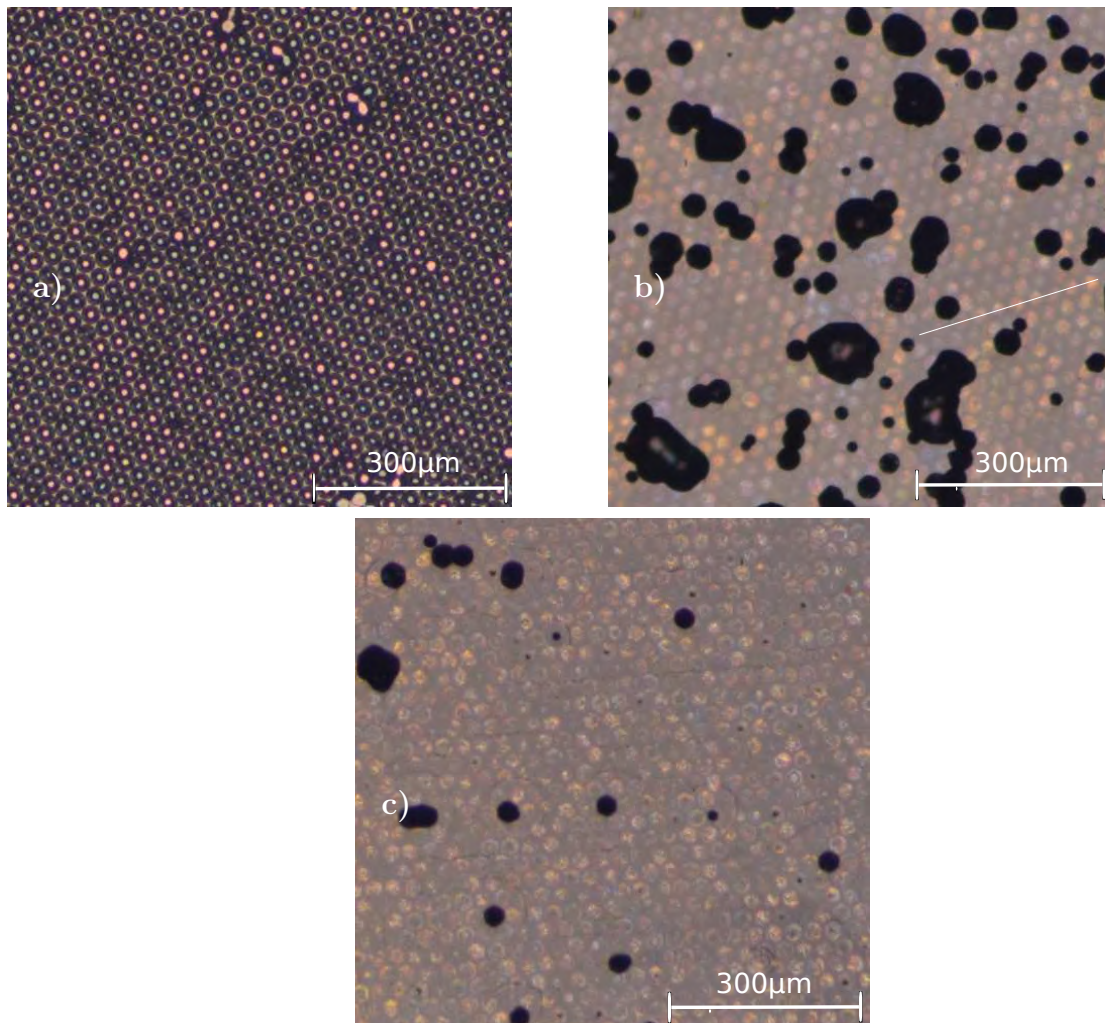


Abbildung 2.5: Mikroskopische Bilder mit Nomarski-Interferenz-Kontrast, 60 Minuten Wachstum auf inversen Pyramiden (d.h. Abscheidung von nominell 70 µm GaN), aufgenommen im Waferzentrum, V-III-Verhältnis von a) 50, b) 230 und c) 300.

Zuletzt erhöhen wir die Schichtdicke bei Standard-Wachstumsbedingungen (1050 °C, V-III-Verhältnis von 77, 900 hPa Reaktordruck) auf 700–1000 µm, damit der Wafer sich während dem Abkühlvorgang selbstständig vom Templat löst.

2.5 Optimierung der Ablösestruktur

Im Vorfeld des Projektes konnte bereits herausgefunden werden, dass bei einer Maske mit hexagonalen Strukturen ein Füllfaktor von 83–91 % (bedeckte Fläche) ein zuverlässiges Ablösen stattfindet. Bei geringeren Füllfaktoren ist die Verbindung zwischen Topschicht und Templat zu stark und die Ablösung findet nicht statt. Bei höheren Füllfaktoren ist die dicke Topschicht nicht stabil genug und zerbricht in sehr kleine Stücke.

Ein Hauptteil dieser Untersuchungen wurde bei einer Periode der Maskenstruktur von 30 μm durchgeführt. Da die benötigte Dicke und Wachstumszeit des 2D-Wachstums zum Planarisieren der Struktur von der Periode abhängt, wurde im Zuge des Projektes nun auch eine Maske mit halbiertes Periodenlänge überwachen. Um den Füllfaktor konstant zu halten, wurde auch die Breite der Öffnungen halbiert, so dass die Maske die Dimensionen 1,5 μm Grabenbreite und 15 μm Periode besitzt. Das Wachstum wurde dahingehend angepasst, dass die 3D-Wachstumsphase von 10 min auf 5 min halbiert wurde. Auch für das 2D-Wachstum wurden nur noch 60 min statt 120 min angesetzt.

Die Ablösung mit der neuen Maske funktioniert problemlos, erzeugt jedoch Schichten, die etwas mehr Risse aufzuweisen scheinen. Um die Ursache für die Rissneigung zu finden, haben wir die Restverkrümmung der so erzeugten Schichten ex-situ untersucht. Die Messung per Röntgendiffraktometrie liefert aufgrund der vielen Risse keine exakten Ergebnisse, jedoch weisen die freistehenden Schichten mit der neuen Maske eine tendenziell konvexe Krümmung statt der üblichen konkaven Krümmung auf. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass durch die kleineren Strukturen eine stärkere Kopplung der Verspannung der Topschicht an die des Templates stattfindet und damit ein kompressiverer Zustand erreicht wird. Ungünstigerweise führt eine konvexe Krümmung beim Ablösen freistehender Schichten dazu, dass die Probe in viele kleine Stücke zerfällt.

Wenn man sich die Krümmung eines Wafers in Radialrichtung anschaut, so stellt man fest, dass der Wafer üblicherweise im Zentrum weniger stark gekrümmt ist als am Rand. Beim Selbstablösen dicker Schichten führt das zu dem Problem, dass der Wafer sich zunächst am Rand löst, während die Verbindung in der Wafermitte noch hält. Durch diese inhomogene Ablösung bricht der Wafer gerne parallel zum Rand, bevor er die Möglichkeit hat, sich komplett zu lösen. Um dieses Problem genauer zu untersuchen, haben wir Masken mit variablem Füllfaktor (Verhältnis maskierter Fläche zur Gesamtfläche) hergestellt. Die Referenz stellt eine Probe mit der Maske mit konstant 83 % Füllfaktor dar. Die Testmasken haben Füllfaktoren von 83 % – 91 % und 91 % – 83 % Rand zu Mitte bei jeweils gleicher Periodizität der Strukturen. Die Probe mit der Maske mit höherem Füllfaktor am Rand ist im Versuch in sehr kleine Teile zerbrochen (Abb. 2.6). Die Maske mit geringerem Füllfaktor am Waferrand hat hingegen an einem Stück abgelöst und zeigt keinerlei durchgehende Risse (Abb. 2.7). Sie ist damit einer Maske mit konstantem Füllfaktor oder umgekehrtem Füllfaktorprofil vorzuziehen.

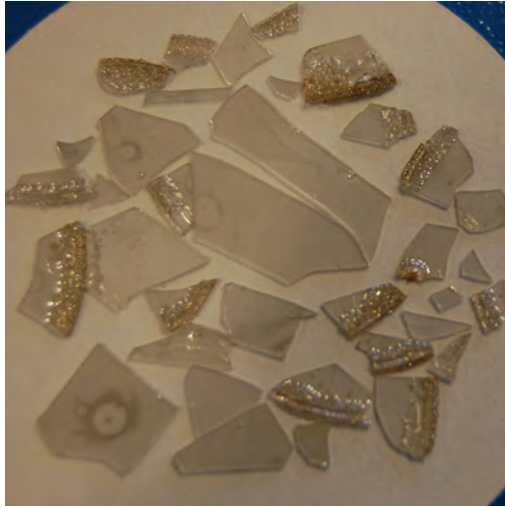


Abbildung 2.6: Freistehendes GaN auf variabler Maskenstruktur, hoher Füllfaktor außen, MOVPE FACELO, 700 μm dick.

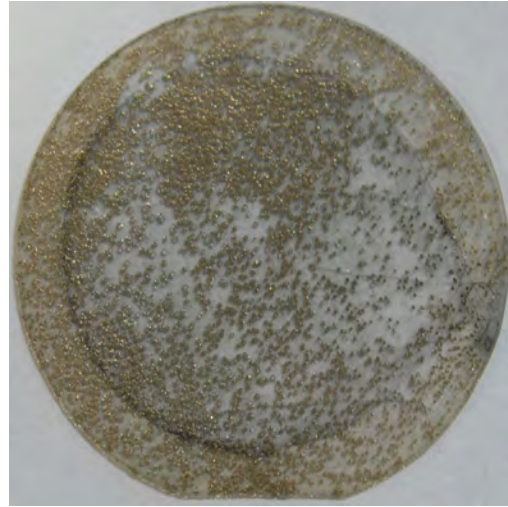


Abbildung 2.7: Freistehendes GaN auf variabler Maskenstruktur, hoher Füllfaktor innen, HVPE FACELO, 700 μm dick.

2.6 Molybdän zur lokalen Wachstumsunterdrückung

Der in diesem Teilprojekt genutzte horizontale HVPE-Reaktor besitzt zwei räumlich getrennte Zuführungen für das Gruppe-III- sowie das Gruppe-V-Element. Während das in-situ erzeugte Galliumchlorid über einen Showerhead von oben in die Wachstumszone eingebracht wird, strömt das Ammoniak aus einer Gasleitkammer von der Seite an den Wafer (Abb. 2.8). Durch diese Art der Gaszuführung entsteht ein Profil des V-III-Verhältnisses über den Wafer mit einem starken Überschuss an atomarem Stickstoff am Waferrand, der in Richtung des Waferzentrums schnell abfällt. Die Probleme, welche durch dieses inhomogene V-III-Verhältnis entstehen, kann man in Abb. 2.9 erkennen. Zum einen gibt es einen polykristallinen Wachstumsrand, gefolgt von einem Ring V-Pits. Zum anderen wächst das GaN um den Rand des Saphirsubstrates herum, was dazu führt, dass die GaN-Schicht an dieser Stelle am Substrat fixiert ist und die Probe in Folge an vielen Stellen parallel zum Waferrand bricht. Eine Lösung des Problems stellt die Reduktion des V-III-Verhältnisses am Waferrand dar. Auf der Suche nach einem geeigneten Material, um dies zu erreichen, sind wir auf das Metall Molybdän gestoßen. Molybdän widersteht zum einen den harschen Bedingungen während des GaN-Wachstums. Zum anderen entfernt es den atomaren Stickstoff, welcher bei der Spaltung des Ammoniaks entsteht, aus der Reaktoratmosphäre. Das Molybdän wird dabei in Molybdänitrid umgewandelt [8]. Erste Versuche mit breiten Molybdänringen, welche vor Beginn des Wachstumsstarts um den Wafer gelegt werden, haben gezeigt, dass der Effekt der Wachstumsunterdrückung sehr stark ausgeprägt ist. Es entsteht eine wachstumsfreie Zone entlang des Waferrandes, und die Wachstumsrate über den gesamten Wafer wird erheblich reduziert. Um die aktive Oberfläche des Molybdäns zu reduzieren, haben wir

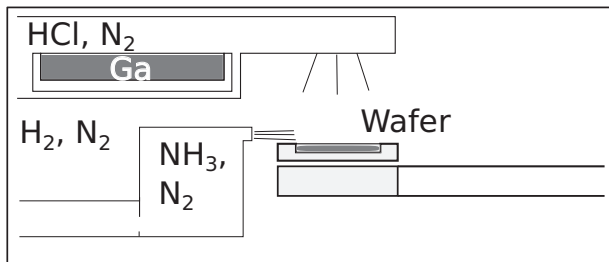


Abbildung 2.8: Schema der Gaszuführungen im HVPE-Horizontalreaktor. Flussrichtung von links nach rechts.



Abbildung 2.9: Freistehendes GaN, MOVPE-Facelo-Prozess, 1 mm Schichtdicke.

alternativ Molybdän auf den Waferrand aufgesputtert. Das aufgesputterte Molybdän wird jedoch bei langen Wachstumsprozessen zu schnell aufgebraucht, so dass keine freistehenden Proben mit dieser Alternative hergestellt werden konnten. Eine Lösung bietet die Verwendung einer in den Rotationsteller eingelassenen massiven Molybdänunterlage. Diese kombiniert eine lange Materialverfügbarkeit mit einer geringen aktiven Oberfläche (Abb. 2.10, 2.11) [9]. Ein Wafer, der mit Molybdänunterlage abgeschieden wurde und daher keine Wachstumsstörungen am Waferrand aufweist, ist in Abb. 2.7 zu sehen.

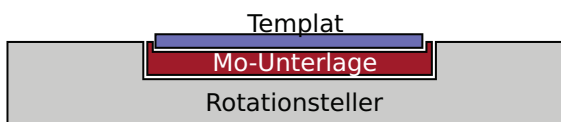


Abbildung 2.10: Schema der Molybdänunterlage und des angepassten Rotationstellers.



Abbildung 2.11: Fotografie der Molybdänunterlage mit aufgelegter Probe.

2.7 Eisendotierung mittels Eisendraht

Die einfachste Möglichkeit, eine Dotierung mit Metall-Atomen in der HVPE zu realisieren, ist ein Transport des Metalls zum Substrat in gleicher Weise wie Gallium, das heißt als Metall-Chlorid, das in-situ im Reaktor erzeugt wird. Abbildung 2.12 zeigt ein Schema des Reaktoraufbaus mit einem Eisendraht als Dotierstoffquelle. Hierbei wurde der zweite Quellenkanal des Horizontalreaktors als Dotierstofflinie verwendet und ein Eisendraht der Reinheit 4N dort eingesetzt. Um eine bessere Kontrolle über die Dotierstoffkonzentration zu erreichen, erhielt die Gaszuführung der zweiten Quelle ein Upgrade mit einer

Verdünerstufe. Das zugeführte HCl kann somit auf ein Verhältnis von bis zu 1000:1 mit Stickstoff verdünnt werden.

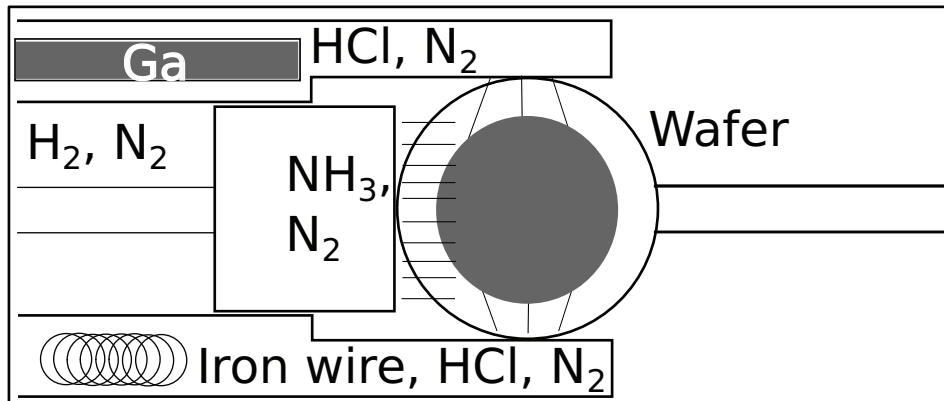


Abbildung 2.12: Schematische Draufsicht auf den Quell- und Wachstumsbereich des Reaktors

Somit befindet sich der Eisendraht wie die Ga-Quelle in der Zone I des Reaktors bei ca. $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ und wird von HCl als Transportgas überströmt. Es bildet sich FeCl_2 , das gasförmig zum Substrat transportiert wird. Mit diesem Aufbau lassen sich problemlos Eisenkonzentrationen bis 10^{20} cm^{-3} erreichen, wobei bei diesen hohen Eisenkonzentrationen die Oberflächenmorphologie zu degradieren beginnt. Bei einer Eisenkonzentration von $2 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ konnte ein spezifischer Widerstand von $4,4 \cdot 10^8\text{ }\Omega\text{cm}$ erreicht werden [10].

Im aktuellen Projekt haben wir untersucht, ob diese Art der Dotierung zu reproduzierbaren Ergebnissen über längere Zeiträume führt. Die Wiederholung der Probenserie mit identischem Reaktorsetup, ähnlichen Wachstumsrezepten und dem identischen Eisendraht ergab eine Abnahme der Effizienz des Eiseneinbaus mit fortschreitenden Versuchen (Abb. 2.13). Offenbar verändert sich die Oberfläche des Eisendrahts unter Einwirkung des HCl so, dass keine zeitlich konstante FeCl_2 -Produktion möglich ist. Deshalb haben wir im weiteren Verlauf die Einsatzmöglichkeit einer gasförmigen Dotierquelle untersucht, von der wir eine bessere Kontrollierbarkeit der Dotierstoffmenge erwarten.

2.8 Eisendotierung mittels Ferrocen

Um eine bessere Kontrolle über die Dotierstoffmenge zu erhalten, wurde vom Projektpartner Aixtron am HVPE-Reaktor in Ulm ein zusätzlicher Gaskanal für eine metallorganische Quelle konzipiert und installiert. Solche Quellenkanäle sind der Standard bei der MOVPE. Allerdings ist eine Verwendung in der HVPE nicht ohne weiteres möglich, da es sich hier um ein Heißwand-Reaktor-Konzept handelt. Dies bedeutet, dass das ein-

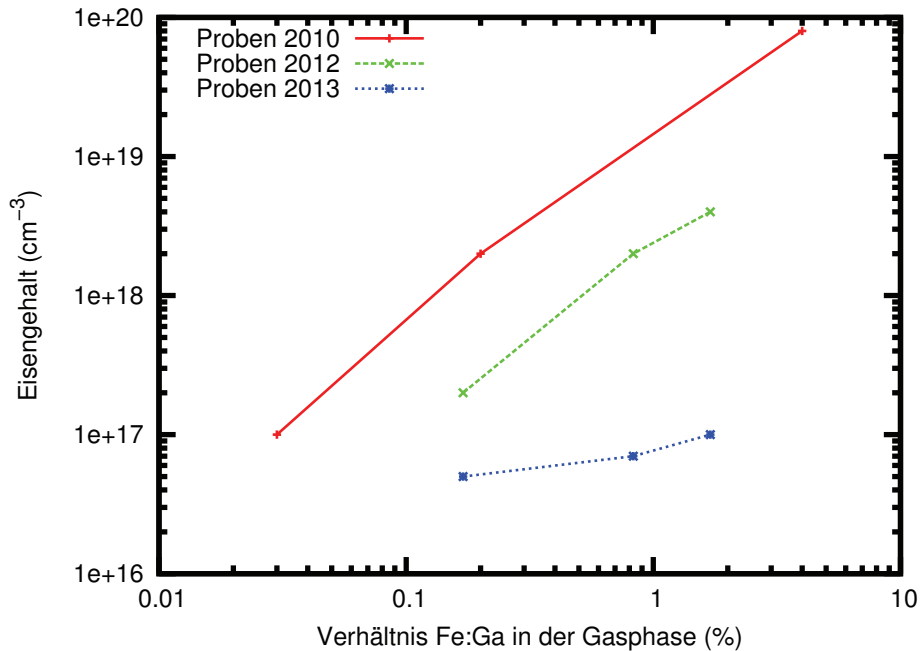


Abbildung 2.13: SIMS-Eisengehalt verschiedener Probenserien mit gleichem Reaktortyp

strömende Metallorganikum schon lange vor Erreichen des Substrats auf hohe Wachstumstemperaturen erhitzt wird und damit bereits viel zu früh in seine Bestandteile zerfällt, ohne die Wachstumszone zu erreichen. Wir haben deshalb einen Dotierkanal konzipiert, bei dem das Dotier-Material mit der üblichen Bubbler-Technologie kontrolliert in den Reaktor einströmt, dort aber sehr früh mit HCl in Kontakt kommt, so dass der eigentliche Dotierstoff (hier Fe) von dort wieder als Chlorid weitertransportiert wird. Als Quellmaterial für die Eisendotierung haben wir Ferrocen (Bis-(Cyclo-penta-dienyl)-Fe, Cp_2Fe) eingesetzt. Nach ersten Versuchen mit dem Dotierkanal und einere Temperierung des Bublbers auf Raumtemperatur stellte sich heraus, dass bei diesen Bedingungen keine signifikante Änderung der Ladungsträgerdichte, gemessen per Hall-Messung, erreicht werden kann. Der offensichtliche Hauptgrund hierfür ist der sehr geringe Dampfdruck von Ferrocen bei Raumtemperatur (vgl. [11]), der z.B. noch kleiner ist als der der analogen Mg-Quelle Cp_2Mg , die in der MOVPE standardmäßig zur p-Dotierung von GaN eingesetzt wird.

Um die vorhandenen Möglichkeiten auszuschöpfen, wurden zunächst alle Parameter analysiert, die den Dotierstoffstrom vom Bubbler zum Reaktor beeinflussen. Als erstes gibt es die Möglichkeit, den Gesamtdruck im Bubbler abzusenken, um den Partialdruck des Ferrocens zu erhöhen. Für den HVPE-Reaktor an der Universität Ulm ist allerdings derzeit ein Wachstum bei 900 hPa etabliert, was es unmöglich macht, den

Bubblerdruck niedriger als 950 hPa anzusetzen, damit ein Gasfluss in Richtung Reaktor weiterhin möglich ist.

Die nächste Möglichkeit besteht darin, den Trägergasfluss durch den Bubbler zu erhöhen. Um die Effekte einer solchen Maßnahme zu simulieren, wurden Ammoniumchlorid-Nebel-Versuche durchgeführt. Hierbei wird der Reaktor mit Ammoniak geflutet und dann durch die zu testenden Kanäle HCl zugegeben. An den Stellen, an denen die beiden Gase miteinander in Kontakt kommen, bildet sich ein weißer Nebel aus Ammoniumchlorid. Diese Nebelversuche haben gezeigt, dass bei höheren Gasflüssen durch den Ferrocenkanal Gas an den Flanschen der Gasleitkammer (Abb. 2.14) und am Reaktoreinlass (Abb. 2.15) austritt und das Gas nicht wie gewünscht zum Mini-Showerhead in der Wachstumszone geleitet wird. Somit ergab sich eine maximale Strömung von ca. 60 sccm, aufgeteilt auf den Fluss durch den Bubbler, den Fluss aus der HCl-Leitung und den jeweiligen Spül- und Füllflüssen.

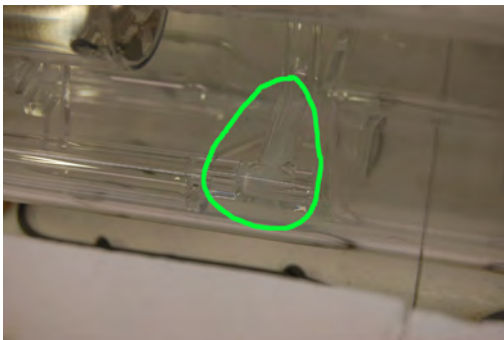


Abbildung 2.14: Ammoniumchloridnebel am Übergang des Eisenkanals zur Gasleitkammer.

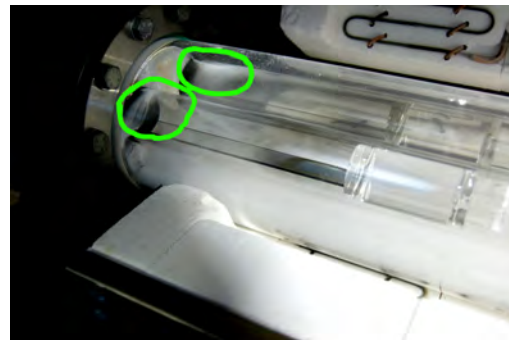


Abbildung 2.15: Ammoniumchloridnebel an den Flanschen der Gaseinlässe.

Damit bleibt als letzter Stellparameter die Temperatur des Bubblers, um den Dampfdruck des Ferrocens zu erhöhen. Da das im heißen Bubbler geformte Dotierstoff-/Trägergasgemisch beim Abkühlen übersättigen und der Dotierstoff sich an den Leitungswänden niederschlagen würde, muss nach einem Erhöhen der Temperatur im Bubbler auch die gesamte Leitung vom Bubbler bis zum Reaktor geheizt werden. In Folge wurde eine entsprechende Leitungsheizung durch die Firma Aixtron realisiert. Der schlussendliche Aufbau der Dotierstoffleitung ist in Abb. 2.16 dargestellt. Kritisch blieben Ventile und Mass Flow Controller auf dem Weg zum Reaktor, die nicht auf solch hohe Temperaturen geheizt werden konnten.

An der mit dem roten Stern markierten Stelle nach Einströmen in den Reaktor endet das Quarz-Röhrchen der Fe-Dotierleitung. Dort wird das Ferrocen-Wasserstoffgemisch mit HCl versetzt. Dies ist, wie oben erwähnt, nötig, da das Ferrocen bei den üblichen Reaktortemperaturen von 800 °C und mehr nicht thermisch stabil ist und sich das Eisen nach einem Zersetzen der organischen Verbindung an den Quarzteilen niederschlagen würde. Um einen Transport des Eisens durch den Heißwandreaktor zu ermöglichen,

wird das Ferrocen mittels HCl zu Eisenchlorid umgesetzt, welches eine deutlich höhere thermische Stabilität besitzt.

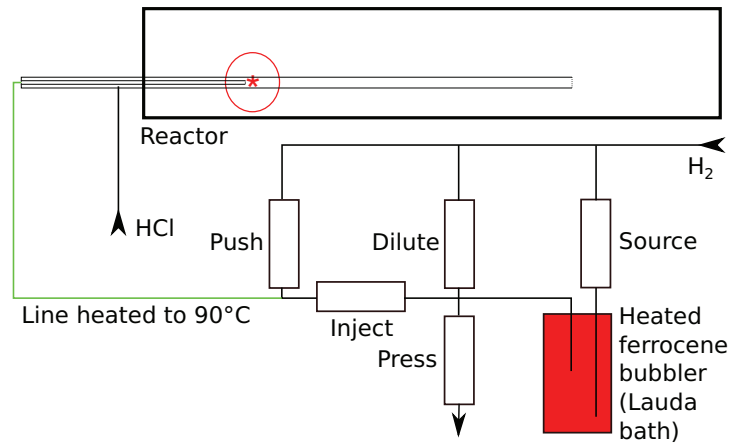


Abbildung 2.16: Schematische Zeichnung: Reaktor und Ferrocenzuleitung

In Abbildung 2.17 sieht man die Ferrocenzuleitung (inneres Rohr) nach unseren ersten Dotierversuchen. Im Inneren des dünnen Rohres kann man einen leichten schwarzen Nebel erkennen, wo sich das Ferrocen thermisch zersetzt hat. Offenbar wurde das Ferrocen bereits zu früh thermisch zerlegt. Um eine direkte Umsetzung mit dem HCl zu ermöglichen, wurde das Röhrchen an der Position des grünen Striches gekürzt. Hierdurch kommt das Ferrocen bereits an einer kühleren Stelle des Reaktors mit dem HCl in Kontakt und kann direkt in FeCl umgesetzt werden.



Abbildung 2.17: Ferrocen-Zuleitung (inneres Rohr) mit zersetztem Ferrocen (roter Kreis) und Trennstelle (grün). Mischzone mit HCl rechts vom Ende der Ferrocenzuleitung.

Abbildung 2.18 zeigt die SIMS-Profile von einigen mit beheiztem Bubbler gewachsenen Proben. Alle Proben haben gemein, dass der Eisengehalt zu Beginn des Wachstums stark

ansteigt, um dann in allen Fällen auf einen Wert von circa 10^{17} cm^{-3} abzusinken. Dies führen wir darauf zurück, dass das kalte Trägergas den vom Trägergas durchströmten Bereich des Bubblers kurz nach Wachstumsbeginn auf eine Temperatur heruntergekühlt hat, bei der kein größerer Massenfluss mehr zustande kommen konnte. Zu beachten ist hierbei, dass Ferrocen auch bei 95°C noch als (pulverförmiger) Feststoff vorliegt, so dass kein effizienter Temperatur-Ausgleich mit der Umgebung stattfindet, wie es bei einer Flüssigkeit der Fall wäre. Als Lösung wurde eine Leitungsspirale konzipiert, welche das Trägergas im Becken des Laudabades auf die Bubblertemperatur vorheizt, bevor es in den Bubbler geleitet wird.

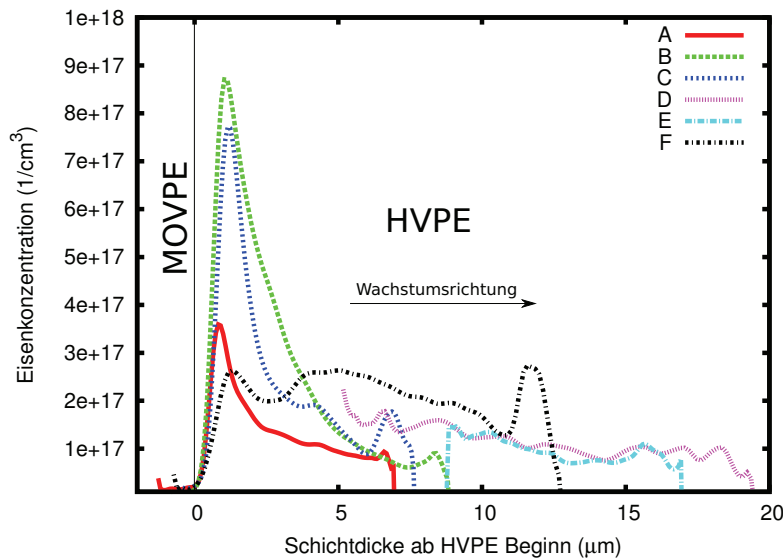


Abbildung 2.18: SIMS-Profil verschiedener Proben mit beheiztem Bubbler. Links (bei Koordinaten kleiner $0 \mu\text{m}$) MOVPE-Template, dann nach rechts aufgetragen: gewachsene Schicht in der HVPE.

Auch diese Schichten wurden vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik (IAF) in Freiburg per SIMS untersucht. Abbildung 2.19 zeigt das Dotierprofil einer dünnen Schicht. Zu Beginn des Wachstums ist noch ein kleiner Dotierstoffpeak zu sehen, bevor sich das Niveau dann bei $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ einpendelt. In Abbildung 2.20 ist das Dotierprofil der obersten Mikrometer einer freistehenden Schicht zu sehen. Hier haben wir ein homogenes Dotierniveau von etwa $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Trägergasvorheizung das Problem mit der Abkühlung durch das Trägergas gelöst hat.

Ein Problem, das sich nach einigen Versuchen angedeutet hat, ist der ungleichmäßige Gasaustritt aus dem ursprünglichen Mini-Showerhead. Neben den deutlichen Abnutzungsspuren durch parasitäres Wachstum zwischen dem zweiten und vierten Loch des Mini-Showerheads ist in Abbildung 2.21 zu sehen, dass das erste bis dritte Austrittsloch

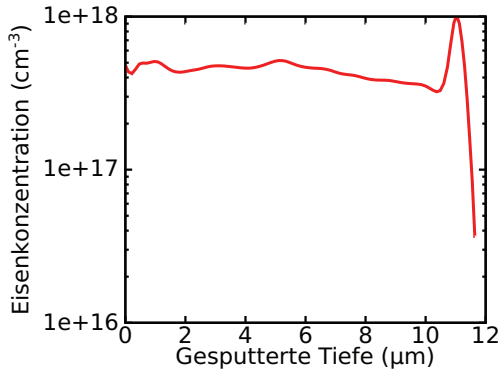


Abbildung 2.19: SIMS-Profil einer dünnen Probe auf Saphir mit Trägergasvorheizung, gemessen ab Probenoberfläche.

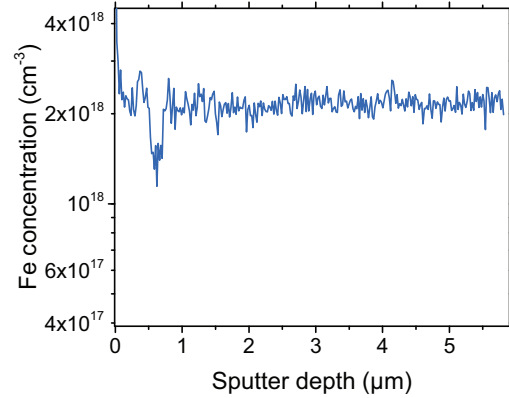


Abbildung 2.20: SIMS-Profil einer freistehenden Probe mit Trägergasvorheizung, gemessen ab Probenoberfläche.

auf der Seite des Gaseinlasses einen schwarzen Schatten haben. Dieser Schatten deutet auf den Kontakt mit Eisen hin. Da aus Nebelversuchen hervorgeht, dass die Gase in der Wachstumszone nach hinten in Richtung Gasleitkammer abfließen, ist bei dieser Verteilung des Dotiergases davon auszugehen, dass die größte Menge des Dotierstoffes nicht im Wachstumsprozess verfügbar ist. Aus diesem Grund wurde ein neuer Mini-Showerhead geplant und gefertigt (Abb. 2.22). Dieser neue Showerhead besitzt nur noch einen einzigen, länglichen Auslass auf Höhe des dritten Auslasslochs des alten Designs.



Abbildung 2.21: Fotografie des gebrauchten, ursprünglichen Mini-Showerheads. Gaseinlass auf der linken Seite.

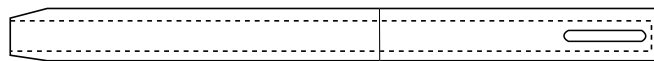


Abbildung 2.22: Zeichnung des neugestalteten Mini-Showerheads.

Die Abbildungen 2.23 und 2.24 zeigen zwei freistehende Proben mit einer Schichtdicke von ca. 1 mm Dicke, die mit allen angesprochenen Verbesserungen des Reaktors abgeschlossen wurden. An der Probe in Abb. 2.23 wurde an mehreren Stellen an der Oberfläche

mittels SIMS ein Eisengehalt von $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gemessen. Leider gelang das Wachstum auf der verwendeten Ablösemaske nicht mit einer ausreichenden Kristallqualität. Durch die zahlreichen Risse in der freistehenden Schicht ist eine Bestimmung der Leitfähigkeit mittels Van-der-Pauw-Messung an dieser Probe nicht möglich. Aus diesem Grund wurde eine zweite Probe mit identischem Rezept, aber auf einer anderen Ablösemaske hergestellt (Abb. 2.24). Durch Störungen im Template ist die Schicht bei dieser Probe leider im Zentrum nicht abgelöst, die Qualität der restlichen Schicht ist jedoch gut genug für eine Van-der-Pauw Messung. Diese zeigt einen spezifischen Widerstand im Bereich von $10^7 \Omega\text{cm}$. Damit ist die Probe bei Raumtemperatur semi-isolierend.

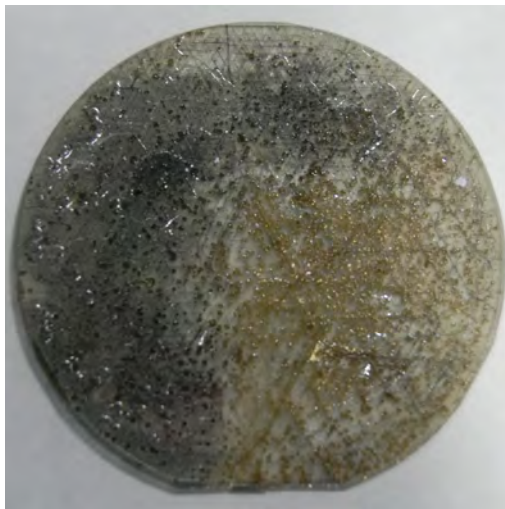


Abbildung 2.23: Freistehende eisendotierete Schicht von Template mit $30 \mu\text{m}$ Periode. Eisengehalt laut SIMS: $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

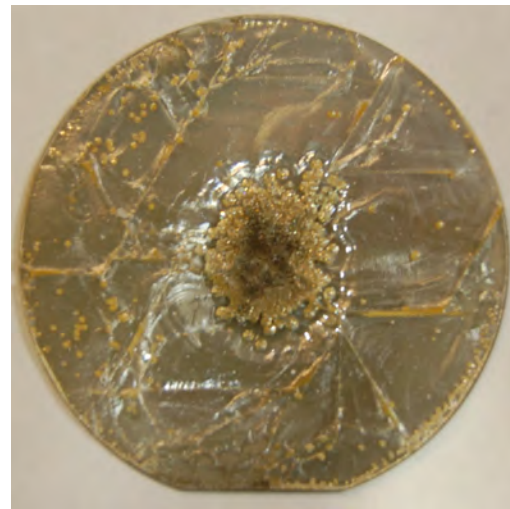


Abbildung 2.24: Schwesterprobe zu Abb. 2.23. Halb abgelöste Schicht von Template mit $15 \mu\text{m}$ Periode. Spezifischer Widerstand laut Van-der-Pauw-Messung: $10^7 \Omega\text{cm}$.

2.9 Charakterisierung GaN:Fe

2.9.1 Hochtemperatur-Hall-Messungen

Für die elektrische Charakterisierung der eisendotierten GaN-Proben wurde ein neuer Hall-Messplatz aufgebaut, der mit variabler Temperatur bis ca. $800 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben werden kann. Dies ist nötig, da die Bindungstiefe der die flachen Donatoren kompensierenden Eisen-Akzeptoren sehr hoch ist (ca. 600 meV unter der Leitungsbandkante) und die Elektronen aus diesen Zuständen daher erst bei hohen Temperaturen ins Leitungsband aktiviert werden können. Andererseits ist bei Raumtemperatur der Widerstand sehr groß, so dass der ganze Aufbau sehr hohe Isolationswiderstände aufweisen muss,

und hohe Spannungen bis ca. 100 V an die Probe angelegt werden müssen. Da eine Messkammer mit solchen Eigenschaften kommerziell nicht verfügbar war, wurde hier ein eigenes Design entwickelt und von der Werkstatt der Universität angefertigt. Außerdem musste eine optimierte Elektronik aufgebaut werden, die Messungen an extrem hochohmigen Proben erlaubt. Beides wurde nach ein paar Anlaufschwierigkeiten erfolgreich bewältigt. In diesem Zusammenhang musste natürlich auch mit Kontakten experimentiert werden, die die hohen Temperaturen überstehen. Hier erwies sich eine Schichtfolge Ti/Al/Ni/Au als erfolgreich. Es wurde ein spezieller Probenhalter aus Saphir verwendet, der hohe Wärmeleitfähigkeit zwischen der darunter liegenden Heizung und der Probe bei gleichzeitig guter elektrischer Isolation auch bei hoher Temperatur sicherstellt. Erfahrungsgemäß muss dieser aber nach jeder Hochtemperaturmessung gründlich gereinigt werden, da sich auf ihm metallische Niederschläge ablagern, welche die nächste Niedertemperatur-Messung verfälschen.

Hall-Messresultate an einer Probe, die in diesem Projekt hergestellt wurde (W5070, spezifischer Widerstand $\rho = 3 \cdot 10^6 \dots 1 \cdot 10^7 \Omega\text{cm}$) sowie an zwei Vergleichsproben vom Ferdinand-Braun-Institut (Berlin) (K0588, $\rho = 2 \cdot 10^8 \Omega\text{cm}$ und K0609, $\rho = 1 \cdot 10^9 \Omega\text{cm}$) sind in Abb. 2.25 dargestellt.

Die Daten wurden mit einem Modell, das die komplette Fermi-Ladungsträgerstatistik für freie Elektronen und Löcher sowie für flache Donatoren und Akzeptoren und die tiefen Eisen-Akzeptorzustände enthält, angepasst. Als thermische Aktivierungsenergie (ergibt die Steigung) wurde jeweils ein Wert von 600 meV als Optimum festgehalten sowie für die Eisenkonzentration der aus SIMS-Messungen an diesen Proben ermittelte Wert eingesetzt. Der Wert der Aktivierungsenergien für die flachen Störstellen spielt für das Anpassungs-Ergebnis letztlich keine Rolle, da diese über den gesamten Temperaturbereich ohnehin vollständig ionisiert sind. Man erhält dann als Ergebnis die Dichte der nicht durch flache Akzeptoren kompensierten flachen Donatoren ($N_d - N_a$), also im Wesentlichen die unkontrollierte Hintergrund-Donator-Dotierung. Hier zeigte sich, dass diese teilweise bis in den Bereich von wenigen 10^{16} cm^{-3} gesenkt werden konnte.

Abb. 2.26 zeigt das zugrunde liegende Niveauschema. Durch Einfang eines Elektrons kann Eisen aus seinem „neutralen“ Zustand Fe^{3+} (es ersetzt Ga-Atome) in den ionisierten Akzeptor-Zustand Fe^{2+} umgeladen werden. Hier ist angenommen, dass die (elektrisch aktive) Eisenkonzentration höher ist als die Dichte der flachen Donatoren abzüglich der Dichte der flachen Akzeptoren, also $N_{\text{Fe}} > (N_d - N_a)$.

Aus diesen Messungen konnte auch erstmals klar die Lage des $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ -Umladungs-Niveaus zu $600 \pm 30 \text{ meV}$ unter der Leitungsbandkante bestimmt werden. Für diese Größe fanden sich bisher zum Teil widersprüchliche Angaben in der Literatur, die von 330 meV [12] (indirekt bestimmt aus optischen Übergängen) über 500 meV [13] (bestimmt aus temperaturabhängigen Widerstandsmessungen) bis 630 meV [14] (indirekt bestimmt aus optischen Übergängen) reichen. Mit unserem Aufbau war somit erstmals eine Hall-Messung in diesem erforderlichen breiten Temperatur-Bereich möglich.

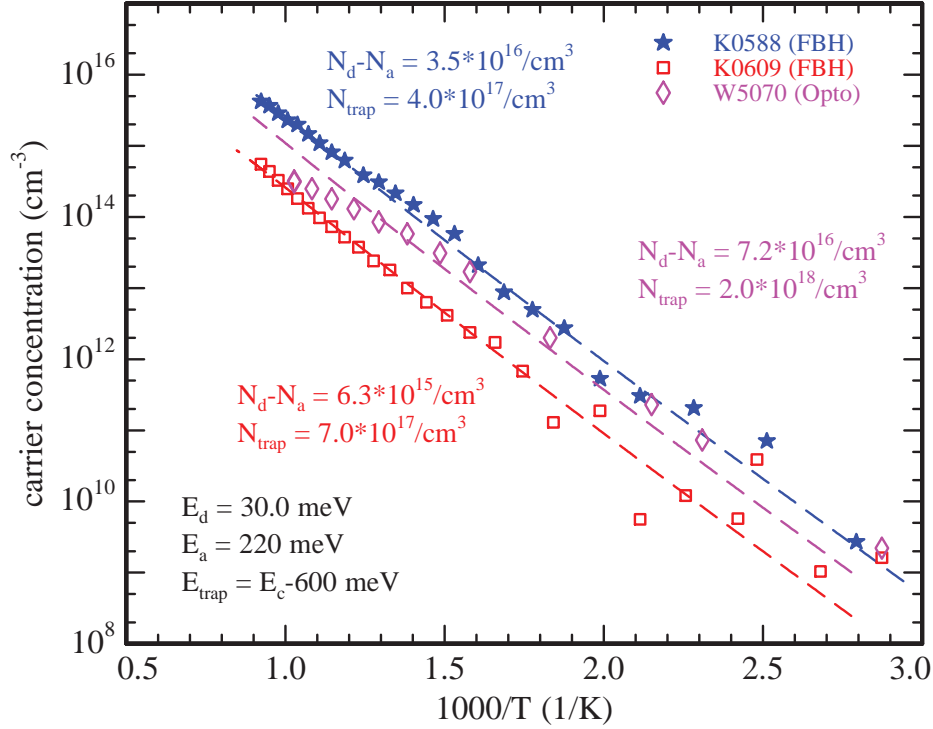


Abbildung 2.25: Temperaturabhängige Hall-Messungen an GaN:Fe. Durch Anpassung lässt sich jeweils die effektive Konzentration der nicht durch flache Akzeptoren kompensierten flachen Donatoren ($N_d - N_a$) ermitteln. Für die Aktivierungsenergie wurde jeweils 600 meV festgehalten, und für die Eisenkonzentration (N_{trap}) die Werte aus SIMS-Messungen eingesetzt.

2.9.2 Optische Messungen an GaN:Fe

Im Rahmen des Projektes wurden sowohl Photolumineszenzmessungen als auch Transmissionsmessungen im mittel-infraroten (MIR), sichtbaren (VIS) und ultravioletten (UV) Bereich durchgeführt. Ziel war jeweils die Bestimmung der Konzentration von Fe^{2+} und Fe^{3+} durch Korrelation mit SIMS- und Hall-Daten. Idealerweise sollte die Eisenkonzentration gerade so hoch sein, dass sie die Dichte der unkontrollierten flachen Donatoren (im Regelfall Si_{Ga} und O_{N}) nur knapp übertrifft. Damit wäre vollständige Kompensation erreicht, und andererseits eine unnötige Verringerung der Beweglichkeit und ungewollte Erhöhung der Leckströme durch Ladungsträger-Generation vermieden. Fe^{3+} führt zu einer Serie von vier scharfen Absorptionslinien bei ca. 1,2 eV (${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$) und einem Übergang bei 2,72 eV (${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$), die also nur im Falle von ausreichender bzw. Überkompensation der flachen Donatoren (d.h. $N_{\text{Fe}} > N_d$) auftreten sollten. Die internen Übergänge des Fe^{2+} (${}^5E \rightarrow {}^5T_2$) sind bei ca. 0,39 eV (MIR-Bereich) und damit spektroskopisch etwas schlechter zugänglich. Beide Absorptionsbanden sind ziemlich

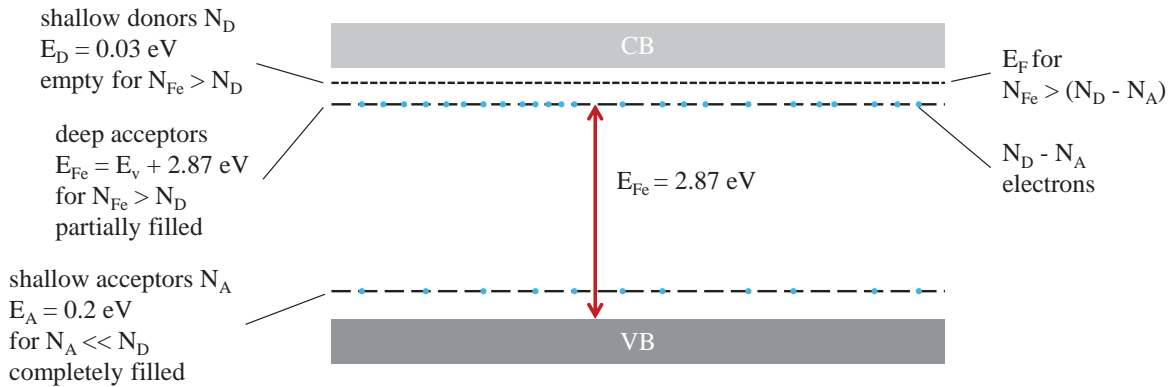


Abbildung 2.26: Niveauschema für Eisen in GaN. Das Umlade-Niveau von $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ liegt ca. 600 meV unter der Leitungsbandkante. Übersteigt die Eisenkonzentration die Konzentration $(N_d - N_a)$, dann ist das Fermi-niveau dort „gepinnt“.

schwach, da die optischen Übergänge Dipol- bzw. Spin-verboten sind. In Photolumineszenz konnten wir zwar die bekannten Fe^{3+} -Übergänge recht gut beobachten, haben aber andererseits für Fe^{2+} – im Gegensatz zu anderen Wirtsmaterialien wie InP, GaP und GaAs – weder mit Unter- noch Über-Bandlückenanregung jemals Emissionsspektren erhalten, vermutlich weil das angeregte Niveau resonant mit dem Leitungsband ist.

2.9.3 Homogenität des HVPE GaN:Fe-Materials

Optisch konnten durch PL an der Probenoberfläche und durch Messung von ortsaufgelösten Mikro-PL-Spektren entlang der Bruchkante einer solchen Probe leichte Inhomogenitäten im Oberflächenbereich festgestellt werden. Ein Beispiel für einen Mikro-PL-„Linescan“ in vertikaler Richtung entlang der Bruchkante ist in Abb. 2.27 gezeigt. Im Oberflächenbereich der Proben konnten FERB-Beiträge (Free Electron Recombination Band) in der Lumineszenz identifiziert werden. Dies tritt für hohe Ladungsträgerkonzentrationen auf und deutet hier auf einen erhöhten Donator-Einbau (vermutlich durch Sauerstoff aus dem Quellmaterial oder von Glasteilen) hin, der zu optischen Übergängen führt, die oberhalb der Bandlücke des Materials liegen. Dieses Phänomen betrifft aber nur die obersten ca. 20 μm der Gesamtschicht, darunter dominiert die normale (D^0, X) -Emission, und das Material scheint sehr homogen zu sein.

2.9.4 Zu den Messungen an Fe^{3+} :

Aus der Literatur war schon der PL-Übergang bei 1,3 eV bekannt (siehe Abb. 2.28a), der auch bei allen hier hergestellten Proben zu sehen war (Abb. 2.28b). Dieser Übergang ist in Absorptionsmessungen sehr schwach und erst für sehr hohe Fe-Konzentrationen ober-

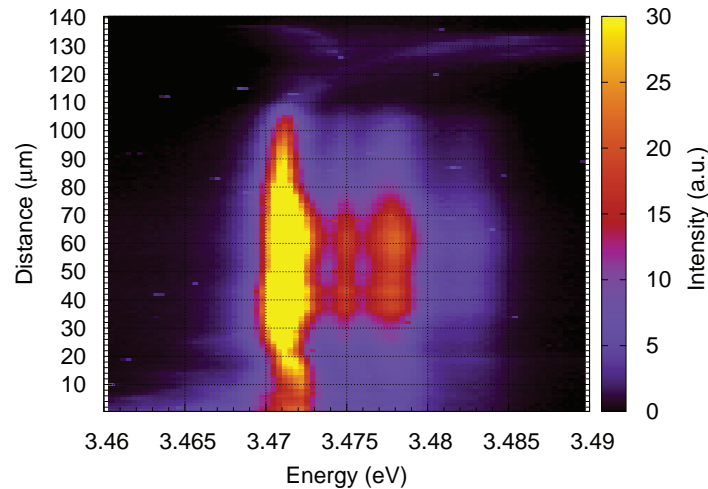


Abbildung 2.27: Ortsaufgelöstes Mikro-PL-Raster entlang der Bruchkante einer Eisen-dotierten Probe gemessen bei $T = 8\text{ K}$. Gezeigt ist die spektrale Information entlang der obersten $140\ \mu\text{m}$ der ca. $500\ \mu\text{m}$ dicken Probe. Die Probenoberfläche liegt hier bei etwa $135\ \mu\text{m}$ (d.h. für kleinere Werte der Höhen-Skala befindet man sich im Probenvolumen). Bis auf den Bereich der obersten $20\ \mu\text{m}$ dominiert im Spektrum das Donator-gebundene Exziton (D^0, X) bei ca. $3,472\ \text{eV}$ neben schwächeren Beiträgen bei ca. $3,478\ \text{eV}$, die dem freien Exziton (X_A) zuzuordnen sind. Im Bereich der oberen $20\ \mu\text{m}$ beobachten wir PL-Spektren, die in ihrer Intensität abnehmen und über kurze Wegdistanz zu deutlich höherer Energie verschoben. Die Spektren in diesem Bereich - ebenso wie auf der Oberfläche aufgenommene Spektren - sind dominiert durch ein “Free Electron Recombination Band” (FERB, d.h. Übergänge von freien Elektronen ins Valenzband), die charakteristisch sind für lokal hoch n-dotiertes GaN.

halb $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ messbar. Wir hatten daher versucht, aus Tieftemperatur-PL-Spektren über das Verhältnis der Fe^{3+} -Emission zur bandkantennahen Emission (= Summe aus freien und gebundenen Exzitonen) eine Kalibrierung abzuleiten. Nach Serien von Messungen an verschiedenen Proben waren wir aber darauf gestoßen, dass die beiden Emissionsprozesse deutlich verschiedene Effizienzen als Funktion der Anregungsdichte zeigen (siehe Abb. 2.29). Der Fe^{3+} -Übergang bei $1,3\ \text{eV}$ fängt anscheinend extrem effizient Laser-generierte Elektron-Loch-Paare ein, und ist selbst bei Anregung mit nur ca. $20\ \text{nW}$ Laserleistung noch problemlos zu messen. Bei Erhöhung der Anregungsleistung nimmt er allerdings sub-linear zu. Die typischen donatorgebundenen Exzitonen waren erst mit etwas höherer Laserleistung zu messen, haben dann aber in ihrer Intensität erwartungsgemäß linear mit der Laser-Anregungsleistung zugenommen. Das bedeutet, dass das Verhältnis der beiden Emissionen von der aktuellen Elektron-Loch-Dichte abhängig ist und damit auch von deren Änderung durch probenspezifische nichtstrahlende Konkurrenzkanäle. Damit kann dieses Verhältnis nicht als zuverlässiger Kalibrierungsfaktor

herangezogen werden.

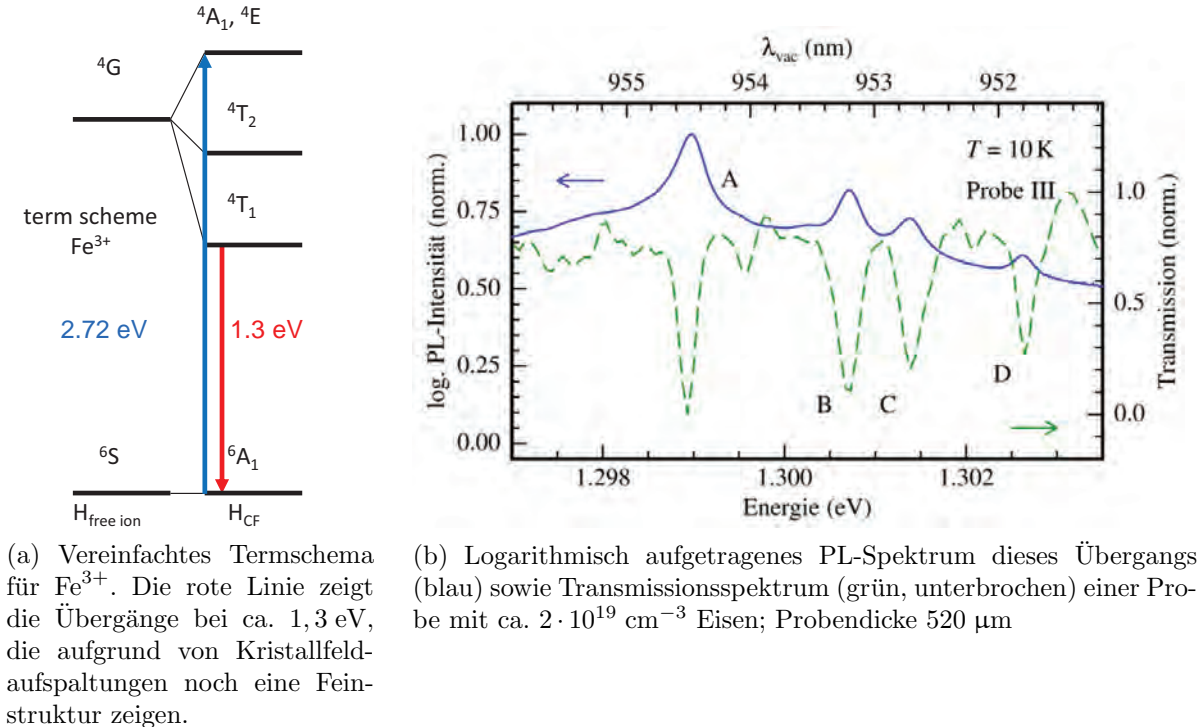


Abbildung 2.28: Termschema für Fe^{3+} und entsprechende PL- und Transmissionsspektren zu dem Übergang bei 1,3 eV.

Als Alternative für die Bestimmung der Fe^{3+} -Konzentration haben wir den Absorptionsübergang bei 2,7 eV in einen der höheren angeregten Zustände (blauer Pfeil in Abb. 2.28a) betrachtet. Dieser ist ebenfalls sehr schwach, war aber u.a. von Humlíček et al. [15] beobachtet worden ab einer Eisenkonzentration von $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Aus unseren Messungen ergab sich hier aber ein etwas anderes Bild (Abb. 2.30): Wir sehen diesen Übergang erst ab ca. 10^{18} cm^{-3} Eisenkonzentration (lt. SIMS-Daten).

Ob hier die Kalibrierung bei den Proben von Humlíček et al. falsch war oder bei allen unseren Proben ein großer Teil des Eisens jeweils im Ladungszustand Fe^{3+} war (wenig wahrscheinlich, siehe unten) ließ sich nicht abschließend klären. Unabhängig davon bleibt die Beobachtung eines der beiden Fe^{3+} -korrelierten Übergänge ein direkter Nachweis, dass alle flachen Donatoren kompensiert sein müssen – ist aber etwas unempfindlich.

2.9.5 Zu den Messungen an Fe^{2+} :

Von Fe^{2+} ist bekannt, dass es in der d -Schale zu einer Kristallfeldaufspaltung von ca. 0,4 eV kommt, wobei die unteren Zustände 5E durch 2. Ordnung Spin-Bahn-Wechselwirkung weiter um wenige meV aufgespalten werden, während die Aufspaltung im an-

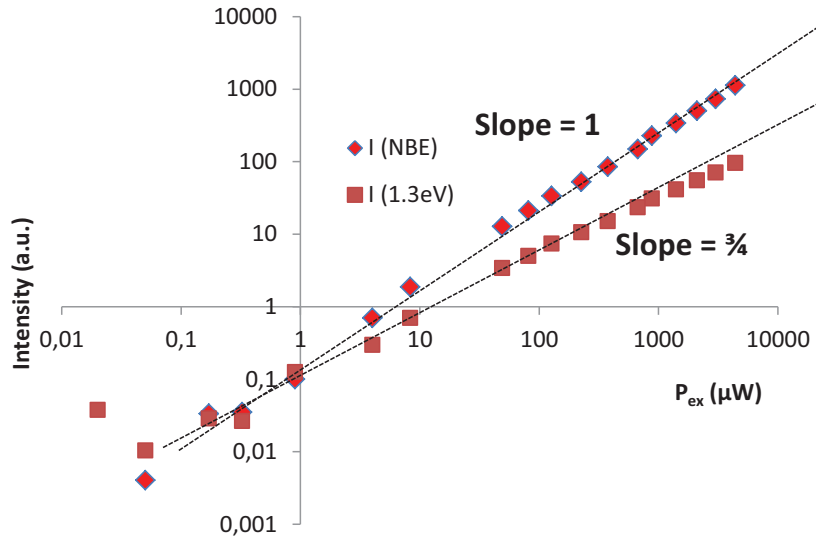


Abbildung 2.29: PL-Intensität des 1,3 eV-Überganges von Fe^{3+} und der integrierten Emission im Bereich der freien und gebundenen Exzitonen (NBE). Es ergeben sich verschiedene Anregungsdichte-Abhängigkeiten.

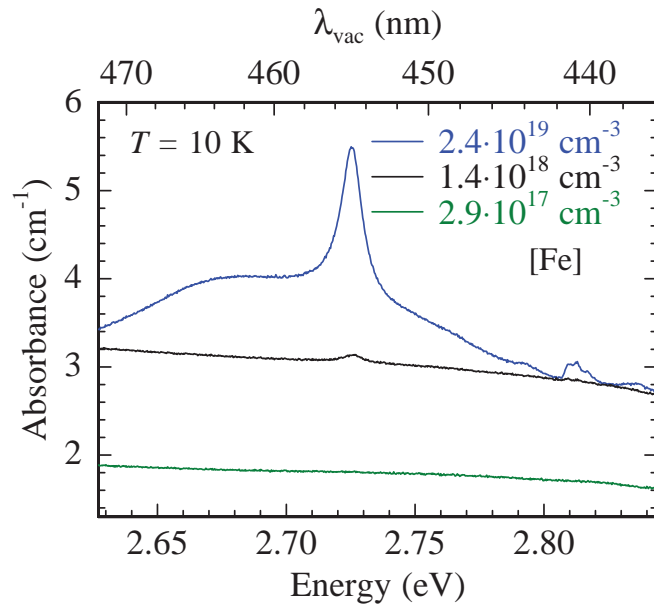
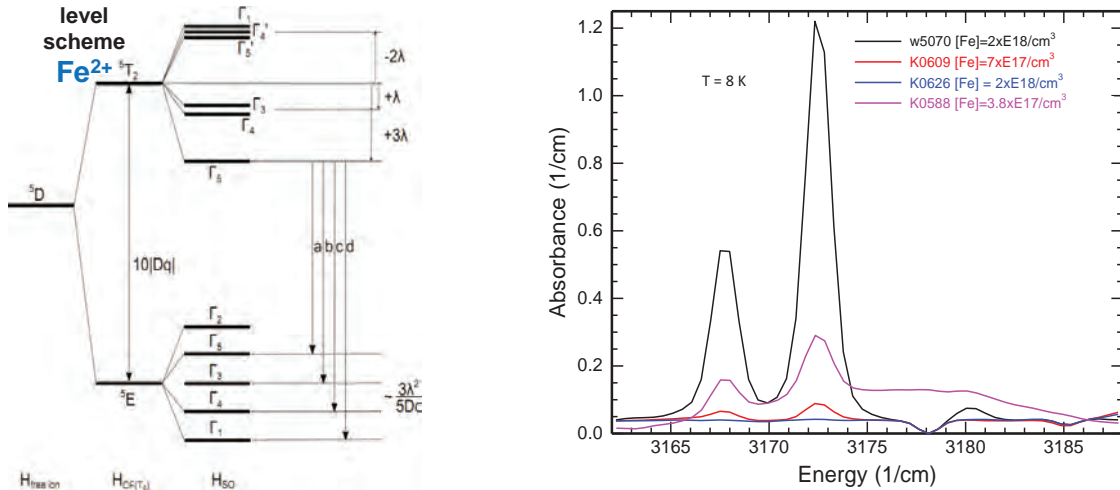


Abbildung 2.30: Absorptionsmessungen im Bereich des angeregten Übergangs des Fe^{3+} für Proben mit zunehmender Eisenkonzentration

geregten 5T_2 -Zustand etwas größer ist (siehe Abb. 2.31a). Während in allen möglichen Wirtsmaterialien aus der Gruppe der III-V- und II-VI-Halbleiter die zugehörigen (im

Prinzip dipol-verbotenen) Übergänge zu beobachten sind, sind sie im vorliegenden Fall GaN:Fe²⁺ extrem schwach und in PL überhaupt nicht aufzufinden. Auch hier konnten wir die Absorptionsübergänge in Tieftemperatur-Messungen typischerweise erst ab Fe-Konzentrationen (lt. SIMS) von mehreren 10¹⁷ cm⁻³ auffinden (siehe Abb. 2.31b), und die Linien verbreiterten ab ca. 30 K Probertemperatur extrem und wurden dadurch unsichtbar.



(a) Niveauschema für Fe²⁺ in kubischem Kristallfeld.

(b) Absorptionsspektren von dicken Fe-dotierten HVPE-Ga-Schichten im Bereich der internen Übergänge des Fe²⁺. Die beiden linken Linien entsprechen den Übergängen „a“ und „b“ im linken Bild

Abbildung 2.31: Termschema für Fe²⁺ und entsprechende Absorptionsspektren zu dem Übergang bei etwa 0,4 eV.

Im Gegensatz zur Publikation von Malguth et al. [16] waren aber die Spektren bei den von uns untersuchten Proben viel einfacher und mit dem Niveauschema in Abb. 2.31a konform, während in deren Publikation eine Vielzahl von weiteren Übergängen auftauchte, die dort mit weiteren Symmetrie-Erniedrigungen durch Jahn-Teller-Effekt erklärt wurden. Mit unseren Daten sieht es eher so aus, dass bei den Proben von Malguth et al. wohl Komplexbildung von Fe mit weiteren Störstellen (oder mit sich selbst) stattgefunden haben muss, während in unseren Proben das Fe wohl wie erwartet auf dem Gruppe-III-Platz ohne Komplexbildung eingebaut wurde. Bei der beobachtbaren Intensität der Fe²⁺-Absorption spielen natürlich drei Konzentrationen eine Rolle: Die des Eisens, die der flachen Donatoren und die der flachen Akzeptoren (siehe Abb. 2.26). Wenn genügend Fe eingebaut ist, können alle Elektronen der flachen Donatoren, die nicht schon durch flache Akzeptoren kompensiert sind, durch Fe aufgenommen werden. In diesem Fall ist also $N_{\text{Fe}^{2+}} = N_d + N_a$. Ist nicht genügend Fe eingebaut, ergibt sich die Fläche unter der Absorptionskurve natürlich aus der Fe-Konzentration.

Wir haben für den Grenzfall einer immer noch n -leitfähigen Probe, bei der also alles vorhandene Fe ein Elektron abbekommen hat und damit im Ladungszustand Fe^{2+} ist, aus der zugehörigen Absorptionsmessung den Kalibrierungsfaktor zwischen der Fläche unter den scharfen Null-Phonon-Linien und der per SIMS ermittelten totalen Fe-Konzentration einen Wert von 8,4 Einheiten auf einer Skala von $\text{cm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pro $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ als Eichfaktor ermittelt (siehe Abb. 2.31b, schwarze Linie). Bei den drei anderen Vergleichsproben ist zwar lt. SIMS ebenfalls relativ viel Fe eingebaut, aber die aktuelle Fläche unter den Absorptionskurven ist in diesen Fällen offensichtlich durch die Dichte der unkontrolliert eingebauten Hintergrund-Donatoren bestimmt.

2.9.6 Fazit

Sowohl mit optischen Messungen als auch mit T -abhängigen Hall-Messungen kann das Gelingen der Kompensation der flachen Donatoren überprüft werden. Die Konzentrationsbestimmung von Fe^{2+} und Fe^{3+} per optischer Absorptions-Spektroskopie ergibt genügende Signalamplituden erst für hohe Fe-Konzentrationen. Aus PL-Messungen hat sich kein einfacher, reproduzierbarer Zugang ergeben.

3 Veröffentlichungen, Tagungsbeiträge und Abschlussarbeiten, die im Rahmen des Projekts entstanden sind

3.1 Publikationen in Fachzeitschriften

1. F. Lipski, M. Klein, X. Yao, and F. Scholz, “Studies about wafer bow of freestanding GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy”, *J. Cryst. Growth*, vol. 352, pp. 235–238, 2012.
2. M. Klein and F. Scholz, “Molybdenum as local growth inhibitor in ammonia based epitaxy processes”, *Phys. Status Solidi C*, vol. 10, pp. 396–399, 2013.
3. M. Klein, T. Meisch, F. Lipski, and F. Scholz, “The influence of prestrained metalorganic vapor phase epitaxial gallium-nitride templates on hydride vapor phase epitaxial growth”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, pp. 092109-1–4, 2014.
4. S.S. Rahman, R.A.R. Leute, J. Wang, T. Meisch, M. Klein, F. Scholz, K. Koyama, M. Ishii, and H. Takeda, “LEDs on HVPE grown GaN substrates: Influence of macroscopic surface features”, *AIP Advances*, vol. 4, pp. 077119-1–8, 2014.
5. M. Alimoradi Jazi, T. Meisch, M. Klein, and F. Scholz, “Defect reduction in GaN regrown on hexagonal mask structure by facet assisted lateral overgrowth”, *J. Cryst. Growth*, vol. 429, pp. 13–18, 2015.
6. B. Neuschl, M.L. Gödecke, K. Thonke, F. Lipski, M. Klein, F. Scholz, and M. Feneberg, “Zeeman spectroscopy of the internal transition 4T_1 to 6A_1 of Fe^{3+} ions in wurtzite GaN”, *J. Appl. Phys.*, vol. 118, pp. 215705-1–10, 2015.

3.2 Beiträge zu Tagungen usw.

1. K. Forghani, L. Schade, U.T. Schwarz, F. Lipski, O. Klein, U. Kaiser, and F. Scholz, “Relations between Strain and Defects in Si-doped (Al)GaN”, *International Workshop on Nitride Semiconductors IWN2012*, Sapporo, Japan, Oct. 2012.
2. M. Klein and F. Scholz, “Molybdenum as local growth inhibitor in ammonia based epitaxy processes”, poster at *4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, ISGN4*, St. Petersburg, Russia, July 2012.

3. M. Klein, F. Lipski, F. Scholz, L. Hiller, M. Hocker, S. Bauer, B. Neuschl, I. Tischer, and K. Thonke, "The Influence of Prestrained Templates on Hydride Vapor Phase Epitaxy", *International Workshop on Nitride Semiconductors IWN2012*, Sapporo, Japan, Oct. 2012.
4. R.A.R. Leute, S.S. Rahman, J. Wang, T. Meisch, M. Klein, K. Koyama, M. Ishii, H. Takeda, and F. Scholz, "Influence of surface morphology of free-standing HV-PE grown GaN substrates on optoelectronics devices", *27th DGKK Workshop on Epitaxy of III-V Semiconductors*, Erlangen, Germany, Dec. 2012.
5. M. Klein, T. Meisch, A. Aida, N. Aota, H. Takeda, K. Koyama, and F. Scholz, "The influence of prebowed sapphire wafers on self separated GaN layers in hydride vapor phase epitaxy", poster at *International Workshop on Nitride Semiconductors, IWN*, Wroclaw, Poland, Aug. 2014.
6. S. Bauer, M. Hocker, L. Hiller, F. Lipski, F. Scholz, and K. Thonke, "Microphotoluminescence and micro-Raman studies on strained polar GaN layers", *DPG Spring Meeting*, Dresden, Germany, Apr. 2014.
7. M. Klein, D. Heinz, T. Meisch, F. Lipski, and F. Scholz, "Ferrocene doping in hydride vapor phase epitaxy", *6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6)*, Hamamatsu, Japan, Nov. 2015.
8. M. Klein, R. Leute, T. Meisch, F. Lipski, and F. Scholz, "Properties of selective area growth patterns for gallium-nitride self-separation in hydride vapor phase epitaxy", *6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6)*, Hamamatsu, Japan, Nov. 2015.

3.3 Abschlussarbeiten

1. Fahmida Azmi, *Analysis of Bowing in Self-Separated GaN Layers*, Master thesis, Dec. 2012.
2. Laura Gödecke, *UV- und IR-Spektroskopie an Eisen-dotiertem Galliumnitrid*, Bachelor Thesis, (Dez. 2012)
3. Rahman Shaid-Ur, *Optimization of optoelectronic device structures on freestanding galliumnitride templates*, Master Thesis, Feb. 2013.
4. Sebastian Bauer, *Mikro-PL-Untersuchungen an nitridischen und oxidischen Halbleitern*, Diplomarbeit, April 2013
5. Dominik Beck, *Aufbau eines Hochtemperatur-Hall-Messplatzes bis 1100 K zur Charakterisierung von semi-isolierendem GaN:Fe*, Diplomarbeit, März 2014.

6. Dimitri Krüchow, *Charakterisierung der optischen und elektrischen Eigenschaften von eisen-dotiertem Galliumnitrid*, Diplomarbeit, Juni 2015

3.4 Dissertationen

1. B. Neuschl, *Optische Spektroskopie an nitridischen Halbleiterstrukturen*, Dissertation, Universität Ulm, Institut für Quantenmaterie der Fakultät für Naturwissenschaften, 2015.
2. M. Klein, *Untersuchungen zur HVPE von Fe-dotiertem GaN*, Universität Ulm, Institut für Optoelektronik der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Informatik und Psychologie, wird voraussichtlich 2016 abgeschlossen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Hertkorn, F. Lipski, P. Brückner, T. Wunderer, S.B. Thapa, F. Scholz, A. Chuvilin, U. Kaiser, M. Beer, and J. Zweck, “Process optimization for the effective reduction of threading dislocations in MOVPE grown GaN using in situ deposited SiN_x masks”, *J. Cryst. Growth*, vol. 310, pp. 4867–4870, 2008.
- [2] S.S. Rahman, R.A.R. Leute, J. Wang, T. Meisch, M. Klein, F. Scholz, K. Koyama, M. Ishii, and H. Takeda, “LEDs on HVPE grown GaN substrates: Influence of macroscopic surface features”, *AIP Advances*, vol. 4, pp. 077119-1–8, 2014.
- [3] M. Klein, T. Meisch, F. Lipski, and F. Scholz, “The influence of prestrained metalorganic vapor phase epitaxial gallium-nitride templates on hydride vapor phase epitaxial growth”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, pp. 092109-1–4, 2014.
- [4] F. Lipski, M. Klein, X. Yao, and F. Scholz, “Studies about wafer bow of freestanding GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy”, *J. Cryst. Growth*, vol. 352, pp. 235–238, 2012.
- [5] B. Kuhn and F. Scholz, “An Oxygen Doped Nucleation Layer for the Growth of High Optical Quality GaN on Sapphire”, *Phys. Status Solidi A*, vol. 188, pp. 629–633, 2001.
- [6] J. Hertkorn, P. Brückner, S.B. Thapa, T. Wunderer, F. Scholz, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, M. Beer, and J. Zweck, “Optimization of nucleation and buffer layer growth for improved GaN quality”, *J. Cryst. Growth*, vol. 308, pp. 30–36, 2007.
- [7] F. Lipski, T. Wunderer, S. Schwaiger, and F. Scholz, “Fabrication of freestanding 2”-GaN wafers by hydride vapour phase epitaxy and self-separation during cooldown”, *Phys. Status Solidi A*, vol. 207, pp. 1287–1291, 2010.
- [8] P. Ettmayer, “Das System Molybdän-Stickstoff”, *Monatshefte für Chemie*, vol. 101, pp. 127–140, 1970.
- [9] M. Klein and F. Scholz, “Molybdenum as local growth inhibitor in ammonia based epitaxy processes”, *Phys. Status Solidi C*, vol. 10, pp. 396–399, 2013.
- [10] F. Lipski, *Hybrid-Gasphasen-Epitaxie zur Herstellung von GaN-Substraten geringer Krümmung*, Dissertation, Universität Ulm, Institut für Optoelektronik der Fakultät für Ingenieurwissenschaften und Informatik, 2012.

- [11] M.J.S. Monte, L.M.N.B.F. Santos, M. Fulem, J.M.S. Fonseca, and C.A.D. Sousa, “New Static Apparatus and Vapor Pressure of Reference Materials: Naphthalene, Benzoic Acid, Benzophenone, and Ferrocene”, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, pp. 757–766, 2006.
- [12] R. Heitz, P. Maxim, L. Eckey, P. Thurian, A. Hoffmann, I. Broser, K. Pressel, and B.K. Meyer, “Excited states of Fe^{3+} in GaN”, *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 4382–4387, 1997.
- [13] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, and S.J. Pearton, “Properties of Fe-doped semi-insulating GaN structures”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 122, pp. 120–125, 2004.
- [14] E. Malguth, A. Hoffmann, and X. Xu, “Internal ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ transition of Fe^{2+} in GaN”, *Phys. Rev. B*, vol. 74, pp. 165201-1–4, 2006.
- [15] P. Gladkov, J. Humlíček, E. Hulicius, T. Šimeček, T. Paskova, and K. Evans, “Effect of Fe doping on optical properties of freestanding semi-insulating HVPE GaN:Fe”, *J. Cryst. Growth*, vol. 312, pp. 1205–1209, 2010.
- [16] E. Malguth, A. Hoffmann, W. Gehlhoff, O. Gelhausen, M.R. Phillips, and X. Xu, “Structural and electronic properties of Fe^{3+} and Fe^{2+} centers in GaN from optical and EPR experiments”, *Phys. Rev. B*, vol. 74, pp. 165202-1–12, 2006.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Hydrid-Gasphasenepitaxie von freistehenden semi-isolierenden GaN-Wafern	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Prof. Dr. Ferdinand Scholz, Apl. Prof. Dr. Klaus Thonke, Dipl.-Ing. Martin Klein, Dr. Ingo Tischer, Dr. Benjamin Neuschl, Dipl.-Phys. Matthias Hocker, Dipl.-Phys. Sebastian Bauer	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2015
	6. Veröffentlichungsdatum Diverse Publikationen mit unterschiedl. Datum
	7. Form der Publikation Dissertationen, Abschlussarbeiten, Beiträge zu Fachtagungen, Publikationen in wiss. Fachzeitschr.
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Institut für Optoelektronik zusammen mit Institut für Quantenmaterie /Halbleitergruppe der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 45, 89081 Ulm	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 16BM1205
	11. Seitenzahl 37
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 16
	14. Tabellen 0
	15. Abbildungen 31
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
<p>Im Zuge des TeleGaN-Projektes wurde an der Universität Ulm zum einen der Prozess zur Selbstablösung von dicken Epitaxieschichten von MOVPE-Templaten optimiert. Zum anderen wurde die Möglichkeit der Eisendotierung mittels Eisen-Feststoffquelle und mit Hilfe von eisenhaltigen Metallorganika untersucht. Im Zuge der Optimierung des Ablöseprozesses konnten einige Verbesserungen realisiert werden. Zunächst konnte die Restverkrümmung der freistehenden Schichten durch eine neuentwickelte Methode zur Spannungskontrolle in MOVPE-Templaten deutlich reduziert werden. Des Weiteren wurde ein Epitaxieschritt von der MOVPE in die HVPE übertragen, so dass eine erhebliche Reduktion der Komplexität des Gesamtprozesses erreicht wurde. Im Anschluss konnte die Struktur der Ablösesmaske so weit verbessert werden, dass eine Ablösung von kompletten zwei-Zoll-Wafern in einem Stück mit großer Zuverlässigkeit erreicht wurde. Dies gelang im Zusammenspiel mit der Beseitigung von Wachstumsstörungen am Rand der epitaxierten Wafer, indem das lokale V-III-Verhältnis unter Zuhilfenahme von Molybdän verändert wurde. Parallel zu diesen Optimierungen konnte zunächst eine Dotierung des Galliumnitrids mit Eisen durch die Verwendung von Eisendraht in der zweiten Quelllinie des Reaktors realisiert werden. Mithilfe dieser Quelle war es möglich, Schichten mit hohem spezifischem Widerstand und guter Kristallqualität zu erzeugen. Nach mehreren Probenreihen stellte sich heraus, dass diese Methode über einen längeren Zeitraum keine reproduzierbaren Ergebnisse erzeugt. Aus diesem Grund wurde die Installation einer Quelle für eisenhaltige, gasförmige Metallorganika durchgeführt. Mithilfe dieser Quelle konnten Schichten mit einem Eisengehalt von $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erzeugt werden. Mit einem spezifischen Widerstand von etwa $10^7 \text{ } \Omega \text{cm}$ erfüllen diese Proben jedoch nicht vollständig die Erwartungen des Projektes. Dies lässt sich mit großer Wahrscheinlichkeit durch den hohen Gehalt an Sauerstoff in der Atmosphäre des Heißwand-Quarzreaktors erklären, welcher in Kombination mit dem Eisen in das Galliumnitrid eingebaut wird und den gewollten Effekt der tiefen Akzeptoren kompensiert. Für die Charakterisierung dieser Schichten wurde eine neue Hochtemperatur-Hallapparatur (T bis 800°C) aufgebaut, die auf die Messung sehr großer Schichtwiderstände optimiert ist. Neben der elektrischen Charakterisierung wurden alle Proben optischer Charakterisierung (Tiefemperatur-Photolumineszenz, Transmission, Mikro-PL) unterzogen. Ziel war hierbei, möglichst eine Korrelation des erzielten elektrischen Kompensationsgrades der flachen Donatoren mit den optischen Eigenschaften zu erreichen. Über die internen d-Schalen-Übergänge des Fe^{2+} konnte nachgewiesen werden, dass Fe unter den hier gegebenen HVPE-Wachstumsbedingungen nicht zur Komplexbildung neigt, sondern isoliert auf Gitterplatz eingebaut wird.</p>	
19. Schlagwörter GaN, Hydrid-Gasphasen-Epitaxie, Eisendotierung, Semi-Isolation, optische Spektroskopie, elektrische Messungen	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title Hydride Vapour Phase Epitaxy of free-standing semi-insulating GaN wafers	
4. author(s) (family name, first name(s)) Prof. Dr. Ferdinand Scholz, Apl. Prof. Dr. Klaus Thonke, Dipl.-Ing. Martin Klein, Dr. Ingo Tischer, Dr. Benjamin Neuschl, Dipl.-Phys. Matthias Hocker, Dipl.-Phys. Sebastian Bauer	5. end of project 31.12.2015
	6. publication date Multiple publications with different dates
	7. form of publication PhD, Master, Bachelor theses; Conference contributions, Journal articles
8. performing organization(s) (name, address) Institute of Optoelectronics Together with Institute for Quantum Matter / Semiconductor Physics Group; both at Ulm University, Albert-Einstein-Allee 45, D-89081 Ulm	9. originator's report no.
	10. reference no. 16BM1205
	11. no. of pages 37
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 16
	14. no. of tables 0
	15. no. of figures 31
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract In the frame of the TeleGaN project the group at the University Ulm was working on the one hand on the optimization of the self-separation of thick epitaxial layers from MOVPE grown templates. On the other hand, the usability of solid and metal-organic Fe sources for the doping in HVPE processes was investigated. For the first goal, several improvements were achieved: The residual curvature of free standing GaN layers could significantly be reduced by a newly developed method of strain control in the MOVPE templates. The complexity of the growth process could be reduced by transferring one step from the MOVPE template growth to the HVPE process. The structure of the MOVPE template was improved to allow for self-separation of complete 2" wafers with high reliability. For this purpose, parasitic growth at the outer rim of the wafers was suppressed by changing the local III/V ratio by molybdenum rings. Doping by iron was achieved by placing a solid source in the second gas line of the reactor, and layers with high resistivity and good crystalline quality were grown, but the long-term stability of the process was not satisfying. Therefore, as an alternative, a metal-organic iron source was installed and the reactor optimized in several steps. With the latter iron source, GaN layers with $[Fe] \sim 2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ were produced, which show typical resistivities in the range of $10^7 \Omega \text{cm}$. These values should be further improved by reducing the uncontrolled background n-type doping, which presumably mostly comes from oxygen from the quartz parts of the hot-wall reactor, which is incorporated into the GaN epitaxial layers along with iron, reducing the compensating effect of the latter. For the electrical characterization of the layers, a new homebuilt high-temperature Hall setup (for T up to 800°C) was developed and established, which is optimized for the measurement of high-resistivity layers. Besides the electrical characterization, all samples were optically characterized by different methods like absorption from FIR to UV, low-temperature photoluminescence and micro-photoluminescence. The aim was mainly to establish a correlation of the electrical data with optical signatures of the Fe^{2+} and Fe^{3+} charge states of iron. Detailed analysis of the Fe^{2+} internal d-shell transitions at around 3 μm allowed to show, that iron in our samples indeed is incorporated on Ga sites and does not form complexes, unlike earlier reports, which showed rather complicated series of sharp transition lines presumably associated with such complexes.	
19. keywords GaN, Hydride VPE, iron doping, semi-isolating GaN, optical spectroscopy, electrical characterization	
20. publisher	21. price