

Eigenschaften ultradünner Galliumnitrid- und -Oxidschichten über InGaN-Quantenfilmen für sensorische Anwendungen

vorgelegt von
Diplom-Physikerin
Sabine Hildegard Vera Alamé
geb. in Berlin

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- *Dr. rer. nat.* -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzende:	Prof. Dr. Birgit Kanngießer
Gutachter:	Prof. Dr. Norbert Esser
Gutachter:	Prof. Dr. Stefan Krischok
Gutachter:	Priv.-Doz. Dr. Patrick Vogt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16. März 2018

Berlin 2019

*The most exciting phrase to hear in science,
the one that heralds new discoveries, is not
'Eureka! I've found it,' but 'That's funny ...'*

— Isaac Asimov —

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation.....	5
2	Gruppe-III-Nitride und –Oxide: Kristallaufbau und Oberflächenrekonstruktionen	9
2.1	Gruppe-III-Nitride.....	9
2.2	Gruppe-III-Oxide	13
2.2.1	Kristallaufbau von β -Ga ₂ O ₃	15
2.2.2	Kristallaufbau von In ₂ O ₃	16
3	Struktur der untersuchten Proben	17
4	Methoden der Charakterisierung oberflächennaher, dünner Schichten.....	19
4.1	Vor- und Nachcharakterisierung der Proben an Luft	20
4.1.1	Oberflächenmorphologie der Capschicht - Rasterkraftmikroskopie.....	20
4.1.2	Emissionseigenschaften und Homogenität des Quantenfilms - Photolumineszenzspektroskopie	21
4.2	Methoden der Probencharakterisierung im Vakuum	22
4.2.1	Niederenergetische Elektronen-Diffraktometrie (LEED)	23
4.2.2	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	25
4.2.2.1	Monochromatisierung, Auflösung und Kalibrierung.....	27
4.2.2.2	Auger-Linien im XPS-Spektrum.....	32
4.2.2.3	Hybridisierungen der valenzbandnahen Energieniveaus	33
5	Oberflächenpräparation der Quantenfilm-Proben.....	35
5.1	Vorcharakterisierung durch Rasterkraft-Mikroskopie	35
5.2	Vorcharakterisierung mit Photolumineszenz-Spektroskopie	40
5.3	Kalibrierung des Thermoelements	46
5.4	Reinigen der Oberflächen von Adsorbaten	47
5.4.1	Thermische Oberflächen-Dekontamination.....	49
5.5	Modifikation der Oberflächenstruktur.....	52
5.5.1	Bestimmung der maximal möglichen Schichtdicke	54
5.6	Vorbereitende Betrachtungen für die Auswertung der valenzbandnahen Photoemissionsspektren.....	58
6	Ergebnisse und Diskussion	69
6.1	Galliumreiche (2×2)-Oberflächenrekonstruktion auf 1-nm-GaN-Cap der Serie (a) – Probe 1	70
6.1.1	Präparation	70
6.1.2	Morphologie und Dicke der aufgewachsenen Schicht.....	71
6.1.3	Optische Eigenschaften - PL-Messungen an Probe 1	77
6.1.4	Charakterisierung durch Photoemission	80

6.1.4.1	N 1s-Rumpfniveau	80
6.1.4.2	Valenzbandnaher Energiebereich, Ga 3d/In 4d/N 2s.....	83
6.1.4.3	Elektrisches Oberflächenfeld/Valenzband	84
6.2	Galliumreiche (3×3)-Oberflächenrekonstruktion auf 1 nm Cap der Serie (b) – Probe 2.....	89
6.2.1	Präparation und Charakterisierung	90
6.2.2	Optische Eigenschaften - PL-Messungen an Probe 2.....	93
6.2.3	Elektrisches Oberflächenfeld/Valenzband	97
6.3	Galliumreiche (1×1) auf 3 nm Cap der Serie (a) – Probe 3.....	98
6.3.1	Präparation, Schichtdicke und elektrisches Oberflächenfeld	98
6.4	Galliumreiche (4×4) auf 5 und 10 nm Cap der Serie (c) – Proben 4 a und 4 b....	100
6.4.1	Präparation, Oberflächenmorphologie und Schichtdicke	100
6.5	Galliumreiche (6×6) auf 5 nm Cap der Serie (c) – Probe 5	104
6.5.1	Präparation	104
6.5.2	Morphologie und Schichtdicke der aufgewachsenen Schicht.....	105
6.5.3	Elektrisches Oberflächenfeld/Valenzband	108
6.6	Zusammenfassung: Eigenschaften und Veränderungen der Quantenfilme durch die Präparation	109
6.6.1	Tabellarische Übersicht der Ergebnisse	112
7	Oxidierung von III-N-Halbleitern.....	113
7.1	Thermische Oxidierung substratfreien Galliumnitrids	115
7.1.1	Dekontamination und Oxidation.....	115
7.1.2	Morphologie und Schichtdicke.....	116
7.1.3	Weitere Charakterisierung durch Photoemission.....	120
7.1.4	Elektrisches Oberflächenfeld/Valenzband	127
7.2	Thermische Oxidierung von GaN auf Saphirsubstrat.....	128
7.2.1	Präparation	128
7.2.2	Morphologie und Schichtdicke.....	129
7.2.3	Weitere Charakterisierung durch Photoemission.....	130
7.2.4	Elektrisches Oberflächenfeld/Valenzband	134
7.3	Oxidierung: GaN-Capschicht über InGaN-Quantenfilm, Serie (c).....	135
7.3.1	Präparation und Schichtdicke.....	135
7.3.2	Weitere Charakterisierung durch Photoemission.....	137
7.3.3	Optische Eigenschaften/PL-Messungen.....	138
7.3.4	Elektrisches Oberflächenfeld/Valenzband	140
7.4	Tabellarische Übersicht der Ergebnisse:.....	140
7.5	Zusammenfassung: Thermische Oxidierung von GaN	141
8	Zusammenfassung.....	143
9	Literaturverzeichnis	145

10	Abkürzungsverzeichnis.....	155
11	Verwendete Parameter	157
11.1	Wärmeleitfähigkeit von GaN, Saphir und Molybdän	157
11.2	Parameter für die Modellfunktionen.....	157
12	Danksagung.....	165

1 Einleitung und Motivation

In unserer heutigen Gesellschaft steigt die Nachfrage nach schnellen, unkomplizierten und preiswerten Möglichkeiten in der Sensortechnik. Sie kommt zum Einsatz bei der Überwachung von Prozessen, der Kontrolle von Inhaltsstoffen, in der medizinischen Diagnostik und nicht zuletzt im privaten Haushalt. Dabei ist wichtig, dass die verwendete Technik klein und wiederverwendbar ist. Traditionelle Detektionsmethoden sind oft zu aufwändig und zu teuer für die breite Anwendung. Durch die Kombination von technischen Werkstoffen mit organischen Materialien hat sich während der vergangenen Jahrzehnte ein immenses Feld von Anwendungsbereichen erschlossen, in denen bereits die verschiedensten Sensorkonzepte realisiert worden sind. Das Grundprinzip ist dabei, die Veränderung der Eigenschaften des organischen Materials, den es durch den Kontakt und eine Wechselwirkung mit dem zu detektierenden Stoff erfährt, über eine Signalumwandlung in ein technisch lesbares Ausgangssignal zu übersetzen. Die Signalumwandlung findet dann mit Hilfe eines technischen, physikalischen oder chemischen Systems statt, das über den technischen Werkstoff mit dem organischen Material verbunden ist. Mit der Suche nach geeigneten Materialkombinationen, die aufgrund der meist äußerst selektiv empfindlichen organischen Stoffe sehr spezifische Sensoranwendungen ermöglichen, beschäftigt sich die Forschung seit vielen Jahren erfolgreich.

In der Gruppe der sogenannten III-V-Halbleiter (Kombination aus Gruppe-III- und Gruppe-V-Element des Periodensystems der Elemente) finden sich solche Materialien.

GaN und InN gehören zu den Gruppe-III-Nitriden und diese zu den III-V-Halbleitern. Sie finden als binäre und besonders als ternäre, oder auch in quaternären Verbindungen aufgrund ihrer hohen Elektronenmobilitäten vielfach Anwendung in der Hochleistungselektronik, zum Beispiel als schnelle Transistoren. Aufgrund der einstellbaren Bandlücke und hohen Wärmekapazität sind sie aus der Hochtemperatur- und Optoelektronik nicht mehr wegzudenken und sind weit verbreitete Materialien z. B. in Leuchtdioden (LEDs), Laserdioden (LDs), hocheffizienten und langlebigen Solarzellen¹ sowie in Detektoren².

Ein Schlüsselprinzip für die Funktionalisierung dieser Halbleitermaterialien liegt in der Erzeugung von Halbleiterheterostrukturen, zum Beispiel als Schichten, Nanodrähte oder Quantenpunkte, bei denen man sich die unterschiedlichen Bandabstände der Materialien zu Nutze macht³. Durch die Kombination dieser Heterostrukturen mit organischen Molekülen erschließt sich ein weiteres Feld der Funktionalisierung, denn ihre chemische Stabilität und

Biokompatibilität macht sie sehr interessant für die Verbindung mit organischen Materialien, zum Beispiel in Biosensoren^{4–8}.

In dieser Arbeit geht es vordringlich um Quantenfilme: eine dünne Schicht eines Materials mit geringer Bandlücke liegt zwischen zwei Schichten mit größerer Bandlücke. Die entstehenden Banddiskontinuitäten – Stufen im Bandverlauf von Valenz- und Leitungsband – und die Einschränkung der Energiezustände der Ladungsträger in einer Dimension (Confinement), führen bei externer Anregung gezielt zu strahlender Rekombination im Quantenfilm.

Eine besondere Bedeutung kommt dabei den Heteroübergängen zu, den Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien, denn hier treffen verschiedene Gitterkonstanten aufeinander und es kommt neben der gewünschten Banddiskontinuität auch zu Verspannungen im Kristall, die sich wiederum auf die Eigenschaften von Bauelementen auswirken. Analog verhält es sich mit der Oberfläche, denn die Oberfläche ist zunächst einmal eine Grenzfläche zur Luft oder zum Vakuum, die eine abrupte Veränderung der Bindungspartner, des Kristallgitters und der energetischen Zustände bedeutet. Die Ordnung der Atome an der Oberfläche folgt über Selbstordnung dem Prinzip der geringsten Energie, die Oberfläche „relaxiert“. Damit unterscheiden sich die Eigenschaften der Oberflächenatome von denen der Atome im Kristallinnern, dem Volumen oder „Bulk“. Die Anordnung der Atome lässt sich zum Beispiel über das Tempern (Annealen) auch nach dem Wachsen des Kristalls noch kontrolliert beeinflussen. Bildet sich an der Kristalloberfläche eine weitreichende Ordnung, die sich in ihrer Anordnung von der im Bulk unterscheidet, spricht man von einer Oberflächenrekonstruktion. Diese ist allerdings vom Aufbringen von Fremdatomen zu unterscheiden, die ja auch eine weitreichende Ordnung zeigen können. Oberflächenrekonstruktionen haben meist eine größere Einheitszelle als das Bulk-Kristallgitter, daher werden die Rekonstruktionen demnach benannt. Eine (2×4)-Rekonstruktion besitzt eine Einheitszelle, die in einer Richtung zweimal, in der anderen Richtung viermal so groß ist wie die Einheitszelle im Volumen.

Die Oberflächeneigenschaften des Ausgangsmaterials haben nun entscheidenden Einfluss auf die Möglichkeit der Anbindung von Molekülen. Sie beeinflussen, welche Moleküle wo und in welcher Orientierung an die Oberfläche binden können^{9–11}. Somit ermöglicht das gezielte Beeinflussen der Oberflächenstruktur und der Oberflächeneigenschaften auch erst eine Kontrolle der Eigenschaften von Funktionsfilmen und damit das Maßschneiden der elektrischen und chemischen Eigenschaften der Bauelemente. Voraussetzung dafür sind detaillierte Kenntnisse vom Aufbau der Oberfläche und oberflächennahen Schichten und deren Veränderung durch äußere Einflussnahme.

Diese Arbeit hat das Ziel, den bereits sehr umfangreichen Kenntnisstand über GaN-Oberflächen gezielt im Bereich der ultradünnen Schichten und ultradünnen Quantenfilme zu erweitern, und zwar im Hinblick auf Anwendungen von hybriden organisch/anorganischen Heterostrukturen, zum Beispiel im Bereich der Sensortechnik in bio-

chemischen Umgebungen. Das Funktionsprinzip ist eine Änderung der Photolumineszenz-Abstrahlcharakteristik des Quantenfilms beim Kontakt des Sensors mit bestimmten Molekülen. Dies kann erreicht werden, wenn man geeignete organische Moleküle auf die Halbleiteroberfläche aufbringt, und der räumliche Abstand zum Quantenfilm so gering ist, dass es Wechselwirkungen zwischen Teilchen des Quantenfilms und den organischen Molekülen geben kann^{12,13}. Dies ist der Fall, wenn die Wellenfunktionen der beiden Teilchensysteme überlappen. Dazu darf die Capschicht, die über dem Quantenfilm liegt und diesen von den organischen Molekülen trennt, nur wenige Monolagen dick sein. Die Fragestellung ist hier, in wieweit es bei so dünner Capschicht möglich ist, ihre Oberflächenstruktur auf die gewünschte Weise zu manipulieren, und ob die Prozedur den Quantenfilm zerstört. Somit befasst sich der erste Teil dieser Arbeit mit der Präparation von Oberflächenstrukturen auf ultradünnen GaN-Capschichten, die auf ultradünnen InGaN-Quantenfilmen liegen. Es wird untersucht, inwieweit sich Oberflächenrekonstruktionen auf der Capschicht generieren lassen und wie sich die Präparationsprozesse auf den sensiblen Quantenfilm auswirken.

Für eine Funktionalisierung der untersuchten Oberflächen ist eine über die reine Strukturierung hinausgehende Veränderung der Materialoberfläche interessant. Der zweite Teil der Arbeit widmet sich daher dünnen Schichten auf den beiden Gruppe-III-Nitriden. Dies sind im einfachen Fall Schichten aus ihren eigenen Oxiden: In_2O_3 auf InN und Ga_2O_3 auf GaN. Sie gehören zu den transparenten elektrisch halb- bzw. leitenden Oxiden (TSO/TCO, transparent semiconducting/conducting oxide), die aufgrund ihrer Leitfähigkeit und sehr großen Bandlücke (4,85 eV für Ga_2O_3 und ~ 3 eV für In_2O_3 ¹⁴) interessant für die Optoelektronik sind, zum Beispiel als transparente, leitende Beschichtung in der Photovoltaik und in Flachbildschirmen, oder als Dünnschichttransistoren^{15–18}. Im Rahmen dieser Arbeit wurden monolagen-dünne Oxidschichten auf GaN gewachsen und die atomare Anordnung und die chemischen Eigenschaften dieser Übergangsschicht untersucht. Bisher existieren noch wenige Untersuchungen zu den Eigenschaften solch dünner Heteroübergänge. Diese Arbeit soll dazu beitragen, diese Lücke zu schließen.

2 Gruppe-III-Nitride und –Oxide: Kristallaufbau und Oberflächenrekonstruktionen

2.1 Gruppe-III-Nitride

Das Materialsystem Al/Ga/In-N ist ein Halbleiter-System mit direkter Bandlücke, die sich durch ihre ternären und quaternären Verbindungen vom nahen infraroten (IR) über den gesamten sichtbaren (VIS) bis weit in den ultravioletten (UV) Energiebereich des Strahlungsspektrums erstreckt. Allein die Bandlücken der Verbindungen von GaN und InN ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) reichen, je nach Stoffmengenanteil x des Indiums (x nennt man auch molaren Mischungs-faktor), von 0,65 eV ($x = 1$) bis 3,4 eV ($x = 0$). Damit deckt ihre Emission mehr als den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums ab. Dies macht sie zu viel genutzten Bausteinen für optoelektronische Bauelemente wie Licht emittierende Dioden (LEDs), Laserdioden (LDs), Solarzellen, UV-Sensoren, Feldeffekt-Transistoren, Transistoren mit hohen Elektronenmobilitäten (HEMTs, englisch für High-Electron-Mobility-Transistors), etc.¹⁹.

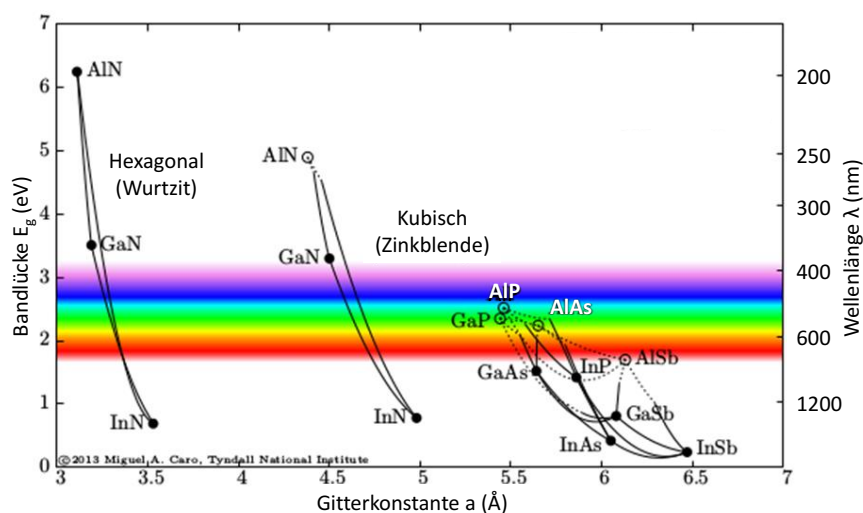


Abb. 2.1: Bandlückenenergien einiger technisch relevanter III-V-Verbindungshalbleiter in Abhängigkeit ihrer Gitterkonstanten. Gefüllte Kreise kennzeichnen direkte, leere Kreise indirekte binäre Halbleiter. Durchgezogene Linien geben direkte ternäre Halbleiter an, gestrichelte indirekte. Quelle²⁰, übersetzt.

Gruppe-III-Nitride kristallisieren/kondensieren neben dem möglichen kubischen Kristallgitter bevorzugt in der hexagonalen Wurtzit-Struktur, die im thermodynamischen

Gleichgewicht am stabilsten ist. Durch die hexagonale Struktur ergeben sich im Kristall Polarisationsfelder, die sich auf Materialeigenschaften und somit Eigenschaften wie Stabilität, Leistung und Lebensdauer der Bauelemente auswirken. Dies unterscheidet die Gruppe-III-Nitride von anderen III-V-Halbleitern. Daher soll im Folgenden näher auf den Kristallaufbau und die mit ihm zusammenhängenden auftretende Effekte eingegangen werden.

Die Kristallstruktur lässt sich beschreiben als Zusammensetzung aus zwei Untergittern, dem des Stickstoffs und dem des Gruppe-III-Elements (B, Al, Ga, In), die gegeneinander um $5/8$ der Länge der c-Achse verschoben sind. Ein solcher Kristall mit durch gestrichelte Linien angedeutetem, hexagonalem Gitter ist in Abb. 2.2 a) skizziert. Die kovalenten Bindungen sind sp^3 -hybridisiert und tetragonal angeordnet. Die Elektronegativitäten (EN) der Bindungspartner unterscheiden sich, die von Stickstoff hat mit $EN_N = 3,0$ eV einen höheren Wert als die der Gruppe-III-Elemente: $EN_B = 2,04$ eV, $EN_{Al} = 1,61$ eV, $EN_{Ga} = 1,81$ eV, $EN_{In} = 1,78$ eV nach der Elektronegativitätsskala von L. Pauling. Durch diesen Unterschied haben die Gruppe-III-N-Bindungen partiell ionischen Charakter - von einer ionischen Bindung spricht man erst bei einer Elektronegativitäts-Differenz von $\Delta EN > 1,8$.

Im Gleichgewichtszustand weichen die Bindungslängen in c- bzw. [0001]-Richtung gegenüber den anderen leicht ab. Dies führt zu spontaner Polarisation des Kristalls in c-Richtung: Hier wechseln sich Kristallebenen aus Gruppe-III-Atomen mit positiver Teilladung und Ebenen aus N-Atomen mit negativer Teilladung ab. In der Summe entsteht durch diese Ladungstrennung ein Dipolmoment entlang der c-Achse (siehe Abb. 2.2 a)), dessen Stärke von der Art der Bindungspartner abhängt und über den thermischen Ausdehnungskoeffizienten geringfügig temperaturabhängig ist. Damit unterscheidet sich die c-Ebene von anderen Ebenen des hexagonalen Kristalls: Betrachtet man beispielsweise die m-Ebene, die senkrecht zur $[1\bar{1}00]$ -Achse liegt (Abb. 2.2 b) grau gefärbte Fläche), so ist diese neutral: Es befinden sich zum Beispiel bei GaN 4 (Ga^{3+})-Ionen in den Eckpositionen der m-Ebene der Einheitszelle, die in Abb. 2.2 b) grün hervorgehoben ist. Die Ga-Ionen werden jeweils von 6 angrenzenden Einheitszellen geteilt, also ergibt sich eine Teilladung von $\delta^+ = 4/6 \cdot 3+$. Außerdem besitzt die Einheitszelle zwei (N^{3-})-Ionen an den Kanten der m-Ebene. Die (N^{3-})-Ionen werden jeweils von drei Einheitszellen geteilt, also ergibt sich hier eine Teilladung von $\delta^- = 2/3 \cdot 3-$. In der Summe heben sich die Teilladungen auf zu $\delta^+ + \delta^- = 0$, sodass bei einem Kristallwachstum in m-Richtung jede vollständig gewachsene Ebene für sich neutral ist. Je nachdem, auf welche Ebene des Kristalls man blickt, spricht man also von polaren oder nicht polaren Ebenen, bzw. Oberflächen. Als semipolar werden die Ebenen bezeichnet, deren Richtungsvektor zwischen c und m liegt. Man unterscheidet außerdem +c- und -c-Polarität oder äquivalent: (0001)- und (000 $\bar{1}$)-Polarität. Durch Konvention ist die Kristallrichtung +c durch einen Vektor vom Gruppe-III-Atom zum nächsten Stickstoff-Nachbaratom in c-Richtung gegeben.

Besonders wegen der Polaritätseigenschaft ist es sowohl für das Wachstum als auch für die volumenbezogenen und oberflächenspezifischen Eigenschaften der Gruppe-III-N-Halbleiter relevant, in welcher Richtung der Kristall gewachsen wird^{21,22}. Beispielsweise sind

die Mechanismen, die die Energie an der Oberfläche minimieren, unterschiedlich: $\pm c$ -polare (0001)- bzw. (000 $\bar{1}$)-Oberflächen der Wurtzitkristalle der III-V-Halbleiter bilden bevorzugt Adatomschichten an den Oberflächen aus, Beispiele dazu sind in Abb. 2.3 skizziert. Damit verhalten sie sich analog zu den kristallographisch verwandten kubischen (111)-Oberflächen der III-V-Halbleiter, deren Kristallstruktur in [111]-Richtung ebenfalls hexagonal ist. Ihre Oberflächen sind daher auch polar und sie minimieren ihre Oberflächenenergie gleichfalls durch die Bildung von Adatomstrukturen. An (001)-Oberflächen kubischer III-V-Halbleiter hingegen bilden sich bevorzugt Dimere aus²³.

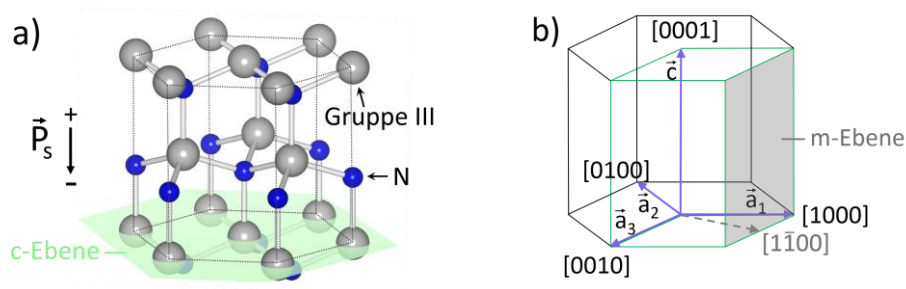


Abb. 2.2: a) Ausschnitt aus einem c-polaren Wurtzitkristall mit angedeutetem hexagonalem Gitter (gestrichelte Linien) und grün markierter c-Ebene. Metallatome: grau/groß, Stickstoffatome: blau/klein. b) Struktur des hexagonalen Gitters mit Einheitsvektoren, Kristallrichtungen und Einheitszelle (grün). Grau markierte Fläche: m-Ebene. Kristallmodell erstellt mit Vesta⁴⁹.

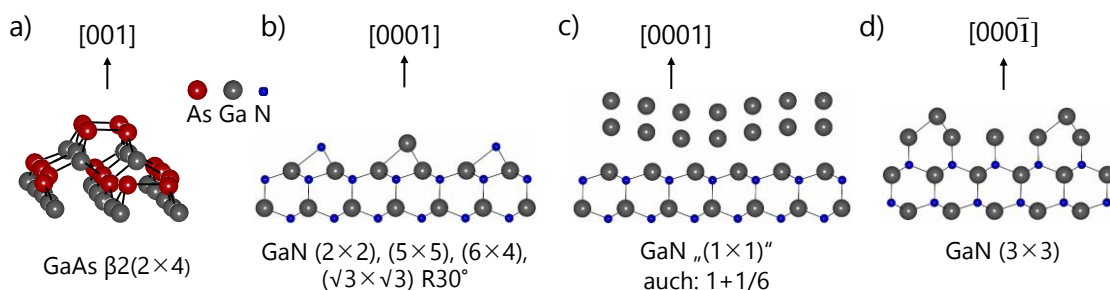


Abb. 2.3: Einige Rekonstruktionen auf a) GaAs (001), b) – d) GaN. Während kubische Kristalle wie GaAs an der Oberfläche ihre Bindungen bevorzugt durch Dimerbildung absättigen, ist das Prinzip der (0001)-Flächen hexagonaler Kristalle wie GaN die Ausbildung von Adatomschichten, um die Oberflächenenergie zu minimieren. b) und d) zeigen dabei gebundene Ga- und N-Adatome auf definierten Plätzen, c), wie man sich die Anordnung der Ga-Adatome über dem GaN in einer beweglichen metallischen Doppellage vorstellt. Bilder: b) und c) nach Referenz²⁴, d) nach Referenz²⁵, Kristallmodelle erstellt mit Vesta⁴⁹.

In den binären Verbindungshalbleitern wie GaN oder InN ist das Verhältnis der Elemente stöchiometrisch, bei den ternären Verbindungen wird es in der Summenformel angegeben. In den Quantenfilmen der hier untersuchten Proben sind 11 % der Galliumatome des Galliumnitrids durch Indiumatome ersetzt, man schreibt $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$. Die unterschiedlichen Atomdurchmesser von Ga (122,1 pm) und In (162,6 pm, Rutherford'sche Atomradien) führen hierbei zu Verspannungen des Kristallgitters, die umso größer werden, je höher der Indiumanteil im GaN ist. Dies hat Auswirkungen auf die thermische Stabilität des Materials: Die

Dekompositionstemperaturen T_D von GaN und InN unterscheiden sich stark: $T_D(\text{GaN}) = 850\text{ °C}$, $T_D(\text{InN}) = 630\text{ °C}$ ²⁶. Für InGaN liegt sie, abhängig vom Indiumanteil und der Wachstumstemperatur, dazwischen. Bei Erhitzen der Proben im Vakuum auf Temperaturen nahe T_D streben die oberflächennahen Indiumatome an die Oberfläche des Materials²⁷ und können von dort desorbieren – ein Effekt, der durch eine Capschicht wie z. B. GaN verringert werden kann: Sakuta et al. beobachteten zum Beispiel bei 3 nm dünnen $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ -Filmen unter einer 3 nm dünnen GaN-Capschicht, dass ein 10-minütiges Annealen bei 875 °C dazu führt, dass Indium aus dem Quantenfilm in die Capschicht hinein diffundiert²⁸.

Verspannungen des Kristalls treten besonders auch an den Grenzflächen bzw. im Übergangsbereich von Heterostrukturen wie InGaN/GaN auf, wo Materialien verschiedener Gitterkonstanten aufeinander wachsen. Zusätzlich zur erwähnten spontanen Polarisierung $\vec{P}_S$ kommt es dort zu piezoelektrischen Polarisationsfeldern, die etwa eine Größenordnung größer sind als die der spontanen Polarisierung. In unserem Fall betrachten wir in c-Richtung ([0001]) gewachsene Kristalle, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, und vergleichen die Gitterkonstanten in der Ebene, also a. InN und somit auch InGaN haben eine größere Gitterkonstante als GaN, wie in Abb. 2.1 aufgezeigt ist ($a_{\text{InN}} = 3,533\text{ Å}$ ²⁹, $a_{\text{GaN}} = 3,187\text{ Å}$ ³⁰). Wächst InGaN auf GaN, so ist das Wachstum pseudomorph, das heißt, es erfolgt mit der Gitterkonstanten a des GaNs. Die auf GaN wachsende InGaN-Schicht ist also an der Material-Grenzfläche in der Ebene kompressiv verspannt, die Teilladungen rücken näher zusammen. Dadurch kommt es zu einer Trennung der Ladungsschwerpunkte in c-Richtung und zu einem piezoelektrischen Polarisationsfeld $\vec{P}_{PE}$. Dies ist dem Feld der spontanen Polarisierung $\vec{P}_S$ entgegengesetzt. Sofern kein äußeres Feld anliegt, ergibt sich das Gesamt-Polarisationsfeld $\vec{P}$ aus der Summe aus spontaner und piezoelektrischer Polarisierung:

$$\vec{P} = \vec{P}_S + \vec{P}_{PE} \quad (1)$$

$\vec{P}$ ändert sich an Grenzflächen sprunghaft, denn dort kommt es zu einer Ansammlung von elektrischen Ladungen. Bei einer Doppel-Heterostruktur wie einem in eine GaN-Matrix eingebetteten InGaN-Quantenfilm entsteht so ein elektrisches Feld wie bei einem Plattenkondensator.

In Abb. 2.4 ist der Potentialverlauf von Leitungs- und Valenzband für c-polares GaN mit c-polarem InGaN-Quantenfilm skizziert. Gezeigt ist der Verlauf der Energiebänder (grau gefärbt) in Abhängigkeit vom Ort bzw. der Tiefe des Materials, wobei die Material-Oberfläche $x = 0$ entspricht. E_g bezeichnet die Bandlücke im Bereich des Quantenfilms. Sofern dessen Dicke im Bereich der De-Broglie-Wellenlänge der Ladungsträger liegt, kommt es zum „Quanten-Confinement“: die Bewegungsfreiheit der Ladungsträger ist in einer Raumdimension eingeschränkt. Die Energiebänder erhalten die Form eines Quantentopfs mit diskreten Energie-Subbändern. Die Wellenfunktionen der Elektronen im niedrigsten Energie-Zustand in Leitungs- und Valenzband sind gelb skizziert. Rekombinieren Elektro-

nen-Loch-Paare im Quantenfilm, so werden Photonen der Energie $h\nu_1$ emittiert. Durch das Polarisationsfeld kommt es zum Stark-Effekt, der in Verbindung mit dem Quanten Confinement „Quantum Confined Stark Effect“ (QCSE) genannt wird: die Bandkanten verkippen und die Elektronenzustände werden dabei zu geringeren, die Lochzustände zu höheren Energien verschoben³¹. Dieser Fall ist in Abb. 2.4 b) und c) dargestellt. Dabei wird die effektive Bandlücke kleiner und es kommt zu einer Rotverschiebung der Emissionswellenlänge³¹, also zur Aussendung von Photonen geringerer Energie $h\nu_2$, mit $h\nu_1 > h\nu_2$, wie Abb. 2.4 b) verdeutlicht. Außerdem erfolgt eine örtliche Trennung der Wellenfunktionen der Elektronen des Leitungsbands und der Löcher des Valenzbands (orange Färbung). Ihr Überlapp ist verringert und damit auch die Wahrscheinlichkeit für strahlende Rekombination. Da sich dies negativ auf die Performanz von Bauelementen auswirkt³², beschäftigt man sich einerseits mit der Möglichkeit, Bauelemente aus semi- oder nichtpolaren Kristallen herzustellen³³, andererseits damit, die Polarisationseffekte auszunutzen, beispielsweise für elektromechanische Systeme³⁴.

Abbildung 2.4 b) zeigt den berechneten Verlauf der Bandkanten in c-polarem GaN mit einem 3 nm dicken c-polaren $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ -Quantenfilm (Quelle³⁵).

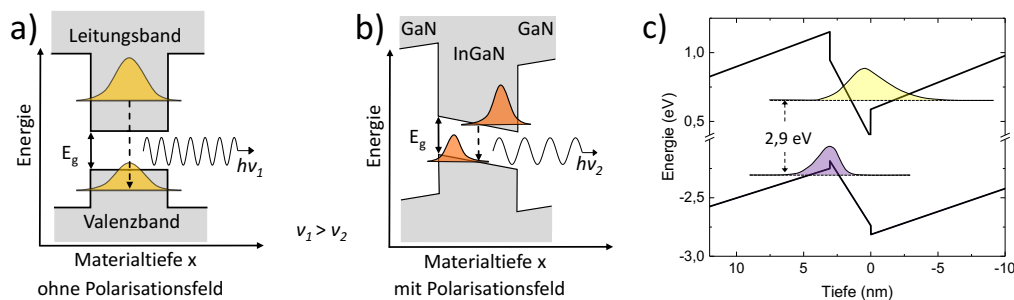


Abb. 2.4: Skizze der Banddiskontinuitäten und Quantum Confined Stark Effekt (QCSE) am GaN/InGaN/GaN-Quantenfilm. a) nicht polarer Kristall: optimaler Überlapp der Wellenfunktionen von Elektronen (Leitungsband) und Löchern (Valenzband). b) Polarer Kristall mit piezoelektrischer Polarisation, Verkippen der Bandkanten und QCSE. c) Gerechnete Bandkanten für 3 nm dicken $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ /GaN Quantenfilm, nach Referenz³⁵.

2.2 Gruppe-III-Oxide

In der Halbleitertechnologie bilden Oxide eine zukunftsweisende Erweiterung der gut etablierten siliziumbasierten Technologien und der der Gruppe-III-Nitride, da die mit der fortschreitenden Entwicklung verbundene Verkleinerung der Bauteile besonders in der Leistungselektronik hohe Kapazitäts- und Stromdichten bedeutet, die sich mit Oxiden besser erreichen lassen als mit Silizium- und Nitrid-basierten Technologien.

Die Stärke von In_2O_3 und Ga_2O_3 , die zu den transparenten, elektrisch (semi-)leitfähigen Oxiden gehören (TSO/TCO, transparent (semi-)conducting oxide), ist ihre hohe, durch Do-

tierung erreichbare elektrische Leitfähigkeit^{15,36,37} in Verbindung mit der geringen Absorption von elektromagnetischen Wellen im sichtbaren (bei In_2O_3 < 20 %) bzw. im sichtbaren und ultravioletten (Ga_2O_3) Teil des Spektrums. Der Grund sind ihre großen Bandlücken: $E_g=3,6$ eV für In_2O_3 bzw. 4,7 eV für $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ³⁸. Dadurch eignen sie sich besonders für die Herstellung transparenter Elektroden und leitender Beschichtungen für optoelektronische Anwendungen.

Während In_2O_3 in seiner polykristallinen und amorphen Phase schon seit den 1950er Jahren erforscht wird und sich viele Anwendungen, hauptsächlich im Bereich der Leuchtstoffe und Gassensorik, aber auch beispielsweise in Dünnschichttransistoren und Katalysatoren³⁹ erschlossen hat, ist das Interesse an der monokristallinen Form aufgrund der höheren Ansprüche an kristalline Qualität und Reinheit und der damit wesentlich schwierigeren Herstellung recht jung¹⁵. Ähnlich verhält es sich mit Ga_2O_3 , dessen positive optische und elektrische Eigenschaften schon seit den 1960er Jahren bekannt sind^{38,40} und dessen Erforschung für Anwendungen derzeit einen Aufwind erfährt, beispielsweise für UV-Detektoren^{41,42}, LEDs⁴³, oder Feldeffekt-Transistoren^{44,45}. Vielversprechend für die Leistungselektronik sind dabei die erreichbaren hohen Elektronenmobilitäten und Durchbruchsfelder und die geringen Leckströme⁴⁵, außerdem die große chemische und thermische Stabilität. Zudem sind In_2O_3 und Ga_2O_3 ungiftig und genügen damit modernen Umweltstandards.

Interessant ist die Kombination dieser beiden sogenannten Sesquioxide (Oxid mit Verhältnis des Metalls oder Halbmetalls zu Sauerstoff von 1 : 1,5) mit Nitriden, zum Beispiel für leitfähige und vis-/UV-durchlässige Substrate⁴⁶, oder als transparente Elektroden in der Photovoltaik, organischen LEDs (OLEDs) und Dünnschichttransistoren. Ga_2O_3 kann, als Gate-Dielektrikum in Transistoren eingesetzt, den Verluststrom am Gate begrenzen⁴⁷ und somit deren Belastbarkeit und Performanz erhöhen.

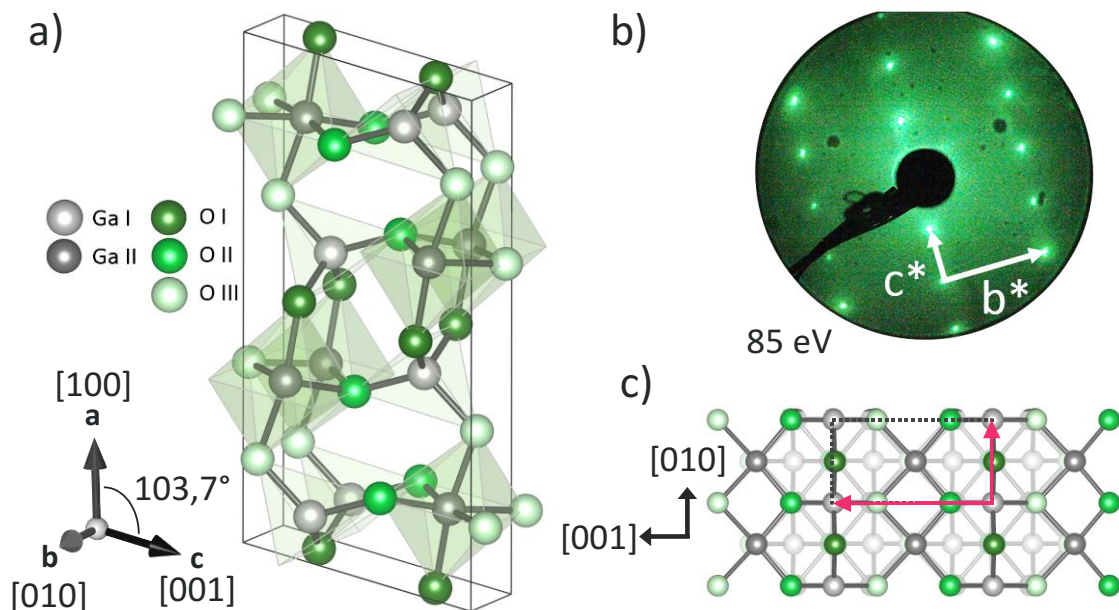
2.2.1 Kristallaufbau von β -Ga₂O₃

Abb. 2.5: a) Schematische Darstellung der Ga₂O₃-Kristallstruktur mit angedeuteten Polygonen. Positionen Ga: Zentrum von Polyedern: Ga I: Tetraeder, Ga II: Oktaeder. Koordinationen des Sauerstoffs: O I und O III dreifach, O II vierfach koordiniert b) LEED-Reflexe der nicht rekonstruierten (2×1)-Oberflächenstruktur der nicht rekonstruierten Oberfläche bei 85 eV eines an Luft gespaltenen Einkristalls nach dem Annealen im Ultrahochvakuum mit skizzierten reziproken Gittervektoren b^* und c^* . Dunkle Flecken im Bild entsprechen Verunreinigungen des Fluoreszenzschirms. c) Aufsicht auf die (100)-Oberfläche, tiefer liegende Atome blasser. Abbildungen nach⁴⁸, Kristallmodelle erstellt mit Vesta⁴⁹. Größenverhältnisse der Atome sind nicht maßstabgetreu.

β -Ga₂O₃ kristallisiert in der monoklinen Phase und ist die stabilste Modifikation von Gallium(III)-oxid. Es hat eine Bandlücke im fernen UV von 4,85 eV, das basiszentrierte Kristallgitter hat die Parameter $a = 12,23 \text{ \AA}$, $b = 3,04 \text{ \AA}$, $c = 5,80 \text{ \AA}$ und $\gamma = 103,7^\circ$ ^{15,50,51}. In einer Elementarzelle befinden sich 4 Ga₂O₃, wobei Ga in zwei unterschiedlichen Koordinationen auftritt und unterschiedliche Atomabstände zu den Bindungspartnern hat: Die Hälfte der Galliumatome besetzt tetraedrische Positionen und ist vierfach koordiniert, die entsprechenden Atome sind in Abb. 2.5 a) und Abb. 2.5 b) hellgrau gefärbt (Ga I). Die Bindungslänge beträgt Ga-O = 1,83 Å. Die andere Hälfte der Galliumatome besetzt oktaedrische Positionen bei sechsfacher Koordination und ist in den Abbildungen dunkelgrau dargestellt (Ga II). Die Bindungslänge beträgt hier Ga-O = 2,00 Å. Abb. 2.5 a) zeigt eine solche Elementarzelle. Die Sauerstoffatome besetzen die Positionen an den Ecken der Polyeder und sind entweder dreifach (O I, O III) oder vierfach (O II) koordiniert. Die thermodynamisch stabilste Oberfläche ist die (100)⁵², die in Abb. 2.5 c) skizziert ist – Atome in tieferen Ebenen sind hier blasser dargestellt. Abb. 2.5 b) zeigt die LEED-Reflexe dieser nicht rekonstruierten Oberfläche bei 85 eV mit den reziproken Gittervektoren c^* und b^* .

2.2.2 Kristallaufbau von In_2O_3

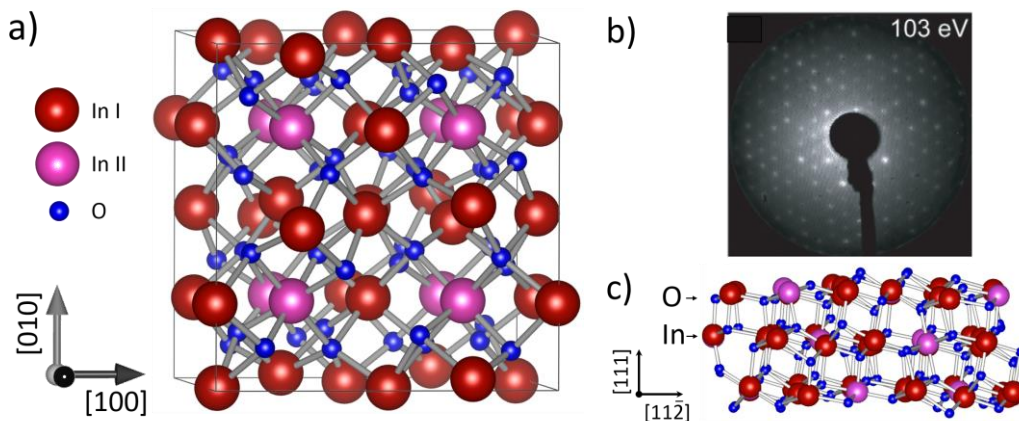


Abb. 2.6: a) Elementarzelle von In_2O_3 in der Bixbyite-Struktur. b) LEED-Reflexe eines 12 nm dicken In_2O_3 (111)-Films mit 4% Zinn c) Seitenansicht der Bixbyite-Struktur. Abbildung b) aus⁵³. a), c) erstellt mit Vesta⁴⁹

Die kristalline Phase von In_2O_3 kristallisiert im thermodynamischen Gleichgewicht in der kubisch raumzentrierten C-Modifikation, der Bixbyite-Struktur⁵⁴, siehe Abb. 2.6 a). Die Gitterkonstante beträgt $a = 1,0117 \text{ nm}$. Jede Elementarzelle besteht aus 32 Metallatomen in zwei unterschiedlichen Punktlagen⁵⁵, in der Skizze durch In I (rot) und In II (hellrot) gekennzeichnet ($24 \times \text{In I}$ und $8 \times \text{In II}$), und 48 Sauerstoffatomen (blau).

Die (111)-orientierte Struktur kann als dreischichtiges System der O-In-O-Abfolge betrachtet werden, deren Netto-Dipolmoment verschwindet⁵³, eine Seitenansicht dazu ist in Abb. 2.6 c) skizziert. Abb. 2.6 b) zeigt die (1×1) LEED-Reflexe der Zinn-dotierten, nicht rekonstruierten Oberfläche (Morales et al.⁵³)

In_2O_3 besitzt eine direkte Bandlücke von 3,75 eV, die durch n-Dotierung (meist wird Sn verwendet) erweitert werden kann⁵⁶ und Eine kleinere indirekte Bandlücke von $\sim 2,65 \text{ eV}$ ^{57,58}; für dünne Filme wurden indirekte Bandlücken von 1,8 bis 2,94 eV bestimmt^{59–61}.

3 Struktur der untersuchten Proben

In dieser Arbeit wurden GaN-Proben mit und ohne InGaN-Quantenfilm untersucht. Die Proben mit Quantenfilm stammen aus drei verschiedenen Wachstums-Serien. Sie wurden mittels der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) bei 780 (Serie (a)) bzw. 770 °C (Serien (b) und (c)) in c-Polarität auf c-polarem Saphirsubstrat gewachsen. Für das Wachstum wurden die Präkursoren Triethylgallium und Trimethylindium verwandt. Die Polarität wurde mittels Röntgenbeugung und Ätz-Experimenten bestimmt und durch Messungen der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestätigt.

Die GaN-Pufferschichten sind einige Mikrometer dick und besitzen eine geringe wachstumsbedingte, unbeabsichtigte Dotierung von $n \approx 5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$. Alle Quantenfilme haben eine Dicke von ~ 3 nm und einen Indiumgehalt von ~ 11 %. Die Quantenfilme sind jeweils mit einer Capschicht bedeckt, deren Dicke in 1, 3, 5 und 10 nm ausgeführt wurde. Dickenangaben und Indiumgehalte sind nominell, das heißt anhand von Wachstumsraten und Indiumanteilen dickerer Vergleichsproben bestimmt.

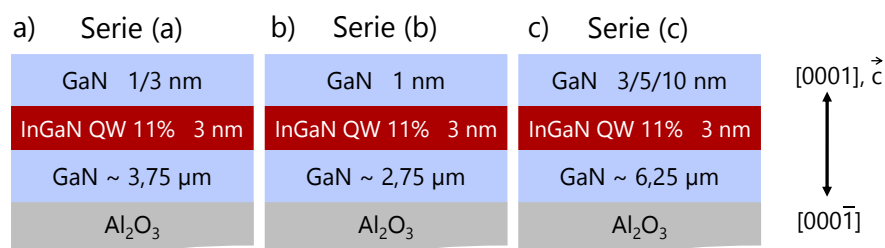


Abb. 3.1: Die verschiedenen Probenquerschnitte mit 1, 3, 5 und 10 nm dickem GaN-Cap, alle mit ~ 3 nm dickem Quantenfilm mit $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$. Wachstumstemperaturen lagen bei 780 °C für a) bzw. 770 °C für b) und c). Alle Quantenfilmproben dieser Arbeit werden im Folgenden gemäß dieser Skizze den Serien (a), (b) und (c) zugeordnet.

Als Vergleich zu den Quantenfilm-Proben standen zwei Arten von GaN-Proben zur Verfügung:

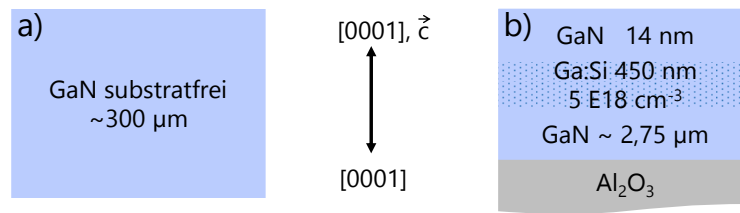


Abb. 3.2: a) substratfreies GaN hoher Qualität (GaN wird nach dem Wachstum vom Substrat gelöst.) b) In der MOVPE gewachsenes GaN ohne Quantenfilm für den direkten Vergleich mit den Quantenfilm-Proben gleichen Aufbaus aus Serie (c).

Zum einen sind das Proben aus substratfreiem GaN, skizziert in Abb. 3.2 a). Dieses wird zunächst auf einem Substrat gewachsen, welches aber nach dem Wachstum vom GaN abgelöst wird. Dadurch werden Verspannungen aufgrund von Gitterfehlanspassungen stark reduziert und man erreicht auch eine Reduzierung der Fehlstellen im Material^{62–64}. Im Verlauf dieser Arbeit werden Proben dieser Serie immer als „substratfreies GaN“ bezeichnet.

Bei der zweiten GaN-Probenserie handelt es sich um in der MOVPE gewachsenes GaN, das ebenfalls auf c-polarem Saphir-Substrat und unter denselben Wachstumsbedingungen gewachsen wurde wie die Quantenfilm-Proben der Serie (c). Statt Quantenfilm und Cap-schicht besitzen die Proben eine abschließende 14 µm dicke GaN-Schicht, wie in Abb. 3.2 b) skizziert ist. auf diese Proben wird sich in dieser Arbeit mit „GaN auf Saphirsubstrat“ bezogen.

Der Ergebnisteil dieser Arbeit zeigt unter anderem, welche Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften Proben mit gegenüber Proben ohne Quantenfilm zu beobachten sind und wie sich die Oberflächenqualität des Ausgangsmaterials auf die Oberflächeneigenschaften auswirkt.

4 Methoden der Charakterisierung oberflächennaher, dünner Schichten

Die Fragestellung, die die Vor- und Nachcharakterisierung der untersuchten Schichten beantworten soll, ist, welche Veränderungen die Präparation der Proben zur Folge hat. Dazu sind also Methoden nötig, die die Strukturen möglichst selbst nicht beeinflussen oder beschädigen und sowohl die Untersuchung der Oberflächen der Materialien gewährleisten als auch noch die der Quantenfilme unter einer Capschicht von bis zu 10 nm Dicke.

Die Kombination von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) und niederenergetischer Elektronen-Diffraktometrie (LEED) bietet genau diese Möglichkeiten: Über die XPS erhält man Informationen über die chemische Zusammensetzung (Stöchiometrie) und elektrischen Eigenschaften der obersten ~ 1 bis ~ 11 nm des Materials, abhängig vom betrachteten Emissionswinkel der Elektronen und der verwendeten Röntgenquelle und damit der Anregungsenergie. Die PL liefert die Lichtemission des Quantenfilms und damit auch Informationen über seinen Indiumgehalt und seine Homogenität. LEED-Untersuchungen geben Aufschluss über die Anordnung der Oberflächenatome bzw. der Symmetrie und Periodizität der Oberfläche. Um das Bild zu vervollständigen und Oberflächenveränderungen in der Größenordnung von Mikrometern zu beobachten, kann die Morphologie der Oberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht werden. Dadurch erhält man Informationen über die Rauigkeit der Oberfläche und eventuelle Beschädigungen wie Löcher in der Capschicht oder Kristalldefekte an der Oberfläche.

Die genannten Methoden sollen im Folgenden kurz allgemein beschrieben werden. Eine ausführlichere Darstellung erfolgt im Kapitel 5 „Oberflächenpräparation der Quantenfilm-Proben“. Dort werden die für die Diskussion der untersuchten Proben relevanten Details beschrieben. Die verwendeten Charakterisierungsmethoden lassen sich zunächst grob aufteilen in Untersuchungsmethoden, die an Luft und solche, die im Vakuum erfolgen.

4.1 Vor- und Nachcharakterisierung der Proben an Luft

4.1.1 Oberflächenmorphologie der Capschicht - Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (AFM) gehört zu den Rastersondenmikroskopen. Es tastet die Probenoberfläche nicht mittels Licht oder Elektronen ab, sondern mit einer Sonde. Die Sonde wird durch eine feine Metallspitze gebildet, die idealerweise in einem einzelnen Atom ausläuft. Die Spitze wird so nahe an die zu untersuchende Oberfläche gebracht, dass Spitzen- und Oberflächenatome miteinander in Wechselwirkung treten; das Prinzip ist in Abb. 4.1 a) skizziert. Auftretende Kräfte können zum Beispiel ionische Abstoßung sein, Pauli-Abstoßung, Adhäsion, Van-der-Waals-Kräfte, magnetische, elastische oder Kapillarkräfte⁶⁵. Während die Spitze rasterförmig in x-y-Richtung über die Probenoberfläche bewegt wird, verändern sich die wechselwirkenden Kräfte mit dem Abstand zwischen Messspitze und Probenoberfläche. Über einen Feedback-Loop und einen Piezokristall wird die Höhe z der Sonde nachgeregt, so dass der Abstand zwischen Messspitze und Probe immer gleich bleibt. Diese Bewegung der Messspitze wird mit Hilfe eines Laserstrahls erfasst, der auf die Rückseite des Cantilevers gerichtet ist: Ein 4-Quadranten-Photodetektor registriert die Auslenkung des reflektierten Strahls, so dass man über geeignete Software ein topografisches Bild der Probenoberfläche erhält.

Neben dem hier beschriebenen Kontakt- oder DC-Modus gibt es einen kontaktlosen Modus, den Tapping- oder AC-Modus. Bei diesem wird die Messspitze in eine resonante Schwingung versetzt und in größerem Abstand über die Oberflächenatome bewegt. Treten Oberflächenatome und Cantilever in Wechselwirkung, erhöht sich dessen Resonanzfrequenz, so dass die Amplitude der Cantileveroszillation gedämpft wird und eine Phasenverschiebung erfolgt. Über die Nachregelung der Höhe der Spitze kann auch hier ein topografisches Bild der Oberfläche erstellt werden. Da die auftretenden mechanischen Wechselwirkungen geringer sind als beim Kontaktmodus, eignet sich der Tappingmodus besonders bei der Untersuchung sehr rauer oder mit weichen Metalltröpfchen belegter Oberflächen. Es können so besser als beim Kontaktmodus ungewollte Kontakte von Spitze und Probe vermieden werden, die die Spitze beschädigen oder verschmutzen können. Bei der Charakterisierung der GaN-Oberflächen im Rahmen dieser Arbeit war es Bestandteil der Untersuchungen zu kontrollieren, ob Galliumtröpfchen auftreten, besonders da viele der durchgeführten Probenpräparationen unter galliumreichen Bedingungen erfolgten. Daher wurde ausschließlich der Tappingmodus angewandt.

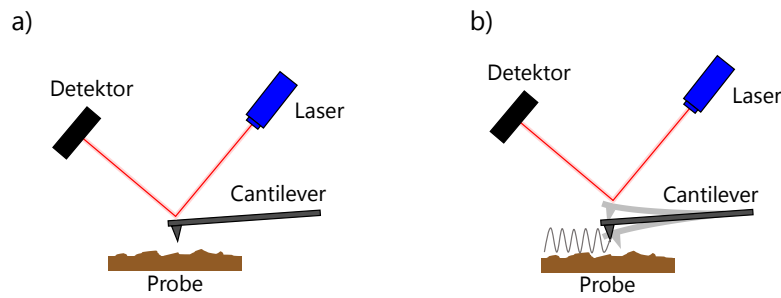


Abb. 4.1: Prinzip der Rasterkraftmikroskopie a) im Kontaktmodus b) im Tappingmodus. Skizze nach Ref⁶⁶

Für eine weitergehende Beschreibung sei auf einschlägige Literatur verwiesen, zum Beispiel auf Referenz⁶⁵.

4.1.2 Emissionseigenschaften und Homogenität des Quantenfilms - Photolumineszenzspektroskopie

Die grobe Oberflächenraasterung, auch mit dem Ergebnis einer geschlossenen und glatten Capschicht, gibt noch keinen Aufschluss über die Beschaffenheit des Quantenfilms unter dieser Capschicht. Um zu kontrollieren, ob dieser eine gute Qualität und homogene Schichtdicke besitzt, kommt die Photolumineszenz (PL) als weitere leistungsfähige und weitgehend zerstörungsfreie Charakterisierungsmethode zum Einsatz. Hierbei wird die zu untersuchende Probe durch eine externe monochromatische Lichtquelle angeregt, deren Energie oberhalb der Bandlücke des Materials liegt. Es werden Elektron-Loch-Paare generiert, indem Elektronen in höhere Energieniveaus angeregt werden, bei Halbleitern vom Valenz- ins Leitungsband. Darauf folgt eine strahlungslose Relaxation von Elektronen und Löchern an die Leitungsbandunter- bzw. die Valenzbandoberkante durch Stöße mit den Atomen des Kristallgitters. Nach einer materialtypischen Lebensdauer findet die Rekombination unter Lumineszenz statt, deren spektrale Verteilung gemessen wird. Das Spektrum erlaubt Rückschlüsse auf den Rekombinationsprozess und die damit verbundenen material-spezifischen Eigenschaften wie zum Beispiel die Defektdichte oder die Größe der Bandlücke. Diesbezüglich sei darauf hingewiesen, dass aus den Photolumineszenzspektren nicht direkt die Bandlücke eines Materials ablesbar ist, da verschiedene Effekte auf die Photolumineszenz wirken, von denen einige eine Rot- und andere eine Blauverschiebung des Spektrums zur Folge haben. Eine ausführliche Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit relevanten Effekte erfolgt am Beispiel der Probenspektren, die in Kapitel 5.2 diskutiert werden. Als weiterführende Literatur sei außerdem zum Beispiel Referenz⁶⁷ empfohlen.

Abhängig davon, welche Prozesse man beobachten will, wählt man mit dem Monochromator den jeweiligen Wellenlängenbereich für den Detektor aus. In dieser Arbeit sollten anhand der Quantenfilmmission bei $\sim 2,6$ bis $3,2$ eV die Veränderungen in der PL der Quantenfilme dokumentiert werden, sofern solche durch die Probenpräparation verursacht wurden. In Abb. 4.2 a) ist der verwendete Messaufbau skizziert. Die Anregung des Quanten-

films erfolgt hier durch einen gepulsten Argon-Fluorid-Excimerlaser der Wellenlänge 193 nm, also über der Bandlückenenergie des Quantenfilms (~ 420 nm) und der des GaNs (~ 362 nm). In Abb. 4.2 b) ist ein Übersichtsspektrum einer Quantenfilmprobe aus der Serie (b) zu sehen. Es zeigt die Intensität der Photolumineszenz einer GaN/In_{0.11}GaN_{0.89}/GaN-Quantenfilmprobe in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Drei charakteristische Peaks sind zu erkennen: 1. die Emission einer defektbedingten PL, 2. die Emission des InGaN-Quantenfilms und 3. die Emission des GaN-Substrats. Für eine detailliertere Beschreibung des Spektrums sei auf Abb. 5.5 in Kapitel 5.2 „Vorcharakterisierung mit Photolumineszenz-Spektroskopie“ (Seite 42) verwiesen. Um einen Energiebereich zu spektroskopieren, wie er in der Skizze dargestellt ist, müssen die Messungen mit zwei unterschiedlichen Beugungsgittern kombiniert werden. Alle weiteren, auswertungsrelevanten vergleichenden Messungen vor und nach der Probenpräparation waren auf den Bereich der InGaN-Quantenfilm-Lumineszenz beschränkt.

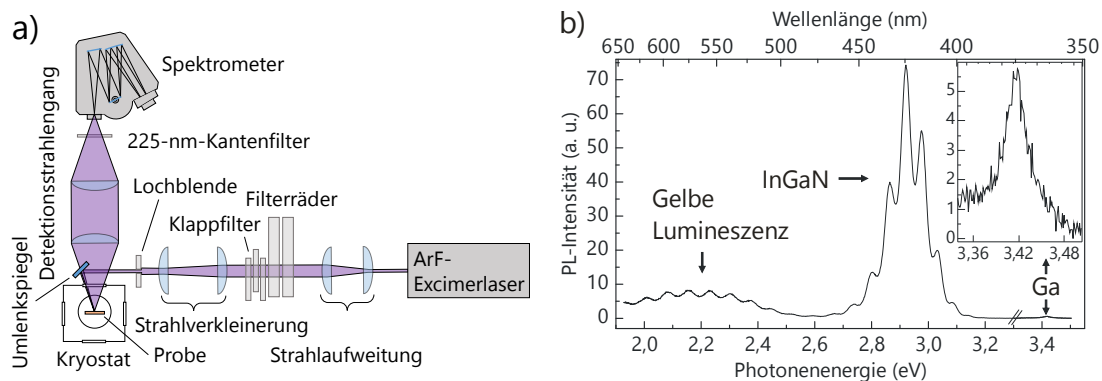


Abb. 4.2: a) Verwendeter PL-Messaufbau; Strahlengang: violett, Geräte und Filter: grau, Linsen, Spiegel und Gitter: blau. b) Übersichts-Spektrum der Emission eines GaN/InGaN/GaN-Quantenfilms (weitergehende Beschreibung: siehe unter Abb. 5.5).

Während einer Messung befindet sich die Probe in einem Vakuumbehälter, der mit flüssigem Helium gekühlt werden kann (Kryostat). Für weitergehende Informationen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen, zum Beispiel auf Referenz⁶⁸.

4.2 Methoden der Probencharakterisierung im Vakuum

Die in dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen Untersuchungsmethoden im Vakuum basieren auf der Verwendung von Elektronen als Informationsträger. Diese wechselwirken mit Materie, also auch mit den Gasmolekülen auf dem Weg von der Probe zum Messgerät. Die Methoden setzen daher einen möglichst niedrigen Umgebungsdruck voraus, der am besten in einer Ultrahochvakuum-Kammer gegeben ist. Hier beträgt der Druck $\leq 2 \cdot 10^{-10}$ mbar, sodass zum einen die mittlere freie Weglänge der Elektronen (durchschnittlich zurückgelegter Weg zwischen zwei Stößen) groß genug ist, dass die Elektronen ohne zu

stoßen den Weg von der Probenoberfläche zum Detektor zurücklegen können, und zum anderen die Probenoberfläche für die Dauer der Messung relativ unverändert bleibt (die Zeit, in der durchschnittlich jedes Atom an der Probenoberfläche von einem Restgasteilchen getroffen wird, liegt bei einem Umgebungsdruck von 10^{-10} mbar bei einigen Stunden⁶⁸, während sie bei normalem Luftdruck bei einigen Nanosekunden liegt). Weil die mittlere freie Weglänge der Elektronen sehr klein ist, sind Charakterisierungsmethoden, die Elektronen als Informationsträger nutzen, besonders oberflächensensitiv. Dies bedeutet auch, dass die untersuchten Oberflächen nur in geringem Maße von Verschmutzungen wie z. B. Wasser, Kohlenstoff- oder Sauerstoff-Verbindungen überdeckt sein dürfen.

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen hängt von ihrer kinetischen Energie und dem Umgebungsmaterial ab. Sie wurde erstmals 1979 von Seah und Dench⁶⁹ für einen weiten Energiebereich (0 bis 10.000 eV über Fermi-niveau) und verschiedene Festkörper-Materialien systematisch untersucht und durch Näherungskurven beschrieben. Abb. 4.8 b) auf Seite 31 zeigt eine solche Näherungskurve. Im Diagramm sind der für die niederenergetische Elektronen-Diffraktometrie (LEED) wichtige Energiebereich und die für die Messungen dieser Arbeit verwendeten Anregungsenergien der Röntgenstrahlung markiert.

4.2.1 Niederenergetische Elektronen-Diffraktometrie (LEED)

Die Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen ermöglicht die Untersuchung der Symmetrie der Anordnung der Atome in Oberflächenrekonstruktionen. Bei dieser Methode werden auf einen Kristall eingestrahlte Elektronen mit einer Wellenlänge, die in der Größenordnung der Gitterkonstanten liegt, am Kristallgitter der Proben gebeugt, zurückgeworfen und das Beugungsbild auf einem phosphoreszierenden Schirm aufgefangen, siehe dazu Abb. 4.3 a). Durch die Periodizität der atomaren Anordnung überlagern sich einzelnen Elektronenwellen zu deutlichen Leuchtreflexen an Punkten konstruktiver Interferenz. Das entstehende Reflex-Muster spiegelt die Symmetrie der Oberflächenrekonstruktion wieder und ist damit ein wertvoller Baustein beim Erstellen von Modellen für die Anordnung der Atome in oberflächennahen Schichten. Abb. 4.3 b) zeigt als Beispiel die hexagonal angeordneten LEED-Reflexe einer GaN-Oberfläche des hexagonalen Kristallgitters.

Durch Anpassung der Elektronenenergie von einigen 10 bis ~200 eV wird die Eindringtiefe der Elektronen im Bereich weniger Netzebenen variiert. Diese Messmethode setzt saubere, geordnete Oberflächenschichten voraus, da die Beugungsreflexe durch Überlagerung der Elektronen aus großen Bereichen entstehen: der Durchmesser der zur Messung beitragenden Fläche hängt vom Durchmesser des Elektronenstrahls ab, gewöhnlich beträgt dieser einige 100 μm . Die Reflexe sind umso schärfer, je regelmäßiger und weitreichender die Anordnung der Atome ist. Da man in der Wachstumsanlage die Charakterisierung und die Probenpräparation nicht durchführen kann, müssen die Proben ausgeschleust und für die Präparation und Analyse wieder in eine Vakuumkammer eingeschleust werden. Beim Kontakt mit Luft werden sie allerdings verunreinigt und müssen also vor der Präparation erst

wieder von unerwünschten Adsorbaten befreit werden (siehe dazu Kapitel 5.4 „Reinigen der Oberflächen von Adsorbaten“). Da GaN verglichen mit anderen Materialien wenige Verunreinigungen an der Oberfläche bindet, zeigt es auch nach Kontakt mit der Umgebungsluft und anschließendem Einschleusen in die Vakuumkammer klare LEED-Reflexe, Ga_2O_3 zum Beispiel erst nach entsprechender Vorbehandlung.

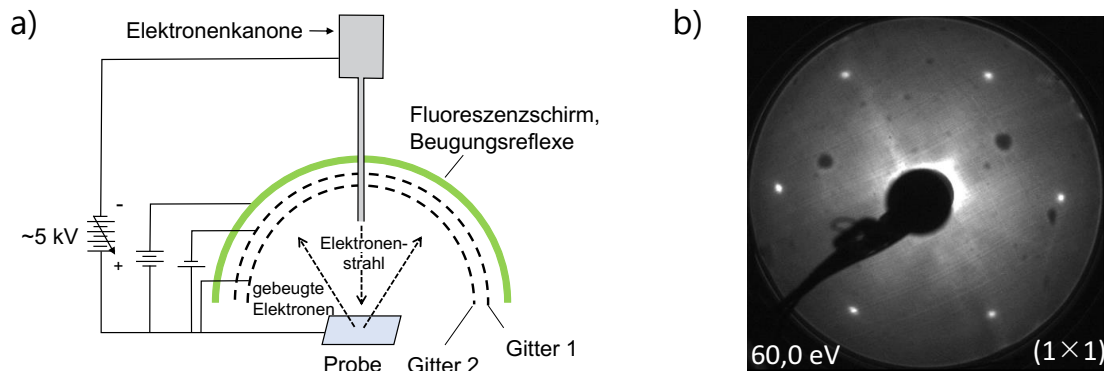


Abb. 4.3: a) LEED-Anordnung. Von links zur Bildmitte: Anschlusskabel und Elektronenkanone über dem Fluoreszenzschirm. b) LEED-Reflexe des hexagonalen Kristallgitters von GaN (0001) (1×1). Die Elektronenkanone ist im Foto als schwarzer Schatten erkennbar.

Ohne eine Oberflächenrekonstruktion hat ein Kristall an der Oberfläche die gleiche Struktur wie im Volumen, Elementarzellen haben die gleiche Größe. Kommt es durch die Präparation einer Oberfläche zu einer Rekonstruktion mit größeren Elementarzellen, beispielsweise durch Adatome wie in 2.1 beschrieben und in Abb. 2.3 skizziert, so ändert sich das Beugungsbild. Abb. 4.4 zeigt dies am Beispiel einer (3×3)-Oberflächenrekonstruktion. Dargestellt sind die Seitenansicht (a)) und die Draufsicht (b)) der obersten Atomlagen eines Kristalls mit einer Lage Adatomen. Sie bilden die in b) orange gekennzeichnete Elementarzelle, die im Realraum größer ist als die Elementarzelle des Volumenkristalls.

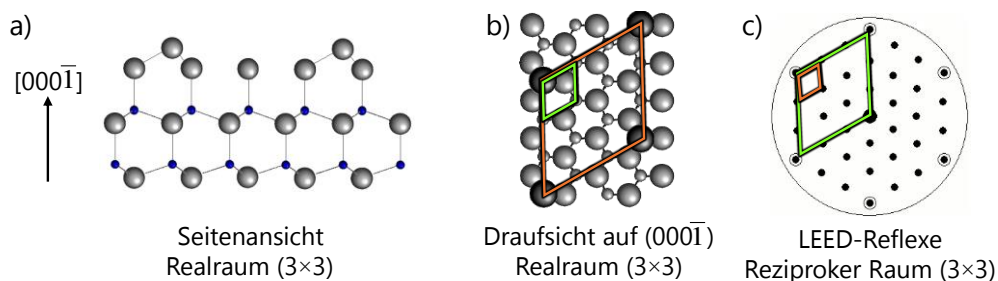


Abb. 4.4: a) Seitenansicht der (3×3)-Oberflächenrekonstruktion auf (0001̄)-polarem GaN nach Referenz⁷⁰; Galliumatome: grau, Stickstoffatome: blau. b) Aufsicht auf a). Man sieht nur Galliumatome: Atome der 2. Netzebene sind in reduzierter Größe dargestellt, nach Referenz⁷⁰. c) Simulation des Beugungsbilds einer (3×3)-Oberflächenrekonstruktion (erstellt mit der Software LEEDpat42⁷¹). Hauptreflexe sind umrandet. In b) und c) ist die Elementarzelle des Volumenkristallgitters grün und die der Rekonstruktion orange markiert.

Das LEED-Beugungsbild ist die Fouriertransformierte des realen Kristallgitters. Es zeigt also eine Abbildung des reziproken Gitters: die größten Abstände im reziproken Raum (Abstände der LEED-Leuchtreflexe) entsprechen den kleinsten Abständen im Realraum (Atomabstände). Umgekehrt sind größere Elementarzellen auf einer realen Kristalloberfläche im LEED als zusätzliche Reflexe mit kleineren Abständen zu erkennen. Daher ist die Elementarzelle, die die Adatome bilden, in Abb. 4.4 c) (orange) kleiner als die Volumen-Elementarzelle (grün). Die umrandeten Reflexe sind die Hauptreflexe der ersten Beugungsordnung.

Ein LEED-Beugungsbild enthält nur die Information über Intensitäten der Reflexe, die dem Betragsquadrat der Fouriertransformierten entsprechen, die Phaseninformation geht verloren. Daher ist die Rücktransformation zum kompletten Bild des realen Kristallgitters nur eingeschränkt und unter großem Rechenaufwand möglich. Ein Algorithmus für die systematische Lösung dieses Phasenproblems wurde 1934 erstmals von Arthur Lindo Patterson vorgeschlagen⁷², seitdem befassen sich viele Artikel mit der Verbesserung und Anwendung dieser Methode. In dieser Arbeit dienen die Informationen aus den LEED-Aufnahmen dazu, die Periodizität der Anordnung der Oberflächenatome zu erkennen, für verschiedene Proben zu vergleichen und mit den Präparationsbedingungen in Verbindung zu bringen sowie um Rückschlüsse auf die Qualität der Probenoberflächen zu ziehen.

4.2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Auch die Photoelektronenspektroskopie (PES) nutzt Elektronen als Informationsträger und ist daher ähnlich empfindlich und oberflächensensitiv wie die Elektronendiffraktometrie. Da sie weder mechanisch noch chemisch Probenmaterial abträgt, ist sie gleichzeitig auch weitgehend zerstörungsfrei. Im Gegensatz zur Elektronendiffraktometrie wird die Probe allerdings mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt und die so angeregten Elektronen treten aus dem Material aus. Dabei unterscheidet man nach der Anregungsenergie die Ultraviolett- und Röntgen-PES.

Grundlage der PES ist der äußere photoelektrische Effekt, für dessen Erklärung Albert Einstein 1921 den Nobelpreis für Physik erhielt: Elektronen, werden durch Strahlungseinwirkung so stark angeregt, dass sie ihre Energieniveaus und auch das Material verlassen können. In der PES beschreibt man diesen Vorgang vereinfacht mit einem Dreischritt-Modell: 1. Anregung der Elektronen, 2. Bewegung der Elektronen durch das Material, 3. Durchstoßen der Oberfläche. Im Experiment werden die Elektronen, die aus dem Festkörper austreten in einem Detektor aufgefangen und ihrer kinetischen Energie gemäß gezählt.

Die folgende Abb. 4.5 a) zeigt ein Foto des XPS-Versuchsaufbaus mit rot skizziertem Strahlengang von der Röntgenanode über den Monochromator auf die Probe und von dort über den Energieanalysator bis zum Detektor, im b)-Teil der Abbildung sind die einzelnen Stationen noch einmal deutlicher skizziert. Der von der Probe emittierte Elektronenstrahl durchläuft auf dem Weg zum Analysator ein elektronisches Linsensystem, welches ihn auf

den Eintrittsspalt des Analysators fokussiert. Auf dem Weg durch den Halbkugelanalysator durchläuft der Elektronenstrahl ein Potential, das zwischen der äußeren und der inneren Halbkugel angelegt ist. Nur solche Elektronen passieren den Analysator, deren Flugbahn durch das Potential derart gekrümmt wird, dass sie nicht gegen die Analysatorwände stoßen und den Detektor erreichen. Für jede durch ein entsprechendes Potential ausgewählte kinetische Energie wird die Anzahl der detektierten Elektronen im Detektor gezählt und in einem Spektrum aufgetragen.

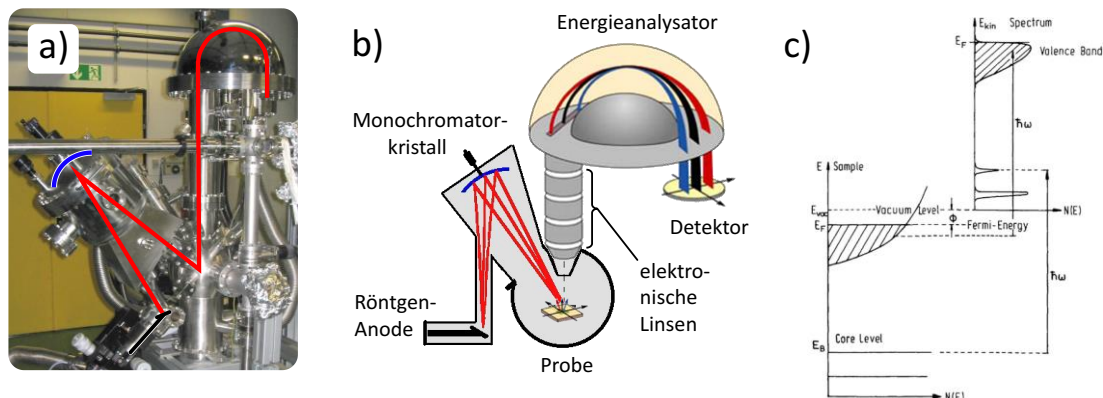


Abb. 4.5: a) Vakuumkammer mit XPS-Experiment und Strahlengang von Röntgenstrahlung und Photoelektronen. b) Strahlenverlauf im Innern des Monochromators und Halbkugelanalysators nach⁷³ und⁷⁴. c) Beziehung zwischen den Energieniveaus in einem Festkörper und Energieverteilung der Elektronen nach Anregung durch Photonen der Energie $h\nu$. Quelle: ⁷⁵.

Die kinetische Energie eines Elektrons ist abhängig von seinem ursprünglichen Energieniveau im Festkörper (Core Level) und ermöglicht daher im Allgemeinen eine genaue Zuordnung zu chemischem Element und Atomorbital. In Abb. 4.5 c) sind schematisch die energetischen Verhältnisse der Core Level und der Energieverteilung ausgelöster Elektronen skizziert, nachdem sie durch die Energie $h\nu$ angeregt wurden. Die diskreten Energieniveaus im Festkörper erscheinen im Photoelektronenspektrum als Peaks mit einer natürlichen Linienbreite (Lorentzprofil). Diese ist von der heisenbergschen Energie-Zeit-Unschärferelation gegeben und hängt von der Lebensdauer der Zustände im Festkörper ab. Die Emissionslinien erfahren außerdem eine gaußförmige Verbreiterung durch äußere Einwirkungen, wie zum Beispiel durch den Einfluss der Messapparatur und die Umgebungstemperatur, woraus sich durch Faltung ein Voigt-Profil der Peaks eines Photoelektronenspektrums ergibt.

Durch detaillierte Auswertung der einzelnen Emissionslinien können Rückschlüsse auf die Bindungspartner der Elemente geschlossen werden, sodass sich ein detailliertes Bild der chemischen Komposition der untersuchten Schicht ergibt. Zusätzlich gibt ein solches Spektrum auch Einsichten in die elektronischen Eigenschaften des Materials, dadurch dass es besetzte Zustände zwischen Fermi- und Anregungsenergie zeigt.

Abb. 4.6 zeigt das Röntgenphotoelektronenspektrum einer durch Sauerstoff (O 1s) und Kohlenstoff (C 1s) verunreinigten $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ -Quantenfilm-Probe im Energiebereich von 0 eV bis 600 eV. Man sieht sowohl Core-Level-Beiträge (gekennzeichnet durch Elementbezeichnung und Haupt- und Drehimpulsquantenzahl des Energieniveaus) als auch Auger-Linien (Ga-LMM, Benennung durch Element und beteiligte Energieniveaus). Im Falle der Anregung mit $h\nu = 1486,7$ eV liegen Gallium-Auger-Emissionslinien (Ga-LMM) und die Core-Level-Emission von Stickstoff (N 1s) bei sehr ähnlichen Energien, so dass die Peaks überlappen.

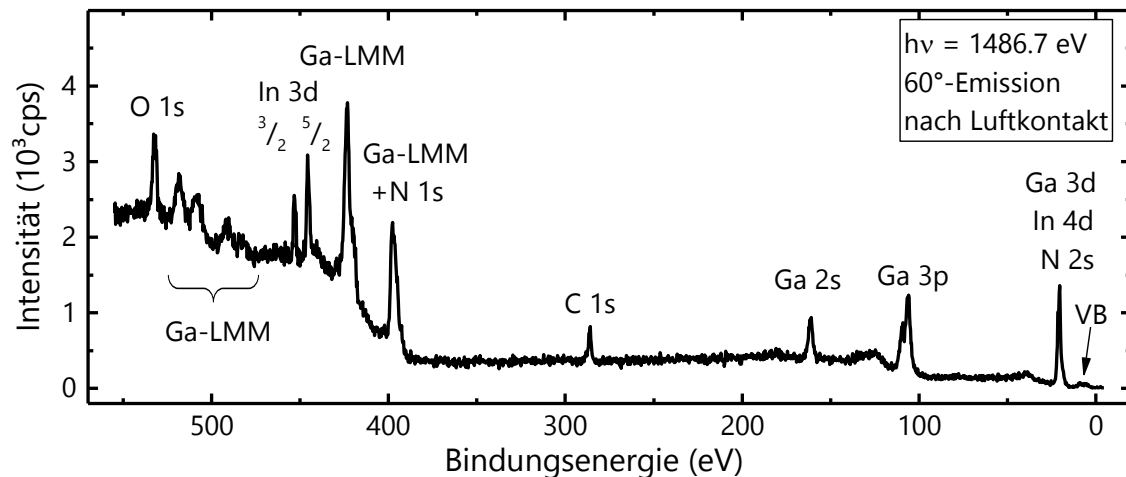


Abb. 4.6: Übersichtsspektrum einer durch Luft verunreinigten $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ -Quantenfilm-Probe aus einer oberflächensensitiven 60° -Emissionsmessung. Quelle: eigene Messung

4.2.2.1 Monochromatisierung, Auflösung und Kalibrierung

Die Photoelektronenspektroskopie ermöglicht, je nach Einstellungen der Messparameter, unterschiedliche Schwerpunkte im Hinblick auf die Auswertung der Daten. Für die verwendeten Proben haben sich bestimmte Einstellungen als optimal erwiesen, die im Folgenden beschrieben und erklärt werden sollen.

Die vorliegende Röntgenquelle bietet die Möglichkeit mit zwei unterschiedlichen Anregungsenergien zu arbeiten. Dazu ist die Röntgenquelle mit einer sogenannten Zwillinganode ausgestattet. Diese besteht aus zwei Anoden: einer Silberanode, deren L_α -Linie des Röntgenspektrums eine Anregungsenergie von 2984,3 eV liefert, und einer Aluminiumanode, deren K_α -Linie bei 1486,7 eV liegt. Beide Emissionslinien werden durch denselben Quarz-Einkristall nach der Bragg-Bedingung monochromatisiert (siehe Bragg-Gleichung (2), Seite 28). Der Einkristall ist ellipsoidal gekrümmt derart, dass die Oberfläche des Kristalls, die Strahlungsquelle und die Probe auf einem Kreis liegen und eine sogenannte Rowland-Geometrie bilden (Rowland circle). Sowohl die Quelle als auch die Probe liegen bei der Rowland-Geometrie für Strahlung einer bestimmten Wellenlänge in Fokuspunkten des Kristalls. So erfolgt die Monochromatisierung mit größtmöglicher Strahlungsintensität bei möglichst geringer Linienbreite der monochromatisierten Strahlung. Ändert man die Energie der

Anregungsstrahlung, justiert man so, dass Strahlungsquelle, Einkristall und Probe wieder auf einem Rowland-Kreis liegen.

Für die benutzte Silberanode ergibt sich dies in der 2. Beugungsordnung. Nach Bragg gilt: Von polychromatischer Strahlung, die unter einem Winkel θ_{hkl} auf eine Netzebene mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} fällt, wird der Anteil λ_m der Strahlung unter einem Winkel θ reflektiert, für den die Bragg-Bedingung erfüllt ist:

$$\text{Bragg-Gleichung:} \quad 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda_m \quad (2)$$

n Bezeichnet hier die Beugungsordnung. Die Bragg-Gleichung ist für die Wellenlänge λ_1 der Al $K\alpha$ -Strahlung in der 1. Ordnung und für die Ag $L\alpha$ -Strahlung $\lambda_2 = \lambda_1/2$ in der 2. Ordnung erfüllt. Die Strahlungsintensität in der 2. Beugungsordnung ist deutlich schwächer als in der 1.: Das Intensitätsverhältnis der hier verwendeten monochromatisierten Al $K\alpha$:Ag $L\alpha$ -Linien bei gleicher Anregungsleistung ist 125:1 (Referenz⁷⁶). Messungen mit der Ag-Anode müsste man demnach 125-mal so lange integrieren wie Messungen mit der Al-Anode, um dasselbe Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. In der Praxis verwendet man eine Kombination von erhöhter Beschleunigungsspannung, erhöhter Passenergie (Erklärung im folgenden Absatz) und einer zeitlich vertretbar höheren Anzahl von Integrationen. Dennoch muss man eine verminderte Auflösung durch Verbreiterung der Spektrallinien und ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis in Kauf nehmen. Die Strahlungsintensität der Ag-Anode in der zweiten Ordnung während der vorliegenden Messungen betrug etwa 1/6 der Strahlungsintensität der Al-Anode.

Die Passenergie ist eine der einstellbaren Größen, die zur Verfügung stehen, um die Energieauflösung einer Messung zu beeinflussen. Die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen kann, abhängig von der Energie der anregenden Strahlung, bis zu einigen kV betragen. Von dieser Energie werden die Elektronen auf dem Weg zum Eintrittsspalt (siehe Abb. 4.5 b)) durch ein Gegenpotential auf eine niedrigere kinetische Energie abgebremst. Mit dieser sogenannten Passenergie passieren sie dann den Eintrittsspalt und den Analysator. Je geringer der Wert ist, auf den die Passenergie eingestellt wird, umso empfindlicher ist der auf geringe Energien optimierte Analysator gegenüber Abweichungen von dieser Energie und umso kleiner ist der Fehler der Messung. Dies ist besonders wichtig um im Spektrum energetisch dicht beieinander liegende Peaks auflösen zu können und wirkt sich am stärksten aus bei Elektronen mit sehr hoher kinetischer Energie bzw. sehr niedriger Bindungsenergie: Sie kommen von den äußeren Schalen der Atome und werden am stärksten von den elektronischen und chemischen Veränderungen beeinflusst, die man beobachten will.

Der verwendete hemisphärische Analysator (HSA), mit dem die kinetische Energie der ihn passierenden Elektronen ausgewählt wird, hat einen mittleren Radius von $R_0 = 100$ mm und besteht aus zwei halbkugelförmigen Kondensatorplatten mit den Radien $R_1 = 0,75 R_0$ und $R_2 = 1,25 R_0$, die während einer Messung auf unterschiedlichen Potentialen V_1 und V_2

liegen. Die aus der Probe austretenden, beschleunigten Elektronen bewegen sich durch den Einfluss des radialen elektrischen Feldes auf gekrümmten Bahnen und erreichen den Austrittsspalt des Analysators, wenn ihre kinetische Energie genau in dem Bereich liegt, der sie weder gegen die äußeren, noch gegen die inneren Analysatorwände stoßen lässt. Für Elektronen, die sich auf R_0 bewegen, gilt

$$E_{pass} = (-q)k\Delta V \quad (3)$$

mit der Teilchenladung q , der Potentialdifferenz $\Delta V = V_2 - V_1$ und der Kalibrierungskonstante k , für welche gilt:

$$k = \frac{R_1 R_2}{2R_0(R_2 - R_1)} = 0,9375 \quad (4)$$

Für die vorliegenden Messungen wurden möglichst niedrige Passenergien von 10 eV bzw. 20 eV für die Anregung mit 1486,7 eV bzw. 2984,3 eV gewählt, um eine möglichst hohe Energieauflösung zu ermöglichen. Die Energieauflösung, die ein Spektrometer tatsächlich erreicht, hängt zum Teil von unveränderbaren Größen ab, wie dem Durchmesser des Analysators und der Energie und Energieverteilung der Röntgenquelle. Hinzu kommen die Spalt- und Linseneinstellungen der Apparatur und die Probentemperatur. Die während der vorliegenden Messungen bei Raumtemperatur und mit den verwendeten Passenergien erreichte Energieauflösung wurde überprüft, indem die Halbwertsbreite einer Molybdän-Fermikante eines Probenhalters spektroskopiert wurde, wie in Abb. 4.7 a) zu sehen ist. Die daraus ermittelte Auflösung (ΔE von 88 bis 12 % der Intensität der Fermikante) beträgt $\sim 0,4$ eV für die Anregung mit 1486,7 eV und $\sim 0,6$ eV für die Anregung mit 2984,3 eV.

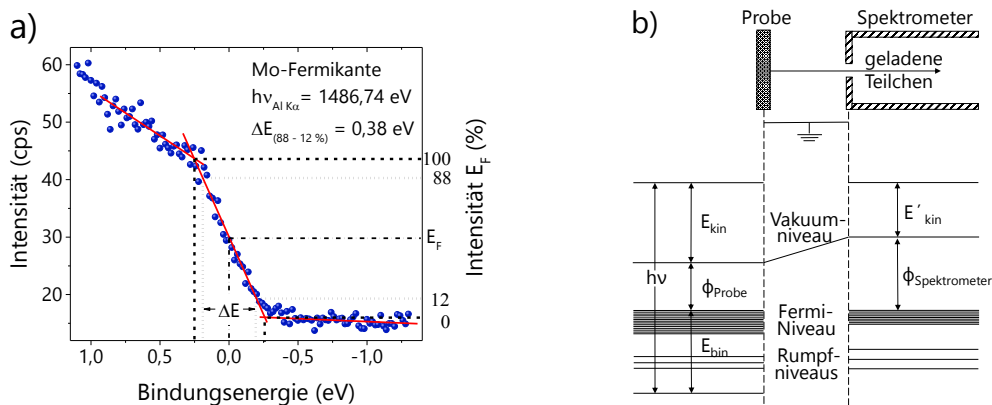


Abb. 4.7: a) Auflösung, gegeben durch die Energiedifferenz zwischen 12 % und 88 % der gemessenen Signalintensität der Fermikante: $\sim 0,4$ eV für die Anregung mit 1486,7 eV (Al $K\alpha$). Die energetische Mitte der Fermikante liefert den Nullpunkt der Bindungsenergie-Skala. b) Energieschema von Probe und Spektrometer während der Messung, nach⁷³.

Die Fermi-Niveaus von Metall und Halbleiter gleichen sich im leitenden Kontakt einander an, somit kann das gemeinsame Fermi-Niveau zur Kalibrierung der Bindungsenergie-Skala des Photoelektronenspektrums dienen - die energetische Mitte einer an Metall gemessenen Fermi-Kante, wie sie in Abb. 4.7 zu sehen ist, liefert den Nullpunkt der Skala.

Um die Bindungsenergie aus der kinetischen Energie der Elektronen zu berechnen, benötigt man die Austrittsarbeit des Materials (siehe Gleichung (6)), die für verschiedene Materialien unterschiedlich und im Allgemeinen nicht bekannt ist. Sie kann jedoch ersetzt werden, wenn man die Austrittsarbeit der Messapparatur kennt:

Da die Proben mit dem Molybdänprobenhalter und somit auch mit dem Spektrometer in Kontakt stehen und sich mit ihnen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, gilt, dass sich die Fermi-Niveaus von Probe, Probenhalter und Spektrometer angleichen (siehe Abb. 4.7 b)). Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeit von Probe und Messapparatur misst das Spektrometer eine andere kinetische Energie der Elektronen als die tatsächliche, nämlich E'_{kin} . Es gilt:

$$E_{kin} + \Phi_{Probe} = E'_{kin} + \Phi_{Spektrometer} \quad (5)$$

Dabei sind E_{kin} bzw. E_{bin} die kinetische bzw. die Bindungsenergie der detektierten Elektronen, $h\nu$ die Energie der anregenden Röntgenstrahlung, und $\Phi_{Spektrometer}$ die Austrittsarbeit des Spektrometers. Die Bindungsenergie eines aus der Probe gelösten Photoelektrons lässt sich also angeben als:

$$E_{bin} = h\nu - E_{kin} - \Phi_{Probe} \quad (6)$$

Durch die Gültigkeit von Gleichung (5) kann die Austrittsarbeit der Probe für die Bestimmung der Bindungsenergie durch die Austrittsarbeit des Spektrometers ersetzt werden. Diese muss für jede Messanlage bestimmt werden und beträgt für das verwendete Spektrometer 4,212 eV. Um Photoelektronenspektren verschiedener Anregungsquellen vergleichbar zu machen, rechnet man für gewöhnlich die kinetischen Energien nach Gleichung (6) in Bindungsenergien um.

Wie bereits beschrieben ermöglichen die beiden zur Verfügung stehenden Anregungsenergien die Untersuchung der Proben mit Elektronen aus unterschiedlicher Informationstiefe (d_i), jedoch kann zusätzlich die Informationstiefe einer Messung durch Verkippen der Probe reduziert werden: Da die mittlere freie Weglänge der Elektronen eine feste Größe ist, können die Elektronen, die mit einem Winkel zur Oberflächennormalen aus der Probe austreten, nur von oberflächennäheren Schichten stammen (siehe in Abb. 4.8 a) den Vergleich für die Austrittswinkel von 0° und 60°).

Für die Auswertung ist zu beachten, dass 1. eine Messung immer die Integration aller Informationen aus einem Schichtdickenbereich von der Material-Vakuum-Grenzfläche bis

zur maximalen Austrittstiefe enthält und 2. die Anzahl der emittierten Elektronen nach dem Absorptionsgesetz exponentiell mit der Austrittstiefe abnimmt. Tiefer liegende Schichten leisten einen exponentiell kleineren Beitrag zum Spektrum als Schichten darüber. Somit wird der Beitrag eines vergrabenen Quantenfilms in einigen Nanometern Tiefe klein, während der Beitrag von Oberflächenatomen, wie zum Beispiel Verschmutzungen oder die die Oberfläche abschließende Atomsorte des Kristalls (Terminierung), groß ist. Da man selten vollständig homogene Schichten untersucht, muss man dies bei der Interpretation der Ergebnisse immer berücksichtigen. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit alle Messungen in mindestens zwei Emissionswinkeln durchgeführt, durch deren Vergleich erst verbindliche Aussagen darüber getroffen werden können, welche Atomsorten vordringlich von der Materialoberfläche stammen.

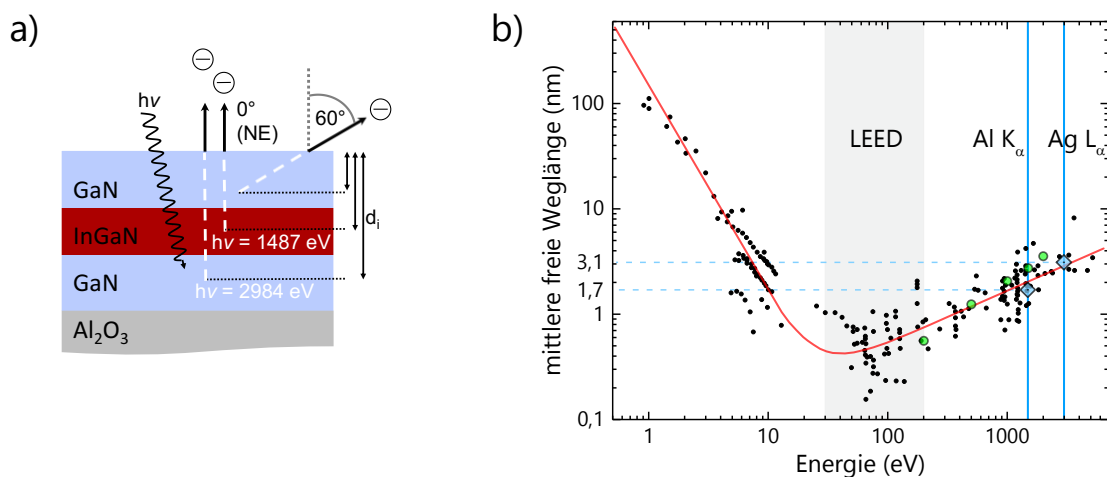


Abb. 4.8: a) Skizze eines Probenquerschnitts mit InGaN-Quantenfilm und GaN-Capschicht, einfallende Röntgenstrahlung der Energie $h\nu$ und Elektronenaustrittstiefen für verschiedene ν bei Emissionswinkeln von 0° und 60° . b) Mittlere freie Weglänge (IMFP) von Elektronen mit kinetischen Energien zwischen 1 und 5000 eV in elementaren Festkörpern, Punkte entsprechen empirischen Daten, rote durchgezogene Linie: Verlauf der Näherungsfunktion von Seah und Dench⁶⁹, Abbildung nach Referenz⁶⁹. Grün gefüllte Kreise: experimentelle IMFPs in GaN von Krawczyk et al.⁷⁷. Hellblau gefüllte Vierecke: Im Rahmen dieser Arbeit ermittelte IMFPs für GaN/InGaN. Markierter Energiebereich für LEED: grau unterlegt; Anregungsstrahlung der XPS (Al K_α , Ag L_α): blaue Linien.

Der Graph in Abb. 4.8 b) verdeutlicht die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern von ihrer kinetischen Energie. Er zeigt eine von Seah und Dench 1979 veröffentlichte Übersicht über experimentelle Werte für verschiedene Elemente (schwarze Punkte) und ihre ermittelte Näherungskurve (rot)⁶⁹ für den Bereich von 1 bis etwa 5000 eV. Ab Energien über ~ 13 eV steigt mittlere freie Weglänge mit zunehmender Energie. Die Werte streuen stark in Abhängigkeit vom Material: Betrachtet man Elektronen mit einer kinetischen Energie von $h\nu \approx 1500$ eV (entspricht Anregung durch die Al K_α -Linie, hellblau), liest man mittlere freie Weglängen von 1 bis 4 nm ab. Dem Graphen sind die experimentellen Werte für GaN aus der Arbeit von Krawczyk et al.⁷⁷ hinzugefügt (grün gefüllte Kreise) sowie die Werte, die für das GaN/InGaN-System im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden

(blaue Vierecke, Berechnung siehe Kapitel 6.1.2). Selbst diese Werte, die dasselbe Materialsystem betreffen, weichen signifikant voneinander ab: Bei der Anregung mit 1486,7 eV (Al $K\alpha$ -Strahlung) liest man beispielsweise bei Krawczyk et al. einen Wert von $\lambda = 2,7$ nm ab, während der im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelte Wert $\lambda = 1,7$ nm beträgt. In der Literatur gibt es inzwischen detaillierte Untersuchungen für unterschiedliche Materialsysteme und diesen angepasst weiter entwickelte Formeln, die beispielsweise auch elastische Stöße oder Abweichungen für unterschiedliche Schichtdicken und Emissionswinkel in die Berechnung einbeziehen. Man gibt daher inzwischen eine effektive Absorptionslänge λ an (engl.: effective attenuation length, EAL)^{78–80}, die sich von der mittleren freien Weglänge stark unterscheiden kann, beispielsweise bei Emissionswinkeln $> 60^\circ$.

Die Informationstiefe d_i einer Messung ist proportional zur effektiven Absorptionslänge λ der Elektronen. Anschaulich entstammen etwa 63 % der Signale einer Messung Tiefen bis zur effektiven Absorptionslänge λ , 86 % Tiefen bis 2λ , und 95 % Tiefen bis 3λ . Daher wird eine Tiefe von 3λ in dieser Arbeit als die Informationstiefe d_i der Messung bezeichnet. Bei der verwendeten Anlage und den untersuchten Proben erreicht man eine Informationstiefe von bis zu ~ 11 nm mit der Anregungsenergie $h\nu = 2984,3$ eV (Ag $L\alpha$ -Linie). Dieser Wert ergibt sich als Schätzwert aus der Tatsache, dass es bei dieser Anregungsenergie gerade noch möglich ist, Elemente (Indium) aus dem Material unter einer 10-nm-Capschicht zu detektieren.

Die räumliche Auflösung der XPS hängt von den Messeinstellungen ab, beispielsweise vom Maß der Fokussierung der Röntgenstrahlung, und ist typischerweise, $\leq 5 \mu\text{m}$ ⁸¹. In den in dieser Arbeit diskutierten Messungen wurde die Messanlage im nicht-fokussierenden Modus betrieben. Die angeregte Fläche auf der Probe, die zur Messung beiträgt, misst dabei $4 \cdot 1$ mm.

4.2.2.2 Auger-Linien im XPS-Spektrum

Wird ein durch die anregende Röntgenstrahlung herausgeschlagenes Elektron durch ein Elektron eines höheren Energieniveaus aufgefüllt, kann die dabei freiwerdende Energie strahlungslos auf ein weiteres Elektron eines höheren Energieniveaus übertragen werden, so dass dieses Elektron den Festkörper verlassen kann. Solche durch den sogenannten Augereffekt freiwerdenden Elektronen werden in der Augerelektronenspektroskopie (AES) detektiert, man findet sie aber auch im Spektrum der XPS. Im XPS-Spektrum sind Linien der Augerprozesse von denen der Photoelektronen unterscheidbar, denn ihre energetische Lage hängt nicht von der Energie der anregenden Strahlung ab. Bei einem Variieren der Anregungsenergie lassen sie sich also im Spektrum dadurch identifizieren, dass ihre kinetische Energie sich nicht ändert, während die kinetischen Energien von Elektronen aus Atomorbitalen sich um die Differenz der Anregungsenergien verschieben.

Im Rahmen dieser Arbeit ist dies von Bedeutung, da bei einer Anregungsenergie von 1486,7 eV Gallium-Augerlinien sehr dicht neben der Photoemission des Stickstoffniveaus

N 1s liegen, so dass sich die Emissionen im XPS-Spektrum teilweise überlagern. Da Auger-Linien keine Voigtprofile aufweisen, können sie nicht physikalisch sinnvoll gefittet werden: Beim Fitten der Daten bildet man die gemessenen Emissionslinien durch Modellfunktionen nach, die man so lange anpasst, bis der Unterschied zu den Messdaten minimiert ist. Die Modellfunktionen haben Voigtprofile, entstehen also aus der Faltung von Gauß- und Lorentzprofilen. Somit entsprechen die Modellfunktionen im Fall der Augerlinien nicht den physikalischen Gegebenheiten, was einen Unsicherheitsfaktor in der Datenauswertung darstellt und die Interpretationsmöglichkeiten einschränkt. Ein Stickstoff-Gallium-Verhältnis zum Beispiel ist aus einem solchen Spektrum nur mit großem Fehler zu entnehmen. Durch die Verwendung einer zweiten Anregungsenergie können Spektren gewonnen werden, in denen die N 1s-Emissionslinie nicht überlagert ist und besser ausgewertet werden kann.

4.2.2.3 Hybridisierungen der valenzbandnahen Energieniveaus

Die Photoemissionslinien im Energiebereich nahe dem Valenzband, also bei sehr geringen Bindungsenergien von $\sim 14 - 23$ eV, siehe zum Beispiel Abb. 5.18, stammen in der Regel von nicht an den Bindungen beteiligten Elektronen aus den äußeren Hüllen der Atome. Sie befinden sich aber so nah an den Bindungselektronen, dass ihre energetischen Zustände noch stark davon beeinflusst werden, wenn sich zum Beispiel durch Ad- oder Desorption oder Umordnung von Atomen die Bindungseigenschaften der Atome ändern, Bindungen entstehen oder/und getrennt werden. Aus diesem Grund ist dieser valenzbandnahe Energiebereich der Photoemissionsspektren für diese Arbeit besonders interessant.

Beim InGaN-System gibt es allerdings einige Besonderheiten zu beachten, dadurch, dass die in diesem Energiebereich liegenden Ga 3d- und In 4d-Emissionen nicht rein Core Level-artig sind. Die Niveaus bilden Hybridzustände mit anderen Energieniveaus und können daher nicht physikalisch sinnvoll mit Modellfunktionen gefittet werden, die Voigtprofile haben, also aus der Faltung eines Gauß- und eines Lorentzprofils entstehen, wie dies für Core Level sonst der Fall ist. Um Spektren aus diesem Energiebereich physikalisch sinnvoll auszuwerten, bedarf es einiger Vorbetrachtungen und Erläuterungen, die im Kapitel 5.6 „Vorbereitende Betrachtungen für die Auswertung der valenzbandnahen Photoemissionsspektren“ gegeben werden.

5 Oberflächenpräparation der Quantenfilm-Proben

Die Wafer wurden nach dem Wachstum für die Vorcharakterisierung in Viertelwafer gespalten und durch Laserritzung ein Gitter von Kerben für Sollbruchstellen auf der Rückseite erzeugt, welches das Herausbrechen von Probenstücken erleichtert. Danach erfolgte die Vorcharakterisierung für die Möglichkeit des späteren Vergleichs der Probeneigenschaften vor und nach der Präparation.

5.1 Vorcharakterisierung durch Rasterkraft-Mikroskopie

Die Viertelwafer wurden zunächst mit dem Rasterkraftmikroskop auf Oberflächenschäden untersucht. Bei Proben mit Quantenfilmen lässt sich so auch feststellen, ob die oberste Schicht der Proben - die Capschicht, die sich über dem Quantenfilm befindet - geschlossen ist oder Lücken aufweist. Besonders bei ultradünnen Schichten von ~ 1 nm, was im Kristall der Höhe von nur zwei c-Gitterkonstanten entspricht, kann es durch Unregelmäßigkeiten beim Wachstum vorkommen, dass die Capschicht nicht geschlossen ist. Dies bedeutet, dass das Tempern der Probe (kontrolliertes Erhitzen in inerter Atmosphäre bzw. Vakuum) verstärkt auf den nur unzureichend geschützten InGa_N-Quantenfilm wirkt. So ist es bei Temperaturen von über 650 °C möglich, dass Indiumatome aus Capschicht-freiem InGa_N an die Oberfläche diffundieren: Friedrich et al. beobachteten bei der Präparation von In_{0.15}Ga_{0.85}N, dass bei 660 - 670 °C Oberflächenrekonstruktionen entstanden, die auf eine Diffusion von Indiumatomen aus der oberflächennahen zweiten Monolage an die Oberfläche schließen ließen²⁷. Grund für die Indiumdiffusion ist die Größe der Indiumatome - sie sind größer als Galliumatome, was Verspannungen des Kristallgitters zur Folge hat. Dies führt zu einer höheren Gesamtenergie. Um die Verspannung zu reduzieren und so die Gesamtenergie zu minimieren, streben die Indiumatome an die Kristalloberfläche. Eine geschlossene GaN-Capschicht über einem InGa_N-Quantenfilm unterdrückt diesen Vorgang, jedoch ist beobachtet worden, dass bei Temperaturen von 875 °C Indium aus dem Quantenfilm in die Capschicht diffundiert²⁸. Ist die Capschicht dünn, könnten die Indiumatome sie also überwinden und dann desorbieren⁸². Besonders an Stellen, wo das Kristallgitter durch Fehlstellen gestört ist bzw. eine Grenzfläche von InGa_N zum Vakuum vorliegt, ist dies möglich.

In Abb. 5.1 a) ist eine AFM-Aufnahme einer Probe mit Wachstumsunregelmäßigkeiten aus der Serie (a) abgebildet. Die Oberfläche weist Löcher mit lateralen Durchmessern in der Größenordnung von Mikrometern auf. Die Linescans in Abb. 5.1 b) zeigen, dass diese

Löcher bis zu 20 nm unter das Oberflächenniveau reichen. Das bedeutet, dass Quantenfilm und Capschicht an diesen Stellen nicht vorhanden oder verändert sind. Besonders im Bereich der Loch-Ränder, deren atomarer Aufbau nicht bekannt ist, sind die Materialeigenschaften nicht genau bekannt und somit auch nicht deren Einfluss auf die Messergebnisse. Beispielsweise wäre hier aufgrund der veränderten Ausrichtung der Oberfläche ein anderes Quantenfilm-Wachstum als in c-Richtung zu erwarten, was eine andere Quantenfilmdicke oder/und einen veränderten Indiumanteil zur Folge hätte. Dadurch wären auch die Photolumineszenzeigenschaften anders als beim in c-Richtung gewachsenen Quantenfilm. Man muss im Einzelfall sorgfältig prüfen, ob sich eine solche Probe für eine systematische Untersuchung eignet. Im vorliegenden Fall betrug die Dichte der Löcher etwa $10^5/\text{cm}^2$, wie AFM-Bildern mit insgesamt über $10.000 \mu\text{m}^2$ Fläche entnommen wurde. Bei einer Fläche von $\sim 1 \mu\text{m}^2$ pro Loch ist anschaulich $\sim 1/1000$ der Fläche des Quantenfilms durch die beschriebenen Löcher beschädigt oder ohne Capschicht. Die PL-Spektren dieser Probe wiesen keine Auffälligkeiten auf und waren vergleichbar mit denen anderer Proben mit geschlossenen Capschichten. Die Auswirkung der Löcher auf die Photolumineszenz des Quantenfilms wurde daher in diesem Fall als vernachlässigbar eingestuft.

Ein Tempern einer solchen Probe bis zu $\sim 800^\circ\text{C}$ könnte im ungünstigsten Fall zur Folge haben, dass an den Lochrändern bei fehlender Capschicht Indium ins Vakuum desorbiert. Die betroffenen Bereiche wären einige Gitterkonstanten weit, also kleiner als die Diffusionslänge von Exzitonen, die in GaN bei Raumtemperatur in der Größenordnung von unter 100 nm liegt^{83,84}. Die Bandlückenenergie der InGaN-Schicht in diesen Bereichen wäre also zwar durch die Indiumdesorption vergrößert, aber die Exzitonen würden in Bereiche diffundieren, deren Bandlücke kleiner ist, so dass es dort zur Rekombination käme. Da die Randbereiche der Löcher außerdem nur einen Bruchteil der Fläche der Löcher ausmachen, ist eine sichtbare Auswirkung auf die Quantenfilm-PL nicht zu erwarten. Diese sollte im Fehlerbereich der Messung liegen, also kleiner sein als die Auswirkung der vorhandenen Intensitätsschwankung des Lasers von 10 %.

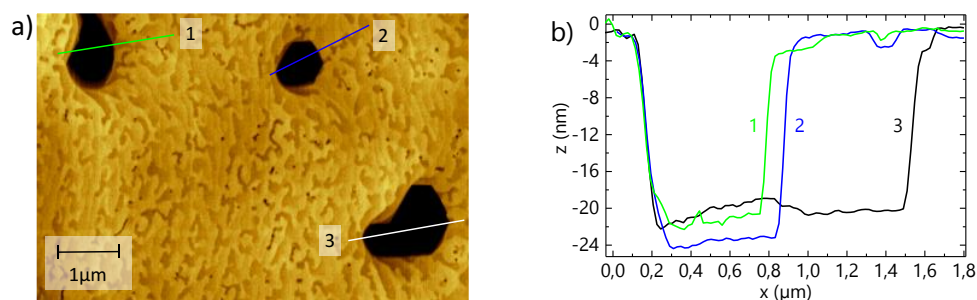


Abb. 5.1: a) AFM einer Probe mit 1 nm dicker Capschicht aus Probenreihe (a) (siehe Abb. 3.1 a)) mit ~ 20 nm tief reichenden Beschädigungen. b) Linescans durch die Löcher zeigen die Lochtiefe. Beschaffenheit und Eigenschaften des Quantenfilms und der Capschicht an solchen Stellen sind verändert und Auswirkungen der Probenpräparation schlecht einschätzbar. Da die beschädigte Probenfläche nur $\sim 1/1000$ der Gesamtfläche beträgt, wird erwartet, dass Auswirkungen auf die PL-Emission des Quantenfilms im Fehlerbereich der Messung liegen.

Ein Indiz für die Qualität einer Oberfläche ist ihre Rauigkeit (RMS-Rauigkeit, engl.: root mean square), berechnet aus der Summe der quadratischen Abweichungen vom mittleren Höhenniveau⁸⁵, die durch AFM-Messungen ermittelt wird. In Abb. 5.2 sind AFM-Aufnahmen der Oberflächen aller in dieser Untersuchung verwendeten Probenkategorien mit Quantenfilmen gezeigt. Die Oberflächen zeigen Rauigkeiten von $\sim 0,5$ nm bis $0,7$ nm. Alle in dieser Arbeit angegebenen RMS-Rauigkeiten sind auf einer Fläche von $5 \cdot 5 \mu\text{m}^2$ gemessen um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Rauigkeitswerte schwanken durchschnittlich um $\sim 0,05$ nm, wenn man verschiedene Stellen derselben Probe betrachtet. Diese RMS-Werte sind klein und die Proben sind vergleichsweise glatt. Sie zeigen Stufenkanten, die bei den Proben mit 1 nm Capschicht sehr ausgefranst sind, bei dickeren Capschichten aber glatter ausfallen. Zusätzlich zeigen alle Proben eine leicht gewellte Oberfläche.

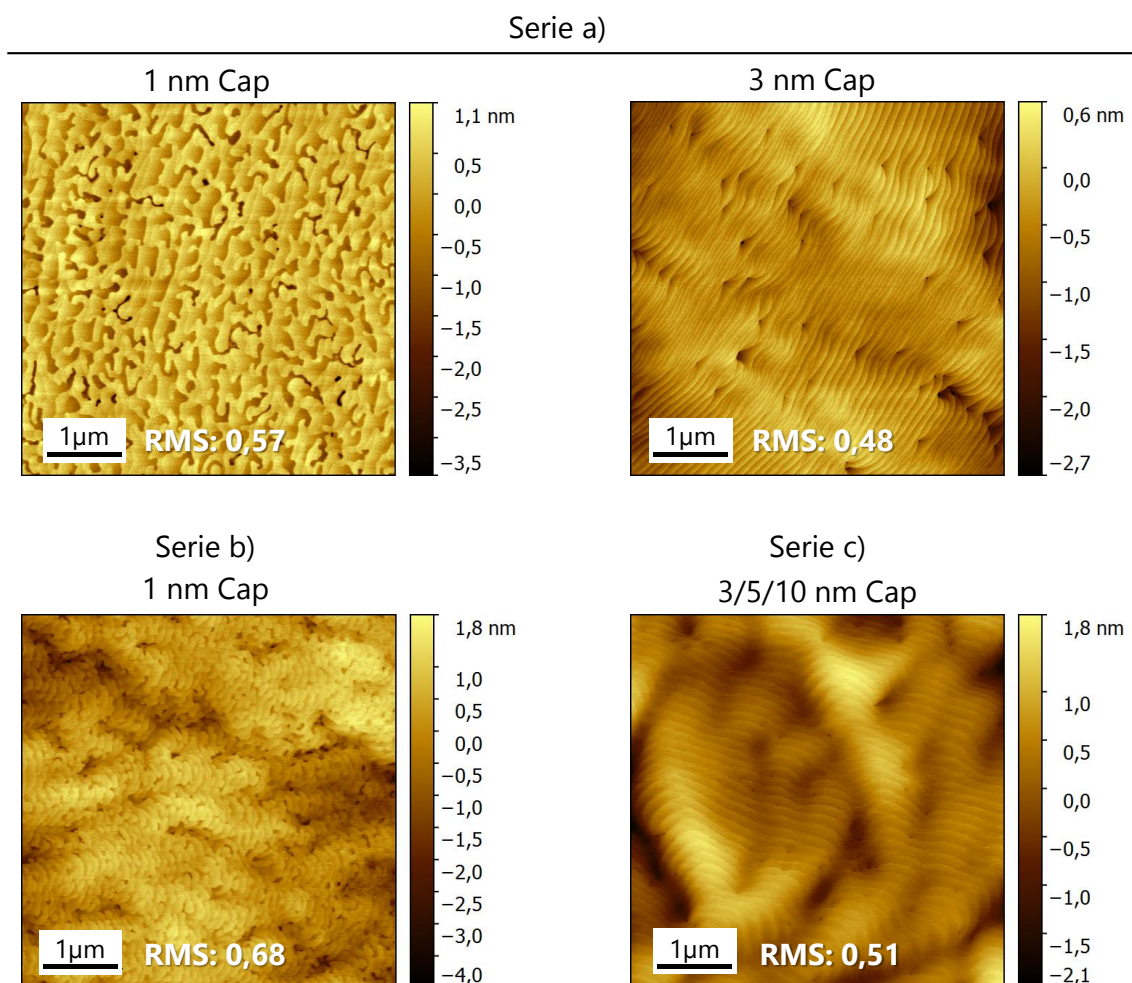


Abb. 5.2: AFM-Aufnahmen der Oberflächen der verschiedenen Probenreihen mit RMS-Rauigkeit auf $5 \cdot 5 \mu\text{m}^2$. Alle Proben zeigen Stufenwachstum. Proben mit 1 nm Cap besitzen stark zerfranste Stufenkanten (Serien (a) und (b)). Bei dickeren Caps sind die Stufenkanten glatter. Serie (c) zeigte bei allen Cap-Dicken die gleiche Rauigkeit und leicht verwaschene Kontraste – dies kann durch Spitzenartefakte oder einen Feuchtigkeitfilm bedingt sein. Die RMS-Werte einzelner Probenoberflächen schwanken ortsabhängig um etwa $\pm 0,05$ nm.

Die auftretenden Höhenvariationen sind mit bis zu ~ 7 nm auf einer $5 \cdot 5 \mu\text{m}^2$ großen Fläche nicht groß. Die stärksten Höhenvariationen werden durch V-förmige Defekte, so-

nannte V-Defekte oder englisch: V-Pits, hervorgerufen. Sie sind auf allen AFM-Bildern an den dunklen, fast punktförmigen Stellen erkennbar. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Probenoberflächen weisen solche V-Defekte auf, die an der Oberfläche einen Durchmesser von einigen 10 nm besitzen und deren Tiefe von 1 nm bis in seltenen Fällen 10 nm reicht. AFM-Messungen geben allerdings eher eine Mindest-Tiefe der Defekte an, da hier der Eindruck auch von der Breite der AFM-Spitze abhängt. Da die V-Defekte für die Auswertung der PL-Spektren der Proben dieser Arbeit wichtig sind, soll an dieser Stelle näher auf ihre Entstehung und ihre Eigenschaften eingegangen werden.

V-Defekte entstehen in hexagonalem GaN überwiegend im Anschluss an Durchstoßversetzungen (engl.: threading dislocations, TDs). Versetzungen sind eindimensionale Gitterfehler (Linienfehler). Sie bilden sich während des Kristallwachstums aufgrund lokaler Verspannungen. Versetzungslinien sind immer entweder in sich geschlossen (Versetzungsschleife), oder beginnen und enden als Durchstoßversetzung an Grenzflächen. An der Grenzfläche von auf Saphir gewachsenem, hexagonalem GaN entstehen aufgrund der mit ~13,6 % sehr hohen Gitterfehlانpassung besonders viele Versetzungen⁸⁶. Sie ziehen sich in [0001]- Wachstumsrichtung durch den Kristall fort und reichen häufig bis an die Materialoberfläche oder gehen an einer Grenzfläche in V-Defekte über⁸⁷. Eine Versetzung umgeben kompressiv und tensil verspannte Kristallbereiche, daher kommt es dort zu veränderten Bindungswinkeln und -längen oder zu nicht abgesättigten Bindungen im Versetzungskern (Nanoröhrchen, engl.: nanotubes)⁸⁸.

Durch veränderte Wachstumsbedingungen wie am InGaN-Quantenfilm, der bei geringerer Temperatur gewachsen wird als GaN (Galliumatome haben dann eine geringere Diffusionslänge und somit sinkt die Wachstumsrate für GaN⁸⁹), kann es dann zur Spannungsreduktion an der Durchstoßversetzung durch die Bildung von V-Defekten kommen^{90,91}, besonders bei hohen Indiumgehalten (>20 %) oder Multiquantenfilmstrukturen. Die genauen Zusammenhänge werden in der Literatur seit Jahren diskutiert. Mit derzeit erreichbaren $10^6/\text{cm}^2$ bis $10^8/\text{cm}^2$ TDs in der aktiven Zone (Bereich, in dem die Ladungsträger rekombinieren) ist ihre Flächendichte im InGaN-GaN-System bei weitem größer als beispielsweise bei Arseniden und Phosphiden. Dort führen TDs zu deutlichen Einbußen in der internen Quanteneffizienz (Verhältnis von emittierten Lichtquanten zu Rekombinationsereignissen). Dichten von $10^5/\text{cm}^2$ haben bereits eine wesentliche Degradierung von Bauelementen zur Folge⁹², denn sie bilden Zentren nicht strahlender Rekombination. Im InGaN-GaN-System ist dagegen die interne Quanteneffizienz trotz hoher Anzahl an TDs sehr hoch und selbst bei Defekten in der Größenordnung $10^{10}/\text{cm}^2$ noch vorhanden⁹³. Die Gründe hierfür werden seit vielen Jahren kontrovers diskutiert⁹⁴, derzeitige Ergebnisse zeigen, dass V-Defekte eine Potentialbarriere für Ladungsträger bilden, die so daran gehindert werden, zu den TDs vorzudringen und dort nicht strahlend zu rekombinieren^{89,92,95,96}. Daher können hohe V-Defekt-Dichten in InGaN-Quantenfilmen sogar zu einer Verbesserung der internen Quanteneffizienz führen⁹⁷. Dabei ist die Größe der V-Defekte entscheidend: sind sie zu klein, sind die Potentialbarrieren nicht hoch genug und die nicht strahlende Rekombination wird kaum unterdrückt. Eine „optimale“ Größe der V-Defekte wird mit ~250 nm angegeben⁹⁷, die Grö-

Bei der in dieser Arbeit vorkommenden V-Defekte ist um eine Größenordnung kleiner, sie sollten also die nichtstrahlende Rekombination der Ladungsträger an den TDs nicht verhindern können. Damit ist zu erwarten, dass sich die PL-Intensität der untersuchten Proben, die durch die Präparation eine Zunahme der V-Defekte erfahren haben, aufgrund zunehmender nichtstrahlender Rekombination verringert.

In Abb. 5.3 sind schematisch große (a) und kleine (b) V-Defekte in Seitenansicht dargestellt, während (c) und (d) die dazugehörigen Energiediagramme zeigen (Ref⁸⁹).

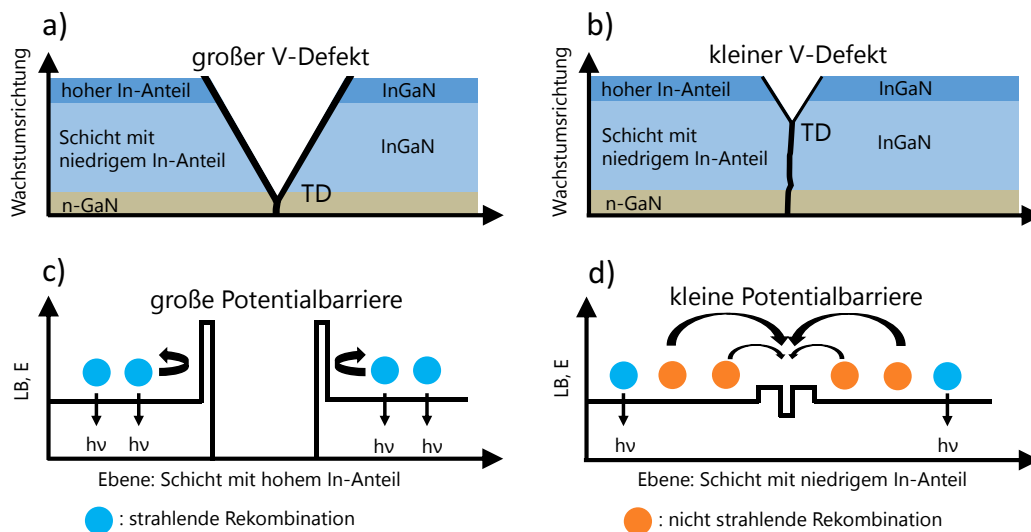


Abb. 5.3: Schematisches Diagramm für Ladungsträgerrekombination in der Umgebung von (a) großen und (b) kleinen offenen V-Defekten in Seitenansicht, die Schichten (engl.: superlattices - Überstrukturen) mit hohem bzw. niedrigem Indiumgehalt durchstoßen und die Fortsetzung einer Durchstoßversetzung (TD) bilden. (c) und (d) zeigen die entsprechenden Energiediagramme. Blau bzw. orange gefüllte Kreise bezeichnen Ladungsträger, die strahlend (c) bzw. nicht strahlend (d) rekombinieren. Große V-Defekte bilden hohe Potentialbarrieren und können nichtstrahlende Rekombination unterdrücken. Skizzen nach Referenz⁸⁹, übersetzt.

Von der Anzahl der V-Defekte lässt sich nicht direkt auf die Anzahl der TDs schließen, denn zum einen gehen nicht alle TDs in V-Defekte über und zum anderen können V-Defekte im weiteren Wachstumsprozess, zum Beispiel beim Wachsen der GaN-Capschicht, überwachsen. Sie sind dann im AFM nicht sichtbar.

Es gibt zwei Arten von Linienfehlern: Stufenversetzungen, die den Hauptanteil der Linienfehler im hexagonalen GaN ausmachen, und Schraubenversetzungen (Anteil meist unter 2 %) ⁹⁸. Ihr Unterschied ist für diese Arbeit allerdings von untergeordneter Bedeutung, daher wird dies an dieser Stelle nicht weiter vertieft. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Quantenfilmen reicht die Tiefe der V-Defekte, wie Tiefenprofile der AFM-Bilder zeigen, meist durch den QW hindurch, sie sind also zum Teil im GaN-Material unter dem Quantenfilm, an der Grenzfläche oder im Quantenfilm entstanden. Für einen Vergleich wurden die in AFM-Aufnahmen sichtbaren V-Defekte der Probenoberflächen jeder Serie und jeder Capschicht-Dicke gezählt, jeweils auf mindestens zwei Flächen von je $5 \cdot 5 \mu\text{m}^2$. Die Anzahl dieser V-

Defekte ist bei allen Proben sehr hoch, bei der Probe aus Serie (b) mit 1 nm dicker Capschicht ist sie mit $6 \cdot 10^8/\text{cm}^2$ am höchsten:

Dichte der V-Defekte aller Proben gemäß der AFM-Bilder aus Abb. 5.2.

Serie	(a)		(b)		(c)	
Capschicht-Dicke	1 nm	3 nm	1 nm	3 nm	5 nm	10 nm
V-Pit-Dichte ($10^8/\text{cm}^2$)	1,92	2,48	6	1,96	3	1,6

Neben den V-Defekten trägt die Stufenstruktur der AFM-Aufnahmen der verwendeten Proben zum Rauigkeitswert bei (Abb. 5.2). Die Ursache der (atomaren) Stufen ist ein Optimieren des Wachstums von GaN bzw. InGaN in (0001)-Richtung, dadurch dass man bereits dem Substrat durch entsprechendes Sägen und Polieren einen Fehlschnitt mit einem Neigungswinkel von $\theta \approx 0,1$ bis 2° gibt. In Abb. 5.4 sind hierzu die zur makroskopischen Oberfläche leicht schief liegenden Netzebenen eines Kristalls in Seitenansicht skizziert. Das Wachstum findet bevorzugt an den Stufenkanten statt. Dadurch, dass man gezielt Stufenkanten schafft, bietet man definierte Nukleationsstellen für Adatome, vermeidet so beim Layer-by-Layer-Wachstum neue Korngrenzenbildung und fördert ein gleichmäßiges Wachstum. Bei den vorliegenden Proben beträgt der Fehlschnittwinkel $\sim 0,15^\circ$.

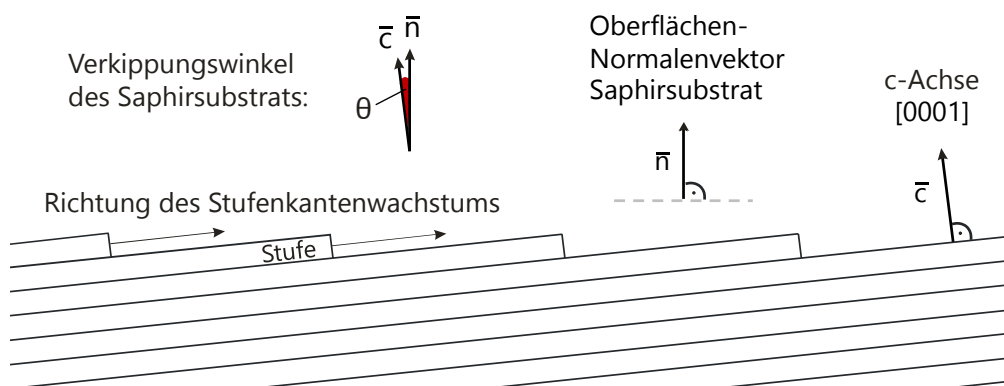


Abb. 5.4: Stufenkantenwachstum auf (0001)-orientiertem Material mit um θ verkippten Netzebenen.

5.2 Vorcharakterisierung mit Photolumineszenz-Spektroskopie

Für den späteren Vergleich wurden bei allen Proben neben der Lage des Peakmaximums die Intensität und die Halbwertsbreite der PL-Emissionslinien dokumentiert. Messungen bei tiefen Temperaturen, während derer man die Probe mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium kühlt, verhindern eine thermische Ionisierung der optischen Zentren und somit die thermische Verbreiterung der Photolumineszenzlinien. Für einen Vorher/Nachher-Vergleich im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen ist dies nicht relevant, da nicht die absolute Linienbreite, sondern nur deren Veränderung interessant ist. Alle PL-Messungen erfolgten daher bei Raumtemperatur.

Zur Anregung des $\text{In}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{N}$ -Quantenfilms wurde ein Argon-Fluorid-Excimerlaser mit 193 nm Wellenlänge verwendet. Die Bestrahlung erfolgte gepulst mit 5 ns breiten Pulsen bei 500 Hz. Der verwendete Versuchsaufbau erreicht eine instrumentelle Auflösung von $\leq 0,035$ eV und wurde für die meisten hier durchgeführten Messungen mit einer hohen Anregungsleistungsdichte von 360 kW/cm^2 betrieben. Aufgrund von Veränderungen am PL-Messplatz sind einige zeitlich vor der Veränderung getätigten Messungen mit geringerer Anregungsleistungsdichte durchgeführt worden, so dass Vorher-nachher-Messungen, die in diesen Zeitraum fallen, schwieriger auszuwerten sind. Dies ist bei Probe 1 in Kapitel 6 der Fall und wird dort diskutiert.

Durch hohe Anregungsleistungsdichten während der Photolumineszenzspektroskopie werden sehr viele Ladungsträger angeregt, sodass das interne piezoelektrische Feld und damit der QCSE (siehe Kapitel 2.1 und Abb. 2.4) abgeschirmt werden kann. Dabei geht die Verbiegung der Bänder zurück und die durch den QCSE hervorgerufene Rotverschiebung der Emissionslinie wird abgeschwächt. Im Vergleich zur Emission bei niedrigen Anregungsleistungsdichten wird also die Übergangsenergie wieder größer und eine Blauverschiebung der Emissionslinie erfolgt, die umso stärker ist, je höher die Anregungsleistungsdichte ist. Es wurde beispielsweise in (0001)-InGaN eine Blauverschiebung von ~ 65 nm bei einer Steigerung der Anregungsleistungsdichte von $0,03 \text{ kW/cm}^2$ bis 318 kW/cm^2 gemessen⁹⁹. Dabei setzt die Blauverschiebung in Quantenfilm-Strukturen erst ab einer Leistungsdichte von $\sim 10 \text{ W/cm}^2$ ein¹⁰⁰. Beim hier verwendeten Messaufbau wurden dagegen bei niedrigen Anregungsleistungsdichten Verschiebungen der Emissionswellenlänge durch starke Schwankungen in der Laserleistung beobachtet, die bei hohen Anregungsleistungsdichten nicht beobachtbar waren. Daher wurden für die Messungen hohe Anregungsleistungsdichten gewählt. Für die verwendete Leistungsdichte von 360 kW/cm^2 kann man die Ladungsträgerdichten in den Quantenfilmen mit $n = 5 \cdot 10^{20} \text{ /cm}^3$ abschätzen¹⁰¹, was nach Kuoktis et al.¹⁰⁰ ausreicht, um den Quantum Confined Stark-Effekt vollständig abzuschirmen und die durch ihn hervorgerufene Rotverschiebung zu kompensieren.

Abb. 5.5 zeigt ein PL-Übersichtsspektrum von 2,0 bis 3,5 eV, in dem man als intensivsten Beitrag die Lumineszenz des InGaN-Quantenfilms im sichtbaren Bereich um 2,91 eV (426,1 nm) sieht, der das Hauptinteresse dieser Untersuchung gilt. Sie liegt zwischen der sogenannten „gelben Lumineszenz“, einem Emissionsband, das von 2,0 bis 2,4 eV reicht, und der für das Auge nicht sichtbaren Lumineszenz des GaN-Substrates im UV bei 3,42 eV. Das Inset zeigt die GaN-Lumineszenz vergrößert. Die Ursache des Bands der gelben Lumineszenz ist Jahrzehnte lang diskutiert worden^{102,103}. Ihr Ursprung liegt in Defekten im GaN-Substrat und wurde kürzlich von Demchenko et al. einem $\text{C}_\text{N}\text{-O}_\text{N}\text{-Ga}$ -Vakanz-Komplex zugeordnet¹⁰⁴.

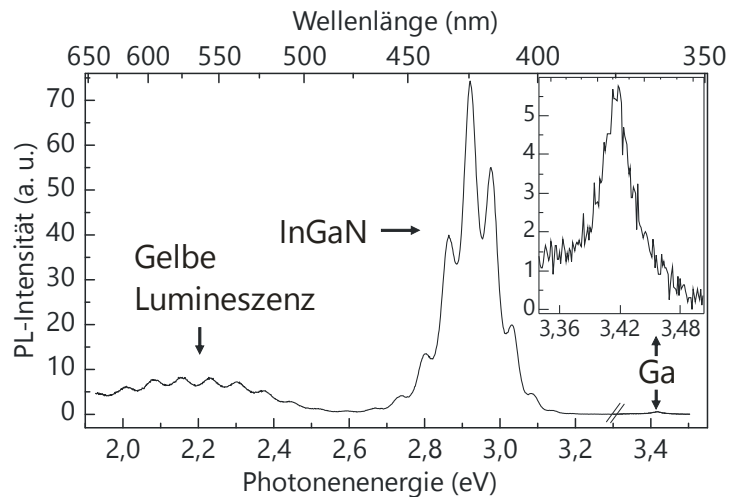


Abb. 5.5: Übersichtsspektrum der Photolumineszenz aus Teilmessungen mit zwei verschiedenen Beugungsgittern (Übergang bei 3,3 eV) mit gelber (Defekt-) Lumineszenz, Quantenfilmemission (InGaN) und Lumineszenz des GaN-Substrats. Alle Peaks weisen Fabry-Perot-Oszillationen auf. Diese entstehen durch konstruktive bzw. destruktive Überlagerung von Teillichtstrahlen des in alle Richtungen emittierten Lichts des Quantenfilms, das an den Materialgrenzflächen GaN-Substrat und GaN-Vakuum reflektiert wird.

Auffallend sind außerdem die Fabry-Perot-Oszillationen auf den Emissionslinien, die durch Überlagerung der zwischen der Saphir-GaN- und der GaN-Luft-Grenzfläche reflektierten Lichtwellen durch die starke Änderung des Brechungsindex an den Schichtgrenzen entstehen. Ihre Frequenz ist von der Schichtdicke zwischen den reflektierenden Grenzflächen abhängig und ist somit für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben unterschiedlich. Um die Emissionen bezüglich Lage, Halbwertsbreite und Intensität auszuwerten und vergleichen zu können, wurden die Oszillationen rechnerisch eliminiert. Dazu wurden die Peaks über eine schnelle Fouriertransformation (FFT) in ihre Frequenzanteile zerlegt, die entsprechenden Frequenzanteile der Oszillation durch einen Tiefpassfilter entfernt und die verbleibenden Anteile rücktransformiert.

Damit man bei einem Vergleich der PL-Emission eines Quantenfilms vor und nach der Präparation auch nur die Veränderungen durch die Präparation ermittelt, muss sichergestellt werden, dass die Quantenfilme nicht durch die Messung selbst Schaden nehmen. Dies wurde daher in einer gesonderten PL-Messreihe überprüft, indem bei derselben Anregungsleistungsdichte, wie sie auch in den nachfolgenden Messungen verwendet wurde, am selben Messpunkt 130 Spektren nacheinander im zeitlichen Abstand von 0,4 s mit einer Integrationszeit von 0,03 s aufgenommen und die Spektren verglichen wurden.

In Abb. 5.6 a) sieht man die ersten 30 Original-Spektren dieser Degradationsserie, in b) die letzten 30 Spektren:

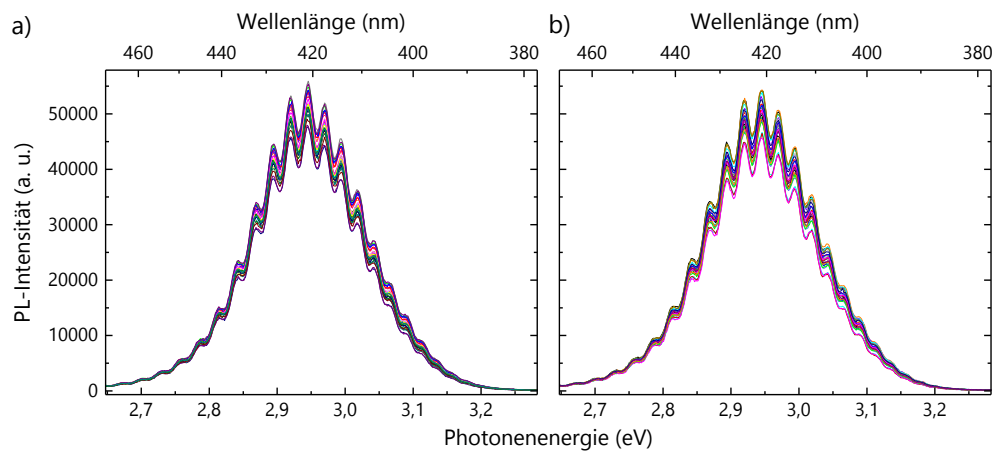


Abb. 5.6: PL Degradationsserie von 130 Spektren auf demselben Messpunkt. a) zeigt die ersten 30 Messkurven, b) die letzten 30. Es gibt nur einen nicht signifikanten Unterschied in der durchschnittlichen Intensität, also keine signifikante Degradation. Die Streuung insgesamt ist dagegen mit 10 % hoch. Ihr Ursprung sind Schwankungen der Laserintensität.

Die Emissionslinien zeigen weder eine signifikante energetische Verschiebung noch eine Verbreiterung oder einen kontinuierlichen Intensitätsverlust, jedoch um $\pm 5\%$ schwankende Intensitäten. Diese lassen sich auf Intensitätsschwankungen des Lasers zurückführen. Sie geben den Fehlerbereich für die Intensitäten aller PL-Messungen an den Quantenfilmen an. Gemäß dieser Degradationsserie ist mit dem verwendeten Messaufbau kein Einfluss der Laserbestrahlung auf die Quantenfilm-Strukturen (z. B. durch Erwärmung) detektierbar.

Es wurden die zusammenhängenden Viertelwafer der Probenreihe (c) und Einzelproben der Serien (a) und (b) (siehe Abb. 3.1) von $10 \cdot 5 \text{ mm}^2$ Größe über die gesamte Probenfläche in einem Raster mit dem Messpunkt Abstand 1 mm spektroskopiert. Dies ist sinnvoll, wenn man den Zustand des Quantenfilms vor der Probenpräparation mit dem Zustand nach der Probenpräparation vergleichen und Veränderungen eindeutig feststellen möchte, da man beim verwendeten PL-Aufbau vor und nach der Präparation nur eingeschränkt dieselben Messpunkte auf den Proben treffen kann. Eine Verschiebung um ein bis zwei mm aufgrund der manuellen Probenjustage kann beim Vergleich einzelner Spektren bereits deutliche Unterschiede zur Folge haben, auch wenn sich die Probe durch die Präparation gar nicht verändert haben sollte. Der Grund ist, dass die PL-Emission über die Fläche des Wafers und auch über die Fläche einer Probe betrachtet inhomogen ist.

Die folgende Abbildung, Abb. 5.7, soll dies verdeutlichen. Sie zeigt die Übersichten, sogenannte Mappings bzw. Maps, von drei im Raster spektroskopierten Viertelwafern der Probenreihe (c) vor der Präparation. In den einzelnen Diagrammen ist jeweils die Emissionsenergie (Lage des Peakmaximums) als Farbe über dem Ort aufgetragen, der in x- und z-Koordinaten angegeben ist. Rot dargestellte Bereiche (zur Wafermitte hin) emittieren bei höherer Energie als gelb und grün dargestellte Bereiche (äußerer Wafertrand). In der Abbildung sind außerdem die Linien angedeutet, entlang derer später Probenstücke gespalten wurden sowie die Nummerierung der Probenstücke. Es handelt sich hier um das Ritzmuster einer Laser-Ritzung.

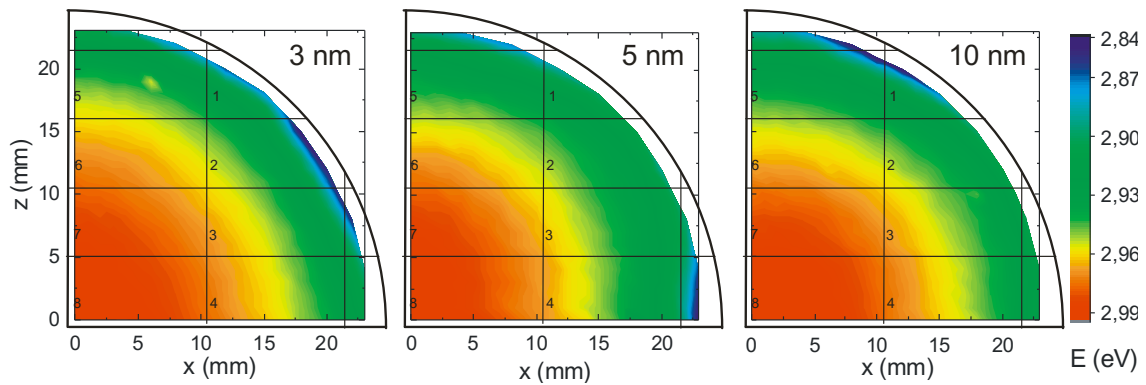


Abb. 5.7: PL-Mapping von Viertelwafern der Probenserie (c) mit Cap-Dicken von 3, 5 und 10 nm. Die Farbcodierung gibt die energetische Lage des Emissionspeak-Maximums an. Diese zeigt einen deutlichen Gradienten von der Mitte zum Rand des Wafers. Zur Anschaulichkeit ist das Ritzmuster für die Proben-Sollbruchstellen über die Messdaten gelegt, das auch die Probennummerierung zeigt.

Die energetische Lage der Emissionsmaxima der Quantenfilme der Probenserie (c) weist bei allen Viertelwafern einen deutlichen Gradienten auf. Die Werte bewegen sich zwischen $\sim 2,99$ im Zentrum des Wafers und $\sim 2,84$ eV am Außenrand. Das entspricht einer Wellenlängenvariation von ~ 20 nm. Auf der $0,5 \text{ cm}^2$ großen Fläche einer herausgeschnittenen Probe betrachtet variieren die Emissionsmaxima im Durchschnitt um $\sim 0,027$ eV bzw. um $3,8$ nm, wobei der Gradient zum Rand des Wafers hin größer wird. Die Proben nahe der Wafermitte zeigen also die kleinste Variation, hier variiert die Emissionswellenlänge nur um 2 bis 3 nm. Ähnliche Gradienten zeigen auch die Proben der Serien (a) und (b). Bei diesen Serien wurden PL-Messungen nur an Einzelproben vorgenommen. Eine Abhängigkeit der Emissionscharakteristik von der Capschicht-Dicke konnte nicht festgestellt werden.

Die Ursache für die energetische Variation der Emissionsenergie-Maxima über die Fläche des Wafers liegt im Wachstumsprozess begründet und ist bei in der MOVPE gewachsenen Wafern nicht vermeidbar. Ausschlag gebend ist ein Temperaturgradient auf dem Wafer während des Wachstums, der vom Zusammenspiel der Geometrie des MOVPE-Reaktors, dem Gasfluss der Trägergase, dem Kontakt vom Wafer zum Suszeptor und der Temperaturverteilung des Suszeptors abhängt. Unter Wachstumsbedingungen ist im Bereich der Wafermitte die Temperatur meist höher als in den Randbereichen. Durch den Temperaturgradienten kommt es zu lokal unterschiedlichen Wachstumsraten auf dem Wafer – gerade das InGa_N-Wachstum ist sehr temperaturempfindlich. Optimale Wachstumstemperaturen liegen für GaN bei $\sim 1050^\circ\text{C}$ und für InN bei $\sim 760^\circ\text{C}$. Bei Temperaturen $> 760^\circ\text{C}$ wird die Wachstumsrate von InN kleiner, da Indium vermehrt wieder desorbiert. Dadurch ist das Schichtwachstum zum einen in Waferbereichen höherer Temperatur (im vorliegenden Fall in der Mitte des Wafers) langsamer und es ist außerdem möglich, dass dort weniger Indium eingebaut wird. Beides führt lokal zu kleineren PL-Emissionswellenlängen: Ein dünnerer Quantenfilm bedeutet einen schmaleren Potentialtrog, und eine stärkere Quantisierung der Energiezustände, also auch einen größeren Abstand der Energieniveaus. Genauso führt ein geringerer Indiumgehalt in der Wafermitte zu einer lokal größeren Bandlücke.

Würde die Inhomogenität der Emissionswellenlänge nur vom Indiumgehalt des Quantenfilms abhängen, entspräche eine Variation von 20 nm in etwa einer Variation des molaren Mischungsfaktors von $\Delta x \sim 0,04$, also einem Unterschied im Indiumanteil von 4 %. Die Größe der Bandlücke E_g eines ternären Halbleiters wie $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ hängt von seiner Zusammensetzung ab und wird im Allgemeinen mit einer Gleichung wie Gleichung (7) (nach Ref¹⁹) beschrieben. Neben den Bandlücken der beteiligten binären Halbleiter benötigt man zur Beschreibung noch den Bowing-Parameter b , der die Änderung des Kristallpotentials durch die Zusammensetzung beschreibt.

$$E_g(x) = (1-x) E_g(\text{GaN}) + x E_g(\text{InN}) - bx(1-x) \quad (7)$$

Über die Fläche einer Probe, ergibt sich aus der Variation der Emissionswellenlänge von 3,8 nm eine Veränderung des Indiumanteils von 0,5 bis ~ 1 %, wenn man einen Bowing-Parameter von $b = 1,4$ annimmt (nach Ref¹⁹).

Im Falle dünnerer Quantenfilme und also schmalere Quantentröge im mittleren Bereich des Wafers sollte das Überlappintegral der Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern größer sein als am Waferrand und somit neben dem größeren energetischen Abstand der Niveaus auch zu einer höheren Signalintensität der PL führen. Wie Abb. 5.8 zeigt, ist dies auch der Fall: Dargestellt ist die Verteilung der PL-Signalintensität auf den drei Viertelwafern mit 3, 5 und 10 nm Capschicht, deren PL bereits in Abb. 5.7 gezeigt wurde. In Abb. 5.8 ist das Flächenintegral der PL-Emission eines jeden Messpunktes farblich codiert über dem Ort auf dem Wafer in x-y-Koordinaten aufgetragen. Die PL-Intensität des Quantenfilms nimmt von der Mitte der Wafer (braune Färbung) zum Außenrand (blaue Färbung) hin ab und zeigt damit eine ähnliche Verteilung wie die energetische Lage des Emissionspeak-Maximums. Damit ist davon auszugehen, dass die Inhomogenitäten in der PL-Intensität und der Lage des Energiemaximums mindestens anteilig von einer Dickenvariation der Quantenfilme verursacht werden.

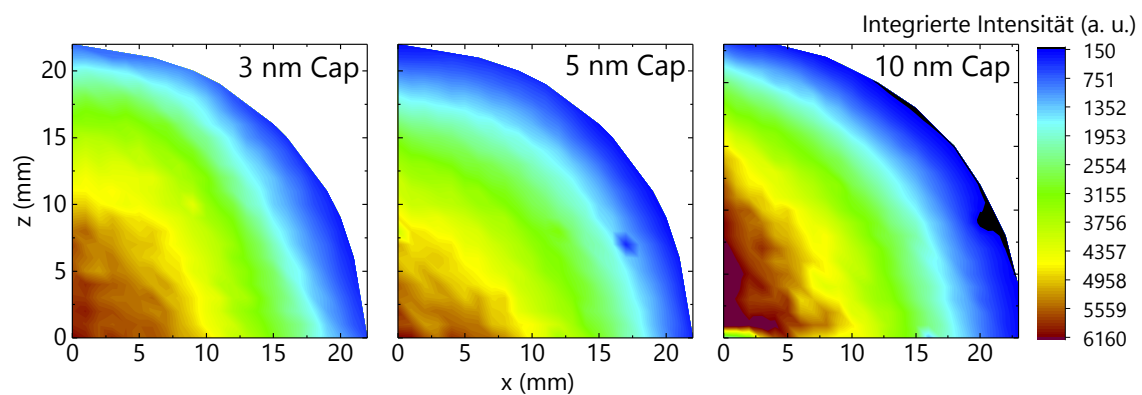


Abb. 5.8: Intensitätsverteilung der PL der Quantenfilm-Proben am Beispiel der Viertelwafer aus Abb. 5.7. Wie auch die Emissionsenergie in nimmt die Intensität der PL zur Wafermitte hin zu. Die integrierte Intensität wurde berechnet als die Fläche unter dem nicht geglätteten PL-Peak.

Für jede Probe ergibt sich durch die Inhomogenität des Quantenfilms ein charakteristisches Lumineszenzmuster, das individuell und mit kleinen Abweichungen reproduzierbar ist und diesbezüglich einem Fingerabdruck ähnelt. Für einen Vorher-nachher-Vergleich ist daher besonders wichtig, einzelne Proben nach dem Zerteilen den korrekten Waferausschnitten zuzuordnen und im Falle von Einzelspektren Messpunkte so genau wie möglich wieder zu treffen.

5.3 Kalibrierung des Thermoelements

Für das Heizen der Proben wurde ein Heizfilament unter dem Probenträger benutzt, das diesen auf die entsprechende Zieltemperatur brachte. Die Temperaturkontrolle erfolgte dabei über ein Thermodrahtpaar, das an der Halterung des Probenträgers kontaktiert war. Auf diese Weise konnte die Probentemperatur während der gesamten Präparation überwacht werden, während der der Einsatz eines Pyrometers während der Präparation nicht möglich war, da durch die Geometrie der Vakuumkammer kein Fenster zur Verfügung stand. Vor der Präparation der Quantenfilm-Proben wurde das Thermodrahtpaar in einer Messreihe mit Hilfe eines zweiten Thermodrahtpaars und eines Infrarot-Pyrometers kalibriert. Sowohl Saphir als auch GaN und InGaN sind für die Arbeitswellenlänge des Pyrometers von $1,6\text{ }\mu\text{m}$ durchlässig, das Pyrometer misst also die Temperatur des Probenträgers. Die Wärmeleitfähigkeit von Saphir ist sehr viel geringer als die von Molybdän, dem Material des Probenträgers und der Schrauben, mit denen die Proben auf dem Probenhalter festgeschraubt werden. Zum Beispiel liegt die Wärmeleitfähigkeit von Saphir bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei $\sim 9\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{105}$, während die von Molybdän bei $\sim 118\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{106}$ liegt, also mehr als zehnmal so hoch ist. Auch die Wärmeleitfähigkeit von GaN in Richtung der c-Achse ist bei höheren Temperaturen deutlich niedriger als die von Molybdän, bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt sie bei $\sim 60\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{107}$. Das Saphirsubstrat und das GaN wirken also als Isolator zwischen dem Probenträger und der Probenoberfläche, daher ist hier ein Temperaturgradient zu erwarten.

In einer Testmessung, die in Temperatur und Dauer einem Präparationsablauf entsprach, wurde dies bestätigt: Ein zweites Thermodrahtpaar wurde auf einer Probe montiert und dort mit einer Saphirscheibe fixiert, ein Foto des montierten Drahtes ist in Abb. 6.18 d) auf Seite 94 zu sehen. Das Heizexperiment ergab, dass die durch die verschiedenen Messmethoden ermittelten Temperaturwerte einen konstanten Versatz aufweisen, wobei gilt: $T_{\text{Probenoberfläche}} = T_{\text{Probenträger}} - 30\text{ K}$. Lediglich in der Abkühlphase, in der die Probentemperatur besonders schnell abfiel (innerhalb von 5 min um 340 K), änderte sich der an der Probenoberfläche gemessene Temperaturwert gegenüber dem des Probenträgers verzögert. Da der Versatz zwischen beiden gemessenen Temperaturwerten bis auf die Abkühlphase immer 30 K betrug, werden die Probentemperaturen in dieser Arbeit folgendermaßen angegeben: angegebene Temperatur = Temperaturwert des Probenträgers minus 30 K .

$$T_{\text{angegeben}} = T_{\text{Probenträger}} - 30\text{ K} \quad (8)$$

Allerdings kann ein Fehler dadurch entstehen, dass verschiedene Proben unterschiedlich gut auf dem Probenträger aufliegen, oder die Probenträger unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten besitzen und damit die Wärmeleitung von Experiment zu Experiment verschieden gut ist. Der mögliche Fehler ist schlecht abschätzbar und dürfte im ungünstigen Fall in der Größenordnung von wenigen 10 K liegen. Um ihn so gering wie möglich zu halten wurden die Probenträger sorgfältig poliert und besonders darauf geachtet, dass die Proben beim Aufschrauben optimalen Kontakt zum Probenträger hatten.

5.4 Reinigen der Oberflächen von Adsorbaten

Wenn nach dem Wachstum die Wafer aus der Wachstumskammer ausgeschleust werden, setzen sich umgehend ein Feuchtigkeitsfilm und weitere Adsorbate aus der Umgebungsluft auf der Oberfläche ab. Für die Untersuchungen im Vakuum müssen diese Verunreinigungen so gründlich wie möglich entfernt werden um nicht die Oberflächeneigenschaften der Schichten, die man untersuchen will, zu verfälschen. Dieser Vorgang wird im Folgenden „Dekontamination“ der Proben genannt. Desweiteren werden die Begriffe „Tempern“, „Annealen“ und „Thermodesorption“ im Zusammenhang mit dem Ausheizen der Proben benutzt.

Adsorbate bestehen in erster Linie aus Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Sauerstoff-Verbindungen, letztere sind bei den vorliegenden Proben hauptsächlich die nativen Oxide des GaNs bzw. InGaNs. Die Dekontamination der Oberfläche ist nicht trivial, welche Methode man verwendet hängt stark von der Fragestellung ab, da die Oberfläche mehr oder weniger stark durch die Reinigungsprozedur beeinflusst wird. Es stehen einerseits ex-situ-Methoden zur Verfügung, wie die Spülung mit Lösungsmitteln, oder nasschemisches Ätzen mit Säuren, Basen oder Salzen. Auch Sputtern nach dem Wiedereinschleusen ins Vakuum, oder - wenn man, wie in dieser Arbeit, Materialverlust an den obersten Schichten und Rückstände auf der Probenoberfläche so weit wie möglich ausschließen möchte - Annealen im UHV oder Stickstoffplasma sind gängige Verfahren¹⁰⁸.

Die Sauerstoffspezies lassen sich jedoch nicht vollständig durch Thermodesorption im Vakuum von der Probenoberfläche lösen, selbst wenn man bis zur Zersetzungstemperatur von $T_D(\text{Ga}) \sim 850^\circ\text{C}$ erhitzt. Für reines GaN erreichten Schmidt et al. die besten Ergebnisse in der Dekontamination bei optimalem Erhalten der Oberflächenmorphologie in zwei Annealing-Schritten: 45 min andauerndes Tempern im Stickstoffplasma bei 600°C , gefolgt von einem kurzen Annealing-schritt bei 700°C ¹⁰⁸. Der Effekt der Dekontamination bei GaN lässt sich auch erheblich verbessern durch eine Kombination von Annealen und anschließendem Auflösen und wieder Abheizen von Gallium^{109,110}. Bei der Probenpräparation im Rahmen dieser Arbeit konnte ein dekontaminierender Effekt durch das Aufwachsen von ultradünnen GaN-Schichten festgestellt werden, wie in Kapitel 5.4.1 beschrieben ist.

Da es sich bei den Probenserien (a) bis (c) nicht um reines GaN handelt, sondern um InGaN-Quantenfilme unter einer ultradünnen GaN-Capschicht, musste bei der Dekontamination Rücksicht auf das empfindlichere Material genommen werden. Um eine Beschädigung der Quantenfilme zu vermeiden, sollte die Präparation so schonend wie möglich durchgeführt werden, also war es sinnvoll, zunächst die optimale Dekontaminationsmethode von InGaN-Oberflächen aus vorangegangenen Experimenten zu übernehmen und gegebenenfalls anzupassen.

Für die Dekontamination von (0001) polaren $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Oberflächenschichten hat sich gezeigt, dass zunehmende Indiumanteile im InGaN mit einer abnehmenden Thermostabilität der Schichten einhergehen, diese jedoch in einer Stickstoffplasma-Umgebung bei etwa 100 °C höheren Temperaturen stabil bleiben als im UHV. Dennoch zeigten Proben mit $x > 0,2$ auch im Stickstoffplasma eine deutliche Indiumdesorption ab ca. 100 °C unterhalb der Wachstumstemperatur⁸². Eine vom Indiumgehalt mit den hier untersuchten Quantenfilm-Proben vergleichbare Probe mit 30 nm dicker $\text{In}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{N}$ -Schicht zeigte bei Präparation im UHV schon ab 620 °C deutliche Anzeichen der Facettenbildung an der Oberfläche, die man in den LEED-Reflexen erkennen konnte. Facettenbildung ist ein Zeichen für Beschädigung der Materialoberfläche, es entstehen Löcher, deren Seiten Oberflächen mit Kristallrichtungen bilden, die nicht parallel zur [0001]-Fläche gerichtet sind. Die Probe zeigte auch Indiumdesorption. Bei Präparation in einer Stickstoffplasma-Umgebung bewahrte die Schicht bis zur Wachstumstemperatur von 730 °C ein konstantes Metall-zu-Stickstoff-Verhältnis (III/V-Verhältnis) und zeigte keine Hinweise auf Facettierung²⁷. Das III/V-Verhältnis wird aus dem durch Sensitivitätsfaktoren gewichteten Verhältnis der Integrierten Intensitäten der Core-Level-Peaks der Elemente bestimmt.

Die Präparation im Stickstoffplasma erwies sich damit bei diesen InGaN-Oberflächen als schonendere Dekontaminationsmethode gegenüber der Thermodesorption im UHV und gleichzeitig als effektiver um Oberflächenoxidanteile zu reduzieren. Da die Thermostabilität der in dieser Arbeit analysierten $\text{In}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{N}$ -Quantenfilme unter den ultradünnen GaN-Capschichten erst im Zuge der Probencharakterisierung untersucht wurde, wurden die Proben nur bis ~500 °C im UHV getempert und bei höheren Temperaturen eine Stickstoffplasma-Atmosphäre angeboten. Die folgende Abbildung, Abb. 5.9, zeigt eine Skizze der Vakuumkammer mit den Angeschlossenen Experimenten – der Pfeil zum XPS-Experiment deutet an, dass die Proben für die Spektroskopischen Untersuchungen unter UHV-Bedingungen in eine angeschlossene UHV-Kammer geschleust werden müssen.

Die verwendete Stickstoff-Plasmazelle ist eine Mini-Elektron-Zyklotron-Resonanz-Plasmaquelle (Mini-EZR-Plasmaquelle). In ihr wird durch Einstrahlung von Mikrowellenstrahlung bestimmter Frequenz in eine Plasmakammer mit Hilfe eines Magnetfeldes ein Plasma des eingeleiteten Gases gezündet. Die Frequenz der Mikrowellen (2,45 GHz) erfüllt dabei die Zyklotron-Resonanzbedingung für Elektronen (resonante Absorption elektromagnetischer Wellen durch Elektronen; vertiefende Information kann zum Beispiel in Referenz¹¹¹ nachgelesen werden). Das verwendete Gas ist in diesem Fall Stickstoff, es können aber auch

andere Gase eingeleitet werden. Wie in Kapitel 7.1 „Thermische Oxidierung substratfreien Galliumnitrids“ beschrieben ist, wird die Zelle im Rahmen dieser Arbeit auch zur Herstellung eines Sauerstoffplasmas verwendet.

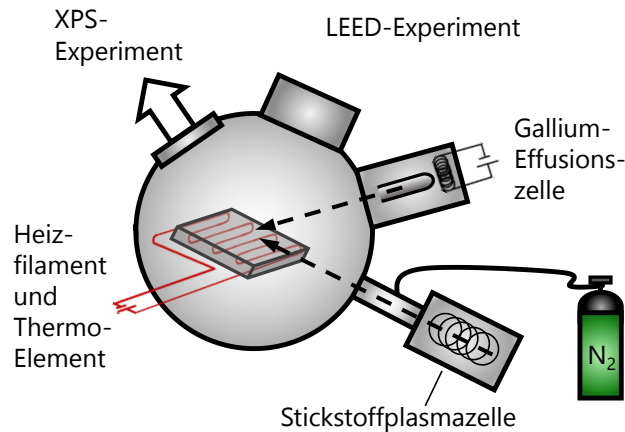


Abb. 5.9: Präparationsteil der Vakuumkammer mit Anschlüssen zu den Experimenten

Anmerkung: Der Begriff „Oxidation“ wird in dieser Arbeit nur dann gewählt, wenn von der chemischen Reaktion gesprochen wird. Ist hingegen der gesamte Präparationsschritt gemeint, der das Heizen der Probe und das Einlassen des Sauerstoffplasmas umfasst, so wird der Begriff „thermische Oxidierung“ verwendet.

5.4.1 Thermische Oberflächen-Dekontamination

Zunächst wurden die Proben für etwa 45 min auf 500 °C im UHV erhitzt. Dabei lösen sich der Wasserfilm, ein Großteil der Kohlenstoffverbindungen und ein kleinerer Teil der Sauerstoffverbindungen von der Probenoberfläche. Beim Annealen im Stickstoffplasma bei höheren Temperaturen (bis 620 - 750 °C für 30 min) lösen sich die Oxide besser als bei gleichen Temperaturen im UHV, daher wurde direkt anschließend atomarer Stickstoff über eine Stickstoff-Plasmazelle angeboten und die Proben auf über 600°C erhitzt.

In Abb. 5.10 sind die Photoemissionsspektren von Sauerstoff (a)) und die Kohlenstoff (b)) einer Probe der Serie (c) mit 3 nm dicker Capschicht nach verschiedenen Schritten des Annealens gezeigt. Zur besseren Übersicht wurden die Kurven geglättet. Es soll an dieser Stelle nur die Intensität der Linien ausgewertet werden. Man sieht, dass bei der frisch in die Vakuumkammer eingeschleusten Probe (schwarze Kurven, Bezeichnung: 21 °C Luft) die Fläche unter dem Emissionspeak deutlich größer ist als bei allen anderen Kurven. Der erste Annealing-Schritt erfolgte bei 500 °C (grüne Kurven) und es zeigt sich eine kleinere Fläche unter den Peaks, was bedeutet, dass der Kohlenstoff- und der Sauerstoff-Beitrag durch das Annealen abgenommen haben. Eine qualitative Betrachtung ohne Berechnung der konkreten Stoffmengenanteile und ohne Betrachtung der Aufteilung in Komponenten ist hier aus-

reichend um die Tendenz anzugeben. Nach dem zweiten Annealing-Schritt (600 °C im Stickstoffplasma, orange Kurven) ist die Fläche unter den Peaks weiter deutlich verringert, nach dem letzten Annealing-Schritt (750 °C im Stickstoffplasma) ist die Änderung jedoch nur noch gering.

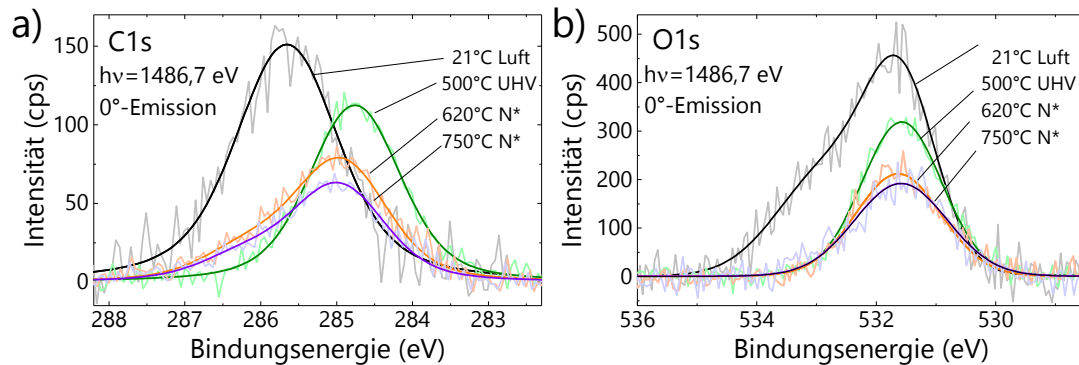


Abb. 5.10: a) Kohlenstoffemissionslinien einer Probe mit 3 nm dickem Cap nach 4 verschiedenen Präparationen (21 °C Luft bezeichnet die Probe vor der Präparation, N* bezeichnet das Annealen im Stickstoffplasma). Messwerte sind unter den Näherungskurven in schwächerer Farbe dargestellt. Nach dem letzten Präparationsschritt ist die Änderung nur noch klein. b) Wie a), aber für die Sauerstoffemissionslinie. a) und b): $h\nu = 1486,4$ eV, Normalemission.

Die Graphen in Abb. 5.11 zeigen Übersichten, in denen für verschiedene Präparationsschritte die mit XPS gemessenen Stoffmengenanteile von C, O und In zu Ga ins Verhältnis gesetzt sind. Die Stoffmengenanteile wurden ermittelt, indem jeweils das Flächenintegral unter dem Peak abzüglich eines Untergrunds berechnet und mit dem entsprechenden Sensitivitätsfaktor nach Scofield¹¹² gewichtet wurde (Bei den C 1s- und O 1s-Peaks wurde der Untergrund linear, bei den In 3d- und Ga 3p-Peaks mit einer Shirley-Untergrund-Korrektur angepasst). „Präparationsschritt 1“ repräsentiert dabei die unbehandelte Probe nach dem Kontakt mit Luft und „Präparationsschritt 2“ fasst das Annealen im UHV und im N-Plasma zusammen. Im Unterschied zu Abb. 5.10 gibt es hier einen weiteren Präparationsschritt: Das Auflösen von Ga im N-Plasma bei 750 °C Probentemperatur wird als „Präparationsschritt 3“ bezeichnet (Ausnahme: Die 3 nm Capschicht in c) wurde nur bei 750 °C im Stickstoffplasma getempert (rote Kreise)). Die Abbildung zeigt Daten von Proben mit einer 1 nm dicken Capschicht aus der Serie (b), deren O 1s- und C 1s-Emissionslinien hier stellvertretend für den Dekontaminations-Prozess gezeigt sind. Offene Symbole bezeichnen die oberflächensensitiveren Messungen bei 60° bzw. in c) 80° Emissionswinkel, gefüllte Symbole Messungen bei normaler Emission, also 0°. Man sieht in a) und b), dass die offenen Symbole für die 60°-Messung immer ein höheres O/Ga- bzw. C/Ga-Verhältnis anzeigen als die gefüllten Symbole der 0°-Messung. Das zeigt, dass sich die O- und C-Kontaminationen hauptsächlich an der Oberfläche befinden. Mit dem 2. Präparationsschritt, dem Tempern bei 640 °C im Stickstoffplasma, lässt sich ein Großteil der C- und O-Kontaminationen entfernen, nach der Präparation mit Gallium verschwinden sie fast gänzlich.

In Abb. 5.11 c) sind die In/Ga-Verhältnisse von zwei Proben dargestellt, eckige schwarze Symbole bezeichnen weiterhin die In/Ga-Verhältnisse für die Probe mit 1 nm Capschicht, runde rote Symbole die In/Ga-Verhältnisse für eine Probe mit 3 nm Capschicht aus der Serie (c). An den offenen runden Symbolen in c) lässt sich ablesen, dass sich bei der noch nicht getemperten Probe mit 3 nm Capschicht (Präparationsschritt 1) an der Oberfläche Indium befindet (das In/Ga-Verhältnis ist nicht Null), nach dem 3. Präparationsschritt aber nicht mehr (das In/Ga-Verhältnis ist Null). Bei diesem Indiumbeitrag handelt es sich um ungewollte Rückstände aus dem Wachstumsprozess, die auf der Capschicht liegen oder in die Capschicht eingebaut sind. Sie desorbieren während der Präparation. Dabei zeigt ein Vergleich der gefüllten runden Symbole an, dass in der 0°-Messung der Indiumbeitrag nur wenig abnimmt. Das ist ein Anzeichen dafür, dass der Quantenfilm, der immer zur Messung in Normalemission beiträgt, fast unverändert bleibt und die Indiumdesorption nur von der Oberfläche erfolgt sein kann, denn der Quantenfilm trägt nicht mehr messbar zur 60°-Messung bei.

Für die Probe mit 1 nm Cap (schwarze eckige Symbole in Graph c)) sieht es so aus, als würde Indium nach allen Präparationsschritten auf der Oberfläche verbleiben, da das In/Ga-Verhältnis in der 60°-Messung nie Null wird. Die Erklärung ist aber eine andere: Die Informationstiefe der 60°-Messung beträgt ~2,6 nm und somit trägt der Quantenfilm auch bei der 60°-Emission zum Emissionsspektrum bei. Man kann im Fall der 1-nm-Capschicht Oberflächenindium und Indium aus dem Quantenfilm im Spektrum nicht unterscheiden, hat also durch die XPS auch keine eindeutige Information darüber, ob Indium nur von der Oberfläche der Capschicht desorbiert ist oder auch aus dem Quantenfilm.

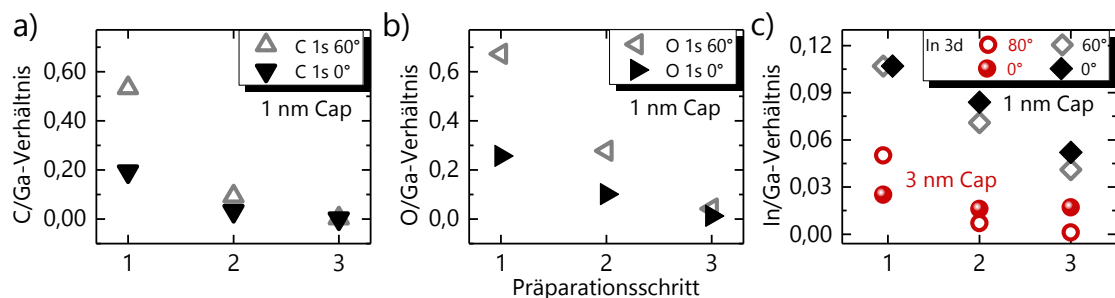


Abb. 5.11: a) C/Ga-Verhältnis (C 1s/Ga 3p) b) O/Ga-Verhältnis (O 1s/Ga 3p) c) In/Ga-Verhältnis (In 3d/Ga 3p) der mit 1 nm Cap versehenen Oberfläche der Serie (b) nach den Präparationsschritten 1 (Luftkontakt), 2 (Tempern im Stickstoffplasma bei 640 °C) und 3 (dünnem GaN-Schichtwachstum bei 750° Probentemperatur). Ausnahme: c) Präparationsschritt 3 (3 nm Capschicht) umfasste nur Annealing bei 750°C ohne Schichtwachstum.

Man beachte, dass alle In/Ga-Verhältnisse in c) unter 0,12 liegen (entspricht 11 % In), da eine Messung immer eine Integration der Signale aus der Schicht von der Vakuum-Grenzschicht bis zur Ausdringtiefe d der Elektronen ist (siehe Abb. Abb. 4.8), also von mehreren Nanometern, und nur ein Teil dieser Schicht Indium enthält.

5.5 Modifikation der Oberflächenstruktur

Nach dem Abheizen des Wasserfilms und der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verbindungen von den Probenoberflächen sollten für alle Proben möglichst gleiche, definierte Ausgangs-Oberflächeneigenschaften geschaffen werden. Daher wurden alle Proben anschließend im Stickstoffplasma solange getempert, bis die Oberfläche einer schwachen (2×2) -Rekonstruktion in den LEED-Bildern zu erkennen war. Abb. 5.12 zeigt beispielhaft drei LEED-Aufnahmen für die drei Capschicht-Dicken mit einer solchen Oberflächenrekonstruktion. Die Kontraste sind stark verstärkt, weil die zusätzlichen Reflexe sehr schwach sind. Dies ist auch der Grund, warum die Aufnahmen zum Teil bei vergleichsweise hohen Energien gemacht wurden. Je höher die Energie der Elektronen ist, umso geringer ist die Streuung des Elektronenstrahls - die Reflexe im LEED-Bild wirken komprimiert und sind daher deutlicher zu erkennen. Diffuse, schwache Reflexe deuten darauf hin, dass nur Teilbereiche der Probenoberfläche eine wohlgeordnete (2×2) -Rekonstruktion aufweisen¹¹³. Damit ist die präparierte Oberfläche sehr ähnlich zu denen von Smith et al.¹¹⁴ und Gutt et al.¹¹³ im Stickstoffplasma präparierten (2×2) -Rekonstruktion, die schwache, unscharfe Reflexe halbzahli-ger Ordnung in RHEED-Aufnahmen zeigte (RHEED, engl.: reflection high energy electron diffraction - Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion; diese Methode ist dem LEED sehr ähnlich, aber es werden hochenergetische Elektronen mit Energien von 10 – 50 keV verwendet). Die Ausbildung nur geringer (2×2) -rekonstruierter Oberflächenanteile kann im vorliegenden Fall auf eine verbliebene Restverschmutzung und/oder auf nicht optimale Präparationsbedingungen zurückzuführen sein. Bei den genannten Autoren wiesen die GaN-Oberflächen allerdings nachweislich keine Kontaminationen auf. Abb. 5.12 a) und b) zeigen LEED-Bilder von Proben der Serie (a), Abb. 5.12 c) ein LEED-Bild einer Probe der Serie (c). Zur besseren Orientierung sind jeweils drei der Hauptreflexe der ersten Beugungsordnung, die von den obersten GaN-Lagen stammen, weiß umkreist und fünf der Nebenreflexe, die von der Lage aus regelmäßig angeordneten Adatomen stammen, mit roten Pfeilen markiert. Bei Abb. 5.12 a) gehören die weiter außen liegenden dunklen Reflexe zu höheren Beugungsordnungen.

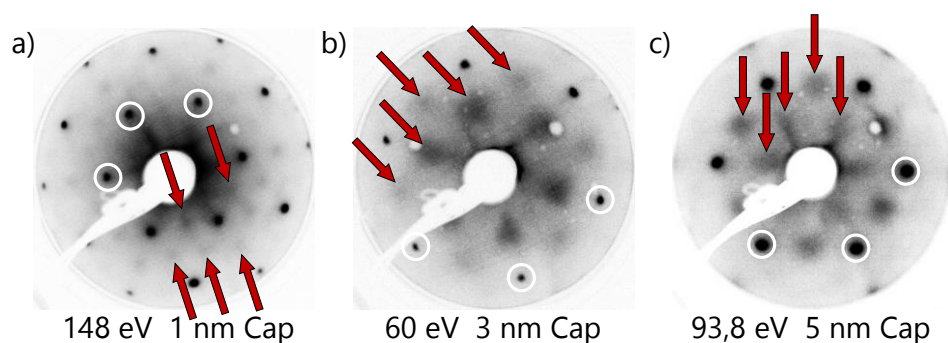


Abb. 5.12: LEED-Reflexe von schwachen (2×2) -Oberflächenrekonstruktionen auf Proben mit a) 1 nm Cap, b) 3 nm Cap, c) 5 nm Cap nach dem Annealen im Stickstoffplasma zur Erstellung von möglichst gleichen Ausgangs-Eigenschaften der Oberflächen. Weiß umkreist sind jeweils drei der sechs Hauptreflexe der ersten Beugungsordnung. Rote Pfeile deuten auf einige der schwächeren Nebenreflexe.

Um qualitativ möglichst hochwertige Schichten zu erhalten und dadurch bessere Voraussetzungen für weitreichende, homogene Oberflächenrekonstruktionen zu schaffen, kann man nach dem Abheizen des Wasserfilms und der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verbindungen von den Probenoberflächen auch noch einige Atomlagen des gewünschten Materials aufwachsen¹¹⁵. Bei den vorliegenden Proben kam es dabei darauf an, dass die Schichten so dünn bleiben, dass Oberflächenatome möglichst noch mit den Atomen des Quantenfilms in Wechselwirkung treten können, also ihre Wellenfunktionen überlappen können. Dies beschränkt das gewünschte Wachstum auf eine oder wenige Monolagen.

Bei homoepitaktischem Aufwachsen solch dünner Schichten, wie in diesem Falle GaN auf GaN, ist die Schichtdicke nachträglich nicht leicht zu bestimmen. Es stehen prinzipiell mehrere Möglichkeiten der Schichtdickenbestimmung zur Verfügung, von denen allerdings nicht alle gleichermaßen für die vorliegenden Proben geeignet sind. Topographische Messmethoden beispielsweise benötigen eine definierte Stufenkante für die Oberflächenabastung und die Rasterelektronenmikroskopie eine relativ aufwändige Präparation eines Probenquerschnitts für die Messung, wodurch auch die Probe zerstört wird. Die Empfindlichkeit der Röntgenreflektometrie stößt bei Schichtdicken von 1 nm an ihre Grenzen, Schichten sollten hier nicht dünner als 5 nm sein. Als In-situ-Methoden sind zum Beispiel die Verwendung einer Quarzwaage während der Präparation zu nennen, bei der der Materialzuwachs während der Präparation durch die von seiner Masse abhängige Änderung der Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes bestimmt wird, oder, wie im vorliegenden besonderen Fall, auch die Photoelektronenspektroskopie selbst.

Da die Proben einen vergrabenen InGa_N-Quantenfilm besitzen, liegt nach einer Vergrößerung der Capschicht-Dicke durch Aufwachsen von GaN der InGa_N-Quantenfilm tiefer vergraben. Sein Indiumbeitrag an den Photoemissionsspektren ist daher gemäß dem Absorptionsgesetz nach einer Verstärkung der GaN-Capschicht kleiner als vorher. Wenn man die genaue Ausdringtiefe der Elektronen für das untersuchte Material kennt, kann man über das Absorptionsgesetz die Dicke der hinzugekommenen Schicht bestimmen. Die Ausdringtiefe der Elektronen für das vorliegende Material kann ermittelt werden durch einen Vergleich der Intensität der Indiumbeiträge in XPS-Spektren von Proben verschiedener Capschicht-Dicken, zum Beispiel mit Hilfe des In 3d-Rumpfniveaus. Damit ist es möglich, Veränderungen der Capschicht-Dicke im Monolagenbereich aus den Spektren zu ermitteln, wie in Kapitel 6 gezeigt werden wird. Dies führt allerdings nur zu korrekten Ergebnissen, wenn der Indiumanteil im Quantenfilm nicht durch die Präparation verändert wird.

In jedem Fall ist es sinnvoll als Vergleichsgröße abzuschätzen, wie viel Gallium während einer Präparation zur Verfügung steht und welche Schichtdicke damit maximal aufgewachsen werden könnte. Darüber hinaus ergeben sich dadurch wertvolle Einblicke in die Wachstumsbedingungen, beispielsweise, ob sie Gallium- oder Stickstoffreich sind.

5.5.1 Bestimmung der maximal möglichen Schichtdicke

Im folgenden Abschnitt wird beschrieben, wie Bedampfungsexperimente mit Gallium im Ultrahochvakuum durchgeführt wurden. Sie sollen Aufschluss darüber geben, wie viel Gallium während der Oberflächenpräparation der Quantenfilm-Proben auf die Probenoberfläche gelangte und dort für das GaN-Wachstum zur Verfügung stand.

Weil nicht die gesamte Gallium-Menge in das GaN-Wachstum eingeht – dies hängt sensibel von mehreren Faktoren ab wie z. B. der Temperatur und Struktur der Probenoberfläche und dem Gallium-Stickstoff-Verhältnis – gibt eine solche Abschätzung wertvolle Hinweise über die während der Präparation an der Probenoberfläche stattfindenden Prozesse. Für eine grobe Orientierung wird ermittelt, welche GaN-Schichtdicke mit der vorhandenen Gallium-Menge rein rechnerisch hätte wachsen können und dies wird dann mit der durch XPS-Messungen ermittelten Dicke der tatsächlich gewachsenen Schicht verglichen.

Bei verschiedenen Galliumtemperaturen wurde Gallium auf eine aufgeheizte Galliumnitrid-Oberfläche aufgelassen. Dazu wurde eine an der UHV-Kammer angebrachte und durch eine Verschlussklappe verschlossene Gallium-Effusionszelle auf die entsprechende Zieltemperatur erhitzt und dann für den Zeitraum von 10 min die Verschlussklappe geöffnet. Anders als beim Aufwachsen von GaN-Schichten wurde, während die Galliumzelle geöffnet war, kein Stickstoffplasma angeboten, sondern der Galliumauflass erfolgte im UHV.

Ab einer Zellentemperatur von 710 °C konnten nach 10-minütigem Auflass mittels XPS-Messungen Spuren von Gallium auf der Probe nachgewiesen werden. Bei Raumtemperatur verteilt sich das Gallium auf der Probenoberfläche sehr fein, so dass eine Volumenabschätzung mit dem Rasterkraftmikroskop nicht möglich ist. Durch ein Erhitzen der Probe erhalten die Galliumatome jedoch genug Energie, dass ihre Diffusionslänge so weit erhöht ist, dass sie sich mehrere Mikrometer weit, auch über Stufenkanten hinweg, bewegen und Tröpfchen bilden können. Die Probe wurde daher für das Experiment auf 500 °C erhitzt.

Es blieben Tröpfchen von etwa 120 nm Durchmesser und 20 bis 40 nm Höhe nach Erkalten und Ausschleusen der Probe aus der Vakuumkammer bestehen und waren mit dem Rasterkraftmikroskop messbar. Dies ermöglichte eine Volumenabschätzung des aufgelassenen Galliums. Die Abschätzung enthält einen systematischen Fehler, denn durch das Erhitzen der Probe auf 500 °C ist davon auszugehen, dass immer ein Teil des auf die Probenoberfläche auftreffenden Galliums wieder verdampft.

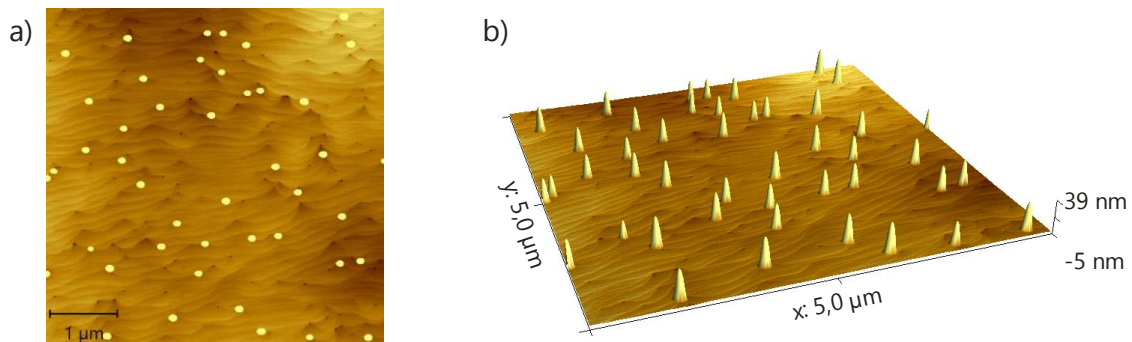


Abb. 5.13: AFM von Galliumtröpfchen auf einer Probenoberfläche nach Galliumaufdampfen auf die 500 °C heiße Probe. a) Aufsicht b) seitliche 3-D-Ansicht. Höhenskala überzogen.

Das Experiment wurde bei Zellentemperaturen von 770°, 790°, 810° und 850 °C durchgeführt. Ein Vorher-nachher-Vergleich von AFM-Messungen der Probenoberflächen zeigte, dass sich durch die Präparation Tröpfchen auf der Probenoberfläche gebildet hatten. Für jedes Experiment wurden einige $5 \cdot 5 \mu\text{m}^2$ große Oberflächenabschnitte der Probe mit dem AFM mikroskopiert und das Tröpfchenvolumen ausgemessen. Abb. 5.13 zeigt beispielhaft die AFM-Aufnahme einer solchen Probe in a) Aufsicht und b) einer 3D-Seitenansicht. Die Höhenskala ist hier stark überhöht.

Im Folgenden soll die maximal mögliche Dicke der mit dem zur Verfügung stehenden Gallium aufwachsbaren Schicht abgeschätzt werden. Die in der Skizze des hexagonalen Gitters (Abb. 5.14 a)) grün gefärbte Elementarzelle von GaN enthält zwei Gallium- und zwei Stickstoffatome, wie in b) dargestellt ist. Die Höhe einer Elementarzelle entspricht $c = 0,5185 \text{ nm}^{116}$, die geringste Schichtdicke ist jedoch eine Monolage GaN, was der Höhe einer halben Elementarzelle entspricht (siehe hierzu Abb. 5.14 a) und b)).

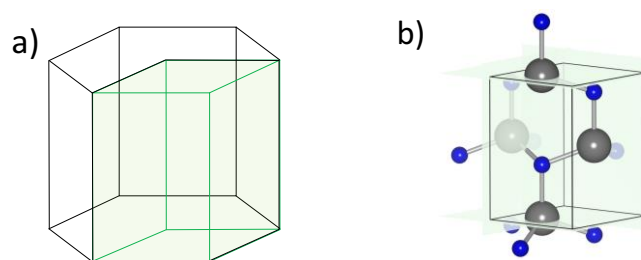


Abb. 5.14: a) Skizze des Wurtzit-Kristallgitters mit grün gefärbter Elementarzelle (EZ), b) EZ mit Ga- (groß, grau) und N-Atomen (klein, blau). Zur besseren Übersicht sind Atome außerhalb der grün eingefärbten Wände der EZ mitskizziert. Die EZ beinhaltet zwei Ga- und zwei N-Atome.

Für die Berechnung der Anzahl der Galliumatome, die dafür nötig ist, eine [0001]-Oberfläche von $1 \mu\text{m}^2$ vollständig mit einer Monolage GaN zu überwachsen, wird ein Galliumatom pro Fläche einer Elementarzelle angenommen. Dabei wird für die Abschätzung davon ausgegangen, dass Stickstoff im Überfluss vorhanden ist und das Wachstum von der vorhandenen Gallium-Menge beschränkt wird.

Von der Grundfläche einer Elementarzelle Galliumnitrid ausgehend ergibt sich die Anzahl der Elementarzellen pro μm^2 ($N_{\diamond/\mu\text{m}^2}$) auf der [0001]-Oberfläche und also auch die Anzahl der benötigten Galliumatome für das Wachsen einer Monolage:

$$N_{\diamond/\mu\text{m}^2} = \frac{1\mu\text{m}^2}{a_1 \cdot a_2 \cdot \sin(120^\circ)} = 1,138 \cdot 10^7 \quad (9)$$

Es gilt: $a_1 = a_2 = 0,3186 \text{ nm}^{116}$ bei einem eingeschlossenen Winkel von 120° .

Die Anzahl der tatsächlich auf die Probe treffenden Galliumatome, ermittelt aus dem durchschnittlich gemessenen Tröpfchenvolumen auf einer $1 \cdot 1 \mu\text{m}^2$ Fläche ($N_{\text{Ga}/\mu\text{m}^2}$), beträgt

$$N_{\text{Ga}/\mu\text{m}^2} = \frac{V_{\text{mess}}}{A_{\text{mess}} \cdot t_{\text{Auflass}} \cdot V_{\text{Ga-Atom}}}, \quad (10)$$

$$\text{wobei } V_{\text{Ga-Atom}} = \frac{V_{\text{mGa}}}{N_A \cdot 1\text{mol}} \quad (11)$$

das Volumen bezeichnet, das durchschnittlich von einem Galliumatom im metallischen Gallium bei Normalbedingungen ($T = 298 \text{ K}$ ($24,85^\circ \text{C}$) und $p = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pascal}$) eingenommen wird. V_{mess} kennzeichnet das mit dem AFM ermittelte Galliumvolumen nach dem Auflassen, A_{mess} die zugehörige mikroskopierte Fläche, t_{Auflass} die Zeitspanne, während der das Gallium auf die Probe aufgelassen wurde, V_{mGa} das Molvolumen von Gallium ($11,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$) und N_A die Avogadrokonstante ($N_A = 6,02214076(12) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, Referenz¹¹⁷).

Der Quotient aus der Anzahl der einströmenden Galliumatome und der Anzahl der Elementarzellen auf $1 \mu\text{m}^2$ ergibt dann die Anzahl der maximal aufgewachsenen Monolagen:

$$N_{\text{ML}} = \frac{N_{\text{Ga}/\mu\text{m}^2}}{N_{\diamond/\mu\text{m}^2}} \quad (12)$$

$$V_{\text{Ga-Atom}} = \frac{11,803 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}}{6,02214076(12) \cdot 10^{23}} = 1,960 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \quad (13)$$

Abhängig von der Temperatur der Galliumzelle waren erwartungsgemäß unterschiedliche Gallium-Mengen auf der Probenoberfläche nachweisbar. Abb. 5.15 a) zeigt die Ergebnisse für die Galliumbedeckung in Abhängigkeit von der Temperatur der Gallium-Effusionszelle für acht verschiedene Messungen. An der rechten Skala des Graphen kann man die Wachstumsrate ablesen, die sich daraus ergeben würde, wenn das Gallium vollständig in das GaN-Wachstum einginge:

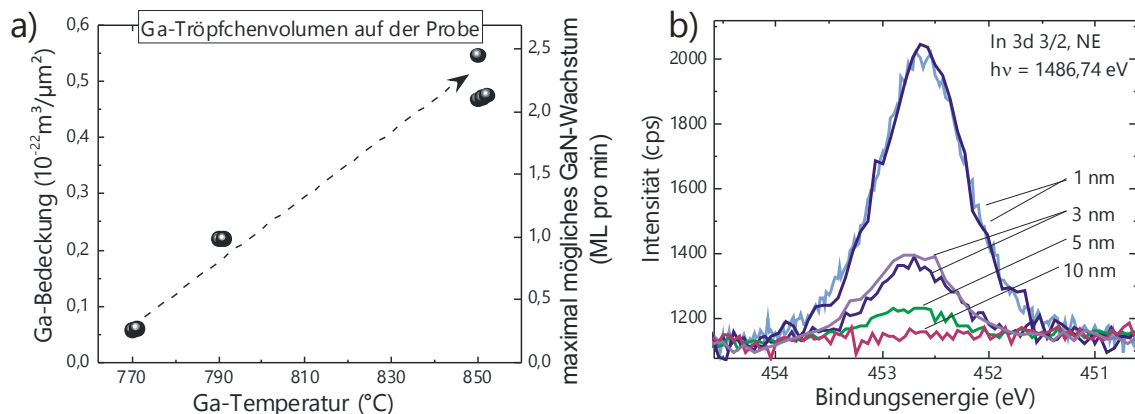


Abb. 5.15: a) Durchschnittliches Ga-Volumen auf einer Probenoberfläche nach einminütigem Ga-Aufdampfen (gestrichelter Pfeil nur zur Anschaulichkeit). b) In 3d 3/2 Linienintensität bei Spektroskopie der Proben mit verschiedenen Capschicht-Dicken. 2 Spektren der Serie (a) sind blasser dargestellt (1 und 3 nm). Unter einem 10 nm dicken Cap ist Indium bei einer Anregungsenergie von 1486,74 eV nicht mehr detektierbar (rote flachste Messkurve). Eine Zunahme der Capschicht-Dicke wäre bei allen anderen Proben jeweils durch eine Intensitätsverringung in der In 3d-Emission erkennbar.

Mit dem berechneten Galliumangebot ergibt sich für $T_{\text{Ga}} = 790 \text{ °C}$ eine maximale Wachstumsrate von etwa einer Monolage pro Minute bei zusätzlichem Stickstoff-Angebot. Bei einem zehninütigen Wachstum könnte also maximal eine geschlossene Galliumnitridschicht von 2,5 nm Dicke gewachsen werden. Das ist eine Schichtdicke, die aufgrund der konstanten Ausdringtiefe der Elektronen eindeutig mit der Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden kann, wie Abb. 5.15 b) verdeutlicht. Sie zeigt die durch Anregung mit der von 1486,7 eV gewonnenen Photoelektronenspektren der In 3d 3/2-Linien vergrabener Quantenfilme von sechs unterschiedlichen Proben mit 1, 3, 5 und 10 nm dicken Capschichten. Mit zunehmender Capschicht-Dicke hat die In 3d-Linie im Photoemissionsspektrum geringere Intensität, wenn man Messungen desselben Emissionswinkels vergleicht. Bei einer Schichtdickenzunahme um mehrere Nanometer würde sich die In 3d-Linienintensität in ähnlicher Weise verringern und ließe sich durch einen Vergleich wie in Abb. 5.15 b) abschätzen, oder auch indem man Messungen mehrerer Emissionswinkel zu einander in Beziehung setzt. Für Proben mit einer 10 nm dicken Capschicht (Abb. 5.15 b): rote, flachste Messkurve) muss man für die XPS-Messungen allerdings eine höhere Anregungsenergie wählen, weil andernfalls die Indiumbeiträge nicht mehr nachweisbar sind, wie man an der roten Messkurve in Abb. 5.15 b) sieht, die keinen In 3d-Peak mehr zeigt. Bei Messungen mit der Anregungsenergie $h\nu = 2984,3 \text{ eV}$ in Normalemission sieht man den In 3d-Beitrag da-

gegen noch deutlich. Dies ist zum Beispiel im Diagramm a) der Abb. 6.24 auf Seite 102 zu sehen, wo die In 3d-Emissionen für Proben mit 1-, 3- und 10-nm-Capschichten verglichen werden.

Da bei allen in dieser Arbeit untersuchten Proben die In 3d-Linien im Spektrum auch nach der Präparation mit Gallium noch gut zu erkennen sind (für Proben mit 10-nm-Capschicht wurde dafür die Anregung mit 2984,3 eV gewählt) und der berechnete Stoffmengenanteil von Indium an den an der Probenoberfläche gemessenen Elementen (O, C, Ga, In) fast unverändert ist, muss man schlussfolgern, dass nur ein Bruchteil des angebotenen Galliums eingebaut worden ist. Das Wachstum kann nur im Monolagen-Bereich stattgefunden haben. Man sieht allerdings Veränderungen im Photoemissionsspektrum, in AFM-Aufnahmen und in LEED-Bildern, was im folgenden Auswertungsteil der Arbeit ausführlich diskutiert werden soll.

5.6 Vorbereitende Betrachtungen für die Auswertung der valenzbandnahen Photoemissionsspektren

Emittierte Elektronen mit geringer Bindungsenergie erlangen durch die Anregung mit Röntgenstrahlen eine sehr hohe kinetische Energie, da sehr wenig Energie benötigt wird um sie auszulösen. Dies wirkt sich zum einen negativ auf den Messfehler bzw. auf die Genauigkeit der Messwerte aus, da ein relativer Fehler von beispielsweise 1 ‰ bereits eine Abweichung von $\sim 1,5$ eV bedeutet, zum anderen haben diese Elektronen eine große Ausdringtiefe, was den detektierten Anteil an Elektronen, die von der Oberfläche stammen, in der Messung verkleinert. Dies kann zum Teil durch Selektion eines größeren Emissionswinkels ausgeglichen werden (siehe Abb. 4.8 a). Eine Messung des Ga 3d/In 4d-Bereichs bei 60°, 70°- oder 80°-Emission bietet also potentiell die interessantesten Informationen über die Probenoberfläche.

Wie in Kapitel 4.2.2.3 „Hybridisierungen der valenzbandnahen Energieniveaus“ bereits erwähnt ist, sind einige Vorbetrachtungen nötig, um die Photoemission im valenzbandnahen Energiebereich physikalisch sinnvoll auszuwerten, da hier Energieniveaus hybridisieren. In Abb. 5.18 ist ein Photoemissionsspektrum dieses Energiebereichs am Beispiel zweier InGaN-Proben dargestellt. Die Spektren stammen von Proben mit deutlich unterschiedlichem Indiumanteil, bei a) sind dies 28 %, bei b) 50 %. Der Auffälligste Unterschied in den Spektren ist die unterschiedliche Intensität der Emission um 18 eV. Diese Emission wird in der Literatur dem In 4d-Niveau zugeordnet^{118,119}. In den Spektren der beiden InGaN-Proben steigt ihre Intensität mit dem Indiumgehalt, sie kann also, wie zu erwarten war, der Verbindung In-N zugeordnet werden. Eine weitere Emission, von 19 - 22 eV, wird in der Literatur der Ga 3d-Emission zugeschrieben^{120,121}. Sie umfasst die in Abb. 5.18 Ga-X und Ga-N benannten Komponenten, wobei Ga-N bei $\sim 20,2$ eV den Hauptanteil ausmacht und die an Stickstoff gebundene Komponente des Galliums bezeichnet. Der mit Ga-X bezeichnete bei

~21 eV liegende Beitrag bezieht sich auf den in der Literatur meist mit Galliumoxid bzw. Ga-O-Bindungen gleichgesetzten Anteil^{122–125}. Von 14 - 18 eV ist ein sehr flaches Energieband erkennbar, das in der Literatur mit dem N 2s-Niveau verbunden wird¹²⁶.

Für alle beschriebenen Energieniveaus, Ga 3d, In 4d und N 2s, gilt aber, dass sie keine Core Level sind, da sie mit anderen Energieniveaus hybridisieren. Damit unterscheiden sie sich von denen anderer III-V-Halbleiter, wie z. B. GaP und GaAs. In den 1990er Jahren diskutierte man noch, ob die Ga 3d-Niveaus eher zu den inneren Niveaus zu zählen, oder ob sie bandartig seien, Lambrecht et al. berechneten bereits eine DOS des Energiebereichs, in der Hybridisierungseffekte der Ga 3d- mit der N 2s-Emission berücksichtigt wurden¹²⁷, kamen aber zu dem Ergebnis, dass es sich eher um getrennte Bänder handelt. In der Literatur bezeichnete man Ga 3d- und In 4d-Niveaus (und tut dies noch) als Semi-Core Level oder als Energieband^{119,127,128}. Es folgten Berechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und vergleichende experimentelle Untersuchungen, mit denen verschiedene Hybridisierungen in diesem Energiebereich nachgewiesen werden konnten. Bei GaN, InGaN, InN und Ga₂O₃ bilden sich verschiedene Hybridzustände aus: Im InGaN-System hybridisieren Ga 3d-In 4d-Niveaus mit dem N 2s-Band¹²⁶, in Ga₂O₃ das Ga 3d-Niveau mit dem O 2s-Band¹³⁰.

Ryan et al. konnten mit Emissionsspektroskopie unter Anregung mit weicher Röntgenstrahlung zeigen (SXE, Soft X-ray Emission Spectroscopy), dass auch die N 2p-Zustände in hexagonalem In_xGa_{1-x}N mit den Ga 3d und den In 4d-Zuständen hybridisieren¹³¹. Sie fanden diese Zustände in 19 bzw. 17 eV Abstand vom Valenzbandmaximum. Die von Ryan et al. untersuchten Proben hatten (1 $\bar{1}$ 20)-Polarität; spektroskopiert wurden In_xGa_{1-x}N-Proben mit x = 0, 0,1, 0,2 und 0,29. Bezüglich der Auswertung eines Photoelektronen-Spektrums ergeben sich daraus Konsequenzen für das Fitten der Daten, ähnlich wie beim Fitten von Augerlinien (siehe Kapitel 4.2.2.2 "Auger-Linien im XPS-Spektrum"). Hybridzustände haben keine Voigtprofile wie Core Level, sondern sind bandartig und ihre Modellfunktionen können daher beim Fitten nicht physikalisch sinnvoll modelliert werden, da man weder die Linienform genau kennt noch die Beiträge der einzelnen Elemente vollständig trennen kann. Im Unterschied zur N 1s-Emission, die nur von Augerlinien überlagert wird, kann man diese Schwierigkeit auch nicht durch das Verwenden einer anderen Anregungsenergie umgehen.

In Abb. 5.16 sind Zustandsdichten der valenzbandnahen Energiebereiche aus DFT-Berechnungen für GaN und InN gezeigt, wie sie von a) Esser et al.¹³² und b) King et al.¹²⁹ vorgenommen wurden. Die Berechnungen sind für s-, p- und d-Niveaus getrennt gezeigt, in a) überlappend in schwarz, orange und blau, in b) in getrennten Graphen untereinander. Es sollen in a) nur die Zustandsdichten der besetzten Zustände (engl.: occupied states) von 0 - -20 eV betrachtet werden. Der obere Teil zeigt die Zustandsdichte am Gitterplatz von Stickstoffatomen, der untere Teil am Gitterplatz von Galliumatomen. Die Zustandsfunktionen in a) verdeutlichen folgende wichtige Erkenntnisse: zum einen, dass s-, p- und d-Beiträge überlappen und nicht symmetrisch sind und zum anderen, dass die Ga 3d-Emission aus zwei getrennten Teilen besteht (bei ~-12,5 und -15 eV, also in 2,5 eV Abstand). Man beach-

te, dass die Richtung der Bindungsenergie-Achse in a) negativ zur Energieachse in XPS-Spektren gezählt wird. Zwar sind die Berechnungen der DOS in a) für kubisches GaN, jedoch ist zu erwarten, dass diese nicht signifikant von der hexagonalen GaNs abweicht. Diesen Schluss kann man ziehen, wenn man die Berechnungen von King et al. (Referenz¹²⁹) für kubisches und hexagonales InN zum Vergleich heranzieht, die sich sehr ähneln (hier nicht gezeigt). Zwar ist es so, dass DFT-Rechnungen nicht vollständig mit experimentellen Spektren übereinstimmen. Die Übereinstimmung ist jedoch ausreichend um die experimentell gemessenen Spektren zu erklären. In Abb. 5.16 b) sieht man analog zu GaN, dass die Emissionen, die energetisch 12 – 16 eV unter dem Valenzband liegen, nicht symmetrisch sind. Besonders die Emissionen von 12 – 14 eV sind dabei für s- und d-Niveaus sehr ähnlich und lassen auf Hybridisierung schließen.

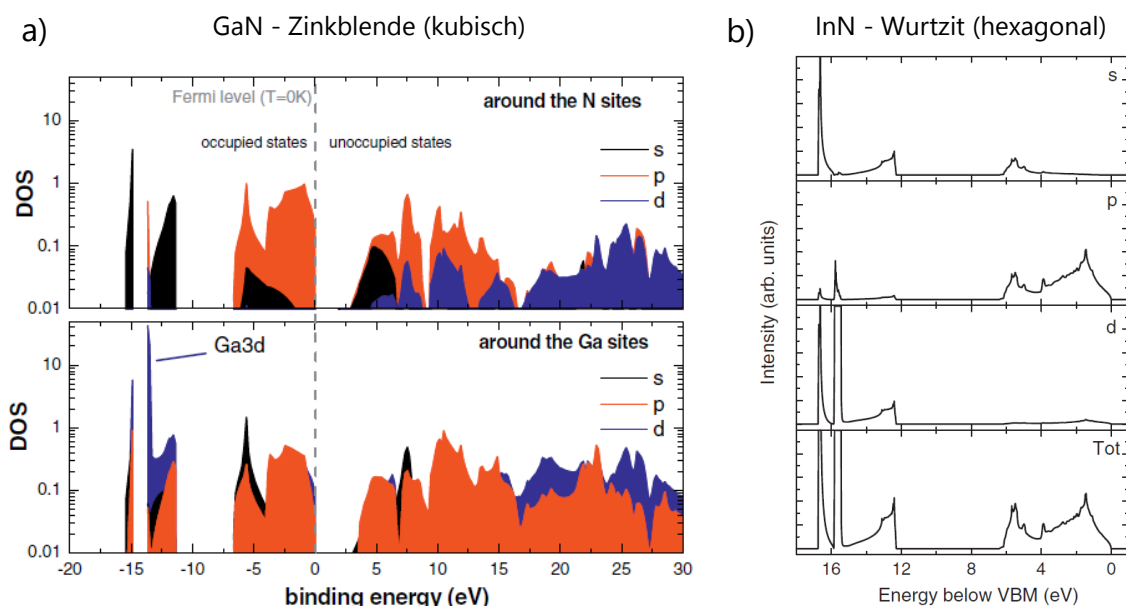


Abb. 5.16: a) Partielle Zustandsdichte(DOS) in Stickstoff-Lage (oben) und in Ga-Lage (unten) für kubisches GaN (Zinkblende). Die DOS ist aufgeteilt in s- (schwarz), p- (orange) und d- (blau) Beiträge. Quelle: Ref¹³². b) QPC-DFT-DOS-Berechnungen des Energiebereichs In 4d und VB in InN für hexagonales (Wurtzit) InN, aufgeteilt in Beiträge von s-, p- und d-Niveau und deren Summe (zuunterst). Quelle: Ref¹²⁹

In dieser Arbeit wird der valenzbandnahe Energiebereich dennoch mit Voigtprofilen so weit wie möglich angenähert, um die Grenzen der Interpretationsmöglichkeit herauszuarbeiten und zu diskutieren. Dabei steht jedoch von vornherein durch die Bandartigkeit der Energiezustände fest, dass nur qualitative Aussagen und Tendenzen dargelegt werden können.

Zunächst soll der Energiebereich des Ga 3d-Niveaus (bzw. -Bands) von 19 – 22 eV untersucht werden. In Abb. 5.17 sind zwei Photoemissionsspektren einer der Quantenfilmproben vom Energiebereich 14 – 24 eV aus 60°-Emissionen abgebildet. Die Probe hat eine Capschicht von 1 nm Dicke. Abb. 5.17 a) zeigt die Emission der Oberfläche nach dem Annealen im Stickstoffplasma und b) nach dem darauf folgenden Aufwachsen einer ultra-

dünnen Galliumnitridschicht. Die Probe und ihre Präparation werden noch ausführlich in Kapitel 6.2 diskutiert, dort sind dieselben Photoemissionsspektren in Abb. 6.16. noch einmal abgebildet und erklärt. Alle Fitparameter sind im Anhang (11.2) nachzuschlagen, für diese Spektren unter Abb. 6.16.

Um Modellfunktionen numerisch an die Linienform des Ga 3d-Bands (grau) anzupassen, benötigt man zwei Peaks, wie in der Abbildung zu sehen ist. Die beiden Gallium-Anteile sind mit Ga-X und Ga-N benannt. Wie bereits erwähnt, wird gewöhnlich dem kleineren, Ga-X, die Verbindung von Gallium zu Sauerstoff zugeordnet, dem größeren die Verbindung von Gallium zu Stickstoff. Tatsächlich weist die getemperte Probe einen deutlichen Sauerstoffanteil auf der Oberfläche auf: Das O/Ga-Verhältnis, das aus den (durch Sensitivitätsfaktoren korrigierten) Intensitätsverhältnissen der Core Level-Emissionen des O 1s und des Ga 3p ermittelt wird, beträgt 0,28. In Abb. 5.17 b) sieht man die Emission derselben Oberfläche nach dem Aufwachsen einer ultradünnen GaN-Schicht. Die Intensität des Ga-X-Beitrages ist im Rahmen der Messgenauigkeit gleich geblieben. Das O/Ga-Verhältnis hingegen beträgt nur noch 0,04, was bedeutet, dass der Sauerstoffbeitrag auf der Probenoberfläche um 86 % verringert ist.

An diesem Beispiel sieht man deutlich, dass man den Ga-X-Beitrag nicht mit der Ga-O-Verbindung gleichsetzen kann. Diese Beobachtung unterstützt die Ergebnisse aus DFT-Berechnungen, die zeigen, dass die Ga 3d-Emission aus mehreren Teilen besteht, speziell einem Beitrag bei Bindungsenergien etwas oberhalb des Ga 3d-„Core Level“-Beitrags. Nur zum Teil kann die Ga-X-Emission demnach auf die Verbindung Ga-O zurückgeführt werden.

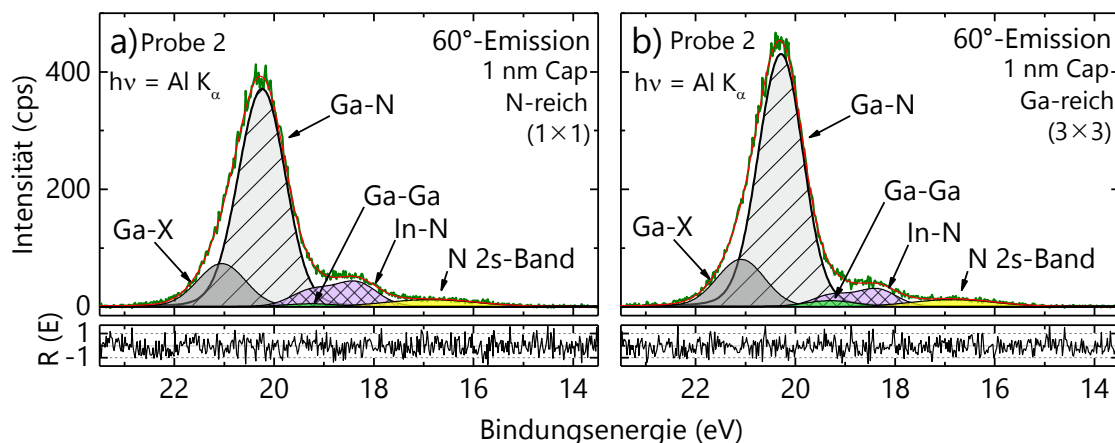


Abb. 5.17: Photoemissionsspektren einer Quantenfilmprobe mit 1 nm-Capschicht a) nach dem Annealen im Stickstoffplasma und einem O/Ga-Verhältnis von 0,28 (ermittelt mit den Emissionslinien des O 1s und Ga 3p), b) nach Überwachsen mit ~1 nm GaN und einem O/Ga-Verhältnis von 0,04. Obwohl der Sauerstoffanteil auf der Probe um 86 % abnimmt, verändert sich die Ga-X-Komponente nicht. Sie kann folglich nicht allein der Verbindung von Gallium- mit Sauerstoffatomen zugeordnet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Informationen aus den Ga 3d-Emissionen verschiedener $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Proben ($x = 15, 28, 50$ und 60) mit denen der Quantenfilm-Proben kombiniert, um die Auswirkungen höherer Indiumanteile auf die Emission im Bereich $14 - 24$ eV zu verfolgen und die Erkenntnisse in die Modellfunktionen einfließen zu lassen. Am Beispiel der beiden InGaN-Proben mit hohem Indiumgehalt aus Abb. 5.18, $\text{In}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{N}$ und $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, sollen die Parameter ‚Abstand der Beiträge‘ und ‚Wert für die Lorentzverbreiterung‘ der In 4d-Emission untersucht und diskutiert werden, denn bei diesen Proben ist die Intensität des In 4d-Peaks wesentlich höher als bei den verwendeten Quantenfilmproben. Somit lässt er sich von anderen Beiträgen besser abgrenzen und die Parameter sind deutlicher zu erkennen.

Die Gaußbreiten der Emissionslinien der untersuchten InGaN-Proben nehmen mit höherem Indiumgehalt zu, für die abgebildeten Probenspektren betragen sie $1,26$ eV für $\text{In}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{N}$, $1,28$ eV für $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ und $1,44$ eV für $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ (nicht gezeigt). Die Spektren wurden jeweils mit einer Pass-Energie von 10 eV erstellt. Auch die RMS-Rauigkeit der Proben nimmt mit dem Indiumgehalt zu: $\text{RMS}(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}) = 5,1$ nm auf $5 \cdot 5 \mu\text{m}^2$, gegenüber $\text{RMS}(\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}) = 0,6$ nm. Daher kann man die stärkere Gaußverbreiterung auf die Probenqualität zurückführen. Im Gegensatz dazu sind die Gaußbreiten der Quantenfilm-Proben deutlich geringer ($0,88 \pm 0,03$ eV). Bezüglich der Gaußbreiten verhält sich die Emission in diesem Bereich also wie ein Core Level.

Die Lorentzbreiten der In 4d- und Ga 3d-Niveaus der InGaN- (und auch der Quantenfilm-) Proben lassen sich durchgängig mit $0,1 \pm 0,03$ eV anpassen. Der In-N-Beitrag liegt bei allen Proben im Abstand von $-1,8 \pm 0,1$ eV vom Ga-N-Beitrag, der Ga-X-Beitrag im Abstand von $0,81 \pm 0,15$ eV, vergleichbar mit dem aus den Messungen von Plucinski et al. für GaN (000-1) ermittelten Abstand von $0,84$ eV¹³³. Der Abstand des Ga-N-Beitrags zum N 2s-Band ist nur mit großem Fehler anzugeben, da dieses nicht symmetrisch ist und außerdem sehr flach und breit (Gaußbreite > 2 eV). Das N 2s-Band wurde dennoch mit einer symmetrischen Modellfunktion genähert. Diese liegt bei $3,2 \pm 0,25$ eV. Die Intensität der nachmodellierten N 2s-Emission vergrößert sich mit höherem In-Gehalt, was auch für die nicht gezeigte Emission der $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ -Probe gilt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der von King et al. mittels QPC-DFT-Rechnungen gezeigten Hybridisierung des In 4d-Niveaus mit dem N 2s-Band¹²⁹ (QPC-DFT – engl.: quasi particle corrected density functional theory – Dichtefunktionaltheorie mit Korrektur für Quasiteilchen).

Obwohl die Nachmodulation der Photoemissionslinien in Abb. 5.18 keinem gewöhnlichem Fit entspricht, ist das Residuum jeweils unter dem Graphen dargestellt. Außerdem sind die Emissionspeaks wie Core Level benannt und gefittet, auch wenn es sich offensichtlich um Hybridisierungen handelt, die eher bandartig und nicht zwangsläufig symmetrisch wie Core Level sind. So wird auch in allen weiteren Graphen der in dieser Arbeit dargestellten und diskutierten Ga 3d/In 4d/N 2s-Emission verfahren. Es soll damit die Übersichtlichkeit erhöht und die Diskussion der Daten erleichtert werden.

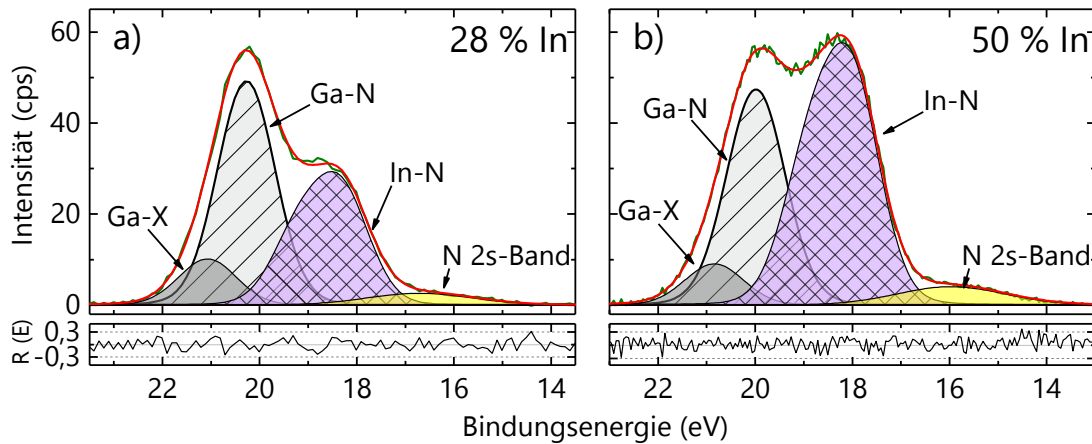


Abb. 5.18: 80° -Ga 3d/In 4d/N 2s-Emissionen von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Proben mit a) $x = 0,28$ und b) $x = 0,5$, $h\nu = 1486,7$ eV. Neben der deutlich unterschiedlichen Intensität des In-Beitrags kann man auch eine höhere Intensität des N 2s-Bands bei Proben höheren In-Gehalts beobachten.

Da es möglich ist, auf den in dieser Arbeit untersuchten Proben metallische Beiträge von Gallium oder Indium zu finden, wird aus Vergleichsmessungen mit deutlich metallischen Beiträgen von Gallium und Indium die Lage und Gaußbreite ihrer Peaks ermittelt. Sofern sich Metalltröpfchen auf einer Probenoberfläche bilden, kann ihre Photoemission auch physikalisch sinnvoll gefittet werden, da nur solche Metallatome an die GaN-Oberfläche gebunden sind, die die Grenzschicht bilden. Bei den Metalltröpfchen selbst ist keine Hybridisierung zu erwarten.

Die Parameter Lage und Gaußbreite von In-In und Ga-Ga dienten als Orientierung für die Linienformanalyse der metallischen Beiträge in dieser Arbeit.

In Abb. 5.19 sind die Ga 3d-Emissionen der Oberflächen zweier Quantenfilmproben dargestellt, die Ga-reich präpariert wurden. Das Spektrum aus a) ist das einer Probe mit 5 nm GaN-Capschicht aus der Serie (c) mit einer (6×6) -Oberflächenrekonstruktion und entstand nach dem Galliumaufdampfen auf GaN bei 745°C in Stickstoffplasmaatmosphäre. Der dadurch erhaltene Schichtzuwachs beträgt 0,5 nm zusätzlich zur Capschicht. Das Spektrum aus b) ist das einer Probe mit 3 nm Capschicht aus der Serie (a) mit einer (1×1) -Oberflächenperiodizität und entstand nach dem Galliumaufdampfen bei 680°C in Stickstoffplasmaatmosphäre. Die so aufgebrachte zusätzliche Schicht beträgt 1 nm. (Weitere Informationen zu a) siehe Kapitel 6.5, zu b) siehe Kapitel 6.3).

Die Ga-Ga-Emissionen liegen im Energiebereich von 17 bis 20 eV (grün gefärbte Peaks) und weisen einen Abstand von ~ 1 eV zu den Ga-N-Beiträgen auf, was typisch ist für den Abstand von metallischen zu nicht metallischen Beiträgen¹²⁶. In den Insets der Graphen sind jeweils die Valenzband-Emissionen der entsprechenden Oberfläche (aus Messungen der Normalemission) dargestellt. Beide Valenzbänder zeigen Zustände oberhalb des Valenzbandmaximums (VBM), die die Form eines flachen Plateaus haben. In a) Reichen diese Zustände bis 0,44 eV an die Fermikante ($E_{\text{bin}} = 0$ eV) heran, in b) bis auf 0,03 eV. Letzteres ent-

spricht im Rahmen der Messgenauigkeit $\approx E_F$. Im Vergleich mit anderen, hier nicht gezeigten Proben lässt sich zusammenfassen, dass mit steigender Intensität des Ga-Ga-Anteils an der Emission solche Zustände entstehen und immer weiter an die Fermikante heranreichen.

Parallel zur Kante im VB kann man in AFM-Bildern der entsprechenden Oberflächen glatte, dreidimensionale Objekte in der Größe von einigen 10 μm beobachten, die man als metallische Galliumtröpfchen deuten kann. Die beschriebenen Zustände oberhalb des VBMs werden daher in dieser Arbeit als Zeichen für zunehmend metallischen Charakter der Probenoberfläche gedeutet. Die Gaußbreiten der metallischen Verbindungen (Ga-Ga genauso wie In-In) sind durch die andere Bindungskonfiguration teilweise etwas geringer als die von In-N und Ga-N im Halbleiter¹³⁴. Die Gaußbreite Ga-Ga-Verbindung der Graphen aus Abb. 5.19 beträgt für beide Spektren 0,81 eV und weicht nur wenig von den Gaußbreiten der nichtmetallischen Beiträge mit 0,86 eV für a) und 0,84 eV für b) ab.

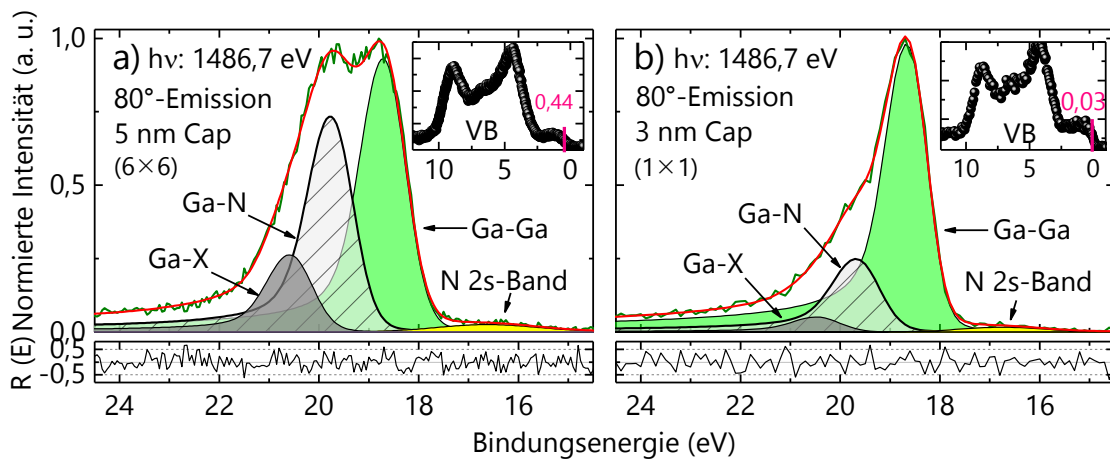


Abb. 5.19: Ga 3d/In 4d/N 2s-Emission von Proben nach Ga-reicher Präparation mit zugehörigem Valenzband im Inset. Beiträge in den Spektren sind mit Asymmetrien gefittet. Indiumemissionen tragen aufgrund geringer Informationstiefe nicht zur Messung bei. a) 5 nm Capschicht; das entsprechende AFM-Bild zeigte Galliumtröpfchen. Inset: Es existieren Zustände in der Bandlücke vom VBM bis 0,44 eV (vgl. Kapitel 6.5). b) 3 nm Capschicht; Inset: Es existieren Zustände in der Bandlücke vom VBM bis 0,03 eV, im Rahmen der Messgenauigkeit $\approx E_F$ (vgl. Kapitel 6.3). Ermittelte Schichtdicken von aufgewachsener und metallischer Schicht auf der Probenoberfläche von a) bzw. b) betragen $\sim 0,5$ bzw. $\sim 1,0$ nm. LEED-Bilder zu a) bzw. b) in Abb. 6.1 auf Seite 69, Probe 5 bzw. 3.

Im Folgenden Abschnitt sollen metallische Indiumbeiträge auf InGa_{0,85}N-Proben diskutiert werden. In Abb. 5.20 ist die Emission der Oberfläche einer In_{0,15}Ga_{0,85}N-Probe dargestellt, auf die bei Raumtemperatur im UHV Indium aus einer Effusionszelle aufgedampft wurde. Spektrum a) zeigt die Emission von Ga 3d/In 4d/N 2s, Spektrum b) zeigt die Valenzbandemission. Die höchste Intensität in a) hat die In-In-Emission. Sie liegt im Energiebereich von 16 bis 19 eV (rot gefärbter Peak), im selben Energiebereich wie das N 2s-Band. Ihre Intensität übersteigt deutlich die der Ga 3d-Emission zwischen 20 und 23 eV (grau gestreift). Der Abstand von In-N- zu In-In-Beiträgen beträgt 1,63 eV, ist also größer als der Abstand von Ga-N- zu Ga-Ga-Beiträgen. Auch in diesem Valenzbandspektrum zeigen sich Energiezu-

stände in der Bandlücke, die vom VBM bis 0,4 eV an die Fermikante heranreichen und für einen deutlich metallischen Charakter der Probe sprechen. Die aufgelassene Indiumschicht betrug hier 1 bis 2 Monolagen⁸². Stärker als bei den Quantenfilmproben mit metallischer Gallium-Oberflächenschicht aus Abb. 5.19 ist die Gaußbreite metallischen Indiums mit 0,7 eV deutlich geringer als die der nicht metallischen In 4d-Beiträge mit 0,87 eV. Der Abstand des In-N- zum Ga-N-Beitrag liegt bei 1,8 eV, der metallische Beitrag von In-In liegt im Abstand von 3,4 eV (In 4d 5/2) zum Ga-N-Beitrag. Durch die große Spin-Bahn-Aufspaltung von 0,9 eV sind metallische Indiumbeiträge deutlich vom N 2s-Band unterscheidbar und sollten im Falle von Tröpfchenbildung auf den Oberflächen eindeutig zu erkennen sein.

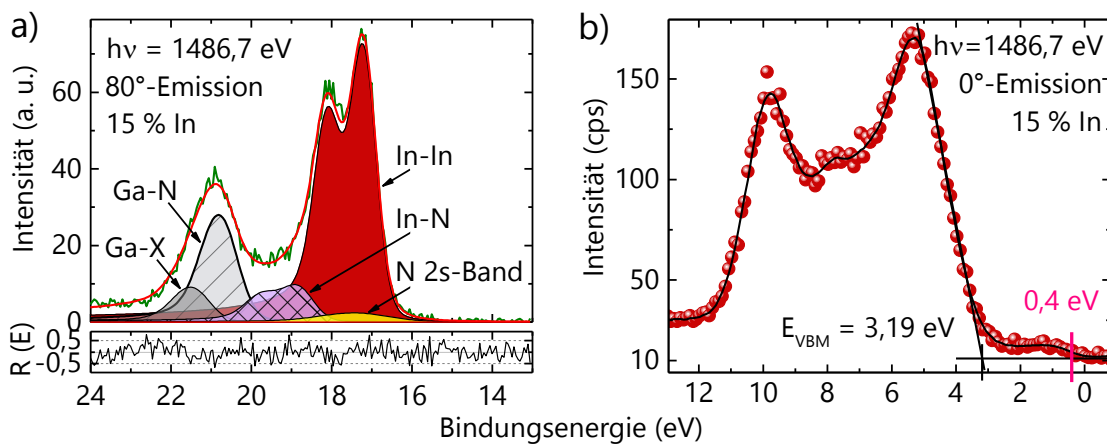


Abb. 5.20: Photoemissionsspektren einer InGaN-Probe mit 1 bis 2 ML Indiumbedeckung von a) 14 bis 24 eV und b) 0 bis 12 eV. a) Abstand Ga-N zu In-N $\sim 1,8 \text{ eV}$, Ga-N zu In-In $\sim 3,4 \text{ eV}$. Der metallische Indiumbeitrag (rot) liegt deutlich im selben Bereich wie das N 2s-Hybridband, b) zeigt Energiezustände vom VBM bis an die Fermikante.

Bisher wurden Emissionsspektren aus 80°-Messungen betrachtet. Obwohl der untersuchte Energiebereich bandartig ist, lassen sich die Beiträge der verschiedenen Elemente erstaunlich gut trennen und numerisch anpassen. Dies erkennt man daran, dass die Parameter der Modellfunktionen wenig von Probe zu Probe abweichen, im Residuum keine größeren Strukturen auftreten und gleichzeitig die Emissionsbeiträge die Kennzeichen haben, die man nach den durchgeführten Präparationen auch erwartet.

Das verhält sich anders, wenn man Spektren aus Messungen der normalen Emission betrachtet. Dazu sind in Abb. 5.21 die Ga 3d/In 4d/N 2s-Photoemissionsspektren der im N-Plasma präparierten (2×2)-Oberflächenrekonstruktion gezeigt, a) der 80°-Emission und b) der normalen Emission. Beide Spektren zeigen fast gleiche Intensitäten der Bereiche Ga-X und Ga-N und auch In-N. Die Intensität des N 2s-Bands (gelbe Füllung) ist jedoch bei Normalemission (b)) merklich höher als bei einem Emissionswinkel von 80° (a)).

Mit den genannten Beiträgen allein lässt sich die Modellfunktion in b) nicht an die Messwerte annähern, ein zur Anpassung benötigter Beitrag liegt im Bereich, in dem auch

die Ga-Ga-Verbindungen emittieren (grüne Füllung). Diesen Beitrag kann man wahrscheinlich nicht auf einen metallischen Galliumbeitrag zurückführen, da sich eine entsprechende Asymmetrie der Core Level im gesamten Spektrum zeigen müsste, was aber nicht der Fall ist. Möglich wären nichtmetallische Ga-Ga-Verbindungen. Diese wären dann durch die Präparation im Stickstoffplasma besonders in tieferen Oberflächenschichten (bis ~5 nm Tiefe) entstanden. Dem widerspricht ein unverändertes Verhältnis von Gruppe-III- zu Gruppe-V-Elementen, das aus Messungen mit der Ag L_{α} -Anregung in 53°-Emission ermittelt wurde. Die Informationstiefe dieser Messungen beträgt etwa 5 nm (mehr dazu in Kapitel 6.1.4.1). Wahrscheinlicher ist, dass erst unter der ersten und zweiten Monolage, wo die Atome nicht mehr die Oberflächengrenzschicht zum Vakuum bilden, sondern alle Atombindungen denen des Kristallvolumens entsprechen, der Anteil der hybridisierenden Bindungen am Photoelektronenspektrum überwiegt. Damit würde sich die stärkere Abweichung zu den Modellfunktionen mit Voigtprofil erklären lassen und auch die höhere Intensität des N 2s-Bands.

Auch der In-N-Beitrag verhält sich nicht, wie man es erwarten würde. In der Messung mit größerer Informationstiefe, also in Abb. 5.21 b), sollte er eine höhere Intensität haben als bei der oberflächensensitiven Messung, die den InGaN-Quantenfilm kaum erreicht. Seine Intensität ist aber etwa gleich geblieben, daher ist auch hier anzunehmen, dass die Modellfunktion nicht die tatsächlichen Verhältnisse wiedergibt. Hinzu kommt, dass das Residuum in b) trotz Verwenden aller bekannten Beiträge Strukturen zeigt. In einem Core-Level-Fitting wiese das auf nicht korrekte Parameter oder nicht berücksichtigte Core-Level-Beiträge hin.

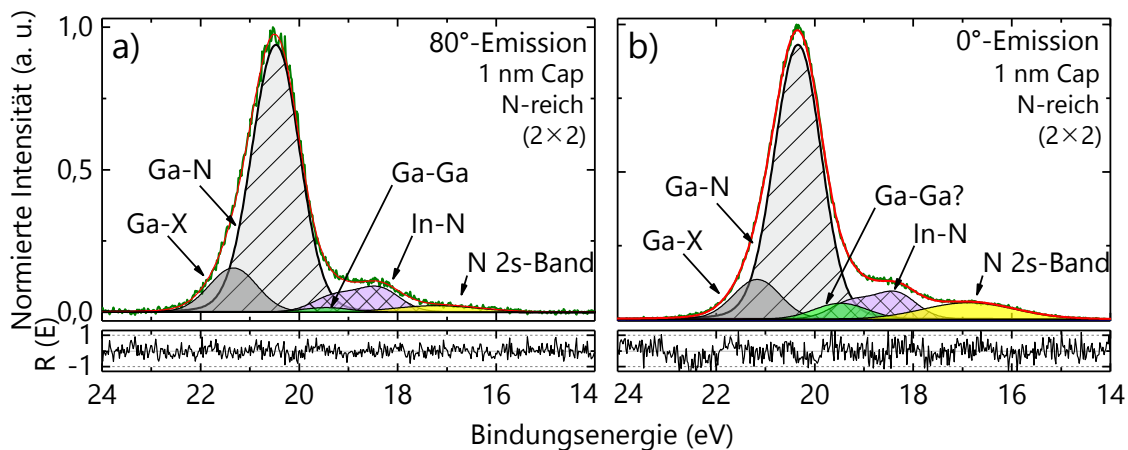


Abb. 5.21: Photoelektronenspektren des von Hybridzuständen geprägten Emissionsbereichs Ga 3d/In 4d/N 2s der N-reichen (2×2)-rekonstruierten Oberfläche von Probe 1 (Quantenfilm-Probe mit 1 nm Capschicht der Serie (a)). $h\nu=1486,7$ eV bei a) 80°-Emission und b) normaler Emission. b) zeigt ein deutlich stärkeres N 2s-Band und ein inhomogenes Residuum. Der Beitrag Ga-Ga wäre hier größer als in der 80°-Messung in a), was physikalisch nicht zu erwarten ist. Es liegt nahe, dass hier durch größere Informationstiefe anteilig mehr hybridisierende Atome zum Spektrum beitragen als bei a) und daher die Abweichungen zu den Modellfunktionen mit Voigt-Profilen deutlicher sind.

Alle genannten Kriterien sprechen dafür, dass für Spektren der Normalemission die in der Anpassung der Modellfunktionen verwendeten Parameter und die Modellfunktionen selbst nicht ausreichen oder nicht angemessen sind, um die physikalischen Gegebenheiten korrekt wiederzugeben. Daher wird in dieser Arbeit auf Datenfits und deren Interpretation für Spektren dieses Energiebereichs aus normaler Emission verzichtet.

Die Modellfunktionen führen bei oberflächensensitiveren Messungen zu keinen Widersprüchen mit dem, was man physikalisch erwartet, wenn man beachtet, dass es sich um bandartige Emissionen hybridisierender Energieniveaus handelt und die Interpretation der Daten entsprechend anpasst bzw. einschränkt. Für Emissionsspektren aus 60° und 80° Emissionswinkel konnten konsistente „Fit“-Parameter über einen weiten Kompositionsbereich von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Proben angewendet werden, wobei die Ergebnisse konsistent sind und physikalisch sinnvoll erscheinen. Aus diesem Grund wird diese Art der Auswertung im weiteren Verlauf dieser Arbeit angewandt.

6 Ergebnisse und Diskussion

Es wurden 7 verschiedene Oberflächenrekonstruktionen auf den verschiedenen GaN-Capschichten der Quantenfilm-Proben präpariert, wie auf den LEED-Bildern in Abb. 6.1 a) bis g) gezeigt ist. Die Volumen-Elementarzelle ist jeweils gelb markiert, die im LEED-Bild kleinere Oberflächen-Elementarzelle orange.

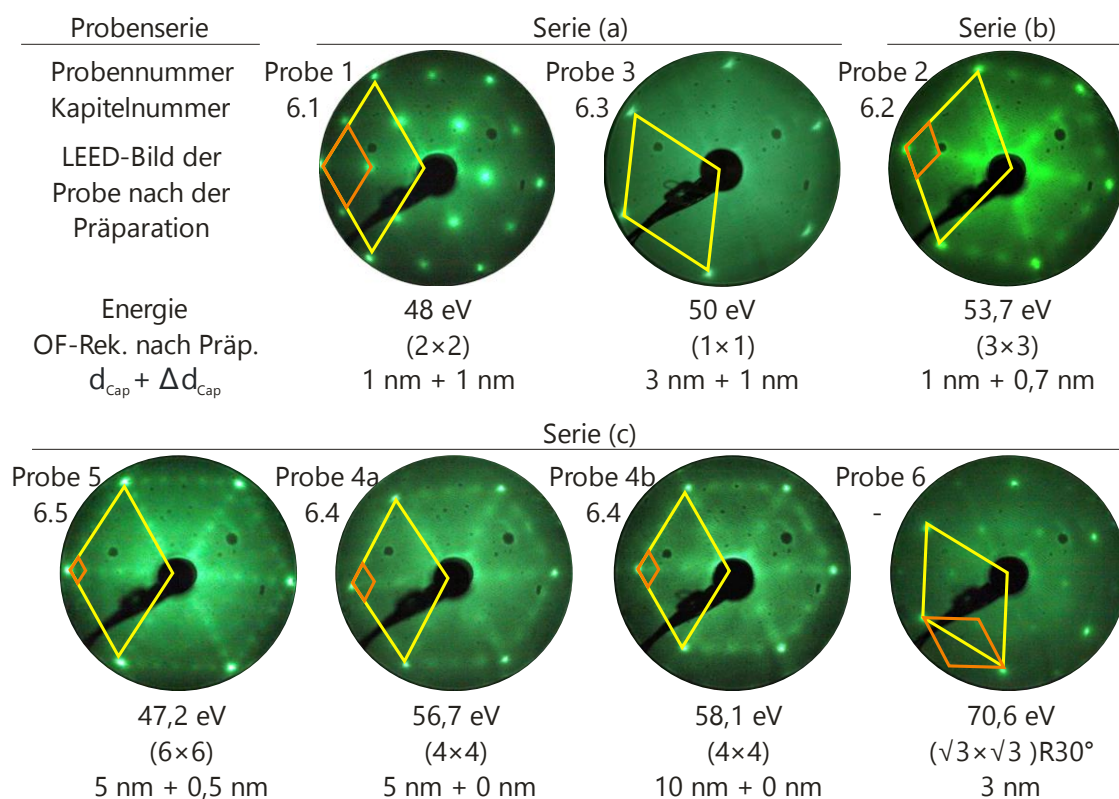


Abb. 6.1: a) – g) LEED-Bilder der Rekonstruktionen auf Quantenfilm-Probenoberflächen. Markierung: EZ des Volumens in gelb, EZ der Oberflächen (kleiner) orange.

Um die Übersicht über die Messergebnisse zu erleichtern ist dieses Kapitel nach präparierter Oberflächenrekonstruktion und Dicke der Capschicht der Probe vor der Präparation geordnet und in fünf Unterkapitel aufgeteilt. Unterkapitel 6.1, 6.2, 6.3 und 6.5 behandeln jeweils eine Probe mit einer bestimmten Oberflächenrekonstruktion, Kapitel 6.4 bildet eine Ausnahme und behandelt parallel 2 Proben mit unterschiedlichen Capschicht-Dicken, aber derselben (4x4)-Oberflächenrekonstruktion. Das LEED-Bild von Probe 6 dient nur dem Vergleich, dieser Probe ist kein eigenes Unterkapitel gewidmet. Die Unterkapitel sind alle in

gleicher Weise aufgebaut: Sie beschreiben, gegliedert in weitere Unterkapitel, zunächst die Präparation der Probe und dann die Oberflächenmorphologie und die Ermittlung der Schichtdicke der während der Präparation entstandenen Oberflächenschicht. Danach folgen die Ergebnisse aus den PL-Untersuchungen und der Photoemission.

Dabei sind die Ergebnisse der Präparationen der dünnsten Capschichten am wichtigsten, denn diese sind gegenüber der Präparation am sensitivsten und gleichzeitig sind die Ergebnisse am interessantesten im Hinblick auf das Aufbringen von Molekülen für die Sensorik und das Gewährleisten eines Überlappens der Wellenfunktionen von Oberflächenmolekülen und Quantenfilm.

6.1 Galliumreiche (2×2)-Oberflächenrekonstruktion auf 1-nm-GaN-Cap der Serie (a) – Probe 1

6.1.1 Präparation

Ausgehend von der in Kapitel 5.5 vorgestellten stickstoffreichen (2×2)-Oberflächenrekonstruktion (siehe Abb. 5.12 a) wurde eine Probe der Serie (a) mit 1 nm dicker Capschicht präpariert wie in Abb. 6.2 a) dargestellt. Ziel war es, so zu präparieren, dass sich eine (2×2)-Oberflächenrekonstruktion unter galliumreichen Wachstumsbedingungen bildet.

Zunächst wurden sowohl die Probe als auch die Galliumzelle erhitzt, die Galliumzelle auf $T_{\text{Ga}} = 750\text{ °C}$, die Probe auf $T_{\text{Probe}} = 630\text{ °C}$ im Stickstoffplasma bei einem Stickstoff-Partialdruck von $p = 8,5 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$. Dann wurde für 14 min die Verschlussklappe zur Galliumzelle geöffnet und sowohl die Galliumzelle als auch die Probe langsam weiter erhitzt bis $T_{\text{Ga}} = 810\text{ °C}$ bzw. $T_{\text{Probe}} = 750\text{ °C}$. Dabei sollte die Temperaturdifferenz von Probe und Zelle über die manuelle Kontrolle so konstant wie möglich gehalten werden. Diese Art der Präparation ergab sich aus einer Reihe von durchgeführten Test-Präparationen. Bei diesen wurde durch Einstellung verschiedener Proben- und Galliumtemperaturen eine Probenoberfläche präpariert und deren Qualität anhand der LEED-Bilder beurteilt. Das hier verwendete Rezept lieferte die Oberflächen mit den schärfsten und intensivsten LEED-Reflexen der Präparationsreihe, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die so präparierte Oberfläche die beste Qualität der Testreihe besaß. Das Präparationsrezept lieferte jeweils reproduzierbare Ergebnisse auf den verschiedenen Probenserien.

Das LEED-Bild der entstandenen Oberflächenrekonstruktion ist in Abb. 6.2 b) abgebildet. Die Volumeneinheit zelle ist gelb markiert (große Raute), Die Markierung verbindet den von der Elektronenkanone überdeckten Zentralreflex und drei der Hauptreflexe der ersten Beugungsordnung. Die Oberflächen-Einheit zelle ist orange markiert (kleine Raute). Die Markierung verbindet einen Haupt- und drei Nebenreflexe, die auf der Hälfte des Abstands der Hauptreflexe zwischen diesen zu sehen sind.

Die LEED-Reflexe des Übergitters sind von unterschiedlicher Intensität, die einzelnen Reflexe teilweise nicht klar abgegrenzt. Dies deutet auf eine inhomogene Oberfläche hin. Wahrscheinlich ist eine Überlagerung von (2×2)-rekonstruierten Gebieten mit Regionen unregelmäßig angeordneter Adatome.

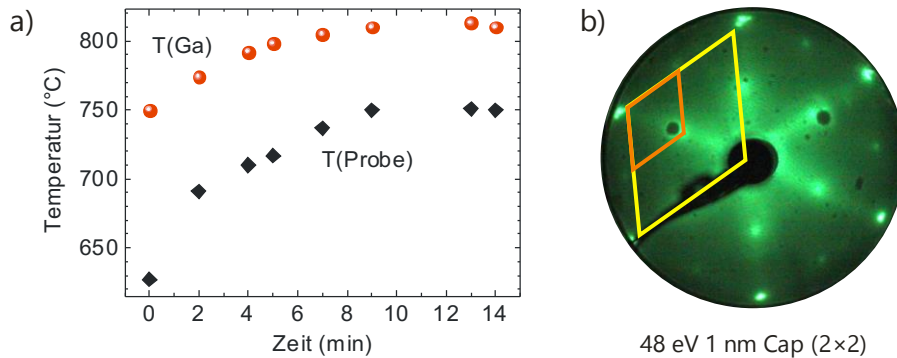


Abb. 6.2: a) Temperaturkurven für Ga-Zelle und Probe während des Ga-Aufdampfens im Stickstoffplasma auf die Probenoberfläche der Serie (a) mit 1 nm dicker Capschicht. b) LEED-Reflexe der entstandenen (2×2)-Oberflächenrekonstruktion mit gelb markierter (größerer) Volumen-EZ, die Oberflächen-EZ (kleiner) ist orange markiert.

Die Auswirkungen der Präparation auf die Probenoberfläche werden in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

6.1.2 Morphologie und Dicke der aufgewachsenen Schicht

In Abb. 6.3 a) sind die Ergebnisse der AFM- Messungen dargestellt. Die Probe zeigt nach der Präparation mit einem von $0,6 \pm 0,05$ nm auf $0,7 \pm 0,05$ nm gestiegenen RMS-Wert eine leicht erhöhte Rauigkeit auf einem $5 \cdot 5 \mu\text{m}^2$ großen Bereich an. Die Dichte der erkennbaren V-Defekte auf den AFM-Bildern hat sich durch die Präparation mehr als verdoppelt: von $1,9 \cdot 10^8/\text{cm}^2$ auf der nicht präparierten und auch auf der dekontaminierten Oberfläche auf $4,5 \cdot 10^8/\text{cm}^2$ nach der Präparation. Es sei hier angemerkt, dass es sich in dieser Arbeit bei Angaben der Änderung von Defektdichten immer um Vergleiche der Messdaten derselben Probe handelt. Die Veränderung ist nicht auf lokale Unterschiede auf der Probenoberfläche zurückzuführen, denn AFM-Bilder von verschiedenen Regionen der Probe zeigen dieselbe Tendenz. Die Tiefe der V-Defekte streut sowohl vor als auch nach der Probenpräparation zwischen etwa 4 und 8 nm, woraus abzulesen ist, dass sie nicht in der neu aufgewachsenen GaN-Schicht ihren Ursprung haben. Eine vergleichbare Beobachtung ist in der Literatur bisher nicht diskutiert worden, eine Deutung dieses Ergebnisses bedarf daher einer tiefer gehenden Betrachtung:

Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben wurde, entstehen Liniendefekte bereits während des Kristallwachstums von GaN an der Saphir-GaN-Grenzfläche und es geht nur ein Teil von

ihnen in V-Defekte über. Nach abgeschlossenem Wachstum verändern sich Liniendefekte nicht mehr wesentlich. Es ist daher nicht davon auszugehen, dass sich ihre Anzahl in der GaN- oder der InGaN-Schicht durch die Probenpräparation geändert hat. Da V-Defekte meist im Anschluss an diese Liniendefekte entstehen, liegt es nahe anzunehmen, dass mit der Präparation verbundene Ursachen dazu geführt haben, dass Liniendefekte, die vor der Präparation noch nicht in V-Defekte übergegangen sind, dies nach der Präparation tun.

Das Entstehen von V-Defekten ist bisher hauptsächlich in Verbindung mit dem Kristallwachstum untersucht worden. Der Grund dafür, dass sich Liniendefekte während des Kristallwachstums besonders häufig in der Nähe von GaN-InGaN-Grenzschichten zu V-Defekten erweitern, und zwar verstärkt bei Indiumanteilen über 20 %, wird dem Induzieren von Gitterverspannungen durch den Einbau von Indium zugeschrieben. Es ist aber durchaus denkbar, dass auf anderem Weg verursachte Verspannungen auch nach dem Kristallwachstum zum Entstehen von V-Defekten führen können, besonders wenn Temperaturen nahe der Zersetzungstemperatur herrschen, wie das bei der erfolgten Präparation der Fall war. Das Wirken der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α von GaN³⁰ und InN¹³⁵ könnte eine Ursache dafür sein. Bei Raumtemperatur sind diese für GaN und InN (und somit auch für InGaN) ähnlich, ~ 3 bis $4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, etwas unterschiedlich für die Kristallrichtungen *c* und *a*. Bei 400 °C ist der Unterschied zwischen GaN und InN jedoch schon erheblich. Für GaN ist α dann etwa doppelt so groß und beträgt $\sim 6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, während α für InN mit $3 - 4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ etwa gleich bleibt.

Der InGaN-Quantenfilm ist bei Raumtemperatur stark kompressiv verspannt, auch bei relativ geringen Indiumanteilen wie bei den vorliegenden Proben. Erst oberhalb einer kritischen Schichtdicke von einigen 10 nm relaxiert eine auf GaN gewachsene In_{0.11}Ga_{0.89}N-Schicht. Für In_{0.15}Ga_{0.85}N wurde zum Beispiel durch Photolumineszenzuntersuchungen eine kritische Schichtdicke von 65 nm bestimmt¹³⁶. Durch die stärkere Ausdehnung von GaN gegenüber InGaN bei erhöhten Temperaturen während Präparation der Probe wird die Verspannung des InGaN-Quantenfilms, der ja zwischen zwei GaN-Schichten liegt, zunächst verringert, beim Abkühlen aber wieder verstärkt. Darüber hinaus ist auch ein Einfluss durch das feste Aufschrauben der Probe auf den Probenträger möglich, hier entstehen zusätzliche Verspannungen. Hinzu kommt, dass das Umfeld eines Liniendefekts immer verspannt ist, besonders direkt über dem Defekt (in Wachstumsrichtung). Somit ist zu erwarten, dass es besonders sensibel für Veränderungen der Verspannung während hoher Temperaturen und insbesondere starker Temperaturänderungen ist. Es ist daher denkbar, dass besonders in den oberflächennahen Grenzflächenbereichen über den Defekten Bindungen getrennt werden um diese Spannung abzubauen, was dort zu neuen V-Defekten führen könnte.

Die Wachstumsbedingungen für GaN sind bei unter ~ 1050 °C aufgrund der niedrigeren Mobilität der Galliumatome nicht optimal¹³⁷, also auch nicht während der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Präparation, die bei ~ 700 bis ~ 800 °C stattfand. Dadurch würden neu entstandene V-Defekte auch nicht überwachsen, was bei höheren Präparationstemperaturen und dadurch günstigeren Wachstumsbedingungen für GaN durchaus zu erwarten

wäre^{90,138}. Ohne eine umfassende Untersuchung, die im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden kann, muss die Ursache für die Zunahme der sichtbaren V-Defekte allerdings eine Annahme bleiben.

Von den Defekten abgesehen zeigen die AFM-Messungen, die in Abb. 6.3 a) dargestellt sind, keine wesentliche Änderung der Oberflächenstruktur. Die Stufen sind weiterhin sehr gut zu erkennen und zeigen die gleichen fransigen Ränder vor und nach der Präparation. Auf ein Schichtwachstum kann man aufgrund der AFM-Messungen nicht eindeutig schließen – darüber kann allerdings die Photoelektronenspektroskopie Aufschluss geben. Über die Intensitätsabnahme der Indiumlinie in den XPS-Spektren ist eine sehr genaue Bestimmung der Schichtdicke möglich. Sie setzt aber voraus, dass zum einen der Indiumanteil im Quantenfilm gleich bleibt, und zum anderen, dass man die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Material möglichst genau kennt. Ersteres wird durch Photolumineszenzmessungen überprüft (siehe Kapitel 6.1.3). Um letzteres zu untersuchen, wurden in der vorliegenden Arbeit zahlreiche Photoemissionsspektren gemessen, die es erlauben, den Wert für die mittlere freie Weglänge für die verwendeten Quantenfilm-Proben zu berechnen, was im Folgenden Abschnitt erfolgt. Dadurch verkleinert sich der Fehler gegenüber der Verwendung eines Literaturwertes.

In Abb. 6.3 b) ist die Photoemission des In 3d 3/2-Rumpfniveaus gezeigt, gemessen in Normalemission und für die verschiedenen Capschicht-Dicken (graue Messkurven), ähnlich zu Abb. 5.15 b). Der größte, mit blauen Kreisen gekennzeichnete Peak stellt die Emission vor der Probenpräparation dar, der kleinere, mit braunen Vierecken gekennzeichnete Peak die Emission nach der Präparation. Letzterer hat eine Intensität, die zwischen der für 1 nm und der für 3 nm dicke Capschichten liegt. Das Spektrum wurde bei denselben Mess-Einstellungen (Anregungsenergie, Anregungsleistung, Passenergie und Probenjustage) aufgenommen, daher sind die Intensitäten direkt vergleichbar. (Aus dem Vergleich aller gemessenen Photoemissionsspektren ergibt sich, dass der Untergrund von Proben derselben Serie bei gleichen Mess-Einstellungen nicht signifikant verschieden ist. Daher kann man die Intensität der Core-Level-Emissionen verschiedener Proben direkt zu einander in Beziehung setzen.) Ein Intensitätsvergleich der Ga 3p-Emissionen von Probe 1 aus Messungen mit 80° Emissionswinkel ergibt für diese keine signifikante Änderung der Intensität vor und nach der Präparation mit Gallium im Stickstoffplasma. Das Indium-Gallium-Verhältnis, ermittelt aus den durch Sensitivitätsfaktoren korrigierten Flächenverhältnissen der In 3d 3/2- und der Ga 3p-Emissionslinien, sinkt jedoch von 0,076 auf 0,004. Bei der 80°-Messung nach der Präparation scheinen also hauptsächlich nur noch GaN-Anteile und sehr wenig InN-Anteile in das Spektrum einzugehen. In Messungen in Normalemission sinkt das In/Ga-Verhältnis von 0,076 vor der Präparation auf 0,040 nach der Präparation. Hier tragen nach der Präparation auch weniger InN-Anteile zum Emissionsspektrum bei als vorher, jedoch ist der Effekt nicht so groß wie bei den 80°-Messungen. Das lässt den Schluss zu, dass die In 3d-Emission durch das Aufwachsen einer GaN-Schicht gemäß dem Absorptionsgesetz abgeschwächt wird.

Die Dicke dieser aufgewachsenen GaN-Schicht lässt sich durch eine kurze Modellrechnung abschätzen, dazu wird zunächst die mittlere freie Weglänge (IMFP) der Elektronen abgeschätzt. Ausgehend davon, dass die Intensität I eines Beitrags vom Absorptionsgesetz abhängt, gilt:

$$I(\Delta s) = I_0 \cdot e^{\frac{-\Delta s}{\lambda(E)}}, \quad (14)$$

wobei Δs die Dicke der aufgewachsenen Schicht ist und λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Material. I_0 ist die maximale Intensität der In 3d-Emission vor der Präparation ($\Delta s = 0$) und durch Normierung gilt $I_0 = I(\Delta s = 0) = 1$. Die Gesamt-Schichtdicke s über dem Quantenfilm ergibt sich aus der Dicke der aufgewachsenen Schicht und der 1-nm-Capschicht vor der Präparation, also $s = \Delta s + 1$ nm. Das entsprechende Photoemissionspektrum des In 3d-Energieniveaus der Probe vor der Präparation ist in Abb. 6.3 b) durch blaue Kreise dargestellt. Einen weiteren Wert, und zwar den für $\Delta s = 2$ nm, liefert eine mit einer 3 nm dicken Capschicht gewachsenen Probe ($s = 3$ nm). Dieser liegt im Diagramm bei etwa $0,3 \cdot I_0$. Im Diagramm sind in Grau die Messkurven von verschiedenen Proben dargestellt. Für die Werte bei 1 und 3 nm gibt es je zwei leicht von einander abweichende Spektren, sie stammen jeweils aus verschiedenen Probenserien. Ihre Abweichung kann man als den Fehlerbereich der Berechnung interpretieren. Damit gilt

$$\lambda = \frac{-2}{\ln(0,3)} \approx 1,7 \pm 0,2 \text{ nm}. \quad (15)$$

In Abb. 6.3 c) ist die durch eine Gaußkurve genäherte Emission des In 3d $3/2$ und dessen in der Intensität nach dem Absorptionsgesetz abgeschwächte Kurven für $\lambda = 1,7$ nm und Capschichten von $s = 1, 2, 3, 5$ und 10 nm (schwarze Linien) dargestellt. Die Intensität der Originalspektren der In 3d-Emission (graue Messkurven) wird durch diese „Simulation“ gut nachgebildet. Die Intensität der nach der Präparation gemessenen In 3d-Emission, die in Abb. 6.3 b) dargestellt ist (braune Vierecke), liegt sehr nahe bei der Simulation einer 2 nm dicken Capschicht, also einer aufgewachsenen Schicht von $\Delta s = 1$ nm Dicke. Man kann also aufgrund der Simulation die zusätzlich gewachsene Schichtdicke mit 1 nm abschätzen, was 2 Monolagen GaN entspricht. Allerdings bleibt diese Modellrechnung eine Abschätzung, denn sie geht zum Beispiel von der Homogenität der Quantenfilme aus. Des Weiteren hängt ihre Genauigkeit stark von der Genauigkeit der Schichtdickenabschätzung der Capschichten nach dem Wachstumsprozess ab. Diese sind mit Hilfe von Interpolation aus Röntgenvergleichsmessungen gewonnen. Die Vergleichbarkeit der Schichtdicken setzt sehr ähnlich verlaufende Wachstumsprozesse voraus, im Einzelfall kann es jedoch zu kleinen Abweichungen kommen. Des Weiteren trägt zum Fehler der berechneten Schichtdicke bei, dass das Emissionsspektrum, aus dem die Werte für die Berechnung stammen ($h\nu = 1486,7$ eV, Normalemission), justagebedingt eine um etwa 7 % geringere Intensität als die Werte der Messung vor der Präparation mit Gallium zeigt. Somit wird die Dicke der auf-

gewachsenen Schicht systematisch überschätzt, da die Emissionsintensität der In 3d- 3/2- Emission unverändert aus den Spektren übernommen wurde. Der sich hieraus ergebende Fehler liegt im Bereich von 0,2 nm.

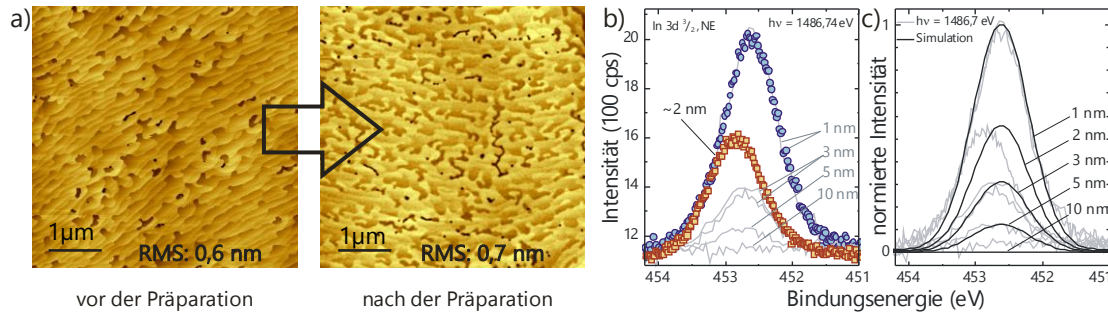


Abb. 6.3: a) AFM-Bilder der Oberfläche vor und nach der Präparation, Balken bezeichnen 1 μm . Die RMS-Rauigkeit erhöht sich durch die Präparation nur wenig (0,6 $\rightarrow$ 0,7 nm, Variation über die Probenoberfläche jeweils $\pm 0,05$ nm), die Anzahl der sichtbaren V-Defekte verdoppelt sich etwa ($1,9 \cdot 10^8/\text{cm}^2 \rightarrow 4,5 \cdot 10^8/\text{cm}^2$). b) In 3d-Emission verschiedener Proben mit verschiedenen Capschicht-Dicken (graue Linien), hervorgehoben: vorliegende Probe vor der Präparation (blaue Kreise) und danach (braune Vierecke). c) grau gefärbte Messkurven wie in b), darübergelegte Gaußkurven in schwarz, welche die Abschwächung nach dem Absorptionsgesetz für $\lambda = 1,7$ nm zeigen. Die In 3d-Emission des präparierten Quantenfilms (braune Vierecke) entspricht demnach der einer ~ 2 nm dicken Capschicht, also einem Schichtzuwachs von 1 nm bzw. 2 Monolagen durch die Präparation.

Die in Abb. 6.3 b) gezeigten gemessenen und simulierten Kurven dienen der Anschaulichkeit und sollen das Prinzip verdeutlichen. Trägt man die Intensitäten der In 3d 3/2-Emissionen als Flächenintegrale über der mit $\lambda = 1,7$ berechneten Schichtdicke auf, so ergeben sich die in Abb. 6.4 dargestellten Messpunkte.

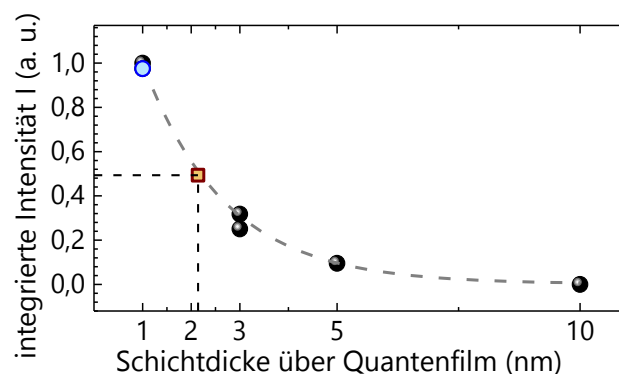


Abb. 6.4: Intensitätsabhängigkeit der In 3d 3/2-Emissionslinie von der Capschicht-Dicke. Schwarz: Flächeninhalte der In 3d 3/2-Emissionslinien der Proben mit verschiedenen Capschicht-Dicken. Grau gestrichelter Graph: Exponentialkurve aus Gleichung (14) mit $\lambda = 1,7$. Blau/braun: Flächeninhalte der entsprechenden In 3d 3/2-Emissionslinien aus Abb. 6.3 b). Braun: Die Capschicht-Dicke nach der Präparation mit Gallium im Stickstoffplasma lässt sich mit ~ 2 nm ablesen.

Schwarz dargestellt sind die Werte der Flächeninhalte der zur Berechnung von λ herangezogenen In 3d 3/2-Emissionslinien der Proben mit verschiedenen Capschicht-Dicken. Der grau gestrichelte Graph zeigt die aus ihnen ermittelte Exponentialkurve für den Intensitätsabfall der In 3d 3/2-Emissionslinie mit zunehmender Capschichtdicke nach dem Absorptionsgesetz aus Gleichung (14) mit $\lambda = 1,7$. Sie nähert die Messwerte recht gut. Der blaue Kreis und das braune Viereck repräsentieren die Flächeninhalte der entsprechenden In 3d 3/2-Emissionslinien aus Abb. 6.3 b). Die Capschichtdicke nach der Präparation mit Gallium (braunes Viereck) ist anhand der integrierten Intensität der Emissionslinie ermittelt worden und lässt sich mit ~ 2 nm ablesen. Doppelte Werte bei den Capschicht-Dicken 1 nm und 3 nm stammen von den verschiedenen Probenserien.

Um auszuschließen, dass die in Abb. 6.3 b) gezeigte Intensitätsabnahme der In 3d-Emission in einer Beschädigung des Quantenfilms begründet liegt, wurden auch die 80°-Emissionen und Emissionen aus Messungen mit der zweiten zur Verfügung stehenden Anregungsenergie ausgewertet. Die folgende Abbildung (Abb. 6.5) zeigt einen Vergleich der In 3d-Linien aus Normal- und 80°-Emission aus Messungen vor der Präparation (blaue Kreise) bzw. danach (braune Vierecke); die Kürzel Al K_α bzw. Ag L_α bezeichnen dabei die Anregungsenergie. Es wurde jeweils auf den Peak aus Messungen vor der Präparation normiert.

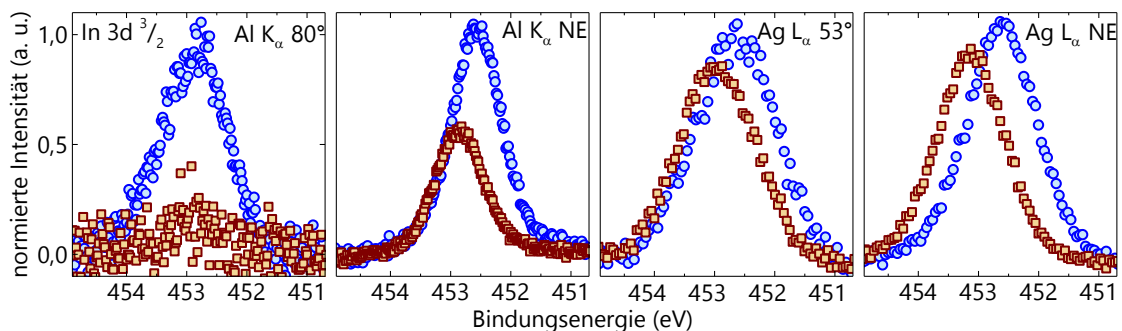


Abb. 6.5: Vergleich der In 3d-Photoemissionslinien aus normaler Emission (NE) und im 80°-Winkel zur Oberfläche für die Emission vor der Präparation (blaue Kreise, auf diesen Peak wurde jeweils normiert) bzw. danach (braune Vierecke). Oberflächennahe Schichten zeigen einen stark reduzierten In-Beitrag nach der Präparation. Anmerkung: Ag-Spektren verbreitert aufgrund geringerer Auflösung. Verschiebungen der Spektren entsprechen den Originaldaten und sollen hier nicht diskutiert werden.

Man sieht, dass jeweils die Messung nach der Präparation (braune Vierecke) eine geringere Intensität der In 3d-Emission zeigt. Die Graphen sind nach Informationstiefe der Messungen geordnet, diese nimmt von links nach rechts zu. Mit der 80°-Messung erreicht man die oberflächennächsten Schichten (Al K_α 80°, Informationstiefe ~ 1 nm). Die In 3d-Emission nach der Präparation ist hier fast nicht mehr nachweisbar, diese Schichten enthalten also nach der Präparation kaum noch Indium. Tiefere Schichten enthalten mehr Indium, das zeigen die höheren In 3d-Beiträge von Messungen nach der Präparation in den Graphen 2 bis 4 in Abb. 6.5. (braune Vierecke). In den am tiefsten reichenden Messungen (Ag L_α) ist die In 3d-Linienintensität von Messungen nach der Präparation fast so hoch wie davor. Wäre Indium aus dem Quantenfilm desorbiert, würden tiefer reichende Messungen auch einen

wesentlich niedrigeren Indiumanteil zeigen. Der beobachtbare Intensitätsunterschied lässt sich auf die Abschwächung der Linienintensität durch das Absorptionsgesetz zurückführen, da der Quantenfilm nach der Präparation tiefer vergraben liegt.

Um die aus den In 3d-Spektren ableitbare Annahme eines unbeschädigten Quantenfilms zu überprüfen, wurden dessen Photolumineszenz-Eigenschaften untersucht.

6.1.3 Optische Eigenschaften - PL-Messungen an Probe 1

Eine Auswertung der in Abb. 6.6 dargestellten PL-Emissionslinien des Quantenfilms ist nur qualitativ möglich, da verschiedene Anregungsleistungsdichten in den Messungen verwendet wurden, die Messplatz-bedingt nur ungenau bekannt sind. Die Spektren wurden vor (blau) und nach der Präparation (braun) aufgenommen. Die Fabry-Perot- Oszillationen sind in b) herausgerechnet worden. Dazu wurden sie über eine schnelle Fouriertransformation (FFT) in ihre Frequenzanteile zerlegt, die entsprechenden Frequenzanteile durch einen Tiefpassfilter entfernt und die verbleibenden Anteile zurücktransformiert. Die Kurven sind asymmetrisch - die Anwendung eines Fourierfilters trägt der asymmetrischen Linienform der PL-Emission Rechnung. Zusätzlich zur Anwendung des Filters wurden alle Kurven in Abb. 6.6 b) auf 1 normiert, um einen besseren optischen Vergleich der Emissionsenergie und der Halbwertsbreite zu ermöglichen.

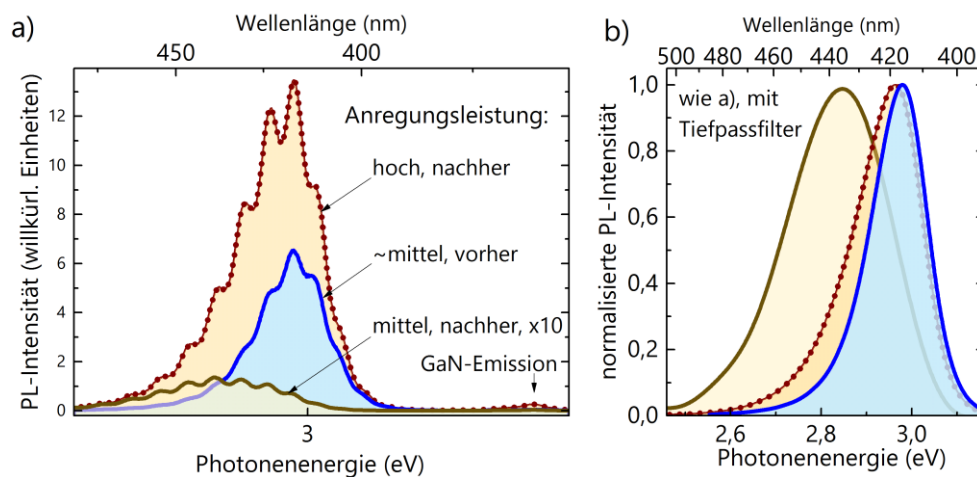


Abb. 6.6: Qualitativer Vergleich der PL-Emission vor (blau) und nach der Präparation (braun), gemessen mit unterschiedlicher Anregungsleistung. Bei einem Erhöhen der Anregungsleistung treten generell eine Blauverschiebung und eine Verringerung der Halbwertsbreite infolge des QCSE auf, wie es die beiden braun gefärbten Emissionslinien in a) zeigen. Die PL-Emissionslinie vor der Präparation (blau) sollte demnach auf jeden Fall bei geringeren Energien liegen als die der Kurve mit höherer Anregungsleistungsdichte (braun, Punkte), und außerdem eine größere Halbwertsbreite aufweisen. Sie liegt aber bei höheren Energien und hat eine geringere Halbwertsbreite, als Ursache ist eine Veränderung des Quantenfilms wahrscheinlich. Emissionslinien in a) zeigen Fabry-Perot-Oszillationen, die zur besseren Übersicht in b) nach einer Fourieranalyse durch einen Tiefpass-Filter entfernt wurden. b) Die auf 1 normierten Graphen verdeutlichen die Linienverbreiterung und Rotverschiebung nach der Präparation.

Anmerkung: Für die Auswertung der PL-Spektren in Übersichten (Mappings) wie zum Beispiel die der Viertelwafer in Abb. 5.7 wurden die Emissionslinien auf die gleiche Weise von den Oszillationen bereinigt (Anwendung von FFT und Tiefpassfilter), um dann die Emissionsenergie und die Halbwertsbreite zu ermitteln.

Generell führt eine höhere Anregungsleistung bei c-polaren InGaN/GaN-EinfachQuantenfilmen, wie sie hier untersucht werden, zu einem Abschieben des QCSE und somit nicht nur zu einer Blauverschiebung der Emissionswellenlänge, sondern auch zu höherer Strahlungsintensität und einer Verringerung der Linienbreite^{139,140}. Dies lässt sich auch beim Vergleich der beiden braun dargestellten Kurven in Abb. 6.6 a) erkennen, die nach der Probenpräparation aufgenommen wurden. Der mit höherer Anregungsleistung aufgenommene Peak (braune Punkte) sollte also auch im Vergleich zur Emissionslinie vor der Präparation (braune Linie) bei höherer Energie liegen und eine höhere Strahlungsintensität aufweisen, bei geringerer Halbwertsbreite, sofern der Quantenfilm sich durch die Probenpräparation nicht verändert hat. In Abb. 6.6 b) sieht man jedoch, dass er bei niedrigerer Energie liegt. Ein Vorher-nachher-Vergleich mit einer Emission bei nominell ähnlicher Anregungsenergie (durchgängig braun dargestellte Emissionslinie, Intensität verzehnfacht), zeigt tatsächlich eine noch stärkere Rotverschiebung. Alle 6 auf verschiedenen Stellen der Probe nach der Präparation gemessenen Peaks zeigen dieselbe Tendenz (hier nicht gezeigt). Verglichen wurden sie mit einer vor der Präparation erstellten Map der gesamten Probe mit insgesamt 55 Messpunkten, um Abweichungen durch manuelle Justage zu minimieren. Es ist davon auszugehen, dass die Probenpräparation in diesem Fall tatsächlich eine Rotverschiebung der Emissionslinien zur Folge hatte, auch wenn die Anregungsleistungen in den Messungen nicht genau vergleichbar sind. Es ist außerdem davon auszugehen, dass die integrierte Intensität der Emission abgenommen hat, obwohl hier durch die ungenaue Angabe der Anregungsleistung eine Restunsicherheit bestehen bleibt.

Aus den beschriebenen Veränderungen der PL-Emissionslinien ist abzulesen, dass der Quantenfilm durch die Präparation eine deutliche Veränderung erfahren hat. Die Ursache einer Rotverschiebung der Emission können lokale Veränderungen in der Komposition des Quantenfilms sein. Ein bekannter Effekt in InGaN-Quantenfilmen ist die Bildung von indiumreichen Gebieten während des Wachstums in der Größenordnung von maximal einigen Nanometern¹⁴¹. Die photoangeregten Ladungsträger im PL-Prozess besetzen dann zuerst die niedrigsten Energiezustände, und da Gebiete mit höherem Indiumgehalt eine kleinere Bandlücke haben, wird die Rekombination in solche Regionen mit höheren Indiumgehalten verlagert. Dies ist bisher nur für das Wachstum von Quantenfilmen untersucht worden, da Temperaturen im Bereich 700 – 800 °C, wie sie hier vorliegen, in den fertigen Schichtstrukturen und während des Betriebs fertiger Bauteile in der Regel nicht mehr vorkommen. Dennoch ist denkbar, dass solche Bereiche sich auch nachträglich im Quantenfilm bilden, wenn Indiumatome bei hohen Temperaturen durch den Kristall in Richtung Capschicht diffundieren, wie bereits in Kapitel 5.1 im Rahmen der Vorcharakterisierung der Proben mit Rasterkraftmikroskopie beschrieben wurde. In XPS-Messungen der In 3d-Emission sind solche Veränderungen nicht beobachtbar, jedoch ist ein spezieller Fall denkbar, in dem solche Ver-

änderungen durch XPS-Messungen nicht beobachtbar wären: Wenn sich ein bestimmter Anteil der Indiumatome bei der Diffusion ganz durch die Capschicht hindurch bewegt und desorbiert: Eine Vergrößerung der Signalintensität durch Verteilung der Indiumatome in die Capschicht würde dann ausgeglichen durch die Abnahme der Indium-Menge. Mit dem verwendeten PL-Messaufbau sind solche Inhomogenitäten der Komposition nicht aufzulösen, jedoch kann man die von ihnen verursachte Rotverschiebung der PL-Emission beobachten. Eine Verbreiterung der Linien bedeutet eine größere Verteilung der emittierten Wellenlängen und kann damit erklärt werden, dass die Bildung dieser mit Indium angereicherten Bereiche unregelmäßig und mit unterschiedlichen Indiumanteilen erfolgt. Wenn der Abstand dieser Bereiche weiter ist als die Diffusionslänge der durch die PL angeregten Ladungsträger (die bei Raumtemperatur unter 100 nm liegt, siehe Kapitel 5.1), jedoch unter der PL-Auflösungsgrenze, führt dies zur Verbreiterung der Emissionslinien.

Die Abnahme der integrierten Emissionsintensität kann man nur vorsichtig interpretieren. Ein erhöhter Anteil an Defektlumineszenz (gelbe Lumineszenz) ist möglich, kann aber hier nicht überprüft werden, da diese in der Vorcharakterisierung nicht dementsprechend dokumentiert worden ist. Jedoch ist ein signifikanter Anteil des Effekts am beobachteten Verlust der Strahlungsintensität der Quantenfilmmission nicht zu erwarten, denn in den Messungen, in denen die gelbe Lumineszenz gemessen worden ist, ist ihre Intensität bei den verwendeten Anregungsleistungsdichten im Vergleich zur Quantenfilmmission vernachlässigbar gering. Selbst eine Verdopplung der Intensität der Defektlumineszenz könnte die beobachtete Intensitätsabnahme der Quantenfilmmission nicht erklären. Eine wahrscheinlichere, mögliche Erklärung ist, dass nach der Präparation der Anteil an nichtstrahlender Rekombination höher ist als vorher. Die Ursache dafür können entstandene Gitterfehlstellen in der aktiven Zone sein, die als solche Rekombinationszentren bekannt sind¹⁰¹. Gitterfehler, die bei der Diffusion von Indiumatomen entstehen können, sind hier ein Beispiel, andere sind Stickstoff-Fehlstellen oder Versetzungsfehler. Die Rasterkraftmikroskopie vermittelt nur einen groben Eindruck von der Probenoberfläche, aus dem man nur unvollständig auf die tatsächlich im Material vorhandenen verschiedenen Defekte schließen kann. Hier könnte man weiteren Aufschluss zum Beispiel über Rasterelektronenmikroskopie eines Probenquerschnitts oder auch durch Transmissionsmessungen erlangen. Für die Ziele dieser Arbeit genügt es festzuhalten, dass der Quantenfilm dieser Probenserie nach der Präparation noch existiert und ein PL-Spektrum mit veränderten optischen Eigenschaften zeigt.

Es bleibt anzumerken, dass die in Abb. 5.1 gezeigten ~20 nm tief reichenden, µm-großen Beschädigungen der Probenoberfläche, die durch die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen festgestellt worden sind, von dieser Probe stammen und schon vor der Präparation vorhanden waren. Ein Zusammenhang mit der schwer zu deutenden Verschiebung der Emissionswellenlänge ist möglich, daher wurde die Präparation an einer weiteren Probenserie mit 1 nm dicker Capschicht, Serie (b), wiederholt. Die Ergebnisse werden am Beispiel der Präparation von Probe 2 in Kapitel 6.2 beschrieben.

6.1.4 Charakterisierung durch Photoemission

6.1.4.1 N 1s-Rumpfniveau

Die mit der Anregungsenergie $h\nu = 1486,7$ eV gemessene Photoemissionslinie des Stickstoffs, N 1s, ist überlagert von drei Ga-Auger-Emissionslinien der Art $L_2M_{45}M_{45}$ ¹⁴². Abb. 6.7 a) und b) zeigen jeweils den entsprechenden Ausschnitt des Spektrums. Die N 1s-Emission ist dabei jeweils farbig markiert, Ga-LMM-Emissionen sind weiß belassen. Nach Antonides et al. liegen die Ga LMM-Linien bei den kinetischen Energien: $1089,9 \pm 0,3$ eV, $1095,1 \pm 0,1$ eV und $1098,6 \pm 0,3$ eV¹⁴². Sie können über Voigt-Profile nur fehlerhaft nachgebildet werden, da Linien der Auger-Emissionen keine reinen Voigt-Profile aufweisen und intrinsisch asymmetrisch sind¹⁴³. Es besteht jedoch die Möglichkeit der Messung der Auger-Linien mit höherer Anregungsenergie. Die Peaks haben dann eine geringere Auflösung (höhere Halbwertsbreite), aber davon abgesehen dieselbe Linienform. Der Grund ist, dass die Energie, die auf die Auger-Elektronen übertragen wird (und somit ihre gemessene kinetische Energie), nicht von der Anregungsenergie der Röntgenquelle abhängt, sondern von der energetischen Differenz ΔE der Schalen M und L. ΔE ist unverändert während einer Messreihe, da es sich um dasselbe Material bei genau denselben Umgebungsbedingungen handelt. Daher kann man für die Linienformanalyse der Emission bei geringerer Anregungsenergie die von der Anregung mit höherer Energie gewonnenen Informationen über die passenden Fitparameter verwenden. Lediglich Intensität und Halbwertsbreite der Emission sind anzupassen. Auch die Informationstiefe beider Messungen ist dieselbe, anders als für Core Level-Emissionen. Dabei ist zu beachten, dass verwendete Fitparameter wie Gauß- und Lorentzbreite hier nicht physikalisch interpretierbar sind, sondern nur dem Nachbilden der Linienform dienen, um die Auger-Beiträge von den Rumpfniveau-Beiträgen abzugrenzen.

Um die durch Galliumaufdampfen im Stickstoffplasma präparierte (2×2)-Oberflächenrekonstruktion, um die es in diesem Kapitel geht, von der gleichnamigen im reinen Stickstoffplasma präparierten abzugrenzen, werden in Abb. 6.7 a) und b) zunächst die Photoemissionsspektren beider gezeigt und im Folgenden Abschnitt verglichen und diskutiert. Das Annealing der dünnen Schichten im Stickstoffplasma erzielte eine schwache (2×2)-Rekonstruktion, wie es schon in Kapitel 5.5 „Modifikation der Oberflächenstruktur“ beschrieben wurde. Die Photoemission dieser Probe im Energiebereich des N 1s-Niveaus ist in Abb. 6.7 a) dargestellt. Das entsprechende LEED-Bild ist im Kapitel 5.5 in Abb. 5.12 gezeigt. Abb. 6.7 b) zeigt die Photoemission des N 1s-Niveaus der durch Galliumaufdampfen im Stickstoffplasma (Ga-reiche Präparation) präparierten Oberfläche derselben Probe, auch hier entstand eine (2×2)-Oberflächenrekonstruktion.

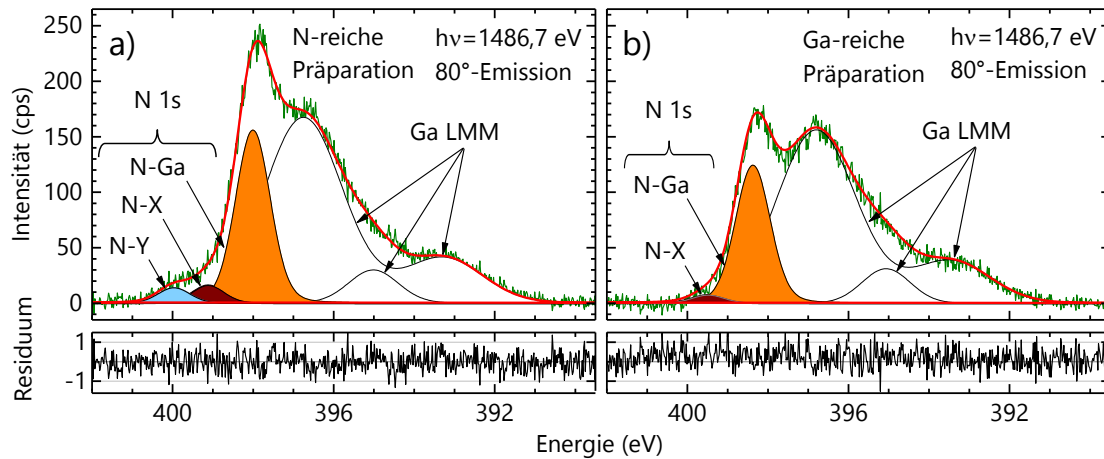


Abb. 6.7: a) N 1s/Ga LMM-Photoemission der im Stickstoffplasma präparierten (2×2)-Oberflächenrekonstruktion, b) N 1s/Ga LMM-Emission der durch Galliumauflösung im N-Plasma präparierten (2×2) -Rekonstruktion mit Nachbildung der Rumpfniveaus (farbig) und Auger-Beiträge (weiß) durch Voigt-profile. Grüne Linie: Messdaten, rote Einhüllende: Summenkurve der Nachbildung. Anregungsenergie: 1486,7 eV, Emissionswinkel: 80°. Fitparameter: siehe Anhang ab Seite 157.

Die XPS-Messungen der 80°-Emission (Abb. 6.7) zeigen 3 vorherrschende Peaks, die Ga LMM-Auger-Linien zugeordnet werden können (weiß). Bei ~398 eV liegt ein weiterer Peak hoher Intensität (orange), der dem Hauptanteil der Stickstoff-Core-Level-Emission N 1s zugeordnet werden kann, also der Verbindung Stickstoff zu Gallium. Er ist daher mit N-Ga bezeichnet. Bei ~399 eV und ~400 eV liegen kleinere Beiträge, die man auch dem N 1s-Core-Level zuordnen kann. Sie sind mit N-X und N-Y bezeichnet. Die einzelnen Beiträge sollen im Folgenden durch Vergleich beider Spektren a) und b) diskutiert werden.

Als erstes fällt auf, dass der Stickstoffpeak N 1s nach dem Annealen im Stickstoffplasma ((a), orange), größer ist als nach der Ga-reichen Präparation (b)). Demnach weist die Oberfläche im ersten Fall, a), mehr Stickstoffatome an der Oberfläche auf als im zweiten Fall, b). Was hier an der N 1s- und den Ga-LMM-Emissionen sichtbar ist, lässt sich auch durch berechnete Stoffmengenanteile aus den Spektren der N 1s- und der Ga 3p-Core Level der 80°-Messung belegen. Die durch Sensitivitätsfaktoren korrigierten Flächenverhältnisse ergeben ein Ga/N-Verhältnis von 1,4 für die Oberfläche nach dem Annealen im Stickstoffplasma und eines von 2,0 nach der Ga-reichen Präparation. Da der Indium-Stoffmengenanteil in der 80°-Messung sehr gering ist, beträgt auch das Verhältnis von Gruppe-III- zu Gruppe-V-Elementen für b) 2,0. Dieses III/V-Verhältnis betrifft das Stoffmengenverhältnis in den obersten zwei bis drei Monolagen. Betrachtet man das III/V-Verhältnis bei einer Informationstiefe von ~5 nm (Messung mit Anregungslinie Ag L_{α} bei 80°-Emission), ergibt sich ein anderes Bild, es ist gleichbleibend und beträgt nach der N-reichen und nach der Ga-reichen Präparation 1,4. Das impliziert aber im Zusammenhang mit dem Ergebnis der 80°-Messung, dass es unter der galliumreichen Oberflächenschicht von ~1 nm eine Schicht mit weniger Gallium geben muss, sodass die Integration über ~5 nm Schichtdicke wieder ein III/V-Verhältnis von 1,4 ergibt.

Da das III/V-Verhältnis für die weitere Auswertung eine wichtige Größe ist, soll hier näher darauf eingegangen werden. In dieser Arbeit wurden zum Vergleich die III/V-Verhältnisse aller Proben mit der Anregungsenergie von 2984,3 eV (Ag $L\alpha$) aus XPS-Messungen der Rumpfniveaus N 1s, Ga 3p und In 3d bestimmt, da diese keine Überlagerung der N 1s- und Ga-LMM-Linien aufweisen und daher einen kleineren Messfehler beinhalten. Es wurde die 53°-Emission gewählt, um trotzdem Aussagen über eine möglichst dünne Oberflächenschicht machen zu können. Messungen bei diesem Emissionswinkel haben eine ähnliche Informationstiefe wie Messungen in Normalemission mit der Anregungsenergie 1486,7 eV. Am Beispiel der hier diskutierten (2×2)-rekonstruierten Oberfläche zeigt sich jedoch, dass durch die zusätzliche 80°-Messung mit niedrigerer Anregungsenergie wesentlich detailliertere Informationen über die untersuchte Oberfläche zugänglich sind. So zeigt sich der hohe Anteil an Galliumatomen auf der Oberfläche nach der galliumreichen Präparation nur bei der 80°-Messung, nicht aber bei der Messung in Normalemission.

Ein gleichbleibendes III/V-Verhältnis von 1,4 scheint auf den ersten Blick hoch. Dadurch dass die Wurtzit-Struktur des GaNs aus Doppelschichten von Gallium- und Stickstoffatomen gleicher Anzahl besteht, erwartet man ein stöchiometrisches Verhältnis, das nahe bei 1 liegt¹⁴⁴. Die untersuchten Proben sind c-polar und im nicht präparierten Fall durch Galliumatome terminiert, daher liegt die nächste Lage Stickstoffatome erst 1,9 Å unter den obersten Ga-Atomen. Da die Intensität ihres Emissionsbeitrags dem Absorptionsgesetz unterliegt, erwartet man dadurch ein III/V-Verhältnis >1 , wenn man von einer Gleichverteilung von Metall- und Stickstoffatomen ausgeht. An der verwendeten Anlage zeigten verschiedene c-polare GaN- und $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Proben mit $x = 0,11, 0,15, 0,28, 0,40, 0,50$ und $0,60$ bei Anregung mit Ag $L\alpha$ und in 53°-Emission durchschnittlich III/V-Verhältnisse von $1,4 - 1,6$. Dabei zeigten AFM-Aufnahmen, dass sie keine metallischen Tröpfchen an der Oberfläche aufwiesen. Galliumtröpfchen wurden vereinzelt ab einem III/V-Verhältnis von 1,8 gefunden (Ag $L\alpha$, 53°-Emission). Ein III/V-Verhältnis von $1,4 - 1,6$ ist demnach empirisch der Normalfall, wie in den folgenden Kapiteln am Beispiel der anderen Proben immer wieder festzustellen ist.

In Abb. 6.7 b) sieht man neben der bereits erwähnten Verkleinerung der Stickstoff-Hauptkomponente einen verringerten Flächenanteil der kleinen N 1s-Komponenten N-X bzw. N-Y gegenüber a). Die Komponenten liegen bei höheren Bindungsenergien als die Hauptkomponente, die man der Bindung von N- zu Ga-Atomen zuordnen kann. Höhere Bindungsenergien haben nur Verbindungen von N zu Elementen, die eine höhere Elektronegativität haben als Gallium. Damit kommen dafür nur Verbindungen von N zu O, N, C oder H in Frage, also Oberflächenverunreinigungen. In der Literatur werden diese Emissionslinien meist verschiedenen Verbindungen zu H zugeordnet^{108,145–147}. Demnach ist auch die Bindung von Stickstoff an Oberflächenverunreinigungen nach dem GaN-Wachstum deutlich reduziert und es ist festzustellen, dass die galliumreiche Präparation im Stickstoffplasma auch einen dekontaminierenden Effekt hat. In Abb. 6.7 b) ist die mit N-Y bezeichnete Komponente bereits nicht mehr zu sehen, die mit N-X bezeichnete ist deutlich verkleinert. Insgesamt sinkt die Fläche von N-bezogenen Komponenten um 27,6 %. Zu beachten ist noch, dass die Stickstoff-Linie aufgrund des vergrabenen Quantenfilms auch eine Kom-

ponente N-In haben sollte. Weil Indium eine geringere Elektronegativität besitzt als Gallium, sollte diese bei kleineren Bindungsenergien liegen als die N-Ga-Komponente. Damit wird sie allerdings vollständig von der Gallium-Auger-Emission überlagert und kann nicht sinnvoll nachgebildet werden, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wurde. Die Intensität der In 3d-Emission in der 80°-Messung ist allerdings an der Nachweisgrenze, es befindet sich also kaum Indium in der in der 80°-Messung spektroskopierten Schicht. Somit ist der verursachte Fehler sehr klein und hat keinen wesentlichen Einfluss auf das Messergebnis.

Zusammenfassend belegt die vergleichende Auswertung der beiden Spektren der N 1s-Emission, dass die im reinen Stickstoffplasma präparierte (2×2)-Oberflächenrekonstruktion hauptsächlich durch N-Adatome gebildet wird, die in galliumreicher Umgebung präparierte (2×2)-Rekonstruktion dagegen hauptsächlich durch Ga-Adatome.

Eine analoge vergleichende Auswertung der valenzbandnahen Ga 3d-Emission beider Rekonstruktionen der Oberfläche erfolgt im nächsten Abschnitt.

6.1.4.2 Valenzbandnaher Energiebereich, Ga 3d/In 4d/N 2s

Im folgenden Abschnitt werden die valenzbandnahen Emissionsspektren der N-reich präparierten im Vergleich zur Ga-reich präparierten (2×2)-Oberflächenrekonstruktion diskutiert.

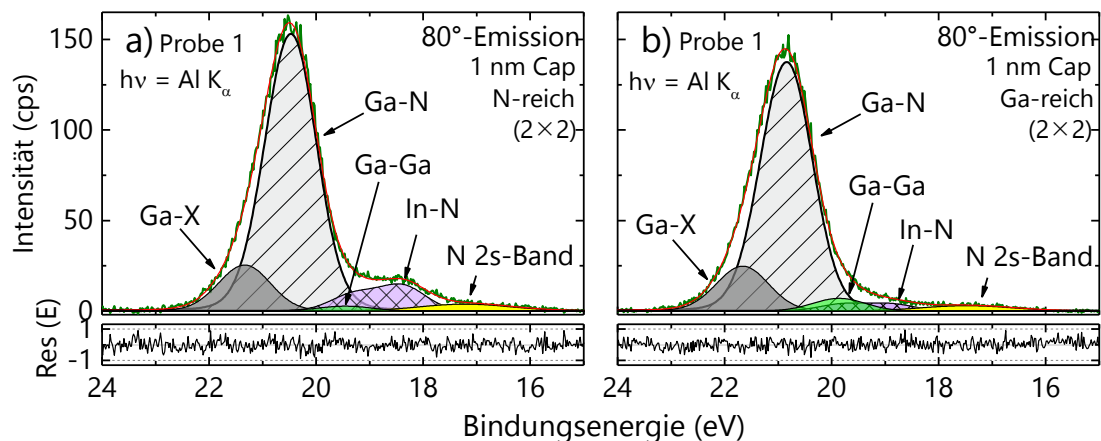


Abb. 6.8: a) 80°-Ga 3d-Emission der (2×2)-rekonstruierten Oberfläche (identisch zu Abb. 5.21 a), N-reiche Präparation, $h\nu = 1486,7$ eV. b) Ga-reich präparierte (2×2)-Rekonstruktion: Ga-Ga-Beitrag größer (grün), In-Beitrag kleiner (lila, Kreuzmuster), da von aufgewachsener Schicht überdeckt. Gesamtes Spektrum um 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Abb. 6.8 a) zeigt die Emission der stickstoffreich präparierten (2×2)-Oberflächenrekonstruktion von Probe 1, Abb. 6.8 b) die der galliumreich präparierten. Beide Spektren stammen aus Messungen mit der Anregungsenergie $h\nu = 1486,7$ eV und aus 80°-Emission, analog zu den im Kapitel 6.1.4.1 diskutierten N 1s-Emissionsspektren.

Die Spektren sind bis auf eine lineare Untergrundkorrektur direkt aus der Messung entnommen. Man kann sehen, dass die Intensität des Hauptbeitrags Ga-N, grau gestreift, von a) nach b) leicht abnimmt, der Beitrag Ga-X nimmt nur sehr leicht ab, so dass der Unterschied im Diagramm kaum sichtbar ist. Die Beiträge I-N (lila, gekreuzt) und der des N 2s-Bands (gelb) verringern sich ebenfalls. Einzig der Beitrag Ga-Ga nimmt zu.

Die Abnahme des In-N-Beitrags erscheint plausibel, da der InGa_N-Quantenfilm der Probe durch die Präparation, die zeitlich zwischen den Messungen von a) und b) erfolgt ist, in b) durch eine 1 nm dickere GaN-Schicht überdeckt wird. Dies ist analog zu der in Kapitel 6.1.2 beschriebenen und in Abb. 6.3 b) dargestellten Verringerung der Intensität der In 3d-Linie durch Capschichten verschiedener Dicke. Mit dem In-N-Anteil wird auch der Anteil des N 2s-Bands kleiner durch die Hybridisierung bzw. starke Korrelation beider Energieniveaus (siehe Kapitel 5.6). Ga-Ga-Verbindungen nehmen zu. Dies ist im Einklang mit der Beobachtung von Smith et al., dass die (2×2)-Oberflächenrekonstruktion nach galliumreicher Präparation auf c-polarem GaN durch Ga-Adatome gebildet wird, die sich an die Ga-terminierte oberste Atomlage des Kristalls anbinden¹⁴⁸. Betrachtet man die Anteile der einzelnen Stoffmengen an der Gesamtemission des Ga 3d/In 4d/N 2s-Bands, so nimmt der Galliumanteil insgesamt zu, was man nach der galliumreichen Präparation auch erwarten würde. Was man nicht erwartet, ist die Abnahme der Gesamtintensität im Energiebereich von 16 – 24 eV. Eine Erklärung kann hier nicht gegeben werden, denn die Intensitätsabnahme ist auch nicht mit einer Abnahme der Gesamtintensität des Spektrums zu erklären, da sowohl der Untergrund als auch alle übrigen Galliumemissionen (Ga LMM, Ga 3p, Ga 3s) nach beiden Präparationen unveränderte Intensität zeigen.

Zusammenfassend deutet die Auswertung der Ga 3d/In 4d/N 2s-Band-Emission, genauso wie die der N 1s-Core-Level-Emission, darauf hin, dass die galliumreich präparierte (2×2)-Oberflächenrekonstruktion durch Ga-Adatome gebildet wird und sich diesbezüglich von der stickstoffreich präparierten (2×2)-Rekonstruktion unterscheidet.

Bisher nicht diskutiert wurde die Verschiebung des Spektrums um ~0,3 eV zu höheren Bindungsenergien nach der galliumreichen Präparation. Dies soll im folgenden Abschnitt geschehen.

6.1.4.3 Elektrisches Oberflächenfeld/Valenzband

Das elektrische Oberflächenfeld unterscheidet sich vom elektrischen Feld des Volumens: Für n-GaN gibt es eine Ladungsverarmung an der Oberfläche, die zur Folge hat, dass sich Leitungs- und Valenzband zur Oberfläche hin nach oben verbiegen. Bei InN ist die Oberflächenbandverbiegung (OBV) aufgrund von Ladungsakkumulation abwärts gerichtet (siehe Insets ① und ② in Abb. 6.9 b)). Daraus ergibt sich für die ternäre Verbindung In_xGa_{1-x}N eine vom Indiumgehalt x abhängige OBV: Bei hohen Indiumanteilen ist die Bandverbiegung von InGa_N-Verbindungen abwärts gerichtet, bei geringeren Indiumanteilen ist sie aufwärts gerichtet. Wie der Verlauf der roten Kurve in Abb. 6.9 b) zeigt, liegt der Übergang

bei etwa $\text{In}_{0,29}\text{Ga}_{0,71}\text{N}^{149}$. Dargestellt in rot sind hier Messwerte für die Barrierehöhe Φ_B in InGaN in Abhängigkeit vom Indiumanteil, wobei Φ_B den Abstand der Energie des Leitungsbandminimums zur Fermienergie bezeichnet. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben mit $x = 0,11$ im Quantenfilm ist die Bandverbiegung demnach nach oben gerichtet, wie in Abb. 6.9 a) skizziert.

Aufgrund von Berechnungen für die vorliegenden Proben mit einer unbeabsichtigten Silizium-Hintergrunddotierung von $5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$ bis $1 \cdot 10^{17}/\text{cm}^2$ und einer Ionisierungsenergie von 13 meV für die Donatoren (diese Werte sind Messungen an analog gewachsenen GaN-Vergleichsproben entnommen) erwartet man, dass das Fermi-niveau E_F (blau gestrichelt) im GaN-Bulk etwa 80 bis 100 meV unter dem Leitungsbandminimum (LBM, E_{LB} , rote Linie) liegt. Die Volumen-Bandlücke E_g von GaN beträgt 3,4 eV, im $\text{In}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{N}$ -Quantenfilm beträgt sie jedoch nur $\sim 2,97$ eV (gerechnet mit einem Bowing-Parameter von 1,4 für eine verspannte InGaN-Schicht nach¹⁵⁰). Wie in der Skizze in Abb. 6.9 a) angezeigt, reicht die Tiefe der XPS-Messungen im Durchschnitt bis dicht unter den Quantenfilm (orange gefärbter Bereich, 5 bis 11 nm). Berechnungen¹²¹ zeigen, dass die Raumladungszone W sich bei der angenommenen Hintergrunddotierung dagegen 70 bis 100 nm weit erstreckt.

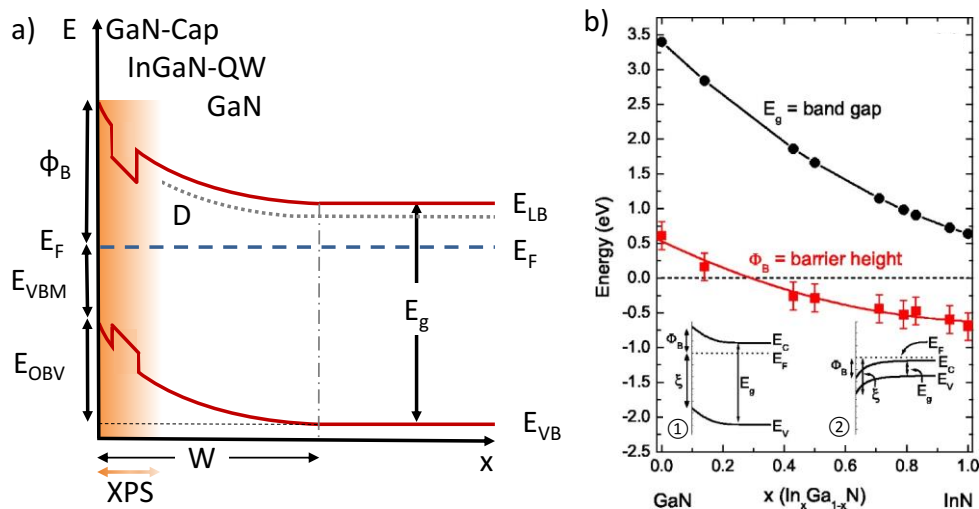


Abb. 6.9: a) Skizze des Banddiagramms der Quantenfilm-Proben: E : Energie, E_{LB} : Leitungsband-Niveau, E_{VB} : Valenzband-Niveau, x : Ortskoordinate, Φ_B : Oberflächenpotential, E_F : Fermi-niveau, D : Donatorniveau, E_{VBM} : Valenzbandmaximum, E_{OBV} : Oberflächenbandverbiegung, W : Tiefe der Raumladungszone, gefärbter Bereich: Informationstiefe der XPS-Messung (Skizze nicht Maßstabsgetreu). b) Variation der Bandlücke und Barrierenhöhe für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0001)-Oberfläche. Quelle¹⁴⁹

Um Aufschluss über das elektrische Oberflächenfeld und seine Veränderung zu erhalten, wurde nach beiden Präparationen das Valenzband spektroskopiert, die Spektren sind in Abb. 6.12 a) übereinandergelegt abgebildet. Das Valenzbandspektrum der stickstoffreich präparierten (2×2)-Oberflächenrekonstruktion ist blau gefärbt, das der galliumreich präparierten braun. Das Valenzbandmaximum (VBM) des ersten Spektrums liegt im Abstand von

3,0 eV vom Fermi-niveau, dem Nullpunkt der Bindungsenergie-Skala. Damit liegt es bei nur etwas höherer Energie als bei Gutt et al., deren ebenfalls im Stickstoffplasma präparierte (2×2)-rekonstruierte Oberfläche ein VBM bei 2,9 aufweist¹¹³. Das VBM des zweiten hier untersuchten Spektrums liegt im Abstand von 3,3 eV vom Fermi-niveau. Damit ergeben sich gemäß der in Abb. 6.9 a) dargestellten Verhältnisse 0,4 bzw. 0,1 eV für das Oberflächenpotential Φ_B , und 0,3 bzw. 0 eV für die Oberflächenbandverbiegung E_{OBV} . Das bedeutet eine aufwärts gerichtete OBV für die im Stickstoffplasma präparierte Oberfläche und Flachbandbedingungen an der mit Gallium präparierten (2×2)-rekonstruierten Oberfläche, die Bandverbiegung wird hier durch die Präparation vollständig kompensiert.

Die Ursache dafür setzt sich aus einem komplexen Zusammenwirken verschiedener Faktoren zusammen: Gitterfehler wie Fremdatome und Ga- oder N-Vakanzen generieren Energiezustände, die in der Bandlücke liegen. Eine beispielhafte Übersicht über solche Zustände, wie Lee et al.¹⁰³ sie für GaN zusammengestellt haben, liefert Abb. 6.10. Darin ist zu erkennen, dass Gallium-Vakanzen bei 0,2 eV, Stickstoff-Vakanzen bei 0,6 eV über dem Valenzbandmaximum liegen. Als besetzte Zustände sollten sie bei ausreichender Oberflächen-sensitivität und Energieauflösung der Messung in Photoemissionsspektren sichtbar sein.

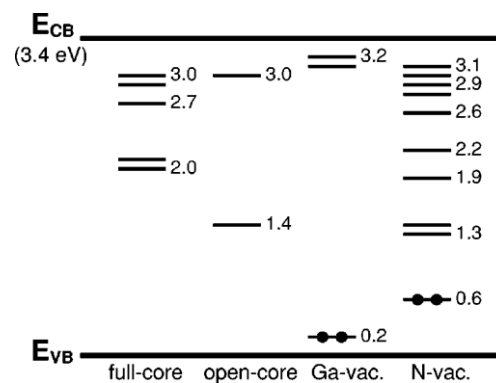


Abb. 6.10: Schematisches Diagramm der Energieniveaus verschiedener Versetzungsfehler zwischen Leitungsband (E_{CB}) und Valenzband (E_{VB}) von GaN. Besetzte Zustände sind mit gefüllten Kreisen markiert. Quelle:¹⁰³

Da die Energieauflösung der durchgeführten XPS-Messungen bei 400 meV liegt und die Signalintensität am Valenzbandmaximum sowie die Oberflächensensitivität der Messung vergleichsweise gering sind, ist eine zweifelsfreie Zuordnung des Signals zu diesen Zuständen bei den in dieser Arbeit untersuchten Spektren leider nicht möglich. Dies wird in Verbindung mit den in Abb. 6.11 gezeigten Valenzbandspektren noch deutlich werden. Hinzu kommt, dass während einer Messung das Oberflächenpotential von der Messung selbst beeinflusst sein kann: Elektronen, die nach Absorption von Photonen nicht aus dem Material ausgelöst werden, zum Beispiel aus Stoßprozessen, die aber auf höhere Energieniveaus gehoben werden, ändern die Ladungsverhältnisse auf der Halbleiteroberfläche. Damit ändert sich auch das Oberflächenpotential Φ_B , was zu einem „Offset“ in der Energieachse führen kann, einer Oberflächen-Photospannung (engl.: surface photo voltage, SPV). Da die Bestrahlungsstärke während der PES gleichbleibend ist, ist ein Einfluss allerdings nur auf die

absoluten Werte von ϕ_B , E_{VBM} und E_{OBV} zu erwarten, ohne Auswirkung auf die Verhältnisse bei energetischen Verschiebungen. Die Vergleichbarkeit mit Literaturwerten, die aus XPS-Daten gewonnen wurden, ist ebenso gewährleistet, da die Anregungsbedingungen vergleichbar sind.

Neben der Abschätzung der OBV lassen sich aus der Linienform des Valenzbands noch weitere Informationen gewinnen, deren Möglichkeiten im Folgenden Abschnitt umrissen werden sollen:

Die genauesten Informationen über den Energiebereich von Valenzbändern liefert die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (auch: Valenzbandspektroskopie), die für die anregende Strahlung eine UV-Quelle benutzt, meist eine Helium-Gasentladungslampe. Da die Anregungsenergie mit 40,8 eV wesentlich kleiner ist als bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, reicht sie nur zum Auslösen von Valenzelektronen aus den Oberflächenatomen. Die so gewonnenen Spektren sind also wesentlich oberflächensensitiver als die Messungen mit höherer Anregungsenergie. Hinzu kommt, dass die Energieauflösung einer Messung mit geringerer Anregungsenergie höher ist, sie beträgt für 40,8 eV etwa 1 meV gegenüber ~400 meV bei der in der XPS verwendeten Anregungsenergie von 1486,7 eV. Dies ermöglicht in der UPS das hoch aufgelöste Messen von Oberflächenzuständen im Valenzband, die dann bestimmten Oberflächenrekonstruktionen und sogar einzelnen Bindungen zugeordnet werden können¹²¹. Abb. 6.11 zeigt hierzu ein Spektrum des Energiebereichs von 0 bis 23 eV der Emission von GaN, spektroskopiert mit XPS (rot) und UPS (blau), entnommen aus¹¹³. Bei der Anregung mit UV-Strahlung sieht man deutlich Oberflächenbeiträge bei ~2 und ~3 eV (S_1 und S_2), die im XPS-Spektrum nicht sichtbar sind.

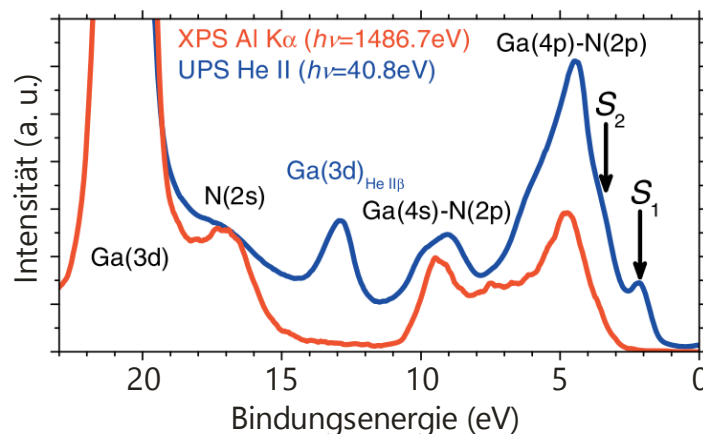


Abb. 6.11: Valenzbandspektren der GaN(0001)- (2×2)-Oberflächenrekonstruktion, gemessen mit XPS (rot) und UPS (blau), entnommen aus Gutt et al.¹¹³, Achsentitel übersetzt.

Himmerlich et al.¹²¹ verglichen in ihren Untersuchungen verschiedene (2×2)-Rekonstruktionen auf GaN. Dazu gehörten eine stickstoffreiche Rekonstruktion, wie sie nach dem PAMBE-Wachstum (engl.: plasma assisted molecular beam epitaxy – Plasma unterstützte Molekularstrahlepitaxie) während des Abkühlens der Probe im Stickstoffplasma im RHEED

zu sehen ist. Sie gehen von der Bildung einer N-Adatom-Rekonstruktion aus, also ähnlich der vorliegenden (2×2) -Oberflächenrekonstruktion. Des Weiteren gehörten zu den von Himmerlich et al. untersuchten Proben eine, die in einem anschließenden Schritt im UHV getempert wurde sowie eine, die sich nach dem Galliumaufdampfen einstellte. Dabei wurden keine merklichen Änderungen in den spektroskopierten Rumpfniveaus (Ga 2p, N 1s, Ga 3d), jedoch Änderungen in der Form des Valenzbands gefunden¹²¹.

Die Anregungsenergie der in dieser Arbeit verwendeten Röntgenquelle ist für Rumpfniveaus optimal und ist weniger empfindlich im Energiebereich der Valenzelektronen. Zudem umfasst die Informationstiefe der Messung ~ 5 nm, sodass die Valenzbandinformationen aus mehreren Schichten integriert werden und das Valenzband aus den oberflächennächsten Bereichen nur einen Teil des Spektrums ausmacht (siehe Abb. 6.9 a), die Informationstiefe der XPS entspricht etwa dem orange gefärbten Bereich). Dennoch kann man auch hier Unterschiede in den Oberflächenzuständen der verschiedenen Präparationsschritte ablesen:

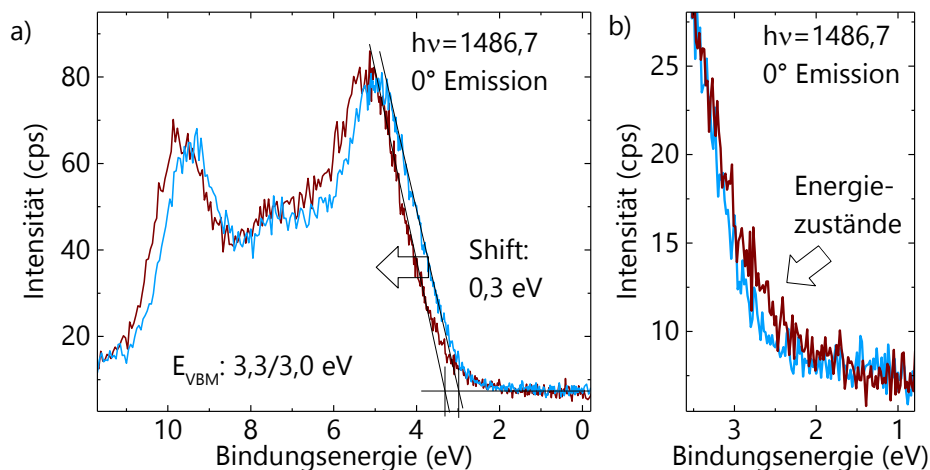


Abb. 6.12: a) blau: Valenzbandspektrum der stickstoffreichen (blau) und der galliumreichen (braun) (2×2) -Oberflächenrekonstruktion, E_{VBM} : 3,0 bzw. 3,3 eV: Verschiebung zu höheren Bindungsenergien nach der Präparation. b) Vergrößerung des Spektrums am VBM, E_{bin} zur besseren Übersicht angeglichen: die galliumreiche (2×2) -Rekonstruktion zeigt etwas mehr Zustände an der oberen Valenzbandkante.

Die auffälligste Veränderung in den vorliegenden Spektren in Abb. 6.12 ist die Verschiebung der Emissionsenergie des Spektrums der galliumreichen gegenüber der stickstoffreichen (2×2) -Rekonstruktion von $\sim 0,3$ eV, wie in a) gezeigt ist. Des Weiteren ist nach dem Aufwachsen einer Schicht eine höhere Intensität von Zuständen an der oberen Valenzbandkante zu sehen, wie in der Vergrößerung in b) dargestellt ist. Für den Vergleich wurde in b) die Lage der Valenzbänder auf der Bindungsenergie-Achse angeglichen. Die Verschiebung betrifft das gesamte Spektrum und übersteigt den Fehlerbereich der Messung, daher ist davon auszugehen, dass sie auf eine Oberflächenbandverbiegung zurückzuführen ist. Die Zusammenhänge, die das elektrische Oberflächenfeld beeinflussen, sind komplex, möglich ist sowohl ein Einfluss der Oberflächenrekonstruktion als auch der Restverschmutzung, die bei der stickstoffreichen Rekonstruktion (blaue Graphen) noch in stärkerem Maß vorhanden

war als bei der galliumreichen, jedoch ist bei einer Abnahme der Oxid-Verunreinigungen normalerweise eine Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien zu beobachten. Die Ursache kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden.

Des Weiteren fällt eine Zunahme der Zustände im Bereich von 1,7 bis 2,7 eV auf, wie man in der Vergrößerung der entsprechenden Ausschnitte der Valenzbandspektren in Abb. 6.12 b) sehen kann. Auch diese können verschiedene Ursachen haben, wie eine Zunahme von Fehlstellen oder auf die Änderung der Oberflächenrekonstruktion. Der Vergleich mit den anderen präparierten Rekonstruktionen kann hier Aufschluss geben.

Weitere Informationen enthält auch die Intensitätsverteilung der Valenzbandzustände. Die Valenzbänder in Abb. 5.13 a) zeigen zwei Maxima, bei ~9,5 und ~4,5 eV, deren Intensität unterschiedlich ist. Nach Skuridina et al.¹⁵¹, die XPS-Messungen an GaN und InN mit einer Anregungsenergie von 1486,7 eV machten, zeigt ein höheres Intensitätsmaximum bei kleineren Bindungsenergien bei GaN und InN Gruppe-III-, also (0001)-Polarität an. Die Polarität des vorliegenden Bulkmaterials ist aus Röntgenmessungen und Ätzexperimenten bekannt als (0001), kann also mit dem Photoelektronenspektrum des Valenzbandes mit der Anregungsenergie der Al K α -Linie ($h\nu=1486,7$ eV) bestätigt werden. Demnach haben alle in dieser Arbeit verwendeten Proben (0001)-Polarität sowie auch die aufgewachsenen dünnen Filme. Der Vorteil der XPS ist in diesem Fall, dass die Oberflächensensitivität genau ausreicht, die Polarität der obersten, ~5 nm dicken Schicht, also Capschicht und Quantenfilm, eindeutig zu bestimmen.

Die Ergebnisse für Probe 1 zusammenfassend kann man feststellen, dass XPS-Messungen darauf hindeuten, dass durch Galliumaufdampfen im Stickstoffplasma auf eine durch Stickstoff-Adatome gebildete (2×2)-Oberflächenrekonstruktion eine (2×2)-Oberflächenrekonstruktion entstanden ist, die durch Ga-Adatome gebildet wird. Den Oberflächen kann eine Ga-Terminierung und c-Polarität zugeordnet werden. Das Photoelektronenspektrum hat sich aufgrund der Präparation um 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Das bedeutet, es wurde eine nach oben gerichtete Oberflächenbandverbiegung von 0,3 eV bis auf 0 eV, also Flachbandbedingungen, reduziert.

6.2 Galliumreiche (3×3)-Oberflächenrekonstruktion auf 1 nm Cap der Serie (b) – Probe 2

In der Literatur nimmt man die (3×3)-Oberflächenrekonstruktion auf In $_x$ Ga $_{1-x}$ N im allgemeinen als Zeichen für die (000 $\bar{1}$)-Polarität einer Probe^{120,152,115}. Im Rahmen dieser Arbeit ist diese Oberflächenrekonstruktion reproduzierbar auf (0001)-polaren Capschichten verschiedener Dicke präpariert worden, deren Polarität durch Photoelektronenspektroskopie des Valenzbands¹⁵¹ bestimmt werden konnte, wie im vorigen Kapitel (6.1.4.2) beschrieben ist. Dazu gehört auch die hier untersuchte Probe 2.

6.2.1 Präparation und Charakterisierung

Die Ausgangs-Oberfläche wurde in einer Stickstoffplasma-Atmosphäre präpariert, jedoch bildete sich im Gegensatz zu allen anderen hier vorgestellten Oberflächen statt einer (2×2)-Oberflächenrekonstruktion eine (1×1)-Oberflächenperiodizität. Ausgehend davon wurde im Stickstoffplasma ($p = 8,7 \cdot 10^{-5}$ mbar) bei einer konstanten Proben temperatur von 750°C und einer Temperatur der Gallium-Effusionszelle von 810 °C für 4 min die Verschlussklappe der Galliumzelle geöffnet und so Gallium auf die Probenoberfläche aufgedampft. Es entstand eine (3×3)-Rekonstruktion, deren recht schwache LEED-Reflexe in Abb. 6.13 b) mit skizzierter Einheitszelle abgebildet sind.

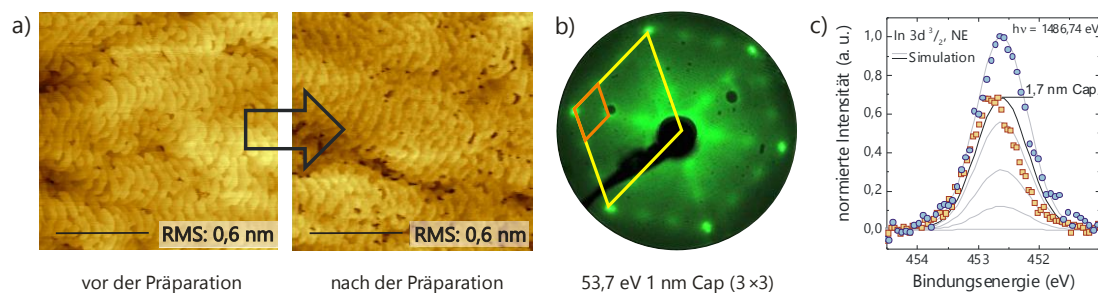


Abb. 6.13: a) AFM-Bilder von der un-/präparierten Oberfläche mit 1 nm Cap der Serie (b); Balken bezeichnen 1 μ m. Bei gleichbleibender RMS-Rauigkeit nimmt die Dichte der sichtbaren V-Defekte zu. b) LEED-Reflexe der entstandenen (3×3)-Rekonstruktion mit gelb/orange markierter Bulk- bzw. Oberflächen-EZ. c) XPS der In 3d 3/2-Emission, normiert, vor (blaue Kreise) und nach der Präparation (braune Vierecke) sowie simulierte Emission für verschiedene Cap-Dicken (graue Linien). Die Dicke der aufgewachsenen Schicht kann mit $\sim 1,4$ ML abgeschätzt werden.

Die $2,5 \cdot 2,5 \mu\text{m}^2$ großen Flächen der AFM-Bilder zeigen eine gestufte Oberflächenstruktur mit leicht aufgefächerten Stufenkanten. Neben der stark angestiegenen Anzahl sichtbarer Defekte von $6 \cdot 10^8/\text{cm}^2$ auf $2 \cdot 10^9/\text{cm}^2$ ist die RMS-Rauigkeit der Oberfläche, die auf mehreren Flächen von je $5 \cdot 5 \mu\text{m}^2$ gemessen wurde, nicht merklich erhöht, obwohl die V-Defekte im Durchschnitt tiefer reichen: Vor der Ga-reichen Präparation reichen V-Defekte im Durchschnitt 0,5 bis 1 nm tief, danach 1,5 bis 2,5 nm. Die Abschätzung der Schichtdicke aufgrund der Verringerung der In 3d-Emissionsintensität ergibt einen Materialzuwachs von 0,7 nm, wie man auch aus Abb. 6.14 ablesen kann (braun gefärbter Messpunkt), bzw. 1,4 ML, sofern kein Indium desorbiert ist. Die größere durchschnittliche Tiefe der V-Defekte ist also nicht durch die aufgewachsene Schicht erklärbar, sondern ist auf Veränderungen mindestens bis in die Capschicht hinein zurückzuführen. In Abb. 6.14 ist die bereits in Abb. 6.4 vorgestellte Näherungskurve für die exponentielle Abschwächung der In 3d 3/2-Emissionslinie zu sehen (grau gestrichelt). Die Intensität der In 3d 3/2-Emission für die Probe nach der Präparation mit Gallium im Stickstoffplasma ergibt den braun markierten Messwert, aus dem sich die Gesamt-Capschichtdicke von $\sim 1,7$ nm ablesen lässt.

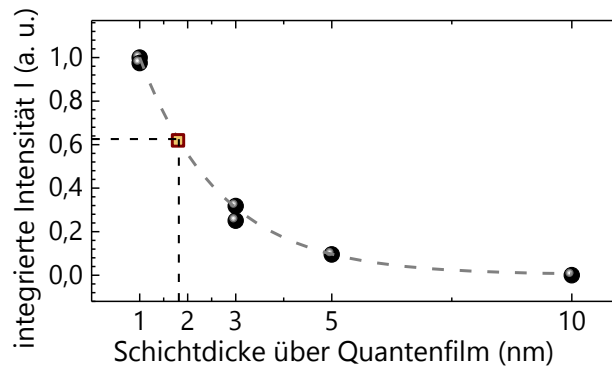


Abb. 6.14: Intensitätsabhängigkeit der In 3d 3/2-Emissionslinie von der Capschicht-Dicke. Schwarz: Flächeninhalte der In 3d 3/2-Emissionslinien der Proben mit verschiedenen Capschicht-Dicken. Grau gestrichelter Graph: Exponentialkurve aus Gleichung (14) mit $\lambda = 1,7$. Braun: Flächeninhalt der (gleich gefärbten) In 3d 3/2-Emissionslinie aus Abb. 6.13 c). Die Capschicht-Dicke nach der Präparation mit Gallium im Stickstoffplasma lässt sich mit $\sim 1,7$ nm ablesen, was einen Zuwachs von 0,7 nm bedeutet.

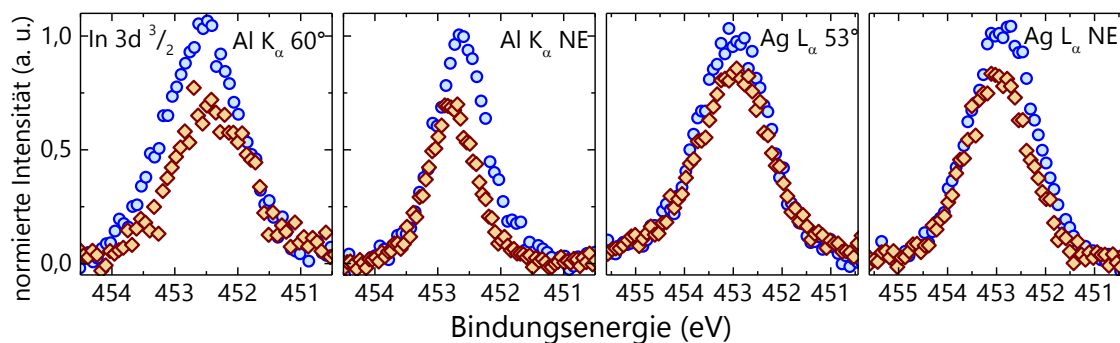


Abb. 6.15: In 3d 3/2-Emission vor (blaue Kreise) und nach der Präparation mit Gallium (braune Vierecke) mit 2 Anregungsenergien (siehe Kürzel für Röntgenlinie) und in 3 Winkeln aufgenommen. Normierte Darstellung: Intensitäten von Diagramm zu Diagramm sind nicht vergleichbar, da jeweils die Intensität des In 3d-Maximums vor der Präparation gleich eins gesetzt ist. Ordnung von links nach rechts: zunehmende Informationstiefe. Alle Emissionslinien zeigen ein Absinken der In 3d-Intensität durch die Präparation. Pass-Energie: 30 eV, außer bei Al K_{α} NE: 10 eV.

Vergleicht man die Intensität der In 3d-Emission aus verschiedenen Ausdringtiefen vor dem Galliumaufdampfen zur Intensität danach, sind die Unterschiede nur gering. Alle Diagramme zeigen ein leichtes Absinken der Intensität nach der Präparation, gemäß der geringen Zunahme der Capschicht-Dicke. Tiefer reichende Messungen mit höherer Anregungsenergie (Ag L_{α}) sind aufgrund des viel höheren GaN-Anteils an der spektroskopierten Schicht nicht so sensitiv für die Intensitätsänderung der In 3d-Emission. Man sieht im Vergleich zu Abb. 6.5 in Kapitel 6.1.2 (Seite 76), die eine ähnliche Übersicht für Probe 1 zeigt, dass der Intensitätsunterschied in diesem Beispiel bei der Al K_{α} 60°-Messung viel geringer ausfällt als dort bei der Al K_{α} 80°-Messung. Der Grund ist, dass die hier gezeigte 60°-Messung eine größere Informationstiefe hat als eine 80°-Messung (~ 2 nm vs. ~ 1 nm), also

weiter in den InGaN-Quantenfilm hineinreicht und daher der InGaN-Anteil an der detektierten Emission größer ist.

Abb. 6.16 zeigt die 60°-Emissionen des Ga 3d/In 4d/N 2s-Bereichs der a) im Stickstoffplasma präparierten Probe mit (1×1)-Oberflächenrekonstruktion und b) durch Galliumaufdampfen im Stickstoffplasma präparierten Probe mit (3×3)-Oberflächenrekonstruktion (Anregungsenergie $h\nu = 1486,7$ eV). Nach der Präparation mit Gallium ist eine erhöhte Intensität der Galliumanteile Ga-X und Ga-N (grau) zu beobachten. Auch ist eine Abnahme des Indiumbeitrags I-N (lila, gekreuzt gefüllter Graph) nach der galliumreichen Präparation zu beobachten, daneben eine Zunahme des Galliumbeitrags Ga-Ga (grün gefüllter Graph).

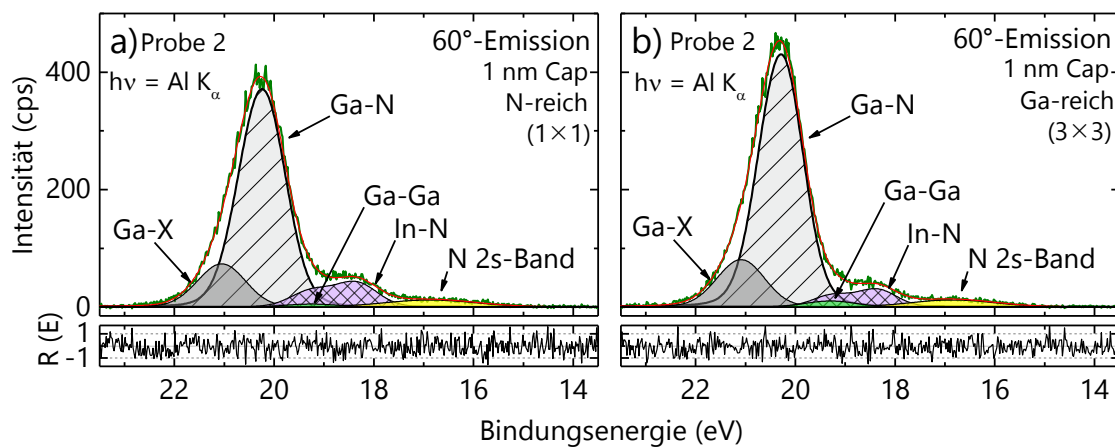


Abb. 6.16: Spektren des Ga 3d/In 4d/N 2s-Bereichs von a) N-reich präparierter und b) Ga-reich präparierter Probe mit Anregungsenergie $h\nu = 1486,7$ eV, 60°-Emission. Gefittete Beiträge aufgrund der Bandartigkeit dieses Energiebereichs sind als Tendenz zu verstehen. Ga-N-/N 2s-Beitrag grau/gelb gefüllt, Ga-Ga- bzw. In-N-Beiträge grün, bzw. lila gekreuzt gefüllt Ga-X dunkelgrau. Deutliche Abnahme des In-N-Beitrages von a) nach b), Zunahme des Ga-N- und Ga-Ga-Beitrages.

Bei der in Abb. 6.16 b) gezeigten Emission handelt es sich um die einer sehr sauberen Probenoberfläche. Diese weist auch in Messungen mit 30 eV statt 10 eV Passenergie (höhere Intensität der Peaks) keinen sichtbaren O 1s-Beitrag mehr auf, weder bei 80°-Messungen noch bei Normalemission. Durch Abb. 6.16 wird deutlich, dass der mit Ga-X bezeichnete Beitrag tatsächlich auf die Hybridisierung zurückzuführen sein muss, wie in Kapitel 4.2.2.3 beschrieben. Spektren aus normaler Emission des Energiebereichs 14 bis 24 eV zeigen ein Absinken der Intensität des In-N-Beitrags (lila gekreuzt markierte Fläche), der sich durch eine Zunahme der Capschicht-Dicke erklären ließe, wie sie auch schon durch die Abnahme der In 3d-Emission nahegelegt wird (siehe Abb. 6.13 c)). Hier soll die Photolumineszenzspektroskopie abschließend Auskunft darüber geben, ob dies wirklich vom Materialzuwachs über dem Quantenfilm oder vom Desorbieren des Indiums aus dem Quantenfilm herrührt.

6.2.2 Optische Eigenschaften - PL-Messungen an Probe 2

Bei der PL-Spektroskopie dieser Probe ist die Anregungsleistungsdichte, anders als das bei Probe 1 der Fall war, für die Messungen vor und nach der Präparation dieselbe, daher kann davon ausgegangen werden, dass in beiden Messungen die Auswirkungen des QCSE gleich sind. Die Ergebnisse dieser Messung stehen stellvertretend für die PL-Messungen der anderen InGaN-Quantenfilm-Proben, da diese zu vergleichbaren Ergebnissen führen und diese Probe eine Sonderstellung einnimmt: Die 1 nm dicke Capschicht besitzt als dünnste Capschicht die größte Empfindlichkeit gegenüber den Präparationsbedingungen. Wird der Quantenfilm dieser Probe durch die Präparation nicht zerstört, so ist dies auf die Quantenfilme mit dickeren Capschichten übertragbar, da der Aufbau der Proben bis auf die Capschichtdicke identisch ist.

Abb. 6.17 a) und b) zeigen je ein Mapping der Lage der Emissionsenergie-Maxima auf der Fläche der 5 · 10 mm großen Probe vor dem Einschleusen in die UHV-Kammer (a)) und nach der Präparation mit Aufdampfen von Gallium im Stickstoffplasma (b)). Man sieht eine deutliche Inhomogenität auf Abständen im Millimeterbereich.

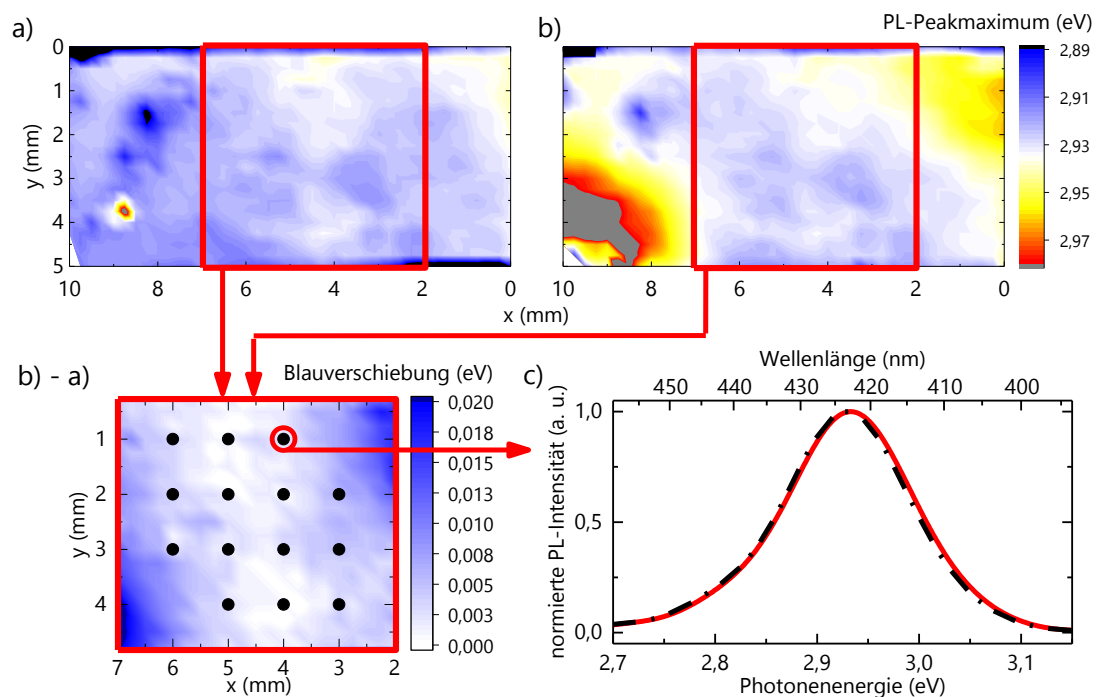


Abb. 6.17: PL-Emissions-Map über die gesamte Probenfläche: Lage des Emissionsenergiemaximums des Quantenfilms vor (a)) und nach (b)) der Präparation. Man erkennt bei b) deutliche Gradienten im Bereich der Ecken. a) - b) ist die Übersicht der Energieabweichungen in der zentralen Probenregion durch Differenzbildung der beiden rot umrandeten Gebiete aus a) und b). Schwarze Punkte: Messpunkte der Entnahme von Spektren für die Evaluation des Mittelwerts der energetischen Abweichungen. c) Exemplarisch: Typische Veränderung eines Emissionsspektrums durch die Präparation bei 750 °C: Fabry-Perot-Oszillationen über FFT-Filter entfernt, Spektren von Punkt (4/1) (rot markierter Messpunkt in b) - a)). Nach Referenz¹⁵³

Die Veränderung nach der Präparation (b)) ist besonders in zwei gegenüberliegenden Ecken der Probe, in der Abbildung oben rechts und unten links, zu erkennen. In diesen Eckbereichen wird die Probe nach der Vorcharakterisierung auf den Probenträger geschraubt.

Ein Foto von Probe, Probenträger und Probenhalter in der Vakuumkammer ist in Abb. 6.18 a) dargestellt. Der grün gerahmte Bereich der Abbildung markiert den Bildausschnitt, der den Probenhalter mit aufgeschraubter Probe zeigt. Die Molybdänschrauben befinden sich in zwei der Schraublöcher des Probenhalters oben rechts und unten links. Abb. 6.18 b) und c) zeigen denselben Bildausschnitt, b) zeigt ihn ohne Probe und Probenträger, so dass man nur das Heizelement sieht. Es besteht aus mit Keramik isolierten Wolframdrahtschlaufen. c) zeigt den Bildausschnitt mit der Überblendung von a) und b). Die rote Markierung verdeutlicht die Grenzen des Bereichs der Heizschlaufen des Heizelements.

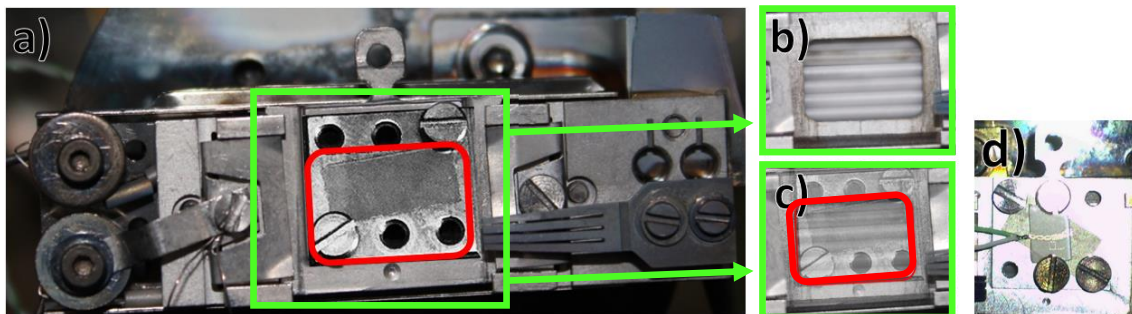


Abb. 6.18: a) Probenhalter mit Probe und markierter direkt beheizter Fläche b) Probenhalter ohne Probe mit sichtbarer Keramikisolierung des Heizelements, c) Übereinandergelegte Fotos. d) Thermoelement auf der Probenmitte bei Messen der Oberflächentemperatur (fixiert durch Saphirscheibe).

In den Eckbereichen der Probe oben rechts und unten links ist nun die Emissionsenergie des Quantenfilms nach der Präparation deutlich höher als in der Probenmitte. Die Blauverschiebung beträgt etwa 40 meV und ist in Abb. 6.17 b) an der gelb-roten Färbung der Eckbereiche zu erkennen. Diese Eckbereiche der Probe werden beim Tempern von den Molybdänschraubenköpfen mit erhitzt. Das eigentliche Erhitzen erfolgt durch das Heizelement unterhalb des Probenträgers, wie es in Abb. 6.18 b) und c) zu sehen ist. Somit ist zu erwarten, dass die beiden Eckbereiche einer höheren Temperatur ausgesetzt sind als der mittlere Bereich der Probe, der nur von unten erhitzt wird.

Aus der Kalibrierung des Thermoelements (Beschreibung in Kapitel 5.3), in der ein zusätzliches Thermoelement während des Temporns mittig auf der Probenoberfläche aufgebracht war (ein Foto davon zeigt Abb. 6.18 d)), ist bekannt, dass die Temperatur dort immer etwa 30 K niedriger als am Probenträger ausfällt. Man kann also wegen der besseren Wärmeleitfähigkeit der Molybdänschrauben gegenüber der Probe davon ausgehen, dass die Probenecken auch eine bis zu 30 K höhere Temperatur erreichen als die Probenmitte. Die Wärmeleitfähigkeit von Molybdän ist bei 300 K 3,7 mal so hoch wie die von Saphir, bei 1300 K ist sie $\sim 16,6$ mal so hoch (siehe dazu die Übersicht der Wärmeleitfähigkeiten für Saphir, Molybdän und GaN in Kapitel 11 „Verwendete Parameter“). Zusätzlich zerstören die

von den Schrauben verursachten Kratzer die Schichten bis in die Tiefe von Mikrometern, so dass Indiumatome aus dem näheren Umfeld der Kratzer leichter ins Vakuum diffundieren können als durch die geschlossene Capschicht, was insgesamt zur beobachteten Blauverschiebung in diesem Bereich führen kann. Hinzu kommt, dass auch die Verspannung des Probenmaterials, die durch das Festschrauben der Probe auf dem Probenträger entsteht, hier einen Einfluss haben kann.

In Abb. 6.17 b) erkennt man im Graphen unten links einen grau gefärbten Bereich. Der entsprechende Probenbereich zeigt ein besonders hohes Energiemaximum der Emission, auch höher als das im gegenüberliegenden Probenbereich. Dies liegt in einer stärkeren Erhitzung des Probenbereichs (unten links) begründet: Abb. 6.18 a) zeigt die auf den Probenträger geschraubte Probe. Der rot gerahmte Bereich ist der, unter dem sich der mit Keramik ummantelte Heizdraht befindet, den man in b) sieht. Abb. 6.18 c) zeigt beide Fotos überblendet. Man sieht, dass die Schraube unten links direkt über dem Heizdraht liegt (innerhalb der roten Umrandung). Die Schraube oben rechts liegt nicht direkt über dem Heizelement. Man kann also davon ausgehen, dass diese Schraube nicht so heiß wird wie die untere, was die unterschiedliche Auswirkung der Präparation auf die Probe zur Folge hat.

Zur Verdeutlichung der Blauverschiebung zeigt Abb. 6.17 b) – a) ein Diagramm, in dem die Differenz der energetischen Lage des Energiemaximums der Emissionslinien vor und nach der Präparation über dem Ort in x-y-Koordinaten aufgetragen ist. Blau gefärbte Bereiche zeigen eine Blauverschiebung, weiße Bereiche zeigen keine Verschiebung der Emissionsenergie. Auch an diesem Differenzdiagramm wird anschaulich, dass die Blauverschiebung in Schraubennähe größer ist als auf der Mitte der Probe. Für eine statistische Auswertung wurden aus dem jeweils rot umrandeten Gebiet, in dem die Probentemperatur als weitgehend homogen angesehen werden kann, die Spektren von 14 Messpunkten (in der Skizze mit schwarzen Punkten markiert) verglichen. Sie zeigen eine geringe Blauverschiebung mit dem Mittelwert von 3 meV und einer Standardabweichung von 2 meV. Diese Änderung der Emissionsenergie ist kleiner als die Variation, die zwei Messpunkte durchschnittlich aufweisen, die in 1 mm Abstand auf der Probe liegen. Als Beispiel zeigt Abb. 6.17 c) die oszillationsbereinigten Emissionslinien von Messpunkt (4/1) aus a) (schwarz, strichpunkt) und b) (rot, durchgängige Linie). Der Messpunkt ist im Differenzdiagramm a) – b) rot eingekreist. Die Justage der Probe für die PL-Messung erfolgt per Hand und ist somit nur auf ~1 mm genau. Hinzu kommt, dass auch bei Einstellung derselben Parameter bei der Messung dennoch kleine Abweichungen in beispielsweise der Anregungsleistungsdichte oder dem Winkel der Probe zum Strahlengang bestehen können. Somit liegt die ermittelte Abweichung von durchschnittlich 3 meV im Fehlerbereich der Messung. Die Abweichungen der Emissionsenergie von Punkten auf der Probenmitte zu Punkten in den Eckbereichen oben rechts und unten links ist jedoch mit 10 - 20 meV signifikant.

Da alle in dieser Arbeit untersuchten Proben in gleicher Weise auf Probenträger geschraubt und erhitzt wurden, ist davon auszugehen, dass die Auswirkungen der Präparation bei allen Proben ähnliche Gradienten aufweisen. Dies wurde bei allen Messungen und deren

Auswertung berücksichtigt, so dass zur Auswertung hauptsächlich die Messungen vom Zentralbereich der jeweiligen Proben herangezogen wurden (dies betrifft alle Messmethoden), Messungen vom Probenrand lieferten entsprechend Vergleichswerte.

Eine Verbreiterung der Emissionslinien nach der Präparation konnte nicht festgestellt werden: Die ausgewerteten Halbwertsbreiten der Emissionslinien sind unverändert, das heißt, sie streuen im gleichen Maß vor und nach der Präparation. Allerdings ist eine Verringerung der Emissionsintensität nach der Präparation festzustellen, wie man in den Beispielspektren in Abb. 6.19 erkennen kann. Abb. 6.19 a) zeigt dazu die Originalspektren der PL, zwei aus der Messung vor der Probenpräparation (blau) mit unterschiedlicher Intensität und eine aus der Messung danach (rosa) mit deutlich niedrigerer Intensität. Abb. 6.19 b) zeigt dieselben Spektren nach der bereits beschriebenen Glättung. Die blau gefärbten Kurven verdeutlichen die Intensitätsschwankungen der PL-Emission an verschiedenen Messpunkten, die Intensität der rosa gefärbten Messkurve ist jedoch deutlich niedriger. Abb. 6.19 c) zeigt die Kurven aus b) nach Normierung. Daran ist ersichtlich, dass weder die Halbwertsbreite noch die Emissionsenergie der Kurve aus der Messung nach der Probenpräparation signifikant von den anderen Kurven abweicht. Eine in gleicher Weise gemessene Referenzprobe zeigte keinen solchen Intensitätsverlust der Emission zwischen den Messungen, woraus deutlich wird, dass die Ursache dafür in einer Veränderung des Quantenfilms begründet sein muss.

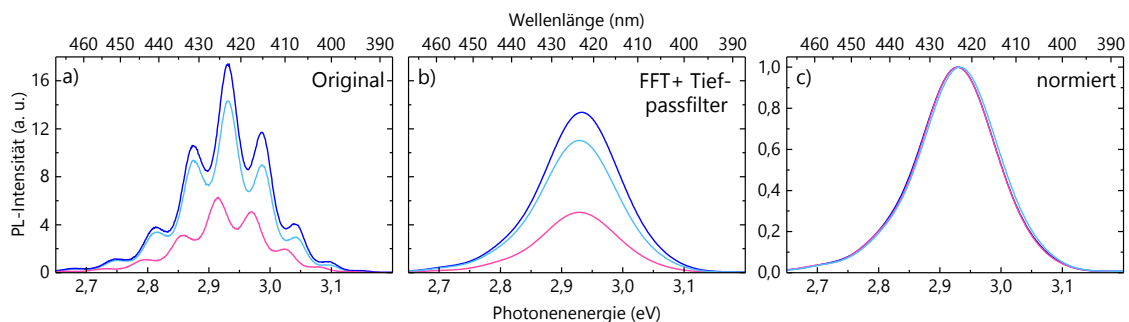


Abb. 6.19: PL-Emission vor/nach der Probenpräparation (blau/rosa): Original-Spektren aus Abb. 6.17 c) sowie ein weiterer Peak der Messung vor der Probenpräparation, der das Maß der Intensitätsstreuung verdeutlicht. a) Originalspektren, b) durch schnelle Fouriertransformation und Tiefpassfilter geglättete Spektren, c) normierte geglättete Spektren. Nach der Präparation: deutliche Abnahme der integrierten Intensität, gleichbleibende FWHM, keine signifikante Verschiebung der Emissionsenergie.

Aus der in Kapitel 5.2 vorgestellten gemessenen Degradationsserie von 130 Spektren auf demselben Messpunkt (vgl. Abb. 5.6), ist ersichtlich, dass die gemessene Intensität am selben Messpunkt bei mehrmaliger Anregung bei einer unbehandelten Probe im Gesamtdurchschnitt um 10 % variiert, bei einer Präparierten Probe sind es 15 % Variation bei verringerter Gesamtintensität. Die PL-Messungen bestätigen somit die Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie: Der Quantenfilm bleibt beim Tempern im Stickstoffplasma bis ~ 750 °C intakt, auch unter der dünnsten Capschicht von 1 nm, ist aber verändert.

Anders als bei der Probe mit 1 nm Cap aus der Serie (a) tritt bei der in diesem Kapitel untersuchten Probe keine Rotverschiebung und keine Verbreiterung der Linien auf. Damit können ein Clustern des Indiumanteils im Quantenfilm und ein Desorbieren des Indiums aus dem Quantenfilm während der Präparation ausgeschlossen werden. Da die Capschicht dieser Probenserie nicht beschädigt war und die Anregungsleistungsdichten der beiden PL-Messungen direkt vergleichbar waren, bieten die hier vorgenommenen Messungen belastbare Ergebnisse. Zudem kann man diese auf die anderen Probenserien übertragen, die vergleichbar gewachsen und präpariert wurden, aber dickere Capschichten besitzen. Die Beobachtung der Abnahme der Emissionsintensität legt allerdings auch hier (analog zur in Kapitel 6.1 untersuchten Probe) den Schluss nahe, dass man durch die Präparation nicht strahlende Rekombinationszentren schafft.

6.2.3 Elektrisches Oberflächenfeld/Valenzband

Abb. 6.20 a) zeigt noch einmal eine Skizze des Banddiagramms für die Quantenfilm-Proben, Abb. 6.20 b) zeigt die übereinandergelegten Valenzbandemissionen der im reinen N-Plasma präparierten (1×1)-Oberflächenperiodizität (hellblau) und der Ga-reich präparierten (3×3)-Rekonstruktion (braun) bei $h\nu = 1486,4$ eV. Das Fotoemissionsspektrum ist nicht verschoben, die Valenzbandmaxima liegen bei 3,02 eV, sehr nah bei dem der in Kapitel 6.1 behandelten Oberfläche der Serie (a) nach der Vorpräparation (3,00 eV). Für das Oberflächenpotential ϕ_B ergeben sich gemäß Abb. 6.20 a) Werte von 0,38 eV vor und nach der Präparation der galliumreichen (3×3)-Rekonstruktion. Die Oberflächenbandverbiegung liegt bei $E_{OBV} = 0,28$, ist also aufwärts gerichtet und ändert sich nicht, obwohl die Oberflächenmorphologie sich durch die Präparation stark verändert hat. Zum Beispiel ist die Dichte der sichtbaren V-Defekte stark angestiegen: von $6 \cdot 10^8$ auf $2 \cdot 10^9/\text{cm}^2$. Es entstehen durch die Ga-reiche Präparation Energiezustände oberhalb des Valenzbands zwischen 1,5 und 3 eV, ähnlich wie bei der Ga-reich präparierten (2×2)-Rekonstruktion aus Kapitel 6.1.4.3 (vergleiche: Spektren der Valenzbänder Abb. 6.12 a) und b)).

Das III/V-Verhältnis der oberflächennahen Schicht wurde durch eine XPS-Messung mit der Anregungsenergie der Ag L_{α} -Linie in 53°-Emission bestimmt. Es sank von 1,6 vor der Präparation auf 1,5 nach der Präparation, war also in beiden Messungen jeweils etwas höher als bei den in Kapitel 6.1 beschriebenen Oberflächen der Serie (a). Die Probe zeigte weder Metalltröpfchen auf der Oberfläche noch konnte eine Asymmetrie in den Photoemissionsspektren gefunden werden, die auf metallische Anteile am Spektrum hinweisen würden.

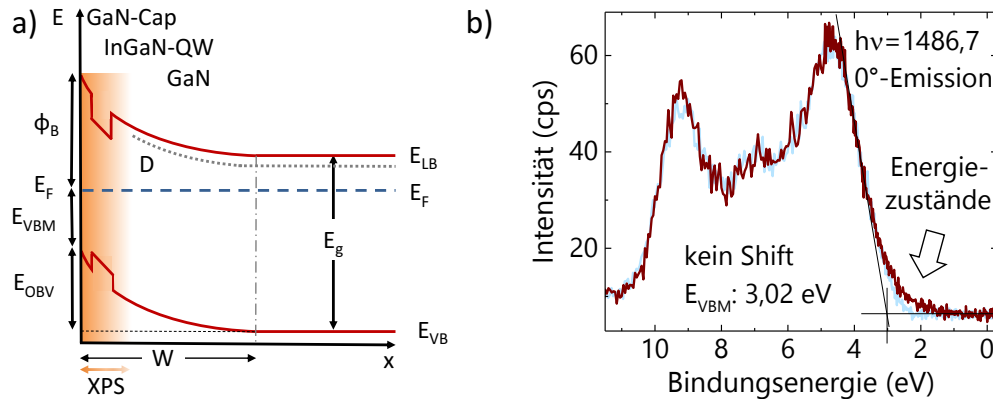


Abb. 6.20: a) Skizze des Banddiagramms der Quantenfilm-Proben zur Übersicht b) VB-Emission der N-reich präparierten (1×1)-Rekonstruktion (hellblau) und der Ga-reich präparierten (3×3) (braun) bei $h\nu = 1486,4$ eV. Das Spektrum ist nicht verschoben, $E_{VBM} = 3,02$ eV $\Rightarrow E_{OBV} = 0,28$ eV und $\Phi_B = 0,28$ eV. Im VB-Spektrum der Ga-reich präparierten Probe zeigen sich Zustände am oberen VB-Rand, ähnlich wie bei Probe 1 in Abb. 6.12.

6.3 Galliumreiche (1×1) auf 3 nm Cap der Serie (a) – Probe 3

Diese Oberfläche unterscheidet sich in der Präparation und in ihren Eigenschaften von den anderen untersuchten Rekonstruktionen, denn sie zeigt stark metallischen Charakter. Sie bietet dadurch interessante Vergleichsmöglichkeiten für die anderen Oberflächenrekonstruktionen.

6.3.1 Präparation, Schichtdicke und elektrisches Oberflächenfeld

Zunächst wurde als Ausgangs-Oberfläche eine (2×2)-Oberflächenrekonstruktion im Stickstoffplasma präpariert. Dann wurde auf die Probe im Stickstoffplasma bei ~650 °C Proben temperatur und einer Temperatur der Galliumzelle von ~950 °C für 15 min Gallium aufgedampft. Ein Bild der LEED-Reflexe der entstandenen Oberfläche ist in Abb. 6.21 a) zu sehen. Es zeigt eine (1×1)-Symmetrie. Die Schichtdicke wurde wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben bestimmt. Die aufgewachsene Schicht zeigt laut Simulation (b)) eine Dicke von 1,2 nm, die deutlich metallischen Charakter zeigt, wie man am Valenzbandspektrum in c) (braune Vierecke) sieht: von der oberen VB-Kante bis zur Fermienergie sind gegenüber dem Spektrum der stickstoffreichen (2×2)-Rekonstruktion (blaue Kreise) Zustände entstanden. Das Valenzband wie auch das gesamte Spektrum sind zu kleineren Bindungsenergien verschoben, das VBM um 0,8 eV, von 3,05 eV auf 2,25 eV. das Photoelektronenspektrum zeigt stark asymmetrische Emissionslinien mit metallischen Komponenten, ein Beispiel hierzu ist die Ga 3d-Emission, die in Abb. 5.19 b) (siehe Seite 64) gezeigt ist.

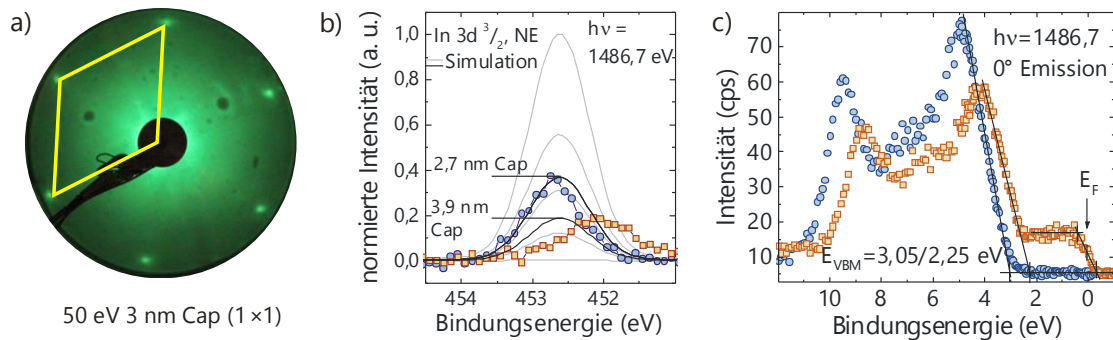


Abb. 6.21: a) LEED-Reflexe mit gelb markierter EZ, Oberflächen-EZ b) In 3d-Emission vor (blaue Kreise) und nach der Präparation (braune Vierecke) mit Gaußkurven der Simulation für die Schichtdicke (grau bzw. schwarz). Es wurde eine $\sim 1 \text{ nm}$ dicke Schicht aufgewachsen. c) Valenzbandspektren der Probe vor (blaue Kreise) und nach der Präparation (braune Vierecke) ($h\nu = 1486,7 \text{ eV}$). Es sind Energiezustände vom VBM bis zur Fermikante entstanden. Das gesamte Spektrum zeigt eine Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien. $E_{VBM} = 3,05 \rightarrow 2,25 \text{ eV} \Rightarrow E_{OBV} = 0,25 \rightarrow 1,05 \text{ eV}$ und $\Phi_B = 0,35 \rightarrow 1,15 \text{ eV} \Rightarrow$ starke nach oben gerichtete Verbiegung.

Aus dem Vergleich mit anderen Proben/Präparationen, die ähnliche Zustände in der Bandlücke zeigten, kann man schließen, dass sich metallische Galliumtröpfchen auf der Probe befinden. Da diese Probe weiter präpariert wurde, stehen keine AFM-Messungen zur Verfügung. Die hier beobachtbaren Veränderungen im Valenzband stellen einen wichtigen Vergleich dar zu den VB-Spektren anderer hier untersuchter Proben, deren Spektren nicht so stark verschoben sind und deren Oberflächenzustände nicht bis an die Fermikante heranreichen.

Für das Oberflächenpotential ϕ_B ergeben sich nach Abb. 6.9 a) (Skizze der Oberflächenbandverbiegung) Werte von 0,35 bzw. 1,15 eV, und für die Oberflächenbandverbiegung E_{OBV} 0,25 bzw. 1,05 eV. Das bedeutet eine starke nach oben gerichtete Bandverbiegung nach der Präparation, die wesentlich stärker ist als bei den Oberflächen mit nicht metallischem Charakter. Es ist die stärkste in der Probenserie beobachtete Bandverbiegung. Die zweitstärkste Bandverbiegung ist die der ebenfalls metallischen Oberfläche aus Kapitel 6.5. Die Diagramme der Ga 3d-Emission beider Proben können in Abb. 5.19 auf Seite 64 verglichen werden. Sie zeigen deutliche Emissionsbeiträge von Ga-Ga-Verbindungen, die aufgrund von starker Asymmetrie metallischen Verbindungen zugeordnet werden können. Das aus den XPS-Spektren ermittelte III/V-Verhältnis der oberflächennahen Schichten beträgt 3,0 im Vergleich zum Wert von 1,2 der sauberen Oberfläche. Auch das III/V-Verhältnis weist damit eindeutig auf den metallischen Charakter der Oberfläche hin.

6.4 Galliumreiche (4×4) auf 5 und 10 nm Cap der Serie (c) – Proben 4 a und 4 b

6.4.1 Präparation, Oberflächenmorphologie und Schichtdicke

Die Präparation der Proben erfolgte vergleichbar zu der in Kapitel 6.1 (galliumreiche (2×2)-Rekonstruktion), nur mit niedrigerer bzw. höherer Probentemperatur bei Probe 4 a bzw. 4 b. Der Verlauf der Präparationstemperaturen ist in Abb. 6.22 a) grafisch veranschaulicht. Die Temperatur der Galliumzelle ist durch rote Kreise dargestellt, die der Probe durch schwarze Vierecke.

Die Präparation der Probe 4 a mit 5 nm dicker Capschicht wurde wie folgt durchgeführt: Die Galliumzelle wurde auf 720 °C erhitzt, die Probe im Stickstoffplasma ($p = 8,5 \cdot 10^{-5}$ mbar) auf 550 °C, dann wurde für 14 min die Galliumzelle geöffnet und sowohl Zelle als auch Probe langsam weiter erhitzt bis auf 810 °C bzw. 700 °C. Die Temperaturdifferenz von Probe und Ga-Zelle nahm während der Präparation von ~170 °C auf 100 °C ab. Für Probe 4 b mit 10 nm dicker Capschicht ist der Verlauf der Präparationstemperaturen in Abb. 6.22 d) aufgezeigt. Die Präparation erfolgte nach gleichem Prinzip wie bei Probe 4 a, nur mit etwas niedrigerer Ga-Temperatur (~800 °C) und höherer Probentemperatur. Diese erreichte zeitweise ~750 °C bei nur noch 30 K Unterschied zur Temperatur der Ga-Zelle.

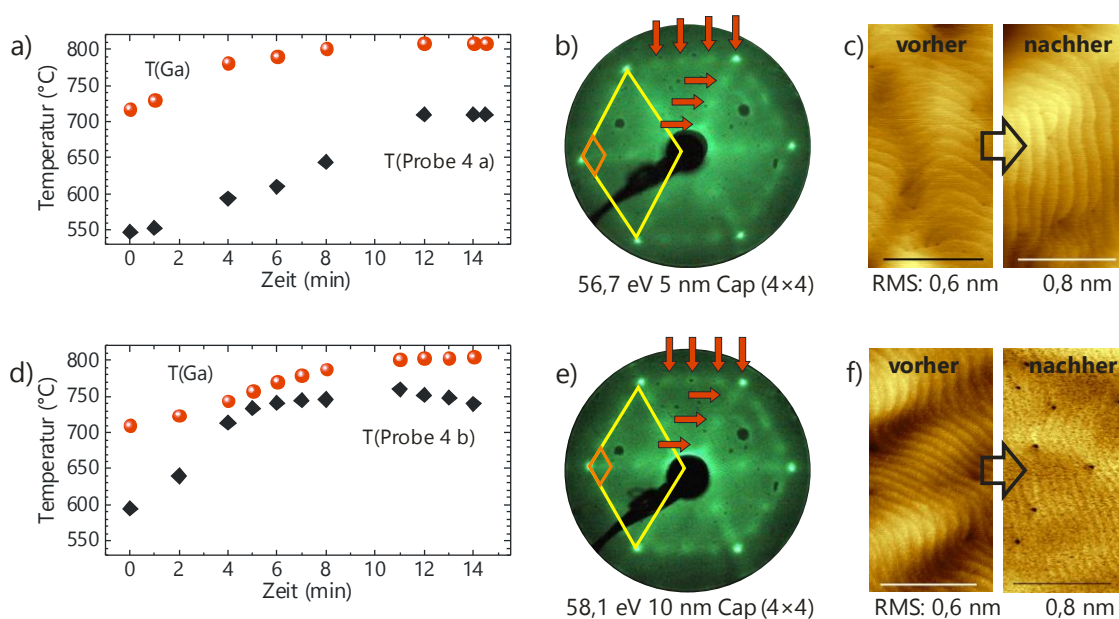


Abb. 6.22: a) – c): 5 nm Cap (Probe 4 a): a) Oberflächenpräparation, b) LEED-Reflexe der präparierten Oberfläche mit markierten EZ (Volumen: gelb, Oberfläche: orange). c): AFM-Bilder der un-/präparierten Probe. d) – f): gleiches für 10 nm Cap (Probe 4 b). Balken in AFM-Bildern bezeichnen 1 μm .

Das AFM-Bild der Oberfläche von Probe 4 b zeigt weniger homogene Stufenflächen, der RMS-Wert auf $5 \cdot 5 \mu\text{m}^2$ änderte sich durch die Präparation genauso wie bei Probe 4 a, von 0,6 nm auf 0,8 nm. Die RMS-Werte geben jedoch nur einen unvollständigen Eindruck der Rauigkeit der Probenoberflächen. Bei Probe 4 b sieht man bereits optisch im AFM-Bild, dass die einzelnen Stufen nach der Präparation inhomogener aussehen als vorher. Sie weisen tatsächlich stärkere Höhenvariationen auf. Betrachtet man eine Stufenfläche, so liegt die Höhenvariation durchschnittlich bei 0,3 nm, während diese vor der Präparation mit Gallium durchschnittlich nur 0,1 nm beträgt.

Die Anzahl der sichtbaren V-Defekte hat sich bei beiden Proben etwas verringert: Die unbehandelten Proben, 4 a genauso wie 4 b, zeigen eine Dichte von $\sim 3 \cdot 10^8/\text{cm}^2$, die präparierten nur $2,48 \cdot 10^8/\text{cm}^2$ auf der Oberfläche von Probe 4 a und $2,24 \cdot 10^8/\text{cm}^2$ auf der von Probe 4 b. Dafür haben die V-Pits auf Probe 4 b nach der Präparation wesentlich größere Tiefen (t) als vorher, im Durchschnitt gilt vor der Präparation $t = 0,2 \text{ nm}$, nach der Präparation: $t = 3 \text{ nm}$. Probe 4 a) hat sich diesbezüglich nicht verändert. Hier könnte ein teilweises Füllen der V-Defekte durch Wachstum in den Löchern während der Präparation, ohne dass die Schichtdicke sich verändert hat, die verringerte Anzahl der sichtbaren V-Defekte erklären.

Die Oberfläche von Probe 4 b hingegen ist stärker verändert. Da auch hier keine eindeutig nachweisbare Schicht aufgewachsen wurde, kann dies ein Hinweis darauf sein, dass sich während der Präparation Adsorption und Desorption im Gleichgewicht befanden. Die Präparationstemperatur lag mit 750°C nahe an der Wachstumstemperatur von 770°C . Eine deutliche Dekomposition des GaNs ist selbst im Vakuum erst ab $\sim 980^\circ\text{C}$ zu erwarten, jedoch wurde ein geringer Materialabtrag bei GaN bereits ab Temperaturen von 710°C beobachtet¹⁵⁴, was für die Möglichkeit eines Gleichgewichts von Adsorption und Desorption während der Präparation spricht. Die III/V-Verhältnisse liegen für Probe 4 b leicht erhöht bei 1,8, für Probe 4 a hingegen sind sie stark erhöht und liegen bei 2,5 (in diesem Fall ermittelt aus einer 80° -Messung). Trotz des vergleichsweise hohen III/V-Verhältnisses von 2,5 zeigen AFM-Messungen keine Galliumtröpfchen auf der Oberfläche und die Core Level des XPS-Spektrums aus Normalemission zeigen keine signifikante Asymmetrie. Allerdings zeigen die Core Level-Spektren aus 80° -Messungen beider Proben eine leichte Asymmetrie (hier nicht gezeigt). Eine mögliche Erklärung ist, dass sehr kleine metallische Tröpfchen auf der Probenoberfläche entstanden sind, deren Größe unterhalb der Auflösung der AFM-Messungen liegt, oder die so vereinzelt auf der Probenoberfläche vorkommen, dass sie nicht in den AFM-Messungen beobachtet wurden,

Die Photoemission im valenzbandnahen Bereich ist in Abb. 6.23 a) dargestellt. Der blau gefärbte Graph stellt die Photoemission vor der Präparation dar, der braun gefärbte Graph die Emission nach der Präparation. Im Bereich von zwischen 1 eV und 4 eV ist ein Anstieg der Emissionsintensität für die Probe 4 a nach der Präparation zu erkennen. Dies weist auf Energiezustände in der Bandlücke hin, was wiederum auf einen metallischen Charakter der Probenoberfläche hindeuten kann. Die Intensität dieser Emission ist jedoch sehr gering.

Abb. 6.25 a) zeigt das Emissionsspektrum des Ga 3d/In 4d/N 2s-Bereichs von Probe 4 a, dort ist ein deutlicher Beitrag von Ga-Ga-Verbindungen zu erkennen, jedoch auch kein eindeutig metallischer Beitrag, denn dann müssten die Beiträge eine deutliche Asymmetrie zeigen.

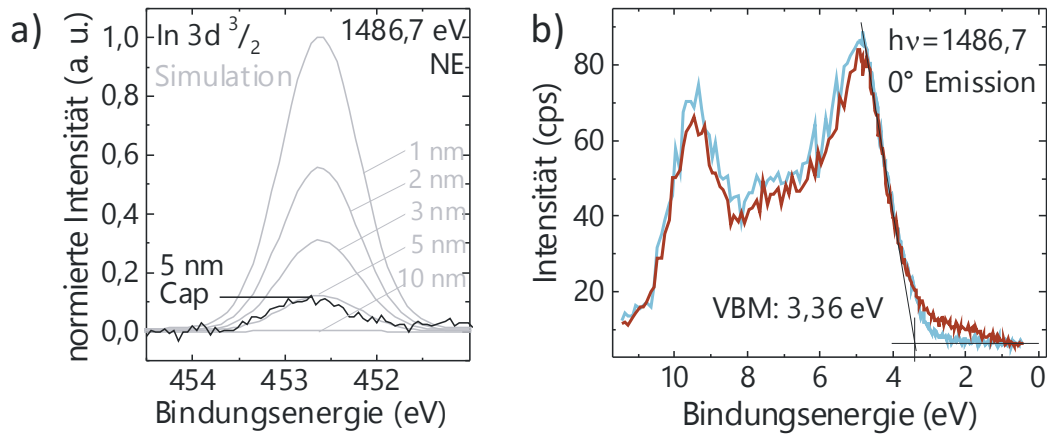


Abb. 6.23: a) In 3d $3/2$ -Emission für Probe 4 a mit (4x4)-Rekonstruktion auf 5 nm Cap (schwarz) im Vergleich zu den wie in den vorherigen Kapiteln erstellten simulierten Emissionskurven für In 3d-Emissionen bei verschiedenen dicken Capschichten (grau). Demnach ist kein Materialzuwachs über dem Quantenfilm feststellbar. $h\nu = 1486,74$ eV. b) Valenzbandemission der stickstoffreichen (2x2)-Rekonstruktion (blau) und der galliumreichen (4x4)-Rekonstruktion auf 5 nm Cap der Probe 4 a (braun). Es sind Oberflächenzustände entstanden zwischen 1 und 4 eV. Weder das VB-Spektrum noch E_{VBM} hat sich verschoben.

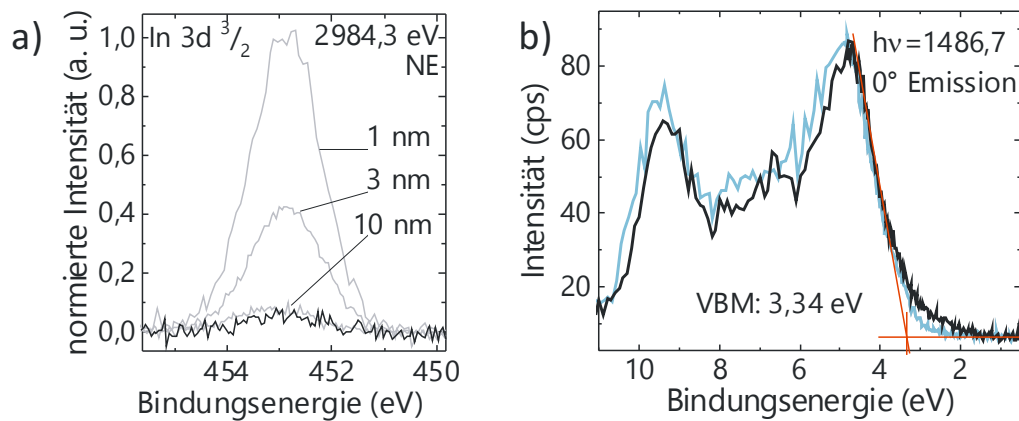


Abb. 6.24: a) In 3d $3/2$ -Emission für Probe 4 b mit 10 nm Cap und (4x4)-Rekonstruktion (schwarz) und zum Vergleich der Proben mit 1, 3 und 10 nm Cap mit stickstoffreicher (2x2)-Rekonstruktion (grau). Ein Materialzuwachs über dem Quantenfilm ist nicht eindeutig feststellbar. $h\nu = 2984,3$ eV. b) Valenzbandemission der stickstoffreichen (2x2)-Rekonstruktion (blau) und der (4x4) auf 10 nm Cap (schwarz). Es sind Oberflächenzustände entstanden zwischen 1, 5 und 4 eV. Die Verschiebung des VBM zu kleinerer Bindungsenergie von 3,36 zu 3,34 liegt im Fehlerbereich.

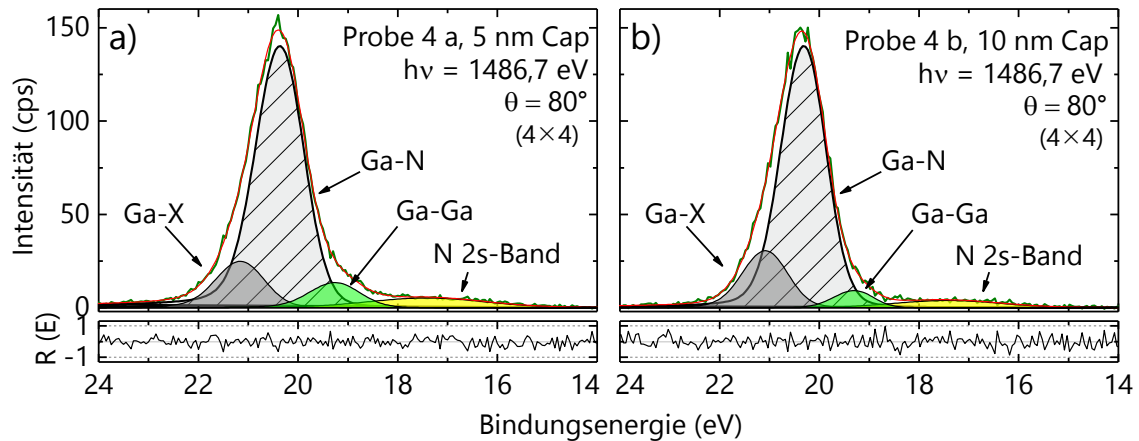


Abb. 6.25: XPS-Spektrum der 80°-Emission des Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridbands der (4×4)-rekonstruierten Oberflächen, a) auf 5 nm dicker Capschicht der Probe 4 a, b) auf 10 nm Capschicht der Probe 4 b. Der Vergleich zeigt weniger Ga-Ga-Beiträge (grün) auf der mit höherer Temperatur präparierten Probe. Der kleinere Ga-X-Beitrag in a) (dunkelgrau gestreift) korreliert mit einem leicht geringeren Sauerstoffrest-Anteil: O/Ga = 0,06 gegenüber b) O/Ga = 0,1 (jeweils aus O 1s- und Ga 3p-Emissionen der 80°-Messung ermittelt).

Abb. 6.25 zeigt die Photoemissionen der Proben 4 a und 4 b im Bereich von 14 bis 24 eV. Auffällig ist, dass man für die Oberfläche mit 5 nm dicker Capschicht, Probe 4 a, einen etwas höheren Ga-Ga-Beitrag (grün) als für die Oberfläche mit 10 nm dicker Capschicht beobachten kann. Die relativen Flächenanteile der Ga-Ga-Emission am der Emission des gesamten Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridbands betragen bei Probe 4 a 0,07 und bei Probe 4 b 0,04. Letzterer Wert entspricht genau dem der Ga-Ga-Emission der Ga-reich präparierten (2×2)-Oberflächenrekonstruktion von Probe 1. Die Emissionsbeiträge in a) wurden mit leichter Asymmetrie von 0,029 angepasst, die in b) mit 0,014, was jeweils für einen leicht metallischen Charakter der Probenoberfläche spricht. Im Gegensatz zu den starken metallischen Ga-Beiträgen, wie sie bei Probe 3 zu beobachten waren, sind die Gaußbreiten der Ga-Ga-Beiträge bei Probe 4 a größer als die der anderen Emissionsbeiträge dieses Energiebereichs, nämlich 1,01 eV im Vergleich zu 0,95 eV. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass Ga-Ga-Emissionen der an den Kristall gebundenen, chemisorbierten Atome bei geringfügig anderer Energie liegen als metallische Beiträge von physisorbierten Atomen, die hier möglicherweise einen Beitrag leisten. An dieser Stelle sollte allerdings die Ga 3d/In 4d/N 2s-Emission wegen ihrer begrenzten Aussagekraft nicht überinterpretiert werden, weshalb hier keine eindeutige Aussage getroffen werden kann.

Abb. 6.25 a) zeigt einen kleineren Ga-X-Beitrag (dunkelgrau gestreift) als b). Dies korreliert mit einem leicht geringeren Sauerstoffrest-Anteil. Das O/Ga-Verhältnis beträgt bei Probe 4 a 0,06 gegenüber O/Ga = 0,1 bei Probe 4 b (die Werte wurden jeweils aus O 1s- und Ga 3p-Emissionen der 80°-Messung ermittelt).

In-N-Beiträge sind in den 80°-Messungen erwartungsgemäß nicht zu detektieren, da die Capschichten dicker als die Informationstiefe der Messung sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass hier die gleiche (4×4)-Oberflächenrekonstruktion auf zwei verschieden dicken GaN-Capschichten bei unterschiedlichen Probertemperaturen präpariert wurde. Obwohl beide Oberflächen viele Gemeinsamkeiten aufweisen, sind die Unterschiede doch offensichtlich und zeigen einen höheren Galliumanteil auf der bei niedrigerer Proben- und mit höherer Galliumtemperatur präparierten Probe 4 a. Gleichzeitig sieht die Probenoberfläche in AFM-Aufnahmen fast unverändert aus, während die Präparation bei höheren Probertemperaturen, bis ~750 °C bei Probe 4 b, zu rauerer Stufenflächen und zum Entstehen von ~3 nm tiefen V-Defekten führte. Ein Vergleich der Photoemissionsspektren beider Proben im Energiebereich von 0 – 24 eV zeigt einen leicht metallischen Charakter beider Oberflächen (bei Probe 4 a stärker als bei Probe 4 b), denn es lassen sich zusätzliche Oberflächenzustände am Valenzbandmaximum erkennen (bei Probe 4 a ausgeprägter als bei Probe 4 b) und auch Emissionsanteile von Ga-Ga-Verbindungen zwischen ~18 und ~20 eV. Die Flächenanteile an der Ga 3d/In 4d/N 2s-Emission sind dabei ähnlich denen der Ga-reich präparierten Probe 1, die eine (2×2)-Oberflächenrekonstruktion zeigte. Die beobachteten Unterschiede der Probenoberflächen sind vereinbar mit den LEED-Aufnahmen, da diese nur schwache verschwommene (4×4)-Reflexe zeigen, was auf eine nur bereichsweise rekonstruierte Oberfläche hinweist.

6.5 Galliumreiche (6×6) auf 5 nm Cap der Serie (c) – Probe 5

6.5.1 Präparation

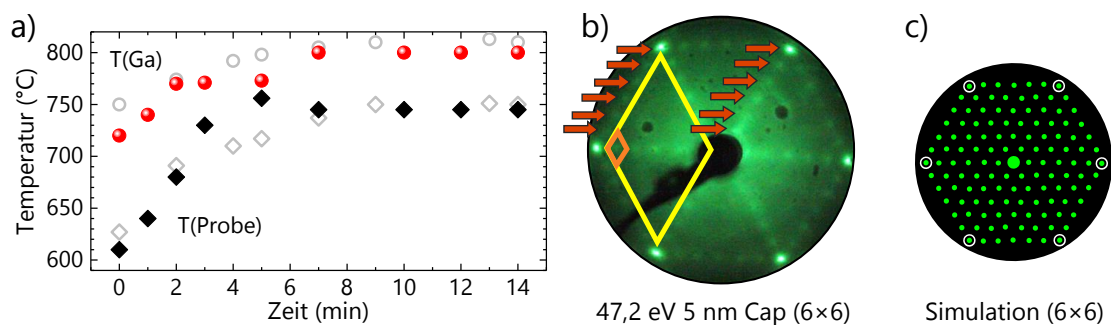


Abb. 6.26: a) Temperaturkurven der Ga-Zelle (rote gefüllte Kreise) und der Probe (schwarze gefüllte Vierecke) während der Präparation. Offene graue Symbole kennzeichnen zum Vergleich die Präparationstemperaturen von Probe 1 (Ga-reiche (2×2)-Rekonstruktion) aus Kapitel 6.1. b) LEED-Reflexe der resultierenden (6×6)-Oberfläche mit gelb markierter Volumen-EZ und orange markierter Oberflächen-EZ. Rote Pfeile. c) Die Simulation einer (6×6)-Oberflächenrekonstruktion zeigt mehr Nebenreflexe.

Ausgehend von der Stickstoffreichen (2×2)-Oberflächenrekonstruktion wurde die Probe für 8 min bei ~610 bis 750 °C Probertemperatur und ~720 bis 800 °C Galliumtemperatur während des Auflasses im Stickstoffplasma getempert und dann für weitere 7 min bei den Endtemperaturen gehalten. Eine Übersicht über den Temperaturverlauf zeigt Abb. 6.26 a).

Rote gefüllte Kreise bezeichnen die Temperatur der Galliumzelle, schwarze gefüllte Vierecke die der Probe. Um einen direkten Vergleich zur Ga-reich präparierten (2×2)-Oberflächenrekonstruktion zu ermöglichen, wurde der Temperaturverlauf der entsprechenden Präparation von Probe 1 im selben Diagramm dargestellt und ist mit offenen grauen Symbolen gekennzeichnet. Im Unterschied zu den bisher präparierten Proben wurde nach Schließen der Verschlussklappe der Galliumzelle sofort die Stickstoffplasmazelle abgeschaltet, so dass das Stickstoffangebot während des Abkühlvorgangs der Probe stetig abnahm. Es bildete sich eine (6×6)-Oberflächenrekonstruktion aus, deren LEED-Bild in Abb. 6.26 b) dargestellt ist. Die Volumen-EZ ist gelb, die Oberflächen-EZ orange markiert. Zwischen je zwei der sechs hellen Hauptreflexe befinden sich fünf schwache Nebenreflexe, die in der Abbildung an zwei Achsen durch rote Pfeile gekennzeichnet sind. Die Reflexe sind schwach und verschwommen und es fehlen die Nebenreflexe, die neben den Hauptachsen liegen. Zum Vergleich ist daher in c) das simulierte LEED-Bild einer (6×6)-Rekonstruktion abgebildet, die Hauptreflexe sind hier weiß umrandet. Auch bei dieser Oberfläche kann man vom LEED-Bild darauf rückschließen, dass nur Teilbereiche der Oberfläche rekonstruiert sind.

6.5.2 Morphologie und Schichtdicke der aufgewachsenen Schicht

In Abb. 6.27 a) ist ein AFM-Bild von $1 \cdot 2 \mu\text{m}^2$ der Probenoberfläche von Probe 5 vor der Präparation abgebildet. Die schwarzen Balken im Bild bezeichnen $1 \mu\text{m}$. Wie bei den bereits vorgestellten Oberflächen zeigt es eine geringe Oberflächenrauigkeit von 0,6 nm, homogene, glatte Stufenflächen und einige dunkle Punkte, die V-Defekten zugeordnet werden können. Sie reichen, gemäß den AFM-Messungen, im Durchschnitt 0,2 nm tief. Die mit Gallium bedampfte Probe zeigt Bereiche unterschiedlicher Oberflächenmorphologie, die in b) und c) abgebildet sind, wobei b) von der Probenmitte und c) vom unteren Probenbereich in der Nähe einer Molybdänschraube stammt. Die Bildausschnitte sind $2 \cdot 1 \mu\text{m}^2$ groß und zeigen eine erhöhte Rauigkeit mit einem auf 0,9 nm gestiegenen RMS-Wert (gemessen jeweils auf einer $5 \cdot 5 \mu\text{m}$ großen Fläche). Bei beiden Oberflächenausschnitten b) und c) sind die vormals vorhandenen Stufenkanten fast gar nicht mehr zu erkennen. Der in b) abgebildete Oberflächenausschnitt zeigt deutliche dunkle Punkte, die auf V-Defekte hinweisen, die im Durchschnitt in den AFM-Aufnahmen 3 nm tief reichen. Der in c) abgebildete Oberflächenausschnitt zeigt helle Punkte, die auf das Vorhandensein von kleinen Galliumtröpfchen schließen lassen.

Die Veränderung der Oberflächenmorphologie beider Ausschnitte lässt vermuten, dass es einen Materialzuwachs an der Probenoberfläche gegeben hat und des Weiteren, dass die Wachstumsbedingungen auf den verschiedenen Probenbereichen unterschiedlich waren. XPS-Messungen überspannen einen relativ großen Bereich der Probenoberfläche, da der Messfleck auf der Probe eine Fläche von $3,5 \cdot 1 \text{ mm}^2$ hat. Somit ist zu erwarten, dass die Messungen Probenbereiche mit Metalltröpfchen beinhalten und die gemessenen Core Level demzufolge eine Asymmetrie zeigen. Wie bei anderen hier vorgestellten metallischen Oberflächen ist auch die Entstehung von Energiezuständen in der Bandlücke zu erwarten.

Abb. 6.27 b) zeigt XPS-Spektren der In 3d 3/2-Emission der Probe vor dem Galliumaufdampfen (blaue Kreise) und danach (braune Vierecke). Die Intensität des letzteren Emissionspeaks wird, wie schon zuvor bei den Proben 1 bis 4 b, mit simulierten Emissionspeaks für verschiedene Capschicht-Dicken (grau dargestellt) verglichen. Sie entspricht etwa einer Kurve mit 5,5 nm dicker Capschicht (schwarze Kurve). Die aufgewachsene Schicht hat damit eine Dicke von etwa 0,5 nm, also etwa einer Monolage. Eine Asymmetrie ist in der Emission des In 3d-Core-Levels zwar zu beobachten (siehe Abb. 6.27 d), braune Vierecke), der Peak ist aber nur in einer Messung der Normalemission zu sehen und hat auch dort wegen der großen Capschicht-Dicke nur sehr geringe Intensität. Daher ist für eine aussagekräftige Linienformanalyse das Signal-Rausch-Verhältnis zu schlecht.

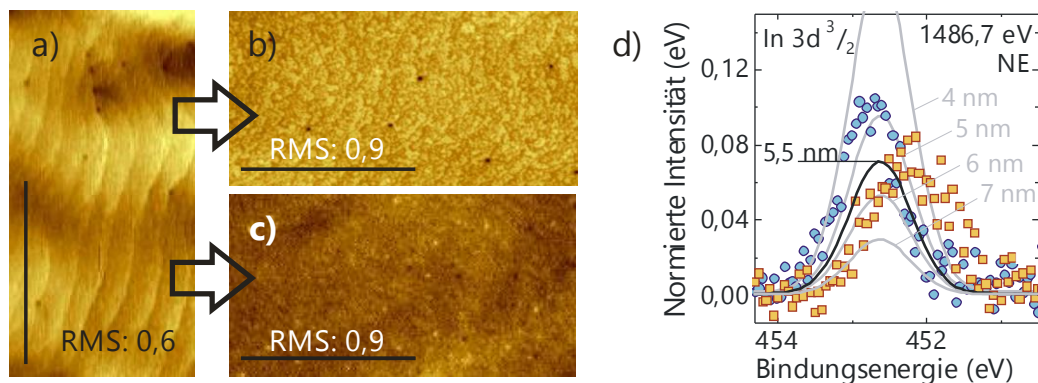


Abb. 6.27: a) AFM-Bild der Oberfläche vor, b) und c) nach der Präparation. Die Oberfläche nach der Präparation zeigt eine erhöhte Rauigkeit und überwachsene Stufen bei etwa gleicher Anzahl sichtbarer V-Defekte von $3 \cdot 10^8/\text{cm}^2$. Balken markieren $1 \mu\text{m}$. c) zeigt außerdem helle Punkte, das typische Aussehen von metallischen Galliumtröpfchen. d) Gemäß der Simulation (graue und schwarze Kurven) beträgt die Dicke der aufgewachsenen Schicht maximal 0,5 nm, also ~ 1 ML. Das gesamte Photoelektronenspektrum verschiebt sich nach der Präparation zu kleineren Bindungsenergien, wie auch an der In 3d-Emission (braune viereckige Symbole) erkennbar ist.

Deutlicher als am In 3d-Core-Level ist die Asymmetrie zum Beispiel in der Ga 3p-Emission zu beobachten, die in Abb. 6.28 b) dargestellt ist. Die Abbildung zeigt Spektren der 80° -Emission. Die Spektren sind unverändert aus der Messung übernommen, weil die Unterschiede auf diese Weise sehr deutlich zu erkennen sind. Das Spektrum zeigt nach der Präparation mit Gallium (braune Kurve) eine deutlich erhöhte Intensität bei höheren Bindungsenergien, die durch eine signifikante Asymmetrie der Komponenten hervorgerufen wird. Auch an diesem Core Level zeigt sich die Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien nach der Ga-reichen Präparation, die das gesamte Spektrum betrifft und die bereits am verschobenen In 3d 3/2-Emissionspeak in Abb. 6.27 d) erkennbar ist.

Abb. 6.28 a) zeigt noch einmal (Kopie von Abb. 5.19 a)) die Ga 3d/In 4d/N 2s-Emission von Probe 5 nach der Ga-reichen Präparation und der Bildung einer (6×6) -Oberflächenrekonstruktion. Zur Anpassung der Modellfunktionen an die Spektren ist ein Asymmetrieparameter $\alpha = 0,11$ verwendet worden, was auf den metallischen Charakter der Oberfläche hinweist. Des Weiteren zeigt das Photoelektronenspektrum eine deutliche Ga-Ga-Kompo-

nente (hellgrün), deren Gaußverbreiterung etwas geringer ist als die der Ga-N-Komponente, die in der Abbildung grau markiert ist. Geringere Gaußbreiten sind typisch für metallische Beiträge - vergleiche zu diesem Spektrum auch die Beschreibung zu Abb. 5.19 a). Da kein Indium auf der Probenoberfläche detektierbar ist, ist davon auszugehen, dass sich metallisches Gallium auf der Probenoberfläche befindet, das für die Asymmetrie der Emissionslinien verantwortlich ist.

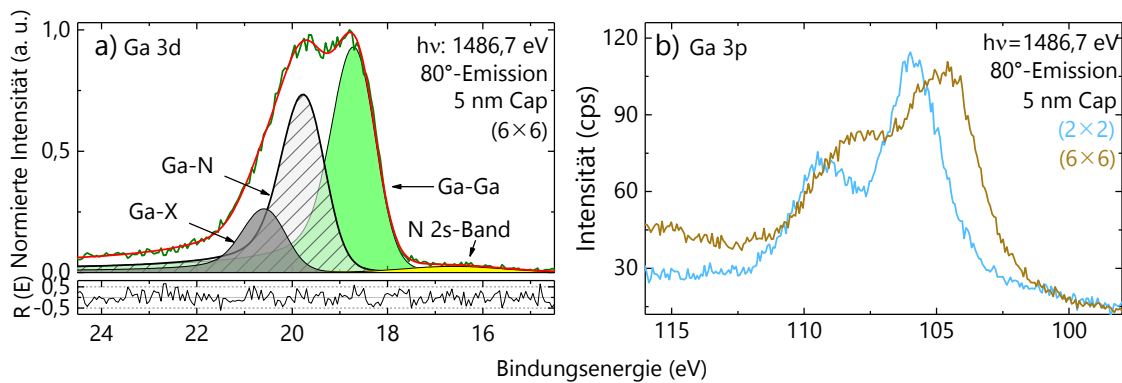


Abb. 6.28: a) Kopie von Abb. 5.19 a) Ga 3d/In 4d/N 2s-Emission von Probe 5 nach Ga-reicher Präparation. Beiträge in den Spektren sind mit einer Asymmetrie gefittet. Indiumemissionen tragen aufgrund geringer Informationstiefe nicht zur Messung bei. b) Originalmesswerte der Ga 3p-Emission von Messungen nach Tempern im Stickstoffplasma (blau, (2×2)-Oberflächenrekonstruktion) und nach Ga-reicher Präparation (braun, (6×6)-Oberflächenrekonstruktion).

Anders als bei den bisher besprochenen Oberflächen, die eine Oberflächenrekonstruktion zeigen (Proben 1, 2, 4 a und 4 b), ist hier die Ga-Ga-Komponente größer als die Komponente Ga-N, was für eine Galliumbedeckung auf großen Teilen der Probenoberfläche spricht. Dies kann nicht in den Präparationsbedingungen während des Öffnens der Galliumzelle begründet sein, da die Präparation sehr ähnlich zu der von Probe 1 erfolgte. Abb. 6.26 a) zeigt zum Vergleich auch die Präparationsbedingungen der Ga-reichen (2×2)-Rekonstruktion (graue, offene Symbole), bei der eine 1 nm dicke Schicht vergleichsweise guter Qualität gewachsen wurde. Diese zeigt keine Anzeichen von metallischen Rückständen auf der Probenoberfläche.

Eine Erklärung dafür geben die Bedingungen nach Schließen der Galliumzelle: Offensichtlich führte das Abschalten der Stickstoffplasmazelle und das Abnehmen des Stickstoff-Partialdruckes nach dem Aufdampfen des Galliums in der Abkühlphase der Probe dazu, dass nicht genug reaktiver Stickstoff zur Verfügung stand, dass noch vorhandenes Gallium sich mit Stickstoff verbinden und am Kristall anlagern konnte. Das aufgedampfte Gallium lagerte sich offenbar als metallischer Film oder/und als Tröpfchen an der Probenoberfläche ab.

Bei dem durch die In 3d-Emission abgeschätzten Schichtdickenzuwachs von nur ~1 ML nach 7 min gleichbleibender Wachstumsbedingungen bei $T(\text{Ga-Zelle}) = 800\text{ °C}$ hätte eine gewachsene GaN-Schicht gemäß der Abschätzung aus Kapitel 5.5.1 und Abb. 5.15 a) maxi-

mal 7 nm dick sein können (1 ML/min), was zeigt, dass sehr viel mehr Gallium als reaktiver Stickstoff zur Verfügung stand.

6.5.3 Elektrisches Oberflächenfeld/Valenzband

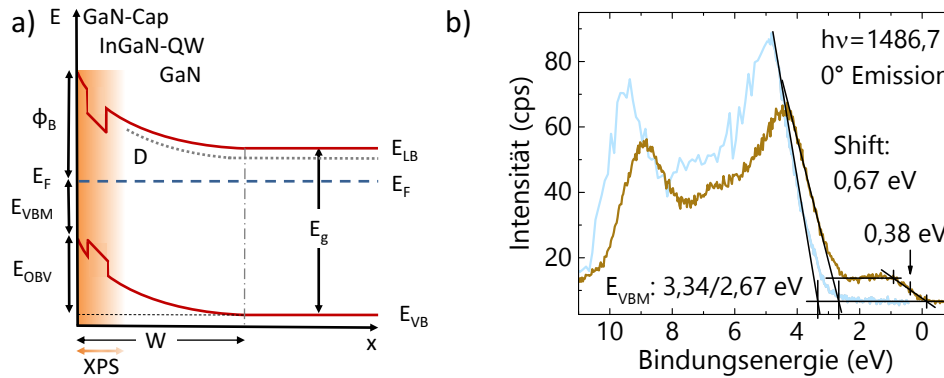


Abb. 6.29: a) Skizze der Energieniveaus bei Bandverbiegung b) Valenzbandspektren der N-reichen (2×2)-Rekonstruktion (hellblau) und der Ga-reichen (6×6) (braun) mit Zuständen in der Bandlücke vom VBM bis an die Fermikante. Bandverbiegung: $E_{OBV} = -0,04$ eV (Flachband), $\Phi_B = 0,06$ eV für die (2×2)-Rekonstruktion, $E_{OBV} = 0,63$ eV, $\Phi_B = 0,73$ eV (nach oben gerichtete Bandverbiegung) für die (6×6)-Rekonstruktion.

Abb. 6.29 a) zeigt zur besseren Orientierung noch einmal die Skizze der Energieniveaus für den Fall der aufwärts gerichteten Bandverbiegung. Abb. 6.29 b) zeigt zwei Valenzbandspektren, einmal das der im N-Plasma getemperten Oberfläche, die eine (2×2)-Rekonstruktion (hellblau) im LEED-Bild zeigte, und zum anderen das der unter Ga-reichen Bedingungen präparierten (6×6)-Oberflächenrekonstruktion (braun). Man sieht hier deutlich die Verschiebung des Spektrums zu niedrigeren Bindungsenergien nach der letzten Präparation. Das VBM verschiebt sich durch die Präparation um 0,67 eV, von 3,34 auf 2,67 eV. Demnach ergibt sich für die Bandverbiegung gemäß der energetischen Verhältnisse, wie sie in Abb. 6.29 a) dargestellt sind: $E_{OBV} = -0,04$ eV, also eine leichte Abwärts-Verbiegung bzw. im Rahmen des Fehlers Flachbandbedingungen an der Oberfläche und ein Oberflächenpotential von $\Phi_B = 0,06$ eV vor dem Ga-Auflage. Nach der unter Ga-reichen Bedingungen erfolgten Präparation ist die Bandverbiegung wieder nach oben gerichtet: $E_{OBV} = 0,63$ eV mit einem Oberflächenpotential von $\Phi_B = 0,73$ eV.

Des Weiteren sieht man am Valenzbandspektrum in Abb. 6.29 b) (sowie im Inset in Abb. 5.19 a)), dass während der unter Ga-reichen Bedingungen erfolgten Präparation Energiezustände in der Bandlücke entstanden sind, die bis nahe an die Fermikante heranreichen. Man kann in Betracht ziehen, dass sich metallische Inseln auf der Probenoberfläche gebildet haben, die eine „eigene“ Fermikante aufweisen, welche bei 0,38 eV im Vergleich zur Fermikante der Kristalloberfläche liegt. Die Ermittlung dieses Werts ist in Abb. 6.29 b) an den Energiezuständen zwischen Valenzbandmaximum und Nullpunkt der Bindungsenergieskala skizziert.

Das ermittelte III/V-Verhältnis aus einer Messung der 53°-Emission von Ga, In und N bei der Anregungsenergie der Ag L_{α} -Linie beträgt 1,8 und ist damit genauso hoch wie bei Probe 4 b, bei der die Intensität der Energiezustände oberhalb des Valenzbandes deutlich geringer ausfiel und diese nur zwischen 1, 5 und 4 eV zu beobachten waren (vergleiche Abb. 6.24 b).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die hier untersuchte Oberfläche eindeutig metallisch ist, wie die durch die AFM-Aufnahmen teilweise erkennbaren Tröpfchen bereits vermuten ließen. Im Vergleich zur ebenfalls metallischen Oberfläche von Probe 3 (Kapitel 6.3) zeigt das LEED-Bild hier allerdings die schwachen Reflexe einer (6×6)-Oberflächenrekonstruktion. Durch die eindeutigen Hinweise auf metallisches Gallium auf der Probenoberfläche wird umso deutlicher, dass die im LEED beobachtete Oberflächenrekonstruktion nur auf Teilbereichen der Probe bestehen kann. Während des Abkühlens der Probe stand offensichtlich viel mehr Gallium als Stickstoff zur Verfügung. Dies kann zu der Tröpfchenbildung geführt haben, die man in den AFM-Bildern beobachtet. Dass es hauptsächlich in Schraubennähe zu Tröpfchenbildung kam, kann auf den Temperaturgradienten auf der Probe zurückzuführen sein, könnte aber auch zum Beispiel mit Dichte-Inhomogenitäten im Galliumstrahl während des Aufdampfens zusammenhängen und kann hier nicht abschließend erklärt werden.

6.6 Zusammenfassung: Eigenschaften und Veränderungen der Quantenfilme durch die Präparation

Die Präparation von GaN/InGaN-Quantenfilmproben bei mehreren hundert Grad Celsius kann zur Beschädigung der Probenoberfläche und des Quantenfilms führen. Temperatur-Experimente von $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ ohne GaN-Capschicht zeigten, dass bei Temperaturen über 660 °C das Indium beginnt aus dem Material auszudiffundieren und ins Vakuum zu desorbieren²⁷. Der Grund ist die geringere Bindungsstärke der In-N gegenüber der Ga-N-Bindung. Dieser Effekt ist umso stärker, je größer der Indiumgehalt im Material ist, kann aber durch eine GaN-Capschicht reduziert bzw. zu höheren Temperaturen hin verschoben werden. Inwieweit sich die spezifischen Eigenschaften der Quantenfilme unter einer GaN-Capschicht durch die hier durchgeführte Präparation verändert haben, soll im Folgenden zusammengefasst werden.

Es wurden erfolgreich Oberflächenrekonstruktionen auf den 1 – 10 nm dünnen Caps der Quantenfilme präpariert mit (2×2)-, (3×3)-, (4×4)- und (6×6)-Periodizität. Materialzuwächse von 0 bis 2 nm konnten nachgewiesen werden. Dabei rauten die Oberflächen leicht auf und zeigen im Durchschnitt eine doppelt so hohe Dichte an sichtbaren V-Defekten, die außerdem um ~3 nm tiefer reichen als vor der Präparation mit Gallium. Die Präparationsbedingungen von bis zu 750 °C Probentemperatur und Temperaturen der verwendeten Galli-

umeffusionszelle zwischen 700 und 850°C hatten verändernde Auswirkungen auf die Quantenfilme, aber zerstörten sie nicht.

Die Rauigkeit der Proben ist nach einer Ga-reichen Präparation durchschnittlich leicht erhöht und die Proben Die LEED-Bilder der Oberflächen zeigen mit schwachen und teilweise unvollständigen Nebenreflexen, verglichen mit den Hauptreflexen des Kristallgitters. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich auf den Proben rekonstruierte, aber auch große nicht rekonstruierte Bereiche gebildet haben. Die präparierten Rekonstruktionen konnten durch Auswertung der XPS-Messungen als Ga-Adatom-Rekonstruktionen bestimmt werden. Es zeigte sich dabei, dass der Ga 3d/In 4d/N 2s-Emissionsbereich, der von Hybridisierungen der d- und s-Niveaus der beteiligten Atomsorten geprägt ist, in XPS-Messungen bei 80°-Emissionswinkel wertvolle Informationen liefern kann, obwohl er nicht wie gewöhnliche Core Level gefittet werden kann. Die sich bildenden Ga-Ga-Anteile sind in diesen Spektren deutlich zu erkennen.

Zwei der Proben zeigen Energiezustände, die vom Valenzband bis an die Fermikante heranreichen, bei gleichzeitig starker Erhöhung der Ga-Ga-Emission und asymmetrischer Emissionslinien und sind daher als metallisch einzuordnen. Die stärker metallische Oberfläche zeigt (1×1)-LEED-Reflexe, die weniger stark metallische eine (6×6)-Periodizität. Da letztere Probe auf Teilbereichen der Oberfläche Galliumtröpfchen zeigt, ist anzunehmen, dass sich hier rekonstruierte Bereiche zwischen metallisch bedeckten Bereichen gebildet haben.

Alle Proben mit Capschicht-Dicken > 1 nm zeigen eine Verschiebung der Photoemissionslinien zu kleineren Energien durch die Ga-reiche Präparation. Die Probe der Serie (b) mit 1 nm Capschicht zeigt eine unveränderte Lage der Photoemissionslinien, die der Serie (a) eine zu höheren Energien verschobene. Letzteres könnte mit der Qualität der Probe zusammenhängen, die bereits vor der Präparation größere Löcher von ~1 µm Durchmesser und über 24 nm Tiefe aufwies.

Die Veränderung der optischen Eigenschaften wurde ausführlich am Beispiel der PL-Emission der Probe mit der dünnsten Capschicht diskutiert, da diese am empfindlichsten gegenüber starken thermischen Veränderungen ist. Eine signifikante energetische Verschiebung oder Verbreiterung der PL-Emissionslinien ist nicht zu beobachten, was erkennen lässt, dass die Quantenfilme weder zerstört sind, noch sich Indium-Cluster gebildet haben. Jedoch ist eine Verringerung der PL-Intensität auf etwa ein Drittel zu beobachten. Eine Verringerung der PL-Intensität wird beispielsweise auch von Thaler et al.¹⁵⁵ beschreiben: In einer Studie von 200 nm dicken $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Quantenfilmen für $x = 0,8$ bis $0,20$ beobachteten sie, dass die PL-Intensität der Filme nach einer thermischen Behandlung sich zunächst verringerte, bevor eine Dekomposition des Films durch Röntgendiffraktometrie (XRD: X-ray diffraction) nach dem Tempern bei höheren Temperaturen nachgewiesen werden konnte. Die Intensitätsabnahme der PL-Emission führten sie auf das Generieren von Punktdefekten im Quantenfilm zurück. Diese Deutung ist auch bei den hier untersuchten Filmen die wahrscheinlichste: eine Verschlechterung der Schichtqualität, die nichtstrahlende Rekombinati-

onszentren generiert vermindert die Intensität der PL-Emission. Die AFM-Bilder der Oberflächen, die eine höhere Rauigkeit und eine gestiegene Anzahl an sichtbaren Defekten aufweisen, stützen diese Argumentation.

Abschließend lässt sich also sagen, dass die Quantenfilme nach der Präparation noch Photolumineszenz zeigen, was die eigentliche Fragestellung dieser Arbeit positiv beantwortet: Es lassen sich auf ultradünnen Capschichten Oberflächenrekonstruktionen präparieren, was wichtig für das gezielte Aufbringen von organischen Molekülen auf die Oberflächen ist. Eine Wechselwirkung mit den Atomen des Quantenfilms, die die PL-Emission des Quantenfilms verändert, könnte auch bei geringerer PL-Intensität erkannt werden. Eine Capschichtdicke von 1,7 nm nach der Präparation ist allerdings sehr dick für das angestrebte Ziel eines Überlapps der Wellenfunktionen von Quantenfilm und aufgebrachten Molekülen. Hier müsste die Präparation dahingehend verbessert werden, gezielter nur die Oberflächenperiodizität zu beeinflussen ohne Schichten aufzuwachsen. Es sollte auch daran gearbeitet werden, die Präparationstemperaturen zu verringern. Damit wäre einerseits ein Schritt zu glatteren Oberflächen möglich, die keine so große Zunahme an V-Pits zeigen, und wahrscheinlich auch die Ursache für die Verminderung der PL-Intensität reduziert.

6.6.1 Tabellarische Übersicht der Ergebnisse

Zur besseren Übersicht sind die wichtigsten Ergebnisse hier tabellarisch aufgelistet:

Cap Serie Nr. der Probe	Periodi- zität	Ga-/N- reich	E_{VBM} (eV)	E_{OBV} (eV)	Φ_{B} (eV)	d (nm)	V-Pits ($10^8/\text{cm}^2$)	RMS (nm)	Tröpfchen	III/V
1 nm (a) 1	(2×2)	N	3,00	0,30	0,40	-	1,92	0,6	nein	1,4
1 nm (a) 1	(2×2)	Ga	3,30	0,00	0,10	1	4,6	0,7	nein	1,4
1 nm (b) 2	(2×2)	N	3,02	0,28	0,38	-	6	0,6	nein	1,6
1 nm (b) 2	(3×3)	Ga	3,02	0,28	0,38	0,7	20	0,6	nein	1,5
3 nm (a) 3	(2×2)	N	3,05	0,25	0,35	-	1,72	0,6	nein	1,2
3 nm (a) 3	(1×1)	Ga	2,25	1,05	1,15	1	-	-	- *	3,0
5 nm (c) 4a	(2×2)	N	3,36	-0,06	0,04	-	3	0,6	nein	1,5
5 nm (c) 4a	(4×4)	Ga	3,36	-0,06	0,04	0	2,48	0,8	nein	2,5**
10 nm (c) 4b	(2×2)	N	3,34	-0,04	0,06	-	1,6	0,6	nein	-
10 nm (c) 4b	(4×4)	Ga	3,34	-0,04	0,06	0	2,24	0,8	nein	1,8
5 nm (c) 5	(2×2)	N	3,34	-0,04	0,06	-	3	0,6	nein	1,7
5 nm (c) 5	(6×6)	Ga	2,67	0,63	0,73	0,5	3	0,8	ja	1,8

d: Dicke der aufgewachsenen Schicht.

*: Es existiert kein AFM-Bild, aber es ist von Tröpfchenbildung auszugehen.

** : Der Wert stammt aus einer 80°-Messung und ist oberflächensensitiver als die anderen, die aus 53°-Messungen stammen.

7 Oxidierung von III-N-Halbleitern

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der thermischen Oxidierung N-polaren Indiumnitrids von D. Skuridina¹⁵⁶ zusammengefasst. Diese sollen als Vergleich dienen zu den in dieser Arbeit ähnlich präparierten Galliumnitridoberflächen.

Indiumnitrid oxidiert sehr leicht und schnell: Bereits ohne thermische Unterstützung bildet sich an Luft bzw. Sauerstoffatmosphäre bereits nach wenigen Minuten ein Indiumoxidfilm¹⁵⁷. Daher sind Bauelemente starken Qualitätseinbußen und starkem Verfall unterworfen. Auch beim Kristallwachstum kann sehr leicht Indiumoxid gebildet werden. Indiumoxidverunreinigungen stehen im Verdacht der Grund zu sein, weshalb die Bandlücke von InN viele Jahre überschätzt wurde. Die Schichten, die sich nach RT-Oxidation bilden, sind amorph und von schlechter Qualität. Thermische Oxidierung bietet die Möglichkeit, wohlgeordnete Schichten zu bilden. Die Arbeit von D. Skuridina¹⁵⁶ zeigt die Entstehung eines wohlgeordneten ultradünnen Films nach wenigen Minuten Präparation.

Eine bereits an Luft oxidierte In-polare InN-Probe wurde in der UHV-Kammer bei 450 °C für 11 min bei einem Umgebungsdruck von 10^{-4} mbar in einem durch eine Plasmazelle aktivierten Stickstoff-Luft-Gemisch oxidiert. Um die durch eine solche Präparation entstandene amorphe Schicht Indiumoxid in eine kristalline Schicht umzuformen, wurde die Präparation bei gleichzeitigem Aufdampfen von ~ 1 ML Indium wiederholt. In LEED-Aufnahmen waren Reflexe zusätzlich zu den (1×1)-Reflexen des Volumens zu erkennen, deren Einheitszelle viermal so groß war wie die Volumen-Einheitszelle. Die Reflexe waren klein und scharf abgegrenzt, was auf eine regelmäßige, homogene Oberflächenanordnung der Atome auf einer glatten Oberfläche hindeutet. Nach einem Aus- und Wiedereinschleusen ins Ultrahochvakuum mit anschließendem Tempern der Probe zeigten sich dieselben LEED-Reflexe (siehe Abb. 7.1 a) für die saubere InN-Oberfläche und b) für die oxidierte Oberfläche), was auf die Ausbildung eines stabilen Atomgitters hinweist. Photoemissionsmessungen zeigten die Vergrößerung der O-In-O (In-O-In)-Komponente der In-3d- (O-1s-) -Linie. In Zusammenhang mit STM-Messungen konnte die entstandene Oberfläche identifiziert werden als InN mit dünnen, sehr glatten Indiumoxid-Kristalliten von In_2O_3 ¹⁵⁶ in der kubischen Bixbyite-Struktur, deren Einheitszelle viermal so groß ist wie die des darunter liegenden Indiumnitrids.

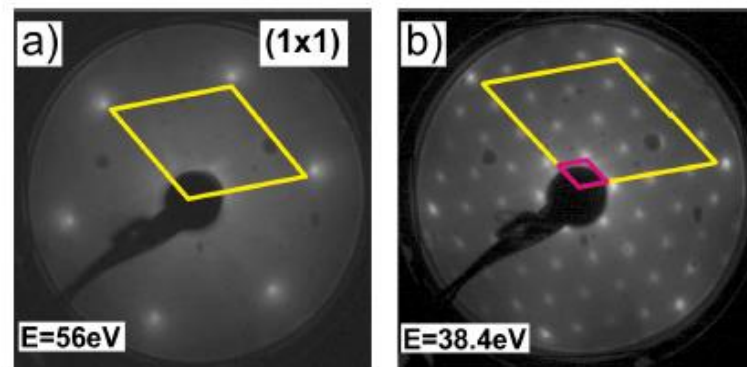


Abb. 7.1: LEED-Beugungsbild a) einer sauberen rekonstruierten (1×1) und b) einer thermisch oxidierten InN-Oberfläche, die eine (4×4)-Periodizität aufweist und damit einer rekonstruierten InN Oberfläche sehr ähnlich sieht. gelbe Rauten: hexagonale EZ von InN, rote Raute: EZ der entstandenen Oxidschicht. Bilder aus Ref¹⁵⁶

Die leichte und schnelle Oxidation von InN-Oberflächen bietet vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten, z. B. Bauelemente mit transparenten, stabilen Schichten zu versehen, die zudem sehr glatt sind. Das verwandte Sesquioxid Ga_2O_3 , das zu den elektrisch leitenden Oxiden zählt, wird im Folgenden auf ähnliche Möglichkeiten untersucht.

In der Literatur sind bereits unterschiedliche Ansätze für die thermische Oxidierung von GaN bei Präparationstemperaturen zwischen 450 und 900 °C beschrieben^{44,122,123}. Wolter et al. beobachteten nach 25-stündiger Präparation bei Temperaturen bis 750 °C die Ausbildung dünner Galliumoxidschichten, während sie dickere Galliumoxidschichten, die sich eindeutig Ga_2O_3 zuordnen ließen, erst ab Präparationstemperaturen von über 900 °C beobachteten¹²². G. Steinhoff ermittelte in seiner Forschungsarbeit über Gruppe-III-Nitride eine Präparationstemperatur von 600 °C als die, die die beste Qualität seiner Oxidschichten hervorbrachte¹²³.

In der vorliegenden Arbeit wurde GaN bei 750 °C – 850 °C thermisch oxidiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Oxidierung von drei unterschiedlichen Oberflächen beschrieben, im Unterkapitel 7.1 von substratfreiem GaN, (Abb. 3.2 a)) im Unterkapitel 7.2 von auf Saphir gewachsenem GaN (siehe Abb. 3.2 b)), das keinen Quantenfilm besitzt, darüber hinaus jedoch den gleichen Aufbau hat wie die Quantenfilm-Proben der Serie (c). Im dritten Unterkapitel, Kapitel 7.3, wird die Oxidierung einer Oberfläche aus der Serie (c) mit 5 nm Quantenfilm beschrieben (siehe Abb. 3.1 c)). Die durch die Präparation entstehenden Oberflächen gleichen sich in der Oberflächenperiodizität, wie man in den LEED-Bildern beobachten kann, und sie ähneln stark einer Oberfläche, die Dong et al.¹⁵⁸ nach der Oxidation von Ga-polaren GaN-Oberflächen beobachteten. Diese ist in Abb. 7.4 d) dargestellt und wird im folgenden Kapitel zum Vergleich mit den hier präparierten Oberflächen herangezogen.

Die von Dong et al. präparierte Oberfläche ist eine durch die Molekularstrahlepitaxie (MBE) gewachsene GaN-Schicht, die als Ausgangsoberfläche eine 1+1/6-Symmetrie zeigt. Direkt nach dem Wachstum in einer UHV-Wachstumschamber wurde die Probe in einer angeschlossenen UHV-Kammer oxidiert. Dazu ließen die Autoren ultra-reines Sauerstoffgas durch ein Einlassventil in die UHV-Kammer strömen. Durch STM-Messungen in der

angeschlossenen UHV-Kammer konnten sie nach der Präparation zwei morphologisch unterschiedliche Phasen auf der Probenoberfläche beobachten: neben einer rauen Phase mit ungeordneter $2\times$ -Periodizität eine glattere mit $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität, die mit den hier präparierten Oberflächen vergleichbar ist.

Alle Unterkapitel folgen derselben Struktur: Zunächst wird die Präparation beschrieben, dann werden die Ergebnisse der morphologischen Betrachtung und Schichtdickenberechnung besprochen und dann die Ergebnisse der XPS diskutiert, die in Kapitel 7.3 für die Probe mit Quantenfilm durch PL-Messungen ergänzt werden. Den Abschluss jedes Unterkapitels bilden die Betrachtung des Valenzbandspektrums und die Diskussion seiner Bedeutung für das elektrische Oberflächenfeld.

7.1 Thermische Oxidierung substratfreien Galliumnitrids

7.1.1 Dekontamination und Oxidation

Die Oberfläche wurde zunächst dekontaminiert. Da das Galliumaufdampfen im Stickstoffplasma einen dekontaminierenden Effekt bei den Quantenfilmproben zeigte, wurde es auch hier in den Dekontaminationsprozess integriert.

Die Oberfläche wurde zunächst (Präparationsschritt 1) im Stickstoffplasma getempert und anschließend für 9 min zusätzlich Gallium aufgedampft. Dabei wurde ähnlich vorgegangen wie bei der Präparation der Quantenfilmproben, die Galliumeffusionszelle wurde auf 860°C erhitzt und dann die Verschlussklappe geöffnet. Während des Aufdampfens sank die Temperatur der Effusionszelle stetig bis auf 815°C ab, die Probentemperatur wurde leicht von 740 bis 715°C verringert, sodass beide Temperaturen während dieses Zeitraums etwa gleichmäßig abnahmen. Zur besseren Übersicht sind der Probenaufbau und die vorbereitende Präparation in Abb. 7.2 a) und b) dargestellt.

Es entstand eine (2×2) -Oberflächenrekonstruktion, deren LEED-Bild in Abb. 7.2 c) abgebildet ist. Es zeigt schwache, verwaschene LEED-Nebenreflexe, die Hauptreflexe sind in der Abbildung die sechs kleineren, hellen Reflexe am äußeren Rand des LEED-Bildes. Diese Oberfläche bildete die Ausgangsoberfläche für die nachfolgende thermische Oxidation.

Die vorpräparierte Oberfläche zeigt keinen Kohlenstoff in den Photoelektronenspektren (hier nicht gezeigt), aber noch geringe Anteile von Sauerstoff mit einem O/Ga-Verhältnis von 0,14 bei einer 78° -Messung, das aus den Core-Level-Emissionen von O 1s und Ga 3p ermittelt wurde. In Messungen in normaler Emission ist Sauerstoff nicht mehr nachweisbar, was zeigt, dass es sich hier um Restverschmutzungen handelt, die nur die Probenoberfläche betreffen und nicht im Volumenkristall eingebaut sind.

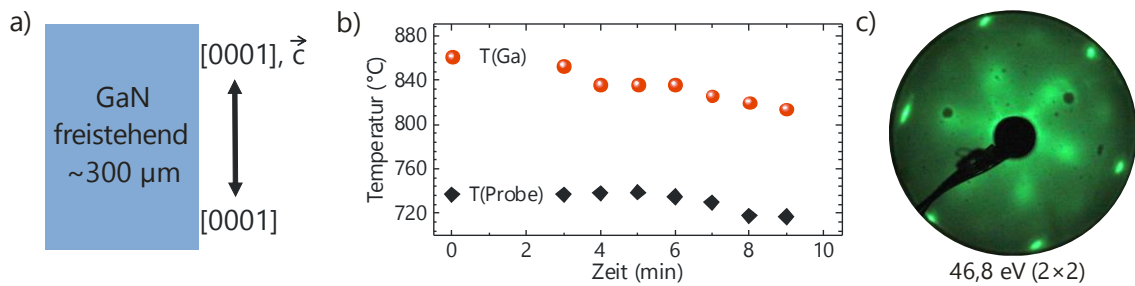


Abb. 7.2: a) Probenstruktur. b) Vorpräparation: Temperaturverlauf während der Dekontaminationsphase der galliumreichen Vorpräparation substratfreien GaNs. c) LEED-Reflexe der entstandenen (2×2)-Oberflächenrekonstruktion. (Sechs helle Reflexe am äußeren Rand des LEED-Bildes sind die Hauptreflexe, der Zentralreflex in der Mitte ist von der Elektronenkanone verdeckt. Nebenreflexe sind schwächer, größer und verschwommen und befinden sich auf halbem Abstand zwischen den Hauptreflexen, bzw. zwischen Hauptreflexen und Zentralreflex.) Diese Oberfläche bildet die Ausgangs-Oberfläche für die thermische Oxidation.

Es folgte in einem zweiten Schritt die eigentliche Präparation, die thermische Oxidierung. Dazu wurde eine Sauerstoffflasche an die der an der Kammer befindlichen EZR-Plasmaquelle angeschlossen und mit dieser eine Sauerstoffplasma-Atmosphäre erzeugt. Der Kammerdruck betrug $6,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und die Probe wurde für 60 min bei einer Proben-temperatur von 790 °C getempert.

Zum Abschluss folgten zwei kleinere Experimente: Präparationsschritt 3: Die oxidierte Oberfläche wurde aus der UHV-Kammer ausgeschleust und AFM-Messungen an ihr durchgeführt um sie dann wieder in die UHV-Kammer einzuschleusen. Präparationsschritt 4: In einem weiteren Experiment wurde die Probe nochmals ausgeschleust und ein Klebeband auf die Oberfläche geklebt. Nach Abziehen des Klebebands wurde sie wieder in die UHV-Kammer geschleust und bei 590 °C getempert um Verschmutzungen durch den Vorgang des Ausschleusens und vom Klebeband zu entfernen. Hier sollte überprüft werden, ob sich die beobachtete Oxidschicht durch das Klebeband von der Probenoberfläche lösen lässt.

Zusammengefasster Ablauf der Präparationen:

1. Vorpräparation mit Galliumaufdampfen im Stickstoffplasma
2. Thermische Oxidierung
3. Aus- und Wiedereinschleusen
4. Klebebandexperiment

7.1.2 Morphologie und Schichtdicke

Abb. 7.3 a) zeigt Veränderung der Oberflächenmorphologie der Probe durch Vorpräparation und thermische Oxidierung bei substratfreiem GaN. Balken in den AFM-Bildern bezeichnen 1 μm. Das erste AFM-Bild zeigt die Oberfläche vor jeglicher Präparation, das zweite nach der thermischen Oxidierung. Die Oberflächenrauigkeit nahm durch die

Oxidation leicht zu wie in den topografischen AFM-Aufnahmen zu sehen ist, und zwar von einem RMS-Wert von 0,14 auf 0,20 nm. Die Anzahl der sichtbaren V-Defekte verdoppelte sich von $3,2 \cdot 10^7/\text{cm}^2$ auf $6,4 \cdot 10^7/\text{cm}^2$, vergleichbar mit der Verdopplung bei den Quantenfilm-Oberflächen aus Kapitel 6, allerdings eine Größenordnung kleiner. Ein Vergleich der Oberflächenmorphologie durch die AFM-Aufnahmen in Abb. 7.3 a) zeigt starke Veränderungen durch die Präparation: vormals glatte, weitreichende Stufenkanten sind nach der Präparation sehr undeutlich. Es überwiegt eine homogene, raue Oberflächenstruktur. Die RMS-Werte sind jedoch wenig verändert.

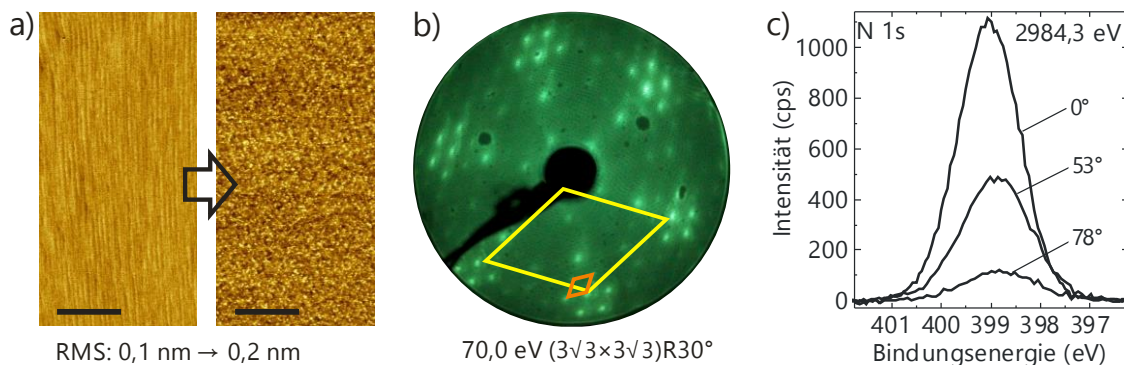


Abb. 7.3: Veränderung der Oberflächenmorphologie durch Vorpräparation und Oxidierung bei substratfreiem GaN: a) AFM vor jeglicher Präparation und nach der thermischen Oxidierung: Die RMS-Rauigkeit steigt von 0,1 auf 0,2 nm, die Oberflächenstruktur wird deutlich rauer, Stufenkanten sind kaum noch zu erkennen. b) Die LEED-Reflexe der thermisch oxidierten Oberfläche zeigen eine $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität. Gelb: Volumen-EZ. Orange, klein: um 30° gedrehte Oberflächen-EZ. c) Emissionslinien des N 1s Rumpfniveaus, gemessen mit der Anregungsenergie von $h\nu = 2984,3 \text{ eV}$ geben eine obere Grenze für die Dicke der Oxidschicht: $d < 2 \text{ nm}$.

Die LEED-Reflexe nach der Oxidierung zeigen eine $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität, wie sie auch schon Dong et al. auf ihren oxidierten GaN-Oberflächen beobachtet haben. Aus Auger-Messungen konnten sie eine Sauerstoffbedeckung von $2,1 \pm 0,5 \text{ ML}$ ermitteln (ihr entsprechendes Oberflächenmodell ist in Abb. 7.18 c) auf Seite 136 abgebildet). Die in dieser Arbeit präparierte Oxidschicht ist maximal 2 nm dick, wie sich aus den XPS-Messungen ermitteln lässt. Die Intensität des Stickstoffpeaks, dessen Emissionslinie in Abb. 7.3 c) für drei verschiedene Emissionswinkel dargestellt ist, nimmt exponentiell mit der Schichtdicke ab, die ihn bedeckt. Eine Messung in einem Emissionswinkel von 78° hat bei der Anregungsenergie von $h\nu = 2984,3 \text{ eV}$ eine Informationstiefe von maximal 2,2 nm. (Analog zur Berechnung der mittleren freien Weglänge λ der Elektronen im Probenmaterial für die Anregungsenergie 1486,7 eV in Kapitel 6.1.2, kann λ für die Anregungsenergie von $h\nu = 2984,3 \text{ eV}$ als $3,1 \pm 0,4 \text{ nm}$ bestimmt werden. Die Informationstiefe beträgt damit bei 0° -Emission $\sim 10 \text{ nm}$). Da die Stickstoff-Emissionslinie des N 1s-Niveaus bei einer 78° -Messung noch zu sehen ist, kann die bedeckende Schicht also nicht dicker als 2,2 nm sein. Durch einen Flächenvergleich der Sauerstoff-O 1s-Emission mit der von auf Saphir gewachsenem GaN, wie er im Kapitel 7.2.3 beschrieben wird, ist eine weitere Eingrenzung auf maximal 0,6 nm möglich.

Eine Angabe in Monolagen ist erst dann möglich, wenn man ein bestimmtes Modell für den Kristallaufbau zugrunde legt. Da Dong et al. auf ihren Oberflächen zwei morphologisch unterschiedliche Phasen nachweisen konnten, ist davon auszugehen, dass sich auf den hier präparierten Oberflächen auch zwei Phasen befinden können. Das macht eine Angabe in Monolagen schwierig. Die ermittelten III/V-Verhältnisse bei 53° und 0° Emissionswinkel betragen 1,98 bzw. 1,85. Ähnlich hohe Werte sind auf den Quantenfilm-Proben 4b und 5 zu beobachten gewesen, von denen bei Probe 5 eindeutig metallisches Gallium auf der Oberfläche zu beobachten war. Auf den AFM-Aufnahmen der oxidierten Oberfläche (siehe Abb. 7.3 a)) sind keine tröpfchenförmigen Höhenvariationen zu beobachten, daher ist das hohe III/V-Verhältnis nicht auf Metalltröpfchen auf der Probenoberfläche zurückzuführen. Auch zeigen die Rumpfniveau-Emissionen keine Asymmetrie. Daher ist davon auszugehen, dass die Stickstoff-Verarmung der Oberfläche durch die Oxid-Bedeckung zu diesem III/V-Verhältnis führt. Es kann als Vergleichswert für die in den Kapiteln 7.2 und 7.3 oxidierten Oberflächen dienen.

An der präparierten Oberfläche wurden keine STM-Messungen durchgeführt, daher ist ein direkter Vergleich mit der Oberfläche von Dong et al. aus Referenz¹⁵⁸ nicht möglich. Des Weiteren ist der Einfluss der Ausgangs-Oberflächenrekonstruktion schwer einzuschätzen. Eine $1+1/6$ -Periodizität entsteht durch eine Doppellage Gallium, die wie ein flüssiger Film über der GaN-Oberfläche liegt. Das Modell einer solchen Oberfläche in Seitenansicht ist in Abb. 2.3 c) abgebildet. Sie enthält als galliumreichste GaN-Oberfläche mehr, aber schwächer gebundene Galliumatome als die hier verwendete galliumreiche (2×2) -Oberflächenrekonstruktion¹⁴⁸, deren Struktur der in Abb. 2.3 b) dargestellten ähnlich ist. Die LEED-Bilder der oxidierten Oberflächen zeigen einen leichten Unterschied: Obwohl die Reflexe in obiger Abb. 7.3 b) nicht so scharf sind wie bei Dong et al., zu sehen in Abb. 7.4 d), erkennt man äquidistante Reflexe zwischen den Hauptreflexen des GaN-Volumenkristalls. Im simulierten LEED-Bild in Abb. 7.4 c) sind die Hauptreflexe des GaN-Volumenkristalls weiß umkreist, die schwachen Nebenreflexe sind hier als dunklere Punkte dargestellt.

Die Reflexe im LEED-Bild der von Dong et al. oxidierten Probe sind etwas anders angeordnet (Abb. 7.4 d)), die hellen Reflexe der LEED-Bilder von b) und d) stimmen jedoch überein. Wie in den folgenden Kapiteln 7.2 und 7.3 bei der Oxidierung von GaN-Oberflächen geringerer Qualität noch deutlich werden wird, ist die Sichtbarkeit der schwächeren Nebenreflexe sehr stark von der Qualität bzw. Rauigkeit der GaN-Oberfläche abhängig, jedoch sind sie auf den hier untersuchten Proben immer äquidistant. Es ist daher unwahrscheinlich, dass dieser Unterschied in der beobachteten Periodizität lediglich in der Schichtqualität der Ausgangs-Oberfläche begründet liegt. Wahrscheinlicher ist ein struktureller Unterschied der beiden Oberflächen. Der Einfluss der Periodizität der Ausgangs-Oberfläche und der Präparationstemperatur könnten hier Ursache sein. Auch eine Auswirkung der Dicke des Oxidfilms ist denkbar, denn diese beträgt bei den hier betrachteten Oxidfilmen genau wie bei Dong et al. nur einige Monolagen. Damit stellen die Schichten einen Übergang zu kristallinem Ga_2O_3 dar. Es ist davon auszugehen, dass die Anordnung der Atome an der Grenzschicht zu GaN von der an der Oberfläche von kristalli-

nem Ga_2O_3 abweicht. Daher erwartet man, dass in Abhängigkeit von der Dicke des Oxidfilms leicht veränderte LEED-Reflexe auftreten.

Um das LEED-Bild der präparierten Oberfläche von der sehr ähnlich aussehenden $1+1/6$ -Oberflächenrekonstruktion abzugrenzen, sind beide in Abb. 7.4 a) und b) nebeneinander abgebildet. Eine Verbindungslinie der Hauptreflexe über den zentralen Reflex bei beiden LEED-Bildern (rot gestrichelt) verläuft in a) direkt über die $1+1/6$ -Nebenreflexe, während sie bei der $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ in b) mittig daran vorbei geht (siehe Pfeile am oberen Reflex-Paar).

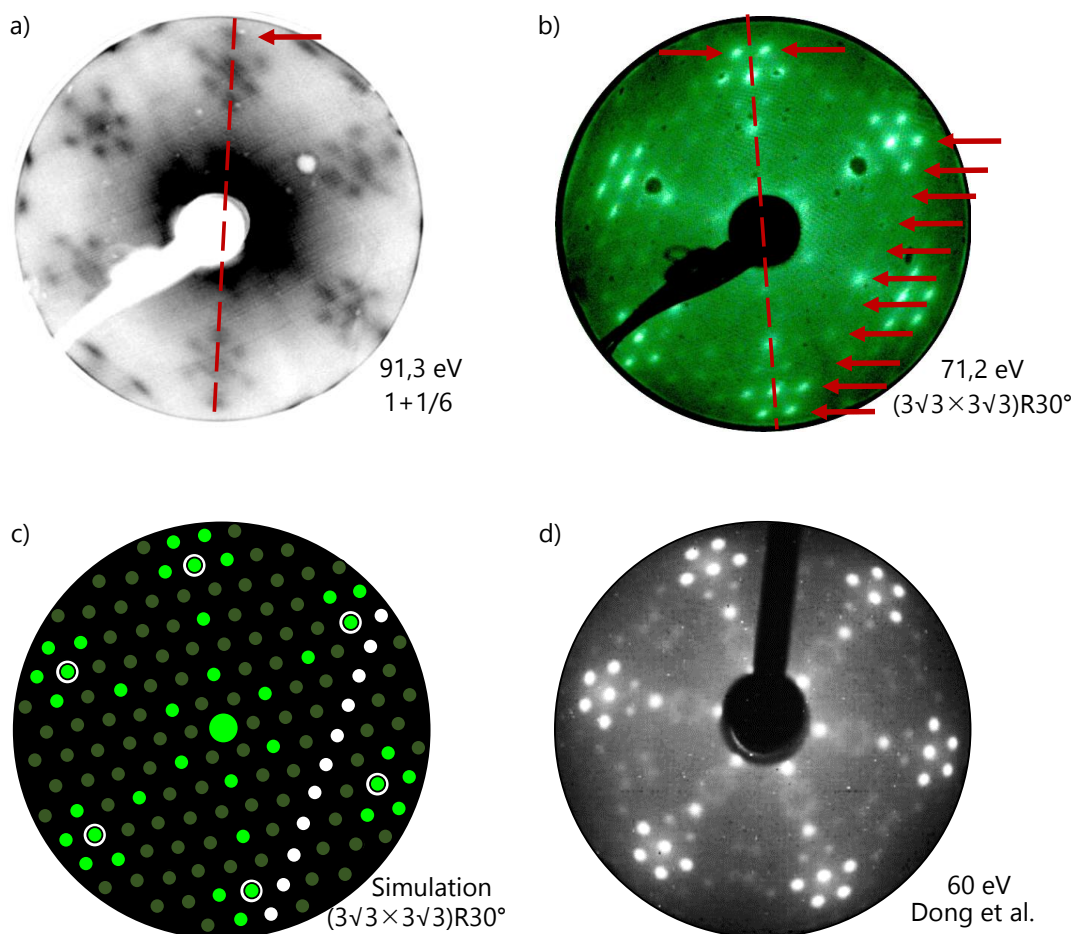


Abb. 7.4: a) $(1+1/6)$ -LEED-Reflexe einer präparierten Vergleichs-GaN-Probe (Farben invertiert) b) LEED-Reflexe von GaN nach thermischer Oxidierung, Aus- und Wiedereinschleusen in die UHV-Kammer. Rote gestrichelte Achsen: Kennzeichnung des Unterschieds von a) zu b), rote Pfeile in b) weisen zum Vergleich auf 11 Reflexe einer Nebenachse, die in der Simulation in c) weiß hervorgehoben sind. c) Reflexe einer $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Periodizität, Hauptreflexe des (1×1) -Kristallgitters weiß umrandet. Hellgrün: hervorgehobene Reflexe wie im echten LEED-Bild in b). d) $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Reflexe auf bei 550°C oxidiertem GaN aus Referenz¹⁵⁸ (Dong et al.).

Die helleren Hauptreflexe des (1×1) -Volumengitters in b) entsprechen im simulierten LEED-Bild c) den weiß umrandeten Punkten. Um diese herum gruppieren sich 6 Reflexe in Anordnung eines regelmäßigen Sechsecks, von denen die vier äußeren besonders hell er-

scheinen. Zusätzliche, schwächere Spots füllen die Zwischenräume zwischen den Hauptreflexen in gleichmäßigen Abständen. Sie sind sehr lichtschwach und in der Nähe des zentralen Reflexes gar nicht zu erkennen. In Abb. 7.4 b) kennzeichnen rote Pfeile die 11 Reflexe, die auf einer Linie neben den Hauptreflexen liegen und die sich mit der Simulation in c) vergleichen lassen (weiße Punkte). Auf diese Weise kann die Oberflächenanordnung der Atome eindeutig einer $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität zugeschrieben werden, zusätzlich zum Messen der Abstände der relativ unscharfen Reflexe vom Hauptreflex.

Es bleibt noch zu verifizieren, dass es sich um die LEED-Reflexe einer Schicht eines kristallinen Materials wie Ga_2O_3 handelt und nicht um die einer Oberflächenrekonstruktion von GaN. Diese bestünde nicht dauerhaft, sondern wäre nach wenigen Tagen in der Vakuumkammer oder nach dem Kontakt der Probenoberfläche mit Luft bei Normaldruck degradiert und in LEED-Messungen nicht mehr nachweisbar. Sie würde sich auch durch ein Annealen der Oberfläche nicht mehr einstellen. In der Literatur wurde bereits beschrieben, dass sich an GaN-Oberflächen mit Kontakt zu Sauerstoff Ga-O-Bindungen ausbilden und das natürliche Oxid auf GaN überwiegend vom Typ Ga_2O_3 ist^{122,159–161}. Für eine direkte Bestätigung der Kristallinität der Oberfläche wurde hier die Probe aus der Vakuumkammer ausgeschleust, einige Minuten an Luft behalten und wieder eingeschleust. Anders als bei einer Oberflächenrekonstruktion blieb die Oberflächensymmetrie erhalten und lieferte ein wiedererkennbares, wenn auch etwas schwächeres LEED-Bild. Dies zeigte nach dem Tempern bei 530°C im UHV fast die alte Qualität - Abb. 7.4 b) stammt von dieser Oberfläche. Auch nach 5 Monaten der Lagerung in Stickstoffatmosphäre zeigten alle in dieser Arbeit beschriebenen oxidierten GaN-Oberflächen bei Wiedereinschleusen noch $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -LEED-Reflexe, die nach dem Tempern klarer wurden. Damit sind sie eindeutig kristallin und sowohl von GaN-Oberflächenrekonstruktionen zu unterscheiden, die selbst unter UHV-Bedingungen schon nach wenigen Tagen nur noch eine (1×1) -Periodizität zeigten, als auch von gewöhnlichen Oxid-Verunreinigungen, die keine weitreichende Ordnung besitzen und keine zusätzlichen LEED-Reflexe verursachen.

7.1.3 Weitere Charakterisierung durch Photoemission

Ein Nachweis über die Entstehung von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ist schwierig zu führen, denn die entstandene Schicht ist zu dünn für zum Beispiel XRD-Messungen. Wolter et al. bestimmten nachträglich aus einer 25 Stunden lang bei 900°C oxidierten Oberfläche eine Wachstumsrate von 5 nm pro Stunde. Die finale Oxidschicht ließ sich durch Röntgenuntersuchungen als $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ identifizieren¹²². Mit XPS kann der Beweis nicht zweifelsfrei erbracht werden, es können aber einige Hinweise gefunden werden, die im Folgenden erörtert werden.

Die Linienformen des Ga 3d-Emissionsbereichs sind unterschiedlich bei GaN und bei Ga_2O_3 . In Abb. 7.5 a) sind die Photoemissionslinien im Energiebereich von ~ 16 - ~ 26 eV übereinandergelegt dargestellt für einen an Luft gespaltenen $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Kristall (gestreifte Fläche) und für eine unpräparierte Quantenfilm-Probe mit 10 nm GaN-Capschicht aus der

Serie (c) (grüne Fläche). Ähnlich zu den Hybridisierungen, die in GaN auftreten, weist auch die Emission von β -Ga₂O₃ in diesem Bereich Hybridisierungen auf. Diese führen auch hier zu teilweise deutlichen Abweichungen der eher bandartigen Emissionen von Voigt-Profilen. Besonders auffällig ist dies in dem mit „Ga 3d-Schulter“ bezeichneten Bereich, den man leicht für eine Überlagerung einer Ga 3d-Linie mit einer anderen Komponente, wie zum Beispiel Ga-Ga, halten kann. Es handelt sich aber um die normale Form der Ga 3d-Emission von β -Ga₂O₃. Abb. 7.5 b) zeigt die von Navarro-Quezada et al. im Rahmen der DFT gerechnete Zustandsdichte (DOS, density of states), im Energiebereich von 0 – 25 eV. An den ebenfalls berechneten Beiträgen der s- (rot) und p-Orbitale (grün) ist zu erkennen, dass hier Hybridisierungen in den überwiegenden Bereichen der Ga 3d- und der Valenzbandregion vorliegen und alle Beiträge intrinsisch asymmetrisch sind (im Unterschied zur Asymmetrie aufgrund metallischer Beiträge, die sich durch einen Korrekturfaktor beschreiben lässt). Wie bei GaN und InGaN verhindert hier also die Bandartigkeit der Emissionen die Linien-Nachbildung durch Voigt-Profile.

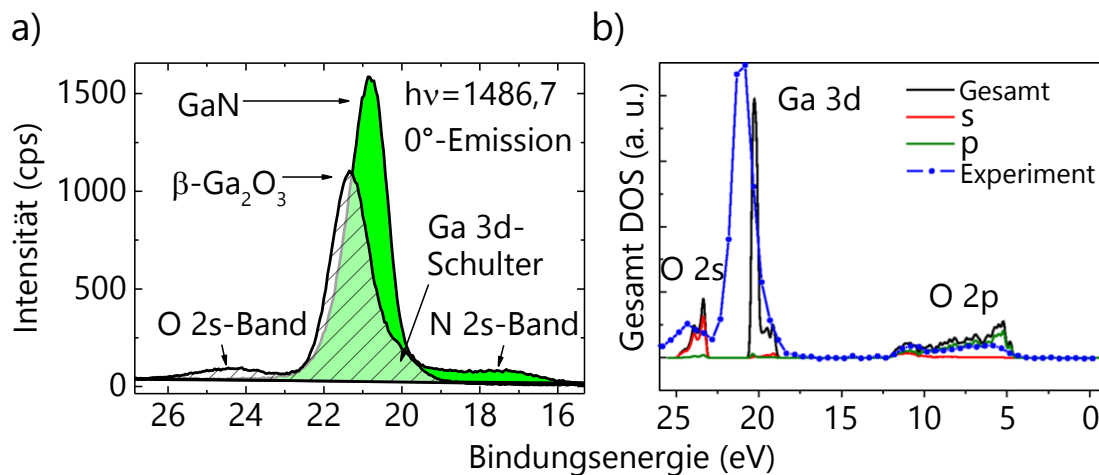


Abb. 7.5: a) Zum Vergleich übereinandergelegte Photoemissionsspektren von GaN (grün) und β -Ga₂O₃ (gestreift) im Energiebereich 0 – 26 eV, die bei β -Ga₂O₃ durch Hybridisierung der d- und s-Zustände geprägt ist (Ga 3d-Schulter, O 2s-Band) und bei GaN durch die Hybridisierung der d- und s-Zustände von Ga 3d und N 2s. b) Für β -Ga₂O₃ gerechnete DOS des Energiebereichs 0 – 25 eV. (Der Nullpunkt der Energieachse wurde dem Experiment angepasst.) Quelle: Referenz⁴⁸, übersetzt.

Das Entstehen einer Oxidschicht auf GaN sollte in der Reduktion der Intensität des N 2s-Bands und einem Anstieg der Intensität des O 2s-Bands erkennbar sein. Die entstandene Schicht erwies sich jedoch als zu dünn um eine ausreichende Veränderung in den Spektren aus Normaler Emission erkennen zu lassen. Spektren aus 60°- bis 80°-Emissionen zeigen aufgrund ihrer höheren Oberflächensensitivität deutlichere Unterschiede. Diese haben allerdings immer noch sehr geringe Intensität, da die Emissionsanteile des Galliumoxids am Spektrum aufgrund der extrem dünnen Oxidschicht klein sind. Dennoch lässt sich an diesen Emissionslinien am besten verifizieren, dass GaN an der Probenoberfläche durch die Präpa-

ration oxidiert ist, wie ein Vorher-nachher-Vergleich der Ga 3d-Spektren in Abb. 7.6 für substratfreies GaN zeigt.

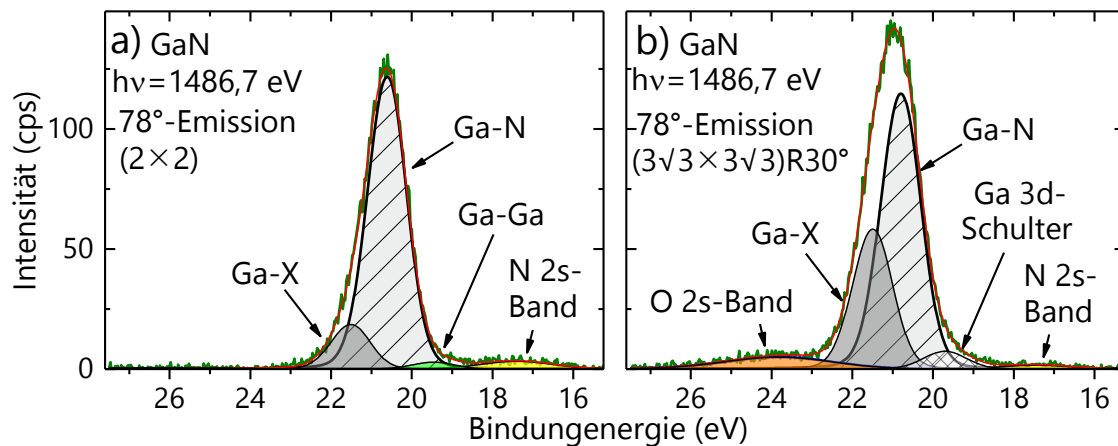


Abb. 7.6: Substratfreies GaN a) vor und b) nach der Oxidierung. a) zeigt Hybridzustandsbereiche Ga-X und das N 2s-Band. b) zeigt: Ausbildung des O 2s-Bands; Intensitätssteigerung im Bereich Ga-X, welche mit einer Zunahme der Ga-O-Verbindungen korrelieren; Intensitätssteigerung im mit Ga 3d-Schulter bezeichneten Bereich, die von Ga-Ga-Emissionsbeiträgen zu unterscheiden ist, aber nicht abgegrenzt werden kann; reduzierte Intensität des N 1s-Bands.

Abb. 7.6 zeigt einen Vergleich Spektren aus 78°-Emission im Energiebereich 16 – 27 eV von substratfreiem GaN nach verschiedenen Präparationsschritten. a) zeigt die Photoemission nach der Vorpräparation, in der Gallium im Stickstoffplasma aufgedampft wurde, sodass diese Oberfläche eine galliumreiche (2×2)-Oberflächenrekonstruktion aufweist. Abb. 7.6 b) zeigt die Photoemission derselben Probe nach dem nächsten Präparationsschritt mit einer thermisch oxidierten Oberfläche und einer (3√3×3√3)R30°-Periodizität an der Probenoberfläche. b) zeigt deutliche Veränderungen in der Linienform durch die Präparation: Das mit O 2s bezeichnete Emissionsband ist nur in b) zu beobachten und muss daher durch die Oxidation der Oberflächenatome des GaNs entstanden sein. Die Intensität des N 2s-Bands ist in b) reduziert. Eine Schulter (bezeichnet als Ga 3d-Schulter) ist bei b) in dem Bereich zu erkennen, in dem in a) der Ga-Ga-Beitrag liegt. Physikalisch könnte man eine Zunahme der Ga-Ga-Beiträge annehmen und dies dadurch erklären, dass sich GaN bei den hohen Präparationstemperaturen zersetzt hat und Rückstände von Gallium auf der Probe liegen. Diese würden sich allerdings bei Temperaturen über 500 °C zu Tröpfchen zusammenziehen (siehe Kapitel 5.5.1) und diese wären wiederum in AFM-Messungen zu beobachten. AFM-Bilder der Oberfläche weisen jedoch nicht auf die Existenz von Tröpfchen hin. Auch das Photoemissionsspektrum des Valenzbandes weist nicht auf das Vorhandensein metallischen Galliums hin, es zeigt keine Energiezustände über dem VBM (vgl. Abb. 7.10 c), braune Kurve). Die Emissionslinien des gesamten Spektrums weisen keine Asymmetrie auf, die man im Falle von metallischen Anteilen auf der Probenoberfläche beobachten müsste. Der Ga-Ga-Beitrag könnte zu klein sein um diese Hinweise in den Spektren zu finden, oder es könnte sich um eine (nicht metallische) Galliumterminierung der Oberfläche handeln. Da

aber während der Präparation nur Sauerstoffplasma und das in der Materialoberfläche enthaltene Gallium zur Verfügung standen, kann man nicht davon ausgehen, dass Ga-Ga-Bindungen an der Oberfläche bestehen blieben oder sich gebildet haben. Wahrscheinlicher ist, dass hier die Linienformen der Ga 3d-Emissionen von Galliumoxid und GaN überlagert sind und es sich bei dem Emissionsbeitrag um die „Ga 3d-Schulter“ des Galliumoxids handelt, diese Frage kann jedoch durch die hier erfolgten Messungen nicht eindeutig beantwortet werden.

Die Intensität des Ga-X-Beitrags in b) (dunkelgrau gefärbte Fläche) ist wesentlich höher als in a) (die Spektren geben die Emissionsintensitäten nach Abzug eines linearen Untergrunds wieder). Der Ga-O-Anteil am Ga-X-Beitrag sollte nach der Oxidation der GaN-Oberfläche größer sein als vor der Oxidation, eine vergrößerte Intensität von Ga-X war also zu erwarten. Hier gilt jedoch, wie bereits in Kapitel 5.6 diskutiert wurde, dass ein nicht trennbarer Anteil von Ga-X keine Korrelation zu Sauerstoff bzw. Ga-O aufweist. Gleichzeitig ist die Intensität des Ga-N-Anteils in b) verringert (hellgrau gefärbte Fläche), was man auch erwartet, wenn die GaN-Oberfläche von einer Oxidschicht bedeckt ist. Damit zeigen alle Bereiche der Emission von 16 bis 26 eV eine Veränderung zur Linienform des Ga_2O_3 hin.

Die in Abb. 7.7 dargestellten Emissionslinien zeigen die Entwicklung der Sauerstoffkomponenten in der Oberflächenschicht. Der Emissionswinkel beträgt bei allen Messungen 80° und die Passenergie 10 eV. Gezeigt sind die unveränderten Intensitäten nach Abzug eines linearen Untergrunds. Man sieht in a) eine leichte Sauerstoffbedeckung der Oberfläche nach dem Tempern im UHV bei 600°C . Sie lässt sich in zwei Komponenten zerlegen, die mit O^* (gelb) und O^{**} (blau, gestreift) bezeichnet sind. Nach der Dekontamination im Stickstoffplasma mit gleichzeitigem Galliumangebot war der Sauerstoffbeitrag bis zur Nachweisgrenze reduziert und Kohlenstoff nicht mehr nachweisbar. Es ist also davon auszugehen, dass es sich hier um eine Restverschmutzung der Oberfläche handelt. b) zeigt die adsorbierten Anteile von Sauerstoff nach der thermischen Oxidierung mit einem deutlich überwiegenden Anteil der Komponente O^* . Kohlenstoff war auch nach dieser Präparation auf der Oberfläche nicht nachweisbar. In c) ist zu erkennen, dass nach dem Aus- und Wiedereinschleusen der Probe in die UHV-Kammer die Intensität von O^{**} erhöht ist, während die von O^* verringert ist. Hier wird deutlich, dass der Kontakt mit in Luft enthaltenem Sauerstoff vordringlich eine Erhöhung von O^{**} bewirkt und die bei hohen Temperaturen ablaufende Oxidation überwiegend eine andere Sauerstoffspezies, O^* , generiert. O^* ist nach dem Luftkontakt entweder überdeckt oder zerstört.

Für den leichteren Vergleich sind in den Diagrammen der folgenden beiden Abbildungen jeweils unten links die relativen Flächenanteile von O^{**} am gesamten O 1s-Emissionspeak angegeben. Die Intensitäten der Emissionslinien sind bis auf einen abgezogenen linearen Untergrund unverändert aus den Messungen übernommen.

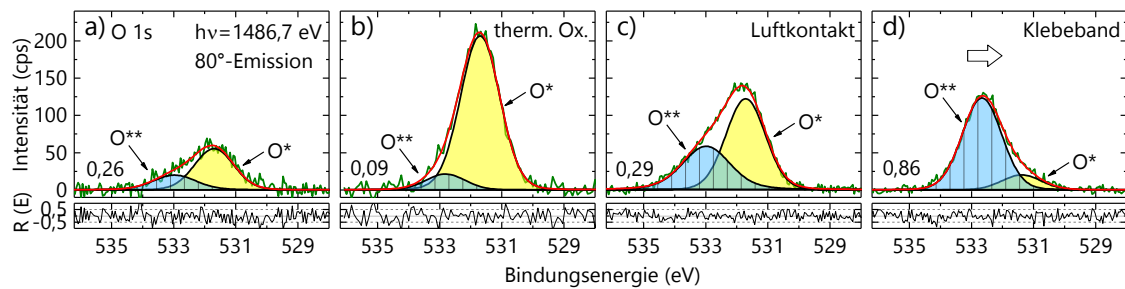


Abb. 7.7: Entwicklung der O 1s-Emission bei 80°-Emissionswinkel mit den Präparationen: a) Restverschmutzung nach Tempern im UHV bei 600°C b) nach thermischer Oxidation und mit $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität c) nach Aus- und Wiedereinschleusen in die UHV-Kammer d) nach dem Klebebandexperiment. Zahlen in den Diagrammen unten links bezeichnen den Flächenanteil von O** an O 1s gesamt.

Um festzustellen, ob die als $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ angenommene Oberflächenschicht auch bei mechanischer Einwirkung bestehen bleibt oder nur schwach gebunden ist, wurde die Probe noch einmal ausgeschleust und ein Klebeband aufgeklebt und wieder abgezogen. Die Emissionslinie nach dem Wiedereinschleusen in die UHV-Kammer und Annealen ist in Diagramm d) in obiger Abbildung Abb. 7.7 dargestellt. Die Oberfläche war noch stark mit Resten des Klebefilms kontaminiert, wie im Spektrum an deutlichen Kohlenstoff- und Siliziumbeiträgen erkennbar ist (nicht gezeigt). Die Probe zeigt in der Mitte der Oberfläche nur eine kaum erkennbare (1×1) -Periodizität, an den Probenrändern etwas stärkere Reflexe wie sie in Abb. 7.8 d) abgebildet sind: Sehr schwache LEED-Intensitäten der (1×1) -Hauptreflexe mit noch schwächeren diffusen Intensitäten radial außen um die Hauptreflexe herum. Diese könnten von stark überdeckten Oberflächenbereichen mit $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität stammen oder auch von sehr kleinen, inselähnlichen Bereichen mit $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität. Für eine zu großen Teilen ungeordnete Bedeckung der Oberfläche mit Adsorbaten spricht auch der hohe Untergrund, den das gesamte LEED-Bild zeigt.

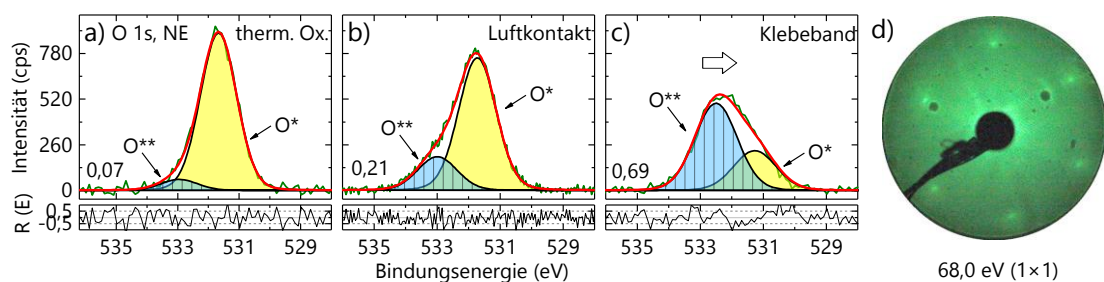


Abb. 7.8: a) – c) Photoelektronenspektren des O 1s unter Normalemission ($h\nu = 1486,7\text{ eV}$): Nach der Vorpräparation war die O 1s-Peakintensität unter der Nachweisgrenze. a) nach thermischer Oxidierung, b) nach Aus- und Wiedereinschleusen ins UHV, c) nach Klebebandexperiment; der Pfeil gibt die Richtung der energetischen Verschiebung des Spektrums an. Zahlen in den Diagrammen unten links geben den Flächenanteil von O** an O 1s gesamt an. d) LEED-Reflexe der Oberfläche nach dem Klebebandexperiment bei 68,0 eV

Bis auf das nach dem Klebebandexperiment gemessene Spektrum sind die Emissionslinien nicht signifikant verschoben (die Verschiebung ist kleiner als der Fehlerbereich, der mit $\Delta E = \pm 0,03\text{ eV}$ angenommen wird).

Wenn man die Entwicklung der O 1s-Spektren und der beiden Komponenten O* und O** für beide Emissionswinkel vergleicht, fällt auf, dass in den 0°-Messungen nach der thermischen Oxidierung der relative O**-Anteil an der O 1s-Emission generell etwas kleiner ist als in der 80°-Messung. Nach dem nachfolgenden Luftkontakt außerhalb der UHV-Kammer ist der Unterschied klein, nach dem Klebebandexperiment ist er sehr groß. Bei größerer Informationstiefe erreicht man demnach mehr O*-Anteile (gelb). Diese Beobachtung spricht dafür, dass O* durch eine Schicht O** überdeckt ist.

Da die LEED-Bilder immer dann eine deutliche $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität zeigen, wenn die Komponente O* groß ist, ist davon auszugehen, dass O* der Verbindung von O zu Ga in der kristallinen Form des Galliumoxids zuzuordnen ist. Dagegen muss O** einer ungeordneten Sauerstoffkomponente zugeordnet werden, denn wo der O*-Anteil überwiegt, zeigt das LEED-Bild diese Periodizität nicht mehr. Diese Komponente lässt sich anscheinend leichter durch Annealen von der Probenoberfläche entfernen als O*, denn sie ist nach dem Tempern kleiner als O*, ist also wahrscheinlich schwächer gebunden. Sofern diese Annahme stimmt, sollte sie sich durch die folgenden Untersuchungen an weiteren oxidierten GaN-Oberflächen bestätigen lassen.

Die Zuordnung der Komponente O** kann über die Elektronegativitäts-Skala von Pauling interpretiert werden: Auf dekontaminiertem, Ga-terminiertem GaN, von welchem das O 1s-Spektrum in Abb. 7.7 a) stammt, muss eine Restkomponente des Sauerstoffs an Ga gebunden sein (O*), die andere Komponente kann an O, N, C oder H gebunden sein – alle diese Elektronegativitäten sind kleiner als die von Ga und die entsprechenden Komponenten müssen bei höheren Bindungsenergien liegen. Ausgehend von einer Betrachtung der Emission der Rumpfniveaus von N und C in Abhängigkeit vom Emissionswinkel sind sich diese als Reaktionspartner unwahrscheinlich, weil sie in oberflächensensitiven Messungen nach der Oxidierung mit reduzierter Intensität oder gar nicht nachweisbar sind. Am wahrscheinlichsten ist die Zuordnung zu OH-Gruppen, wie dies in der Literatur vorgeschlagen wird^{108,162,163}. Zur Übersicht sind relative Flächenanteile von O** an der Gesamt-Emission des O 1s-Niveaus in Zahlen im jeweiligen Diagramm unten links angegeben.

Die Beobachtungen nach dem Klebebandexperiment lassen keinen eindeutigen Schluss bezüglich der Beschaffenheit der Oxidschicht zu. Die Schicht scheint zwar eher mit Rückständen überdeckt als zerstört, da in Normalemissions-Messungen der Anteil von O* größer ist als in 80°-Messungen, aber da Messungen mit größerer Informationstiefe (aus Messungen mit höherer Anregungsenergie) in diesem Fall nicht zur Verfügung stehen, kann die Vermutung nicht überprüft werden. Da also die Dicke der verbliebenen Oxidschicht nicht genau genug bekannt ist, ist es auch möglich, dass sich Teile von ihr abgelöst haben. Dies würde ebenfalls zu schwächeren zusätzlichen LEED-Reflexen führen. Für eine zweifelsfreie Aussage wäre es nötig, dieses Experiment zu wiederholen.

Um einen Hinweis auf die Terminierung der Oberfläche zu erhalten, wurde die Ga 2p-Emissionslinie spektroskopiert.

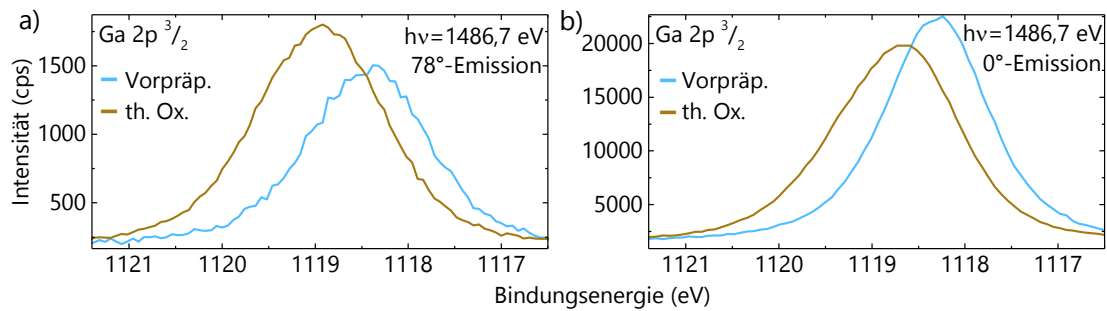


Abb. 7.9: Photoemissionsspektren des Ga 2p in a) 78°- und b) 0°-Emission, jeweils nach der Vorpräparation (blau) und nach der thermischen Oxidierung (braun) aufgenommen. c) Flächeninhalte der Kurven nach Abzug eines linearen Untergrunds, Intensitäten unverändert aus den Messungen übernommen.

Die Emission des Ga 2p-Niveaus hat ihren Ursprung aufgrund der hohen Bindungsenergie in den oberflächennahen Schichten des Materials, daher eignet sich diese Emissionslinie gut um die Materialanteile des Galliums an der Oberfläche zu untersuchen. Eine grobe Abschätzung der Informationstiefe kann erfolgen mit Hilfe der von Seah und Dench⁶⁹ ermittelten Kurve für die Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern in Verbindung mit einer Interpolation aus den für die verwendeten Oberflächen ermittelten Werten (siehe Abb. 4.8 b)). Bei einer Anregungsenergie von 1486,7 eV und einer Bindungsenergie der Ga 2p 3/2-Elektronen von 1120 eV verbleibt den Elektronen noch eine kinetische Energie von ~ 370 eV, für die die mittlere freie Weglänge etwa 0,5 – 0,9 nm beträgt. Daraus ergibt sich eine Informationstiefe der Messung von 1,6 – 2,8 nm für die Normalemission (0°). In Abb. 7.9 a) sind Spektren in 78°-Emission, in b) in 0°-Emission abgebildet, jeweils aus Messungen nach der Vorpräparation (blau) und nach der thermischen Oxidierung (braun).

Es fällt auf, dass in a) (78°-Messung) nach der Vorpräparation (blau) die Ga 2p-Emission eine geringere Intensität hat als nach der thermischen Oxidierung (braun). Das bedeutet, dass nach der Oxidierung mehr Gallium an der Oberfläche zu finden ist als davor, obwohl während der Präparation kein Gallium aufgedampft wurde und davon ausgegangen wird, dass die Oberfläche nach der Vorpräparation Ga-terminiert war. Wie aus Abb. 7.9 b) ersichtlich ist, hat das Gallium dafür in der tiefer reichenden Messung einen leicht reduzierten Anteil. Der optische Eindruck führt allerdings durch veränderte Gaußbreiten zu einer Überschätzung des Unterschieds: in der 78°-Emission steigt der Flächenanteil von 100 % auf 134 %, in Normalemission sinkt er von 100 % auf 99 %. Eine Abnahme um 1 % ist im Rahmen des Fehlers keine Veränderung, jedoch bedeutet es dennoch, dass unter der Galliumreichen obersten Schicht eine Ga-verarmte Schicht liegen muss, andernfalls würde die Integration über beide Schichtanteile nicht insgesamt denselben Intensitätswert liefern. Die Emissionslinien des Ga 3p (hier nicht gezeigt) weisen dieselbe Tendenz auf. In Anbetracht der geringen Informationstiefe der 78°-Messung von nur $\sim 0,6$ nm ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass die oxidierte Oberfläche Ga-terminiert ist. Möglich ist auch, dass die Ga-Lagen in der neu gebildeten Schicht dichter zusammenliegen als in GaN. Sicher ist aber, dass es zu einer Umordnung der Atome an der Oberfläche gekommen ist, wobei eine Ga-verarmte unter einer Ga-reichen Schicht entstanden ist.

Flächenintegrale der Photoemissionsspektren der Ga 2p 3/2-Emission (a. u.)
nach den beiden Präparationsschritten

Emissions- winkel	Informations- tiefe	Vorpräparation (2×2)	thermische Oxidierung
78°	~0,3 – 0,6 nm	100 %	134 %
0°	~1,6 - 2,8 nm	100 %	99 %

Des Weiteren ist eine Verschiebung der Ga 2p-Emission zu höheren Bindungsenergien zu beobachten, wie auch beim Valenzband, was im folgenden Kapitel beschrieben wird. Die Verschiebung für die Emission des Ga 2p beträgt $0,35 \pm 0,03$ eV.

7.1.4 Elektrisches Oberflächenfeld/Valenzband

Das Valenzbandmaximum der GaN-Oberfläche hat sich nach der thermischen Oxidierung um $0,28 \pm 0,06$ eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, wie in Abb. 7.10 dargestellt ist. Die Abbildung zeigt das Valenzband nach der Vorpräparation in Blau, nach der Oxidation der GaN-Oberfläche in Braun. Das zum Vergleich mit grauen Punkten angezeigte Valenzband einer polierten und bei 600 °C getemperten β -Ga₂O₃-Oberfläche liegt aufgrund der höheren Bandlücke von 4,85 eV bei noch höheren Bindungsenergien, $E_{\text{VBM}} = 4,73 \pm 0,03$ eV, und erstreckt sich über einen weiteren Energiebereich.

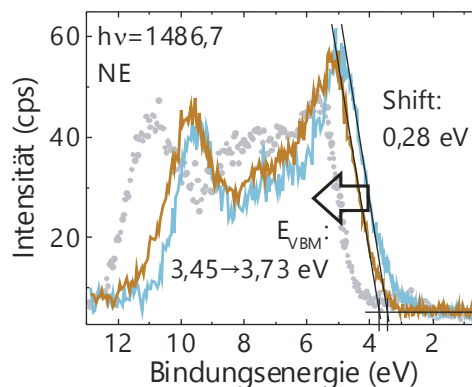


Abb. 7.10: Das VBM hat sich durch die Oxidation um 0,28 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben (vorher: blaue Kurve, nachher: braune Kurve); VB von Ga₂O₃ zum Vergleich (graue Punkte).

Leider ist die Dotierung des substratfreien GaNs nicht bekannt und damit auch nicht die Lage des Fermi-niveaus im Kristall. Demnach kann nur die relative Veränderung der Oberflächenbandverbiegung (E_{OBV}) und des Oberflächenpotentials (Φ_{B}) nach der Oxidierung mit $-0,28 \pm 0,03$ eV angegeben werden. Die Verschiebung ist, wenn man die Unsicherheiten beim Ermitteln von E_{F} und E_{VBM} in Betracht zieht, vom gleichen Betrag wie die des Ga 2p: $0,32 \pm 0,03$ eV und spiegelt die Verschiebung des gesamten Spektrums wieder.

7.2 Thermische Oxidierung von GaN auf Saphirsubstrat

Die auf freistehendem GaN gewonnenen Beobachtungen und Erkenntnisse sollen nun mit denen verglichen werden, die man von GaN-Schichten gewinnen kann, die auf Saphirsubstrat gewachsen sind. Durch die Gitterfehlانpassung an das Substrat sind hier die Verspannungen des Materials größer, was zu einer höheren Anzahl an Defekten und raueren Oberflächen führt. Demnach sind Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften zu erwarten.

7.2.1 Präparation

Die Oberfläche wurde in mehreren Schritten präpariert: Zuerst wurde sie für 40 min im Stickstoffplasma bei 600 °C getempert und im Anschluss für 10 min Ga aufgelassen bei anfänglichen Temperaturen von $T_{\text{Ga}} = 850$ °C und $T_{\text{N}^*} = 750$ °C. Beide Temperaturen wurden langsam gesenkt bis $T_{\text{Ga}} = 820$ °C und $T_{\text{N}^*} = 720$ °C, wie in Abb. 7.11 a) verdeutlicht ist. Die Oberflächensymmetrie wurde an dieser Stelle nicht überprüft, es ist allerdings aufgrund der Präparationsbedingungen davon auszugehen, dass eine Ga-reiche (2×2)-Periodizität entstand.

Es folgten drei Oxidierungsschritte: 1. 12 min bei 800 °C, 2. 23 min bei 790 °C, 3. 1 h 40 min bei 820 °C. Zwischen den Oxidierungen wurde das Beugungsbild kontrolliert. Das LEED-Beugungsbild von der Probe nach der ersten Oxidierung zeigt sehr diffuse (1×1)-Hauptreflexe, manche Bereiche der Oberfläche produzieren deutliche Nebenreflexe einer $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität. Die Reflexe, die nach dem zweiten Oxidierungsschritt im LEED-Bild zu sehen sind, sind homogen auf der gesamten Probenoberfläche die einer $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität und des Weiteren deutlich schärfer als nach dem ersten Oxidierungsschritt. Das LEED-Bild ist in Abb. 7.11 b) abgebildet. Es lässt neben den Hauptreflexen und den helleren Spots um diese herum auch noch die schwächeren Reflexe dazwischen erkennen. Nach dem dritten Oxidierungsschritt sank der Kammerdruck für 12 h um eine Größenordnung, auf $1,5 \cdot 10^{-9}$ mbar, und die LEED-Beugungsreflexe wurden schwächer. Daher wurde die Oberfläche für 45 min bei 590 °C im UHV getempert. Das entsprechende LEED-Bild, das in Abb. 7.11 d) gezeigt ist, zeigt weniger klare Reflexe als nach dem zweiten Oxidierungsschritt. Die schwächsten Zwischenreflexe sind darauf kaum noch zu erkennen.

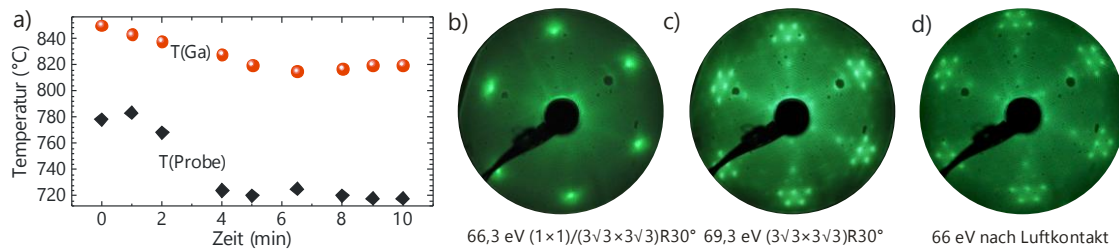


Abb. 7.11: a) Temperaturen während Ga-reicher Vorpräparation im Stickstoffplasma b) Beugungsreflexe nach 1. Oxidierungsschritt: (1×1) mit entstehender $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität c) 2. Oxidierungsschritt: klare Reflexe der $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$, d) schwächere Beugungsreflexe nach Luftkontakt durch Aus- und Wiedereinschleusen.

Auch bei dieser Probe hat sich also offensichtlich eine kristalline Oxidschicht auf der Oberfläche gebildet. Abb. 7.11 b) zeigt offenbar einen Übergang von einer (1×1) - zur $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität nach dem 1. Oxidierungsschritt. Am oberen und unteren Rand der Probe waren die Beugungsreflexe der $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität deutlicher (hier nicht gezeigt). Nach der 2. Oxidierung (c)) sind die Reflexe klarer. Das LEED-Bild ist etwas, aber nur wenig verwaschener als das von thermisch oxidiertem, substratfreiem GaN, was an der hier rauerer Oberfläche liegen kann. Dennoch sind auch einige der schwächeren Nebenreflexe zu erkennen.

7.2.2 Morphologie und Schichtdicke

In Abb. 7.12 a) sind die AFM-Bilder der Oberfläche vor und nach der Oxidierung abgebildet. Schwarze Balken im Bild bezeichnen 1 μm . Der deutlichste erkennbare Unterschied ist der, dass die Stufenflächen im zweiten Bild nicht mehr so homogen sind, sondern die Oberfläche durch viele kleine, etwas dunklere, punktförmige Bereiche „verrauscht“ wirkt. Es handelt sich um im Durchschnitt 0,5 nm tiefe, lochartige Vertiefungen, die in den AFM-Bildern einen V-förmigen Querschnitt haben. Es könnte sich hierbei um neu entstandene V-Defekte handeln, sie werden aber beim Zählen der V-Defekte nicht berücksichtigt. Durch die Oxidierung tritt demnach ein deutliches Aufrauen der Probe auf, das auch die vormals deutlich erkennbaren Stufenkanten überlagert. Die RMS-Werte ändern sich nur wenig, von 0,6 auf 0,7 nm. V-Defekte sind nach der Oxidierung mehr und deutlicher zu erkennen als davor: vor der Oxidierung $9 \cdot 10^9/\text{cm}^2$, danach $1,46 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$. Die Tiefe der V-Defekte ist vergrößert: Während sie vor der Oxidierung 1 – 2 nm tief sind, sind sie danach 2 – 3 nm tief.

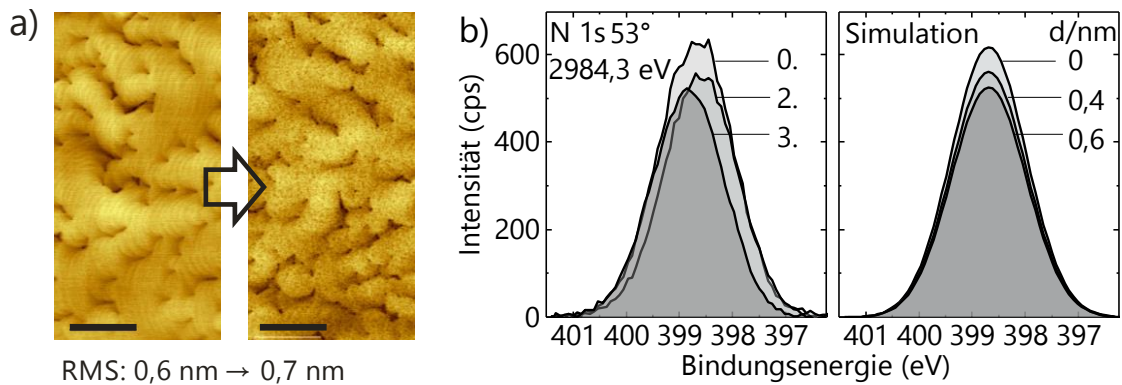


Abb. 7.12: a) AFM-Bilder der vor und nach der Oxidierung, Rauigkeit ist erhöht. Balken bezeichnen 1 μm . b) N 1s-Emissionen bei Emissionswinkel von 53° vor der Oxidierung (0.) und nach dem 2. und 3. Oxidierungsschritt (2. bzw. 3.). Daneben die Simulation der Höhe der entsprechenden Gaußkurven nach dem Absorptionsgesetz mit $\lambda = 3,1 \text{ nm}$.

Durch Spektroskopie des N 1s-Rumpfniveaus bei $h\nu = 2984,3 \text{ eV}$ kann die Schichtdicke grob abgeschätzt werden: Spektren der N 1s-Emission von Messungen bei 53° Emissionswinkel nach den einzelnen Oxidationsstufen zeigen eine kontinuierliche Intensitätsabnahme, wie in Abb. 7.12 b) zu beobachten ist (grau gefüllte, nummerierte Kurven). Nach dem 1. Oxidationsschritt ist diese sehr klein (nicht gezeigt), nach den Oxidationsschritten 2. und 3. deutlich. Eine Abnahme der Peak-Intensität nach dem Absorptionsgesetz und mit der für diese Anregungsenergie ermittelten mittleren freien Weglänge von $\lambda = 3,1 \text{ nm}$ ist im Simulationsteil der Abbildung zu sehen. Es ergibt sich eine Oxid-Schichtdickenabschätzung von 0 nm für die Ausgangsschicht nach der Vorpräparation, 0,1 nach der 1. Oxidierung (nicht gezeigt) und 0,4 bzw. 0,6 nm nach den Oxidierungsschritten 2. bzw. 3. Dazu korrelieren zunehmende III/V-Verhältnisse, die die N-Verarmung der Oberfläche wiedergeben, wie in der folgenden Übersicht zusammengestellt ist:

III/V-Verhältnis	Dekontamination	1. th. Ox.	2. th. Ox.	3. th. Ox.
53°-Emission	1,49	1,76	1,86	1,95
0°-Emission	1,68	-	1,78	1,91

Die 3. thermische Oxidation der hier untersuchten Oberfläche zeigt im Vergleich zu thermisch oxidiertem substratfreiem GaN also auch im III/V-Verhältnis große Ähnlichkeit.

7.2.3 Weitere Charakterisierung durch Photoemission

Nach der Vorpräparation und den einzelnen Nachpräparationen zeigt die XPS der O 1s-Emission, wie in Abb. 7.13 a) bis d) dargestellt, eine kontinuierliche Zunahme der O 1s-Emissionsintensität mit jedem Präparationsschritt. Dies ist ähnlich wie bei der Oxidierung substratfreien GaNs, die in Kapitel 7.1.3 beschrieben ist. Der relative Flächenanteil des O** am O 1s (blaue gestreifte Fläche) nimmt nur leicht ab, die entsprechenden relativen Anteile

sind für den einfacheren Vergleich in den Abbildungen jeweils unten links über dem Peak notiert. Die absolute Fläche/integrierte Intensität des O^{**}-Beitrags nimmt bei den Oxidierungen 1. und 2. etwas zu. Bei der 3. Oxidierung wird O^{**} leicht reduziert, was mit dem zusätzlichen Annealing-Schritt zusammenhängen kann. O^{*} nimmt sowohl absolut als auch relativ gesehen mit jedem Oxidierungsschritt zu. Die Entwicklung des O 1s-Peaks in Spektren der normalen Emission in e) bis h) zeigen ebenso eine kontinuierliche Zunahme von O^{*} und einen absolut gesehen etwa gleichbleibend geringen Anteil von O^{**}.

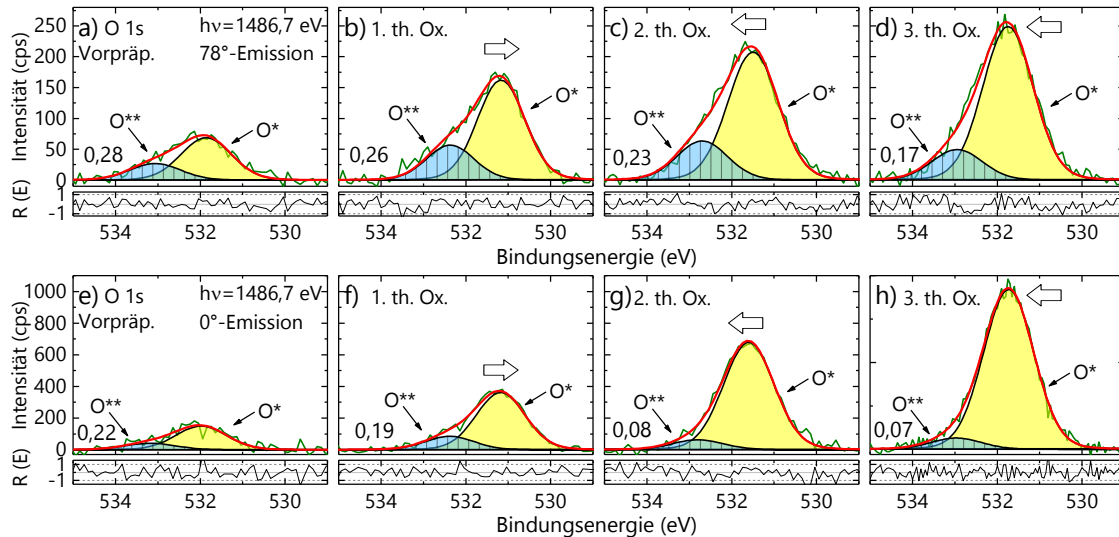


Abb. 7.13: Entwicklung der O 1s-Emissionsintensität nach Vorpräparation und 1. bis 3. Oxidation in oberflächensensitiver 78°-Messung: a) bis d), und Normalemission: e) bis h). Nach jeder Oxidation ist der Emissionsbeitrag O^{*} vergrößert, während O^{**} etwa gleich bleibt (absolute Fläche/integrierte Intensität). Verschiebungen des Spektrums und der O 1s-Emission sind durch Pfeile angedeutet. Die Intensitäten der Emissionslinien sind bis auf einen abgezogenen linearen Untergrund unverändert aus den Messungen übernommen.

Zur besseren Übersicht sind die Daten für die relative Entwicklung der integrierten Intensität von O^{**} und O^{*} hier noch einmal in einer Tabelle zusammengefasst. Die Fläche des Emissionspeaks nach der Vorpräparation (Dekontamination) wird hierbei als Vergleichswert (100 %) genommen.

	Integrierte Intensität Dekontamination	1. th. Ox.	2. th. Ox.	3. th. Ox.
O ^{**}	100 %	222 %	311 %	361 %
O [*]	100 %	198 %	235 %	183 %

Die Spektren nach der 3. Oxidierung sind denen nach der Oxidierung von substratfreiem GaN aus Kapitel 7.2.3 in Abb. 7.7 b) und Abb. 7.8 a) sehr ähnlich, sogar wenn man die absoluten Flächen des O^{*}-Anteils vergleicht. Ein solcher Vergleich ermöglicht eine vorsichtige Abschätzung der Oxid-Schichtdicke auf dem substratfreien GaN: die absoluten Flächen aus den dargestellten Nachbildungen der Linienformen sind für substratfreies GaN 334 bzw. 1354 Flächeneinheiten aus 80°- bzw. 0°-Messungen und für die hier beschriebene Oberflä-

che des auf Saphir gewachsenem GaN 381 und 1397 Flächeneinheiten ($78^\circ/0^\circ$ -Messung), also etwas größer. Da letztere Werte einer Schichtdicke von $\sim 0,6$ nm entsprechen, sollte die Schichtdicke zu den ersteren Werten für substratfreies GaN nicht größer sein als diese, also maximal 0,6 nm, wie in Kapitel 7.1.2 bereits erwähnt wurde.

Der Energiebereich von 15 bis 27 eV zeigt dieselben Veränderungen im Photoemissionsspektrum durch die Oxidierung wie die Oberfläche substratfreien Galliumnitrids. In Abb. 7.14 a) und b) sind die Photoemissionsspektren der vorpräparierten und der thermisch oxidierten Oberfläche gezeigt. Der Emissionsanteil mit der stärksten Intensität ist die mit Ga-N bezeichnete (hellgrau gestreifte Fläche). Seine Intensität ist nach dem 3. Oxidierungsschritt, dessen Emissionsspektrum in b) dargestellt ist, verringert. Es entsteht des Weiteren nach der Oxidation eine Emission im Bereich 22 - 26 eV, (orange Fläche in b)), ähnlich der, wie sie auch bei Galliumoxid zu beobachten ist, und die daher dem O 2s-Band zugeordnet werden kann. Es vergrößert sich außerdem die Intensität der mit Ga-X bezeichneten Emission sowie die Schulter zwischen 19 und 20,5 eV (weiß, gestreift). Der Emissionsbeitrag des N 2s-Bands aus der Hybridisierung von Ga 3d und N 2s nimmt in der Intensität ab. Alle diese Veränderungen deuten auf das Vorhandensein von Galliumoxid an der Probenoberfläche hin.

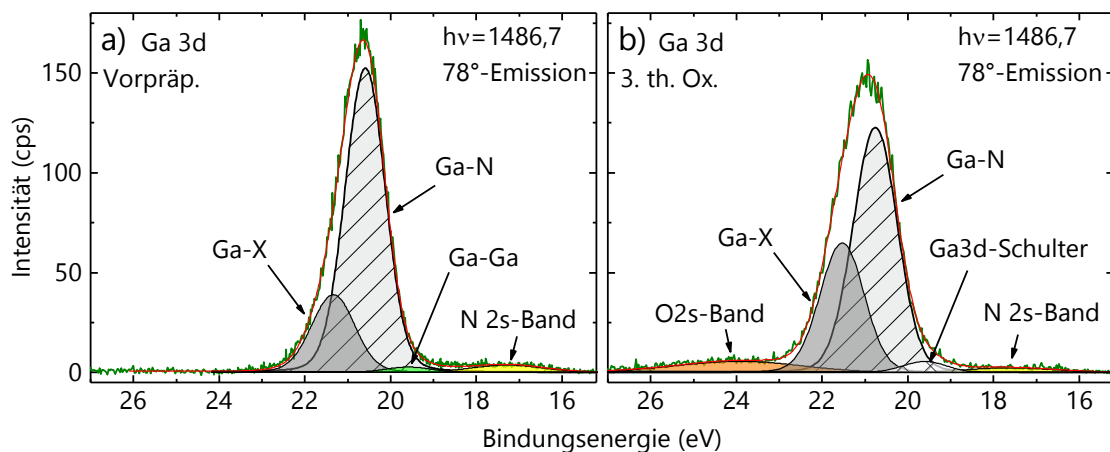


Abb. 7.14: Photoemissionsspektren des Energiebereichs 15 bis 27 eV, a) vor der Oxidierung b) nach der 3. thermischen Oxidierung. Man erkennt in b) das Entstehen der Emissionsanteile des O 2s-Bands (orange Fläche), eine Intensitätszunahme bei den Emissionsbeiträgen Ga-X (dunkelgrau), Ga 3d-Schulter (weiß, gestreift) sowie des größten Beitrags, Ga-N (hellgrau, gestreift), und die Verringerung der Intensität des N 2s-Bands (gelb) zwischen 16 - 19 eV. Die integrierte Intensität aller Beiträge zusammen ist vor der Oxidierung genauso groß wie danach.

Auch die Ga 2p-Emission zeigt eine ähnliche Entwicklung wie bei substratfreiem GaN aus Kapitel 7.1.3. Nach jeder thermischen Oxidierung steigt der Ga-Anteil in der oberflächensensitiven 78° -Messung, wie in Abb. 7.15 a) zu erkennen ist, obwohl auch hier während der Oxidierung kein Gallium angeboten wurde (Vorpräparation: blaue Kurve, 2. bzw. 3. thermische Oxidierung hellbraune bzw. dunkelbraune Kurve). Der Gallium-Anteil in der tiefer reichenden Messung ist nach jedem Präparationsschritt reduziert. Da dies aus der Abb.

7.15 b) nicht ohne weiteres zu erkennen ist, sind die Veränderungen der integrierten Intensität in einer tabellarischen Übersicht zahlenmäßig zusammengefasst.

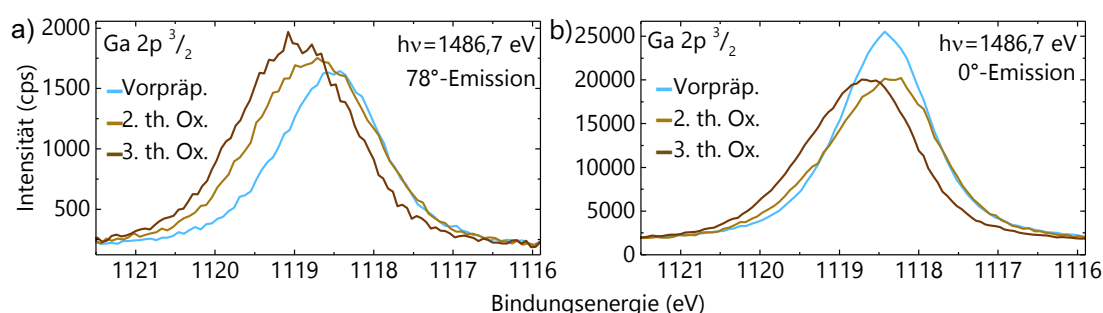


Abb. 7.15: Photoemissionsspektren des Ga 2p in a) 78°- und b) 0°-Emission, jeweils nach der Vorpräparation (blau) und nach 2. (hellbraun) und 3. thermischer Oxidierung (dunkelbraun) aufgenommen. Emissionsintensitäten entsprechen den Original-Messungen.

In der 78°-Emission steigt der Flächenanteil von 100 % (2.647 Einheiten) auf 129 % (3.411 Einheiten) nach der 2. und 134 % (3.538 Einheiten) nach der 3. Oxidierung. Bei Normalemission sinkt er von 100% (41.498 Einheiten) auf 92 % (38.111 Einheiten) und nach der 3. thermischen Oxidierung auf 90 % (37.260 Einheiten). Auch hier erkennt man, dass eine Umordnung der Atome stattgefunden hat, die eine Ga-Verarmung unter einer Ga-angereicherten Schicht generiert hat, genau wie bei der Probe aus substratfreiem GaN aus Kapitel 7.1. Die Beobachtung der Ga-reichen Schicht passt zum Oberflächen-Modell einer gebundenen Doppellage Gallium von Dong et al., das in Abb. 7.18 d) abgebildet ist. Auch das Vorhandensein der Ga 3d-Schulter in der Ga 3d-Emission (Abb. 7.14 b)) würde dazu passen, denn man die Ga 3d-Schulter als Überlagerung eines Ga 3d-O 2s-Anteils und eines Ga-Ga-Anteils interpretieren, da man die beiden Emissionen aufgrund der diskutierten Bandartigkeit nicht auseinander halten kann. Dies gilt auch für substratfreies GaN, das dieselbe Schulter zeigt, siehe Abb. 7.6 b).

Flächenintegrale der Spektren (a. u.) nach den Präparationsschritten

Emissions- winkel	Vorpräparation	2. thermische Oxidierung	3. thermische Oxidierung
78°	100 %	129 %	134 %
0°	100 %	92 %	90 %

Zu erkennen ist auch eine energetische Verschiebung der Emissionslinie nach den Präparationen. Für die Messung in Normalemission (Abb. 7.15 b)) erfolgt diese durch die 2. Oxidierung im Vergleich zur vorpräparierten Probe in Richtung kleinerer Bindungsenergien, nach der 3. wieder zu höheren und damit insgesamt zu höheren Bindungsenergien durch die Oxidierungen. Damit sind die Verschiebungen mit denen des O 1s-Peaks aus Abb. 7.13 a) – d) zu vergleichen. In den Ga 2p-Spektren der 78°-Emission geht die Verschiebung kontinuierlich in Richtung höhere Bindungsenergien. Dies kann damit zusammenhängen,

dass leichte Aufladungen an der Probenoberfläche entstehen, also ein Zeichen für eine Oberflächenphotospannung sein, die sich auf oberflächensensitivere Messungen stärker auswirkt. Möglicherweise haben hier auch lokale Unterschiede der Probenoberflächeneigenschaften einen Einfluss, denn eine 80°-Messung kann durch die Verkipfung der Probe nicht genau denselben Messfleck der Probe haben wie eine 0°-Messung.

7.2.4 Elektrisches Oberflächenfeld/Valenzband

Abb. 7.16 a) bis d) zeigen die Valenzbandemissionen der vorpräparierten (blaue Graphen) und in drei Schritten oxidierten Oberfläche (braune Graphen).

Das Valenzbandmaximum der präparierten Probe liegt nach der Vorpräparation bei $3,52 \pm 0,06$ eV. Damit liegt es bereits bei höheren Energien als bei allen Quantenfilm-Proben und auch der substratfreien GaN-Probe (vergleiche dazu die „Tabellarische Übersicht der Ergebnisse“ in Kapitel 6.6.1 auf Seite 112). E_{VBM} verschiebt sich durch die 1. Oxidierung im Vergleich zum Niveau der vorpräparierten Probe zunächst in Richtung kleinerer Bindungsenergien, nach der 2. wieder zu höheren und nach der 3. zu noch höheren Bindungsenergien als nach der Vorpräparation. Damit liegt es nicht so hoch wie bei oxidiertem substratfreiem GaN, aber höher als bei allen nicht oxidierten GaN-Proben. Alle Verschiebungen liegen außerhalb des Fehlerintervalls.

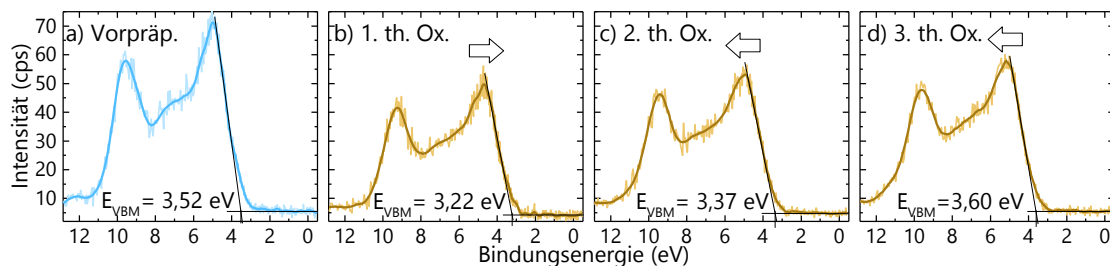


Abb. 7.16: a) – d) Valenzbandemissionen bei Anregungsenergie $h\nu = 1486,7$ eV. Pfeile über dem VBM kennzeichnen die Richtung, in die sich das VBM (und das gesamte Spektrum) verschoben haben.

Auffällig sind das Verschieben des Spektrums zu geringeren Bindungsenergien im ersten Oxidierungsschritt und die Verschiebung in die umgekehrte Richtung in den Oxidierungsschritten danach. Da diese Entwicklung bei den Spektren beider Anregungsenergien zu beobachten ist, kann ein Fehler durch unterschiedliche Justage ausgeschlossen werden. Offensichtlich geht die Verschiebung erst ab einer Galliumoxid-Bedeckung von etwa 0,4 nm in Richtung höhere Bindungsenergien. Die resultierende gesamte Verschiebung von der vorpräparierten Probe zur 3. Oxidierungsstufe beträgt nur 0,08 eV.

7.3 Oxidierung: GaN-Capschicht über InGaN-Quantenfilm, Serie (c)

Die Oxidation einer dünnen GaN-Schicht über einem InGaN-Quantenfilm sollte sich nicht bis in den Quantenfilm fortsetzen, wenn die Präparation analog zu den bisher beschriebenen Oxidierungen durchgeführt wird. Denn anders als bei GaAs, bei dem bei längerer Oxidierung der Sauerstoff auch bis in tiefere Schichten vordringt¹⁶¹, wurde bei GaN beobachtet, dass es bei Präparation unter 900 °C nur bis zur Sättigung von ~2 ML oxidiert und sich auch bei Temperaturen über 900 °C nur sehr langsam dickere Oxidschichten bilden¹⁶¹. Da die Abschätzung in Kapitel 7.2.2 außerdem eine Oxidschichtdicke von 0,6 nm nach insgesamt 1 h 40 min Oxidation ergab, sollte es möglich sein, die Oberfläche einer 5 nm dicken Capschicht getrennt vom Quantenfilm thermisch zu oxidieren. Dies wurde im Folgenden Experiment überprüft.

7.3.1 Präparation und Schichtdicke

Es wurden 2 Präparationsschritte durchgeführt: 1. Dekontamination im UHV (500 °C, 30 min) und im Stickstoffplasma (~650 °C, 20 min, $T_{N^+} = 6 \cdot 10^{-5}$ mbar), dann zusätzlich mit Gallium-Angebot für 5 min bei $T_{Ga} = 820$ °C und $T_{Probe} = 750$ °C. Gallium wurde hier verkürzt angeboten, da keine Schicht gewachsen, sondern lediglich die Dekontamination unterstützt werden sollte. Aufgrund der bisher beschriebenen Vergleichsmessungen lässt sich die entstandene Schichtdicke durch diese Vorpräparation auf ≤ 1 ML abschätzen, Messungen stehen dazu nicht zur Verfügung. 2. Nach dem Abkühlen der Probe im Stickstoffplasma wurde diese wieder erhitzt: bis 500 °C im UHV, dann bis 820° in Sauerstoffatmosphäre bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Es folgte die Oxidierung im Sauerstoffplasma für 40 min bei 800 °C und einem Druck von $p = 7 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Nach der thermischen Oxidierung zeigte die Oberfläche in LEED-Bildern eine $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität, wie auf Abb. 7.17 b) zu sehen ist. Die Reflexe sind im Vergleich zu denen von thermisch oxidiertem substratfreiem GaN (vergleiche Abb. 7.3 b), Seite 117) weniger deutlich, die schwächeren Reflexe gar nicht zu erkennen. Dies korreliert mit einer rauerer Oberfläche als bei substratfreiem GaN, nämlich mit einem präparationsbedingt von 0,6 nm auf 0,8 nm gestiegenen RMS-Wert. Auch die Anzahl sichtbarer V-Defekte stieg an, von $3 \cdot 10^8$ auf $4,3 \cdot 10^8/\text{cm}^2$. Die AFM-Aufnahmen dazu sind in Abb. 7.17 a) dargestellt.

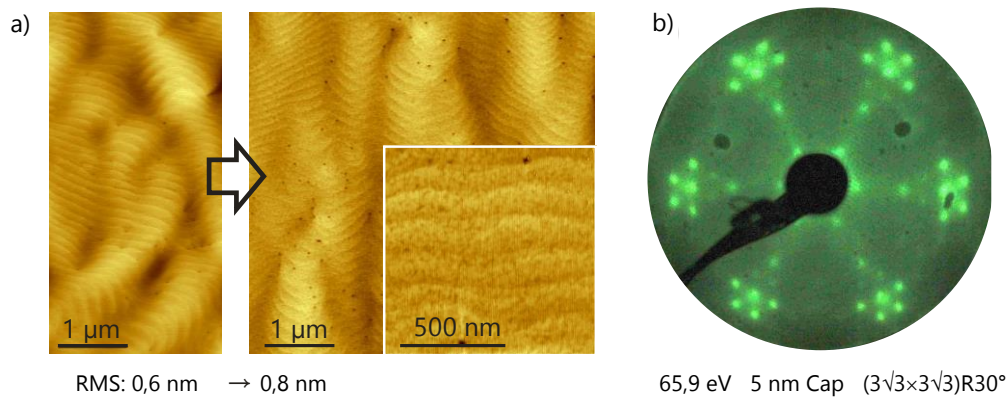


Abb. 7.17: a) AFM-Aufnahmen der Oberfläche vor und nach der Oxidation. Die Anzahl sichtbarer V-Defekte stieg von $3 \cdot 10^8$ auf $4,3 \cdot 10^8/\text{cm}^2$. b) LEED-Reflexe einer $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität nach der Oxidation. Im Vergleich zum Oberflächenfilm auf substratfreiem GaN in Abb. 7.3 weniger deutlich.

Man kann davon ausgehen, dass durch die geringere Qualität der Schicht und ihre größere Rauigkeit die Oberfläche keine so weitreichende Ordnung und Homogenität besitzt wie die des substratfreien Galliumnitrids, und der Unterschied in der Klarheit der LEED-Reflexe darin begründet liegt.

Insgesamt hat sich durch die Präparation gegenüber der im Stickstoffplasma dekontaminierten Probe die Schichtdicke über dem Quantenfilm nicht verändert, wie man in Abb. 7.18 a) daran erkennen kann, dass die In 3d-Linien der im Stickstoffplasma getemperten (blau dargestellt) und der thermisch oxidierten Probe (braun dargestellt) dieselbe Intensität haben.

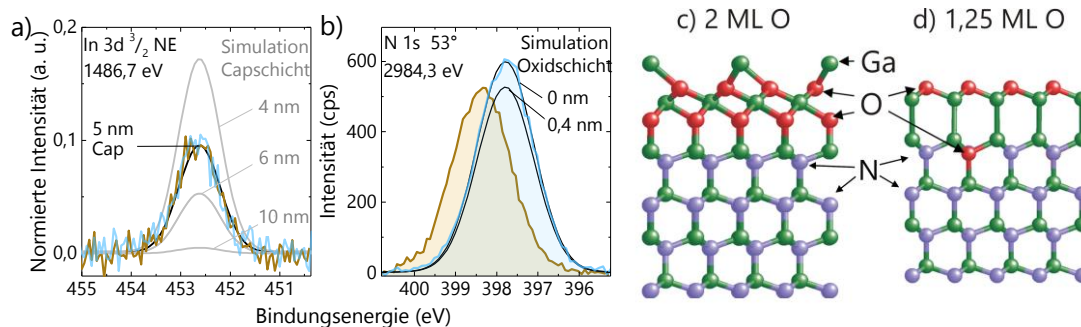


Abb. 7.18: a)/b) Emissionslinien der Oberfläche mit 5 nm Capschicht a) In3d 3/2-Emission nach der thermischen Oxidation lässt auf eine Capschicht unveränderter Dicke schließen (dekontaminierte/thermisch oxidierte Probe: blaue/braune Kurve, Simulationskurve für 5 nm Cap: schwarz). b) N 1s-Emission der dekontaminierten/thermisch oxidierten Oberfläche (blaue/braune Kurve) lässt auf eine 0,4 nm dicke stickstofffreie Schicht an der Oberfläche schließen. c)/d) von Dong et al.¹⁵⁸ gerechnete und vorgeschlagene Kristallmodelle für die beiden von ihnen untersuchten Ga-Oxid-Bedeckungen, c) ist der $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität zuzuordnen. Darstellung: Ga: grün, O: rot, N: grau.

Andererseits zeigt eine Abschätzung der Dicke der Oxidschicht mit Hilfe der N 1s-Emission aus 53°-Messungen mit $h\nu = 2984,3 \text{ eV}$ einen Wert von 0,4 nm. Im Vergleich zur

Schichtdickenabschätzung aus 7.2.2 scheint dies plausibel: hier wurde 40 min bei 800 °C oxidiert gegenüber insgesamt 35 min bei ≤ 800 °C, die auch eine Schicht von $\sim 0,4$ nm ergaben. Dazu passt ein III/V-Verhältnis von 1,94 bzw. 1,91, gemessen mit $h\nu = 2984,3$ eV bei 53°- bzw. 0°-Emission, das dem III/V-Verhältnis der in Kapitel 7.1 beschriebenen thermisch oxidierten Oberfläche sehr ähnlich ist und zu dem aus Kapitel 7.2 (3. th. Ox., 1,95 bzw. 1,91) fast identisch. Die Schichtdickenabschätzungen von Cap- und Oxidschicht passen nur zusammen, wenn in der Capschicht N-Atome durch O-Atome ersetzt wurden um das Galliumoxid zu bilden.

Während der Oxidation der GaN-Oberfläche stand kein Gallium für die Bildung des Oxids zur Verfügung außer dem der vorpräparierten Oberfläche. Diese war Ga-terminiert und besaß maximal die Ga-Adatome der (2×2)-Rekonstruktion ($\leq 1,5$ ML Ga insgesamt). Damit stand weniger Ga bereit als bei der von der von Dong et al. zur Berechnung (first-principles total energy calculations) der Kristallmodelle verwendeten Oberfläche mit einer (1+1/6)-Oberflächenrekonstruktion, bei der >3 ML Ga zur Verfügung standen. Die Modelle für die Oberfläche mit Oxidschicht sind in Abb. 7.18 c) und d) abgebildet. Eine Atomanordnung wie im Modell in c) auf den Oberflächen der hier untersuchten Proben ist dennoch denkbar, wenn man davon ausgeht, dass N-Atome bei der Oxidation aus der GaN-Oberflächenschicht gelöst und durch O-Atome ersetzt wurden. Die Autoren gehen davon aus, dass dieser Mechanismus bei ihren Proben stattgefunden und zu der in d) dargestellten Anordnung geführt hat. Die hier untersuchten Proben scheinen zumindest diesen Mechanismus zu bestätigen.

Aufgrund der für diese Oberfläche vergleichsweise geringen zur Verfügung stehenden Datenmenge ist eine Absicherung des Ergebnisses über mehrere Messungen und Anregungsenergien nicht möglich, daher bleibt die Struktur der Oberfläche hypothetisch.

Die Verschiebung der Emissionslinie des N 1s von $\sim 0,5$ eV ($h\nu = 2984,3$ eV) wird hier nicht interpretiert, da sie nur bei diesem Spektrum auftrat – die Valenzbandemission, die noch in Kapitel 7.3.4 diskutiert wird, zeigt dagegen nur eine Verschiebung von 0,1 eV.

7.3.2 Weitere Charakterisierung durch Photoemission

Die Ga 3d-Emission bei 80° Emissionswinkel zeigt die bekannten Anzeichen der thermischen Oxidierung, siehe Abb. 7.19 a). Zwischen 22 eV und 26 eV ist ein Emissionsbeitrag entstanden, der O 2s-Emissionen zugeordnet werden kann (orange Fläche). Ga-X (20 – 22 eV, dunkelgraue Fläche) ist vergrößert, wie man dies bei einem höheren Sauerstoffanteil an der Oberfläche erwartet, das N 2s-Band (19 – 16 eV) hat sich stark verkleinert.

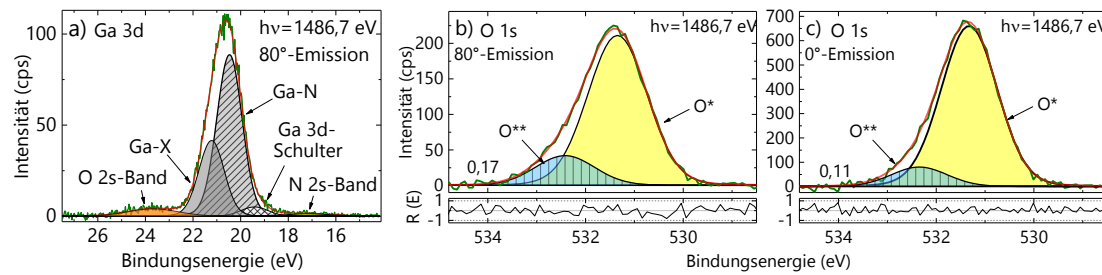


Abb. 7.19: a) Ga 3d-Emission der Quantenfilmprobe nach thermischer Oxidierung bei 80° Emissionswinkel. Anzeichen Oxidation zu Ga_2O_3 wie bei allen bisherigen Oberflächen: O 2s-Band ist entstanden, Ga-X ist vergrößert, Ga 3d-Schulter vorhanden, N 2s-Band stark verkleinert. b) bzw. c) O 1s-Emissionen aus 80°- bzw. 0°-Messungen. O** liegt überwiegend an der Oberfläche, O* entspricht der Hauptkomponente O-Ga.

Das Sauerstoff-Rumpfniveau O 1s zeigt die gleiche Charakteristik wie bei den bislang oxidierten Oberflächen: O** hat einen relativen Anteil von 17 % an der obersten Schicht (identisch zu dem in Kapitel 7.2.2) und zeigt in tiefer reichenden Messungen einen geringeren Anteil von 11 %, ist der Messung nach also eine Oberflächenkomponente. O* entspricht der Hauptkomponente: O, das an Ga gebunden ist. Damit ist gezeigt, dass auch auf einer Capschicht über einem InGaN-Quantenfilm eine Oxidschicht präpariert werden kann.

In Bezug auf den InGaN-Film ist festzustellen, dass bei der 80°-Emission für $h\nu = 1486,7$ eV Indium weder vor noch nach der Präparation in den Photoemissionsspektren nachweisbar ist. Eine Messung bei normaler Emission zeigt auch keine Veränderung der Intensität der In 3d-Emission, wenn man die thermisch oxidierte und die dekontaminierte Oberfläche vergleicht (siehe Abb. 7.18 a)). Demnach ist kein Indium aus dem Quantenfilm in die Capschicht diffundiert.

Im Folgenden soll nun mit Hilfe der Photolumineszenz weiter untersucht werden, inwieweit die Präparation Auswirkungen die Struktur des Quantenfilms hat.

7.3.3 Optische Eigenschaften/PL-Messungen

Es wurden PL-Messungen von der präparierten Probe und einer Referenzprobe jeweils vor und nach der thermischen Oxidierung durchgeführt. Die PL-Messungen vor der Oxidierung stammen aus den von den Viertelwafern erstellten Mappings, die bereits in Kapitel 5.2 „Vorcharakterisierung mit Photolumineszenz-Spektroskopie“ beschrieben sind. Die Spektren aus diesen Messungen sind bei einer geringeren Anregungsleistungsdichte entstanden als die nach der Präparation. Daher können sie nicht direkt mit den Spektren verglichen werden, die aus Messungen nach der Präparation der Oberflächen stammen. Es können nur die Unterschiede in den Veränderungen von Probe und Referenzprobe ausgewertet werden. Die Referenzprobe wurde aus einem ähnlichen Wafer-Abschnitt eines anderen Wafer-Viertels gewählt, so dass die Proben sich in ihrer Lumineszenz-Charakteristik, also der Intensitäts- und Energieverteilung der Emissionspeaks, sehr ähneln. Abb. 7.20 a) bzw. b) zeigen je vier Lumineszenz-Kurven der Probe bzw. der Referenzprobe, die vor der Präparation aufge-

nommen wurden. Abb. 7.21 a) und b) zeigen die entsprechenden nach der Oxidierung aufgenommenen Kurven.

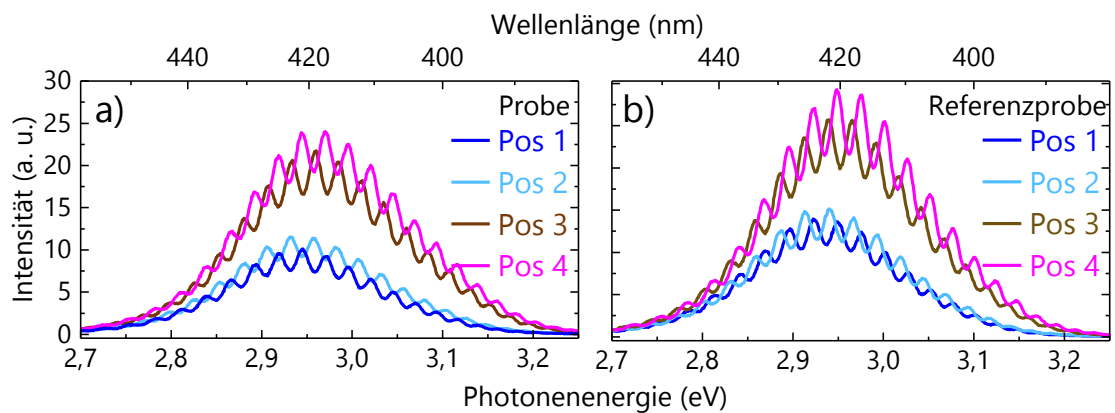


Abb. 7.20: Quantenfilm-Emission von je 4 Messpunkten der zu präparierenden Probe und einer Referenzprobe, beide mit 5 nm Capschicht aus der Serie (c), vor der Präparation. Die Emissionsintensitäten an verschiedenen Positionen auf der Probenoberfläche unterscheiden sich deutlich, der Unterschied zwischen Probe und Referenzprobe ist klein.

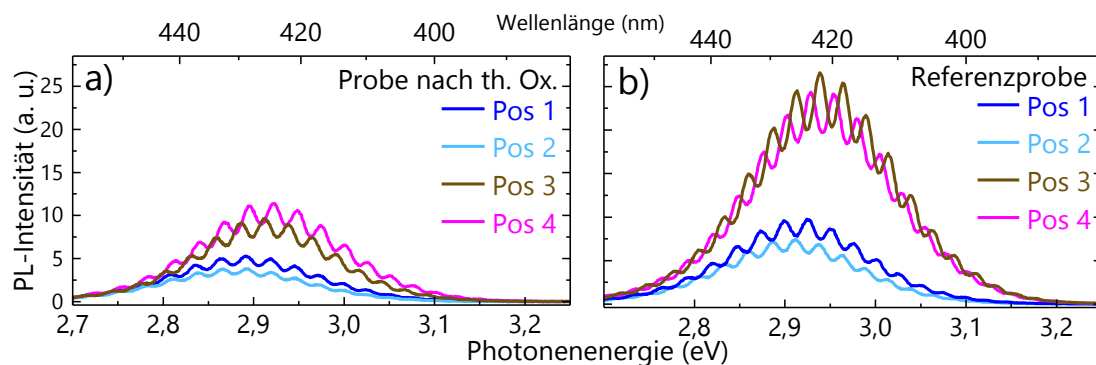


Abb. 7.21: Quantenfilm-Emission derselben Bereiche nach der Präparation. Die Emissionsintensität auf verschiedenen Bereichen der Proben unterscheidet sich, der Unterschied von Probe zu Probe ist jedoch größer.

Aufgrund der manuellen Justage und weil die Viertelwafer nach der 1. Messung erst zu Proben geschnitten wurden, liegen die Messpunkte vor und nach der Oxidation nur mit einem Fehler von ca. ± 1 mm an denselben Probenstellen. Die einzige zweifelsfrei interpretierbare Größe ist hier die Intensität, die deutliche Unterschiede zeigt. Sie ist bei der thermisch oxidierten Probe a) wesentlich geringer als bei der Referenzprobe b), obwohl beide vor der Präparation nur leicht unterschiedlich waren. Damit ist zumindest gezeigt, dass eine Oxidierung ähnliche Auswirkungen auf den Quantenfilm hat wie die Präparation im Stickstoffplasma mit Galliumangebot: Die PL-Emission des Quantenfilms und also auch der Quantenfilm selbst bleiben erhalten bei jedoch deutlich geringerer Emissionsintensität.

7.3.4 Elektrisches Oberflächenfeld/Valenzband

Anders als bei der thermischen Oxidierung der Oberfläche des substratfreien Galliumnitrids war hier das Spektrum der Ausgangsoberfläche nach der Ga-reichen Präparation nicht bekannt und das VBM wird mit der im Stickstoffplasma getemperten Oberfläche verglichen. Die beobachtete Verschiebung beträgt 0,1 eV.

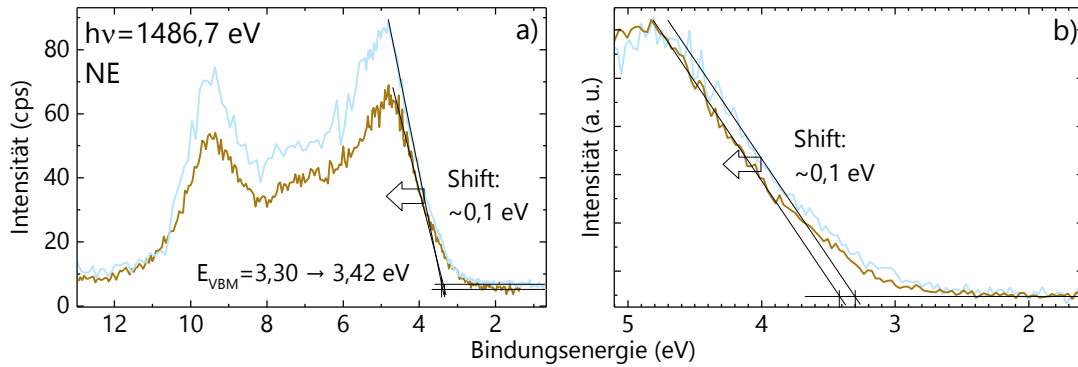


Abb. 7.22: a) Valenzbandemission bei $h\nu=1486,7$ eV der sauberen Oberfläche (hellblaue Kurve) und der thermisch oxidierten (braune Kurve) b) Vergrößerung des VBM, Intensität der Kurven normiert.

Es ergibt sich für die thermisch oxidierte Oberfläche eine Oberflächenbandverbiegung von $E_{OBV} = \sim -0,1$ eV, also eine leicht abwärts gerichtete OBV, und ein Oberflächenpotential von $\Phi_B = \sim 0$ eV.

7.4 Tabellarische Übersicht der Ergebnisse:

Zur besseren Übersicht sind die wichtigsten Ergebnisse hier tabellarisch aufgelistet:

Cap Serie	Kap.	Periodizität	E_{VBM} (eV)	E_{OBV} (eV)	Φ_B (eV)	d (nm)	V-Pits ($10^8/\text{cm}^2$)	RMS (nm)	Tröpfchen	III/V (53°)
GaN a)	7.1	(2×2)	3,45	-	-	0	0,32	0,1	nein	1,39
GaN a)	7.1	(3√3×3√3)R30°	3,75	-	-	0,6	0,64	0,2	nein	1,98
GaN b)	7.2	(2×2)	3,52	-0,2	-0,1	0	90	0,6	nein	1,49
GaN b)	7.2	(3√3×3√3)R30°	3,60	-0,3	-0,2	0,6	140	0,7	nein	1,95
5 nm (c)	7.3	-	3,30	0,0	0,1	0	3,0	0,6	nein	-
5 nm (c)	7.3	(3√3×3√3)R30°	3,42	-0,1	0	0*/0,4	4,3	0,8	nein	1,94

* Die Schichtdicke 0 bezieht sich auf die mittels In 3d-Emission ermittelte Schichtdickenveränderung durch die Oxidationsreaktion.

7.5 Zusammenfassung: Thermische Oxidierung von GaN

Es wurden 3 Arten von GaN-Oberflächen thermisch oxidiert: substratfreies GaN, GaN, welches in der MOVPE auf Saphir gewachsen wurde und eine Probe GaN mit InGaN-Quantenfilm unter einem 5 nm dickem GaN-Cap aus der Serie (c). Alle Proben zeigten bei LEED-Messungen eine (1×1) -Periodizität im unpräparierten Zustand. Sie wurden vorpräpariert, indem sie erst im UHV und dann bei höheren Temperaturen im Stickstoffplasma getempert wurden. Am Ende der Stickstoffplasma-Präparation wurde für 5 bis 10 min zusätzlich atomares Gallium angeboten. Nach dieser Vorpräparation zeigten die Oberflächen eine (2×2) -Periodizität, nur bei der Probe mit Quantenfilm wurde dies nicht geprüft. Als Hauptpräparation erfolgte danach die Oxidierung bei $\sim 800^\circ\text{C}$ in einer Sauerstoffplasmaatmosphäre.

Bei allen Oberflächen bildeten sich die LEED-Reflexe einer $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität nach der Oxidation aus. Die Beugungsbilder zeigten mit höherer Qualität der Probenoberfläche (geringere Oberflächenrauigkeit) nach ähnlichen Präparationsbedingungen klarere Beugungsbilder und eine höhere Anzahl von Nebenreflexen. Es konnten Oxid-Schichtdicken von bis zu $\sim 0,6$ nm nach etwa zweistündiger Oxidierung bestimmt werden. Die geringe Dicke der Schicht könnte nach den Erfahrungen von Wolter et al.¹²² an der geringen Präparationstemperatur liegen: Sie beobachteten ein gesteigertes Wachstum von ~ 5 nm/h erst ab Präparationstemperaturen über 900°C .

Die Oxidschichten unterscheiden sich in ihrer Anbindung der Sauerstoffatome an die Oberfläche von an Luft und bei Raumtemperatur adsorbiertem Sauerstoff. Sie sind stabil an Luft und lassen sich nach dem Wiedereinschleusen in die Vakuumkammer durch Tempern im Vakuum teilweise vom an Luft adsorbierten Sauerstoff befreien. Die $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächenperiodizität bleibt dabei erhalten, da es sich um keine Oberflächenrekonstruktion handelt, sondern um eine stabile Oxidschicht. Durch die Präparation einer Quantenfilm-Probe mit 5 nm Capschicht konnte gezeigt werden, dass die Dicke der bedeckenden Schicht sich durch das Entstehen einer weniger als 1 nm dicken Oxidschicht nicht ändert. Stattdessen konnten Hinweise dafür gefunden werden, dass die oberflächennächsten N-Atome bei der Oxidation durch O-Atome ersetzt werden. Diesen Mechanismus schlagen auch Dong et al.¹⁵⁸ in einem ihrer zwei Modelle vor, mit denen sie die mögliche Anordnung der Oberflächenatome oxidierten GaN-Oberflächen beschreiben. Eines davon ordnen sie der in LEED-Bildern beobachteten Periodizität zu (siehe Abb. 7.18 c)). Die hier untersuchten Oberflächen weichen in zwei Punkten von den von Dong et al. gemachten Beobachtungen ab: 1. Die hier gemachten LEED-Bilder zeigen eine leicht abweichende Anordnung der Nebenreflexe der beobachteten $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität. 2. In den hier durchgeführten Messungen ist eindeutig unter der galliumreichen Oberflächenschicht eine Galliumverarmung im Vergleich zum GaN vor der Oxidierung festzustellen, die Dong et al. nicht beschreiben.

Für die eindeutige Bestätigung oder das Widerlegen einer Ga-Terminierung wie im Modell von Dong et al.¹⁵⁸ (Abb. 7.18 c)) ist die Oberflächensensitivität der XPS zu gering,

diese Frage muss unbeantwortet bleiben. Die Messdaten weisen darauf hin, dass selbst bei 80°-Emission die Informationstiefe der Messung noch über 1 nm beträgt und man daher die obersten beiden Atomlagen nicht separat betrachten kann. Die Untersuchung der O 1s-Emission lässt auch zu, dass die Terminierung durch Sauerstoff erfolgt, denn es ist bei allen Proben eine nicht verschwindende Oberflächenkomponente Sauerstoff (O**) zu finden.

Durch die Präparation bei Probentemperaturen um 800 °C werden in der Capschicht vorhandene aber überwachsene V-Defekte freigelegt und die Oberfläche der Proben aufgeraut. Die RMS-Rauigkeit steigt dabei im Durchschnitt um 0,1 nm. Obwohl im Falle der Quantenfilm-Probe die V-Defekte bis durch den Quantenfilm reichen, bleibt das enthaltene Indium im Quantenfilm - es desorbiert nicht und diffundiert auch nicht in die Capschicht. Allerdings verändert die Präparation den Quantenfilm derart, dass die PL-Intensität stark sinkt.

Obwohl sich die Qualität der Oberflächen und auch die des InGaN-Quantenfilms durch die Präparation verschlechtert haben, ist mit den hier vorgenommenen Untersuchungen folgendes eindeutig gezeigt worden:

1. Der $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ -Quantenfilm lässt sich durch eine 5 nm dünne GaN-Capschicht so weit stabilisieren, dass er Präparationstemperaturen von 800 °C für einen Zeitraum von 40 min standhält, ohne dass Indium in die Capschicht diffundiert.

2. Die PL-Emission ist nach Präparationstemperaturen von über 800 °C für 40 min vermindert, aber noch vorhanden. Über eine Verschiebung der Emissionsenergie kann keine Aussage getroffen werden.

3. Es ließen sich dünne, kristalline Oxidschichten auf GaN und auf GaN-Capschichten über vergrabenen Quantenfilmen bilden, deren Schichtdicke unter 1 nm beträgt. Sie sind in LEED-Bildern deutlich durch eine $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität zu erkennen und sind stabil gegenüber Luftkontakt bei Standardbedingungen.

8 Zusammenfassung

Die technologische Entwicklung der heutigen Zeit befasst sich zunehmend mit der Kombination traditionell verwendeter Materialien mit organischen Verbindungen. Dadurch ergeben sich eine Vielzahl neuer Anwendungsgebiete und oft einfachere und kostengünstige Bauelemente.

In dieser Arbeit wurde untersucht, wie sich das bereits in der Halbleitertechnologie weit verbreitete Materialsystem InGaN und insbesondere auf Saphir gewachsene GaN-Kristalle mit einem 3 nm dicken $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ -Quantenfilm und GaN-Capschichten von 1 bis 10 nm Dicke für das Aufbringen von organischen Molekülen für sensorische Anwendungen gezielt vorbereiten und strukturieren lassen. Das Sensor-Konzept ist hierbei, eine Reaktion organischer Oberflächenmoleküle auf Umgebungsveränderungen an den Quantenfilm zu übertragen, dessen Photolumineszenzeigenschaften dadurch verändert werden. Für den Informationsübertrag ist es notwendig, dass die GaN-Schicht über dem Quantenfilm so dünn ist, dass die Wellenfunktionen der organischen Moleküle mit denen der Teilchen des Quantenfilms überlappen, wenige bis unter 1 nm. Die nötige Oberflächenpräparation erfolgt im Ultrahochvakuum bei Temperaturen bis 800 °C. Diese Arbeit kann die Frage, ob die äußerst temperaturempfindlichen InGaN-Quantenfilme die Präparation überstehen und das Konzept sich prinzipiell realisieren lässt, positiv beantworten.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass InGaN-Quantenfilme mit ultra-dünnen GaN-Capschichten von 1 bis 10 nm eine Präparation dieser Capschichten bis 800 °C im Sauerstoff- bzw. Stickstoffplasma und das Aufwachsen weiterer dünner GaN-Schichten überstehen, ohne dass Indium aus dem Quantenfilm in die Capschicht diffundiert. Alle Quantenfilmproben zeigten auch nach der Präparation Photolumineszenz, die allerdings durch die präparationsbedingten Veränderungen des Materials deutlich verringert war. Dies lässt jedoch eine Verwendung der Quantenfilme im angestrebten Sensorkonzept immer noch zu. Die Voraussetzung für die Umsetzung des Sensorkonzepts, der Erhalt des Quantenfilms während und nach der Präparation, ist mit den Ergebnissen dieser Arbeit als erfüllt nachgewiesen. Auf den Oberflächen ließen sich verschiedene Oberflächenrekonstruktionen präparieren, die auch das gezielte Aufbringen von organischen Molekülen ermöglichen. Da die präparierten Oberflächen aufgeraut sind gegenüber dem Ausgangsmaterial, besteht noch Optimierungsbedarf bei der Präparation.

In dieser Arbeit konnte auch eine weniger als 1 nm dünne, kristalline Galliumoxid-schicht auf GaN hergestellt und untersucht werden. Eine ähnliche Oberfläche wurde bereits von den Autoren Dong et al. präpariert und diskutiert. Für die in dieser Arbeit beobachtete Oxidschicht konnte jedoch ein leicht anderer Aufbau nachgewiesen werden als für die Oberfläche von Dong et al.

Es konnte außerdem erstmals gezeigt werden, dass ein so dünner Galliumoxidfilm auch auf einer 5 nm dünnen GaN-Capschicht präpariert werden kann, ohne den darunter liegenden Quantenfilm zu zerstören. Dabei wird keine Schicht aufgewachsen, sondern die obersten Atomlagen der vorhandenen Capschicht umstrukturiert. Die Oxidierung des Materials führte auch hier, wie bei der Präparation von GaN-bedeckten InGaN-Quantenfilmen mit GaN-Schichtwachstum, zu einer erhöhten Oberflächenrauigkeit und zu einer Verringerung der PL-Intensität des Quantenfilms. Jedoch ließ sich dadurch zeigen, dass man die Oberfläche über dem Quantenfilm auch stärker verändern kann als durch eine Oberflächenrekonstruktion oder dem Verstärken der Capschicht, und dass die Kombination von GaN mit seinem transparenten, halbleitenden Oxid (TSO) Ga_2O_3 auch auf derartige, ultradünne Quantenfilmstrukturen erweiterbar ist.

9 Literaturverzeichnis

1. McLaughlin, D. V. P. & Pearce, J. M. Progress in Indium Gallium Nitride Materials for Solar Photovoltaic Energy Conversion. *Metall. Mater. Trans. A* **44**, 1947–1954 (2013).
2. Hsu, L.-H. *et al.* Enhanced photocurrent of a nitride-based photodetector with InN dot-like structures. *Opt. Mater. Express* **4**, 2565 (2014).
3. El Gmili, Y. *et al.* Multilayered InGaN/GaN structure vs. single InGaN layer for solar cell applications: A comparative study. *Acta Mater.* **61**, 6587–6596 (2013).
4. Podolska, A. *et al.* Biocompatibility of semiconducting AlGaIn/GaN material with living cells. *Sensors Actuators, B Chem.* **169**, 401–406 (2012).
5. Cimalla, I. *et al.* AlGaIn/GaN biosensor-effect of device processing steps on the surface properties and biocompatibility. *Sensors Actuators, B Chem.* **123**, 740–748 (2007).
6. Alvi, N. ul H. *et al.* An InN/InGaIn quantum dot electrochemical biosensor for clinical diagnosis. *Sensors (Basel)*. **13**, 13917–13927 (2013).
7. Jewett, S. A., Makowski, M. S., Andrews, B., Manfra, M. J. & Ivanisevic, A. Gallium nitride is biocompatible and non-toxic before and after functionalization with peptides. *Acta Biomater.* **8**, 728–733 (2012).
8. Hofstetter, M. *et al.* In vitro bio-functionality of gallium nitride sensors for radiation biophysics. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **424**, 348–353 (2012).
9. Riele, L. *et al.* Reconstruction dependent growth of lead phthalocyanine layers on GaAs(001) surfaces. *Phys. Rev. B* **84**, 205317 (2011).
10. Salomon, E., Angot, T., Papageorgiou, N. & Layet, J.-M. Self-assembled monolayer of tin-phthalocyanine on InSb(001)-(4×2)/c(8×2). *Surf. Sci.* **596**, 74–81 (2005).
11. Bruhn, T., Fimland, B.-O. & Vogt, P. Electrophilic surface sites as precondition for the chemisorption of pyrrole on GaAs(001) surfaces. *J. Chem. Phys.* **142**, (2015).
12. Yeh, D.-M., Chen, C.-Y., Lu, Y.-C., Huang, C.-F. & Yang, C. C. Formation of various metal nanostructures with thermal annealing to control the effective coupling energy between a surface plasmon and an InGaIn/GaN quantum well. *Nanotechnology* **18**, 265402 (2007).
13. Itskos, G. *et al.* Efficient dipole-dipole coupling of Mott-Wannier and Frenkel excitons in (Ga,In)N quantum well/polyfluorene semiconductor heterostructures. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76**, 1–7 (2007).
14. King, P. D. C. *et al.* Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In₂O₃. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, 1–10 (2009).
15. Bierwagen, O. Indium oxide—a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications. *Semicond. Sci. Technol.* **30**, 24001 (2015).

16. Kurz, A. Neue transparente, elektrisch leitfähige Schichten, hergestellt durch nass-chemische Verfahren. (Dissertation, Universität des Saarlandes, 2006).
17. Samedov, K. Synthese und Charakterisierung von molekularen Precursoren für die Herstellung von dünnen transparenten halbleitenden Oxidschichten und deren Anwendung für Dünnschichttransistoren (TFTs). (Dissertation, Technische Universität Berlin, 2011). <http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-2780>
18. Ueda, N. & Hosono, H. Anisotropy of electrical and optical properties in β -Ga₂O₃ single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **71**, (1998).
19. Wu, J. *et al.* Small band gap bowing in In_{1-x}Ga_xN alloys. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1–12 (2002).
20. Caro Bayo, M. Á. Theory of elasticity and electric polarization effects in the group-III nitrides. (PhD Thesis, University College Cork, 2013). License: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>
21. C. J. Sun *et al.* Thermal stability of GaN thin films grown on (0001) Al₂O₃, (0112) Al₂O₃ and (0001)Si 6H-SiC substrates. *J. Appl. Phys.* **76**, 236 (1994).
22. Sasaki, T. & Zembutsu, S. Substrate-orientation dependence of GaN single-crystal films grown by metalorganic vapor-phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* **61**, 2533 (1987).
23. Schmidt, W. G. III – V compound semiconductor (001) surfaces. *Appl. Phys. A* **75**, 89–99 (2002).
24. Feenstra, R. M., Chen, H., Ramachandran, V., Smith, A. R. & Greve, D. W. Reconstructions of GaN and InGa_N surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **166**, 165–172 (2000).
25. Smith, A. R., Feenstra, R. M., Greve, D. W., Neugebauer, J. & Northrup, J. E. Reconstructions of the GaN 0001\ Surface. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3934–3937 (1997).
26. Ambacher, O. *et al.* Thermal stability and desorption of Group III nitrides prepared by metal organic chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 3532 (1996).
27. Friedrich, C. *et al.* Preparation and atomic structure of reconstructed (0001) InGa_N surfaces. *J. Appl. Phys.* **112**, 33509 (2012).
28. Sakuta, H., Kawano, Y., Yamanaka, Y., Kurai, S. & Taguchi, T. Diffusion of In atoms in InGa_N ultra-thin films during post-growth thermal annealing by high-resolution Rutherford back-scattering spectrometry. *Phys. Status Solidi C Conf.* **2**, 2407–2410 (2005).
29. Levinshtein, M. E., Rumyantsev, S. L. & Shur, M. *Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. (Wiley, 2001).
30. Leszczynski, M. *et al.* Thermal expansion of gallium nitride. *J. Appl. Phys.* **76**, 4909–4911 (1994).
31. Hangleiter, A. Optical properties of nitride heterostructures. *Phys. Status Solidi C Conf.* **0**, 1816–1834 (2003).
32. Kim, M. H. *et al.* Origin of efficiency droop in GaN-based light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **91**, (2007).
33. Thomsen, M., Jönen, H., Rossow, U. & Hangleiter, A. Effects of spontaneous polarization on GaInN/GaN quantum well structures. *J. Appl. Phys.* **109**, 123710 (2011).
34. Rais-Zadeh, M. *et al.* Gallium nitride as an electromechanical material. *J. Microelectromechanical Syst.* **23**, 1252–1271 (2014).
35. Rau, B. Spontane und stimulierte Emission von (Al, In, Ga) N-Halbleitern –

- Untersuchungen von konventionellen Heterostrukturen und einer neuartigen 'feldfreien' Struktur. (Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 2003).
36. Ueda, N., Hosono, H., Waseda, R. & Kawazoe, H. Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β -Ga₂O₃ single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3561–3563 (1997).
 37. Müller, S. Schottky-Kontakte auf Zinkoxid- und β -Galliumoxid-Dünnschichten: Barrierenformation, elektrische Eigenschaften und Temperaturstabilität. (Dissertation, Universität Leipzig, 2016).
 38. Tappin, H. H. Optical Absorption and Photoconductivity in the Band Edge of Beta-Ga₂O₃. *Phys. Rev.* **140**, A316–A319 (1965).
 39. Maeng, W. J., Choi, D.-W., Park, J. & Park, J.-S. Indium oxide thin film prepared by low temperature atomic layer deposition using liquid precursors and ozone oxidant. *J. Alloys Compd.* **649**, 216–221 (2015).
 40. Lorenz, M. R., Woods, J. F. & Gambino, R. J. Some Electrical Properties of the Semiconductor β -Ga₂O₃. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 403–404 (1967).
 41. Kokubun, Y., Miura, K., Endo, F. & Nakagomi, S. Sol-gel prepared β -Ga₂O₃ thin films for ultraviolet photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 1–4 (2007).
 42. Hosono, H. Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application. *Thin Solid Films* **515**, 6000–6014 (2007).
 43. Lin, C. F., Chen, K. T. & Huang, K. P. Blue Light-Emitting Diodes With an Embedded Native Gallium Oxide Pattern Structure. *IEEE Electron Device Lett.* **31**, 1431–1433 (2010).
 44. Kim, H., Park, S.-J. & Hwang, H. Thermally oxidized GaN film for use as gate insulators. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **19**, 579 (2001).
 45. Higashiwaki, M., Sasaki, K., Kuramata, A., Masui, T. & Yamakoshi, S. Gallium oxide (Ga₂O₃) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal- β -Ga₂O₃ (010) substrates. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 1–4 (2012).
 46. Shimamura, K. *et al.* Epitaxial Growth of GaN on (100) β -Ga₂O₃ Substrates by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L7–L8 (2005).
 47. Lee, C., Chen, H. & Lee, H. Metal – oxide – semiconductor devices using Ga₂O₃ dielectrics on n-type GaN. **82**, 4304–4306 (2003).
 48. Navarro-Quezada, A. *et al.* Surface properties of annealed semiconducting β -Ga₂O₃ (100) single crystals for epitaxy. *Appl. Surf. Sci.* **349**, 368–373 (2015).
 49. Momma, K. & Izumi, F. VESTA: a Three-Dimensional Visualization System for electronic and structural Analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011).
 50. Geller, S. Crystal Structure of β -Ga₂O₃. *J. Chem. Phys.* **33**, 676–684 (1960).
 51. He, H. *et al.* First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases. *Phys. Rev. B* **74**, 1–8 (2006).
 52. Bermudez, V. M. M. The structure of low-index surfaces of β -Ga₂O₃. *Chem. Phys.* **323**, 193–203 (2005).
 53. Morales, E. H., He, Y., Vinnichenko, M., Delley, B. & Diebold, U. Surface structure of Sn-doped In₂O₃ (111) thin films by STM. *New J. Phys.* **10**, 125030 (2008).
 54. Marezio, M. Refinement of the crystal structure of In₂O₃ at two wavelengths. *Acta Crystallogr.* **20**, 723 (1966).

55. DACHS, H. Die Kristallstruktur des Bixbyits (Fe, Mn) 2O_3 . *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **107**, 370 (1956).
56. Hamberg, I., Granqvist, C. G., Berggren, K. F., Sernelius, B. E. & Engström, L. Band-gap widening in heavily Sn-doped In_2O_3 . *Phys. Rev. B* **30**, 3240–3249 (1984).
57. Weiher, R. L. & Ley, R. P. Optical properties of indium oxide. *J. Appl. Phys.* **37**, 299–302 (1966).
58. Christou, V. *et al.* High resolution x-ray photoemission study of plasma oxidation of indium–tin–oxide thin film surfaces. *J. Appl. Phys.* **88**, 5180–5187 (2000).
59. Wejtens, C. H. L. & Van Loon, P. a. C. Influence of annealing on the optical properties of indium tin oxide. *Thin Solid Films* **196**, 1–10 (1991).
60. Dounia, R., Kadiri, A. & Addou, M. Étude des propriétés électrooptiques et modèle de bandes de In_2O_3 en couches minces. *J. Chim. Phys.* **89**, 2091–2106 (1992).
61. BENOY, M. D. & PRADEEP, B. Preparation and characterization of indium oxide (In_2O_3) films by activated reactive evaporation. *Bull. Mater. Sci.* **20**, 1029–1038 (1997).
62. Miskys, C. R., Kelly, M. K., Ambacher, O. & Stutzmann, M. Freestanding GaN-substrates and devices. *Phys. Status Solidi C Conf.* **0**, 1627–1650 (2003).
63. Kelly, M. K. Large free-standing GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy and laser-induced liftoff. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L217–L219 (1999).
64. Park, S. S., Park, I.-W. & Choh, S. H. Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1141–L1142 (2000).
65. Bergmann, L., Niedrig, H. & Eichler, H. J. *Optik: Wellen- und Teilchenoptik.* (de Gruyter, 2004).
66. SPM modi und Messmethoden. *Semilab Germany GmbH* (2015). Available at: <http://dme-spm.de/spmmodi.html>. (Accessed: 21st June 2017)
67. Davidson, J. A. *et al.* Photoluminescence studies of InGaN / GaN multi-quantum wells. *Semicond. Sci. Technol.* **15**, 497–505 (2000).
68. Ibach, H. & Lüth, H. *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen.* (Springer; Auflage: 7, 2009). doi:10.1007/978-3-540-85795-2
69. Seah, M. P. P. & Dench, W. A. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.* **1**, 2–11 (1979).
70. Smith, A. R., Feenstra, R., Greve, D. W., Neugebauer, J. & Northrup, J. E. Reconstructions of the GaN (0001) Surface. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3934–3937 (1997).
71. Hermann, K. & Van Hove, M. A. LEEDpat42. (2015).
72. Patterson, A. L. A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals. *Phys. Rev.* **46**, 372–376 (1934).
73. SPECS. User Manual for the PHOIBOS Hemispherical Energy Analyzer Series. 88 (2006).
74. Damascelli, A., Hussain, Z. & Shen, Z. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473–541 (2003).
75. Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications.* (2003). doi:10.1007/978-3-662-09280-4
76. Specs GmbH. *High Energy XPS Using a Ag $\text{L}\alpha$ Source - Technical Information.* (2009).

77. Krawczyk, M., Zommer, L., Jablonski, A., Grzegory, I. & Bockowski, M. Energy dependence of electron inelastic mean free paths in bulk GaN crystals. *Surf. Sci.* **566–568**, 1234–1239 (2004).
78. Jablonski, A. The electron attenuation length revisited. *Surf. Sci. Rep.* **47**, 33–91 (2002).
79. Powell, C. J. & Jablonski, A. The NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database. *J. Surf. Anal.* **9**, 322–325 (2002).
80. Werner, W. S. M. Electron transport in solids for quantitative surface analysis. *Surf. Interface Anal.* **31**, 141–176 (2001).
81. Melorose, J., Perroy, R. & Careas, S. *Springer Handbook of Materials Measurement Methods. Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015* (Springer Berlin Heidelberg, 2006). doi:10.1007/978-3-540-30300-8
82. Alamé, S. Surface Properties of Clean and Adsorbate-Terminated In(Ga)N Layers. (Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 2012).
83. Pauc, N., Phillips, M. R., Aimez, V. & Drouin, D. Carrier diffusion processes near threading dislocations in GaN and GaN:Si characterized by low voltage cathodoluminescence. *Superlattices Microstruct.* **40**, 557–561 (2006).
84. Evoy, S., Craighead, H. G., Keller, S., Mishra, U. K. & DenBaars, S. P. Scanning tunneling microscope-induced luminescence of GaN at threading dislocations. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **17**, 29 (1999).
85. Necas, D. & Klapetek, P. Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis. *Cent. Eur. J. Phys.* **10**, 181–188 (2012).
86. Rawn, C. J. & Chaudhuri, J. Lattice Parameters of Gallium Nitride at high Temperatures and Resulting Epitaxial Misfits with Alumina and Silicon Carbide Substrates. *Denver X-ray Conf. Appl. X-ray Anal.* **43**, 338 (2009).
87. Holec, D. *et al.* Equilibrium critical thickness for misfit dislocations in III-nitrides. *J. Appl. Phys.* **104**, (2008).
88. Moseley, M. *et al.* Electrical current leakage and open-core threading dislocations in AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **53104**, 53104 (2014).
89. Kim, J. *et al.* Influence of V-pits on the efficiency droop in InGaIn/GaN quantum wells. *Opt. Express* **22**, A857 (2014).
90. Sharma, N., Thomas, P., Tricker, D. & Humphreys, C. Chemical mapping and formation of V-defects in InGaIn multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1274–1276 (2000).
91. Cho, H. K., Lee, J. Y., Yang, G. M. & Kim, C. S. Formation mechanism of V defects in the InGaIn/GaN multiple quantum wells grown on GaIn layers with low threading dislocation density. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 215–217 (2001).
92. Wu, X. *et al.* Dislocation generation in GaIn heteroepitaxy. *J. Cryst. Growth* **189–190**, 231–243 (1998).
93. Lester, S. D., Ponce, F. A., Craford, M. G., Steigerwald, D. A. & Lester, S. D. High dislocation densities in high efficiency GaIn - based light - emitting diodes High dislocation densities in high efficiency GaIn-based light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1249–1251 (1995).
94. Nakamura, S. The roles of structural imperfections in InGaIn-Based blue light-emitting diodes and laser diodes. *Science (80-.)*. **281**, 956–961 (1998).

95. Rosner, S. J., Carr, E. C., Ludowise, M. J., Girolami, G. & Erikson, H. I. Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 420–422 (1997).
96. Sheen, M. H., Kim, S. D., Lee, J. H., Shim, J. I. & Kim, Y. W. V-pits as Barriers to Diffusion of Carriers in InGaN/GaN Quantum Wells. *J. Electron. Mater.* **44**, 4134–4138 (2015).
97. Chang, C. Y., Li, H., Shih, Y. T. & Lu, T. C. Manipulation of nanoscale V-pits to optimize internal quantum efficiency of InGaN multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **106**, (2015).
98. Moram, M. A. & Vickers, M. E. X-ray diffraction of III-nitrides. *Reports Prog. Phys.* **72**, 36502 (2009).
99. Southern-Holland, R., Halsall, M., Wang, T. & Gong, Y. Power density dependent photoluminescence spectroscopy and Raman mapping of semi-polar and polar InGaN/GaN multiple quantum well samples. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **13**, 274–277 (2016).
100. Kuokstis, E. *et al.* Two mechanisms of blueshift of edge emission in InGaN-based epilayers and multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 977–979 (2002).
101. Langer, T. *et al.* Origin of the ‘green gap’: Increasing nonradiative recombination in indium-rich GaInN/GaN quantum well structures. *Phys. Status Solidi* **8**, 2170–2172 (2011).
102. Reshchikov, M. A. & Morkoç, H. Luminescence properties of defects in GaN. *J. Appl. Phys.* **97**, 1–95 (2005).
103. Lee, S. *et al.* Electronic structures of GaN edge dislocations. *Phys. Rev. B* **61**, 16033–16039 (2000).
104. Demchenko, D. O., Diallo, I. C. & Reshchikov, M. a. Yellow luminescence of gallium nitride generated by carbon defect complexes. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 1–5 (2013).
105. Cahill, D. G., Lee, S.-M. & Selinder, T. I. Thermal conductivity of kappa-Al₂O₃ and alpha -Al₂O₃ wear-resistant coatings. *J. App* **83**, 5783 (1998).
106. Ho, Y. C., Powell, R. W. & Liley, P. E. Thermal Conductivity of the Elements: A Comprehensive Review. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **3**, 810 (1974).
107. Shibata, H. *et al.* High Thermal Conductivity of Gallium Nitride (GaN) Crystals Grown by HVPE Process. *Mater. Trans.* **48**, 2782–2786 (2007).
108. Gangopadhyay, S. *et al.* Surface oxidation of GaN(0001): Nitrogen plasma-assisted cleaning for ultrahigh vacuum applications. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **32**, 51401 (2014).
109. Bermudez, V., Kaplan, R., Khan, M. & Kuznia, J. Growth of thin Ni films on GaN (0001)-(1× 1). *Phys. Rev. B* **48**, 2436–2444 (1993).
110. Schulz, C. *et al.* Cleaning of GaN(2̄110) surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **29**, 11013 (2011).
111. Geller, R. (Richard). *Electron cyclotron resonance ion sources and ECR plasmas*. (Institute of Physics Pub, 1996).
112. Scofield, J. H. *Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV.* **257**, (1973).
113. Gutt, R. *et al.* Electronic structure of gan(0001)-2×2 thin films grown by PAMBE. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **2**, 212–214 (2008).

114. Smith, A. R. *et al.* GaN(0001) surface structures studied using scanning tunneling microscopy and first-principles total energy calculations. *Surf. Sci.* **423**, 70–84 (1999).
115. Bermudez, V. M. The fundamental surface science of wurtzite gallium nitride. *Surf. Sci. Rep.* **72**, 147–315 (2017).
116. Morkoç, H. *Handbook of nitride semiconductors and devices, Materials Properties, Physics and Growth*. **1**, (John Wiley & Sons, 2009).
117. Azuma, Y. *et al.* Improved measurement results for the Avogadro constant using a ²⁸Si-enriched crystal. *Metrologia* **52**, 360–75 (2015).
118. Kuo, C. T. *et al.* Natural band alignments of InN/GaN/AlN nanorod heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.* **99**, (2011).
119. Himmerlich, M. Surface characterization of indium compounds as functional layers for (opto) electronic and sensoric applications. (Dissertation, Technische Universität Ilmenau, 2008).
120. Beach, R. A., Piquette, E. C. & McGill, T. C. XPS study of oxygen adsorption on (3x3) reconstructed MBE grown GaN surfaces. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4**, art. no.-G6.26 (1999).
121. Himmerlich, M. *et al.* GaN(0001) surface states: Experimental and theoretical fingerprints to identify surface reconstructions. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 1–7 (2013).
122. Wolter, S. D. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy and x-ray diffraction study of the thermal oxide on gallium nitride. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2156 (1997).
123. Steinhoff, G. Group III-Nitrides for Bio- and Electrochemical Sensors. (Dissertation, Technische Universität München, 2008).
124. Duan, T. L., Pan, J. S. & Ang, D. S. Investigation of surface band bending of Ga-face GaN by angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **5**, 1–5 (2016).
125. Shiozaki, N., Sato, T. & Hashizume, T. Formation of thin native oxide layer on n-GaN by electrochemical process in mixed solution with glycol and water. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **46**, 1471–1473 (2007).
126. Hedman, J. & Martensson, N. Gallium Nitride Studied by Electron Spectroscopy. *Phys. Scr.* **22**, 176 (1980).
127. Lambrecht, W. R. L. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy and theory of the valence band and semicore Ga 3d states in GaN. *Phys. Rev. B* **50**, 14155–14160 (1994).
128. Cobet, C. Linear optical properties of III-nitride semiconductors between 3 and 30 eV. (2005).
129. King, P. D. C. *et al.* Valence band density of states of zinc-blende and wurtzite InN from x-ray photoemission spectroscopy and first-principles calculations. *Phys. Rev. B* **77**, 115213 (2008).
130. Navarro-Quezada, A. *et al.* Near valence-band electronic properties of semiconducting β -Ga₂O₃ (100) single crystals. *Phys. Rev. B* **92**, 195306 (2015).
131. Ryan, P. *et al.* Band-gap evolution, hybridization, and thermal stability of In_xGa_{1-x}N alloys measured by soft X-ray emission and absorption. *Phys. Rev. B* **65**, 205201 (2002).
132. Esser, N. *et al.* VUV-ellipsometry on GaN: Probing conduction band properties by core level excitations. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **242**, 2601–2609 (2005).

133. Plucinski, L. *et al.* Photoemission study of sulfur and oxygen adsorption on GaN(0001). *Surf. Sci.* **600**, 116–123 (2006).
134. Hung, W. H., Hsieh, J. T., Hwang, H. L., Hwang, H. Y. & Chang, C. C. Surface etching of InP(100) by chlorine. *Surf. Sci.* **418**, 46–54 (1998).
135. Wang, K., Reeber, R. R., Wang, K. & Reeber, R. R. Thermal expansion and elastic properties of InN. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1602–1604 (2001).
136. Parker, C. A. *et al.* Determination of the critical layer thickness in the InGaN/GaN heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2776–2778 (1999).
137. Son, K. S. *et al.* Formation of V-shaped pits in GaN thin films grown on high temperature GaN. *J. Cryst. Growth* **261**, 50–54 (2004).
138. Wu, X. H. *et al.* Structural origin of V-defects and correlation with localized excitonic centers in InGaN/GaN multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **692**, 14–17 (2003).
139. Wang, T., Nakagawa, D., Wang, J., Sugahara, T. & Sakai, S. Photoluminescence investigation of InGaN/GaN single quantum well and multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3571 (1998).
140. Kuroda, T. & Takeuchi, A. Influence of free carrier screening on the luminescence energy shift and carrier lifetime of InGaN quantum wells. *J. Appl. Phys.* **92**, 3071 (2002).
141. Chichibu, Sh. F. *et al.* Comparison of Optical Properties of GaN/AlGaIn and InGaIn/AlGaIn Single Quantum Wells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 2417–2424 (2000).
142. Antonides, E., Janse, E. C. & Sawatzky, G. A. LMM Auger spectra of Cu, Zn, Ga, and Ge. I. Transition probabilities, term splittings, and effective Coulomb interaction. *Phys. Rev. B* **15**, 1669–1679 (1977).
143. Specs GmbH. PHOIBOS Hemispherical Energy Analyzer Series - Manual Version 3.1. (2008).
144. Hellman, E. S. Preparation of stoichiometric GaN(0001)-1×1: an XPS study. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **9**, 1–10 (2004).
145. Falta, J. *et al.* Cleaning and growth morphology of GaN and InGaIn surfaces. *Phys. Status Solidi* **248**, 1800–1809 (2011).
146. Hattori, A. N., Endo, K., Hattori, K. & Daimon, H. Surface treatments toward obtaining clean GaN(0001) from commercial hydride vapor phase epitaxy and metal-organic chemical vapor deposition substrates in ultrahigh vacuum. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 4745–4756 (2010).
147. Kumar, M., Kumar, A., Thapa, S. B., Christiansen, S. & Singh, R. XPS study of triangular GaN nano/micro-needles grown by MOCVD technique. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **186**, 89–93 (2014).
148. Smith, A. R. *et al.* Reconstructions of GaN(0001) and (0001) surfaces: Ga-rich metallic structures. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **16**, 2242–2249 (1998).
149. Veal, T. D. *et al.* Transition from electron accumulation to depletion at InGaIn surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 202110 (2006).
150. Orsal, G. *et al.* Bandgap energy bowing parameter of strained and relaxed InGaIn layers. *Opt. Mater. Express* **4**, 1030 (2014).
151. Skuridina, D. *et al.* Polarity determination of polar and semipolar (1122) InN and GaN layers by valence band photoemission spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **114**, 173503 (2013).

152. Smith, A. R., Feenstra, R. M., Greve, D. W., Neugebauer, J. & Northrup, J. E. Scanning tunneling microscopy of the GaN (0001) surface. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **66**, 947–951 (1998).
153. Alamé, S. *et al.* Preparation and structure of ultra-thin GaN (0001) layers on In_{0.11}Ga_{0.89}N-single quantum wells. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **55**, 7–11 (2016).
154. Groh, R., Gerey, G., Bartha, L. & Pankove, J. I. On the thermal decomposition of GaN in vacuum. *Phys. Status Solidi* **26**, 353–357 (1974).
155. Thaler, G. T., Koleske, D. D., Lee, S. R., Bogart, K. H. A. & Crawford, M. H. Thermal stability of thin InGaN films on GaN. *J. Cryst. Growth* **312**, 1817–1822 (2010).
156. Skuridina, D. Structure and preparation of polar and semipolar InN surfaces. (Dissertation, Technische Universität Berlin, 2014). <http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-4126>
157. Eisenhardt, A., Himmerlich, M. & Krischok, S. Characterization of as-grown and adsorbate-covered N-polar InN surfaces using in situ photoelectron spectroscopy. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **209**, 45–49 (2012).
158. Dong, Y., Feenstra, R. M. & Northrup, J. E. Oxidized GaN (0001) Surfaces studied by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy and by First-Principles Theory. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2080**, 1–15 (2006).
159. Bermudez, V. M. Study of oxygen chemisorption on the GaN(0001)-(1x1) surface. *J. Appl. Phys.* **80**, 1190–1200 (1996).
160. Prabhakaran, K., Andersson, T. G. & Nozawa, K. Nature of native oxide on GaN surface and its reaction with Al. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3212 (1996).
161. Watkins, N. J., Wicks, G. W. & Gao, Y. Oxidation study of GaN using x-ray photoemission spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2602–2604 (1999).
162. King, S. W. *et al.* Cleaning of AlN and GaN surfaces. *J. Appl. Phys.* **84**, 5248–5260 (1998).
163. Li, D. *et al.* Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **90**, 4219–4223 (2001).
164. Hesse, R. unifit FOR WINDOWS. (2012).
165. Doniach, S. & Sunjic, M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. *J. Phys. C Solid State Phys.* **3**, 285–291 (1970).
166. Morcoc, H. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*. (Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008).

10 Abkürzungsverzeichnis

Im Text werden fast ausschließlich die englischen Abkürzungen für Fachbegriffe verwendet, die deutschen Abkürzungen werden im Text weder genannt noch benutzt. Die englischen Begriffe stehen im Abkürzungsverzeichnis in Klammern hinter der englischen Abkürzung.

AFM	Rasterkraftmikroskop
a. u. (arbitrary units)	willkürliche Einheiten
Bulk	Volumen (beim Kristall)
CB (conducting band)	Leitungsband
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS (density of states)	Zustandsdichte
EZR	Elektron-Zyklotron-Resonanz
FET	Feldeffekt-Transistor
Ga ₂ O ₃	Galliumoxid
GaN	Galliumnitrid
HEMT(high electron mobility transistor)	Transistor mit hoher Elektronenbeweglichkeit
	Mittlere freie Weglänge, die ein Teilchen ohne zu stoßen zurücklegt
IMFP (inelastic mean free path)	Indiumgalliumnitrid
InGaN	Indiumnitrid
InN	Leitungsband
LB	Leitungsbandminimum
LBM	Laserdiode
LD	Licht emittierende Diode
LED (light emitting diode)	Niederenergetische Elektronen-Diffraktometrie
LEED (low energy electron diffraction)	Mini-Plasmaquelle
MPS-ECR (mini plasma source, electron cyclotron resonance)	Metall-Oxid-Halbleiter
MOS (metal oxide semiconductor)	Oberflächenbandverbiegung
OBV	organische LED
OLED (organic LED)	Photolumineszenz-Spektroskopie
PL	Präkursor, Ausgangsprodukt
Precursor	Photoelektronenspektroskopie
PES	Quantenfilm
QW (quantum well)	Dichtefunktionaltheorie mit Korrektur für Quasiteilchen
QPC-DFT – engl.: quasi particle corrected density functional theory	quadratisches Mittel
RMS (root mean square)	Überstruktur
SL (super lattice)	

TCO (transparent conductive oxide)	transparente, elektrisch leitendes Oxid
TFT (thin film transistor)	Dünnschicht-Transistor
TD (threading dislocation)	Durchstoßversetzung
UHV	Ultrahochvakuum
UV	ultraviolett
VB	Valenzband
VBM	Valenzbandmaximum
XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

11 Verwendete Parameter

11.1 Wärmeleitfähigkeit von GaN, Saphir und Molybdän

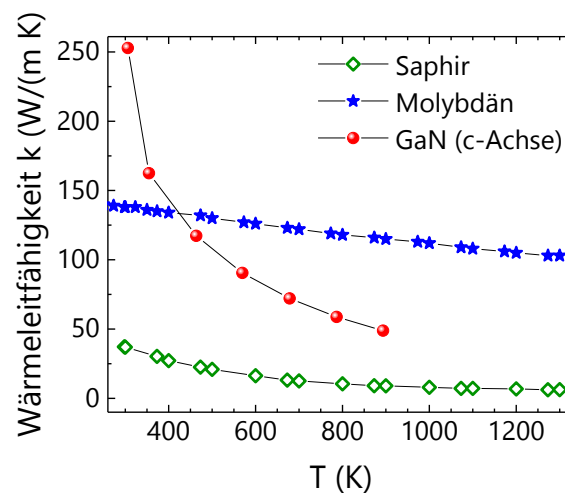


Abb. 11.1 Wärmeleitfähigkeiten für GaN (rot gefüllte Kreise), Saphir (grüne offene Karos) und Molybdän (blau gefüllte Sterne) im Bereich von 300 – 1300 K.

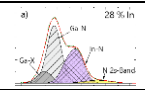
11.2 Parameter für die Modellfunktionen

Jede Tabelle zeigt die Fitparameter der Modellfunktionen zu den gemessenen Emissionslinien aus den verschiedenen Kapiteln. Die Anpassung erfolgte über Voigt-Profile, die mit Hilfe der kommerziellen Software Unifit¹⁶⁴ erstellt wurden, die mit dem Anpassungs-Algorithmus nach Marquardt arbeitet.

Angegeben sind jeweils die energetische Lage der Linien (E_{bin}) bzw. die chemische Verschiebung der Komponenten (ΔE), die Gaußbreite σ (experimentelle Verbreiterung), die Lorentzbreite γ (natürliche Linienbreite/Lebensdauer-Verbreiterung), das Verzweigungsverhältnis R , die Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{so} , der Asymmetrie-Parameter α nach Doniach und Šunjić¹⁶⁵ und der Flächenanteil A an der Gesamt-Peak-Fläche (ohne Gewichtung durch Sensitivitätsfaktoren).

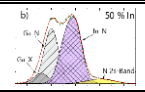
Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 5.17: Siehe die Parameter von Abb. 6.16, die dieselben Spektren zeigt.

Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 5.18 a):

	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	20,12	1,259	0,100	0,666	0,4	0	0,49
Ga-X	+0,80	1,259	0,100	0,666	0,4	0	0,10
In-N	-1,84	1,259	0,100	0,666	0,9	0	0,37
N 2s-	-3,42	2,518	0,100	-	-	0	0,05

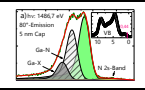
Außer für das N 2s-Band wurden γ , R, ΔE_{SO} und α während der Kurvenanpassung festgehalten, σ wurde mit dem Faktor 1,0 mit $\sigma_{\text{Ga-N}}$ verknüpft.

Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 5.18 b):

	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	19,81	1,282	0,100	0,666	0,4	0	0,34
Ga-X	+0,80	1,282	0,100	0,666	0,4	0	0,08
In-N	-1,84	1,292	0,100	0,666	0,9	0	0,53
N 2s-Band	-3,42	2,564	0,100	-	-	0	0,05

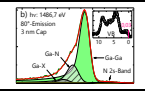
Außer für das N 2s-Band wurden γ , R, ΔE_{SO} und α während der Kurvenanpassung festgehalten, σ wurde mit dem Faktor 1,0 an $\sigma_{\text{Ga-N}}$ gebunden.

Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 5.19 a):

	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	19,57	0,84	0,10	0,666	0,4	0,11	0,37
Ga-X	+0,82	0,84	0,10	0,666	0,4	0,11	0,13
Ga-Ga	-1,06	0,81	0,10	0,666	0,4	0,11	0,48
N 2s-Band	-2,94	2,35	0,10	-	-	0,11	0,02

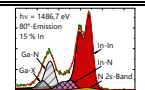
Es wurden R und ΔE_{SO} während der Kurvenanpassung festgehalten, $\sigma_{\text{Ga-X}}$ bzw. $\gamma_{\text{Ga-X}}$ und alle α wurden mit dem Faktor 1,0 an $\sigma_{\text{Ga-N}}$ bzw. $\gamma_{\text{Ga-N}}$ bzw. $\alpha_{\text{Ga-N}}$ gebunden.

Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 5.19 b):

	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	19,45	0,86	0,10	0,666	0,4	0,14	0,20
Ga-X	+0,80	0,86	0,10	0,666	0,4	0,14	0,04
Ga-Ga	-1,01	0,81	0,10	0,666	0,4	0,14	0,74
N 2s-Band	-2,70	1,92	0,10	-	-	0,14	0,01

Es wurden R und ΔE_{SO} während der Kurvenanpassung festgehalten, $\sigma_{\text{Ga-X}}$ bzw. $\gamma_{\text{Ga-X}}$ und alle α wurden mit dem Faktor 1,0 an $\sigma_{\text{Ga-N}}$ bzw. $\gamma_{\text{Ga-N}}$ bzw. $\alpha_{\text{Ga-N}}$ gebunden.

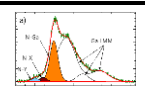
Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 5.20 a):



	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	20,62	0,87	0,10	0,666	0,4	0,09	0,10
Ga-X	+0,70	0,87	0,10	0,666	0,4	0,09	0,06
In-N	-1,80	0,87	0,10	0,666	0,9	0,09	0,09
In-In	-3,43	0,70	0,10	0,666	0,9	0,09	0,62
N 2s-Band	-3,28	1,91	0,10	-	-	0,09	0,03

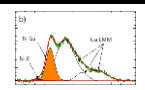
Es wurden R und ΔE_{SO} während der Kurvenanpassung festgehalten, $\sigma_{\text{Ga-X}}$ bzw. $\gamma_{\text{Ga-X}}$ und alle α wurden mit dem Faktor 1,0 an $\sigma_{\text{Ga-N}}$ bzw. $\gamma_{\text{Ga-N}}$ bzw. $\alpha_{\text{Ga-N}}$ gebunden.

Fitparameter zu N 1s/Ga LMM aus Abb. 6.7 a): ((2×2) N-reich)



	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
N-Ga	398,00	0,940	0,145	-	-	0	0,23
N-X	+1,11	0,854	0,145	-	-	0	0,02
N-Y	+1,96	0,854	0,145	-	-	0	0,02
Ga-LMM1	396,75	2,249	0,103	-	-	0	0,53
Ga-LMM3	-3,50	2,249	0,103	-	-	0	0,13
Ga-LMM2	-1,73	1,397	0,30	-	-	0	0,07

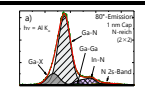
Fitparameter zu N 1s/Ga LMM aus Abb. 6.7 b) ((2×2) Ga-reich):



	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
N-Ga	398,374	0,940	0,140	-	-	0	0,20
N-X	+1,11	0,854	0,140	-	-	0	0,01
N-Y	-	-	-	-	-	0	-
Ga-LMM1	396,80	2,249	0,100	-	-	0	0,56
Ga-LMM3	-3,33	2,249	0,100	-	-	0	0,15
Ga-LMM2	-1,74	1,397	0,29	-	-	0	0,08

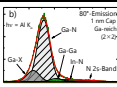
Vergleich Ga-reich zu N-reich: N 1s verschoben um 0,374 eV, Ga LMM nicht. N-Fläche von 0,27 auf 0,21 gefallen.

Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 6.8 a) ((2×2) N-reich):

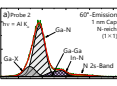


	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	20,32	0,96	0,11	0,666	0,4	-	0,74
Ga-X	+0,86	0,96	0,11	0,666	0,4	-	0,12
Ga-Ga	-1,02	1,01	0,11	0,666	0,4	-	0,01
In-N	-1,93	0,96	0,11	0,666	0,9	-	0,10
N 2s-Band	-3,11	1,97	0,11	-	-	-	0,03

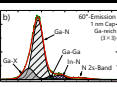
Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 6.8 b) ((2×2) Ga-reich):

	$E_{bin} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	20,69	0,97	0,11	0,666	0,4	-	0,76
Ga-X	+0,82	0,97	0,11	0,666	0,4	-	0,14
Ga-Ga	-1,03	0,97	0,11	0,666	0,4	-	0,04
In-N	-1,8	0,97	0,11	0,666	0,9	-	0,03
N 2s-Band	-3,22	1,94	0,11	-	-	-	0,03

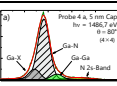
Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 6.16 a) ((1×1) N-reich):

	$E_{bin} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	20,09	0,93	0,11	0,666	0,4	-	0,70
Ga-X	+0,81	0,95	0,11	0,666	0,4	-	0,14
Ga-Ga	-1,0	1,11	0,11	0,666	0,4	-	0,01
In-N	-1,74	0,93	0,11	0,666	0,9	-	0,11
N 2s-Band	-3,22	2,11	0,11	-	-	-	0,04

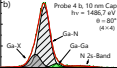
Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 6.16 b) ((3×3) Ga-reich):

	$E_{bin} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	20,14	0,85	0,11	0,666	0,4	-	0,72
Ga-X	+0,80	0,92	0,11	0,666	0,4	-	0,15
Ga-Ga	-1,00	1,01	0,11	0,666	0,4	-	0,02
In-N	-1,78	0,85	0,11	0,666	0,9	-	-
N 2s-Band	-3,29	1,92	0,11	-	-	-	-

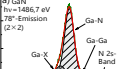
Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 6.25 a) ((4×4) 5 nm Cap):

	$E_{bin} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	20,20	0,95	0,10	0,666	0,4	0,029	0,73
Ga-X	+0,79	0,95	0,10	0,666	0,4	0,029	0,13
Ga-Ga	-1,10	1,01	0,10	0,666	0,4	0,029	0,07
N 2s-Band	-2,81	2,67	0,10	-	-	0,029	0,07

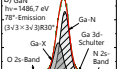
Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 6.25 b) ((4×4) 10 nm Cap):

	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	20,16	0,87	0,11	0,666	0,4	0,014	0,75
Ga-X	+0,77	0,87	0,11	0,666	0,4	0,014	0,16
Ga-Ga	-1,0	0,70	0,11	0,666	0,4	0,014	0,04
N 2s-Band	-2,74	1,94	0,11	-	-	0,014	0,05

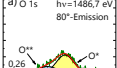
Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 7.6 a), substratfreies GaN nach Vorpräparation:

	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	20,46	0,96	0,11	0,666	0,4	-	0,82
Ga-X	+0,90	0,96	0,11	0,666	0,4	-	0,12
Ga-Ga	-1,15	1,06	0,11	0,666	0,4	-	0,02
O 2s-Band	-	-	-	-	-	-	-
N 2s-Band	-3,06	2,03	0,11	-	-	-	0,04

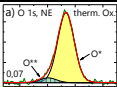
Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 7.6 b), substratfreies GaN nach thermischer Oxidierung:

	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	20,65	0,99	0,10	0,666	0,4	-	0,58
Ga-X	+0,70	0,99	0,10	0,666	0,4	-	0,30
Ga-Ga	-1,00	1,10	0,10	0,666	0,4	-	0,04
O 2s-Band	+3,12	3,26	0,10	-	-	-	0,07
N 2s-Band	-3,15	2,03	0,10	-	-	-	0,01

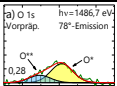
Fitparameter zu O 1s aus Abb. 7.7 a) – d), substratfreies GaN, 80°-Emission:

	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
a) O*	531,70	1,43	0,13	-	-	-	0,70
a) O**	+1,27	1,43	0,13	-	-	-	0,30
b) O*	531,70	1,43	0,13	-	-	-	0,91
b) O**	+1,27	1,43	0,13	-	-	-	0,09
c) O*	531,71	1,50	0,13	-	-	-	0,71
c) O**	+1,27	1,58	0,13	-	-	-	0,29
d) O*	531,39	1,44	0,13	-	-	-	0,14
d) O**	+1,28	1,44	0,13	-	-	-	0,86

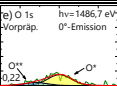
Fitparameter zu O 1s aus Abb. 7.8 a) – c), substratfreies GaN, 0°-Emission:

	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
a) O*	531,67	1,34	0,10	-	-	-	0,93
a) O**	+1,28	1,34	0,10	-	-	-	0,07
b) O*	531,72	1,33	0,13	-	-	-	0,79
b) O**	+1,27	1,40	0,13	-	-	-	0,21
c) O*	531,27	1,53	0,10	-	-	-	0,31
c) O**	+1,24	1,53	01,0	-	-	-	0,69

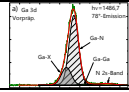
Fitparameter zu O 1s aus Abb. 7.13 a) – d), GaN auf Saphir, 78°-Emission:

	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
a) O*	531,87	1,35	0,10	-	-	-	0,72
a) O**	+1,20	1,35	0,10	-	-	-	0,28
b) O*	531,16	1,26	0,10	-	-	-	0,74
b) O**	+1,20	1,26	0,10	-	-	-	0,26
c) O*	531,49	1,35	0,10	-	-	-	0,77
c) O**	+1,20	1,35	0,10	-	-	-	0,23
d) O*	531,75	1,35	0,10	-	-	-	0,83
d) O**	+1,20	1,35	0,10	-	-	-	0,17

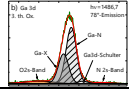
Fitparameter zu O 1s aus Abb. 7.13 e) – h), GaN auf Saphir, 0°-Emission:

	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
a) O*	531,31	1,43	0,10	-	-	-	0,72
a) O**	+1,27	1,43	0,10	-	-	-	0,28
b) O*	531,67	1,34	0,10	-	-	-	0,93
b) O**	+1,28	1,34	0,10	-	-	-	0,07
c) O*	531,72	1,33	0,13	-	-	-	0,79
c) O**	+1,27	1,34	0,13	-	-	-	0,21
d) O*	531,27	1,53	0,10	-	-	-	0,31
d) O**	+1,24	1,53	0,10	-	-	-	0,69

Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 7.14 a), GaN auf Saphir, Vorpräparation:

	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	20,44	0,90	0,13	0,666	0,4	-	0,75
Ga-X	+0,75	0,99	0,14	0,666	0,4	-	0,20
Ga-Ga	-1,01	1,08	0,14	0,666	0,4	-	0,02
O 2s-Band	-	-	-	-	-	-	-
N 2s-Band	-3,15	1,92	0,13	-	-	-	0,03

Parameter zu Ga 3d/In 4d/N 2s-Hybridband aus Abb. 7.14 b) GaN auf Saphir, th. Ox:

	$E_{\text{bin}} / \Delta E$ (eV)	σ (eV)	γ (eV)	R	ΔE_{SO} (eV)	α	A relativ
Ga-N	20,64	1,00	0,11	0,666	0,4	-	0,58
Ga-X	+0,70	1,00	0,11	0,666	0,4	-	0,30
Ga-Ga	-1,09	1,10	0,11	0,666	0,4	-	0,04
O 2s-Band	+3,02	2,99	-	-	-	-	0,07
N 2s-Band	-3,18	2,02	0,11	-	-	-	0,01

12 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all jenen bedanken, die diese Arbeit möglich gemacht und unterstützt haben.

In erster Linie danke ich Herrn Prof. Dr. Michael Kneissl für die offene Aufnahme als Gastwissenschaftlerin in seiner AG und Herrn Prof. Dr. Norbert Esser und Herrn Priv.-Doz. Dr. Patrick Vogt für die interessanten Gespräche und Anregungen zur Themenfindung. Herrn Prof. Dr. Norbert Esser danke ich für die kontinuierliche Betreuung und Unterstützung, besonders aber für die Diskussionen und Anregungen in der Endphase der Arbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. Patrick Vogt, der meine gesamte Promotionszeit als Betreuer begleitet hat. Sein kontinuierliches Interesse, die wertvollen Diskussionen, motivierenden Gespräche und die unzähligen hilfreichen Kommentare, genauso wie die heitere, offene Atmosphäre und die rat- und tatkräftige Unterstützung im Labor waren eine wichtige Unterstützung für mich. Ich habe sehr von seinen Erfahrungen und seiner Expertise profitiert.

Frau Dr. Andrea Navarro-Quezada und Frau Dr. Daria Skuridina, die die ersten Jahre meiner Promotion begleitet und mitbetreut haben, danke ich sehr für die gute Zusammenarbeit, die tolle, herzliche Atmosphäre und ihre Bereitschaft zu helfen, wann immer Hilfe nötig war. Ich denke gerne an diese Zeit zurück - ich finde, wir waren ein Dream-Team!

Herrn Christoph Reich möchte ich für die PL-Messungen, deren Datenaufbereitung und die gute Zusammenarbeit danken sowie für die anregenden Diskussionen während meiner gesamten Promotionszeit. Frau Dr. Ingrid Koslow danke ich für das Wachsen der Proben und die XRD-Messungen, Herrn Dr. Martin Frentrup ebenso, sowie für die kompetente und freundliche Unterstützung. Herrn Dr. Konrad Bellman danke ich sehr für sein offenes Ohr und die motivierenden Gespräche sowie seine stete Hilfsbereitschaft. Dr. Tim Wernicke, Martin Guttmann und Johannes Enslin möchte ich für ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danken, Dr. Martin Martens und Dimitri Henning für die Unterstützung bei den PL-Messungen. Herrn Prof. Dr. Holger Eisele danke ich für das Interesse und das hilfreiche Bereitstellen von Equipment.

Allen bisher nicht genannten Mitgliedern der AG Kneissl sei herzlichst für das angenehme Arbeitsklima und ihre Kooperationsbereitschaft gedankt. Dem Team des Isas danke ich ebenso für die tolle, freundliche Arbeitsatmosphäre.

Allen involvierten Freunden möchte ich für ihr Interesse an meiner Arbeit, ihre Geduld und die vielfältige Unterstützung danken. Insbesondere danke ich Dr. Holger Schmeckebier für viele fruchtbare Diskussionen und die äußerst wertvolle Unterstützung in Word, Origin und Corel, und Tanya Lackner für das aufrichtige Interesse sowie für die herzliche Unterstützung in allen Lebenslagen immer dann, wenn es am nötigsten war, und Ute und Karsten Schmeckebier möchte ich danken für ihre stets offenen Arme.

Schließlich möchte ich noch meinen Eltern danken, für die mentale Unterstützung und den Stolz, den sie mir oft ausgedrückt haben und durch den sie mich immer wieder motiviert haben.