

# Untersuchungen zur metallorganischen Gasphasenepitaxie von Gruppe III Nitriden auf Silizium (111)

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Physik  
der Universität Regensburg



vorgelegt von  
Andreas Able  
aus  
Straubing  
2004

Promotionsgesuch eingereicht am 2. September 2004

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Werner Wegscheider

**Prüfungsausschuss:**

**Vorsitzender:** Prof. Dr. Dieter Strauch

**1. Gutachter:** Prof. Dr. Werner Wegscheider

**2. Gutachter:** Prof. Dr. Josef Zweck

**weiterer Prüfer:** Prof. Dr. Max Maier

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>7</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>10</b>
<b>1 Eigenschaften der Gruppe III Nitride</b>	<b>13</b>
1.1 Kristallographische, chemische, thermische und mechanische Eigenschaften . . . . .	13
1.2 Optische und elektronische Eigenschaften . . . . .	16
1.3 Charakterisierungsmethoden . . . . .	18
1.3.1 Mikroskopie . . . . .	18
1.3.2 Röntgendiffraktometrie . . . . .	20
1.3.3 Weißlichtreflektometrie . . . . .	24
1.3.4 Photolumineszenz . . . . .	27
1.3.5 Magnetotransport . . . . .	29
<b>2 Herstellung</b>	<b>31</b>
2.1 Volumenkristalle . . . . .	31
2.2 Epitaxie . . . . .	32
2.2.1 Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE) . . . . .	32
2.2.2 Molekularstrahlepitaxie (MBE) . . . . .	33
2.3 Substrate . . . . .	34
2.3.1 Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) . . . . .	35
2.3.2 Siliziumkarbid (6H-SiC) . . . . .	36
2.3.3 Silizium und alternative Substrate . . . . .	37
<b>3 MOVPE</b>	<b>39</b>
3.1 Einführung . . . . .	39
3.1.1 Aufbau . . . . .	39
3.1.2 Vorstufen . . . . .	43

3.2	Theoretische Grundlagen . . . . .	46
3.2.1	Thermodynamik . . . . .	48
3.2.2	Hydrodynamik und Massentransport . . . . .	49
3.2.3	Kinetik . . . . .	50
3.3	Heteroepitaxie . . . . .	54
3.3.1	Nukleationsmodelle . . . . .	54
3.3.2	Verspannungen und Versetzungen . . . . .	55
3.4	Spezielle Eigenschaften der Nitridepitaxie . . . . .	55
3.4.1	Ammoniak als Stickstoffquelle . . . . .	55
3.4.2	Der Anwuchsprozess . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Erarbeitung wichtiger allgemeiner Prozessparameter</b>	<b>59</b>
4.1	Pufferschicht auf Saphir . . . . .	60
4.2	Epitaxieschicht . . . . .	62
4.3	Dotierung . . . . .	64
4.3.1	n-Dotierung . . . . .	64
4.3.2	p-Dotierung . . . . .	66
<b>5</b>	<b>GaN auf Si(111)</b>	<b>69</b>
5.1	Silizium - relevante Eigenschaften für die Nitridepitaxie . . . . .	69
5.2	Meltback Etching . . . . .	72
5.2.1	Niedertemperatur AlN Puffer . . . . .	72
5.2.2	Hochtemperatur AlN Puffer . . . . .	74
5.3	Cracking . . . . .	77
5.3.1	Compliant Substrates und strukturierte Substrate . . . . .	78
5.3.2	Kontrolle des Spannungszustandes während der Epitaxie . . . . .	79
<b>6</b>	<b>AlGaN auf Si(111)</b>	<b>86</b>
6.1	GaN/AlGaN Heterostrukturen . . . . .	87
6.1.1	Polarisationsinduzierte zweidimensionale Ladungsträgergase . . . . .	87
6.1.2	Quantengraben Strukturen . . . . .	90
6.1.3	Versuche zum Überwachsen . . . . .	92
6.2	Selbstorganisierte $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ Übergitter . . . . .	100
6.2.1	Zur Röntgendiffraktometrie an Übergitter-Strukturen . . . . .	100
6.2.2	Nachweis . . . . .	101
6.2.3	Eigenschaften . . . . .	102

---

6.2.4 Diskussion . . . . .	108
<b>Ausblick</b>	<b>113</b>
<b>Anhang A - Die hexagonale Kristallsymmetrie</b>	<b>115</b>
<b>Anhang B - Referenzprozesse</b>	<b>117</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>123</b>



# Vorwort

Einleitende Worte zum Thema Galliumnitrid klingen immer ähnlich: Es wird auf die Entstehungsgeschichte des Forschungsgebietes Mitte der 90er Jahre eingegangen und die Errungenschaften für die Optoelektronik gepriesen. Dabei werden meist populärwissenschaftlich interessante Anwendungen wie DVD, *Blu Ray Disk*<sup>1</sup> oder Beamer nicht ausgelassen.

Ich bin der Meinung, dass die Nitridforschung mittlerweile längst an einem Punkt angelangt ist, an dem man sich nicht mehr mit solch allgemeinen Thematiken aufhalten soll und muss. Zu sehr sind sie bereits in den Alltag eingeflossen. Keiner würde daran denken, eine Arbeit, die sich im weitesten Sinne mit Galliumarsenid beschäftigt, mit roten Leuchtdioden (LEDs) anzupreisen. Daher werde ich dieses Vorwort dazu nutzen, um den Blick ein wenig in die Zukunft der Nitrid-Technologie und im speziellen der Epitaxie zu richten.

## Die traditionellen Substrate sterben aus

Nach wie vor werden sämtliche industriell und 90% der in Forschungseinrichtungen hergestellten GaN-Schichten auf Saphir und Siliziumkarbid abgeschieden. Der große Preisunterschied dieser beiden Substrate teilt die Anwendungsgebiete in zwei Bereiche ein. Für anspruchsvolle, hochpreisige Bauelemente wie Laserdioden sind die Substratkosten vergleichsweise irrelevant. Die geringere Gitterfehlanpassung, die gemeinsamen Spaltflächen mit GaN und die Dotierbarkeit machen SiC zum prädestinierten Wafermaterial. Saphir hingegen ist aufgrund seines deutlich niedrigeren Preises vor allem für LEDs von Interesse. Hier sind die Qualitätsansprüche an die Epitaxie geringer und Spaltflächen nicht unbedingt nötig. Vor allem aber drängt der Markt nach möglichst preiswerten blauen Dioden.

Doch der Wunsch jedes Epitaktikers ist es natürlich, Wafer aus Volumenmaterial des abzuscheidenden Halbleiters zur Verfügung zu haben. In den letzten Monaten

---

<sup>1</sup>© Produktname Sony, deshalb die ungewöhnliche Schreibweise

mehren sich die Anzeichen, dass dieser Wunsch auch für Nitrid-Epitaktiker in nicht allzu ferner Zukunft in Erfüllung gehen wird. Bereits heute sind AlN- und GaN-Substrate in mäßiger Qualität und Stückzahl erhältlich. Aus den bereits für SiC angegebenen Gründen wird es daher nur noch eine Frage der Zeit sein, bis sie sich für anspruchsvolle Anwendungen etabliert haben. Auch hier wird der Preis nur eine untergeordnete Rolle spielen, so dass man davon ausgehen kann, dass sie letztlich SiC ersetzen werden.

Aber auch auf dem Niedrigpreis-Segment ist in Zukunft noch Bewegung möglich. In diesem Zusammenhang messe ich dem diese Arbeit gewidmeten Silizium große Bedeutung zu. Aus epitaktischer Sicht ist es dem traditionellen Substratmaterial Saphir nur unwesentlich unterlegen. Wie gezeigt werden wird, sind die entscheidenden Probleme wie chemische Instabilität und thermische Fehlanpassung lösbar. Ihnen steht aber ein riesiger Vorteil gegenüber, der Kostenfaktor. Dies beginnt schon bei den Substratkosten selbst, die nur etwa ein Zehntel betragen und geht weiter bei den Prozessierungskosten. Zum einen ist Silizium in beliebigen Dotierungen erhältlich, wodurch eine Kontaktierung von der Substratseite ermöglicht wird. Aufwendige Mesa-Strukturierung entfällt, wobei nebenbei auch noch die Nutzfläche fast verdoppelt wird. Desweiteren bilden sich beim Aufwachsen auf (111)-orientiertem Material gemeinsame Spaltflächen aus, was das Vereinzeln deutlich erleichtert. Nicht zuletzt klingt die ungewöhnliche Idee einer „Hybrid-Epitaxie“ ausgesprochen motivierend. Man stelle sich vor, konventionelle Siliziumelektronik und Nitrid-Heterostrukturen auf einem einzigen Chip zu integrieren. Denkt man dabei an Hochfrequenz-Anwendungen, wäre das Handy der Zukunft bald sprichwörtlich im hohlen Zahn unterzubringen.

Die nächsten Jahre werden zeigen, ob es tatsächlich zur Ablösung der traditionellen Substrate kommen wird. Ich bin fest davon überzeugt und hoffe, dass ich dazu einen kleinen Beitrag geleistet habe.

## **Danksagung**

Abschließend möchte ich dieses Vorwort dazu nutzen, um allen zu danken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. In erster Linie natürlich Prof. Dr. Werner Wegscheider, der mir die Arbeit an seinem Lehrstuhl erst ermöglichte und meiner Kreativität freien Lauf ließ. Desweiteren meinen Diplomanden Klaus Wagenhuber und Manfred König, die nicht nur durch ihr wissenschaftliches Arbeiten, sondern auch durch ihre Freundschaft zum Gelingen dieser Dissertation beitrugen. Dies gilt natürlich auch für alle weiteren Kollegen für ihre Hilfe in physikalischen, technischen



oder persönlichen Fragen und nicht zuletzt für das Korrekturlesen. Peter Müller sei herzlichst für sein unaufdringliches Beiseitestehen gedankt. Er weiß, dass ich am liebsten alles alleine mache und war dennoch immer da, wenn ich eine dritte Hand brauchte. Ganz besonderer Dank gilt außerdem Karl Engl und den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Zweck für die viele Arbeit, die sie in die Präparation und TEM-Auswertung meiner Proben gesteckt haben. Ich hoffe, dass nicht nur ich davon profitiert habe.

„Last but not least“ möchte ich natürlich meinen Eltern und meiner lieben Moni für ihre Geduld und ihre seelische und moralische Unterstützung in den vergangenen Jahren danken.

Regensburg, im August 2004

Andreas Able

# Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen geeigneten Epitaxieprozess für die Abscheidung einkristalliner Gruppe III-Nitrid Schichten auf Silizium zu entwickeln. Als Methode wurde dazu die metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE<sup>2</sup>) verwendet.

Zu Beginn der Arbeit werden zunächst die wichtigsten kristallographischen, chemischen, thermischen, optischen und elektronischen Eigenschaften der Verbindungshalbleiter Indiumnitrid (InN), Galliumnitrid (GaN) und Aluminiumnitrid (AlN) zusammengefasst. Dabei wurde der Schwerpunkt speziell auf die hexagonale Wurtzitstruktur ( $\alpha$ -Phase) gelegt, da sie die thermodynamisch stabilste Phase ist und dadurch auch am leichtesten epitaktisch hergestellt werden kann.

Ein direkter Zugang zu spezifischen, bzw. qualitätsrelevanten Eigenschaften bestand in einer Reihe von Charakterisierungsmethoden, die im Anschluss beschrieben werden. Licht- und Elektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie, Weißlichtinterferenz, Photolumineszenz und Magnetotransportmessungen lieferten wichtige Informationen für die Optimierung der Epitaxie.

In Kapitel 2 wird zunächst die Problematik der Volumenkristallzucht von Gruppe III-Nitriden erläutert, bevor die neben der MOVPE gängigsten Epitaxiemethoden HVPE und MBE vorgestellt und ihre Vor- Nachteile diskutiert werden. Anschließend werden die traditionellen Wafermaterialien Saphir und Siliziumkarbid genauer unter die Lupe genommen und ein Überblick über die Vielzahl weiterer Substratmaterialien gegeben.

Der Aufbau und die technische Funktionsweise der MOVPE, sowie weitere experimentelle Details bilden den ersten Teil von Kapitel 3. Danach werden die von Gerald B. Stringfellow erarbeiteten theoretischen Grundlagen der thermo- und hydrodynamischen Vorgänge, sowie Massentransport und Kinetik beschrieben. Am Schluss dieses Abschnitts werden Aspekte der Heteroepitaxie im Allgemeinen und Eigenschaften der Nitridepitaxie im Speziellen betrachtet.

---

<sup>2</sup>Metal Organic Vapor Phase Epitaxy

Mit Kapitel 4 beginnt der experimentelle Teil der Arbeit. In diesem Kapitel werden die grundlegenden allgemeinen Prozessparameter zusammengefasst, die durch die Optimierung eines Abscheideprozesses auf Saphir entstanden sind. Als wichtigstes Ergebnis gilt es hier festzuhalten, dass die Schichtqualität entscheidend durch den Verzicht auf eine Nitridierung des Substrates verbessert werden konnte.

Die Gitterfehlpassung von GaN auf Silizium beträgt -16,9 %. Dennoch stellt dies nicht die entscheidende Problematik bei der Epitaxie dar. Wie in Kapitel 5 dargestellt, sind die größten Hürden dabei in erster Linie das „Meltback Etching“, eine schicht- und substraterstörende chemischen Reaktion von Gallium mit Silizium, sowie das durch den im Vergleich zu GaN kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si verursachte Reißen der Schichten.

Die Lösung dieser beiden Problematiken ist als zentrales Ergebnis dieser Dissertation hervorzuheben. Es konnte gezeigt werden, dass AlN in hoher einkristalliner Qualität direkt auf Si(111) abgeschieden werden kann. Trotz großer Gitterfehlpassung ist dabei das auf Saphir ausgeprägte Volmer-Weber Wachstum nicht zu beobachten. Dies wird auf eine erhöhte Nukleationsdichte auf den aufgrund ihrer geringeren thermischen und chemischen Resistenz bei Prozesstemperatur mikroskopisch aufgerauten Si-Oberflächen zurückgeführt.

Als Puffer aufgebracht, dienen rund 100 nm dicke AlN-Schichten als Diffusionsbarrieren für Si- bzw. Ga-Atome und verhindern dadurch effizient das Meltback Etching.

Das Reißen der GaN-Schichten resultiert aus der tensilen Verspannung, die sich wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beim Abkühlen von Prozess- auf Raumtemperatur aufbaut. Eine während des Wachstums gezielt aufgebaute kompressive Verspannung kann dem entgegenwirken. Es konnte gezeigt werden, dass diese in einem graduellen Übergang von AlN nach GaN innerhalb von etwa 400 nm maximal wird. Plausibel wird dies, da dadurch die lokale Gitterfehlpassung stets klein genug bleibt, um Versetzungseinbau zu vermeiden, der verspannungsabbauend wirkt. Die kritische Schichtdicke, ab der es wieder zum Reißen der Schichten kommt wurde dadurch mit 2,5  $\mu\text{m}$  mehr als verdoppelt.

Im letzten Kapitel werden Experimente mit der ternären Legierung AlGaIn und daraus aufbauenden Heterostrukturen vorgestellt. Dabei konnten durch die hohe Polarität des Materialsystems verursachte Effekte wie zweidimensionale Elektromengase, quantenunterstützter Stark-Effekt und Franz-Keldysh-Effekt nachgewiesen werden.

Desweiteren wird die Anwendung der Methode des „cleaved edge overgrowth“ auf die MOVPE von Gruppe III-Nitriden untersucht und erste Ergebnisse der Strukturierung eines Quantendrahtes vorgestellt.

Den Abschluss bildet die tiefgehende Analyse eines bemerkenswerten Phänomens der Epitaxie des ternären AlGaIn.

Es wird die Möglichkeit einer vertikalen Entmischung der Legierung unter Ausbildung von selbstorganisierten Übergittern der Form  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  bestätigt. Es konnte gezeigt werden, dass seine Periodenlänge gezielt im Bereich von rund 1,5 nm bis 6 nm über die Flussraten der Gruppe III Vorstufen gesteuert werden kann. Als Entstehungsmechanismus wird eine durch die kompressive Verspannung induzierte periodische Segregation vorgeschlagen.

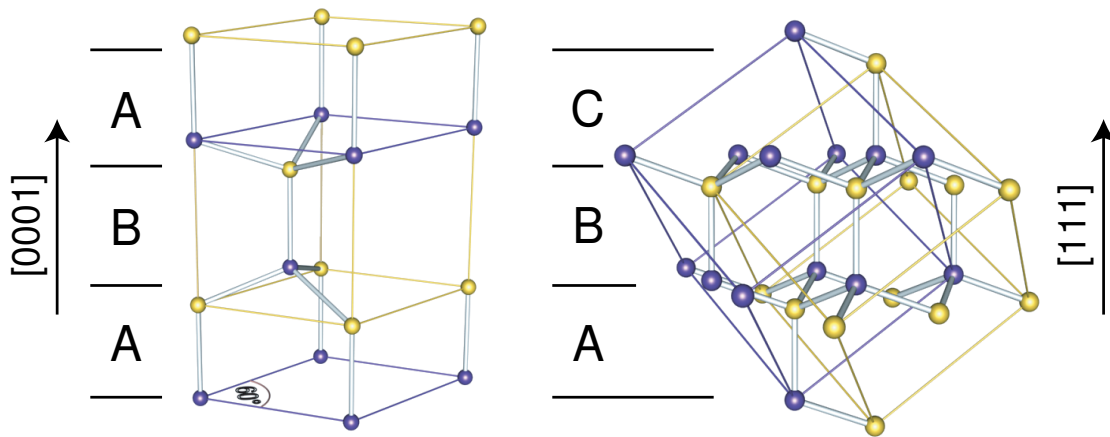
# Kapitel 1

## Eigenschaften der Gruppe III Nitride

### 1.1 Kristallographische, chemische, thermische und mechanische Eigenschaften

Von den Gruppe III Nitrid Halbleitern AlN, GaN und InN sind drei Kristallmodifikationen bekannt. Die hexagonale Wurtzitstruktur, auch als  $\alpha$ -Phase bezeichnet, ist dabei die thermodynamisch stabilste Phase [Amb98]. Durch Wahl geeigneter Substrate, beispielsweise Silizium, Magnesiumoxid oder GaAs, die eine kubische Symmetrie vorgeben, lässt sich auch eine stabile Zinkblende Phase ( $\beta$ -Phase) abscheiden. Grund dafür ist die Tendenz des Systems, die topologische Kompatibilität an der Grenzfläche zum Substrat auf Kosten der günstigeren Kristallstruktur zu maximieren. Eine dritte Modifikation, die NaCl Struktur kann sich in allen drei Halbleitern nur unter sehr hohen Drücken ausbilden, und ist unter Normalbedingungen metastabil [Gro91]. Ihr wird daher keine Bedeutung in der Forschung zugeschrieben.

Die Wurtzitstruktur (Raumgruppe  $P6_3mc$ ) lässt sich am einfachsten durch zwei um  $[0, 0, \frac{5}{8}]$  ineinander verschobene hcp Zellen mit Stickstoff- bzw. Metallatomen als Basis beschreiben. Das gemeinsame Translationsgitter ist hexagonal mit zwei betragsmäßig gleichen Basisvektoren  $a_1 = a_2 = a$ , die einen Winkel von  $120^\circ$  einschließen, sowie einen dritten  $c$  senkrecht dazu [Gia92]. Wie aus Abbildung 1.1 ersichtlich ergeben sich dadurch  $\{0001\}$ -Atomdoppellagen mit einer Schichtfolge AB. Durch die fehlende Inversionssymmetrie entlang der  $[0001]$ -Achse ist diese für das Wachstum bevorzugte Kristallrichtung stark polar. Die daraus resultierenden pyro- und piezoelektrischen Felder sind rund eine Größenordnung höher als in kon-



**Abbildung 1.1:** Kristallstruktur von Wurtzit- (links) und Zinkblendemodifikation (rechts) der Gruppe III-Nitride

ventionellen III-V Halbleitern und führen zu außerordentlichen Effekten in Nitrid-Heterostrukturen<sup>1</sup>.

Die Zinkblende Phase ( $F\bar{4}3m$ ) ist ähnlich aufgebaut. Hier sind zwei fcc Unterzellen um  $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$  ineinander verschoben. Die drei betragsmäßig gleichen Basisvektoren stehen paarweise senkrecht aufeinander [Gia92]. Aus Abbildung 1.1 wird ersichtlich, dass sich wie bei der Wurtzitstruktur eine tetraedrische Koordination der Bindungen ausbildet. Die zur  $\alpha$ -Phase äquivalenten Atomdoppellagen sind in der kubischen Symmetrie parallel zur  $\{111\}$ -Ebene. Ein Unterschied ergibt sich aus der Stapelfolge, die hier ABC lautet. Die „C“-Lage ist um  $30^\circ$  gegenüber der „A“-Lage gedreht. Die Ähnlichkeit zur Wurtzitphase ist das größte Problem bei der epitaktischen Abscheidung der kubischen Phase. Ein einziger Stapelfehler bringt das System in die thermodynamisch günstigere Modifikation. In den letzten Jahren ist daher das Interesse an der kubischen Phase stark zurückgegangen, obwohl die kleineren Bandlücken gerade für die Optoelektronik einen geradezu idealen Bereich abstecken. Auch in dieser Arbeit wird ausschließlich die hexagonale Phase betrachtet, insbesondere auch bei den Angabe von Materialkonstanten sofern nicht explizit anders spezifiziert.

Die dichteste Kugelpackung der Atome in den Unterzellen und ihre tetraedrische Koordination zueinander führen in der Regel zu hohen Bindungsenergien. Bei den Nitriden ist diese Eigenschaft aufgrund des Stickstoffs besonders ausgeprägt. Durch seinen sehr kleinen Atomradius von nur  $0,7 \text{ \AA}$  [Kit96] können sich kurze und damit starke kovalente Bindungen ausbilden und die im Vergleich zu Arsen hohe Differenz

<sup>1</sup>Näheres hierzu findet sich in Kapitel 6.1

Material		InN	GaN	AlN
Kristallstruktur		Wurtzit (Zinkblende)	Wurtzit (Zinkblende)	Wurtzit (Zinkblende)
Raumgruppe		P6 <sub>3</sub> mc (F $\bar{4}$ 3m)	P6 <sub>3</sub> mc (F $\bar{4}$ 3m)	P6 <sub>3</sub> mc (F $\bar{4}$ 3m)
Gitterkonstante	$a$ [nm]	0,3548 (0,498)	0,3189 (0,452)	0,3112 (0,438)
	$c$ [nm]	0,5760	0,5185	0,4982
Ausdehnungs- koeffizient	$\alpha_a [10^{-6} \text{K}^{-1}]$	3,6	5,59	4,2
	$\alpha_c [10^{-6} \text{K}^{-1}]$	2,6	3,17	5,3
Dichte	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	6,81	6,15	3,21
Bindungsenergie	$E_B$ [eV]	1,93	2,20	2,28
Schmelzpunkt	$T_S$ [°C]	2146	2791	3487
Dekompositionstemp- eratur	$T_D$ [°C]	630	850	1040

**Tabelle 1.1:** Kristallographische, chemische und thermische Eigenschaften [Chi94, Edg94, Amb96]

der Elektronegativität zu den Metallen erhöht den ionischen Anteil der Bindung. Daraus resultieren nicht nur die großen Bandlücken sondern auch die hervorragenden chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften (siehe Tab. 1.1, 1.2).

Letztere äußern sich in Elastizitätskonstanten die, abgesehen von InN, die Größenordnung derer von Diamant aufweisen (vgl. Tab. 1.2). Die Moorsche Härte beträgt etwa sieben [www01]. Das System ist also auch prädestiniert für Anwendungen der Mikro- und Nanomechanik [Cle01].

Der Schmelzpunkt von Galliumnitrid beträgt 2791 °C [Edg94]. Der Gleichgewichtsdampfdruck von Stickstoff ist dabei jedoch rund 45 kbar [Por97]. Unter Normalbedingungen dekomponiert GaN also bereits weit vor Erreichen des Schmelzpunktes. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei InN und AlN. Abschnitt 2.1 geht darauf noch genauer ein. Hier sei lediglich angemerkt, dass das entscheidende Kriterium für die thermische Stabilität der Nitride ihre Dekompositionstemperatur bei Normaldruck ist. Diese liegt aber immerhin noch bei weit über 600 °C.

In Hinblick auf mögliche Anwendungen positiv, für die Herstellung und Strukturierung von Bauelementen allerdings sehr hinderlich, ist die äußerst ausgeprägte Resistenz gegen fast alle nasschemischen Ätzverfahren. S. J. Pearton liefert eine Zusammenfassung der Ätzraten 29 verschiedener klassischer saurer und alkalischer

Material		GaN	AlN	Diamant	GaAs
Moorsche Härte		7	7	10	4-5
Elastizitätsmoduli	$C_{11}$ [GPa]	390	411	1076	119
	$C_{12}$ [GPa]	145	149	125	53,4
	$C_{44}$ [GPa]	105	125	577	59,6
Young-Modul	$Y_0$ [GPa]	181	308	1050	85,9
Bulk-Modul	$B_S$ [GPa]	210	201	442	75,3

**Tabelle 1.2:** Mechanische Eigenschaften im Vergleich zu Diamant und Galliumarsenid [Pol96, Mor99, Lev96, ww01].

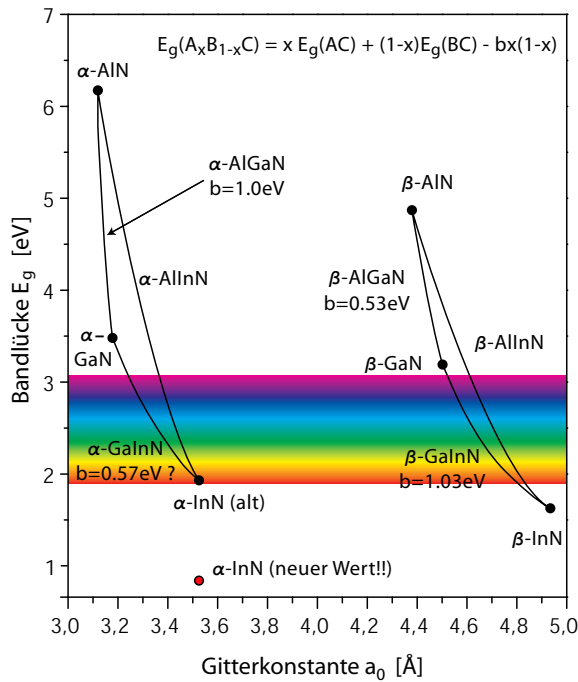
Ätzen [Pea99]. Bei GaN konnte in keinem Fall eine relevante Abtragung nachgewiesen werden. Bei InN und AlN ist die Situation etwas besser. Einige nasschemische Verfahren zeigen vertretbare Ätzzraten bis hoch zu einigen  $\mu\text{m}/\text{min}$ , bzw. lift off<sup>2</sup>. Vor allem bei AlN darf jedoch angezweifelt werden, ob dies nicht vielmehr auf die schlechtere Kristallqualität zurückzuführen ist.

## 1.2 Optische und elektronische Eigenschaften

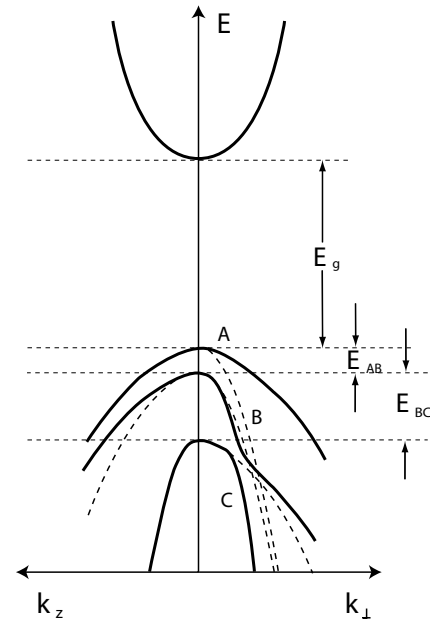
Obwohl die erste epitaktische Abscheidung nun schon 35 Jahre [Mar69], die erste GaN Laserstruktur schon 13 Jahre zurückliegt [Nak91a], sorgen die Nitride immer wieder für Überraschungen. War man sich bisher sicher, die Bandlücken von AlN, GaN und InN zu kennen, musste der Wert für letztere erst in jüngster Zeit verworfen werden. Betrachten wir hierzu die klassische Übersichtsdarstellung, in der die Bandlücke über der Gitterkonstante aufgetragen ist (Abb. 1.2). Abgesehen von kubischem AlN sind die Bandlücken aller Nitride inklusive ihrer ternären Legierungen direkt. Dies ermöglicht optische Anwendungen im Bereich des ultravioletten ( $E_g(\text{AlN}) = 6,2 \text{ eV} \hat{=} 100 \text{ nm}$ ) bis hin ins rote Licht. Für die Bandlücke von InN hatte sich ein Wert von 1,89 eV, einer Wellenlänge von 653 nm entsprechend, etabliert. In den Jahren 2001 bis 2003 jedoch lieferten neue Messungen einer Reihe unabhängiger Gruppen Ergebnisse, die diesen Wert auf höchstens 1 eV nach unten korrigieren ließen, die Tendenz geht zu einem Wert von  $E_g(\text{InN}) = 0,9 \text{ eV}$  [Inu01, Wei03]. Grund für die offensichtlich bisher falsche Bestimmung ist die schlechte Kristallqualität und das Fehlen von dicken Schichten Indiumnitrids. Somit ist der spektral abdeckbare Bereich theoretisch bis auf 1380 nm in das Infrarote hinein erweitert. In der Pra-

<sup>2</sup>Ablösen der Schicht; meist auf eine Unterätzung zurückzuführen.





**Abbildung 1.2:** Übersichtsdarstellung von Bandlückenenergien und Gitterkonstanten der Gruppe III Nitride in kubischer und hexagonaler Modifikation



**Abbildung 1.3:** Bandstruktur von GaN am  $\Gamma$ -Punkt (schematisch). Der parabolisch angepasste Verlauf ist gestrichelt eingezeichnet. [Wag02]

xis erschwert allerdings die spinodale Mischlücke von InGa<sub>N</sub> die Herstellung von Legierungen mit beliebigem Indiumgehalt [HoS96].

Durch den deutlich nach unten korrigierten Wert der Bandlücke sind natürlich auch die bisher angenommenen Bowingfaktoren<sup>3</sup> für InGa<sub>N</sub> und AlIn<sub>N</sub> anzuzweifeln. Leider existieren dazu noch keine neueren Untersuchungen.

Exemplarisch für die Nitride in hexagonaler Modifikation zeigt Abbildung 1.3 den Bandverlauf von GaN am  $\Gamma$ -Punkt. Durch das Kristallfeld spaltet das Valenzband in zwei Zustände auf. Bei zusätzlicher Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung entstehen Leichtloch (LH)- und Schwerlochband (HH). Daraus ergeben sich drei exzitronische Übergänge ( $X_A$ ,  $X_B$ ,  $X_C$ ), die sich in der Photolumineszenz beobachten lassen. Eine zuverlässige Bestimmung der Bandverläufe, speziell in Heterostrukturen ist jedoch aufgrund der hohen Polarisationsfelder nur sehr schwer möglich. Dies

<sup>3</sup>Der Bowingfaktor beschreibt den die nichtlineare Abhängigkeit der Bandlücke ternärer Legierungen von ihrer Komposition (siehe Formel in Abb. 1.2 oben).

Material		InN	GaN	AlN
Bandlücke	$E_g$ [eV]	0,9 (1,89)	3,42	6,2
Brechungsindex	n	2,88 @ 0 eV	2,35 @ 1 eV	2,15 @ 3 eV
		3,05 @ 1 eV	2,85 @ 3,4 eV	2,85 @ 3,4 eV
Dielektrizitätskonstante	$\epsilon_r$	15,3	10,4	8,5
	$\epsilon_\infty$	8,4	5,5	4,7
eff. Elektronenmasse	$m_e^*$	0,11	0,18	0,27
kleinste eff. Lochmasse	$m_h^*$	0,11	0,14	0,24

**Tabelle 1.3:** Optische und elektronische Eigenschaften [Mor99, Che96, Str92, Edg99, Wei03]. Der in Klammern angegebene Wert für die Bandlücke von InN ist der bisher angenommene, offensichtlich falsch.

reflektiert sich unter anderem in der großen Streuung in der Literatur zu findender Bandkantendiskontinuitäten. Beispielsweise reichen die Werte für die Leitungsbanddifferenz am Übergang GaN/InN von 0,43 eV bis 1,09 eV [Mar96, Alb94]. Hier besteht noch massiver Klärungsbedarf.

Die effektiven Ladungsträgermassen sind wie von Halbleitern großer Bandlücke zu erwarten groß. Die Elektronenmasse in Galliumnitrid ist beispielsweise fast drei mal so groß als in Galliumarsenid. Dies lässt sich intuitiv in einem allgemeinen Zonenschema erklären: Hohe Bandlücken resultieren in großen Krümmungsradien am Rand der Brillouinzone, die proportional zur Ladungsträgermasse sind. Damit verbunden steigen auch die Ionisationsenergien von Störstellen stark an [Abl00].

## 1.3 Charakterisierungsmethoden

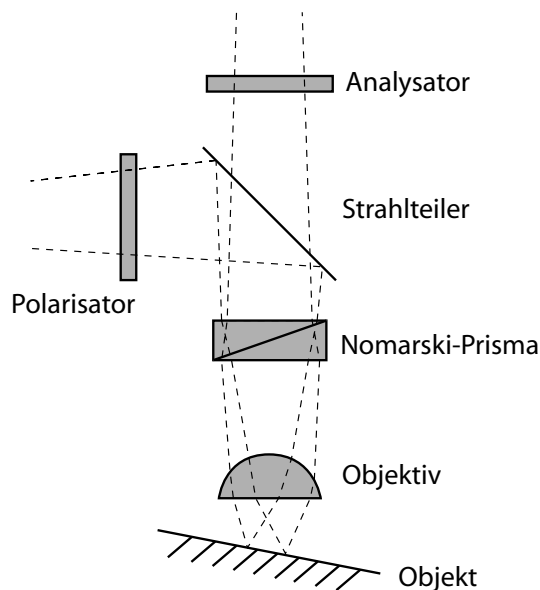
Auch nur die wichtigsten material- und strukturspezifischen Charakterisierungsmethoden an Gruppe III Nitriden aufzulisten würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Es wird daher im Folgenden nur auf die an unseren Proben durchgeführten Experimente eingegangen.

### 1.3.1 Mikroskopie

#### Lichtmikroskop

Besonders im frühen Stadium der Entwicklung epitaktischer Prozesse liefert bereits das Lichtmikroskop wichtige und oft sogar ausreichende Informationen zur

Optimierung. In der Praxis konnte festgestellt werden, dass die Flächendichten großer und kleiner Defekte stets in etwa im gleichen Verhältnis auftreten. Daher kann über die im Lichtmikroskop beobachtbaren Defekte auch auf die nicht mehr auflösbare Mikrostruktur geschlossen werden. Am Lehrstuhl steht zu diesem Zweck ein *Nikon Optiphot 66M* zur Verfügung. Das Mikroskop erlaubt Vergrößerungen von 50-, 400- und 1000-fach, die Auflösungsgrenze liegt bei etwa 150 nm. Mittels einer digitalen Mikroskopkamera *Nikon DXM 1200* können Bilder mit einer hohen Auflösung von bis zu zwölf Megapixel aufgenommen werden. Neben der herkömmlichen Hell- und Dunkelfeldmikroskopie bietet das Gerät die Möglichkeit von Phasenkontrast- und Nomarski-Mikroskopie. Gemeinsam sind beiden Methoden die gekreuzten Polarisatoren im Strahlengang zwischen Beleuchtung bzw. Okular und Objektiv. Im herkömmlichen Phasenkontrastmodus entsteht der Bildkontrast durch eine morphologie- und materialspezifische Polarisationsdrehung an der Probe, wodurch der Analysator das Licht teilweise passieren lässt. Voraussetzung dafür ist jedoch ein optisch aktives Medium als Probe. In der Regel liefert der Phasenkontrastmodus für Halbleiterschichten nur wenig bis keinen Kontrast.



**Abbildung 1.4:** Strahlengang im Nomarski-Mikroskop [All68]. Beim herkömmlichen Polarisationsmodus entfällt das Nomarskiprisma.

Beim Nomarski- oder Differential-Interferenz-Kontrast (DIK)-Modus wird durch ein spezielles doppelbrechendes Wollastonprisma, dem Nomarskiprisma, zwischen den beiden Polarisatoren der einfallende Strahl in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilstrahlen aufgespalten. Die Strahlen treffen weiterhin parallel aber im Abstand einiger 100 nm zueinander auf die Probe, von der sie reflektiert werden. Beim zweiten Durchlaufen des Prismas werden sie wieder auf einen Strahl vereinigt und treffen

schließlich auf den Analysator. Der aus der Oberflächenrauigkeit resultierende Wegunterschied führt zu einem Interferenzbild unter Drehung der Polarisierung. Dadurch entsteht ein Kontrast der Morphologie mit einer Höhenauflösung von etwa 10 nm. Die laterale Auflösung wird durch den Doppelfokus allerdings geringfügig verschlechtert [All68].

### **Rasterelektronenmikroskop (REM)**

Das REM ermöglicht die Erfassung von Morphologien mit einer Auflösung, die mit einigen Nanometern mindestens eine Größenordnung besser ist als beim Lichtmikroskop. Vor allem aber brilliert es durch eine äußerst hohe Schärfentiefe, die zu sehr plastischen Bildern führt. Neben dem herkömmlichen Sekundärelektronen-Kontrast ermöglichen einige Geräte die spektrale Detektion der charakteristischen Röntgenstrahlung (EDX)<sup>4</sup>, wodurch eine orts aufgelöste Kompositionsanalyse durchgeführt werden kann. Diese Methode stand uns leider nicht zur Verfügung. Auf die Funktion des REM muss hier nicht näher eingegangen werden, sie ist in fast jedem Experimentalphysikbuch nachzulesen (z.B. [Ber93]). Für die Charakterisierung der Nitridproben bildet es eine ideale Ergänzung zum Lichtmikroskop, da es verhältnismäßig einfach zu bedienen ist und keine Probenvorbereitung erfordert.

### **Transmissionselektronenmikroskop (TEM)**

Durch Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Zweck stand uns in Form des Transmissionselektronenmikroskops ein weiterer Schritt hin zu höheren Auflösungen zur Verfügung. Dadurch werden selbst einzelne Atomlagen sichtbar. Die TE-Mikroskopie erfordert jedoch auch den größten Aufwand bei der Probenpräparation und Abbildung und kann daher nicht als Standardcharakterisierung eingesetzt werden. Die an der Fakultät entstandene Dissertation von Stefan Kaiser liefert eine gute Zusammenfassung zur Technik und den Möglichkeiten der TEM-Charakterisierung von Nitriden [Kai00].

## **1.3.2 Röntgendiffraktometrie**

Die Röntgendiffraktometrie basiert auf dem Prinzip der Braggschen Beugung am Einkristall. Ein Röntgenstrahl wird dabei an einer beliebigen planparallelen Netzebenenschar reflektiert. Durch den winkelabhängigen Phasenunterschied kommt es zur

---

<sup>4</sup>Energy Dispersive X-ray Analysis

Interferenz der reflektierten Teilstrahlen. Die maximale Intensität hat der gebeugte Strahl unter den Winkeln, für die die Phasendifferenz ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der einstrahlenden Wellenlänge  $\lambda$  wird. Es gilt:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

mit dem Glanzwinkel  $\theta$  und dem Netzebenenabstand  $d$ . Dieser berechnet sich für die Netzebenenschar  $\{hkl\}$  (bzw.  $\{hkil\}$  bei vierzähliger Notation) durch Addition der Basisvektoren. Für hexagonale Elementarzellen gilt die Beziehung:

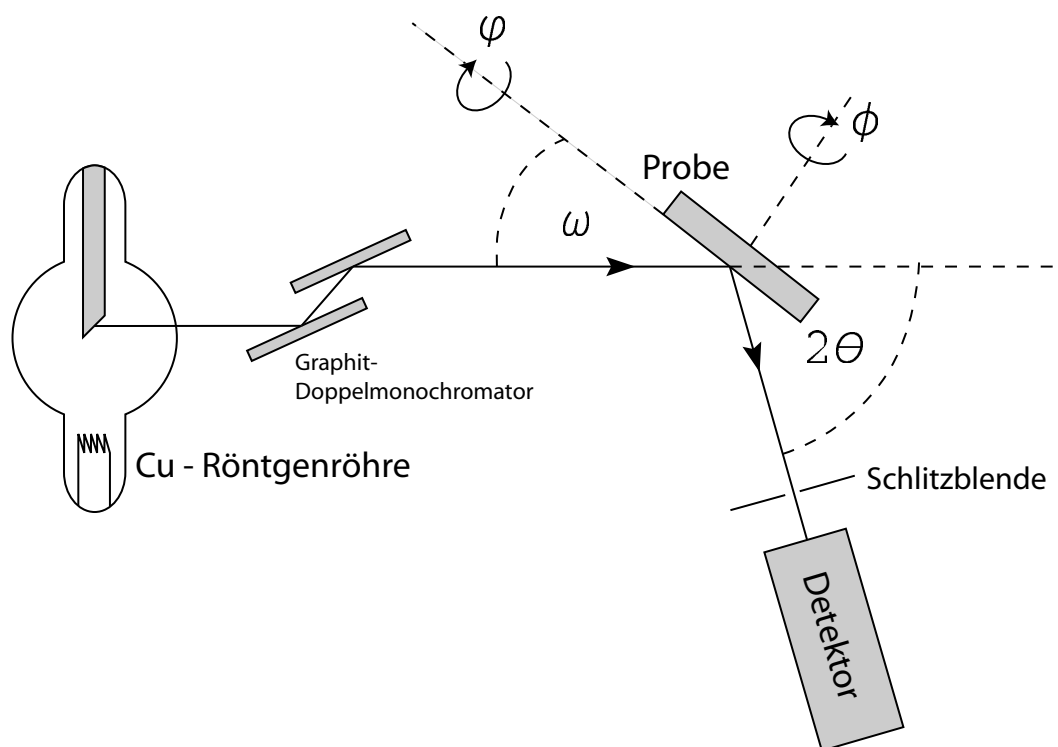
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad [\text{Dim96}] \quad (1.2)$$

Die Intensitäten der gebeugten Strahlen an den Reflexionsmaxima ergeben sich durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit den Elektronen der Atomhüllen. Ihre theoretische Berechnung geschieht unter Einführung des Strukturfaktors und des Atomformfaktors. Dies ist vor allem für die Analyse unbekannter Proben, beispielsweise aus der Geologie hilfreich. Bei bekannten Materialien beschränkt man sich auf die Auswertung von Reflexionswinkeln und Halbwertsbreiten von Reflexen.

Für die kristallographische Charakterisierung der Proben stand ein Triple Axis Diffraktometer *X'Pert MRD* von *Philips* zur Verfügung. Der Goniometertisch des Gerätes erlaubt eine Positionierung des Wafers in einem beliebigen Winkel zum Einfallsstrahl. Dazu dienen die aufeinander senkrecht stehenden Rotationsachsen  $\omega$ ,  $\phi$  und  $\psi$ . Der Detektor ist auf einer weiteren Achse  $\theta$  montiert, die parallel zur  $\omega$ -Achse ausgerichtet ist. Diese beiden Achsen spannen damit die Detektionsebene auf,  $\phi$  und  $\psi$  dienen lediglich zur Ausrichtung auf eine spezifische Netzebenenschar. Abbildung 1.5 verdeutlicht die Orientierung der Achsen. Zwei grundlegende Scanmodi können nun unterschieden werden:

#### **$\omega$ -2 $\theta$ -scan**

Beim  $\omega$ -2 $\theta$ -, oder für symmetrische Reflexe auch  $\theta$ -2 $\theta$ -scan wird der Detektor synchron mit doppelter Winkelgeschwindigkeit des Kristalls mitbewegt. Jedem Winkel  $\theta$  im Diffraktogramm lässt sich damit eindeutig ein fester Netzebenenabstand  $d$  im Kristall zuordnen, sofern die Beugungsordnung  $n$  bekannt ist. Damit können die Gitterkonstanten der im Kristall vorhandenen Phasen bestimmt werden. Diese Methode eignet sich neben der Evaluierung der Phasenreinheit vor allem zur Bestimmung von Legierungskompositionen über das Vegardsche Gesetz, wonach sich



**Abbildung 1.5:** Röntgendiffraktometrie: Darstellung der Geometrie zur Verdeutlichung der Winkel

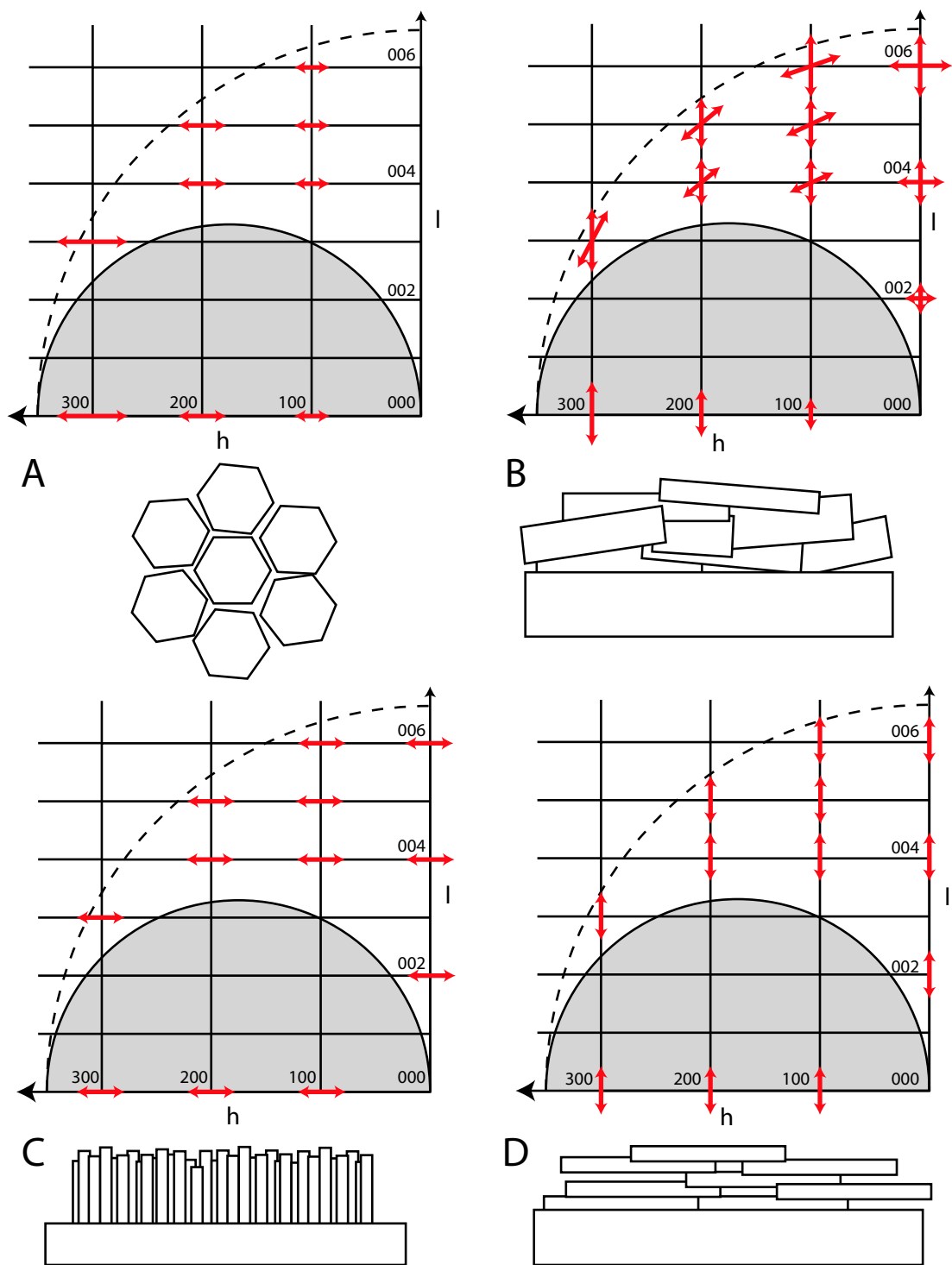
die Gitterkonstante einer unverspannten ternären Legierung aus der linearen Interpolation der Gitterkonstanten der binären Materialien ergibt:

$$a_{A_xB_{1-x}C} = x \cdot a_{AC} + (1 - x)a_{BC} , \text{ [Veg21]} \quad (1.3)$$

Der Einfachheit halber beschränkt man sich beim  $\omega$ - $2\theta$ -scan hexagonaler Nitride in der Regel auf die primären Reflexe der zur Substratoberfläche parallelen Netzebenen. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass nur Reflexe geradzahlgiger Ordnung die Braggbedingung konstruktiver Interferenz erfüllen. Wie man an der Einheitszelle (Abb. 1.1) erkennen kann, sind die Atomdoppellagen A und B äquivalent und bilden eine Netzebenenschar mit halber Gitterkonstante. Für diese Schar erfüllen ungeradzahlgige Ordnungszahlen destruktive Interferenz.

### $\omega$ -scan (Rockingkurve)

Für die Beurteilung der Kristallqualität wird in erster Linie die Rockingkurve herangezogen. Dabei wird lediglich die Probe um den Winkel  $\omega$  gedreht, der Detektor steht fest beim Beugungswinkel  $2\theta$  des zu charakterisierenden Beugungsreflexes. Es wird



**Abbildung 1.6:** Die häufigsten Verbreiterungsmechanismen bei der Röntgendiffraktion und ihre Darstellung im reziproken Raum nach [Met96]. Das gestrichelt gezeichnete Kreissegment stellt den Bereich der durch Drehung der Ewaldkugel (grau unterlegt) detektierbaren Reflexe dar. Für diese ist die Richtung und relative Ausprägung der Verbreiterung durch rote Pfeile dargestellt. A: Verdrehte Kristallite; B: Verkippte Kristallite; C: Säulenwachstum; D: Blättchenwachstum.

daher stets die Reflexion einer Netzebenenschar mit festem Netzebenenabstand  $d$  detektiert. Bei einem unendlich ausgedehnten, perfekten Kristall sollte die Reflexbreite also nur durch die Linienbreite der einfallenden Röntgenstrahlung begrenzt sein. Eine Reihe von Kristalldefekten führen jedoch zu einer Verbreiterung der Reflexe.

### Verbreiterungsmechanismen

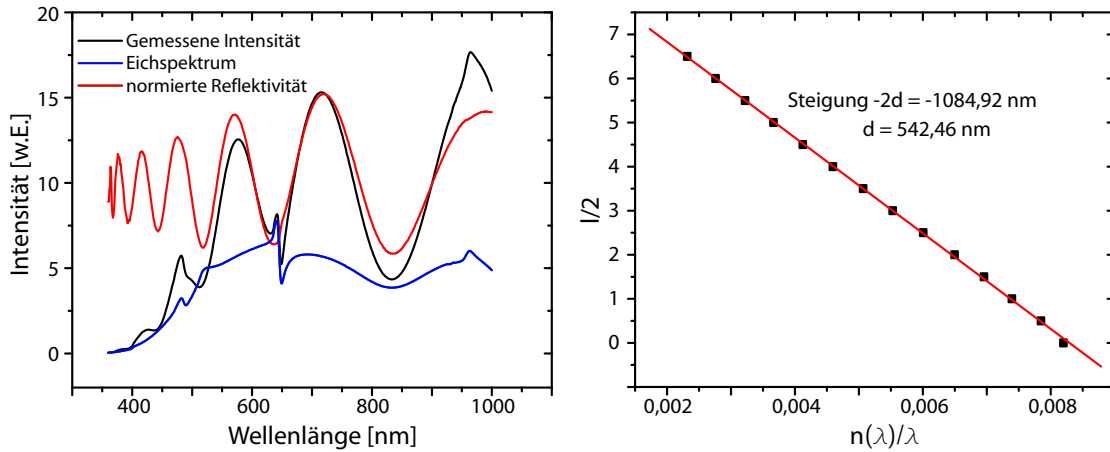
Die Konstruktion der Ewaldkugel hilft bei der Analyse dieser Effekte. Da die Basisvektoren  $a_1$  und  $a_2$  äquivalent sind, genügt die Einschränkung auf die Ebene  $(h0l)$ . Der Radius der Ewaldkugel beträgt  $2\pi/\lambda$  und tangiert die Achsen des reziproken Gitters im Punkt (000). Die Schnittpunkte der Oberfläche mit einem reziproken Gitterpunkt definieren die Richtungen  $\theta$  der gebeugten Strahlen vom Zentrum der Ewaldkugel aus. Die Drehung des Kristalls um die  $\omega$ -Achse ist der Drehung der Ewaldkugel um die  $k$ -Achse am Punkt (000) äquivalent. Beim  $\omega$ -scan bewegt man sich daher auf dem Umfang, beim  $\omega$ - $2\theta$ -scan auf dem Radius eines Kreises um den Ursprung des reziproken Gitters. Durch Abrastern beider Richtungen entstehen Abbildungen des reziproken Gitters, so genannte reciprocal space maps. In Abbildung 1.6 sind vier der häufigsten Kristalldefekte und die aus ihnen resultierenden Reflexverbreiterungen anhand der Ewaldkugel erläutert [Met96]. Nicht detektierbare, beziehungsweise nicht verbreiterte Reflexe sind dabei nicht eingezeichnet. Durch geeignete Auswahl mehrerer Reflexe und Scanrichtungen kann auf die Art und Ausprägung der vorhandenen Kristalldefekte geschlossen werden. Während sich ein Ensemble aus verdrehten oder verkippten Kristalliten durch ein Ansteigen der Reflexbreite mit seiner Ordnungszahl äußert, stellen stäbchen- oder blättchenförmige Kristallite lediglich eine Reduktion der Kohärenzlänge dar. Dies resultiert in einer ordnungsunabhängigen Verbreiterung ausschließlich parallel zu den gestörten Kristallachsen.

### 1.3.3 Weißlichtreflektometrie

Trifft Licht auf eine dünne Schicht eines Dielektrikums oder Halbleiters dessen Bandlücke größer ist als die Photonenenergie, kommt es zu einer Reflexion an den beiden Grenzflächen. Die reflektierten Teilstrahlen haben dann bei senkrechtem Einfall die optische Wegdifferenz:

$$m \cdot \lambda = 2dn(\lambda) + \phi \quad (1.4)$$





**Abbildung 1.7:** Reflexionsspektrum einer GaN-Probe auf Saphir (links) und Bestimmung der Schichtdicke durch lineare Auftragung der Extrema gemäß Gl. 1.6 (rechts)

Wobei  $n(\lambda)$  den wellenlängenabhängigen Brechungsindex<sup>5</sup> und  $d$  die Dicke der Schicht bezeichnen.  $\phi$  gibt die Differenz der Phasensprünge an den beiden Reflexionsflächen an. Für ganzzahlige Vielfache  $m$  der Wellenlänge kommt es zu konstruktiver, für halbzahlige zu destruktiver Interferenz der Teilstrahlen. Stimmt man die Wellenlänge kontinuierlich durch, oszilliert die Gesamtrefektivität. Da man die Ordnung  $m$  der Extrema nicht kennt, müssen für eine Auswertung der Schichtdicke mindestens zwei bestimmt werden. Dann kann der Absolutwert eliminiert und durch die Differenz  $M = m_1 - m_2$  ersetzt werden. Es ergibt sich:

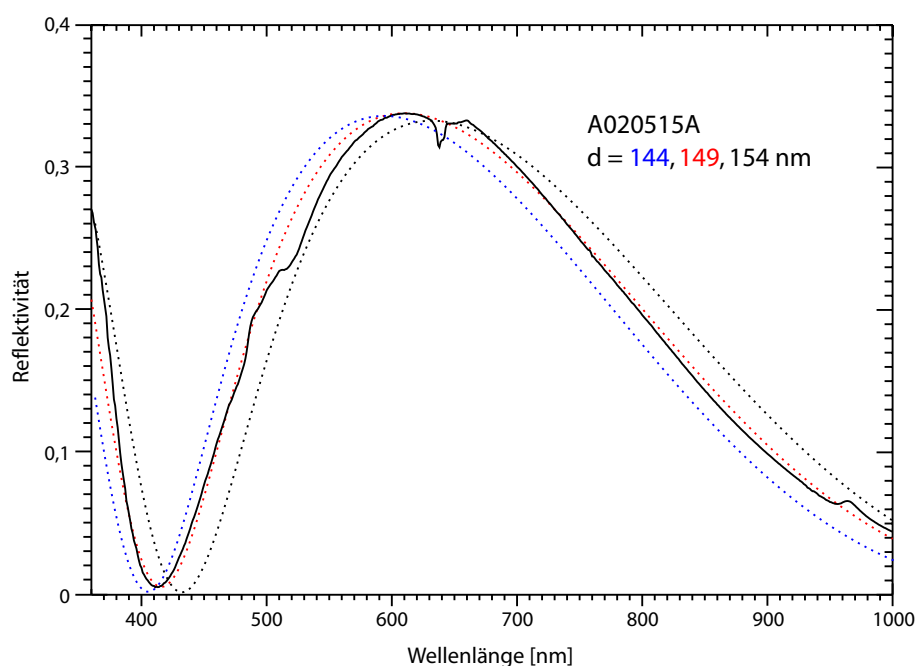
$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (1.5)$$

Um die Genauigkeit dieser Methode zu erhöhen, werden sämtliche beobachtbaren Extrema in geeigneter Weise graphisch aufgetragen. Dazu wird in Gleichung 1.4 die unbekannte Ordnung  $m$  durch  $m_1 - l/2$  ersetzt. Es folgt:

$$\frac{l}{2} = m_1 - 2d \frac{n(\lambda)}{\lambda} \quad (1.6)$$

$m_1$  muss auch weiterhin nicht bekannt sein, repräsentiert aber die Ordnung des ersten Extremums unterhalb der Bandlücke. Die folgenden Extrema werden nun mit  $l$  durchnummeriert. Trägt man nun  $l/2$  über  $n(\lambda)/\lambda$  auf, ergibt sich eine Gerade mit der Steigung  $-2d$ . Durch Extrapolierung muss sie die  $l/2$ -Achse bei  $m_1$  schneiden.

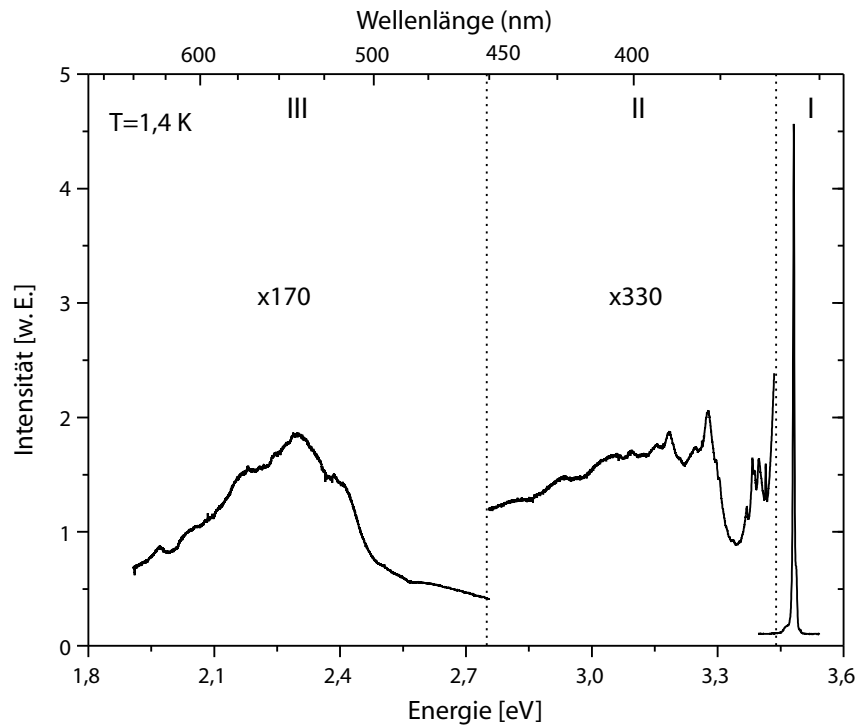
<sup>5</sup>Dispersionsrelation von GaN:  $n(\lambda) = \sqrt{2,27^2 + \frac{304,7^2}{\lambda^2 + 294,0^2}}$ , [YuG97]



**Abbildung 1.8:** Reflexionsspektrum einer dünnen AlN-Probe auf Saphir. Es sind nur noch zwei Extrema auswertbar. Die theoretisch berechneten Reflektivitäten für drei Schichtdicken sind gestrichelt eingezeichnet.

Da dieser Wert nur ganz- oder halbzahlig sein kann, ist er in der Regel eindeutig zu bestimmen, und kann in einem zweiten Anpassungsschritt als fest angenommen werden. Abbildung 1.7 zeigt exemplarisch das Reflexionsspektrum einer 542 nm dicken GaN-Schicht auf Saphir und die lineare Auftragung der Extrema.

Wir verwendeten für unserer Messungen das Spektrum einer herkömmlichen Halogenlampe im Bereich von 300 nm bis 1000 nm. Das Reflexionsspektrum wurde mit einem 25 cm - Monochromator *Jobin Yvon HR250* auf einer Photodiode abgebildet. Um die tatsächliche Reflektivität der Schicht zu bestimmen, wurde das gewonnene Spektrum mit der Eichkurve eines unbewachsenen Substrates normiert. Schichten ab etwa 300 nm (optische Wegdifferenz  $\approx 1200$  nm) liefern genügend Extrema, um mit dieser Methode ihre Dicken mit recht kleinen Fehlern zu bestimmen. Um noch kleinere Dicken zuverlässig zu vermessen, wurde die Reflektivität unter Berücksichtigung der Absorption mittels der Matrixmethode simuliert und an die gemessenen Kurven angepasst [Jah90]. Rund 100 nm dicke Schichten konnten dadurch noch mit einem Fehler von weniger als 5% bestimmt werden (siehe Abb. 1.8).



**Abbildung 1.9:** Photolumineszenzspektrum einer typischen GaN-Probe auf Saphir. Da die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Proben im Bereich III kaum Lumineszenz zeigen, wurde exemplarisch eine Schicht der Universität Stuttgart ausgewählt.

### 1.3.4 Photolumineszenz

Mittels der Photolumineszenz steht eine äußerst vielseitige, zerstörungsfreie Methode zur Charakterisierung von Halbleitern zur Verfügung. Neben der Gewinnung kristallspezifischer Parameter liefert sie Information über die Art und Verteilung von Störstellen; Intensitäten und Halbwertsbreiten der Emissionslinien geben Auskunft über die kristallographische Homogenität. Nicht zuletzt ist sie natürlich die unmittelbarste Charakterisierungsmethode im Hinblick auf Elektrolumineszenz in Heterostrukturen. Eine sehr umfassende Beschreibung zur Technik der Photolumineszenzmessung und den charakteristischen Eigenschaften der Nitride stellt die im Rahmen dieser Dissertation betreute Diplomarbeit von Klaus Wagenhuber dar [Wag02]. Im Folgenden sollen daher nur die wesentlichen Aspekte betrachtet werden.

Trifft Licht auf einen Halbleiter, dessen Bandlücke kleiner ist als die Photonenenergie, kommt es zur Absorption. Dabei werden Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband gehoben, wo sie zum Bandminimum thermalisieren. Die im Valenzband generierten Löcher relaxieren zum Bandmaximum. Nach einer mittleren Lebensdauer  $\tau$  rekombinieren Elektron und Loch entweder direkt oder unter Beteiligung

von Zwischenzuständen. Liegen beide Bandextrema am  $\Gamma$ -Punkt (direkte Bandlücke) ist dadurch kein externer Impuls durch Phononen nötig und die Energie kann vorwiegend in Form von Photonen abgegeben werden. Das für Galliumnitrid typische Spektrum lässt sich grob in 3 Teile gliedern (vgl. Abb. 1.9):

### **Bereich I (3,5 eV - 3,4 eV)**

In diesem Bereich finden sich Emissionslinien der Rekombination freier und gebundener Exzitonen. Bei tiefen Temperaturen und hoher Kristallqualität lassen sich freies A- und B-Exziton, sowie donator- und akzeptorgebundenes A-Exziton auflösen.

### **Bereich II (3,4 eV - 2,7 eV)**

Dieser Bereich wird durch die Emission der Donator-Akzeptor-Paar- und zugehöriger Band-Störstellen-Übergänge dominiert und ist daher vor allem in (absichtlich oder unabsichtlich) dotierten Proben stark ausgeprägt.

### **Bereich III (2,7 eV - 1,9 eV)**

Ein absolut charakteristisches Merkmal epitaktischer GaN Schichten stellt diese niederenergetische Bande dar. Als gelbe Lumineszenz bezeichnet, resultiert sie höchstwahrscheinlich aus Übergängen unter Beteiligung tiefer Störstellen [Ogi80, Gla95]. Die Untersuchungen hierzu sind äußerst kontrovers, im Gespräch sind aber meist Punktdefekte wie Gallium- oder Stickstoffvakanz. Bei Raumtemperatur ist ihre integrierte Intensität nicht selten höher als die der bandkantennahen Lumineszenz. Ihre Minimierung ist daher vor allem für optoelektronische Anwendungen zwingend notwendig.

Zur Gewinnung von Photolumineszenzspektren standen uns eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, auf deren jeweiligen genauen Aufbau hier nicht weiter eingegangen werden kann. Als Anregungsquellen standen ein Argon-Ionen-Laser Typ *Spectra Physics 2045E* bei  $\lambda = 334$  nm und einer maximalen Leistung von 100 mW, sowie ein Helium-Cadmium-Laser *IK* der Firma *Kimmon* mit einer Wellenlänge von 325 nm bei 35 mW Leistung zur Verfügung. Letzterer wurde in erster Linie in Kombination mit einem Kannensystem zur Schnellcharakterisierung verwendet. Dabei wird die Probe in einen Messstab eingebaut, der direkt in eine Heliumtransportkanne eintaucht und sie auf 4 K kühlt. Über zwei Glasfaserkabel wird die Anregungsquelle ein- bzw. das Lumineszenzsignal ausgekoppelt. Die spektrale Analyse erfolgt

mittels eines Gittermonochromators *Yobin Ivon HR 640*. Für die Detektion kommt eine stickstoffgekühlte CCD Kamera des gleichen Herstellers zum Einsatz. Durch den einfachen Aufbau der Apparatur werden Photolumineszenzspektren innerhalb weniger Minuten ermöglicht, die für eine erste Charakterisierung meist ausreichend sind. Für erweiterte Anforderungen stehen daneben noch ein Mikrophotolumineszenzmessplatz zur hoch orts aufgelösten Spektroskopie (für Details siehe [Gme02]), sowie ein Heliumbadkryostat für temperaturabhängige Messungen zur Verfügung.

### 1.3.5 Magnetotransport

Zur Bestimmung von Ladungsträgerkonzentrationen und -beweglichkeiten in dotierten und undotierten Proben wurde der am Lehrstuhl etablierte Hall-Messplatz verwendet. Als Probengeometrie wurde die van der Pauw-Methode gewählt, da sie eine Strukturierung der Proben erspart [Pau58]. Die Anforderung an die Probe sind dabei kleine Kontakte am Rand der Probe, homogene Dotierung und Schichtdicke, keine Anisotropie der Leitfähigkeit sowie keine Löcher in der Probe. Die Probengröße beträgt ca. 4 mm x 4 mm, die Kontakte werden an den Ecken, sowie in der Mitte jeder Kante aufgebracht (Abb. 1.10). Dies kann sehr einfach durch direktes Ankontaktieren von Golddrähtchen mit Indiumlot und einem herkömmlichen SMD-Lötkolben<sup>6</sup> realisiert werden. Nach dem Montieren und Verlöten auf dem 8-poligen Probenträger wird dieser in einem Messstab montiert, der direkt in eine bereits in der Heliumtransportkanne befindliche supraleitende Magnetspule eingeführt werden kann. Über ein Nadelventil wird die Probenkammer mit Helium geflutet, um eine konstante Temperatur von 4 K zu erreichen. Für niedrigere Temperaturen kann der Stab zusätzlich abgepumpt werden. Höhere Temperaturen sind durch Gegenheizen mittels eines Widerstands möglich.

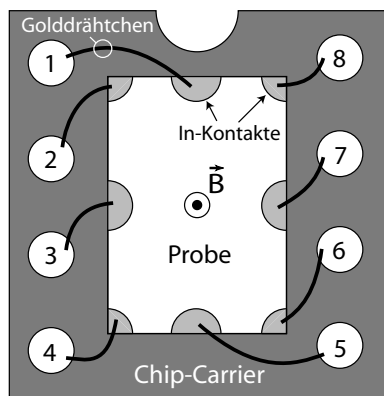
Zur Ladungsträgerdichte  $n$  besteht ein direkter Zugang über die linear vom Magnetfeld  $B$  abhängige Hallspannung  $U_H$  bei konstant eingepprägtem Strom  $I_c$  in 4-Punkt Geometrie:

$$n = \frac{I_c}{e \cdot d} \cdot \frac{B}{U_H} \quad (1.7)$$

mit der Elementarladung  $e$  und der vorher zu bestimmenden Schichtdicke  $d$ , die bei der Bestimmung einer Flächenladungsträgerdichte wegfällt. Als Kontakte können zwei beliebige, einen gekreuzten Strompfad definierende Kontaktpaare gewählt werden. Idealerweise aber die 4 Kanten (1-5/3-7) oder die 4 Ecken (2-6/4-8).

---

<sup>6</sup>surface mounted device; Technologie zur Miniaturisierung von elektronischen Schaltungen; Für das Verlöten der Bauteile werden besonders feine Lötkolben verwendet.



**Abbildung 1.10:** Zur Kontaktbezeichnung: Kontaktierte Probe auf Chip-carrier.

Für die Bestimmung der Beweglichkeit wird die Beziehung

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (1.8)$$

herangezogen, wonach die Leitfähigkeit  $\sigma$  proportional zum Produkt aus Ladungsträgerdichte  $n$  und -beweglichkeit  $\mu$  ist. Sie lässt sich nach van der Pauw durch Messung des 4-Punkt Nullfeldwiderstandes  $R_{ABCD} = U_{AB}/I_{CD}$  in zwei zyklisch vertauschten Kontaktbeschaltungen bestimmen. Es gilt dann:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{ABCD} + R_{BCDA}}{2} f(Q) \quad (1.9)$$

mit dem van der Pauw Korrekturfaktor  $f(Q)$ , der mit  $Q = R_{ABCD}/R_{BCDA}$  numerisch gelöst werden muss und in tabellarischer Form vorliegt.

# Kapitel 2

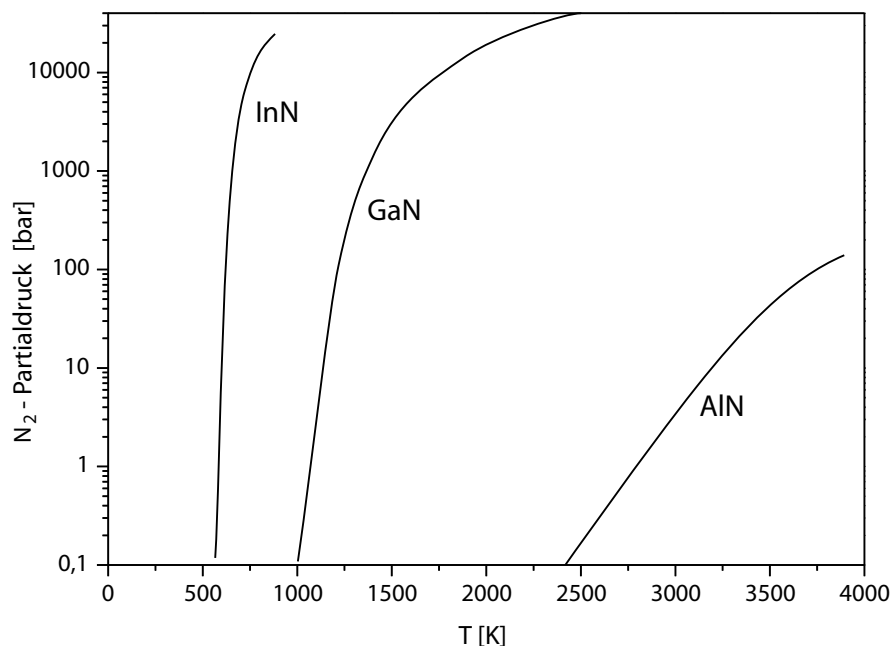
## Herstellung

Neben der MOVPE existieren noch eine Reihe verbreiteter Methoden zur Herstellung von Gruppe III Nitriden. Der erste Teil dieses Kapitels gibt dazu einen Überblick und bewertet Vor- und Nachteile gegenüber der MOVPE. Anschließend werden die gängigsten Substratmaterialien näher unter die Lupe genommen.

### 2.1 Volumenkristalle

Die größte Herausforderung der Nitridepitaxie von ihren Anfängen bis in die heutigen Tage ist das Fehlen von Volumenmaterial. Die Herstellung von Einkristallen aus GaN und AlN ist daher schon seit langem ein intensiv verfolgtes Ziel. Im Gegensatz zu herkömmlichen Halbleitern wie Silizium oder auch GaAs gelingt das Ziehen aus der Schmelze, wie zum Beispiel im Czochralski- oder Bridgeman-Verfahren bei den Nitriden nicht [Czo18]. Grund dafür ist die Dekomposition der Verbindungshalbleiter weit unter ihrem Schmelzpunkt. Bei Temperaturen ab etwa 700 °C (InN) bis 1000 °C (AlN) übersteigt der Gleichgewichtsdampfdruck von Stickstoff über der Schicht bereits Atmosphärendruck [Amb98]. Am Schmelzpunkt liegen die Gleichgewichtsdrücke bei 200 bar für AlN und 45 kbar für GaN. InN-Schmelze kann selbst bei Drücken von 60 kbar nicht stabilisiert werden (Abb. 2.1).

Trotz dieser Hindernisse gelang es mehreren Gruppen, in Hochdruckkammern GaN Einkristalle zu züchten. Eine Methode dazu ist die Synthesis Solid Diffusion (SSD), bei der keine Nitrid-Schmelze erforderlich ist [Grz93]. Man nutzt dabei die Kristallisation aus einer übersättigten Lösung, wie man es beispielsweise vom Schulexperiment mit Zucker- oder Alaunlösung kennt. Die Prozessbedingungen sind dennoch extrem: Bei 1800 °C und einem Stickstoffdruck von 20 kbar lösen sich 0.01 mol% Stickstoff in einer Gallium- und 0.05 mol% in einer Aluminium-Schmelze.



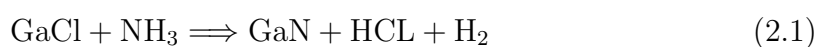
**Abbildung 2.1:** Dekomposition der Gruppe III-Nitride.  $N_2$ -Partialdruck über der Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur [Amb98].

Durch einen Temperaturgradienten über der Schmelze wird die Lösung am heißen Ende stets mit Stickstoff aus der Gasphase gesättigt, während sich im kühleren und dadurch übersättigten Bereich Nitrid-Kristallite bilden.

## 2.2 Epitaxie

### 2.2.1 Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE)

Das älteste Verfahren zur epitaktischen Abscheidung von GaN geht auf Maruska und Tietjen aus dem Jahr 1969 zurück [Mar69]. Das von ihnen entwickelte Verfahren der Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE) ähnelt stark der MOVPE. Reaktordesign, Prozessdrücke und -temperaturen sind vergleichbar. Als Stickstoffvorstufe dient ebenfalls Ammoniak. Prinzipieller Unterschied besteht in der verwendeten Galliumquelle. Die chemische Reaktion bei der Abscheidung lautet:



Da Galliumchlorid äußerst instabil und hochreaktiv ist, wird es erst im Reaktor synthetisiert, indem HCl kurz vor dem Substrat mit flüssigem Gallium reagiert.



Großer Vor- und gleichzeitig Nachteil der HVPE ist ihre hohe Abscheiderate von 10 bis 100  $\mu\text{m/h}$  [Mol97]. Da diese nur schwer reduzierbar ist, scheidet die HVPE für das Wachstum von Heterostrukturen, bei denen typischerweise Schichtdicken im Bereich weniger Nanometer exakt abgeschieden werden müssen, aus. Auch sind die Schichten meist nur von schlechter kristalliner Qualität, da die Adatome bereits überwachsen werden, bevor sie den kristallographisch günstigsten Einbauplatz erreicht haben.

Ihre Relevanz hat die HVPE jedoch bei der Herstellung von Quasi-Homosubstraten. Innerhalb weniger Stunden gelingt die Abscheidung einiger 100  $\mu\text{m}$  Galliumnitrid. Darauf können dann mittels MOVPE oder MBE hochwertige Heterostrukturen abgeschieden werden. Der Einfluss der Gitterfehlانpassung spielt dabei kaum noch eine Rolle. Einen Schritt weiter geht man durch die Ablösung der Nitridschichten, die dann freitragend für weitere epitaktische Prozesse verwendet werden. Bei Saphir beispielsweise gelingt dies durch Laserablation. Ein leistungsstarker frequenzvervierfachter Nd:YAG-Laser ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) wird dabei über die Rückseite auf die Substrat/Schicht-Grenzfläche fokussiert. Bei der verwendeten Wellenlänge ist das Substrat völlig transparent, während es an der Grenzfläche durch Absorption des GaN zu einem maximalen Energieübertrag kommt. Dadurch werden etwa 100 nm Material thermisch dekomponiert. Durch Abrastern des Laserfokus gelingt ein Ablösen der ganzen Schicht [Kel99].

### 2.2.2 Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Für das Wachstum konventioneller Verbindungshalbleiter hat sich in der Forschung die Molekularstrahlepitaxie seit Jahren als vielseitiges und qualitativ kaum zu übertreffendes Instrument entwickelt. Dies ist vor allem auf zwei von der MOVPE grundsätzlich verschiedenen Eigenschaften zurückzuführen. Zum einen findet die Abscheidung im Ultrahochvakuum (UHV) statt, die Prozessdrücke erreichen typischer Weise maximale Werte um  $10^{-7}$  mbar. Dadurch erst werden die wichtigen in situ Messungen mittels Massenspektrometer und RHEED<sup>1</sup> ermöglicht. Aber auch andere nicht auf das UHV beschränkte Charakterisierungen der Prozessparameter sind in der MBE sehr viel leichter zu bewerkstelligen als in der aggressiven MOVPE-Atmosphäre. Zum zweiten sind die schichtbildenden Prozesse in der MBE ausschließlich physikalischer Natur. Die Ausgangssubstanzen liegen meist in elementarer Form vor und werden durch Atom- oder Molekülstrahlen auf das Substrat gebracht. Das Fehlen chemischer Verbindungen führt nicht nur zu sehr reinem epitaktischen Material son-

---

<sup>1</sup>relection **h**igh **e**nergy **e**lectron **d**iffraction

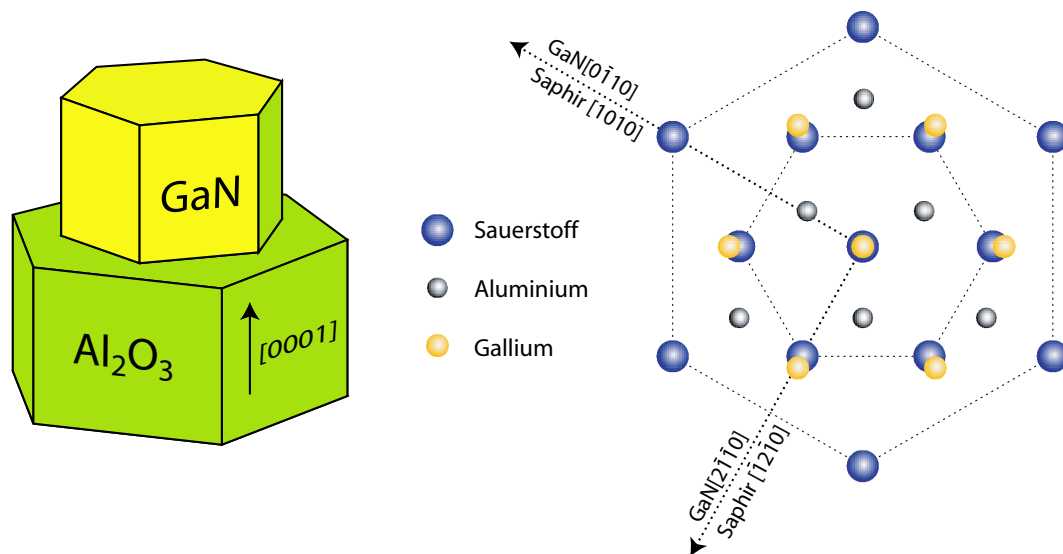
dern sorgt vor allem auch für eine vollständige Entkoppelung der Wachstumsparameter voneinander. In der Industrie spielt die MBE eine eher untergeordnete Rolle. Durch die aufwändigen UHV-Bedingungen, den relativ kleinen Wachstumsraten und -flächen ist der Probendurchsatz für eine Massenproduktion meist zu niedrig.

Obwohl die Molekularstrahlepitaxie von Gruppe III Nitriden noch sehr viel jünger ist als die MOVPE und ihr anfangs deutlich unterlegen war, hat sie sich mittlerweile zu einer ernst zu nehmenden Alternative entwickelt. Als Metallquellen für Al, Ga und In werden die konventionellen Knudsenzellen verwendet, für den Stickstoff müssen Crackerzellen verwendet werden, da molekularer Stickstoff zu reaktionsträge ist. In der PIMBE (Plasma Induced MBE) wird dabei  $N_2$  durch ein RF- oder Mikrowellenplasma zerlegt. Alternativ wird auch mit Ammoniak gearbeitet. Durch die Vakuumbedingungen ist man mit der Wachstumstemperatur von der Dekompositionstemperatur limitiert. Bei solch niedrigen Temperaturen kann das ausgeprägte Inselwachstum bei der Heteroepitaxie auf stark gitterfehlangepassten Substraten wie Saphir nur schwer in ein 2D-Wachstum überführt werden. Rein MBE-gewachsene Schichten zeichnen sich deshalb durch hohe Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeiten aus [Kai00]. Diese Problematik kann durch die Verwendung von MOVPE- oder HVPE-gewachsenen Templatesubstraten oder in neuerer Zeit durch GaN-Homosubstrate völlig vermieden werden. Auf diese Weise hergestellte Heterostrukturen zeigen mit 2D-Elektronenbeweglichkeiten von bis zu  $80000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  die derzeit besten Transporteigenschaften [Man02, Man04].

## 2.3 Substrate

Das Fehlen von Nitrid Volumenmaterial zwingt die Epitaxie zur Verwendung von Fremdsubstraten. Die entscheidenden Auswahlkriterien sind dabei:

- Hexagonale Kristallstruktur, bzw. hexagonale Symmetrie einer Gitterebenenprojektion
- Geringe Gitterfehlانpassung
- Geringer Unterschied der thermischen Ausdehnung zu GaN
- Hohe chemische und thermische Stabilität (insbesondere für MOVPE)
- Dotierbarkeit
- Günstige, in großer Variation und Qualität verfügbare Substrate



**Abbildung 2.2:** Kristallorientierung bei der Abscheidung auf Saphir nach [Lei93]. 3D-Ansicht (links) und 2D-Projektion in die  $\{0001\}$ -Ebene (rechts).

Sicherlich kann kein Fremdsubstrat, ja nicht einmal Nitrid-Volumenmaterial selbst all diese positiven Eigenschaften in sich vereinen. Aus diesem Grund hängt die Entscheidung immer vom jeweiligen Einsatzgebiet ab.

### 2.3.1 Saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Saphir hat sich neben SiC klar zum dominierenden Substrat für die Nitridentaxie entwickelt. Schon Maruska und Tietjen verwendeten 1969 Saphir und auch Amanos und Nakamuras fundamentale Nitrid-MOVPE Entwicklungen basierten auf diesem Substratmaterial [Mar69, Nak91a]. Es ist daher nach wie vor das am besten untersuchte und am meisten verwendete Substrat. Sein entscheidender Nachteil liegt nicht in der schlechteren Gitterfehlpassung, wie im Folgenden erläutert werden soll, sondern vor allem in der Tatsache, dass Saphir ein perfekter Isolator ist. Dotierung ist nicht möglich, eine Kontaktierung der Schichten ist nur durch Strukturierung von Mesen möglich. Im Gegensatz zu SiC wird der im Czochralskiverfahren gezüchtete Kristall von einer größeren Anzahl von Herstellern produziert, was sich in einem etwa 90 % günstigerem Preis widerspiegelt.

Die Kristallstruktur von Saphir ist rhomboedrisch ( $R\bar{3}c$ ), kann jedoch mittels einer größeren Einheitszelle durch hexagonale Symmetrie beschrieben werden [Lee85]. Wie in Abbildung 2.2 zu sehen ergeben sich in der  $\{0001\}$ -Projektion zwei hexagonale, um  $30^\circ$  verdrehte Sauerstoffuntergitter. Das größere davon bildet die Einheits-

zelle in dieser Ebene und besitzt eine Gitterkonstante  $a = 0,4758$  nm, viel zu groß für GaN. Dieses orientiert sich parallel zum kleineren mit einer Gitterkonstante von  $0,2747$  nm. Die Gitterfehlانpassung beträgt damit 13.9 %. Die kritische Schichtdicke für pseudomorph verspanntes Wachstum liegt damit bereits unterhalb einer Monolage (siehe Abschnitt 3.3.2). Wie von Stefan Kaiser gezeigt werden konnte, ist im anfänglichen Inselwachstum die primäre Gleitebene der dadurch entstehenden Versetzungen gerade die  $\{0001\}$ -Basalebene. Dadurch gleiten die Versetzungen unter die Inseln und die Gitterfehlانpassung wird bis auf einen Restwert von 2,5 % abgebaut und liegt dann in der Größenordnung derer von GaN auf SiC [Kai00].

Dennoch bleibt ein weiterer Nachteil: Durch die  $30^\circ$ -Verdrehung der Einheitszellen von Substrat und Epitaxieschicht existieren im Heterosystem GaN/Saphir keine parallelen Spaltkanten. Die Präparation von Laserfacetten ist somit nur aufwändig durch sägen und polieren möglich.

### 2.3.2 Siliziumkarbid (6H-SiC)

Siliziumkarbid ist der prominenteste Vertreter von polytypen Kristallen. Die Bindungen zwischen Silizium- und Kohlenstoffatomen weisen, wie bei den Nitriden eine tetraedrische Koordination auf. Dadurch lassen sich Atomdoppellagen A, B und C unterscheiden, die je nach Stapelfolge, wie wir in Kapitel 1 gesehen haben, zu kubischen und hexagonalen Modifikationen führen. Die Stapelfolge ist jedoch dabei nicht beschränkt auf die Wurtzit- (2H), bzw. Zinkblendemodifikation (3C), sondern weist eine schier unendliche Zahl an Kombinationsmöglichkeiten auf.<sup>2</sup> Entsprechend der Periodizität  $n$  werden die Modifikationen klassifiziert als  $n\text{H-SiC}$ . Das H steht dabei für Hexagonal. Obwohl in höhergeordneten Polytypen natürlich immer auch kubische Koordination zu finden ist, lassen sie sich durch eine hexagonale Einheitszelle beschreiben. Daher werden alle Modifikationen mit  $n \neq 3$  als hexagonal oder  $\alpha$ -SiC bezeichnet.

Kommerziell wird 6H-SiC (Stapelfolge ABACBCAB; Raumgruppe  $P6_3mc$ ) durch einen von Cree etablierten Sublimationsprozess als Volumenkristall gewonnen. Wafergrößen von bis zu 6 Zoll sind in hervorragender Qualität und in beliebigen Dotierungen erhältlich [www02]. Die aufwendige Herstellung und die nahezu monopolistische Einzelstellung von Cree führt allerdings zu enorm hohen Preisen. Dennoch trifft es die oben aufgelisteten Forderungen für die Nitridepitaxie von allen Fremd-

---

<sup>2</sup>davon sind ca. 250 klassifiziert.

substraten am besten, und ist somit vor allem für anspruchsvolle Heterostrukturen das bevorzugte Wafermaterial. Dafür spricht vor allem die bereits erwähnte Dotierbarkeit und die geringe Gitterfehlpassung von nur 3.4 % zu GaN und sogar nur 1 % zu AlN. Während Ersteres eine aufwändige Nachprozessierung für Kontaktmesen erspart, sind durch Letzteres Niedertemperaturpuffer zur Erhöhung der Nukleationsdichte in der Regel nicht erforderlich. Die Spaltflächen von SiC sind, wie auch bei den Nitriden die senkrecht zur c-Ebene stehenden  $\{1\bar{1}00\}$ - und äquivalenten Ebenen. Dadurch ist eine leichte Präparation von Laserfacetten durch brechen möglich.

Weniger erfreulich ist ein Blick auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dieser weicht zwar nicht stark von dem der Nitride ab, ist aber kleiner. Dadurch neigen dicke Schichten zum Reißen, was sie für eine weitere Verarbeitung unbrauchbar macht.

### 2.3.3 Silizium und alternative Substrate

Not macht bekanntlich erfinderisch und so lässt sich die enorme Vielzahl für die Nitridepitaxie untersuchter Substrate erklären. Neben den klassischen Materialien Saphir und Siliziumkarbid wurden Experimente mit Zinkoxid (ZnO), Borphosphid (BP), Galliumarsenid (GaAs), Galliumphosphid (GaP) und Silizium (Si) angestellt. Auf letzteres wird in jüngster Zeit viel Hoffnung gesetzt und auch von uns wurde es schwerpunktmäßig untersucht. Ausführlich wird darauf in den Kapiteln 5 und 6 eingegangen.

Substrat	Kristallstruktur (Raumgruppe)	Gitterkonstanten		Fehlpassung [%]	Referenz
		a [nm]	c [nm]		
ZnO	Wurtzit ( $P6_3mc$ )	0,325	0,521	2 (hex.)	[Det92]
	Bem: geringe Prozessstabilität; nicht kommerziell erhältlich				
GaAs	Zinkbl. ( $F\bar{4}3m$ )	0,565	-	20 (kub.)	[Oku97]
	Bem: geringe Prozessstabilität; vorzugsweise für kubische Phase				
LiGaO <sub>2</sub>	Orthorombisch ( $Pna2_1$ )	0,5402	0,5007	0,9 (hex.)	[Kun96]
	Bem: $b = 0,6372$ ; geringe Prozessstab.; Isolator; vorzugsweise MBE				
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Spinel ( $Fd\bar{3}m$ )	0,808	-	9 (hex.)	[Ohs98]
	Bem: Ähnlich Saphir, aber gemeinsame Spaltkante mit GaN				

**Tabelle 1.3:** Eckdaten vielversprechender alternativer Substratmaterialien.

Die Suche nach dem geeigneten Wafermaterial beschränkt sich jedoch nicht allein auf die klassischen Halbleitersubstrate. Sehr vielversprechend sind daneben Oxid- und Sulfidsubstrate, aufgrund der niedrigen Gitterfehlانpassung ganz besonders Lithiumgallat ( $\text{LiGaO}_2$ ) und  $\gamma$ -Lithiumaluminat ( $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ), sowie Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) und Molybdänsulfid ( $\text{MoS}_2$ ). Zu guter letzt werden sogar Metalle und Metallnitride wie Hafnium ( $\text{Hf}$ ), Zirkon ( $\text{Zr}$ ) oder Titannitrid ( $\text{TiN}$ ) untersucht. "Fast monatlich reihen sich neue Materialien in die Reihe potentieller Nitridsubstrate ein. Ein vollständiger Überblick kann daher kaum gegeben werden. Es sei jedoch auf die sehr umfangreiche Zusammenfassung von L. Liu und J. H. Edgar verwiesen, die in ihrem sehr ausführlichen Review-Artikel 32 Substratmaterialien auflisten und einen großen Teil davon näher betrachten [Liu02]. Hier seien in Tabelle 1.3 die wichtigsten von ihnen mit einigen für die Nitridepitaxie relevanten Daten zusammengefasst.

# Kapitel 3

## MOVPE

### 3.1 Einführung

Lange Zeit galt die MOVPE als das Instrument für die industrielle Produktion, während die MBE sehr viel geeigneter für die wissenschaftliche Epitaxie schien. Dies hat zweierlei eng miteinander verknüpfte Gründe. Zum einen stehen durch die Ultrahochvakuumbedingungen in der MBE eine Vielzahl von in situ Messmethoden zur Verfügung. Während beispielsweise RHEED generell bei den in der MOVPE herrschenden Drücken von 30 mbar bis 1000 mbar ausscheidet, erfordert Massenspektrometrie immerhin noch einen enormen technischen Aufwand durch differentielles Pumpen. Dies führt außerdem zu einem verfälschten Ergebnis, vor allem bei instabilen Gasphasenbestandteilen und zu großen Zeitverzögerungen. Zum anderen fordern gerade die komplexen chemischen Vorgänge bei der MOVPE eine genaue Analyse. Die MOVPE galt daher lange Zeit als „black box“ für die Produktion deren Verfahren lediglich durch Versuch und Irrtum ermittelt wurde. Stringfellow brachte erst Ende der 80er Jahre Licht ins Dunkel und erarbeitete theoretische Analysen zu chemischen, kinetischen und thermischen Vorgängen [Str89]. In neuerer Zeit werden diese Erkenntnisse durch spezielle in situ Messmethoden gefestigt und erweitert.

#### 3.1.1 Aufbau

Abbildung 3.1 zeigt die verwendete MOVPE-Anlage der Firma *Aixtron*, die ursprünglich für das Wachstum von II-VI-Halbleitern konzipiert war und im Rahmen meiner, dieser Dissertation vorangegangenen, Diplomarbeit für die Nitridepitaxie modifiziert wurde. Genaueres zum Auf- und Umbau kann dort nachgelesen werden [Abl00].



**Abbildung 3.1:** Die MOVPE Anlage Typ Aixtron AIX 200 - 1140.

### Mischtableau

Durch eine komplexe Zusammenschaltung von Pneumatikventilen, Fluss- (MFC)<sup>1</sup> und Druckreglern (PC)<sup>2</sup> werden die Prozess- und Trägergase in geeigneter Weise gemischt, verdünnt und geschaltet. Der schematische Aufbau des Mischtableaus ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Oben im Bild ist der Zufluss der beiden Trägergase  $H_2$  und  $N_2$ , sowie der gasförmigen Vorstufen Ammoniak und Silan zu erkennen. Über 3-Wege Pneumatikventile sind die Leitungen so verschaltet, dass im strom- bzw. drucklosen Betrieb durch alle Leitungen Stickstoff fließt. Unten sind die Organylquellen zu erkennen. Sie werden über 4-Wege Bypass-Ventile zugeschaltet. Eine genauere Erklärung zum Dosiermechanismus erfolgt in Abschnitt 3.1.2.

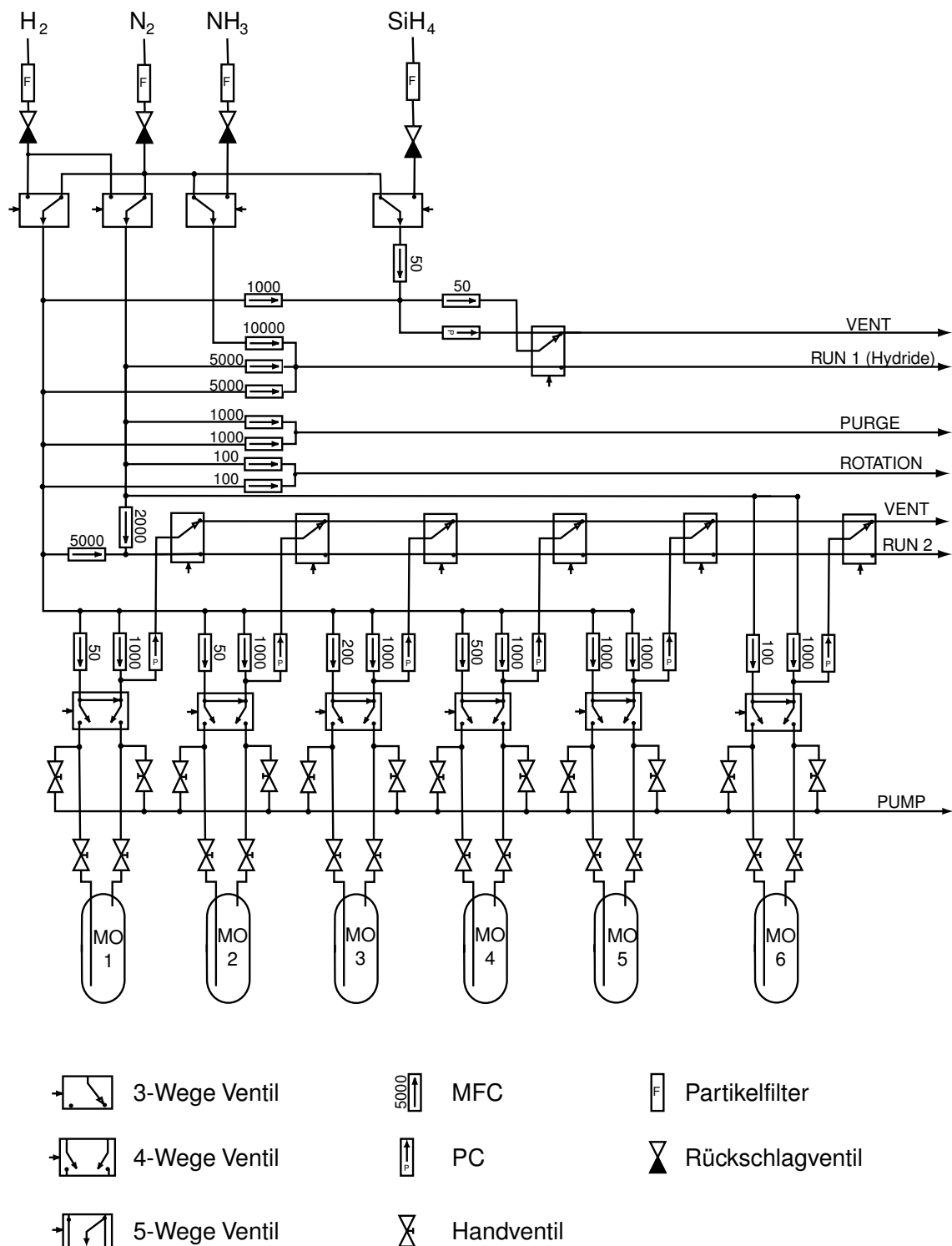
Um Vorreaktionen zu verhindern, sind Hydride (RUN 1) und Organyle (RUN 2) im gesamten Tableau voneinander getrennt und werden über separate Leitungen dem Reaktor zugeführt. Zusätzlich führen Gasleitungen für die Substratrotation und den Spülgasfluss (Purgeflow) zum Reaktor. Das Mischverhältnis der Trägergase kann in allen Leitungen beliebig eingestellt werden, sollte aber für alle gleich sein, um Diffusionsströme zu vermeiden.

Die Fluss- und Druckregler erlauben zwar eine sehr genaue Einstellung, sind aber viel zu träge und im geschlossenen Zustand niemals völlig dicht. Die eigentlichen

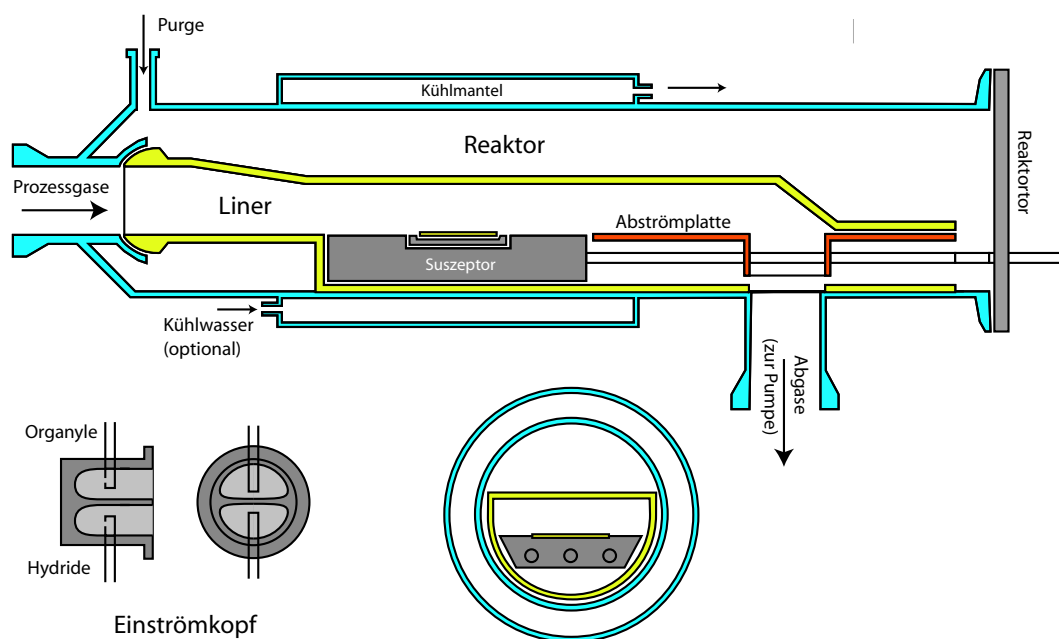
<sup>1</sup>Mass Flow Controller

<sup>2</sup>Pressure Controller





**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Mischtableaus.



**Abbildung 3.3:** Der Quarzreaktor und zugehörige Komponenten. Längs- (oben) und Querschnitt (unten Mitte). Der Einströmkopf (unten links) wird am linken Flansch des Reaktors montiert.

Schaltvorgänge werden daher mittels der 5-Wege RUN/VENT-Ventile realisiert, die sich unmittelbar vor dem Reaktor befinden, und die Vorstufengemische zunächst zum Abgas (VENT) leiten.

## Reaktor

Der äußere Quarzreaktor ist fest mit den Gaszuführungen und dem Abgasrohr verbunden. Seine zylindrische Form dient in erster Linie der Druckstabilität, hätte aber ein sehr ungünstiges Strömungsprofil über dem Substrat zur Folge. Die darin befindliche eigentliche Reaktionskammer, das Linerrohr bildet zusammen mit dem Suszeptor einen rechteckigen Querschnitt und kann bei Verschmutzung einfach gewechselt werden, ohne druckdichte Verbindungen öffnen zu müssen. Um zu verhindern, dass Prozessgas aus dem Liner austritt, wird der Zwischenraum mit dem Purgeflow gespült.

Die in Hydridrun und MO-Run aufgeteilten Prozessgase strömen zunächst „rückwärts“ in den speziell angefertigten Einströmkopf (Abb. 3.3). Dieser sorgt mit seinen großen Krümmungsradien für einen möglichst laminaren Gasstrom in Richtung Suszeptor.

Das Substrat liegt auf einem rotierbaren Teller im trapezförmigen Graphitsuszeptor,

der von drei Quarzröhrchen gehalten wird. Über eines von ihnen wird ein Platin-Rhodium Thermoelement ins Zentrum des Suszeptors geführt. Ein weiteres befördert den Gasfluss für die Tellerrotation.

Die Beheizung des Substrates erfolgt induktiv über eine den Reaktor umgebende Spule. Eine MF-Leistung<sup>3</sup> von 20 kW bei 100 kHz ermöglicht homogene, konstante Suszeptortemperaturen von bis zu 1180 °C.

## Peripherie

In Abb. 3.1. sind noch einige weitere Komponenten bezeichnet, deren Erläuterung in diesem Zusammenhang nicht zum Verständnis des Epitaxieprozesses beiträgt. Dennoch sind sie natürlich für die Gesamtfunktion der Anlage essentiell und sollen nicht unerwähnt bleiben.

Im Elektronik-Rack befinden sich in 19-Zoll Einschüben sämtliche für den manuellen oder automatisierten Betrieb nötigen Kontroll- und Anzeigeräte sowie der Echtzeit-Steuerrechner auf Basis eines Motorola 68020-Prozessors unter OS9. Über eine serielle Schnittstelle ist er mit einem Windows-Rechner verbunden, der als Monitorsystem dient. Über diesen werden auch die Prozessrezepte an den Steuerrechner übermittelt.

Der Reaktor befindet sich zum Explosionsschutz in einer Flowbox aus Edelstahl. Aus Sicherheitsgründen wird diese, wie auch die gesamte Anlage über das hausinterne Lüftungssystem abgesaugt. Das Reaktortor mündet in eine Glovebox. Im Normalbetrieb wird damit eine Verunreinigung der Substrate durch Staub vermindert. Für spezielle Anforderungen kann sie mit Stickstoff geflutet werden. Unter der Glove- und Flowbox befindet sich das Vakuumsystem für die Druckregelung und den Abtransport der Abgase. Im wesentlichen besteht es aus einer 60 m<sup>3</sup> Drehschieberpumpe und einem Butterfly-Ventil als Drossel. Nicht im Bild zu sehen ist des weiteren der Scrubber. Dieser Gaswäscher löst die chemisch reaktiven Restbestandteile der Abgase, im wesentlichen Ammoniak, in Wasser, bevor sie über die Lüftungsanlage abgesaugt werden.

### 3.1.2 Vorstufen

Die zum Schichtaufbau benötigten Atome liegen bei der MOVPE nicht elementar, sondern wie bei allen CVD Methoden in Form von chemischen Verbindungen, so genannten Vorstufen (Precursoren) vor. Bei den verwendeten metallorganischen

---

<sup>3</sup>Mittelfrequenz.

Verbindungen ist ein Atom, in seltenen Fällen auch mehrere, in einem Kohlenwasserstoffmolekül gebunden. Im Normalfall werden dabei alle freien Bindungen durch identische Kohlenwasserstoffradikale, den Liganden abgesättigt. Die wichtigsten Liganden sind dabei Methyl (M), Ethyl (E), n-Propyl (nP), i-Propyl (iP), n-Butyl (nB), i-Butyl (iB), sowie t-Butyl (tB). Seltener verwendet sind Cyclopentadienyl (Cp) und Methylcyclopentadienyl (MeCp). Durch die Wahl der Liganden lassen sich Eigenschaften der Metallorganyle, wie Dampfdruck und Pyrolysetemperatur in einem weiten Bereich maßschneidern. Für die MOVPE sind folgende Punkte zu beachten:

- **Geringe Bindungsenergie zwischen Metallatom und Ligand**

Liganden, die nicht rechtzeitig abspalten, werden in die Schicht mit eingebaut.

- **Hohe Bindungsenergien im Liganden**

Große Moleküle werden leichter vom Trägergasstrom abtransportiert.

- **Hoher Dampfdruck**

Verringert die Trägergasmenge und verhindert Kondensation an Rohrwänden.

- **Geringe Toxizität**

Metallorganische Verbindungen gelten in der Regel als hoch toxisch.

- **Hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff und Wasser**

Metallorganyle sind meist stark reaktiv bis hin zur Selbstentzündlichkeit. Oxide und Feuchte in den Vorstufen führen zu verminderter Schichtqualität.

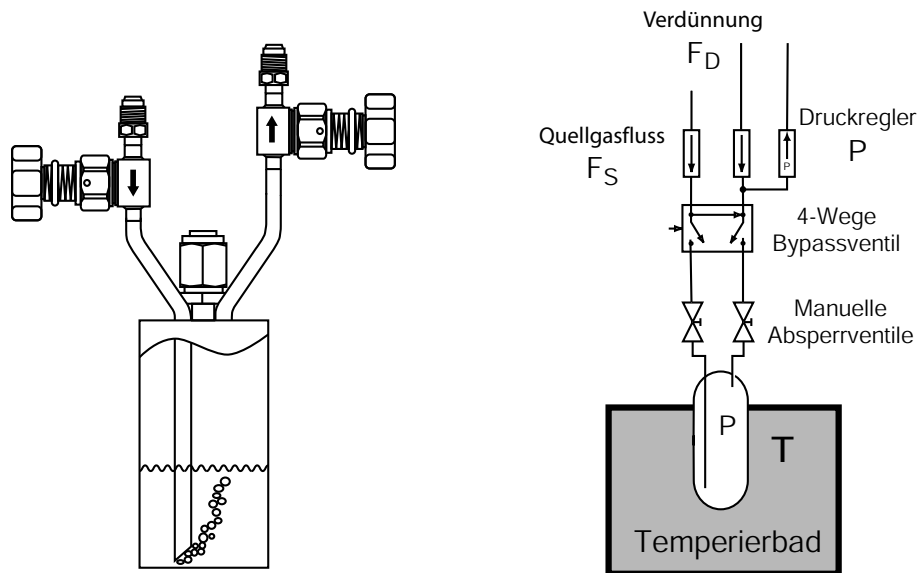
Organyl	chemische Formel	V. d. Waals Konstanten		Dampfdruck p[mbar]
		A	B	
Trimethylgallium	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$	1703	8,07	51,7 @ -10 °C
Triethylgallium	$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2162	8,08	8,8 @ 25 °C
Trimethylaluminium	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	2134	8,22	9,6 @ 17 °C
Trimethylindium	$\text{In}(\text{CH}_3)_3$	3014	10,52	1,8 @ 17 °C
Biscyclopentadienylmagnesium	$\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	4198	25,1	0,26 @ 30 °C

**Tabelle 3.1:** Die verwendeten metallorganischen Vorstufen und ihre relevanten Daten [Epi02]. Die Dampfdrücke sind für die jeweilige Badtemperatur angegeben.

Desweiteren ist der Dampfdruck  $p_{\text{MO}}$  aller Organyle stark temperaturabhängig. Es gilt:

$$\lg p_{\text{MO}}[\text{Torr}] = -\frac{A}{T[\text{K}]} + B, \quad [\text{Str89}] \quad (3.1)$$

mit den stoffspezifischen Van der Waals-Konstanten A und B die aus historischen Gründen in der Regel für die Druckeinheit Torr (mmHg) angegeben werden. Sie sind für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Vorstufen in Tabelle 3.1 angegeben. Da die Metallorganyle, in der Regel ölige Flüssigkeiten oder wachsartige Feststoffe, in größeren Mengen fast ausschließlich in der MOVPE Anwendung finden, liefern die Hersteller Morton und Epichem sie bereits in speziellen Edelstahlflaschen, so genannten „Bubblern“ (Abb. 3.4). In einem Wasserbad wird die Temperatur des Organyls auf  $0.1^\circ\text{C}$  genau geregelt.



**Abbildung 3.4:** Das Bubblergefäß (links) und seine Beschaltung in der MOVPE (rechts). Über das Bypass-Ventil ist auch bei geschlossenem Bubbler eine Regelung der Gasflüsse möglich.

### Trärgasprinzip

Um ein gezieltes epitaktisches Wachstum zu erreichen sind sehr niedrige Flussmengen von nur einigen Mikromol pro Minute nötig. Um diese kleinen Mengen genau geregelt, vollständig und homogen in den Reaktor zu bringen, bedient man sich des Trärgasprinzips. Dabei wird das eigentliche Reaktionsgas durch Transportgas, ein chemisch passives Gas wie Wasserstoff oder Stickstoff stark verdünnt. Das Trans-

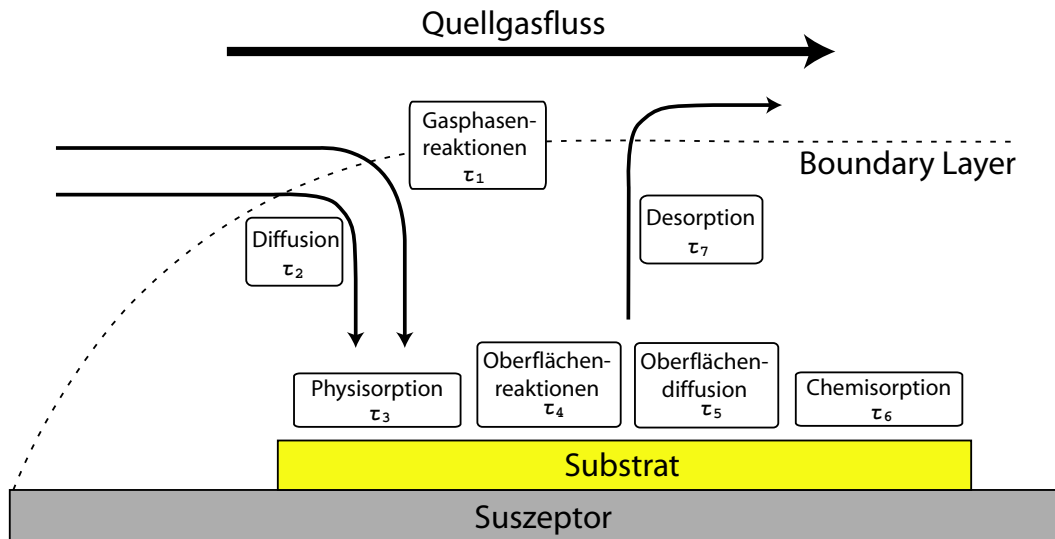
portgas hat keinen direkten Einfluss auf die Reaktionschemie, sehr wohl jedoch auf Thermodynamik und Kinetik im Reaktor. In der Praxis strömt eine mittels eines Massenflussreglers genau dosierte Menge Trägergas durch ein bis auf den Grund der Flüssigkeit ragendes Rohr direkt in den Bubbler, daher auch der Name. Beim Aufsteigen in der Flüssigkeit sättigt es sich mit dem durch die Temperatur vorgegebenen Partialdruck des Organyls. Der Gesamtdruck im Bubbler wird ausgangsseitig über einen Druckregler konstant gehalten. Durch einen zweiten Anschluss an der Behälteroberseite entweicht das Gasgemisch über den Druckregler in Richtung Reaktor.

Für die pro Zeiteinheit fließende Stoffmenge  $F_{\text{MO}}$  folgt:

$$F_{\text{MO}} = \frac{p_{\text{MO}}}{p - p_{\text{MO}}} \cdot F_{\text{S}} \quad (3.2)$$

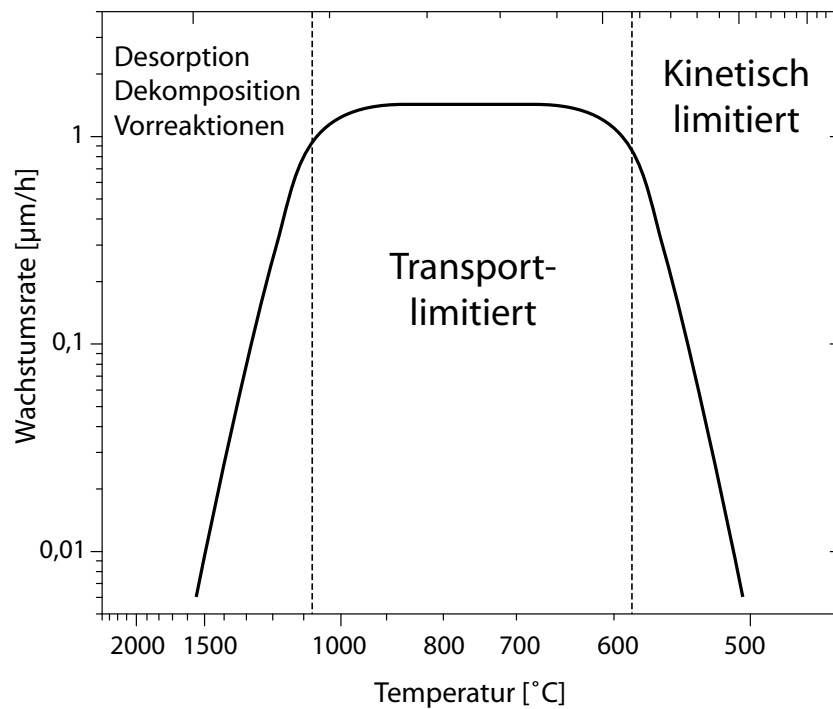
Da die Trägergasflüsse  $F_{\text{S}}$  dennoch verhältnismäßig niedrig sind, wird die Gesamtgasmenge über einen weiteren ausgangsseitigen Flussregler erhöht, um einen zuverlässigen und schnellen Transport zum Reaktor zu gewährleisten.

## 3.2 Theoretische Grundlagen



**Abbildung 3.5:** Thermodynamische und kinetische Einzelprozesse während der MOVPE nach [Hah98]. Die Boundary Layer definiert den Bereich, in der der Transport vorwiegend durch Diffusion stattfindet.

Die epitaktische Abscheidung in der MOVPE ist ein Zusammenspiel vieler einzelner Reaktionsabläufe, die durch Hydrodynamik, Thermodynamik und Kine-



**Abbildung 3.6:** Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit in der MOVPE (Arrhenius-Auftragung). Die Form ist qualitativ allgemein gültig, die Zahlenwerte im speziellen für GaN [Amb98].

tik bestimmt werden. Dabei unterscheidet man homogene Gasphasenreaktionen, Transport zur Wachstumsoberfläche durch Diffusion, Adsorption der reaktiven Moleküle durch Pysisorption, Oberflächendiffusion und -reaktion, Chemisorption und Desorption, von denen jedem eine individuelle Zeitkonstante zugewiesen werden kann (Abb. 3.5). Die daraus resultierende Wachstumsrate wird maßgeblich durch den Prozess mit der größten Zeitkonstante bestimmt. Trägt man diese in einem Arrheniusplot auf, sind drei Regimes konstanter Steigung zu unterscheiden, in denen die Rate eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur aufweist (Abb. 3.6). Bei kleinen Temperaturen ist das Wachstum durch die Geschwindigkeit der Gasphasen- und Oberflächenreaktionen, also kinetisch begrenzt. Die Rate nimmt mit steigender Temperatur zu, bis sie hoch genug ist, um alle zur Verfügung stehenden Reaktanden zu verbrauchen. Dann wird sie in einem weiten Bereich temperaturunabhängig und hängt nur noch von dem zur Verfügung stehenden Angebot an Edukten ab. Dieser Bereich wird als transportlimitiert bezeichnet und lässt sich sehr gut thermodynamisch beschreiben. Steigt die Temperatur weiter an, nimmt die Rate aufgrund von Desorption, Dekomposition und parasitärer Reaktionen wieder ab.

### 3.2.1 Thermodynamik

Der Temperaturbereich transportlimitierten Wachstums ist das bevorzugte Regime für die Epitaxie. Dafür spricht die maximale Ausbeute der Edukte, und eine weitestgehend temperaturunabhängige Wachstumsrate, sowie die hohe Oberflächendiffusion, die zu einer optimalen Kristallstruktur und 2D-Wachstum führt. Die chemischen Prozesse dabei sind schnell genug ( $\tau_{\text{kin}} \ll \tau_{\text{transp}}$ ), so dass das Wachstum rein thermodynamisch betrachtet werden kann.

Die Wachstumsrate wird dann in erster Linie über die Differenz der chemischen Potentiale  $\mu_i$  von Gas- und Festphase bestimmt. Betrachten wir dazu eine allgemeine Gleichgewichtsreaktion zwischen den Zuständen A und B, die über die Gleichgewichtskonstante  $K_1 = k_1/k_{-1}$  bestimmt ist (aus diesem Grund ist die Kenntnis der absoluten Geschwindigkeitskonstanten nicht nötig) [Str89]:



Aufgrund der hohen Prozesstemperatur und der großen Wärmekapazität des Suszeptors ist die Annahme eines isothermen Prozesses gerechtfertigt. Die Gasgleichung für das chemische Potential lautet dann allgemein:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_i^0} \quad (3.4)$$

wobei  $R$  die allgemeine Gaskonstante und die mit 0 indizierten Variablen den Standardzustand eines reinen Gases bezeichnen. Für ein Gemisch idealer Gase ist der Partialdruck  $p_i$  gleich dem Gesamtdruck  $P$  multipliziert mit dem Stoffmengenanteil  $x_i$  am Gasegemisch. Es gilt also  $x_i^0 = 1$ . Damit folgt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (3.5)$$

Um die Gültigkeit dieser Gleichung auch für nichtideale Gase zu erhalten ersetzt man  $x_i$  durch die Aktivität  $a_i = x_i \gamma_i$  mit dem Nichtidealitätsfaktor  $\gamma_i$ . Im Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale gleich, es gilt:

$$\mu_A^0 + RT \ln a_A^e = \mu_B^0 + RT \ln a_B^e \quad (3.6)$$

mit der Gleichgewichtsaktivität  $a^e$ . Damit ergibt sich das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{a_B^e}{a_A^e} = \exp \left[ \frac{-(\mu_B^0 - \mu_A^0)}{RT} \right] = K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (3.7)$$



Im Nichtgleichgewicht ist die thermodynamische Triebkraft  $\Delta\mu = \mu_B - \mu_A$  um in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren:

$$\Delta\mu = \mu_B^0 + RT \ln a_B^e - \mu_A^0 - RT \ln A_B^e = RT \ln \left( \frac{a_A^e a_B^e}{a_A a_B^e} \right) \quad (3.8)$$

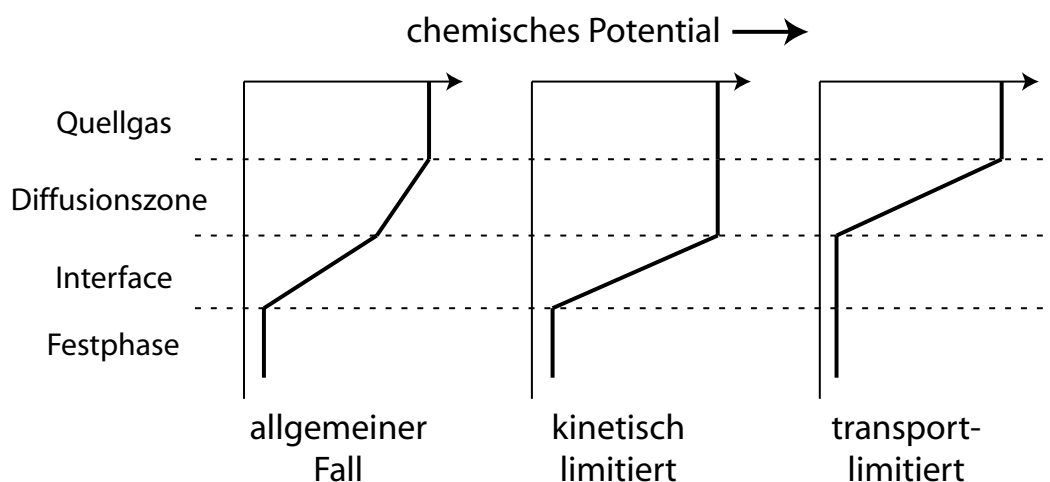
Sie ist also abhängig von der Temperatur und dem Verhältnis von Edukt zu Produkt. Letzteres ist aber wegen  $\tau_{\text{kin}} \ll \tau_{\text{transp}}$  sehr klein, wodurch die nur lineare Temperaturabhängigkeit vernachlässigbar wird. Im wesentlichen erhalten wir also eine eduktlimitierte Wachstumsrate.

### 3.2.2 Hydrodynamik und Massentransport

Um ein kontrollierbares und reproduzierbares Abscheiden zu erreichen, ist für den Gasstrom durch den Reaktor ein möglichst homogener Fluss erwünscht. In der Vergangenheit wurde deshalb viel Zeit in die Entwicklung geeigneter Reaktorgeometrien investiert. Eine Vielzahl völlig unterschiedlicher Konzepte hat sich daraus gebildet.

Die Strömungsverhältnisse lassen sich durch zwei Kennzahlen charakterisieren. Die Reynoldszahl  $N_{\text{Re}}$  beschreibt das Verhältnis von Trägheitskräften zu Zähigkeitskräften. Für den verwendeten horizontalen Reaktor und typischen Gasflüssen ergibt sich ein Wert von etwa  $N_{\text{Re}} = 16$  was weit unter dem kritischen Wert von 5400 für den Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung liegt [Wör91]. Eine zweite Quelle unkontrollierbarer Gasstöme ist der thermische Auftrieb über dem heißen Suszeptor. Er wird beschrieben durch die Rayleighzahl, deren kritischer Wert von  $N_{\text{Ra}} = 1700$  das Auftreten von Auftriebsrollen (Konvektion) vorhersagt. Moffat et al., die hierzu Rechnungen angestellt haben, gehen davon aus, dass auch er deutlich unter 200 bleibt [Mof86].

Typische Flussgeschwindigkeiten im Reaktor betragen 0,1m/s bis 1m/s. Da die Geschwindigkeit aber zur Substratoberfläche stetig gegen null gehen muss, bildet sich ein Bereich deutlich niedrigerer Geschwindigkeit über der Oberfläche aus, die so genannte Boundary Layer, in der der Gastransport hauptsächlich durch Diffusion stattfindet. Sie ist in Abbildung 3.5 gestrichelt angedeutet. Die Dicke der Boundary Layer wurde willkürlich auf den Abstand vom Substrat gesetzt, bei dem der Gasstrom auf 99 % seines Maximalwertes absinkt [Str89]. Die Reaktandenkonzentration und damit das chemische Potential nimmt kontinuierlich in Richtung Substratoberfläche ab. Da in diesem Bereich die Verweilzeit der Vorstufen verhältnismäßig lang ist, finden bereits Gasphasenreaktionen statt. Direkt an der Oberfläche ist die Temperatur und damit die Reaktivität am höchsten. Oberflächenkatalyse verstärkt



**Abbildung 3.7:** Schematischer Verlauf des chemischen Potentials zwischen Quellgas und Festphase. Sein Gradient ist die Triebkraft für die der MOVPE zugrundeliegenden thermodynamischen und chemischen Prozesse [Str89].

diesen Effekt. Damit lässt sich die gesamte reaktive Zone in vier Bereiche einteilen: Den Quellgasfluss, die Diffusionszone das Interface und die Festphase. Abb. 3.7 zeigt den Verlauf des chemischen Potentials in diesen Bereichen für den allgemeinen Fall, sowie im transport- bzw. kinetisch limitierten Regime.

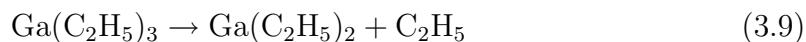
### 3.2.3 Kinetik

Die Reaktionskinetik beschreibt die Art und Geschwindigkeit der auftretenden chemischen Reaktionen während des Prozesses. Bei genügend hohen Temperaturen ist sie nicht wachstumslimitierend. Im Folgenden soll daher primär ein Überblick über die auftretenden Reaktionen gegeben werden, ohne eine genaue Analyse von Raten einzugehen [Str89]. Man unterscheidet heterogene Reaktionen, die auf Festkörperoberflächen ablaufen, und homogene Gasphasenreaktionen die jeweils in monomolekularer und bimolekularer Art auftreten können.

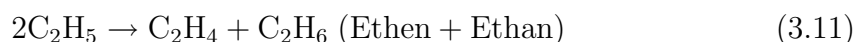
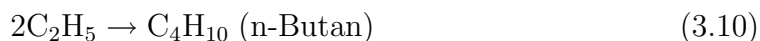
#### Gasphasenreaktionen

Zwar reagieren die Vorstufen teilweise auch schon direkt untereinander, dieser Effekt ist aber glücklicherweise sehr gering, führt er doch zu einer Nukleation in der Gasphase und zu einem ineffektiven Abtransport der organischen Komponenten. In einer ersten Reaktion müssen also die Metallorganyle pyrolytisch, d.h. durch Temperatureinwirkung aufgespalten werden. Der einfachste pyrolytische Vorgang ist die

homolytische Spaltung, ein einfaches Aufbrechen einer Bindung unter Bildung von zwei Radikalen, zum Beispiel für TEGa:

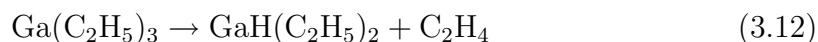


Die organischen Radikale können dann entweder zu Alkanen rekombinieren oder über Disproportionierung zu Alkan-Alken Gemischen abreagieren:



Sie werden vom Trägergasstrom abtransportiert. Das metallorganische Radikal steht mit seiner freien Bindung für weitere Reaktionen zur Verfügung.

Bei den Drei- und Vierzentrums-Eliminationsreaktionen kommt es vor der Spaltung zu einer Umorganisation der Bindungen im Molekül. Die Bezeichnung drückt dabei die Zahl der beteiligten Atome aus. Ein Beispiel für diese Art der Reaktion ist die  $\beta$ -Elimination, eine Vierzentrumsreaktion:



Die Geschwindigkeitskonstanten der monomolekularen Prozesse werden durch die Theorie der aktivierten Komplexe von H. Eyring beschrieben [Gla41]. Basis dafür ist die Annahme eines angeregten Zwischenzustandes höherer Energie während der Umwandlung (vorgelagertes Gleichgewicht):



Für den ersten Teil der Reaktion lässt sich eine Pseudogleichgewichtskonstante  $K^\ddagger$  aus den Zustandssummen der beteiligten Moleküle berechnen. Die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich dann zu:

$$k_1 = \frac{k_b T}{h} \cdot K^\ddagger \quad (3.14)$$

Die Gleichgewichtskonstante ist mit der Gibbsschen Enthalpie  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$  über die Beziehung

$$K^\ddagger = \exp \left[ \frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \right] \quad (3.15)$$

verknüpft. Damit folgt für die Geschwindigkeitskonstante wiederum:

$$k_1 = \frac{k_b T}{h} \cdot \exp \left[ \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right] \cdot \exp \left[ \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} \right] \quad (3.16)$$

Für den Fall konstanter Entropie und kleiner Temperaturänderung lassen sich die beiden ersten Faktoren zu einer Konstante  $\mathcal{A}_1$ , dem Arrheniusschen Frequenzfaktor zusammenfassen:

$$k_1 = \mathcal{A}_1 \cdot \exp \left[ \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} \right] \quad (3.17)$$

Dies ist die bereits von Arrhenius gefundene Temperaturabhängigkeit von Reaktionen erster Ordnung. Die Enthalpie  $\Delta H^\ddagger$ , die den Übergang in den aktivierten Komplex charakterisiert, kann daher als Aktivierungsenergie für die Gesamtreaktion interpretiert werden.

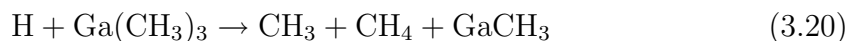
Abhängig von Gaszusammensetzung und Druck treten neben den monomolekularen Prozessen auch Reaktionen unter Beteiligung eines zweiten Moleküls auf. Betrachten wir hierzu die Pyrolyse von TMGa [Yos85]. In einem ersten Schritt homolytischer Spaltung wird dabei ein Methyl-Radikal frei:



Seine hohe Reaktivität reicht aus um sogar die Wasserstoffbindung zu brechen:



Dies erlaubt die Spaltung eines weiteren TMGa-Moleküls durch Hydrolyse:



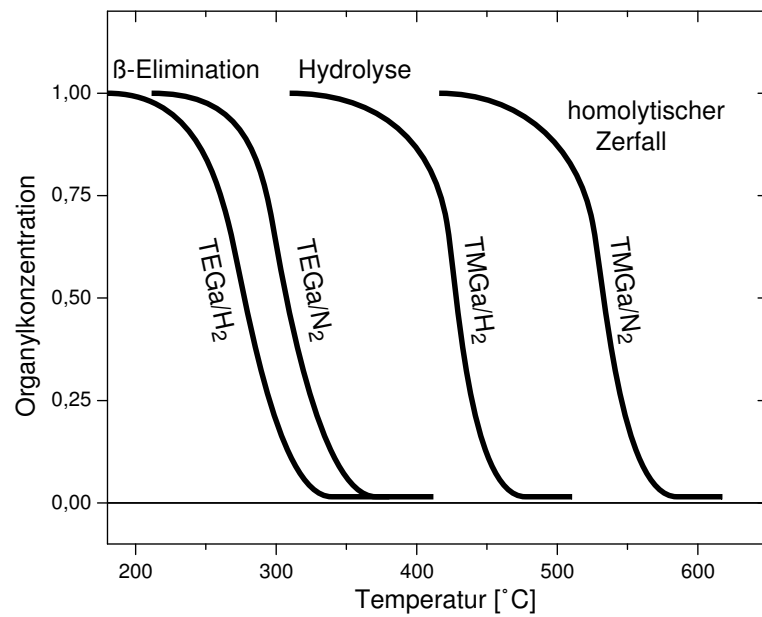
Wie man sieht, entsteht dabei wieder ein neues Methyl-Radikal, so dass sich daraus eine regelrechte Kettenreaktion bildet. Begrenzt wird dies jedoch durch die Reaktion der Methyl-Radikale untereinander zu Ethanmolekülen:



Wie man sieht, kann der Ablauf der Reaktionen 3.18 und 3.19 nur unter Beisein von molekularem Wasserstoff stattfinden. Die Analyse der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten muss also neben der herkömmlichen reaktionskinetischen Betrachtung die Stoßtheorie mit berücksichtigen. In der Regel jedoch führt sie zu einer deutlich gesenkten Pyrolysetemperatur (siehe Abb. 3.8)

### Oberflächenreaktionen

In heterogenen monomolekularen Reaktionen kann die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Oberflächenbedeckung des Reaktanden A angenommen werden.



**Abbildung 3.8:** Zur Pyrolyse der Galliumvorstufen: Bei Vorhandensein von Wasserstoff in der Gasphase ist Hydrolyse die dominierende Zersetzungsreaktion von TMGa. Eine deutliche Reduktion der Pyrolysetemperatur ist festzustellen. TEGa zerfällt aufgrund der kleineren Metall-Liganden Bindungsenergie durch  $\beta$ -Elimination schon bei weitaus niedrigeren Temperaturen. Der Einfluss von Wasserstoff ist unwesentlich [Yos85].

Der Bedeckungsgrad  $\Theta_A$  stellt sich bei gegebenen Partialdruck  $p_A$  des Reaktanden gemäß der Langmuirischen Adsorptionsisotherme mit dem (temperaturabhängigen) Adsorptionskoeffizienten  $K$  ein:

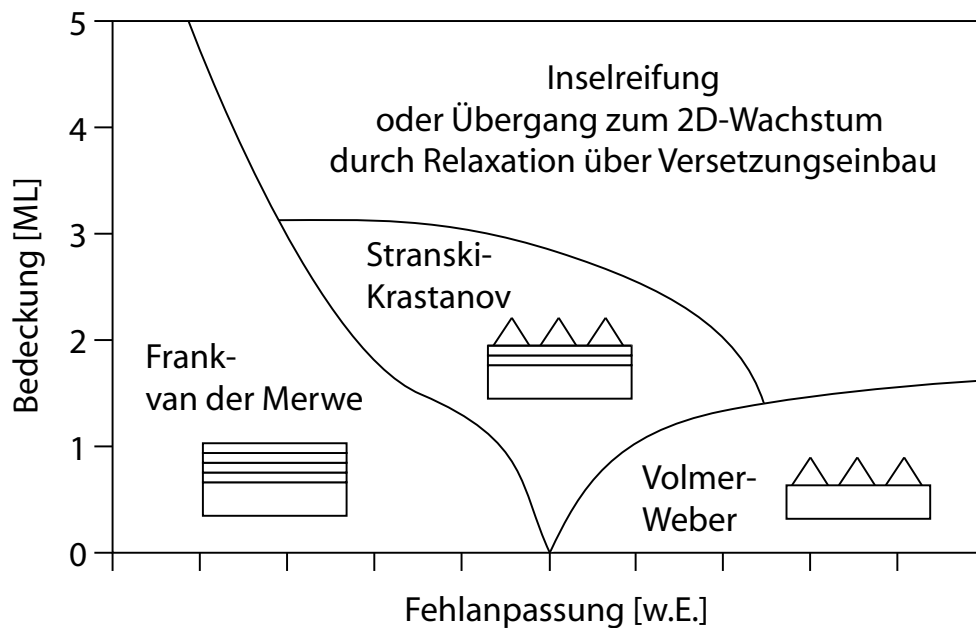
$$\Theta_A = \frac{K p_A}{1 + K p_A} \quad (3.22)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit ergibt sich nun aus dem Produkt der Oberflächenbedeckung, der Geschwindigkeitskonstante und der Gesamtzahl zur Verfügung stehender adsorbierbarer Oberflächenzustände:

$$-\frac{dA}{dt} = k_s s \Theta_A \quad (3.23)$$

Für die meisten heterogenen Oberflächenreaktionen besitzt diese Geschwindigkeit eine exponentielle Abhängigkeit von der inversen Temperatur. In der Arrheniusauftragung ergibt sich die konstante Steigung für niedrige Temperaturen. Sie lässt sich als Gesamtaktivierungsenergie, der Summe der Aktivierungsenergie für die Oberflächenreaktion  $\Delta E_O$  und der Adsorptionswärme  $\Delta H_{\text{ads}}$  interpretieren:

$$\Delta E = \Delta E_O - \Delta H_{\text{ads}} \quad (3.24)$$



**Abbildung 3.9:** Gleichgewichtsmodell für den Anwachsprozess nach Daruka und Barabási [Dar97].

## 3.3 Heteroepitaxie

### 3.3.1 Nukleationsmodelle

Eine Reihe von Parametern sind für den Nukleationsprozess auf Fremdsubstraten entscheidend. Sein Ablauf wird durch die Tendenz des Systems bestimmt, seine Gesamtenergie zu minimieren. Relevant sind dabei die Grenzflächenenergie, die durch die Gitterfehlanpassung bestimmt wird, sowie die Oberflächenenergie, die abhängig von Kristallstruktur und Temperatur ist. Polaritäten von Substrat und Schicht beeinflussen beide. Betrachtet man das Wachstum nur innerhalb weniger erster Monolagen, kann der Versetzungseinbau vernachlässigt werden, da die Gesamtenergie klein genug ist. In diesem Falle sind in Abhängigkeit von der Gitterfehlanpassung drei Nukleationsmodi zu unterscheiden [Dar97].

Für kleine Gitterfehlanpassungen ist vollverspanntes zweidimensionales Frank-von-der-Merwe Wachstum möglich [Fra49]. Für hohe Fehlanpassung geht das System in dreidimensionales Wachstum nach Volmer-Weber über [Vol26]. Dadurch wird die Grenzflächenenergie pro Volumen minimiert. Im Übergangsbereich, dem Stranski-Krastanov Modus, reicht die Verspannung zunächst aus, um eine dünne zweidimensionale Schicht, die so genannte „Wetting layer“ zu bilden [Str39]. Ab einer kritischen

Dicke geht jedoch auch dieses System in einen dreidimensionalen Wachstumsmodus über. Das Phasendiagramm in Abb. 3.9 fasst die verschiedenen Modi in Abhängigkeit von Gitterfehlanpassung und deponierter Dicke zusammen. Wie zu sehen, ist nur für äußerst kleine Fehlanpassungen ein 2D-Wachstum für dickere Schichten zu erwarten. Hier jedoch greift diese Betrachtung nicht mehr, da die Gesamtenergie hoch genug wird um Versetzungen mit einzubauen.

### 3.3.2 Verspannungen und Versetzungen

Wiederum über Energieminimierung lässt sich das Kristallwachstum im Volumenmaterial beschreiben. Entscheidend ist hier die Summe aus Verspannungsenergie und Versetzungskernenergie. Nach dem Modell von Matthews und Blakeslee lässt sich eine kritische Schichtdicke  $h_c$  definieren, bei der die Verspannungsenergie groß genug wird, um Versetzungen einzubauen, wobei die Schicht zumindest teilweise relaxiert [Mat74]. Sie ist gegeben durch:

$$h_c = \frac{a_s \left(1 - \frac{\nu}{4}\right)}{4\sqrt{2}\pi (1 + \nu) |f|} \left[ \ln \left( \frac{\sqrt{2}h_c}{a_s} \right) + \theta \right] \quad (3.25)$$

wobei  $a_s$  die Substratgitterkonstante,  $f$  die Fehlanpassung und  $\nu$  das Poissonverhältnis des Schichtmaterials sind.  $\theta$  ist dimensionslos und repräsentiert die Versetzungskern-Energie. Sie kann in den meisten Fällen gleich eins gesetzt werden. Mit dem Poissonverhältnis von  $\nu = 0,297$  für GaN ist die Gleichung nur für  $|f| \leq 5,7\%$  definiert. Für diesen Wert, der für nur sehr wenige Substratmaterialien unterschritten bleibt, aber ist die kritische Schichtdicke mit 0,21 nm bereits unter einer Monolage. Versetzungen werden also bereits von Beginn an generiert.

## 3.4 Spezielle Eigenschaften der Nitridepitaxie

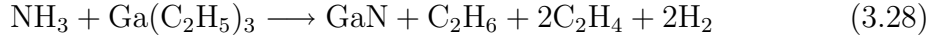
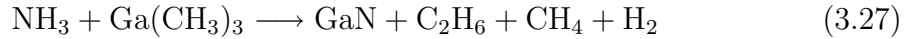
### 3.4.1 Ammoniak als Stickstoffquelle

Herausragendes Charakteristikum der MOVPE von Gruppe III Nitriden ist das Wachstum bei Temperaturen weit jenseits ihrer Dekompositionstemperatur. Der Schichtaufbau würde dabei über die Reaktion



unter Bildung von flüssigem Gallium effizient verhindert werden. Hier kommt dem Ammoniak als Stickstoffquelle eine besondere Bedeutung zuteil. In der Summen-

formel reagiert er mit Trimethylgallium bzw. Triethylgallium gemäß:

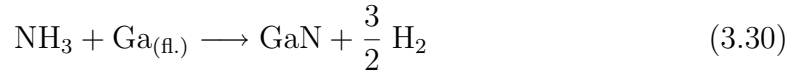


Während molekularer Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) selbst bei 1300 K nur eine Dissoziationsrate in der Größenordnung von  $10^{-16}$  aufweist und somit als Stickstoffquelle nicht in Frage kommt [Röm92], reagiert Ammoniak bei bereits weitaus niedrigeren Temperaturen in einer homogenen bimolekularen Gasphasenreaktion gemäß:



Im thermodynamischen Gleichgewicht sind bereits bei 400 °C über 98 % der Ammoniakmoleküle auf diese Weise zerfallen und können nicht zum Schichtaufbau beitragen. Nun ist aber gerade die Kinetik der Dissoziationsreaktion aus Formel 3.29 ausgesprochen langsam, so dass unter typischen MOVPE Bedingungen der Gleichgewichtszustand bei weitem nicht erreicht wird. V. Ban stellte fest, dass selbst bei 950 °C nicht mehr als 4 % des Ammoniaks dissoziiert sind [Ban72].

Der Großteil gelangt unzersetzt bis zur Substratoberfläche und ist dadurch äußerst labil und hoch reaktiv (hohes chemisches Potential). Durch die abnehmende Teilchendichte sinkt die Wahrscheinlichkeit bimolekularer Prozesse und der Ammoniak zerfällt in Radikale oder trägt in heterogenen Reaktionen zum Schichtaufbau bei. Besonders effizient aber wirkt er über



der Dekompositionsreaktion (Formel 3.26) entgegen. Dies wird insbesondere durch hohe Gruppe V/III Flussverhältnisse von typischerweise  $10^3$  bis  $10^4$  unterstützt.

War in der Vergangenheit öfter von alternativen Stickstoffquellen die Rede, ist es um Verbindungen wie t-Butylamin ( $\text{t-BuNH}_2$ ) oder Hydrazin ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) mittlerweile recht still geworden [Rob96, Gas86]. War es das Hauptinteresse, mit ihnen eine effektivere Ausnützung des Stickstoffprecursors zu erzielen und eine effiziente Pyrolyse auch bei niedrigen Wachstumstemperaturen zu erreichen, überwogen die negativen Auswirkungen stets die Erfolge.

### 3.4.2 Der Anwachsprozess

Die Heteroepitaxie auf stark gitterfehlangepassten Substraten wie Saphir zwingt zu einem dreistufigen Anwachsprozess, bei dem im Speziellen eine bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen abgeschiedene Pufferschicht eine Hauptrolle spielt [Sas95]. Er gliedert sich wie folgt:



### Substratvorbehandlung

Im allgemeinen erfordert die Epitaxie eine ex situ Substratvorbehandlung in Form von Anätzen und/oder Spülen in verschiedenen organischen und anorganischen Lösungsmitteln. Bei der MOVPE ist dies nicht nötig. Die Präparation einer oxidfreien reorganisierten Oberfläche gelingt durch eine in situ Temperaturbehandlung des Substrates direkt im Reaktor zu Beginn des Prozesses. Bei Temperaturen von 1000 °C bis 1150 °C wirkt dabei Wasserstoff als effektives Reduktionsmittel. Von vielen Gruppen wird zudem ein positiver Effekt einer Nitridierung bei der Zugabe von Ammoniak berichtet. Dies konnte jedoch von uns nicht bestätigt werden, wie im folgenden Kapitel erläutert wird.

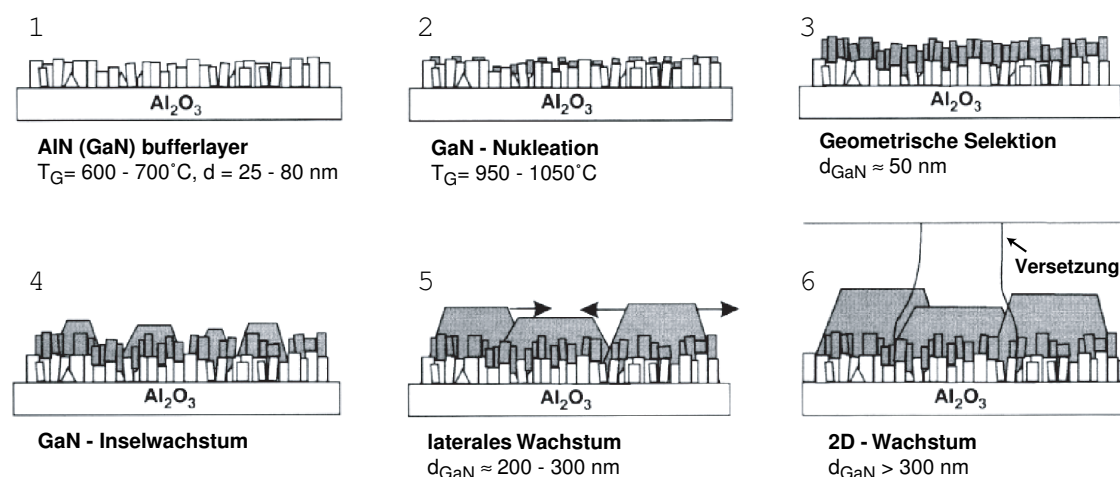
### Pufferschicht

Die für die Nitridepitaxie nötigen hohen Wachstumstemperaturen führen speziell bei stark gitterfehlangepassten Substraten zu einer deutlich reduzierten Nukleation. Als Ergebnis sind direkt auf Saphir abgeschiedene GaN-Schichten durch ausgeprägtes Volmer Weber Wachstum charakterisiert. Die Substrate sind in geringer Dichte von sehr großen einzelnen Kristalliten bedeckt. Ein Übergang zum 2D-Wachstum kann nicht erreicht werden und selbst mehrere Mikrometer dicke Schichten sind noch nicht vollständig bedeckt [Abl00].

Durch eine Pufferschicht, die bei deutlich gesenkten Temperaturen abgeschieden wird, kann die Nukleationsdichte im Anfangsstadium der Epitaxie deutlich erhöht und eine homogene Substratbedeckung erreicht werden. Sowohl AlN, als auch GaN eignen sich dabei als Puffermaterial [Aka89b, Nak91b]. Die Dicke und Abscheidetemperatur des Puffers sind ausgesprochen kritisch für die Qualität des darauf folgenden Materials, dennoch streuen die publizierten Werte stark im Bereich von 10 nm bis 100 nm, respektive 450 °C bis 800 °C. Es ist davon auszugehen, dass bisher nicht untersuchte Randbedingungen, nicht zuletzt natürlich auch anlagenspezifische Eigenschaften, einen weiteren Einfluss auf die Puffereigenschaften haben. Es kann daher kein Standardparametersatz für die Pufferschicht angegeben werden.

### Ausheizen des Puffers

Die aufgrund der niedrigeren Wachstumstemperatur gesenkte Mobilität der Adatome führt zwar einerseits zu der gewünschten hohen Nukleationsdichte, hat aber andererseits eine stark reduzierte Kristallkoordination zur Folge. Wie Hiramatsu et. al. feststellten sind die Pufferschichten stark polykristallin bis nahezu amorph [Hir91].



**Abbildung 3.10:** Modell für den Anwachsprozess für GaN auf Saphir mittels Niedertemperatur-Pufferschichten nach Hiramatsu [Hir91]. Durch die anfänglich niedrige Substrattemperatur wird eine hohe Nukleationsdichte erzielt (1). Dies erhöht auch die Nukleationsdichte im Hochtemperaturschritt (2). Durch hohe laterale Wachstumsgeschwindigkeit geht das System schließlich in geschlossenes 2D-Wachstum über (3-6).

Das hexagonale Kristallfeld des Substrates geht dadurch verloren und ein einkristallines Wachstum der Epischicht ist nicht zu erwarten. Beim Ausheizen des Substrates beobachteten sie jedoch eine Rekristallisation der Schichten in hochgradig (0001)-orientierte kolumnare Strukturen. Die reduzierte Grenzflächenenergie führt auch bei erhöhten Prozesstemperaturen zu einer ausreichenden Nukleationsdichte. Unter der Voraussetzung, dass die vertikale Wachstumsrate in (0001)-Richtung maximal ist, lässt sich leicht einsehen, dass darauf abgeschiedene Hochtemperatur Epischichten letztlich einkristallin in (0001)-Richtung aufwachsen (siehe Abb. 3.10). Dies geschieht zunächst über geometrische Selektion: (0001)-orientierte Kristallite beginnen, die fehlorientierten zu überragen. An besonders hohen Kristalliten ist die Nukleationsdichte maximal. Diese wachsen daher besonders schnell und es setzt Inselwachstum ein. Durch die hohe laterale Wachstumsgeschwindigkeit koalieren diese schließlich und 2D-Wachstum beginnt.

# Kapitel 4

## Erarbeitung wichtiger allgemeiner Prozessparameter

Nach dem Aufbau der Anlage wurde zunächst ein optimaler Abscheidungsprozess auf Saphir entwickelt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse waren Grundlage für alle nachfolgenden Experimente.

Die Entwicklung eines geeigneten Prozessablaufs für die MOVPE gleicht der Suche nach der Nadel im Heuhaufen. Zu riesig ist der Parameterspielraum und zu klein die Fenster in denen gute Ergebnisse erzielt werden. Gerade im Anfangsstadium ist die Qualität der Schichten so schlecht, dass sie schlicht uncharakterisierbar sind. Ein weiteres Problem stellt der unbedingt nötige zweistufige Prozess aus Puffer- und Epischicht dar. Es gibt keine Charakterisierungsmethode am Puffer selbst, um seine Eignung als Grundlage der eigentlichen epitaktischen Schicht zu prüfen, auch existierten an unserer MOVPE-Anlage keinerlei in situ Messinstrumente. Die Qualität muss immer ex situ an der Epischicht selbst bestimmt werden, und das Ergebnis lautet anfangs meistens „Schlecht - nächster Versuch!“ Ob ihre Eigenschaften nun durch den Puffer oder durch den Hochtemperaturprozess negativ beeinflusst wurden, muss geschätzt werden. Und so wird die Suche nach geeigneten Parametern zu einem Geduldspiel aus Versuch und Irrtum, denn erst wenn man geeignete Prozessparameter in einem engen Bereich eingeschränkt hat, ist vernünftige Optimierung durch ex situ gewonnene Ergebnisse möglich. Bis es so weit war, vergingen in unserem Fall rund 2 Jahre oder 1000 Schichten. Dabei konnte die Vorgehensweise nicht immer völlig systematisch sein, so dass sich eine vollständige Analyse der Abhängigkeiten verschiedener Schichtcharakteristika von Wachstumsparametern schwierig gestaltet. Ihre Darstellung wäre in diesem Zusammenhang müßig, brächte sie doch trotz ihres immensen Umfangs keine neuen Erkenntnisse, sondern würde vielmehr bekannte,

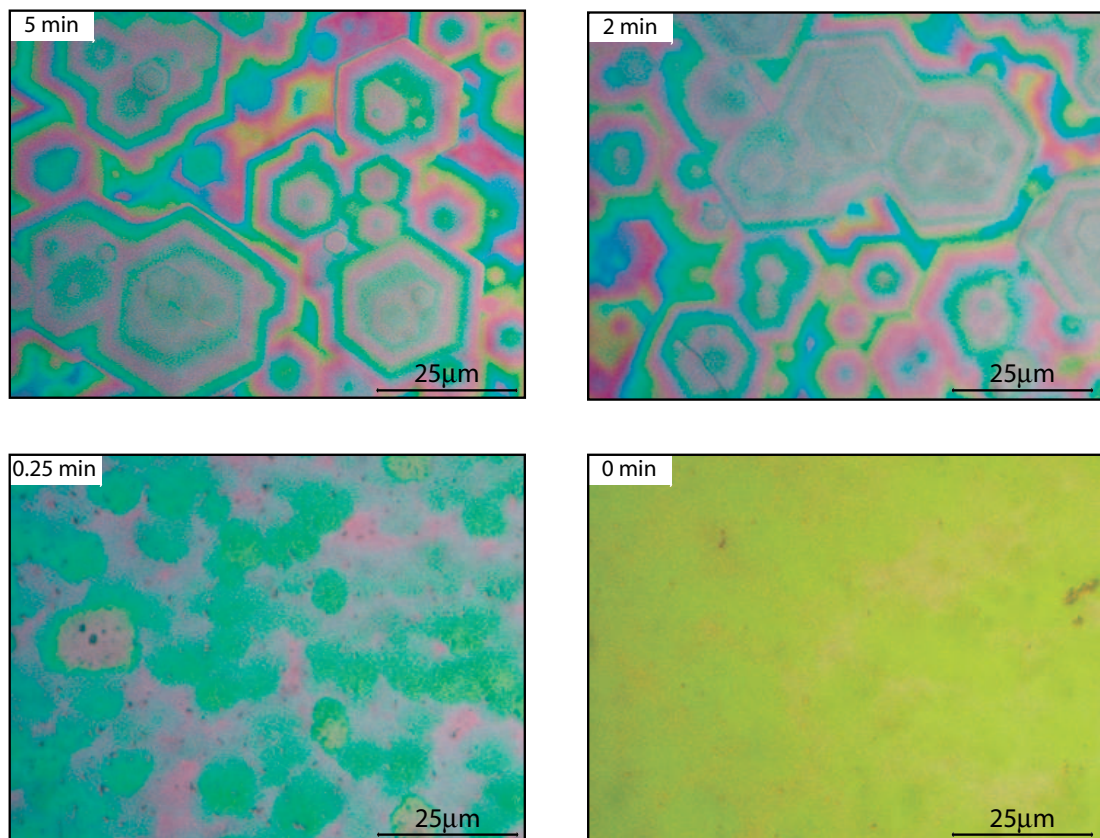
in der Vergangenheit umfangreich in der Literatur dokumentierte Verhaltensweisen reproduzieren. Im folgenden werden daher lediglich die essentiellen Ergebnisse eines bereits optimierten Abscheideprozesses zusammengefasst und die entscheidenden Parameter für die verwendete MOVPE Anlage angegeben.

## 4.1 Pufferschicht auf Saphir

Um die Nukleationsdichte während des Anwachsprozesses zu erhöhen bedient man sich üblicherweise Pufferschichten aus GaN oder AlN, die bei deutlich niedrigerer Temperatur aufgebracht werden. In der Literatur scheinen Schichten auf Niedertemperatur (NT)-GaN Puffern tendenziell etwas bessere Qualität aufzuweisen. Aus diesem Grund wurden diese auch von uns zunächst untersucht. Einen Überblick dazu liefert die im Rahmen dieser Dissertation betreute Diplomarbeit von Manfred König [Kön02]. Sehr viel einfacher war im Anschluss die Optimierung einer AlN Nukleationsschicht, die auch letztendlich die besseren und reproduzierbareren Resultate lieferte.

Beiden ist gemeinsam, dass ihre Qualität entscheidend durch den Verzicht auf eine Nitridierung des Substrates verbessert werden konnte. Dies widerspricht zwar vielen Publikationen, ist jedoch durchaus erklärbar. Die Diskussionen hierzu sind äußerst kontrovers. Die von Akasaki und Nakamura etablierten Prozesse markieren nach wie vor ohne Nitridierung eine Referenz außergewöhnlich hoher Qualität [Aka89b, Nak91b]. Briot et. al. stellten aber in PL-Untersuchungen fest, dass eine optimierte Prozedur der Nitridierung zu einer deutlich schmäleren und intensiveren bandkantennahen Lumineszenz führt und deuteten dies als eine effektive Senkung nichtstrahlender Rekombinationszentren [Bri96]. Keller et. al. hingegen sahen zwar eine Verringerung der Röntgenhalbwertsbreiten, mussten aber feststellen, dass gleichzeitig die Versetzungsdichte um mehr als eine Größenordnung anstieg. Sie zeigen weiterhin, dass gerade letztere der limitierende Faktor für hohe optische und elektronische Qualität darstellt [Kel96]. Ähnliches wurde von uns ebenfalls beobachtet. Auch wir konnten schmalste Rockingkurven und beste optische Qualität nicht vereinbaren [Wag02].

Der offensichtlich positive Effekt der Nitridierung ist zunächst einleuchtend: Durch das Ausheizen des Substrates in einer Ammoniakatmosphäre werden wenige Monolagen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in AlN umgewandelt. Dies erhöht deutlich die Nukleationsdichte darauf folgender Nitridschichten. Aber darin liegt möglicherweise gerade das Problem. Wie Stefan Kaiser in seiner Dissertation zeigte (vgl. Abschn. 2.3.1), ist die



**Abbildung 4.1:** Oberflächenmorphologie der Epitaxieschicht in Abhängigkeit von der Nitridierungsdauer (Lichtmikroskop). Erst bei vollständigem Verzicht auf die Substratvorbehandlung mit Ammoniak konnten glatte Schichten erzielt werden.

Grundvoraussetzung für einen effektiven Abbau der initialen Versetzungen ausgeprägtes Inselwachstum [Kai00]. Durch eine bei der Nitridierung entstehende homogene Benetzungsschicht wird der Relaxationsmechanismus verhindert. Zum einen werden daher die von Keller bestimmten hohen Versetzungsdichten, zum anderen das von uns beobachtete ausgesprochene 3D-Wachstum (Abb. 4.1) verständlich, da die hohe Restverspannung nur noch durch Oberflächenvergrößerung ausgeglichen werden kann.

Doch zurück zur Beschreibung der erarbeiteten Anwachsprozeduren. Nach dem Einbringen der Substrate in den Reaktor werden diese zunächst für fünf Minuten bei 250 °C und einem Druck von 30 mbar ausgeheizt. Dies dient in erster Linie dazu, beim Öffnen des Reaktors eingebrachten Luftsauerstoff und Wasserdampf zu desorbieren. Anschließend wird die Suszeptortemperatur innerhalb einer 15-minütigen Rampe auf 1130 °C gebracht. Dann erst wird der Wasserstoff zugeschaltet, um damit das Substrat für sieben Minuten zu desorbieren und zu deoxidieren.

Danach wird die Temperatur auf den für die Pufferschicht nötigen Wert gesenkt. Bei NT-GaN Puffer beträgt sie 550 °C. Nun werden TEGa und Ammoniak simultan zugeschaltet. Für die Flussraten haben sich Werte von 9,8  $\mu\text{mol}$ , respektive 3000 sccm pro Minute etabliert<sup>1</sup>. Optimale Ergebnisse werden für eine Wachstumsdauer des Puffers von neun Minuten erzielt.

Bei NT-AlN Puffern beträgt die Abscheidetemperatur 750 °C, die TMAI Flussrate wird auf 8,6  $\mu\text{mol}$  geregelt. Die Wachstumsdauer beträgt hier nur drei Minuten.

Beide Pufferarten werden anschließend in gleicher Weise in einem fünf-minütigen Hochtemperaturschritt bei 1130 °C rekristallisiert. Der Ammoniakfluss wird dabei beibehalten, um Dekomposition zu verhindern.

## 4.2 Epitaxieschicht

Die Entwicklung eines geeigneten Abscheideprozesses für die Epitaxieschicht gestaltet sich bei optimalem Puffer wesentlich einfacher. Zudem sind dabei die Wertefenster vieler Parameter weitaus größer. Kritisch sind dennoch vor allem die Temperatur und der die Wachstumsrate limitierende Galliumfluss. Da beide Werte deutlich höher sind als bei der Pufferabscheidung wird aufgrund seines im Vergleich zu TEGa höheren Dampfdrucks und der höheren Pyrolysetemperatur ausschließlich TMGa als Galliumprecursor verwendet. Der Reaktordruck scheint keinen wesentlichen Einfluss auf die Schichtqualität zu haben. Gute Qualität wurde im Bereich zwischen 30 mbar und 250 mbar erreicht, wobei die Precursorausbeute mit wachsendem Druck leicht anstieg, die Oberflächenrauigkeit allerdings ebenfalls leicht zunahm. Als Faustregel kann festgehalten werden, dass beim Wachstum von dicken Volumenschichten ein Druck von 250 mbar optimal ist, während er bei der Abscheidung von Heterostrukturen auf 100 mbar gesenkt werden sollte.

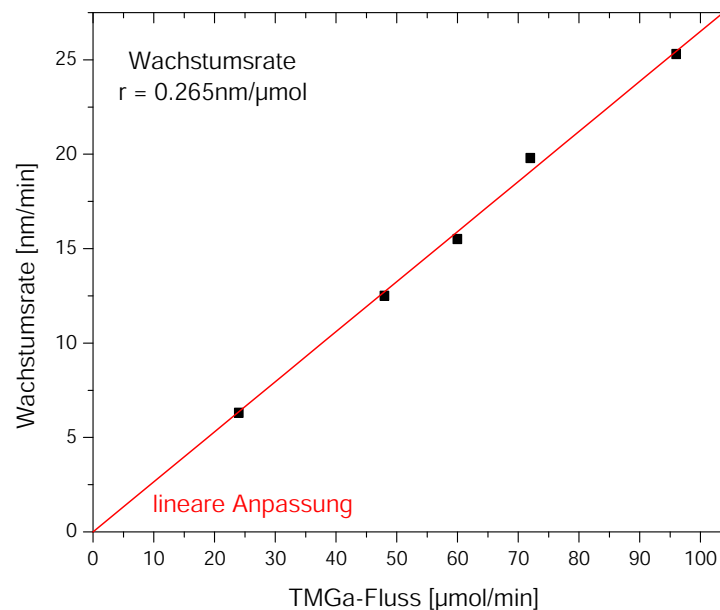
Für die Suszeptortemperatur<sup>2</sup> bei der Epitaxie der GaN Epischicht hat sich ein Wert von 1050 °C etabliert. Das Fenster ist hier zwar relativ breit, dennoch sind die Schichten bereits bei 1030 °C wesentlich rauer, während sie bei 1070 °C eine deutlich höhere Dichte an Mikrolöchern aufweisen.

Mittels Weißlichtinterferenz wurden die Schichtdicken für eine Reihe von bei variierenden TMGa Flussraten gewachsenen Schichten bestimmt und daraus die

---

<sup>1</sup>1 sccm (standard cubic centimeter) entspricht 1  $\text{cm}^3$  bei 1013 mbar und 25 °C; Stoffmengen-Einheit.

<sup>2</sup>Gemessen im Zentrum des Suszeptors; die tatsächliche Substrattemperatur liegt vermutlich rund 100 °C darunter.



**Abbildung 4.2:** Lineare Abhängigkeit der Wachstumsrate vom Fluss der Galliumvorstufe TMGa bei 100 mbar Reaktordruck. Es ergibt sich eine Precursoreffizienz von 0,265 nm/ $\mu\text{mol}$ .

Wachstumsrate errechnet. Der lineare Zusammenhang ist in Abbildung 4.2 zu erkennen. Es ergibt sich eine Precursoreffizienz von 0,265 nm/ $\mu\text{mol}$ . Dabei ist jedoch zu beachten, dass Wachstumsraten von mehr als 17 nm/min zu einer signifikanten Verschlechterung der Kristallqualität führen.

### Qualitätskritische Eigenschaften

Die hohe Qualität der gewachsenen GaN-Schichten konnte in einer Reihe von Charakterisierungsmethoden unter Beweis gestellt werden. Besonders hervorzuheben sind dabei die sehr guten Ergebnisse der Photolumineszenzmessungen. Die exzitonischen Übergänge dominieren bei einer Halbwertsbreite von stets unter 6 meV das Spektrum. Geringe Intensität der DAP-Bande sowie kaum detektierbare gelbe Lumineszenz deuten auf eine geringe Defekt- und Verunreinigungsdichte. Dies bestätigen auch die Magnetotransportmessungen. Die Elektronenkonzentrationen lagen zunächst bei rund  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , nach weiterer Optimierung gelang keine Kontaktierung mehr. Später durchgeführte CV-Messungen<sup>3</sup> bei der Gruppe von Oliver

<sup>3</sup>capacitance-voltage; Bestimmung der Kapazität in Abhängigkeit von der angelegten Spannung liefert tiefenaufgelöste Ladungsträgerkonzentration.

Ambacher an der TU Ilmenau ergaben Konzentrationen von  $4.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Diese außergewöhnlich niedrigen Werte sind natürlich die beste Voraussetzung für erfolgreiche p-Dotierung.

Wie schon erwähnt, konnten die durchweg positiven Charakteristika durch die Röntgendiffraktometrie nicht immer bestätigt werden. Zwar existiert für den optimierten Wachstumsprozess ein lokales Minimum für die Breite der Rockingkurven von etwa 450 Bogensekunden, dennoch sind sie auf nitridierten Proben um rund einen Faktor fünf schmaler. Die Gründe dafür wurden im vorhergehenden Abschnitt bereits diskutiert.

## 4.3 Dotierung

Durch die erfolgreiche Reduktion der intrinsischen n-Leitfähigkeit auf einen Wert von deutlich unter  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  wurde ihre gezielte Kontrolle über Dotierstoffeinbau ermöglicht. Für die n-Dotierung hat sich dabei, wie auch bei den konventionellen III-IV Halbleitern, neben Germanium vor allem Silizium etabliert.

### 4.3.1 n-Dotierung

Silizium wird substitutionell an einem Galliumplatz im Gitter eingebaut und stellt dadurch ein schwach gebundenes Valenzelektron zur Verfügung. Die Ionisationsenergie beträgt 27 meV und nimmt mit zunehmender Dotierdichte auf rund 22 meV ab [Göt96]. Damit sind die Donatoren bei Raumtemperatur nahezu vollständig ionisiert. Die Löslichkeit von Silizium in GaN und damit auch die maximal erreichbare Ladungsträgerkonzentration liegt in der Größenordnung von  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Wir verwenden als Siliziumquelle den Hydridprecursor Silan ( $\text{SiH}_4$ ). In konzentrierter Form ist dieses Gas hoch explosiv und selbst entzündlich. Da es für die Dotierung nur in sehr geringen Mengen benötigt wird, verwenden wir es in einer einprozentigen Verdünnung in Wasserstoff. Es hat so „nur“ noch die Gefahrenklasse von Wasserstoff, ist aber für die Dotierung noch immer zu hoch konzentriert. Es wird daher im Mischtableau nochmals im Verhältnis 1:50 verdünnt. Ein Milliliter des so erzeugten Gemisches enthält nur noch  $9 \times 10^{-9} \text{ mol SiH}_4$ . Bei typischen Injektionsflüssen von 5-20 ml, die sich sehr gut regeln lassen, beträgt der Silanfluss also etwa 0.1 % bis maximal 1 % der Gruppe III Flüsse. Zu beachten ist, dass die Zuschaltung des Silans möglichst früh, am besten schon beim Prozessstart durchgeführt wird. Nur so ist gewährleistet, dass sich die gewünschte Verdünnung eingestellt und sta-

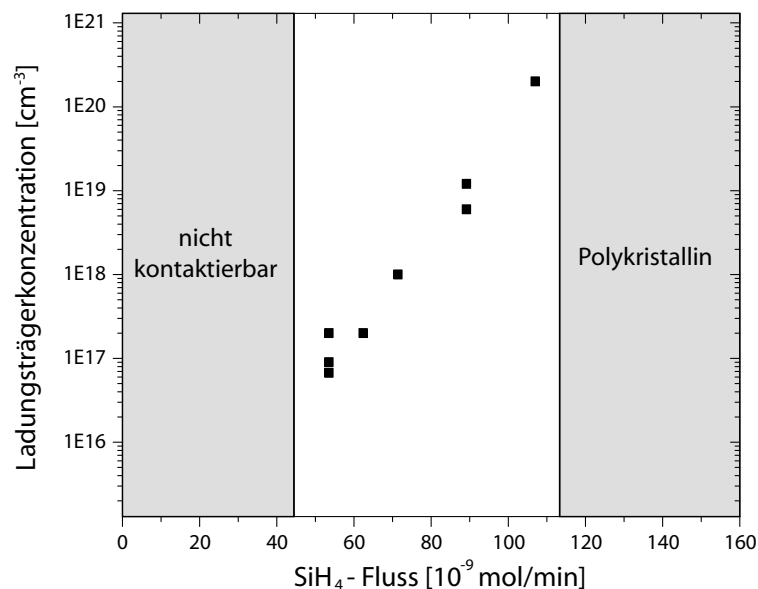


bilisiert hat, wenn es im Bedarfsfall dem Reaktor über das RUN/VENT - Ventil zugeführt wird.

Für die Dotier-Eichung wurden Proben mit jeweils  $1\ \mu\text{m}$  GaN auf NT-AlN Puffer gewachsen. Der Silanfluss wurde dabei zwischen  $25\ \text{nmol/min}$  und  $150\ \text{nmol/min}$  variiert.

Die Ladungsträgerdichte wurde mit der in Abschnitt 1.3.5. erläuterten Magnetotransport Methode bestimmt. Erfahrungsgemäß lieferte eine von der für GaAs etablierten abweichende Kontaktierungsmethode die zuverlässigsten Ergebnisse. Die In-Kontakte werden dabei deutlich heißer als bei GaAs gelötet. An Stelle des Spezial-Lötkolbens wird daher ein herkömmlicher SMD-Lötkolben verwendet. Auf ein anschließendes Tempern der Proben im Legierofen wird verzichtet, die Kontakte werden dabei in der Regel schlechter.

In Abbildung 4.3 sind die gemessenen Ladungsträgerdichten in Abhängigkeit vom Silanfluss aufgetragen. Im Bereich von  $50\text{-}100\ \text{nmol/min}$  ist dabei der stark exponentielle Zusammenhang zu erkennen. Ein Faktor zwei in der Flussmenge resultiert in einer Änderung der Elektronenkonzentration um drei Größenordnungen. Dennoch konnte in einigen identisch hergestellten Proben die Dichte relativ gut reproduziert werden. Die erzielten Ladungsträgerdichten lagen im Bereich von  $6 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$  bis  $2 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ . Überstieg der Silanfluss  $110\ \text{nmol/min}$  waren die Schichten durchweg polykristallin, eine weitere Charakterisierung erübrigte sich. Proben, die mit Silan-



**Abbildung 4.3:** Stark exponentielle Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom Silanfluss.

flüssen von weniger als 50 nmol/min hergestellt wurden, waren nicht mehr kontaktierbar (hochohmig). Dies ist insofern verwunderlich, da man aus dem exponentiellen Zusammenhang selbst bei 30 nmol/min noch eine Dichte von  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  erwarten würde. Aus früheren Messungen an undotierten Proben mit höherer intrinsischer n-Leitfähigkeit ist aber bekannt, dass eine Kontaktierung bei dieser Ladungsträgerdichte noch möglich ist. Die tatsächlichen Elektronenkonzentrationen müssen also tatsächlich unter dem erwarteten Wert liegen. Offensichtlich ist ein gewisser Mindestfluss erforderlich, ab dem erst Silizium effektiv in die Schicht eingebaut wird.

Die nebenher ermittelten Ladungsträgerbeweglichkeiten stiegen mit zunehmender Dotierdichte kontinuierlich von etwa  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf bis zu  $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  an. Ein deutliches Merkmal des Abschirmungseffekts (Screening).

### 4.3.2 p-Dotierung

Die größte Herausforderung und zugleich größte Errungenschaft der Nitridforschung in den späten 80er Jahren war die erfolgreiche p-Dotierung. Amano et. al. gelang dies 1989 mittels Magnesium [Ama89], nachdem zahlreiche Untersuchungen mit Zink scheiterten [Mon80, Pan74]. Obwohl theoretische Untersuchungen auch für Kalzium-Dotierung p-Leitung vorhersagen und für diese sogar eine deutlich niedrigere Ionisationsenergie berechnen [Str96], konnten bis heute ausschließlich mit Magnesium signifikante Löcherkonzentrationen erzeugt werden.

Magnesium wird wie Silizium substitutionell an einem Galliumplatz im Kristall verbaut. Da es nur zwei Valenzelektronen besitzt, kann es dem Wirtsgitter ein Elektron entziehen und wirkt somit als Akzeptor. Die Akzeptorbindungsenergie beträgt jedoch rund 200 meV [Str92]. Bei Raumtemperatur ist somit nur etwa ein Prozent der Akzeptoren ionisiert. Da die Löslichkeit von Magnesium etwa im Bereich von  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  liegt<sup>4</sup> sind somit prinzipiell maximale Löcherkonzentrationen von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  möglich. Prinzipiell heißt dabei, dass MOVPE-gewachsene magnesium-dotierte GaN-Schichten in der Regel bestenfalls Kompensation der intrinsischen n-Leitung aufweisen. Grund dafür ist die Passivierung der Akzeptoren durch Bildung von Mg-H Komplexen, die zwar auch von anderen Halbleitern bekannt, aber bei den Nitriden äußerst stark ausgeprägt ist und beim Wachstum mittels MOVPE unvermeidbar bleibt. Atomarer Wasserstoff, der zwar kaum aus dem Trägergas  $\text{H}_2$  entstehen kann, sehr wohl aber ein Produkt der Pyrolysereaktionen von Ammoniak und den Organen ist, wird dabei an Zwischengitterplätzen des Kristalls verbaut.

---

<sup>4</sup>dies entspricht einem Magnesiumgehalt von ca. 1%!

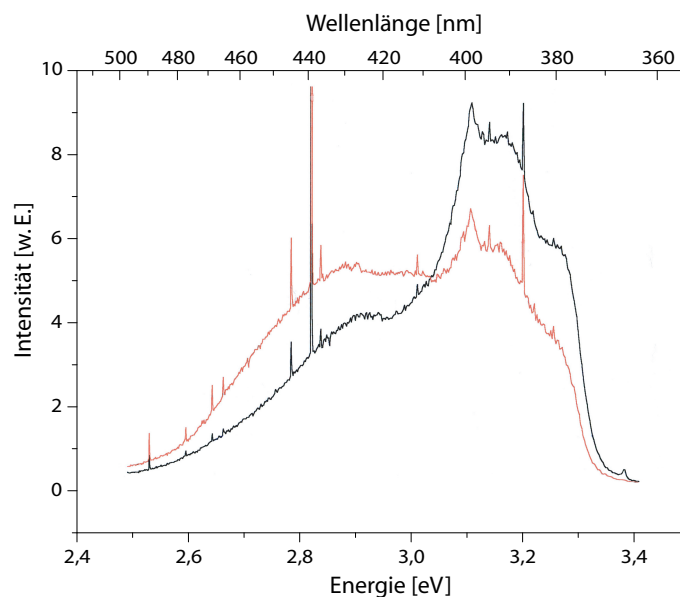
Da er positiv geladen ist geht er eine Bindung mit den negativen Stickstoffatomen der Mg-N Bindungen ein. Für die Koordination der beteiligten Atome kommen aus kristallographischen und energetischen Überlegungen nur zwei Modelle in Frage: Der *Bond Center Site (BC)*, bei dem das Wasserstoffatom zwischen Magnesium- und Stickstoffatom angeordnet ist, und der *Anti-Bonding Site*, bei dem es sich an der der Bindung gegenüberliegenden Seite befindet. Die Diskussion, an welcher Stelle sich das Wasserstoffatom tatsächlich befindet, ist so alt wie die Entdeckung der Passivierung an sich. Erwähnt seien hier die Berechnungen von Neugebauer und Van de Walle, die den Anti-Bonding Site bevorzugen im Vergleich zu denen von Okamoto et. al., die experimentell auf einen BC Site schließen [Neu95, Oka96].

Während Amano damals die p-Leitung durch Elektronenbeschuss der Proben erzeugte, ohne zu wissen, was die Passivierung verursacht hatte, ist durch Nakamura seit 1992 bekannt, dass dies auch sehr viel einfacher durch Ausheizen der Proben in Vakuum oder einer Inertgas Atmosphäre möglich ist [Nak92]. Dabei wird die H-N Bindung thermisch aufgebrochen und der Wasserstoff diffundiert aus der Schicht. So behandelte Proben zeigen tatsächlich die erwartete p-Leitung bis zu einer Löcherkonzentration von sogar knapp  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Als metallorganische Quellen für die Magnesiumdotierung stehen potentiell zwei mögliche Verbindungen zur Verfügung. Zum einen Biscyclopentadienylmagnesium  $((\text{Cp})_2\text{-Mg})$  und zum zweiten Bismethylcyclopentadienylmagnesium  $((\text{MeCp})_2\text{-Mg})$ . Beide zeichnen sich durch sehr niedrige Dampfdrücke aus, wobei der der Methylverbindung rund viermal so hoch ist. Sie scheint auf den ersten Blick die geeignetere zu sein, da aus oben genannten Gründen recht hohe Dotierstoff-Flüsse nötig sind. Schon Akasaki et. al. haben jedoch festgestellt, dass  $(\text{MeCp})_2\text{-Mg}$  eine rund sechs bis sieben Größenordnungen schlechtere Precursoreffizienz im Vergleich zu  $(\text{Cp})_2\text{-Mg}$  besitzt [Aka89a].

Auch wir verwenden daher trotz des niedrigeren Dampfdrucks  $(\text{Cp})_2\text{-Mg}$  für die Magnesiumdotierung. Um die gewünschten Flussraten mit mäßigen Quellgasflüssen zu erreichen, muss die Badtemperatur auf  $35^\circ\text{C}$  geregelt werden. Da hierbei eine Kondensation des Precursors an den Rohrwänden nicht ausgeschlossen werden kann, werden diese über selbstregelnde Heizbänder in ihrem gesamten Verlauf bis hin zum Reaktor beheizt. Bei dem gegebenen Dampfdruck von rund 0,12 mbar ergibt sich eine Flussrate von 4,5 nmol/min pro Milliliter Quellgasfluss, beziehungsweise eine maximale Flussrate von 450 nmol/min.

Obwohl nur wenige Experimente zur p-Dotierung durchgeführt wurden, konnten sehr schnell zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. Da im Rahmen dieser Ar-



**Abbildung 4.4:** Photolumineszenzspektren von Probe A020318A vor (rot) und nach (schwarz) der Aktivierung durch Tempern in Stickstoffatmosphäre. Bei den feinen Linien handelt es sich um Plasmalinien des Lasers, da zum Zeitpunkt der Messung kein Filter zur Verfügung stand.

beit kein weiterer Bedarf an p-dotiertem Material bestand, wurde auf eine systematische Dotiereichung verzichtet. Zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration an einzelnen Schichten wurde ähnlich wie schon bei der Siliziumdotierung vorgegangen. Zunächst wurde auf den Tempersschritt zur Aktivierung der Akzeptoren verzichtet. Selbst dabei waren schon mit Flussraten von 225 nmol/min signifikante Löcherkonzentrationen von  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bei Raumtemperatur bestimmbar. Ein nachträgliches Tempern der Proben im MOVPE-Reaktor bei 700 °C unter reiner Stickstoffatmosphäre führte zu einer Erhöhung der p-Dotierung um durchschnittlich zwei Größenordnungen. Die maximal gemessene Ladungsträgerkonzentration betrug in diesen Schichten  $5.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Bei weiterem Erhöhen des Magnesiumflusses ist eine deutliche Verschlechterung der Kristallqualität und Oberflächenmorphologie zu beobachten, die auf einen steigenden Anteil kubischer Phase hindeutet. Interessant ist auch, wie sich das Photolumineszenzspektrum nach der Aktivierung verändert (Abb. 4.4). Während es vor dem Tempersschritt durch eine breite Bande im Bereich von 2,6 eV bis etwa 3,25 eV dominiert ist, tritt danach deutlich der für die Donator-Akzeptor Paarübergänge magnesiumdotierter Proben charakteristische Bereich bei 3,1 eV bis 3,3 eV hervor.

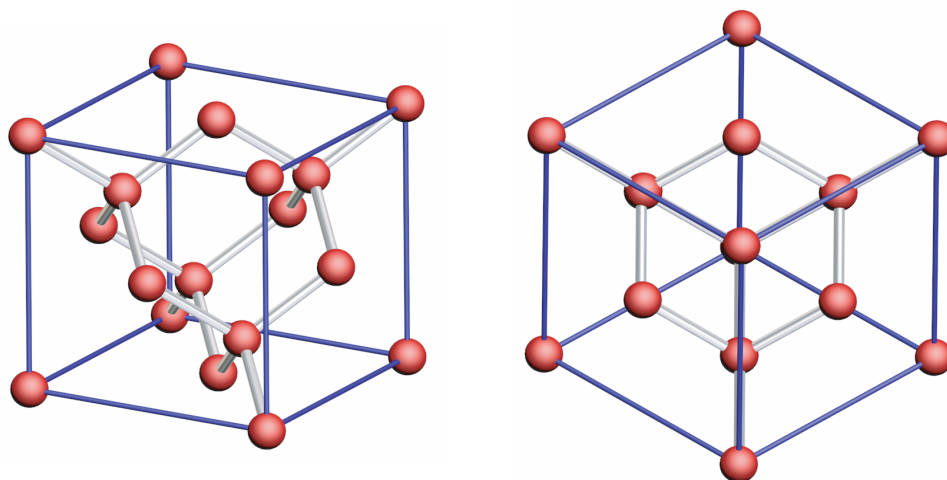
# Kapitel 5

## GaN auf Si(111)

Prozessoren, RAM-Speicher, Displays - Fast die gesamte industrielle Produktion von Halbleiterbauelementen basiert seit mehr als 30 Jahren auf Silizium als Substrat- sowie Strukturmaterial. Dementsprechend ausgereift sind Herstellungs- und Prozessierungsmethoden. Kein anderes Substratmaterial ist in solch hoher Qualität und zu so günstigen Preisen erhältlich wie Silizium. Industrielle Anforderungen führen zudem zu einer großen Auswahl an Wafergrößen und Dotierungen. Gelänge eine qualitativ hochwertige Abscheidung von Nitrid-Heterostrukturen auf Silizium, wäre es zudem denkbar, die beiden Technologien auf einem einzigen Wafer zu kombinieren. Also beispielsweise, ein „single chip“ Handy, bei dem der Endstufentransistor in Form eines GaN-HEMTs direkt auf dem Siliziumchip mit der restlichen Elektronik sitzen würde. Gerade für Hochleistungsbauelemente, in denen viel Energie dissipiert, ist Silizium ein geeignetes Substrat, da die Wärmeleitfähigkeit mit  $1,5 \text{ W/cm}$  ausreichend hoch ist. Diese offensichtlichen Vorzüge von Silizium motivieren zu einem genaueren Blick auf seine relevanten Eigenschaften für die Epitaxie von Gruppe III Nitriden (siehe auch Tab. 5.1).

### 5.1 Silizium - relevante Eigenschaften für die Nitridepitaxie

Silizium kristallisiert in der kubischen Diamantstruktur (FD3M) mit einer Gitterkonstante  $a = 0,357 \text{ nm}$  [Lev96]. Kubisches GaN hat mit  $a = 0,354 \text{ nm}$  also eine Gitterfehlanpassung von  $-0,8 \%$ . Viel bedeutender ist aber die Möglichkeit der Abscheidung der hexagonalen Phase auf (111)-orientiertem Silizium. Das projizierte Gitter zeigt hierbei hexagonale Symmetrie mit einer in-plane Gitterkonstante



**Abbildung 5.1:** Kristallstruktur von Silizium (Diamantstruktur). Bei Betrachtung aus der (111) Richtung (rechts) wird die hexagonale Symmetrie ersichtlich

$a = 0,357 \text{ nm}$  (Abb. 5.1). Die c-Achse  $[0001]$  des Nitrids orientiert sich daher parallel zur  $[111]$ -Achse des Substrats.  $\text{Si}[\bar{1}10]$  liegt parallel zu  $\text{GaN}[11\bar{2}0]$  und  $\text{Si}[11\bar{2}]$  parallel zu  $\text{GaN}[\bar{1}100]$ . Abbildung 5.2 verdeutlicht die Orientierung der Kristallrichtungen. Es ergibt sich eine Gitterfehlانpassung von  $f = -16,9 \%$ , vergleichbar mit der von GaN auf Saphir.

Die Gitterfehlانpassung führt zu Verspannungen während des Wachstums, die durch Versetzungseinbau größtenteils wieder abgebaut werden. Im Gegensatz dazu resultieren unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat in Verspannungen während des Abkühlprozesses. Diese können in der Regel nicht mehr durch Versetzungen abgebaut werden. Silizium besitzt mit  $\alpha = 2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  einen deutlich kleineren Ausdehnungskoeffizienten als GaN, was zu einem Reißen der Schichten beim Abkühlen auf Raumtemperatur führt. Abschnitt 4.3 geht genauer auf diese Problematik ein.

Durch die Wachstumsbedingungen in der MOVPE ergeben sich hohe Anforderungen an die chemischen und thermischen Eigenschaften des Substrats. Der Schmelzpunkt von Silizium liegt bei  $1412^\circ\text{C}$ . Bei typischen Wachstumstemperaturen von rund  $1000^\circ\text{C}$  bis  $1100^\circ\text{C}$  besteht zwar noch nicht die Gefahr einer Degradation der Oberfläche, dennoch ist mit einem nicht irrelevanten Abdampfen von Si in die Gasphase zu rechnen<sup>1</sup>. Ein Anstieg der ohnehin schon hohen intrinsischen

<sup>1</sup>Dampfdruck  $p(\text{Si}) = 4.77 \text{ Pa}$  bei  $T = 1409^\circ\text{C}$ , [Lev96]



## 5.2 Meltback Etching

Seit den ersten Experimenten zur direkten Abscheidung von GaN auf Silizium ist das Problem des „meltback etchings“ bekannt. Zwar hat man inzwischen Lösungskonzepte entwickelt, der eigentliche chemische Vorgang ist aber noch nicht richtig verstanden.

Bei Temperaturen ab etwa 700 °C beobachtet man eine regelrechte Zerstörung der Substratoberfläche. Dieser Effekt konnte auf eine starke chemische Reaktion von Gallium mit Silizium zurückgeführt werden. Sie findet nicht nur mit Gallium aus der Gasphase, sondern auch mit bereits in die Schicht eingebautem Gallium statt. Beim Wachstum von GaN Pufferschichten tritt der Prozess aufgrund der niedrigen Substrattemperatur zunächst nicht auf. Beim Aufheizen auf Wachstumstemperatur für die Epischicht jedoch, wird die Reaktion auch dabei initiiert.

Eine chemische Analyse des Reaktionsproduktes wurde von der Gruppe Krost aus Magdeburg mittels EDX durchgeführt. Dabei wurden Bereiche mit galliumreichen und siliziumreichen Phasen, sowie  $\text{SiN}_x$  identifiziert [Kro02].

In unserem Fall wurde festgestellt, dass selbst das aus den Reaktorwänden abdampfende Gallium ausreicht, um die Substratoberfläche zu zerstören. War im vorhergehenden Prozess Galliumnitrid abgeschieden worden, gelang selbst das Wachstum reiner AlN Schichten nicht mehr. Es wurde daher bereits in einem frühen Stadium der folgenden Experimente dazu übergegangen, vor jeder Epitaxie auf Silizium einen Ausheizprozess durchzuführen. Dabei wird der Reaktor bei einer Temperatur von 1100 °C und einem Druck von 950 mbar für 15 min einer reinen Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt. Erst danach wird der zu bewachsende Wafer eingebracht und die Epitaxie gestartet. Zumindest beim Wachstum von reinem AlN wurde dadurch zuverlässig eine Degradation von Schicht und Substrat vermieden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es nach dem Ausheizen zu keiner signifikanten Kontamination durch aus den Reaktorwänden abdampfendes Gallium mehr kommt.

### 5.2.1 Niedertemperatur AlN Puffer

Da das „meltback etching“ eindeutig auf eine Reaktion zwischen Gallium und Silizium zurückzuführen ist, ist die Forderung für die MOVPE klar: Die Siliziumoberfläche darf auf keine Weise mit Gallium in Kontakt kommen.

Dies legt nahe, das Substrat in einem ersten Wachstumsschritt mit einer galliumfreien Schutzschicht zu versehen, die als Diffusionsbarriere dient. Mehrere Gruppen

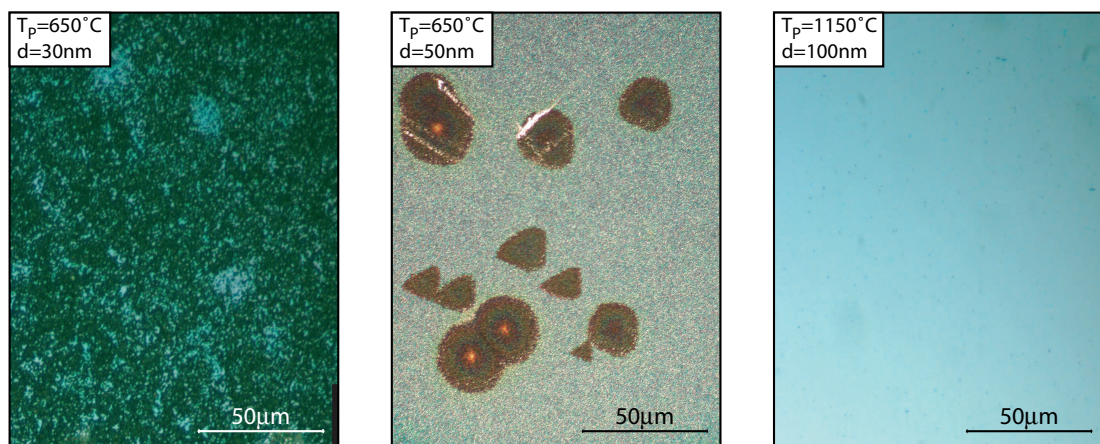


berichten von dem erfolgreichen Einsatz von Niedertemperatur AlN Puffern, wie sie von der Epitaxie auf Saphir und SiC bekannt sind [Dad03].

Ausgehend vom Prozessablauf für GaN auf Saphir wurde die Eignung der Niedertemperatur AlN Schichten anhand einer Probenreihe mit variierenden Pufferdicken und Wachstumstemperaturen überprüft. Wie auf Saphir etabliert, wurde dazu das Substrat zunächst auf 1130 °C hochgeheizt und für sieben Minuten unter Wasserstoff-Stickstoff-Atmosphäre getempert. Auch hier wurde bewusst auf die Nitridierung verzichtet. Spätere Untersuchungen zeigten, dass diese, wie schon auf Saphir beobachtet, 3D-Wachstum fördert. Nach dem Abkühlen auf 650 °C wurden dann NT-AlN-Puffer mit Dicken von etwa 10 nm bis 200 nm abgeschieden. Nach der 5-minütigen Rekristallisation bei 1130 °C folgte eine etwa 300 nm dicke GaN-Schicht bei 1050 °C. Die Proben wurden im Lichtmikroskop und, sofern möglich, durch Röntgendiffraktometrie charakterisiert.

## Ergebnisse

Proben mit Pufferdicken von 30 nm und darunter waren vollständig durch das meltback etching zerstört, so dass sich eine weitere Untersuchung erübrigte. Bei 50 nm Pufferdicke waren immerhin noch etwa 30 % der Oberfläche zerstört, und erst Proben mit 100 nm Pufferschicht waren weitestgehend frei von meltback etching mit homogenen Oberflächen und leicht mattem Spiegelglanz (Abb. 5.3 links und Mitte).



**Abbildung 5.3:** Oberflächenmorphologie der GaN-Schichten auf verschiedenen AlN-Puffern (Lichtmikroskop). Mit steigender Dicke des Puffers wird das meltback etching zwar vermindert, aber erst mit Hilfe des Hochtemperaturpuffers (rechts) konnten spiegelnd glatte Oberflächen und hohe Kristallqualität erreicht werden.

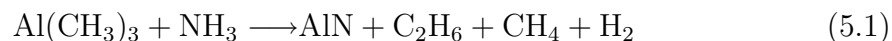
Wurden die GaN-Schichten dicker gewachsen, setzte selbst bei 200 nm Pufferdicke Zersetzung ein.

Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven der (0002) Röntgenreflexe betrugen in allen Proben über 1000 Bogensekunden und stiegen mit wachsender Pufferdicke auf bis zu 1800 Bogensekunden an. Die äußerst schlechte Kristallinität ist nicht weiter verwunderlich und deckt sich gut mit dem bekannten Verhalten auf Saphir. Die niedrige Wachstumstemperatur, die einerseits nötig ist, um eine hohe Nukleationsdichte zu erreichen, führt andererseits zu polykristallinen bis nahezu amorphen Puffern. Diese müssen daher dünn genug sein um das Kristallfeld des Substrates nicht vollständig abzuschirmen. Außerdem wird dadurch eine Rekristallisation im Temperschnitt erleichtert.

Als Ergebnis dieser Testreihe ist festzuhalten, dass Niedertemperatur AlN-Puffer beim Wachstum auf Silizium nur bedingt anwendbar sind. Die polykristalline Struktur verhindert eine Diffusion des Galliums zum Substrat kaum. Dadurch sind sehr dicke Puffer nötig, die bekannterweise zu einer schlechten Kristallstruktur in der Epischicht führen.

### 5.2.2 Hochtemperatur AlN Puffer

Durch Erhöhen der Wachstumstemperatur während des Puffers erwarteten wir uns in zweierlei Hinsicht einen positiven Einfluss auf die Qualität der Epischicht. Zum einen ist durch den höheren Grad an Einkristallinität der Puffers eine effektivere Diffusionsbarriere zu erwarten. Zum anderen bleibt das hexagonale Kristallfeld besser erhalten, das für kohärentes Aufwachsen der Epitaxieschicht benötigt wird. Welchen Einfluss die erhöhte Temperatur auf die Nukleation und den Anwachsprozess hatte, blieb zu klären. Dazu wurde in einer Reihe von Prozessen nach dem Tempern des Substrats lediglich für 30 Minuten AlN bei Temperaturen von 650 °C bis 1150 °C abgeschieden. Dabei war mit zunehmender Temperatur ein starker Rückgang der Wachstumsrate, sowie ab etwa 900 °C eine Bedeckung des Substrates mit großen Kristalliten als Folge einer Gasphasennukleation zu beobachten. Beides ist auf die geringe Aktivierungsenergie der heterogenen Gasphasenreaktion



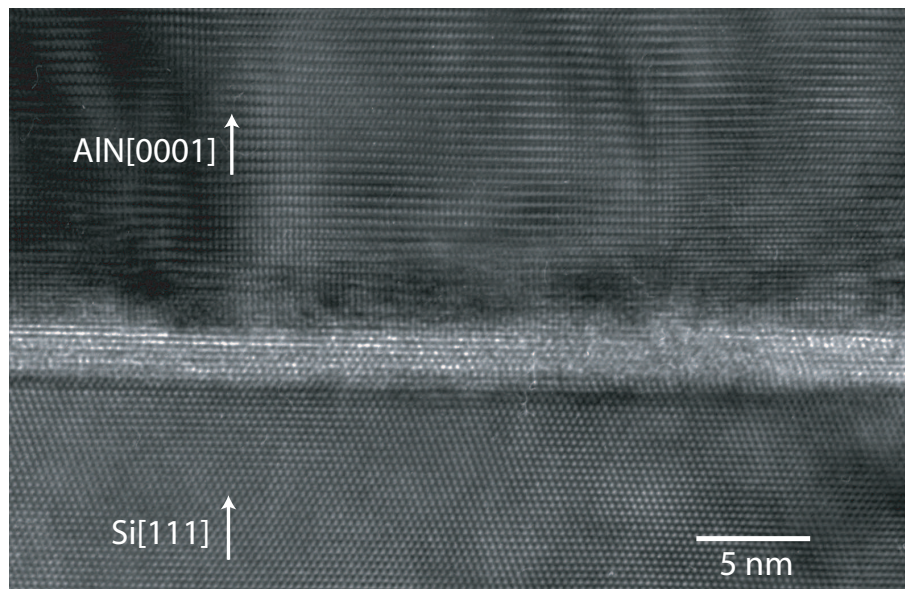
zurückzuführen. Es konnte effektiv durch eine Verringerung des Reaktordrucks auf 30 mbar verhindert werden, da dadurch die Strömungsgeschwindigkeit zu- und die Verweilzeit der Prozessgase abnimmt, ohne die Gesamtflussraten zu verändern.

Die AlN Schichten wurden anschließend wieder mit dem Lichtmikroskop und mittels Röntgendiffraktometrie untersucht.

### Ergebnisse

Die bei 650 °C abgeschiedenen AlN Schichten sind mit bloßem Auge milchig-weiß, im Lichtmikroskop homogen rau, bei der Diffraktometrie konnte kein (0002)-Reflex detektiert werden. Mit zunehmender Temperatur werden die Schichten klarer und glatter. Ab etwa 950 °C werden sie spiegelnd glatt. Im Neonlicht waren schön die Interferenzen gleicher Dicke zu sehen. Gleichzeitig ist nun auch deutlich der (0002)-Röntgenreflex zu detektieren. Die Halbwertsbreite der (0002)-Rockingkurve beträgt rund 1000 Bogensekunden. Unter Beibehalt der guten Oberflächenmorphologie fällt sie mit steigender Wachstumstemperatur weiter ab und durchschreitet selbst bis zur Maximaltemperatur von 1150 °C kein Minimum. Eine Analyse der Si/AlN Grenzfläche im Transmissionselektronenmikroskop zeigt, dass sich bereits nach wenigen Monolagen eine stark präferierte (0001)-Orientierung einstellt (Abb. 5.4).

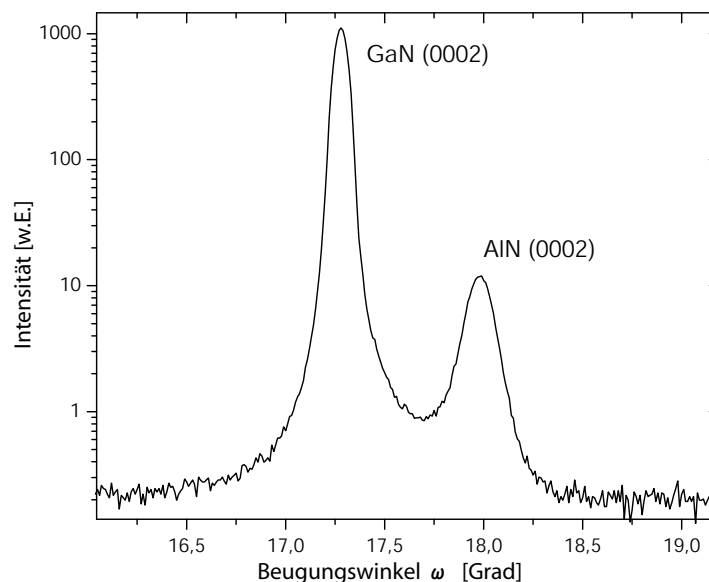
Es stellt sich nun die Frage, warum eine direkte Hochtemperaturabscheidung von AlN auf Silizium möglich ist, während Saphirwafer weitestgehend unbedeckt bleiben und sich lediglich große 3D-Kristallite darauf bilden. Grund dafür könnte die gerin-



**Abbildung 5.4:** Hochauflöstes TEM-Bild der Silizium-AlN Grenzfläche. Nach einer dünnen amorphen Schicht (vermutlich  $\text{SiN}_x$ ) bildet sich recht schnell eine präferierte Kristallorientierung aus.

gere chemische und thermische Stabilität des Siliziums sein. Dadurch kommt es sehr wahrscheinlich unter den Prozessbedingungen zu einer mikroskopischen Aufrauung der Oberfläche, die die Nukleationsdichte stark erhöht. Die Notwendigkeit einer Nukleationschicht, wie Niedertemperatur Puffer auf Saphir, entfällt dadurch also. Die Funktion des AlN-Puffers auf Silizium reduziert sich einzig auf die einer Diffusionsbarriere für Gallium. Seine anzustrebende Eigenschaft muss daher ein hohes Maß an Einkristallinität sein. Dann sollte seine Dicke auch keinen starken Einfluss auf die Kristallqualität der auf ihm abgeschiedenen GaN-Schichten haben.

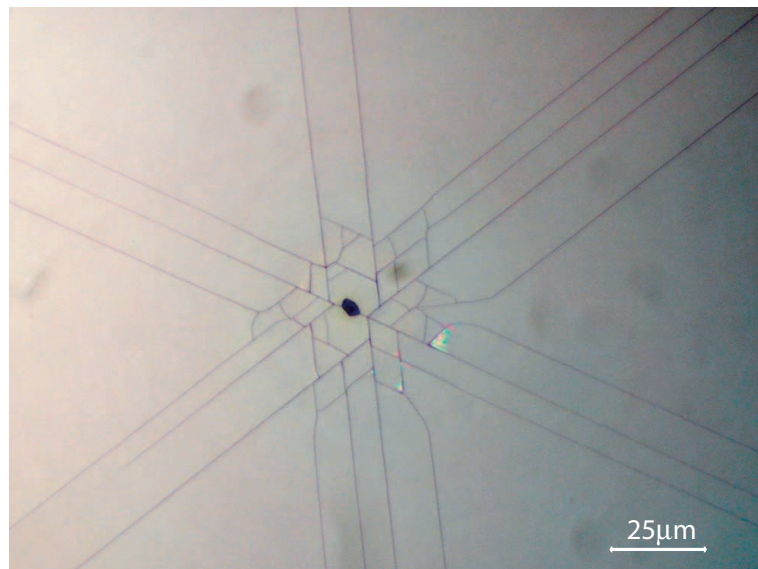
Tatsächlich konnte dies auch festgestellt werden. Die auf den Hochtemperaturpuffern abgeschiedenen GaN-Schichten sind durchwegs spiegelnd glatt und haben schmale Röntgenhalbwertsbreiten um 300 Bogensekunden (Abb. 5.5). Sie sind bereits bei 30nm dünnen Puffern nahezu frei von meltback etching, bei einer Dicke von 100 nm war auch nach zweistündiger GaN-Epitaxie ( $\cong 2 \mu\text{m}$  Schichtdicke) keine Degradation der Schicht festzustellen. Diese Schichten waren allerdings übersät mit einem dichten Netz aus Rissen, was uns zum nächsten Themenbereich führt.



**Abbildung 5.5:**  $\omega - 2\theta$ -scan einer GaN Schicht auf 100 nm Hochtemperatur AlN-Puffer. Beide (0002)-Reflexe sind mit rund 300 Bogensekunden Halbwertsbreite ausgesprochen schmal.

## 5.3 Cracking

„Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si und GaN weichen um über 100 % voneinander ab.“ Wenngleich oft in dieser und ähnlicher Art publiziert, sagt dies absolut nichts über die tatsächliche Relation der Ausdehnungskoeffizienten aus. Da dieser Parameter selbst schon ein Verhältnis ausdrückt, nämlich Längendifferenz zu Länge, ist zumindest ein Absolutwert nötig. Besser ist die Angabe der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten. Mit  $\alpha_{\text{Si}} = 2.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und  $\alpha_{\text{GaN}} = 5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  beträgt diese  $3.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Anschaulich heißt das, dass sich die Nitridschicht auf einem Siliziumwafer mit zwei Zoll Durchmesser beim Abkühlen von Prozess- auf Raumtemperatur um rund  $150 \mu\text{m}$  stärker zusammenzieht als das Substrat. Dies hat in erster Linie eine konkave Krümmung des Wafers zur Folge, sehr dünne Schichten verformen sich elastisch. Für dickere Schichten jedoch reicht die Krümmung nicht aus um die Verspannungen weit genug zu reduzieren, die Schichten reißen. Je nach Qualität der Epitaxie, tritt dies spätestens bei Schichtdicken ab etwa einem Mikrometer auf. Eine hohe Dichte an Wachstumsdefekten kann diesen Wert erheblich senken, da sie als Initiator der „cracks“ fungieren (Abb. 5.6). Zwar sind höhere Dicken für die aktiven Zonen der meisten anwendungsbezogenen Strukturen selten nötig, gerade bei Heteroepitaxie auf gitterfehlangepassten Substraten ist jedoch ein aufwändiger Schichtunterbau nötig, um anfänglich hohe Versetzungsdichten abzubauen. Relevant für eine effektive Nutzung wären Schichtdicken ab etwa zwei Mikrometer.



**Abbildung 5.6:** Typische, im 60°-Winkel verlaufende Risse in dickeren Schichten. Sie werden bevorzugt an Schichtdefekten initiiert (Lichtmikroskop).

### 5.3.1 Compliant Substrates und strukturierte Substrate

„Wenn der Berg nicht zum Prophet kommt...“ Die Idee der compliant substrates, der „toleranten“ Substrate reicht in das Jahr 1994 zurück und wurde von Chua et. al. vorgeschlagen [Chu94]. Das Prinzip ist einleuchtend: Eine Gitterfehlانpassung, gleich ob statisch, oder durch unterschiedliche thermische Ausdehnung induziert führt zu einer Verspannung von Schicht und Substrat. Hohe Verspannungen führen zu Defekten im Substrat und, da wesentlich dünner, vor allem auch in der Schicht. Während sie dort erheblichen negativen Einfluss auf die Eigenschaften der Bauelemente haben, würden sie im Substrat kaum stören. Ziel der compliant substrates ist es daher, möglichst elastisch auf Verspannungen zu reagieren, um die Verspannungen in der Schicht möglichst gering zu halten.

Bekanntestes Beispiel für compliant substrates ist silicon on insulator (SOI). Es handelt sich hierbei im Wesentlichen um einen normalen Silizium Wafer, bei dem einige hundert Nanometer unter der Oberfläche eine dünne amorphe Siliziumoxidschicht eingebracht ist. Da das Siliziumoxid (Quarz), besonders bei erhöhter Temperatur, glasartige Eigenschaften besitzt, fließt die obere Siliziumschicht gleichsam auf ihr. Ist diese dünn genug, kann sie die Fehlanpassung zur Schicht durch Verspannung und Verformung ausgleichen. Ein zweiter Effekt ergibt sich aus der Isolatoreigenschaft des Siliziumoxids. Das Substrat ist vollständig elektrisch isoliert von der Schicht. Aus diesem Grund hat sich SOI für eine Vielzahl von industriellen Halbleiterprodukten, wie Hochleistungstransistoren und hochintegrierten Schaltkreisen bereits zum Standardsubstrat entwickelt, da Leckströme durch das Substrat minimiert werden<sup>2</sup>.

Unter bestimmten Bedingungen kann SOI zu einer reduzierten Schichtverspannung beim Wachstum von GaN führen. Voraussetzung dafür ist eine möglichst dünne Silizium-Deckschicht und eine möglichst dicke Siliziumdioxid-Zwischenschicht [Yan95]. Leider sind SOI Substrate fast ausschließlich in (001)-Orientierung erhältlich, die (111)-Substrate werden von der Siliziumindustrie kaum gebraucht und sind daher nur in wenigen Varianten und deutlich schlechterer Qualität verfügbar. Ihre Bedeutung für die Nitridepitaxie ist aber ohnehin fraglich, da sie preislich keine Alternative zu den traditionellen Substraten darstellen und auch der Vorteil der Dotierbarkeit des Siliziums durch die elektrisch isolierende Zwischenschicht verloren geht. Für die Kontaktierung ist man also wie bei Saphir zur Strukturierung von Mesen gezwungen.

---

<sup>2</sup>Selbst hochreines Silizium ist bei Raumtemperatur niemals isolierend.



Alternativ, besonders aber auch in Kombination mit SOI kann durch eine Strukturierung des Substrates die maximale Nutzfläche von GaN auf Silizium erhöht werden. Ähnlich wie bei dem von der Epitaxie auf Saphir bekannten ELOG-Verfahren<sup>3</sup> werden dazu Siliziumdioxid-Masken auf das Substrat aufgebracht. Dabei werden an Stelle von Streifen idealerweise sechseckige Fenster strukturiert. Während der Epitaxie nukleiert das Nitrid zunächst nur in den Fensterbereichen und überwächst anschließend die Maskenbereiche, ohne eine chemische Bindung mit dem Maskenmaterial einzugehen. Wie man von Untersuchungen an ELOG-Streifen auf Saphir weiß, ist das Material im Koaleszenzbereich der Inseln äußerst versetzungsreich. Beim Abkühlen der Proben springt die Schicht daher bevorzugt an diesen Rändern. Wählt man das Maskenraster klein genug, kann dadurch ein Reißen innerhalb der Inseln völlig vermieden werden. Auch diese Methode hat jedoch ihre Grenzen. Honda et al. erreichten eine nutzbare Fläche von maximal  $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$  bei einer Schichtdicke von lediglich  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  [Hon02]. Der Aufwand an Strukturierung kompensiert dabei zudem den Kostenvorteil des Siliziums.

### 5.3.2 Kontrolle des Verspannungszustandes während der Epitaxie

Während im vorangegangenen Abschnitt Methoden gezeigt wurden, um das Reißen der Schichten zu kontrollieren oder zu vermeiden, soll im Folgenden der Blick auf seine Ursache, die Verspannung, gerichtet werden. Diese gilt es zu minimieren. Während die thermische Ausdehnung beim Abkühlen zu einer tensilen Verspannung führt, sind während der Epitaxie sowohl tensile, als auch kompressive Verspannung möglich. Gelingt es dabei die kompressive Spannung zu maximieren, kann sie der tensilen aus dem Abkühlen entgegenwirken und so die Gesamtverspannung minimieren.

Der Gruppe Krost aus Magdeburg gelingt dies sehr erfolgreich mittels Zwischenschichten aus AlN wobei die Gitterfehlانpassung zu GaN ausgenützt wird [Dad01]. Das Konzept ist einleuchtend: Im Abstand einiger hundert Nanometer wird das GaN-Wachstum unterbrochen und eine NT-AlN-Schicht eingebracht. Durch die niedrige Wachstumstemperatur wächst es nicht pseudomorph tensil verspannt, sondern polykristallin auf. Erst durch das Hochheizen auf Standardtemperatur kristallisiert es und gibt nun die kleinere AlN Gitterkonstante vor. Das darauf abgeschiedene GaN ist kompressiv verspannt. Zwar gelingt es der Gruppe dadurch beliebig dicke Schich-

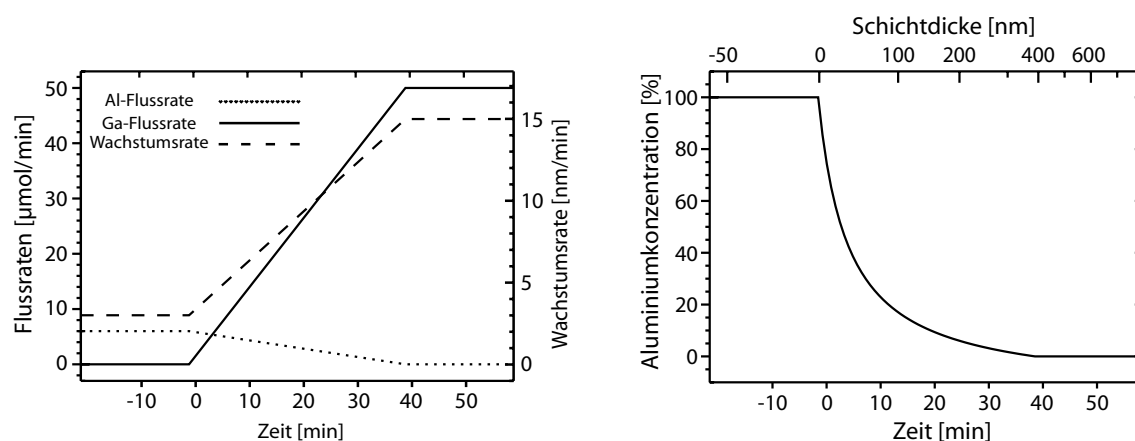
---

<sup>3</sup>epitaxial lateral overgrowth, [Nam97].

ten rissfrei abzuscheiden, die effektiv nutzbare Dicke ist aber durch den Abstand der AlN-Schichten auf etwa einen Mikrometer beschränkt. Von uns durchgeführte Versuche konnten nur eine geringe Reduktion der tensilen Verspannung feststellen. Zudem führte das Einbringen der Zwischenschichten zu einer deutlichen Verschlechterung der Kristallqualität und Oberflächenmorphologie. Auf eine weitere Untersuchung wurde verzichtet.

Marchand et. al. veröffentlichten 2001 eine Untersuchung zum Einfluss verschiedener Wachstumsparameter des Puffers auf den Verspannungszustand und die Kristallqualität von Nitridschichten auf Silizium [Mar01]. Darin fällt besonders eine Probe auf, die aus 200 nm GaN auf einem 800 nm dicken graduellen AlN-GaN-Übergang besteht. Die Probe ist völlig rissfrei und besitzt sogar leicht kompressive Verspannung. Vermutlich aufgrund verhältnismäßig schlechter Ergebnisse der Röntgenkristallographie und Versetzungsdichten von über  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  verfolgte die Gruppe dieses Konzept nicht weiter. Auch enthält die Veröffentlichung keinen Erklärungsansatz für das beobachtete Phänomen.

Dies motivierte uns zu einer genaueren Untersuchung dieser graduellen AlN-GaN Übergänge, im Folgenden als graded buffer bezeichnet. Die dazu hergestellten Proben bestanden zunächst aus dem im vorhergehenden Experiment optimierten AlN Puffer mit einer Dicke von 100 nm bei einer Abscheidungs-temperatur von 1150 °C. Anders als zuvor wurden die Gruppe III-Quellen nun allerdings nicht instantan von TMAI auf TMGa umgeschaltet, sondern in über die Quellgasflüsse gesteuerten Rampen von 20 bis 100 Minuten Dauer. Im gleichen Zeitraum wurden Temperatur und



**Abbildung 5.7:** Fluss- und Wachstumsraten während des graduellen Übergangs von AlN zu GaN (links), sowie daraus resultierender Aluminiumgehalt der Schicht (rechts).



Druck auf die für GaN-Wachstum optimalen Werte geregelt, respektive 1050 °C und 100 mbar. Durch die lineare Flussrampe beider Quellgase ergibt sich ein überproportionaler Abfall des TMAI/(TMAI+TMGa)-Verhältnisses mit der Zeit. Die maximale Wachstumsrate steigt zudem linear um etwa einen Faktor fünf. Der resultierende Aluminiumgehalt im graded buffer fällt daher nicht linear, sondern überproportional mit der Dicke ab (Abb. 5.7). Abschließend wurden 300 nm GaN bei Standardparametern deponiert.

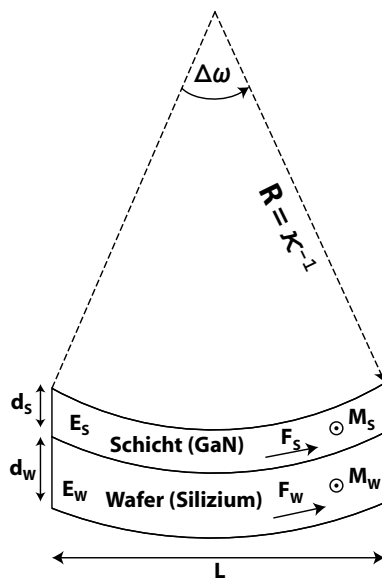
### Bestimmung der Gesamtverspannung

Die Gesamtdicke der Schichten wurde bewusst niedrig genug gehalten um ein Reißen generell zu vermeiden. Da die Schicht dabei relaxiert, lassen sich nur schwer Aussagen über den Gesamtverspannungszustand treffen. Bei rissfreien Schichten gelingt dies über die Bestimmung der Waferkrümmung  $\kappa$ . Die biaxiale Verspannung lässt sich dann nach dem Modell von Olsen und Ettenberg berechnen [Ols77]. Betrachten wir hierzu eine Nitridschicht der Dicke  $d_s$ , Breite  $B$  und Länge  $L$  auf einem Wafer der Dicke  $d_w$  (Abb. 5.8). Im Gleichgewicht müssen Verspannungskräfte  $F$  und Drehmomente  $M$  verschwinden. Für den eindimensionalen Fall gilt:

$$F_S + F_W = 0 \quad (5.2)$$

und

$$\sum M = \frac{B\kappa}{12} (E_W d_W^3 + E_S d_S^3) + F_W \frac{d_W}{2} + F_S \left( d_W + \frac{d_S}{2} \right) = 0 \quad (5.3)$$



**Abbildung 5.8:** Kraft- und Drehmomentgleichgewicht im gekrümmten Wafer.

Mit den Youngschen Moduli  $E_S$  und  $E_W$  von Schicht und Wafer. Unter der Annahme sphärischer Krümmung und quadratischer oder runder Probenform ( $B \approx L$ ) berechnet sich der biaxiale Stress der Schicht aus dem uniaxialen zu:

$$\sigma_S(2D) = \frac{1}{1 - \nu_S} \cdot \sigma_S(1D) = \frac{1}{1 - \nu_S} \cdot \frac{F_S}{d_S B} \quad (5.4)$$

mit dem Poissonverhältnis  $\nu_S$  der Schicht. Mit Hilfe von Gleichung 5.2 und 5.3 folgt:

$$\sigma_S = \frac{(E_W d_W^3 + E_S d_S^3) \kappa}{6(1 - \nu_S)(d_W + d_S)d_S} \quad (5.5)$$

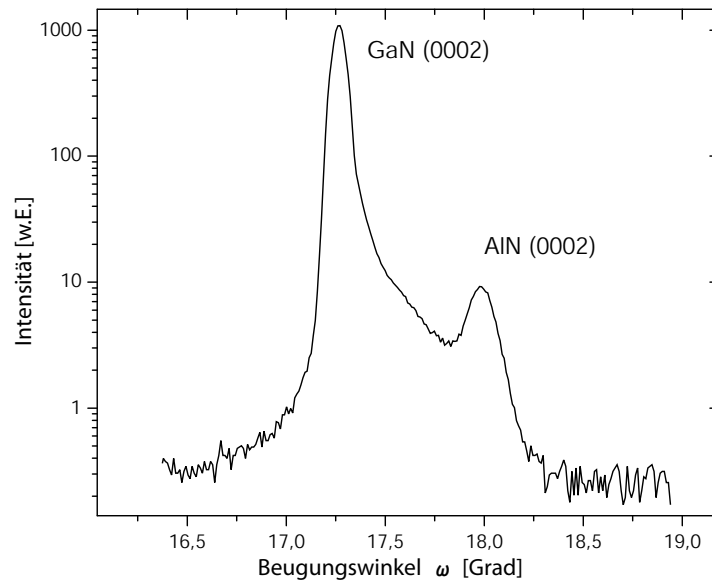
Die Waferkrümmung wurde mittels Röntgendiffraktometrie über die Winkeländerung des (0002) Reflexes an zwei Punkten im Abstand  $L$  bestimmt. Die Probe muss dabei freitragend, lediglich leicht am Rand fixiert, auf dem Probenhalter montiert werden. Es ist dann:

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{d \sin(\Delta\omega)} \quad (5.6)$$

## Ergebnisse

Als Referenzprobe diente eine ebenfalls 300 nm dicke GaN Schicht, die direkt auf dem HT-AlN Puffer abgeschieden wurde. Ihre biaxial tensile Verspannung wurde zu  $\sigma = 420$  MPa bestimmt. Für kurze Rampen bis zu 30 min Dauer konnte keine signifikante Reduktion der Gesamtverspannung festgestellt werden. Bei einer Rampendauer von 35 min änderte sie jedoch abrupt das Vorzeichen. Die Schichten waren mit  $\sigma \approx -180$  MPa kompressiv verspannt. Die kompressive Verspannung nahm bei 40 min Rampendauer nochmals leicht zu, blieb dann aber auch für noch längere Rampen nahezu konstant bei rund -230 MPa. Unter Beibehalten der 40-minütigen Rampe wurden Proben mit dickeren GaN-Schichten hergestellt. Proben mit 600 nm GaN waren im Rahmen der Messgenauigkeit verspannungsfrei, Risse waren erst bei Schichtdicken über  $2.5 \mu\text{m}$  festzustellen.

Um eine Erklärung für die deutlich reduzierte tensile Gesamtverspannung zu finden, betrachten wir nochmals das Modell von Matthews und Blakeslee (Abschnitt 3.3.2). Zwar wächst GaN auf AlN kompressiv verspannt auf, die kritische Schichtdicke für pseudomorph verspanntes Wachstum berechnet sich aus Formel 3.25 jedoch nur zu rund 1.5 nm. Dann relaxiert die Schicht durch Einbau von Versetzungen. Der Einbau kompressiver Verspannung findet also nur recht ineffizient statt. Durch das graduelle Ansteigen des Aluminiumgehalts fällt die relaxierte Gitterkonstante nur langsam ab. Die Fehlanpassung zwischen zwei Atomlagen wird dadurch stets klein gehalten. Die kompressive Verspannung wird auf hunderte von



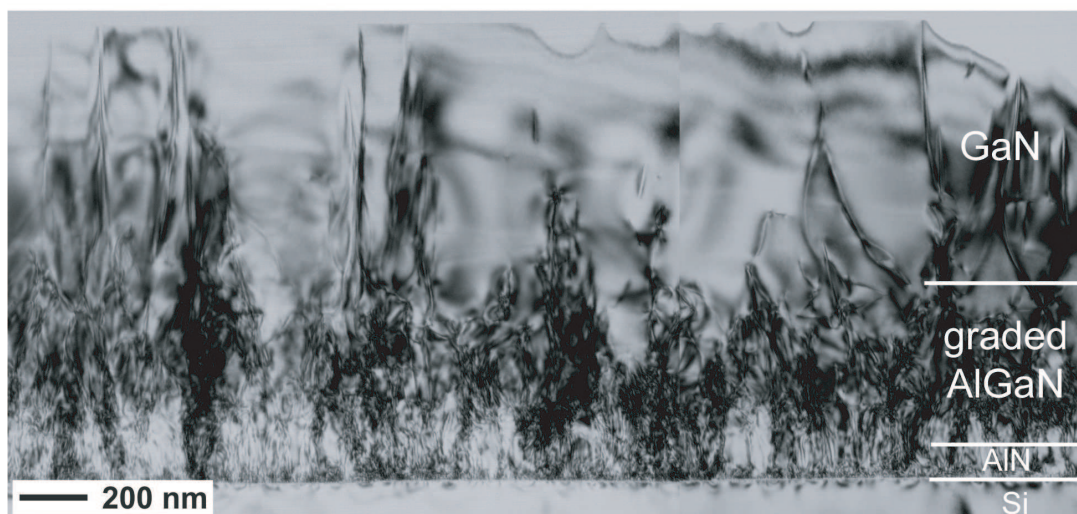
**Abbildung 5.8:**  $\omega - 2\theta$ -scan einer GaN Schicht auf graded AlGaN Puffer. Im Vergleich zu Abb. 5.5. fällt deutlich die flache Flanke des GaN (0002)-Reflexes auf. Sie resultiert aus der mit steigendem Galliumgehalt zunehmenden Gitterkonstante bei gleichzeitiger Zunahme der Wachstumsrate.

Grenzflächen verteilt und ist damit lokal klein genug, um Relaxation durch Versetzungseinbau zu vermeiden. Diese treten dadurch erst bei deutlich höheren kritischen Dicken auf, und führen nicht mehr zu einem effektiven Verspannungsabbau in den bereits abgeschiedenen Schichten.

Damit kann sehr schön das Verhalten der Verspannung in Abhängigkeit der Rampendauer erklärt werden. Erst für genügend lange Rampen ist die lokale Gitterfehl-anpassung klein genug, um Versetzungseinbau zu vermeiden. Dies führt zu einer abrupten Erhöhung der eingebauten kompressiven Verspannung. Sie ist jedoch begrenzt durch die Gesamtfehl-anpassung zwischen den binären Materialien und steigt daher auch für höhere Rampendauern nicht mehr an.

### Weitere Charakterisierung und Fazit

Die aus den Röntgenstrukturuntersuchungen gewonnenen Ergebnisse lassen auf eine hohe, der auf Saphir gewachsener Schichten in nichts nachstehenden, Kristallqualität schließen. Die Halbwertsbreiten der (0002) Rockingkurven sind durchwegs unter 1000 Bogensekunden, die der  $\omega$ -2 $\theta$ -scans betragen etwa 300 Bogensekunden (Abb. 5.8). Die Breiten der asymmetrischen Reflexe sind in etwa identisch, was auf eine sehr



**Abbildung 5.9:** TEM-Übersichtsaufnahme einer GaN-Schicht auf graded AlGaN Puffer. Deutlich ist die starke Abnahme der Versetzungsdichte zur Schichtoberfläche hin zu erkennen.

geringe Kolumnarität hindeutet. Auch die Photolumineszenz konnte diese Beurteilung bestätigen. Die bei 4 K gewonnen Spektren sind von intensiven exzitonischen Übergängen dominiert. Die Halbwertsbreiten sind stets unter 10 meV. Die gelbe Lumineszenz ist bei dieser Temperatur kaum noch zu detektieren.

Durch die freundliche Hilfe von Georg Brüderl wurde die Bestimmung der Versetzungsdichte mittels EPD-Messungen<sup>4</sup> bei der Firma Osram Regensburg ermöglicht. Dabei wird die Probe für 90 Minuten in heißer Phosphorsäure angeätzt. Die Schicht selbst wird dadurch nur wenig angegriffen, an den Versetzungen kommt es jedoch zu einer erhöhten Ätzrate. Die dadurch entstehenden „Pits“ können dann im AFM ausgezählt werden. Dabei wurde eine erstaunlich niedrige Versetzungsdichte von  $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  bestimmt. Dieser Wert entspricht in etwa dem typischer GaN-Schichten auf Saphir ohne versetzungsreduzierende Maßnahmen<sup>5</sup>, beziehungsweise ist mindestens einen Faktor zwei niedriger als auf Silizium mit alternativen Puffern.

Um die außergewöhnlich niedrigen Versetzungsdichten zu erklären, wurden Querschnittspräparate mittels TEM näher untersucht. Wie aus Abbildung 5.9 ersichtlich, ist die Versetzungsdichte an der Grenzfläche zum Substrat ausgesprochen hoch, wird allerdings während der ersten paar 100 nm durch Auslöschung äußerst effektiv re-

<sup>4</sup>EPD = **E**tch **P**it **D**ensity

<sup>5</sup>wie z.B. ELOG oder in situ SiN-Masken

duziert. Begünstigt wird dies durch die auffallend weit horizontal verlaufenden Versetzungslinien die exklusiv im graded AlGa<sub>N</sub> auftreten. Es ist zu vermuten, dass die durch das grading auf die Wachstumsebene reduzierte Isotropie zu einer bevorzugten Ausbreitung der Versetzungen in dieser Ebene führt. Ähnliches Verhalten an diskreten Heterogrenzflächen bestätigt diese Vermutung. Desweiteren sind beim System SiGe auf Si graduelle Puffer zum effizienten Versetzungsabbau seit Jahren etabliert [Mii91].

Zusammenfassend für dieses Kapitel lässt sich feststellen, dass durch die Kombination dicker, bei hohen Temperaturen abgeschiedener AlN Puffer mit graduellen AlGa<sub>N</sub>-Schichten die Epitaxie qualitativ sehr hochwertiger GaN-Schichten auf Silizium gelungen ist. Die Degradation von Schicht und Substrat durch meltback etching konnte dadurch vollständig verhindert und die für das Reißen der Schichten kritische Dicke mehr als verdoppelt werden.

# Kapitel 6

## AlGaN auf Si(111)

Berücksichtigt man die kurze Zeit, die seit den ersten Experimenten zur epitaktischen Abscheidung von Gruppe III Nitriden vergangen ist, haben optoelektronische Bauelemente auf Basis dieses Systems bereits eine hohe Perfektion entwickelt. Dies lässt sich in erster Linie durch das große wirtschaftliche Interesse an effizienten grünen und blauen Leucht- und Laserdioden erklären. Grundlage hierfür ist die ternäre Legierung InGaN und darauf basierende Quantengraben-Heterostrukturen. Wegen seines kleineren Brechungsindizes vorwiegend als Wellenleiter eingesetzt, scheint AlGaN dabei einer eher untergeordnete Rolle zu spielen.

In jüngerer Zeit ist hier eine deutliche Trendwende zu erkennen. Wegen der hohen Bandlücke von AlN kann der spektral nutzbare Bereich mit AlGaN-Heterostrukturen weit ins Ultraviolette hin erweitert werden. Zusammen mit den hohen Bandkanten-diskontinuitäten bildet es die ideale Voraussetzung für kreatives „Bandgap Engineering“. Neben Emitter Bauelementen treten hier vor allem „sonnenblinde“ Photodetektoren in den Vordergrund. Und sogar für den infraroten Spektralbereich sind AlGaN-Heterostrukturen in Form von intersubband-Absorbern und -Emittern möglicherweise hervorragend geeignet und derzeit intensiv diskutiert.

Vor allem aber im Hinblick auf seine elektronischen Eigenschaften bietet das System AlN/GaN eine Reihe interessanter Eigenschaften. Zum einen sind die Durchbruchfeldstärken und Elektron-Driftgeschwindigkeiten nochmals deutlich höher, als bei GaN/InN Heterostrukturen, zum anderen sind die piezo- und pyroelektrischen Effekte weitaus ausgeprägter. Eine Vielzahl von Publikationen dokumentiert die überlegenen Eigenschaften höherer Schaltfrequenzen und -Leistungen, sowie Betriebstemperaturen von Feldeffekt- und Bipolar-Transistoren [Pea99].

## 6.1 GaN/AlGaN Heterostrukturen

Auf Basis der optimierten Anwachsprozedur konnten nun erste Heterostrukturen realisiert werden. Ohne nähere Zielsetzung diente dies in erster Linie einem Test der Schichtqualität, der Gewinnung weiterer Wachstumsparameter und dem Ausloten gebotener Möglichkeiten. Die Wahl der ternären Legierung fiel dabei nicht ohne Grund auf AlGaN. Wegen der kleineren Gitterkonstante tragen aluminiumhaltige Heterostrukturlagen zusätzlich zu einem kompressiven Anteil an der Gesamtverspannung bei. Das Gegenteil wäre bei indiumhaltigen Schichten der Fall. Die kritische Schichtdicke würde reduziert werden.

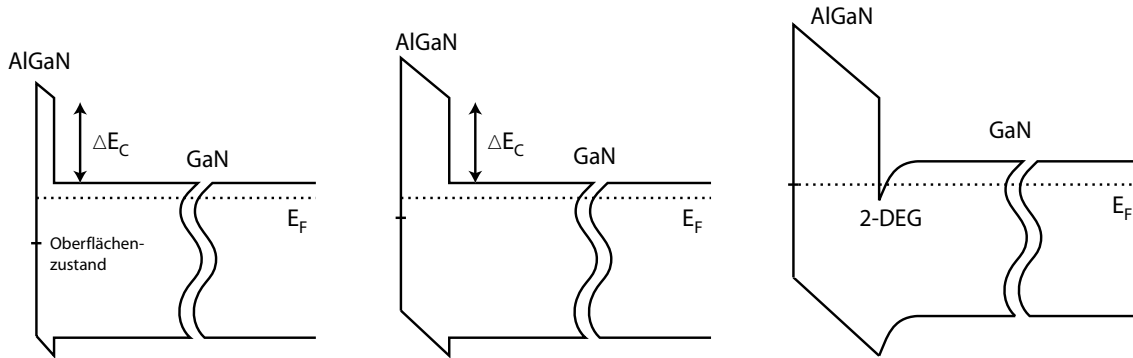
### 6.1.1 Polarisationsinduzierte zweidimensionale Ladungsträrgase

An der Grenzfläche zwischen Gallium- und Aluminiumgalliumnitrid kommt es zu einer abrupten Änderung des Polarisationsfeldes, resultierend aus den unterschiedlichen pyro- und piezoelektrischen Konstanten. Unabhängig von der Frage, woher die dafür nötigen Ladungsträger kommen, muss sich also dort die polarisationsinduzierte Flächenladungsträgerdichte  $\sigma$  bilden [Smo99].

$$\sigma = P_{\text{pyro}}(\text{GaN}) + P_{\text{piezo}}(\text{GaN}) - P_{\text{pyro}}(\text{AlGaN}) - P_{\text{piezo}}(\text{AlGaN}). \quad (6.1)$$

mit den pyro- und piezoelektrischen Polarisationen  $P_{\text{pyro}}$  und  $P_{\text{piezo}}$  von GaN und AlGaN. Für Ga-faced Polarisation (Polarisationsvektor ist vom Substrat weggerichtet) ist  $\sigma$  positiv an der AlGaN-GaN-Grenzfläche und negativ an der GaN-AlGaN-Grenzfläche. Genau umgekehrt verhält es sich bei N-faced Material, das allerdings in der Regel nicht mittels MOVPE hergestellt werden kann. Diese zweidimensionalen Ladungsträrgase, aufgrund der niedrigeren effektiven Masse im speziellen die Elektronengase (2-DEG), zeichnen sich durch ihre besonderen Transporteigenschaften aus. Zum einen ist ihre Beweglichkeit aufgrund von Screening und durch das Fehlen von Streuzentren in Form von neutralen Donatoren (Akzeptoren) deutlich erhöht, zum anderen lassen sich unter erweiterten Voraussetzungen (genügend hohe Beweglichkeit bzw. sehr hohe Magnetfelder) Quanteneffekte niedrigdimensionaler Systeme, wie der Quanten-Halleffekt nachweisen.

Gleichung 6.1 ist allgemein gültig, also im speziellen auch für den Fall undotierter Heterostrukturen. Doch woher kommen dann die nötigen Elektronen? Ein mögli-



**Abbildung 6.1:** Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronengases an der Grenzfläche GaN/AlGaN (Ga-faced). Mit zunehmender Barrierendicke fällt das Fermi-niveau an der Oberfläche ab, bis es den an das Leitungsband gepinnten Oberflächenzustand erreicht. Dieser entleert sich dann unter Ausbildung des 2DEG in die Heterogrenzfläche [Smo99].

ches Szenario basiert auf der Existenz tiefer donatorartiger Oberflächenzustände. Betrachten wir hierzu Abbildung 6.1, die den Bandverlauf einer AlGaN auf GaN Heterogrenzfläche zeigt. Für sehr dünne AlGaN Schichten liegen die Oberflächenzustände weit unterhalb der Fermi-Energie und sind vollständig besetzt. Mit zunehmender Dicke nähern sie sich dem Fermi-Niveau an, bei dessen Erreichen sie sich schließlich in die AlGaN/GaN-Grenzfläche entleeren.

Um die Ausbildung zweidimensionaler Elektronengase nachzuweisen, wurden zwei unterschiedliche Probenreihen hergestellt. Beide bestanden zunächst aus dem Standard graded AlGaN Puffer, gefolgt von 250 nm GaN. Dickere GaN Schichten wären hier sicherlich zu bevorzugen, um die Versetzungsdichte an der Heterogrenzfläche möglichst gering zu halten, es muss allerdings absolut sicher gestellt sein, dass die Schichten nicht reißen. Die zusätzliche thermische Belastung beim Kontaktieren und Abkühlen auf Heliumtemperatur ist dabei nicht zu verachten. In der ersten Probenreihe wurden nun lediglich 5 nm bis 50 nm  $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ , in der zweiten zusätzlich eine 2 nm dicke GaN Kontaktschicht abgeschieden. Anschließend wurden die Strukturen mit In-Kontakten versehen und ihre Transporteigenschaften in Hallmessungen untersucht.



## Ergebnisse

Die Proben aus der ersten Serie ohne die GaN-Kontaktschicht waren durchwegs nicht kontaktierbar (hochohmig). Höchstwahrscheinlich lässt sich dies durch die erhöhte Schottky-Barriere zu  $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$  erklären. Die Proben der zweiten Serie hingegen waren sehr leicht kontaktierbar und zeigten bereits bei der 2-Punkt Widerstandsmessung bei Raumtemperatur einen deutlich niedrigeren Widerstand als Volumenproben.

In der Hallmessung zeigten alle Proben der zweiten Serie eine signifikante Erhöhung von Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit gegenüber Volumenmaterial. Den Ergebnissen vorwegnehmend sei hier bereits angemerkt, dass sämtliche Messungen bei 4 K in unbeleuchtetem Zustand vorgenommen wurden. Auch bei niedrigeren Temperaturen konnte keine Erhöhung der Beweglichkeiten festgestellt werden, ein persistenter Photoeffekt war ebenfalls nicht zu beobachten.

Mit zunehmender Barrierendicke stieg die Elektronendichte erwartungsgemäß von  $9,4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  auf bis zu  $3,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Bei Volumenmaterial identischer Dicke würde man selbst bei Raumtemperatur maximal eine Flächenladungsträgerdichte von  $4,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  erwarten. Die Elektronenbeweglichkeit lag mit Werten von stets über  $800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  mindestens eine Größenordnung höher als in Volumenmaterial ( $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  -  $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  je nach Dotierung). Sie gipfelte für eine Barrierenbreite von 30 nm bei  $3200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Die Elektronendichte betrug dabei  $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

Diese Ergebnisse sind zwar ein starkes Indiz für die Existenz zweidimensionaler Elektronengase an den GaN/AlGaN Grenzflächen, letztlcher Beweis kann allerdings nur die Beobachtung von Quanten-Hallplateaus oder Shubnikov de Haas Oszillationen sein. Bei gegebenen Beweglichkeiten wären hierzu allerdings Magnetfelder von mindestens 12 bis 15 Tesla, bzw. bei gegebenem Messaufbau mit einem maximalen Magnetfeld von knapp 6 Tesla rund 2 bis 3 mal höhere Beweglichkeiten nötig<sup>1</sup>. Dennoch sind die Ergebnisse sehr motivierend, vergleicht man die Beweglichkeiten mit Ergebnissen aus der Literatur, die für keine heteroepitaktisch abgeschiedenen Proben Beweglichkeiten von mehr als  $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  aufweisen. Die nur äußerst geringe Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit unserer Proben deutet natürlich stark auf eine Limitierung durch Kristalldefekte. Ein Herantasten an einen möglichst dicken Strukturunterbau könnte die Versetzungen im Bereich des 2-DEGs durchaus nochmals um einen Faktor zwei senken.

---

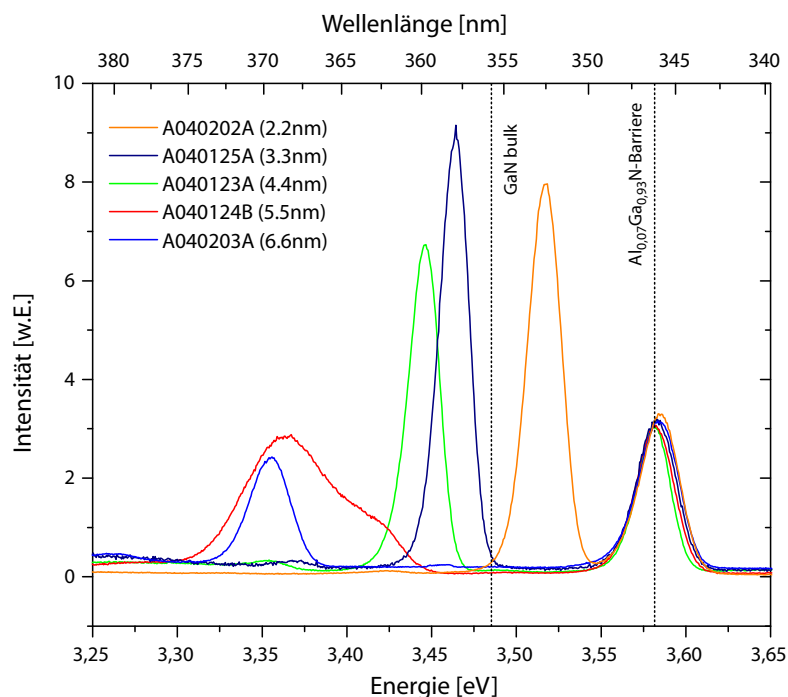
<sup>1</sup>Auflösungskriterium:  $B \times \mu \gg 1$

### 6.1.2 Quantengraben Strukturen

Während mit InGaN Quantengraben in GaN-Dioden derzeit der grüne und blaue Spektralbereich abgedeckt ist, eröffnet das System GaN/AlGaN optische Anwendungen bis weit ins Ultraviolette. Dabei bietet es aus epitaktischer Sicht eine Reihe deutlicher Vorteile:

- Geringere Gitterfehlpassung  $\Rightarrow$  versetzungsarme pseudomorph gespannte Quantengraben
- Höhere Wachstumstemperatur  $\Rightarrow$  wohldefinierte, scharfe Grenzflächen
- Binäres Material im Quantengraben  $\Rightarrow$  keine Entmischung, dadurch homogene Quantengraben und scharfe Lumineszenz

Um die optischen Eigenschaften solcher Quantengraben zu untersuchen wurde eine Reihe von Proben auf Standardpuffer gewachsen. Die Proben bestanden aus etwa 700 nm  $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ . Durch Abschalten des TMAI-Flusses für 10, 15, 20, 25 bzw. 30 Sekunden wurden Quantengraben mit Breiten von 2,2 nm bis 6,6 nm definiert.



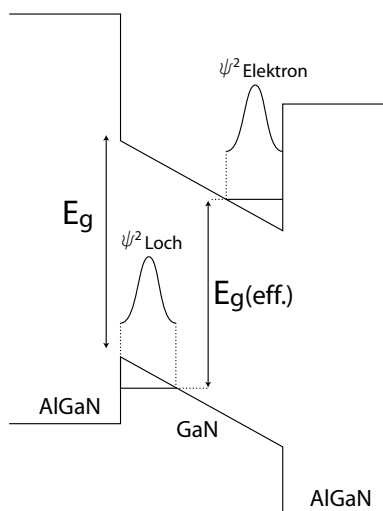
**Abbildung 6.2:** Photolumineszenzspektren für variierende Grabenbreiten. Mit Ausnahme des 2,2 nm breiten Grabens ist die Energie der PL bereits unter die Bandlücke von GaN gerückt.

Die  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$  Deckschicht wurde mit 50 nm möglichst dünn gehalten, um eine Anregung und PL-Detektion der Gräben über die Oberfläche zu ermöglichen. Die Messung der Photolumineszenz wurde mit dem Kannen-Messstab bei 4 K durchgeführt. Als Anregungsquelle diente der HeCd-Laser mit einer Leistung von etwa 12 mW.

## Ergebnisse

In Abbildung 6.2 sind die Spektren dargestellt. Am auffälligsten ist hierbei sicherlich die überproportional starke Rotverschiebung der Quantengraben-PL. Ab einer Grabenbreite von 3,3 nm sind die Energien bereits unter die Bandlücke von GaN gerückt. Gleichzeitig nimmt ihre Intensität mit zunehmender Grabenbreite ab. Dies sind Folgen des quantum confined Stark-Effekts, da es wegen der hohen Polarisationsfelder (siehe vorangegangener Abschnitt) zu einer starken Bandverkipfung im Graben kommt (Abb. 6.3). Durch die Thermalisierung von Elektronen und Löchern wird ihr energetischer Abstand kleiner als die Bandlücke, gleichzeitig aber werden sie durch die Felder auch örtlich voneinander getrennt, wodurch ihre Rekombinationswahrscheinlichkeit sinkt (Franz-Keldysh-Effekt [Fra58, Kel58]). Die Halbwertsbreiten der Photolumineszenz bewegen sich alle um etwa 25 meV, was auf recht scharf definierte Gräben schließen lässt, zumal selbst bei 2,2 nm Breite Intensität und Halbwertsbreite nicht deutlich schlechter werden.

Als weiteres Charakteristikum fällt der Doppelpeak im PL-Spektrum des 5,5 nm breiten Grabens auf, der auch in Referenzproben reproduzierbar war. Hier setzt offensichtlich die Relaxation der bei kleineren Dicken vollständig pseudomorph ver-



**Abbildung 6.3:** Quantenunterstützter Stark- und Franz-Keldysh-Effekt aufgrund der polarisationsinduzierten Bandverkipfung im Quantengraben.

spannten GaN-Schichten ein. Die relaxierte Phase hat eine kleinere Bandlücke, wodurch sich die PL rotverschiebt. Der 6,6 nm breite GaN-Graben ist bereits vollständig relaxiert, seine Photolumineszenz ist auffällig stark rotverschoben.

### 6.1.3 Versuche zum Überwachsen

Ist es das Ziel, in Quantengräben durch elektronisches und optisches Confinement die Quantenausbeute zu erhöhen, so gilt dies umso mehr für eine weitere Reduzierung der Dimensionalität zu Drähten und Punkten. Daneben eröffnet diese den Zugang zu neuen quantenmechanischen Effekten, die sich durch charakteristische Optik- und Transporteigenschaften äußern. Dies motiviert zu einem Blick auf die am Lehrstuhl etablierte Methode des Cleaved Edge Overgrowth und der Fragestellung inwieweit sie auf die MOVPE von Gruppe III Nitriden übertragbar ist.

#### Vorüberlegungen

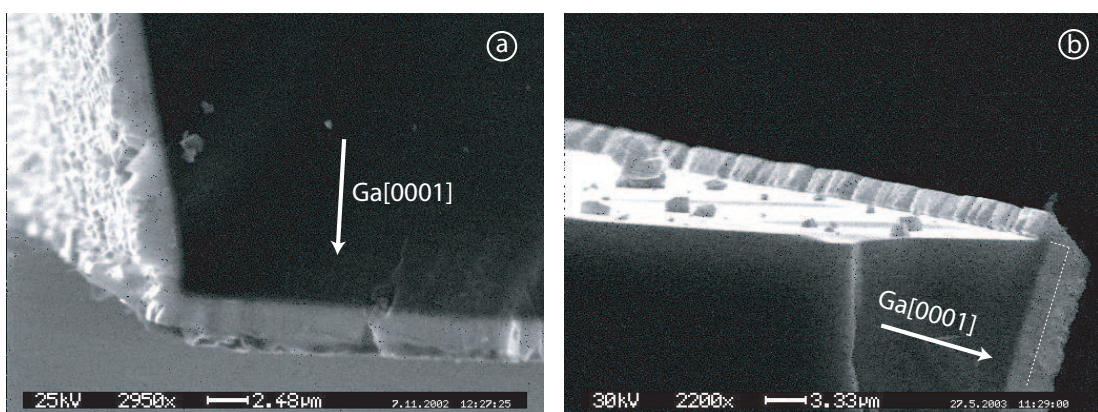
Bei der CEO-Methode werden die vorgeritzten Proben unter UHV-Bedingungen in der Wachstumskammer der MBE-Anlage gespalten. Ein Spalt-Arm wie er dafür zum Einsatz kommt ist wegen der aggressiven Prozessbedingungen im MOVPE-Reaktor kaum realisierbar. Die Proben müssen daher ex situ gebrochen werden. Dies gelingt sehr gut unter der gemeinsamen Spaltrichtung  $\text{Si}[\bar{1}10] \parallel \text{GaN}[11\bar{2}0]$ . Ein Problem der ex situ Kantenpräparation besteht in der Kontamination der Spaltflächen. Vor allem Oxidation muss in jedem Falle vermieden werden. Im Gegensatz zu den aluminiumhaltigen Arseniden sind die Nitride allerdings äußerst reaktionsträge. Zudem sollten sich eventuelle Oxidschichten bei Temperaturen von über 1000 °C in Wasserstoffatmosphäre leicht desorbieren lassen. Bei der MBE treffen die schichtkonstituierenden Atome in einem gerichteten Strahl auf das Substrat. Um gezielt die Kante zu bewachsen, muss die Probe entsprechend eingebaut werden. Dies ist bei der MOVPE nicht notwendig, da in der homogenen und isotropen Gasphase Abscheidung an allen Flächen erfolgt. Die Probe kann also weiterhin flach im Teller liegen. Die auf die Kante aufzubringende Struktur wird zwar auch auf der Oberfläche abgeschieden, kann aber im weiteren völlig unbeachtet bleiben.

#### Abscheidung auf der Kante

Dass die Wachstumsorientierung in der MOVPE nicht auf die Richtung senkrecht zur Substratoberfläche beschränkt ist, weiß man spätestens durch die Erfahrungen an ELOG. Mittels REM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass dies insbesondere

auch für die Substratkante gilt. Abbildung 6.4 a zeigt die Kante einer willkürlich ausgewählten Probe, die ohne besondere Vorbereitung oder Orientierung der Spaltfläche entstanden ist. Mit nahezu identischer Wachstumsrate wie in (0001)-Richtung wurde die Schicht auch auf den obersten rund  $15\text{ }\mu\text{m}$  der Kante abgeschieden. Zur Substratunterseite hin nimmt die Dicke dann jedoch stark ab. Wir vermuten dass in diesem Bereich die Gasphase aufgrund von Abschattung und vermehrter Nukleation am Teller stark verarmt. Die Morphologie der Kantenschicht ist durch 3D-Wachstum charakterisiert und stark zerklüftet. Die Rauigkeit liegt in der Größenordnung der Gesamtdicke. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, existiert doch keine zu Si(111) senkrecht orientierte Spaltfläche, die kohärentes Aufwachsen begünstigen würde.

Ganz anders sieht die Kante in Abbildung 6.4 b aus. Hierbei wurde in einem ersten Wachstumsschritt rund  $1\text{ }\mu\text{m}$  GaN auf graded AlGaN abgeschieden. Nach dem Ausbauen der Proben wurde durch Spalten ein in  $\text{Si}(\bar{1}10) \parallel \text{GaN}(11\bar{2}0)$  orientierter Streifen präpariert. In einem zweiten Wachstumsschritt wurde anschließend nochmals  $1\text{ }\mu\text{m}$  GaN abgeschieden. Die Schichtoberfläche war auch nach dem zweiten Wachstumsprozess unverändert glatt und ohne erhöhte Schichtdefekte. Wie man in der REM-Aufnahme sieht, hat sich das Wachstum an der Kante nun fast ausschließlich auf den Bereich der GaN-Oberfläche beschränkt und ist verhältnismäßig glatt. Von dort hat es sich nach unten knapp einen Mikrometer über das Silizium ausgebreitet. Dort sind außerdem nur noch wenige große Kristallite zu erkennen. Wie vom ELOG bekannt, bildet sich im überwachsenen Bereich die  $\{1\bar{1}01\}$ -Facette des GaN mit ihrem charakteristischen Winkel von  $72.4^\circ$  relativ zur c-Fläche aus. Zwar wäre



**Abbildung 6.4:** REM Aufnahmen einer überwachsenen Kante auf nicht präparierten Si-Substraten (a) und auf in  $\text{Si}(\bar{1}10) \parallel \text{GaN}(11\bar{2}0)$  präparierten Kanten (b). Die Oberfläche des ersten Wachstumsschritts in (0001)-Richtung ist gestrichelt eingezeichnet.

im Hinblick auf 2-dimensional definierte Heterostrukturen ein planparalleles Kantenwachstum zu bevorzugen, für dünne Schichten sollte dies allerdings kein Problem darstellen. Die physikalisch relevanten Bereiche der Probe befinden sich ohnehin in einem sehr kleinen oberen Bereich der durch das Spalten präparierten Kante.

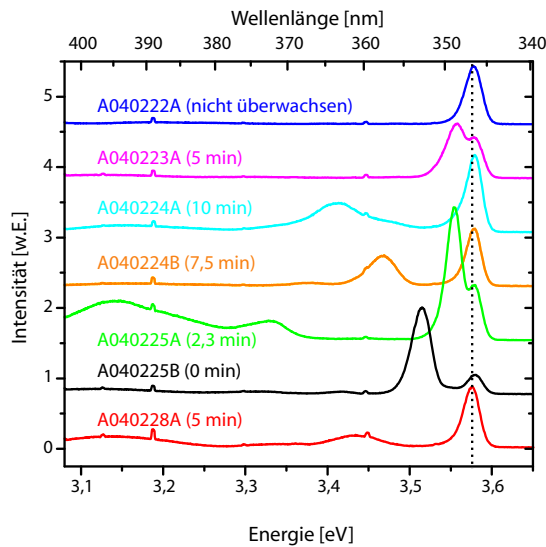
### Optische Charakterisierung

Leider konnten die optimistischen Vorüberlegungen bezüglich der ex situ Kantenpräparation durch die Photolumineszenz nicht bestätigt werden. Vermessen wurden dabei Proben aus  $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ . In einem ersten Wachstumsschritt wurden dazu ganze Wafer mit rund 500 nm des Materials auf Standard graded Puffer gewachsen. Nach dem Vereinzeln in ca. 8 - 12 Teile wurden diese nach jeweils unterschiedlichen oberflächenpräparierenden Prozessen mit 30 nm gleichen Materials überwachsen. Die Proben wurden für den zweiten Wachstumsschritt unter Standardflüssen hochgeheizt. Dabei wurde bereits ab einer Substrattemperatur von 700 °C der Ammoniak zugeschaltet, um die Dekomposition der Schichten zu verhindern. Variiert wurden Desorptionstemperatur und -dauer.

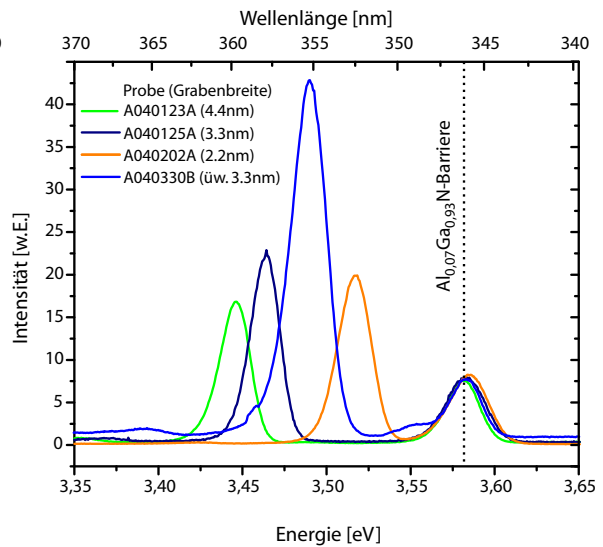
Die Photolumineszenzspektren wurden auf der (0001)-Oberfläche der Proben gewonnen. Dadurch konnte auf die aufwendigere Mikro-PL verzichtet, und stattdessen weiterhin im Kannensystem gemessen werden. Die gewonnenen Aussagen gelten jedoch auch für die Kanten. Abbildung 6.5 zeigt die PL-Spektren einer Auswahl von Proben. Dabei tritt neben der erwarteten bandkantennahen Lumineszenz stets auch mindestens ein zweites, energetisch abgesenktes Signal auf. Über die Variation der Desorptionsprozedur konnte jedoch weder eine konsistente Abhängigkeit der Position oder Intensität erreicht, noch das Signal völlig verhindert werden. Für die Ursache des meist recht starken Signals ergeben sich aufgrund des Herstellungsverfahrens der Proben zwei Möglichkeiten:

1. Kontamination oder Oxidation an Atmosphäre während des ex situ Vereinzelns.
2. Kompositionsveränderung der Schichtoberfläche während des Hochheizens und Temperns (z.B. natürliche Quantengräben durch oberflächennahe Aluminiumverarmung).

In weiteren Experimenten wurde die oben genannte Probenstruktur in einem zweistufigen Prozess gewachsen, ohne den Wafer dazwischen aus dem Reaktor zu



**Abbildung 6.5:** Auf der *c*-Fläche gewonnene PL-Spektren überwachsender Proben für variierende Desorptionsdauern.



**Abbildung 6.6:** PL-Spektrum eines durch Überwachsen definierten Quantengrabens (blau) im Vergleich zu konventionell hergestellten.

nehmen. Die Proben wurden lediglich abgekühlt und verblieben vor dem Überwachsen ein bis zwanzig Stunden im Reaktor. An diesen Proben war neben den Bandkanten-nahen Übergängen von  $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$  keine weitere Lumineszenz nachzuweisen, wodurch ihre Ursache eindeutig in der ex situ Präparation liegen muss. Die zweite Möglichkeit scheint ohnehin eher unwahrscheinlich, da man durch die höhere Dekompositionstemperatur von AlN eher eine Galliumverarmung erwarten würde (also eine Potentialbarriere). Tatsächlich konnten die zusätzlichen PL-Signale im Folgenden stets vermieden werden, indem die Proben in der stickstoffgefluteten Glovebox ausgeschleust und präpariert wurden.

Nachdem es gelungen war, Artefakte des zweistufigen Prozesses zu eliminieren, wurde untersucht, inwieweit sich unmittelbar an den ersten Wachstumsschritt angrenzende Quantengräben realisieren lassen. Dazu wurde im Überwachsprozess lediglich die Al-Quelle um 10 - 25 Sekunden verzögert zugeschaltet. In den Photolumineszenzspektren dieser Proben ist konsistent eine Blauverschiebung der Quantengrabenlumineszenz gegenüber konventionell hergestellten Gräben (vgl. Abschnitt 5.2.2) zu beobachten (Abb. 6.6). Sie entspricht in allen Proben einer reduzierten Grabenbreite von etwa 0,5 nm, bzw. einer Wachstumsdauer von 2,5 Sekunden. Da die Schaltverzögerung sehr kurz, vor allem aber für Ein- und Ausschaltvorgang gleich

ist, schließen wir verzögerten Prozessgastransport aus. Sehr viel wahrscheinlicher ist eine anfänglich reduzierte Nukleationsdichte auf den abreagierten Oberflächen.

### Drahtstruktur

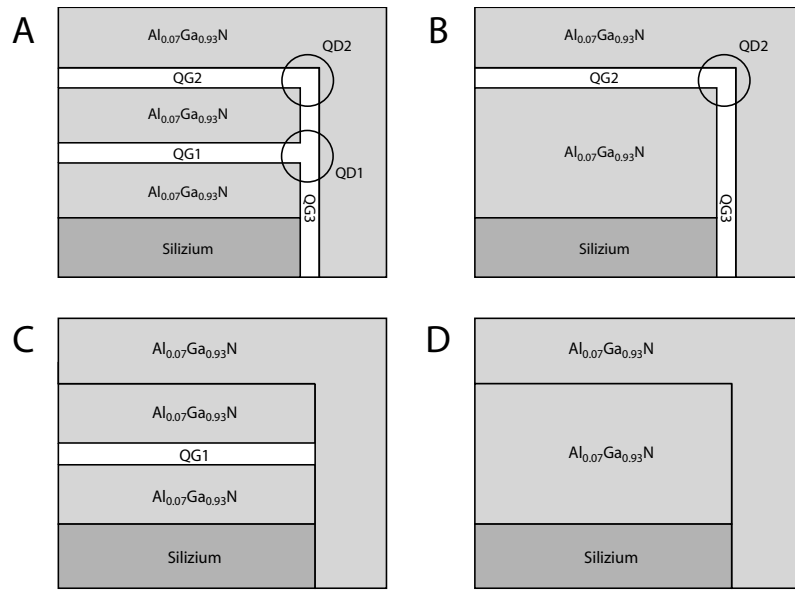
Mit den Ergebnissen der Voruntersuchungen wurde nun eine einfache zweidimensional definierte Heterostruktur realisiert, deren Funktion die Ausbildung eines Quantendrahtes sein sollte. Abbildung 6.7 A zeigt schematisch ihren Aufbau. Im ersten Schritt wird ein 3,3 nm breiter GaN/Al<sub>0,07</sub>Ga<sub>0,93</sub>N Quantengraben definiert. Die Oberflächenbarriere ist rund 90 nm dick. Nach der ex situ Kantenpräparation in der Glovebox werden darauf 3 nm GaN und anschließend weitere 90 nm Al<sub>0,07</sub>Ga<sub>0,93</sub>N Barriere abgeschieden. Dadurch definiert man einen zweiten Quantengraben sowohl auf der (0001)-, als auch auf der (11 $\bar{2}$ 0)-Fläche, wenn auch, aufgrund der richtungsabhängigen Wachstumsgeschwindigkeit, nicht unbedingt gleicher Breite. Dort bildet er eine T-Kreuzung mit dem Graben aus dem ersten Wachstumsschritt und definiert so ein weiter ausgedehntes Einschlusspotential, den Quantendraht. Nicht zwingend, aber möglicherweise entsteht zusätzlich an der überwachsenen Kante eine Verbreiterung des zweiten Quantengrabens, wodurch sich dort ein weiterer Draht ausbilden könnte.

Zusammenfassend sind somit bis zu sechs Signale in der PL zu erwarten:

- Al<sub>0,07</sub>Ga<sub>0,93</sub>N Barriere
- Quantengraben QG1 in (0001)
- Quantengraben QG2 in (0001)
- Quantengraben QG3 in (11 $\bar{2}$ 0)
- Quantendraht QD1 am Schnittpunkt QG1/QG3
- Quantendraht QD2 am Schnittpunkt QG2/QG3

Leider gelingt es selbst mit Hilfe der Mikro-PL nicht, die Kantenstruktur, im Speziellen QD1, QD2 und QG3, genau genug aufzulösen, um eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Signale zu ermöglichen. Dazu wären Barrierenbreiten von etwa 2  $\mu$ m nötig, was zu einer Gesamtdicke von 6  $\mu$ m und dem Reißen der Schichten führen würde. Zudem kann nur für sehr kurze zweite Wachstumsschritte ein meltback-etching an den Kanten vermieden werden.





**Abbildung 6.7:** Die durch Überwachsen hergestellten und mittels PL untersuchten Proben. A: beide, sich kreuzende Quantengraben; B: nur QG2/3; C: nur QD1; D: ohne Quantengraben.

Um dennoch eine Zuordnung zu ermöglichen wurden drei weitere Proben hergestellt, bei denen entweder QW1 (Abb 6.7 B), QW2 (Abb 6.7 C) oder beide weggelassen wurden (Abb. 6.7 D). Aus den Abbildungen geht hervor, welche Signale dadurch jeweils zu erwarten sind. Der angestrebte Quantendraht QD1 sollte sich durch ein nur in Probe A detektierbares Signal nachweisen lassen.

Nach der Herstellung der vier Proben, wurden diese jeweils quer zur ersten Spalttrichtung ein zweites Mal gebrochen. Dies gestaltet sich allerdings weitaus schwieriger, da die zugehörige Spaltfläche nicht im  $90^\circ$ - sondern im  $60^\circ$ -Winkel zur ersten ausgerichtet ist und die Streifen mit ca. 2 mm sehr schmal gewählt wurden, um beide Kanten gleichzeitig zu charakterisieren. Anschließend wurden die so hergestellten rautenförmigen Probenstücke unter Ausrichtung der zweiten Spaltkante parallel zur Detektionsebene in den Durchflusskryostaten des  $\mu\text{PL}$ -Messplatzes eingebaut und auf 6.5 K gekühlt.

## Ergebnisse

Wie erwartet konnten in Probe D lediglich die Lumineszenz des Volumenmaterials, in Probe C, bzw. B zusätzlich ein energetisch abgesenktes Signal des Quantengrabens QG1 respektive QG2 detektiert werden. Letzteres zeigte eine leichte Blauverschiebung bei Annäherung an die Kante. Dies erklärt sich leicht durch die reduzierte

Wachstumsrate an der Kante<sup>2</sup>. Aus diesem Grund verwundert es auch nicht, dass kein Signal von QG3 zu detektieren war. Die Intensitäten waren entlang der zweiten Spaltfläche nahezu konstant.

Bei Probe A fiel bereits bei der visuellen Begutachtung der Kante eine deutlich hellere Lumineszenz auf. In der spektralen Analyse wird ein Anstieg der Quantengrabensignale um mindestens eine Größenordnung deutlich, während die Intensität der Barrierenlumineszenz leicht zurückgeht. Viel wichtiger ist aber der Nachweis eines zusätzlichen Signals bei einer nochmals deutlich abgesenkten Energie von 3,37 eV. Es ist nur bei Probe A nachweisbar und äußerst stark an der Kante lokalisiert. Dort ist seine Intensität bei weitem höher als die der anderen Signale. Seine Halbwertsbreite beträgt 900 nm, bereits vier Mikrometer von der Kante entfernt ist es kaum noch zu detektieren.

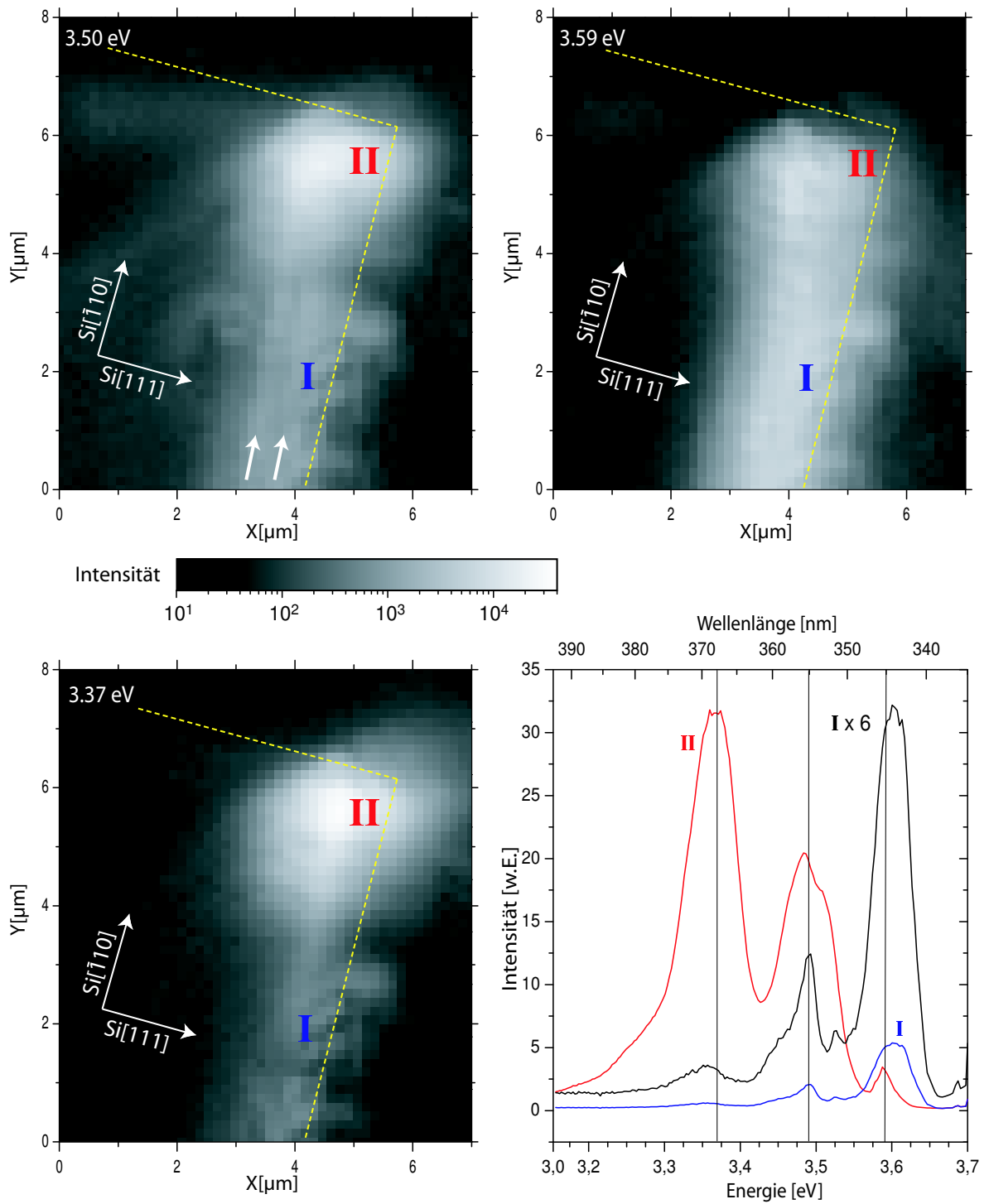
## Diskussion und Fazit

Die Ergebnisse der Mikrophotolumineszenzuntersuchungen sind äußerst vielversprechend, werfen aber auch zusätzliche Fragen auf und können wohl letztlich noch keinen eindeutigen Beweis für die Existenz eines Quantendrahtes an der T-Kreuzung der Quantengräben liefern. Deutlichstes Indiz dafür ist die Detektion der stark an der Kante lokalisierten energetisch abgesenkten Lumineszenz. Klar ist jedoch nicht, weshalb auch die Intensität der Quantengrabensignale stark ansteigt. Der Verdacht, dies könnte einfach durch eine erhöhte Materialqualität an der überwachsenen Kante liegen (vgl. ELOG), kann ausgeschlossen werden. Dann müsste man auch einen Anstieg der Barrierenlumineszenz feststellen. Diese geht aber sogar leicht zurück, ein weiteres Indiz für ein stärker ausgeprägtes Einschlusspotential an der Kante. Möglicherweise kommt es aber an der Kante zu einer verstärkten Auskoppelung der Quantengrabensignale.

Weitere Untersuchungen müssen in Zukunft diese Indizien bestärken, um letztlich andere Mechanismen für die beobachteten Charakteristika auszuschließen. Eine grosse Hilfe wäre dabei eine polarisationsabhängige  $\mu$ -PL der Spaltkanten. Während man bei Quantengräben eine ausgeprägte Polarisation in der Wachstumsebene erwartet, zeichnen sich Drähte durch das Fehlen einer ausgezeichneten Polarisation aus. Daneben ist zu überlegen, SiC als Substratmaterial zu verwenden. Dadurch könnten die Barrieren dick genug gewählt werden, um eine örtlich eindeutige Zuordnung der Signale zu ermöglichen.

---

<sup>2</sup>durch die Abscheidung an zwei Flächen wird die Gasphase stärker verarmt



**Abbildung 6.8:** Mikrophotolumineszenz der Probe A (A030710A) bei  $T = 6.5$  K. Die logarithmischen Graustufenbilder stellen die orts aufgelöste Intensität für feste Photonenenergien dar. Gelb gestrichelt sind die Probenränder angedeutet. Am Intensitätsmaximum der Quantengraben ( $3,50$  eV) glaubt man die beiden Gräben aufzulösen (Pfeile), ihr tatsächlicher Abstand beträgt aber nur  $90$  nm. Rechts unten die zugehörigen Spektren weit weg (I) und nahe der Kante (II).

## 6.2 Selbstorganisierte $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ Übergitter

### 6.2.1 Zur Röntgendiffraktometrie an Übergitter-Strukturen

Parallele Heterogrenzflächen in epitaktisch hochwertigen Schichten erfüllen die Bedingungen für eine Braggsche Röntgenbeugung ebenso wie die Atomlagen selbst. Insbesondere folgt daraus, dass über die Röntgendiffraktometrie eine genaue Bestimmung von Übergitterperioden und Aussagen über die Grenzflächenrauigkeit möglich werden.

Berücksichtigt man einen Netzebenenabstand von 0,25 nm für die (0001)-Atomdoppellagen und typische Grenzflächenrauigkeiten bzw. -rampen, sollten sich gut definierbare Übergitter mit Perioden ab etwa drei bis vier Nanometer realisieren lassen. Berechnen wir hierzu den Beugungswinkel  $\theta_{\text{SL}}$  erster Ordnung ( $k = 1$ ) für Cu  $K_\alpha$ -Strahlung:

$$\theta_{\text{SL}} = \arcsin\left(\frac{k\lambda}{2t_{\text{SL}}}\right) = \arcsin\left(\frac{0,154 \times 10^{-9}\text{nm}}{2 \cdot 3 \times 10^{-9}\text{nm}}\right) = 1,63^\circ \quad (6.2)$$

Als Referenzreflex zur Bestimmung des genauen Beugungswinkels steht nur der ungebeugte Strahl zur Verfügung. Dieser ist aber um Größenordnungen intensiver als der gebeugte und überstrahlt ihn meist vollständig. Ein möglicher Ausweg wäre die Auswertung von Reflexen höherer Ordnung, allerdings sinkt für diese die Intensität mit etwa  $1/k$ .

Eine sehr viel bequemere Methode bietet sich durch die Auswertung von Satellitenreflexen um die Hauptreflexe des Wirtsgitters die wie folgt zustande kommen: Die Beugungswinkel einer Kristallprobe ergeben sich aus der Fouriertransformation aus dem Ortsraum und sind somit einer Frequenz zuzuordnen. Analog ist die periodische Modulation der Wirtsgitterkonstante als eine Frequenzmodulation zu interpretieren. Wie aus der Wellenmechanik bekannt, ergeben sich dabei im Abstand der Modulationsfrequenz symmetrische Fourierkomponenten um die Grundfrequenz. Übertragen auf die Röntgenbeugung gilt in Kleinwinkelnäherung:

$$\theta_k = \theta_W + k \cdot \theta_{\text{SL}} \quad (k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (6.3)$$

Für eine exakte Bestimmung der Übergitterperioden ist die Einbeziehung des Absolutwinkels allerdings zu bevorzugen. Es ergibt sich dann:

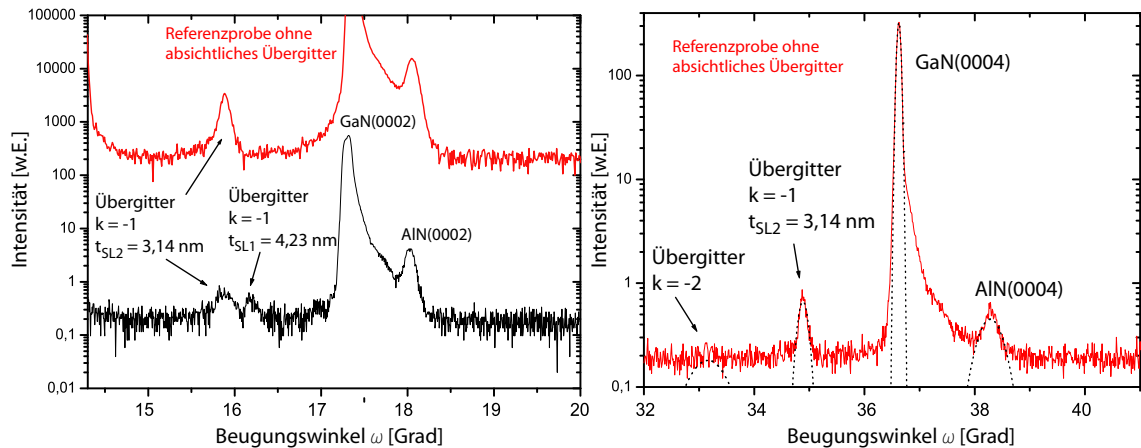
$$t_{\text{SL}} = \frac{|k - i|\lambda}{|\sin \theta_k - \sin \theta_i|}, \quad [\text{Bha95}] \quad (6.4)$$

### 6.2.2 Nachweis

Die Methode der Röntgendiffraktometrie schien geeignet, um die Wachstumsraten von  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  für variierende Aluminiumgehalte  $x$  zu bestimmen. Die Weißlichtinterferenz ist hierfür auf den graded AlGaIn Puffern nur schwer einsetzbar, da hierbei lediglich die Gesamtdicke der Schicht bestimmt werden kann und sich zudem der Brechungsindex in Abhängigkeit des Aluminiumgehalt verändert. Für die Bestimmung der Wachstumsraten wurde eine Probe mit 175 Perioden GaN/AlGaIn Lagen gewachsen. Die Wachstumszeit betrug jeweils 10 Sekunden, wodurch eine Periodenlänge von etwa 4,2 Nanometern angestrebt wurde. Bei der Röntgendiffraktometrie waren lange Integrationsdauern von mindestens 1h pro Grad nötig, um die schwachen Übergitterreflexe aufzulösen. Abbildung 6.9 zeigt links das Diffraktogramm um den (0002)-Wirtsgitterreflex. Neben den Hauptgitterreflexen von GaN und AlN sind nur noch zwei recht schwach ausgeprägte Peaks zu erkennen, die aufgrund ihres Abstandes zueinander nicht vom gleichen Übergitter stammen können. Unter der Annahme, dass beide Peaks Reflexe minus erster Ordnung zweier unterschiedlicher Übergitter sind ergeben sich folgende Periodenlängen:

$$t_{\text{SL}_1} = 4,23 \text{ nm} \quad t_{\text{SL}_2} = 3,14 \text{ nm} \quad (6.5)$$

$t_{\text{SL}_1}$  trifft die angestrebte Übergitterperiode von 4,2 nm recht gut. Die Frage nach dem Fehlen weiterer Satellitenreflexe lässt sich leicht erklären, berücksichtigt man, dass erwartungsgemäß der  $(-1)$ -Reflex der stärkste ist, bereits dieser aber nahezu



**Abbildung 6.9:**  $\omega$  -  $2\theta$ -Diffraktogramm von Probe A030513A (Übergitter; 175 x (GaN/AlGaIn)). Es sind zwei Satellitenreflexe zu detektieren. Bei der Referenzprobe (AlGaIn) ist einer der beiden weiterhin vorhanden (links). Der Satellitenreflex ist auch am (0004)-Wirtsgitterreflex in identischem Abstand vorhanden (rechts).

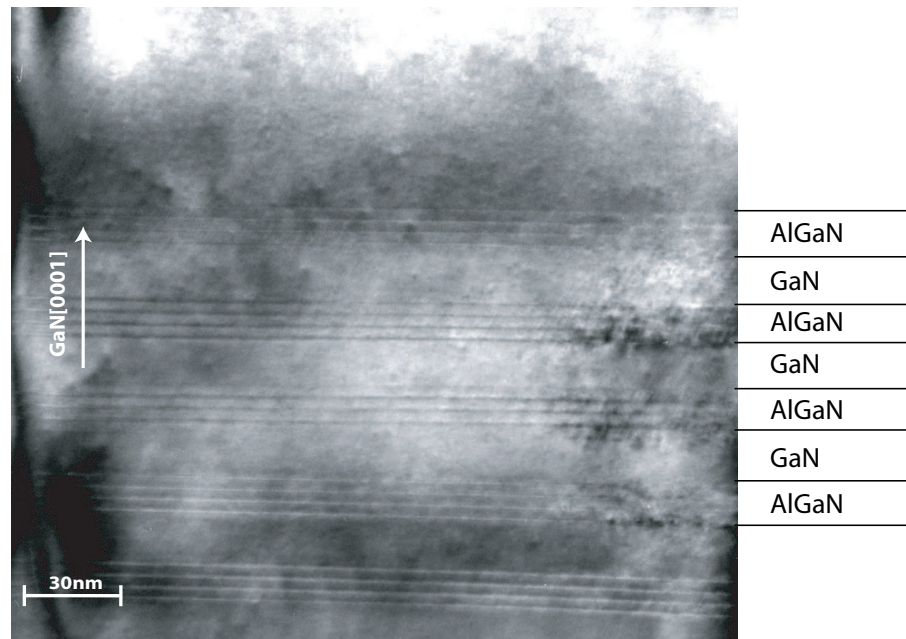
im Untergrund verschwindet. Dass es bei den Reflexen tatsächlich um Übergitterreflexe handelt wird aus Abbildung 6.9 rechts deutlich, in der das Diffraktogramm um den (0004) Hauptreflex dargestellt ist. Während man für direkte Reflexe eine Skalierung der Abstände mit der Ordnungszahl erwartet, sind die Peaks dort im gleichen Abstand vom Hauptreflex. Die Berechnung der Periodenlängen ergibt den gleichen Wert.

Die Überprüfung des Wachstumsprotokolls ergab keine Unregelmäßigkeiten bei der Epitaxie, so dass eine abrupte Periodenänderung im absichtlichen Übergitter den zweiten Reflex nicht erklären könnte. Es wurden daher zum Vergleich Röntgenuntersuchungen an reinen AlGaN Schichten durchgeführt. Während erwartungsgemäß der  $SL_1$  Reflex verschwand, konnte der  $SL_2$  Reflex wieder deutlich nachgewiesen werden. Bei stichprobenmäßigen Röntgenuntersuchungen an mehreren bereits auf Si(111) gewachsenen Proben war dieser  $SL_2$  Reflex stets schwach vorhanden, sofern sie den graduellen AlGaN Puffer und deutlich ausgeprägter, wenn sie dickere AlGaN Episichten enthielten.

### 6.2.3 Eigenschaften

Die ersten Ergebnisse legten nahe, die Herkunft der Übergitterreflexe im graduellen AlGaN Puffer zu suchen. Mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie wurde eine Probe, die bereits für vorhergehende Charakterisierungen präpariert war untersucht. Dabei konnte die Übergitterstruktur im gesamten ternär legierten Bereich des graduellen Puffers erkannt werden. Dies ist umso erstaunlicher, berücksichtigt man den großen Parameterraum den dieser Bereich abdeckt. Temperatur, Reaktordruck, Gallium- und Aluminiumflüsse und daraus resultierend die Wachstumsrate verändern sich stark. Eine genauere Auswertung zeigte aber auch, dass die Periode des Übergitters nicht völlig konstant bleibt, sondern leicht zunimmt, bevor sie am Übergang zum binären GaN völlig verschwindet.

Ob die Ausbildung des Übergitters in direktem Zusammenhang mit den Fluss- und Temperaturrampen im graduellen Puffer steht, wurde mit Probe A030925A geklärt. Ähnlich wie Probe A030513A wurde hier ein absichtliches Übergitter abgeschieden. Zur besseren Unterscheidung mit dem Zufälligen wurde die Periode aber auf 30 nm erhöht. Aus dem TEM Bild (Abb. 6.10) wird deutlich, dass nicht die Rampen, sondern allein das Vorhandensein einer ternären Gasphase die Übergitterformation auslöst. Sobald Aluminium angeboten wird, bildet sich das Übergitter mit einer Periode von etwa 3,1 nm aus.



**Abbildung 6.10:** Probe A030925A (TEM). Absichtliches Übergitter mit 30 nm Periode (GaN/AlGaN). In den AlGaN-Streifen bildet sich konsequent das selbstorganisierte Übergitter mit einer Periode von 3,1 nm aus.

Eine naheliegende Erklärung der beobachteten Übergitter wäre, dass es sich dabei um ein Artefakt anlagenspezifischer Oszillationen handelt. Bei der gegebenen Wachstumsrate entspräche dies einer Oszillationsperiode von rund 15 Sekunden. Damit ist die Substratrotation mit etwa 0,5 - 1 Sekunden Umdrehungsdauer auszu-schließen. Die Messwerte der Massenfluss- und Druckkontroller werden vom System im 1-Sekunden Takt protokolliert. In den Logdateien konnte jedoch keine Oszillation festgestellt werden. Um letztlich ein Anlagenartefakt völlig auszuschließen, wurden verschiedene AlGaN Schichten auf Saphir mit Standard NT AlN-Puffer abgeschie-den. Hier konnte in keinem Fall ein Übergitter nachgewiesen werden.

Als Nächstes sollte festgestellt werden, unter welchen Wachstumsparametern sich das Übergitter ausbildet und inwieweit sich dabei seine Eigenschaften verändern. Um mit einer minimalen Anzahl an Epitaxien und TEM Präparaten auszukommen wurde mit einer Struktur wie in Probe A030925A gearbeitet. In den verschiede-nen AlGaN Streifen einer einzigen Probe konnten somit unterschiedliche Parame-ter eingestellt werden. Die GaN Streifen dienen zur Unterscheidung im TEM und ermöglichen das Umstellen der Wachstumsparameter während eines unkritischen Bereichs der Epitaxie. Tabelle 6.1 fasst die untersuchten Parameter zusammen. Wie man sieht, konnten mit lediglich vier Proben 17 verschiedene Wachstumsbedingun-

Probe	A031106A	A031105A	A031107A	A031106b
Variierter Parameter	TMGa-Fluss [ $\mu\text{mol}/\text{min}$ ]	TMAI-Fluss [ $\mu\text{mol}/\text{min}$ ]	NH <sub>3</sub> -Fluss [sccm/min]	Temperatur [°C]
Werte	24	2	2000	950
	48	4	3000	1000
	72	8	4000	1050
	96	12	5000	1100
	-	16	-	-

**Tabelle 6.1:** Zusammenfassung der untersuchten Wachstumsparameter. Der Standardparametersatz lautet  $f(\text{TMGa}) = 24 \mu\text{mol}/\text{min}$ ,  $f(\text{TMAI}) = 8 \mu\text{mol}/\text{min}$ ,  $f(\text{NH}_3) = 3000 \text{ sccm}/\text{min}$ ,  $T = 1050^\circ\text{C}$ .

gen untersucht werden. Die variierten Parameter waren TMGa-Fluss, TMAI-Fluss, NH<sub>3</sub>-Fluss und Temperatur, zur Referenz wurden jeweils zwei identische Streifen abgeschieden.

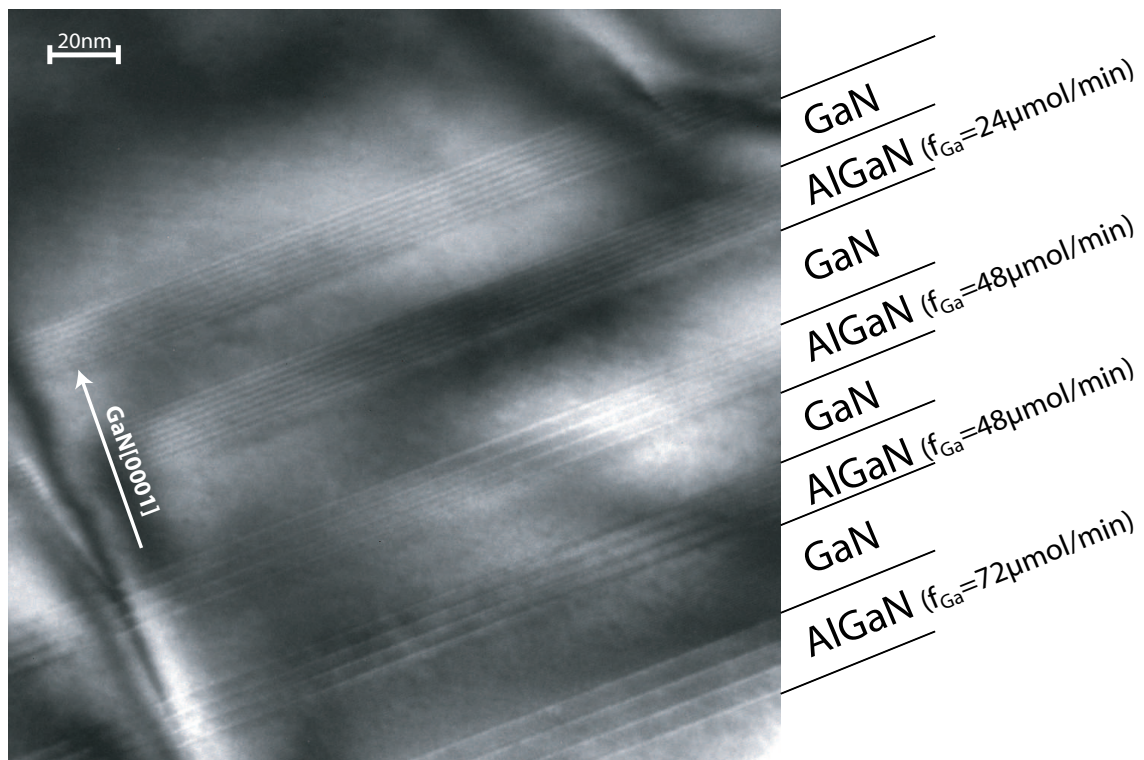
## Ergebnisse

Als wichtigste Erkenntnis dieser Probenserie kann festgestellt werden, dass sich das Übergitter unter allen untersuchten Wachstumsbedingungen ausbildet. Die Periode ist jedoch stark vom Ga-Fluss und weniger ausgeprägt vom Al-Fluss abhängig. Eindrucksvoll zeigt das Abbildung 6.11. Bei der Variation von Temperatur und Ammoniak-Fluss konnte keine Veränderung der Übergittereigenschaften festgestellt werden. Dies deutet bereits an, dass es sich bei dem Entstehungsprozess um keinen oberflächenkinetischen Effekt handeln kann. In Abbildung 6.12 sind die an Probe A031106A bestimmten Periodizitäten gegen die TMGa-Flüsse aufgetragen. Wie die lineare Anpassung unter Hinzunahme des Nulldurchgangs zeigt, ist die Übergitterperiode eindeutig direkt proportional zum TMGa-Fluss und damit nicht zur Gesamtwachstumsrate, denn diese ist:

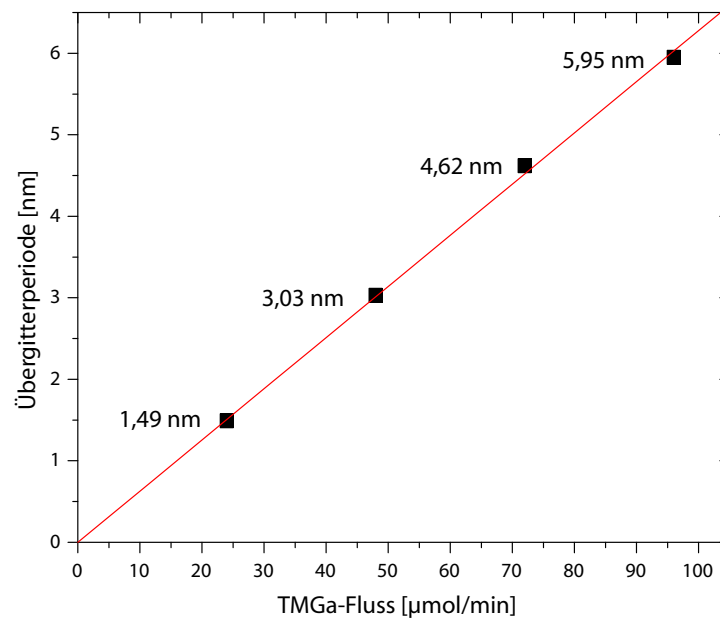
$$R_{\text{AlGa}} = R_{\text{Ga}} + R_{\text{Al}} \sim F_{\text{TMGa}} + F_{\text{TMAI}} \quad (6.6)$$

Damit steht fest, dass die Übergitterperioden nicht einer festen Zeitkonstante zugrundeliegen, ein wichtiges weiteres Resultat, herstellungsbedingte Oszillationen auszuschließen.





**Abbildung 6.11:** Probe A031106A (TEM). Scharf ausgeprägte und lateral homogene Übergitterstrukturen bei variierendem TMGa-Fluss.

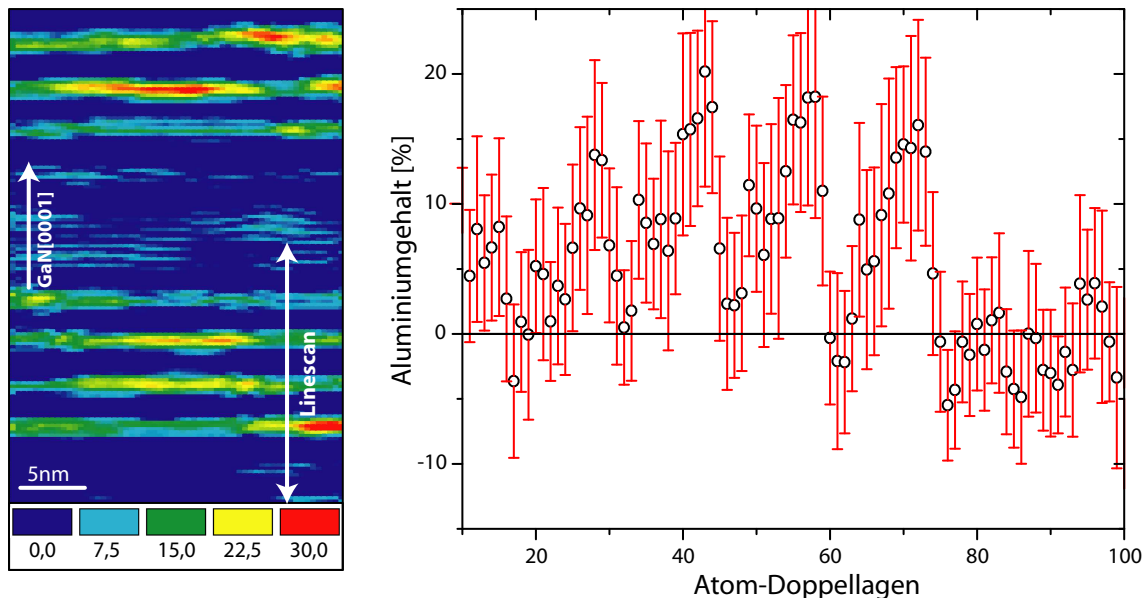


**Abbildung 6.12:** Probe A031106A. Übergitterperiode in Abhängigkeit vom TMGa-Fluss und lineare Anpassung durch den Nullpunkt.

### DALI - Eine kurze Einführung

Die Vermutung lag nahe, dass es sich bei den beobachteten Übergittern um eine vertikale Entmischung aluminiumreicher und -armer Bereiche handelte. Grundsätzlich konnte eine höhergeordnete Stapelfolge (Polytype), wie man sie beispielsweise von SiC kennt, nicht ausgeschlossen werden. Eine wertvolle Unterstützung liefert daher die von A. Rosenauer an der Uni Regensburg entwickelte Methode der „**D**igital **A**nalysis of **L**attice **I**mages“ (DALI). Mit ihr ist es möglich, aus HRTEM Aufnahmen ternärer Legierungen ihre lokale Komposition zu bestimmen. Sie hat sich mittlerweile zu einer anerkannten und weit verbreiteten Methode zur Auswertung von HRTEM-Aufnahmen einkristalliner Materialien etabliert. Im Folgenden wird daher nur kurz das Grundprinzip umrissen, Details können in der Dissertation von A. Rosenauer nachgelesen werden [Ros96].

Als Basis der DALI-Analyse dient eine hochaufgelöste TEM-Querschnittsabbildung der zu untersuchenden ternären Legierung (AlGaN). Der Bildausschnitt muss außerdem einen Bereich einer binären Komponente (AlN oder GaN) enthalten, der als Referenzgitter dient. Für die Abbildungsbedingungen gelten besondere



**Abbildung 6.13:** Probe A030925A, DALI-Auswertung. Links im Bild die farbko-dierte Auftragung des berechneten lokalen Aluminiumgehalts. Links der zugehörige Linienscan. Die langen Fehlerbalken sind nicht überzubewerten. Sie bezeichnen lediglich die maximale Streuung der Werte entlang des Querschnitts ohne Wichtung.

Regeln, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Sie hängen unter anderem von der Kristallstruktur des untersuchten Materials ab und ihre Missachtung kann zu völlig falschen Analyse-Ergebnissen führen. Meist verwendet man keine Punktauflösung, sondern Abbildungen der  $\{000\frac{1}{2}\}$ -Atomdoppellagen.

Nachdem in der Analyse-Software der Referenzbereich gekennzeichnet wurde, berechnet diese die mittlere Gitterkonstante ( $c/2$ ) der binären Komponente und generiert daraus ein Referenzgitter, das über die gesamte Abbildung gelegt wird. Das Programm vergleicht nun Abbildung und Referenzgitter. Aus der lokalen Verschiebung in der ternären Legierung ergibt sich dann die orts aufgelöste Gitterkonstante.

Für vollständig relaxierte Proben lässt sich damit in erster Näherung über das Vegardsche Gesetz auch die lokale Komposition bestimmen. Tatsächlich muss aber ein signifikanter Verspannungsanteil, vor allem an den Heterogrenzflächen mit berücksichtigt werden. Auch das übernimmt die Software, wobei jedoch eine Reihe von materialspezifischen Elastizitätsparametern angegeben werden müssen.

Während die DALI-Analyse beispielsweise am System GaN/InGaN routiniert zum Einsatz kommt und dementsprechend ausgereift ist, stehen für die Auswertung an AlGaN-Schichten nur sehr wenige Erfahrungswerte zur Verfügung. In einigen Vorexperimenten mussten daher von Karl Engl erst geeignete Abbildungsbedingungen und Elastizitätsparameter gefunden werden. Ihre Eignung wurde mittels Referenzproben mit reinen AlN/GaN-Streifen überprüft und durch Reproduzieren des 100-prozentigen Aluminiumgehalts bestätigt.

### Ergebnisse der DALI-Analyse

Abbildung 6.13 zeigt die DALI-Auswertungen an Probe A030925A deren TEM-Aufnahme in Abbildung 6.10. zu sehen ist. Links im Bild ist die orts aufgelöste Aluminiumkonzentration farbkodiert dargestellt. Im Graph rechts daneben ist der Linienscan eines kleineren Bereichs davon aufgetragen. Dabei wurde horizontal über die Farbkarte gemittelt.

Tatsächlich gelingt mit der DALI-Analyse eine Reproduktion des bereits in den TEM-Aufnahmen deutlich sichtbaren Übergitters. Es sollte aber auch bedacht werden, dass die Auswertung nicht chemischer Natur ist, sondern lediglich auf der Bestimmung der lokalen Gitterkonstante beruht. Die oben bereits erwähnte Möglichkeit, höhergeordneter Stapelfolgen kann alleine dadurch noch nicht ausgeschlossen werden. Dass es sich aber in der Tat um eine Entmischung der Form  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  handelt, kann stark erhärtet werden. Die Berechnung des mittleren Aluminiumgehalts, der sich aus der DALI-Analyse ergibt, führt zu einem

Wert von etwa 9%. Unter Berücksichtigung der verhältnismäßig hohen Fehlerbehaftung der Methode wird damit der tatsächliche Wert von 7% recht gut reproduziert.

### 6.2.4 Diskussion

Bevor wir versuchen, eine Erklärung für das beobachtete Phänomen der selbstorganisierten Übergitter in AlGa<sub>N</sub> zu finden, soll zunächst ein Blick auf die Literatur die gewonnenen Erkenntnisse erweitern. Übergitterformation in AlGa<sub>N</sub> ist keineswegs unbekannt und seit Jahren erscheinen Publikationen dazu. Dennoch ergibt sich aus ihnen kein klares Bild zum Verständnis der Entstehungsmechanismen. Im Folgenden soll, ohne Garantie auf Vollständigkeit ein möglichst weiter Überblick über die veröffentlichten Ergebnisse dargestellt werden.

Ein häufiger beobachteter Entstehungsmechanismus der Phasenseparation in legierten Kristallen ist die spinodale Entmischung. T. Matsuoka zeigt allerdings durch theoretischen Berechnungen, dass im Gegensatz zu InGa<sub>N</sub> in AlGa<sub>N</sub> keine solche Mischlücke zu erwarten ist [Mat97]. Neubauer et. al. berichten von TEM-Untersuchungen an MBE-gewachsenen Al<sub>0,25</sub>Ga<sub>0,75</sub>N und Al<sub>0,35</sub>Ga<sub>0,65</sub>N Schichten auf Saphir. Sie beobachteten Übergitter mit Perioden von 4, bzw. 7 Monolagen und schlagen als Auslösemechanismus eine Minimierung der piezoelektrischen Polarisationsfelder durch abwechselnd tensil und kompressiv verspannte Lagen vor [Neu98, Neu99]. Iliopoulos et. al. untersuchten ebenfalls MBE AlGa<sub>N</sub> Proben, vorwiegend mittels Röntgendiffraktometrie. Aus den detektierten Übergitterreflexen schlossen sie auf Übergitter mit 2, 7 und 12 Monolagen Periodizität [Ili01a, Ili01b]. Ähnlich auch die Ergebnisse von Laügt et. al. und Ruterana et. al.. Es wurden Perioden von 2, 4 und 12 Monolagen bestimmt [Rut01a, Rut01b, Laü03]. Alle Gruppen schlagen als Modell vollständige vertikale Entmischung innerhalb stabiler Phasen, wie Al<sub>0,25</sub>Ga<sub>0,75</sub>N (3:1) oder Al<sub>0,16</sub>Ga<sub>0,84</sub>N (10:2) vor. Die dabei entstehende Diskrepanz zum gesamten Aluminiumgehalt in der Schicht wird durch Domänenformation erklärt.

Allen diesen Untersuchungen ist gemeinsam, dass lediglich feste, diskrete Übergitterperioden nachgewiesen und gegebenenfalls erklärt wurden. Ob dies nun lediglich an einer unvollständigen Evaluation in Abhängigkeit von Wachstumsparametern liegt, oder tatsächlich bei den gegebenen Proben gültig ist, sei dahingestellt. Festzustellen bleibt, dass die Periode der von uns beobachteten Übergitter in einem relativ weiten Bereich abstimmbare und dadurch nicht mit den vorgeschlagenen Entstehungsmechanismen der genannten Publikationen vereinbar ist. Eine Entmischung in diskrete stabile Phasen ist auszuschließen, da die Übergitter sich völlig homogen

auf dem gesamten Wafer ausbreiten. Domänen konnten nicht nachgewiesen werden.

Andre Strittmatter veröffentlichte 2002 seine Untersuchungen an mittels MOVPE gewachsenen AlGaN Schichten auf Si(111) [Str02]. Leider blieb es bei dieser einen Publikation und eine komplette Analyse und Erklärung blieb aus. Wie uns der Autor mitteilte, verschwanden die beobachteten Übergitter spontan und konnten seither auch nicht mehr reproduziert werden. Besonders bemerkenswert ist, dass bei vergleichbaren Grundvoraussetzungen, wie Herstellungsmethode und Substrat, ähnliche Ergebnisse erzielt wurden. Übergitterperioden von 5,5nm bis 8,3nm konnten kontinuierlich über die Wachstumsrate eingestellt werden. Uneinstimmigkeit gibt es lediglich beim Erklärungsversuch, der als Auslöser den verwendeten AlAs Puffer nahelegt.

## Modell

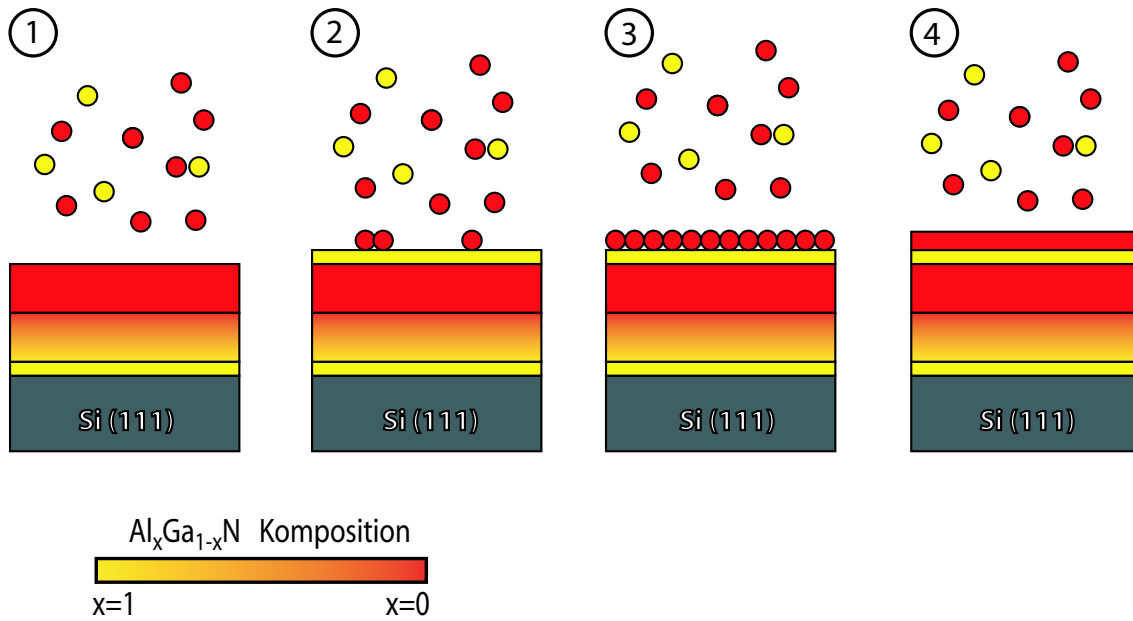
Das von uns in Folgenden vorgestellte Modell kann nicht nur unsere eigenen, sondern zumindest auch die von Strittmatter et. al. gewonnenen Ergebnisse erklären. Fassen wir die dazu relevanten Beobachtungen nochmals zusammen: Beim Wachstum von AlGaN auf Si (111) bilden sich in einem weiten Bereich der Wachstumsparameter Übergitterstrukturen der Form  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  aus. Ihre Periodenlänge ist im Bereich einiger Nanometer über die Gruppe III Flüsse einstellbar. Beim Wachstum auf Saphir ist keine Phasenseparation festzustellen. Das Substrat allein kann keine ausreichende Erklärung dafür liefern, sehr wohl jedoch die dafür spezifisch angewandte Wachstumsmethode.

Wie bereits in Kapitel 4 ausführlich diskutiert, muss während des Wachstums auf Silizium für maximal kompressive Verspannung in der Schicht gesorgt werden, um beim Abkühlen Reißen zu vermeiden. Wir gehen davon aus, dass diese Verspannung eine periodische Segregation<sup>3</sup> induziert.

Während und nach dem Abscheiden des graded AlGaN Puffers ist die kompressive biaxiale Verspannung der Schichten maximal. Das heißt die Gitterkonstante in der Wachstumsebene ist kleiner als im relaxierten Zustand. Das System tendiert im dynamischen Prozess des Schichtaufbaus ständig zu einer Reduzierung der Gesamtenergie, im speziellen der Gesamtverspannung. Da die Gitterkonstante von Aluminiumnitrid um 2,4% kleiner ist als die von Galliumnitrid, trägt der Einbau aluminiumreicher Schichten zu einem tensilen Anteil an der Gesamtverspannung bei. Beim gleichzeitigen Angebot von Gallium und Aluminium wird daher zunächst

---

<sup>3</sup>lat. segregare = absondern, trennen, entfernen



**Abbildung 6.14:** Modellvorschlag zum Entstehungsmechanismus selbstorganisierter  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ -Übergitter: Auf dem durch geeignete Wachstumsprozeduren maximal kompressiv verspannter Puffer (1) wird bei gleichzeitigem Angebot von Al- und Ga-Vorstufen bevorzugt Al eingebaut (2). Gallium-Adatome schwimmen oben auf und reduzieren dadurch die Adsorptionsdichte (3). Schließlich werden auch sie verbaut (4).

bevorzugt Aluminium in die Schicht eingebaut und es entstehen aluminiumreiche Lagen.

Da die Schichtkonstituierenden Prozesse keinen Einfluss auf die Precursorkinetik haben, werden aber weiterhin gleichviele Galliumadatome absorbiert. Sie „schwimmen“ zunächst auf der Wachstumsoberfläche. Dadurch wird allmählich die Adsorption beider Gruppe III Komponenten reduziert. Im Speziellen aber gelangen keine Aluminiumatome mehr an die Wachstumsfläche. Da also nur noch Gallium aus dem Segregationsfilm zur Verfügung steht, wird nun dieses für den Aufbau galliumreicher Lagen aufgebraucht. Die Aluminiumadsorption steigt wieder an, und der Zyklus beginnt von vorne (Abb. 6.14).

Die Abhängigkeit der Streifenbreiten von den Flussraten erklärt sich wie folgt: Das Wachstum von  $\text{AlN}$  ist rein transportlimitiert und seine Rate sinkt mit zunehmender Dicke des Galliumfilms. Bei konstantem Galliumfluss ist die insgesamt abgeschiedene Menge  $\text{AlN}$  direkt proportional zur TMAI-Flussmenge und nimmt mit steigendem TMGa-Fluss ab. Im Gegensatz dazu ist das Wachstum von  $\text{GaN}$  in

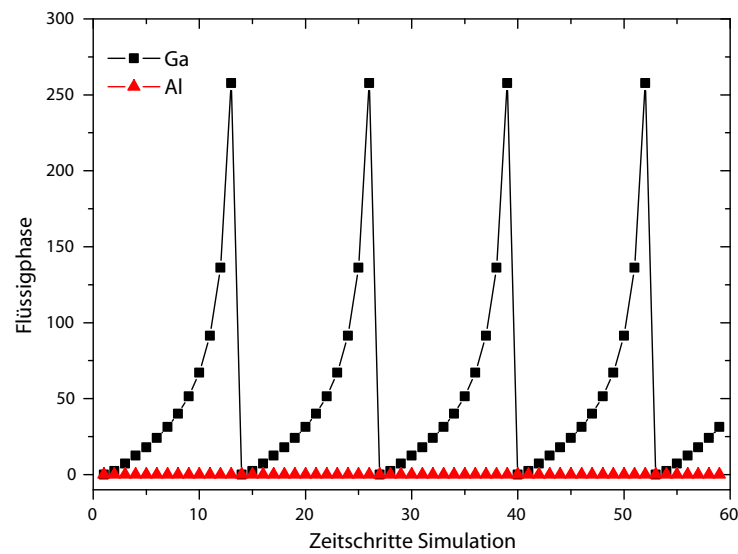
diesem speziellen Fall rein kinetisch limitiert. Sobald kein Aluminium mehr bis zur Schichtoberfläche durchdringt wird das im Überangebot vorliegende Gallium mit einer nur über die Geschwindigkeitskonstanten der schichtbildenden Reaktionen begrenzten Rate verbaut. Gleichzeitig wird aber weiterhin Gallium an der Grenzfläche zur Gasphase adsorbiert. Die zum Abbau des Galliumfilms nötige und daher für den GaN Schichtaufbau relevante Zeit nimmt also mit dem TMGa-Fluss zu.

Völlig klar ist dabei zunächst nicht, weshalb sich kein Gleichgewichtszustand einstellt, bei dem immer eine konstante Menge Gallium auf der Oberfläche aufschwimmt. Dieses Missverständnis ergibt sich jedoch nur, wenn man die Gesamtverspannung unberücksichtigt lässt, die sich aber durch die Entmischung nur unwesentlich verändert. Das System tendiert bei gleichzeitigem Angebot beider Gruppe III Komponenten immer zum bevorzugten Aluminiumeinbau. Es kann sich also kein Gleichgewicht der Gesamtenergie einstellen.

Für das Konzentrationsprofil erwartet man unter diesen Vorstellungen das einer klassischen Segregation bei geschalteten Heterogrenzflächen: Einen exponentiellen Anstieg und Abfall der Aluminiumkonzentration. Dieses Profil kann guten Gewissens mit den TEM- und DALI- Auswertungen reproduziert werden (Abb. 6.13).

Die Modellvorstellung konnte letztlich noch mit einer stark vereinfachten Computersimulation weiter belegt werden. Programmierung und Visualisierung erfolgten in IDL. Das Programm berechnet iterativ die aufschwimmende Menge an nicht verbaute Gallium. Dazu werden zwei Variablen definiert, die die Zahl der adsorbierten Ga- bzw. Al-Atome und somit das flüssige Reservoir repräsentieren. In einer Programmschleife werden zunächst beide Werte gemäß ihrem Gasphasenverhältnis erhöht (Adsorption). Anschließend simuliert das Programm den Einbau in die Festphase durch Subtraktion von den Reservoiren. Der zu subtrahierende Wert berechnet sich aus dem Flüssigphasenverhältnis multipliziert mit einem Wichtungsfaktor. Dieser wurde zur Vereinfachung eingeführt und beschreibt die Einbauwahrscheinlichkeit einer Komponente. Bezogen auf das oben vorgestellte Modell drückt er die Tendenz des Systems zum Aluminiumeinbau aus. Da die kompressive Verspannung der Schichten durch erhöhten Aluminiumeinbau nur schwach abgebaut wird, kann er in erster Näherung als konstant angenommen werden.

Tatsächlich liefert die Simulation für unterschiedliche Werte der Wichtungsfaktoren von Ga und Al eine Oszillation des Reservoirs mit dem höheren Wichtungsfaktor, während das mit dem niedrigeren nahezu konstant null bleibt (Abb. 6.15). Sind die Wichtungsfaktoren gleich, ist keine Flüssigphasen-Akkumulation zu beobachten.



**Abbildung 6.15:** Simulation des Wachstumsprozesses bei stark bevorzugtem Aluminiumeinbau (Verhältnis der Wichtungsfaktoren 1:10000). Während die Ga-Flüssigphase periodisch akkumuliert, werden Aluminiumatome stets vollständig verbraucht (keine Flüssigphase).



# Ausblick

Wie in den vergangenen Kapiteln gezeigt wurde, konnte im Rahmen dieser Dissertation die Nitridepitaxie an der Universität Regensburg sowohl auf dem traditionellen Substratmaterial Saphir, als auch eine geeignete Abscheidemethode auf dem verhältnismäßig wenig erforschten Silizium etabliert werden. Daraus resümierend motivieren eine Reihe der dabei erzielten Ergebnisse zu weiteren Experimenten.

Sicherlich bietet zunächst einmal die Optimierung der Gesamtverspannung weiteren Spielraum. Die Resultate aus der Verwendung des graded AlGaIn-Puffers sind zwar für viele Anwendungen ausreichend, dennoch wäre für dickere Heterostrukturen eine weitere Erhöhung der kritischen Schichtdicke wünschenswert. Insbesondere wird durch indiumhaltige oder dotierte Lagen zusätzlich tensile Verspannung eingebaut. Zwei Ansatzpunkte sollten hierzu ins Auge gefasst werden. Zum einen sei dabei der Blick auf die Form des graded Puffers gerichtet. Da sich die optimalen Wachstumsraten von AlN und GaN recht stark unterscheiden, ergibt sich durch die linearen Flussrampen ein überproportionaler Abfall des Al-Gehalts. Gerade im Anfangsstadium ist daher die lokale Gitterfehlانpassung noch immer verhältnismäßig groß und Relaxation über Versetzungseinbau nicht auszuschließen. Durch Anpassung der Flussraten ließe sich die dickenabhängige Al-Konzentration linearisieren. Eine zweite Möglichkeit besteht in den bisher kaum untersuchten NT-AlN Zwischenschichten. Könnten die von Krost et. al. erzielten Ergebnisse reproduziert werden, stünde im Bedarfsfall dickerer Schichten eine zusätzliche Methode der Verspannungsreduktion zur Verfügung [Dad03].

All diese Experimente sind jedoch, wie auch schon während dieser Arbeit, äußerst zeitraubend, da das Resultat erst nach Beendigung der Epitaxie gewonnen werden kann. Ein in situ Laser-Reflektometer, das durchaus im Selbstbau realisiert werden könnte, wäre hierbei eine unschätzbare Hilfe.

Sehr vielversprechend sind die Resultate aus den ersten Versuchen, die Methode des CEO (cleaved edge overgrowth) auf die MOVPE von Gruppe III-Nitriden zu übertragen. Hier sind sicherlich weitere Experimente durchzuführen, um die Re-

produzierbarkeit der erzielten Ergebnisse unter Beweis zu stellen. Weitere Ansatzpunkte wären polarisationsabhängige  $\mu$ -PL Messungen sowie die Verwendung von SiC-Substraten, um durch dickere Barrieren eine exakte Lokalisation der niedrigdimensionalen Systeme an der Kante zu erleichtern.

Im letzten Teil der Arbeit wurden recht ausführlich die Beobachtungen an selbstorganisierten  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  Übergittern geschildert. Auch ein plausibles Modell für den Entstehungsmechanismus konnte erarbeitet werden. Es bleibt jedoch die berechnete Frage: „Was kann man damit machen?“ Die Antwort darauf geben die zahlreichen Experimente mit GaAs/AlGaAs Übergitterstrukturen an der eigenen Fakultät, denen gegenüber das Nitridsystem durch deutlich höhere Bandkantendiskontinuitäten mehr Flexibilität erhoffen lässt. Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich beispielsweise mit der Intersubbandemission aus Quantenkaskadenstrukturen. Zwar liegt eine Realisierung solcher Bauelemente auf Nitridbasis in sehr weiter Zukunft, ein interessantes Ergebnis, wäre jedoch schon lediglich der Nachweis einer MIR-Absorption in unseren Übergittern. Dies ist im Moment auch der aktuelle Stand bei absichtlich gewachsenen GaN/AlGaN-Übergittern mit ganz ähnlichen Parametern [Gma00]. Weitere Möglichkeiten werden sich sicherlich aus den bereits beginnenden Kooperationen mit dem Lehrstuhl Renk ergeben. Als Stichwort seien hier Blochoszillatoren als Terahertzemitter genannt.

Nicht unerwähnt bleiben sollte zuletzt, dass die erzielten Ergebnisse unter Umständen Weg bereitend werden für die am Lehrstuhl geplante Nitrid Epitaxie mittels MBE. Deren größtes Problem ist nach wie vor die niedrige Wachstumstemperatur, durch die es kaum möglich ist, das anfänglich ausgeprägte 3D-Wachstum auf stark gitterfehlangepassten Substraten in ein 2D-Wachstum überzuführen. Die MOVPE könnte „Templates“ auf Silizium oder Saphir liefern, auf die mittels MBE Nitridschichten quasi homoepitaktisch abgeschieden werden.

# ANHANG A

## Die hexagonale Kristallsymmetrie

An dieser Stelle sollen einige Anmerkungen den Umgang mit dem zunächst ungewohnten hexagonalen Kristallsystem erleichtern. Sie sind zum großen Teil dem Buch „Kristallographie“ von Martin Buerger entnommen [Bue77].

In der Kristallographie bezeichnet man die Kanten der Einheitszelle mit  $a$ ,  $b$  und  $c$ . Sie dienen als Maßeinheiten entlang den Achsen X, Y und Z, die gleichzeitig die Achsen des Kristallkoordinatensystems bilden. Die Winkel zwischen den drei Achsen werden konventionell wie folgt bezeichnet:

$$a \wedge c = \alpha$$

$$c \wedge a = \beta$$

$$a \wedge b = \gamma$$

Als Folge der Symmetrien nehmen die Längen von  $a$ ,  $b$  und  $c$  sowie die Winkel zwischen ihnen spezielle Werte an. Im hexagonalen System existiert nur eine symmetrietragende Achse mit der Zähligkeit  $n = 3$  oder  $n = 6$ . Als singuläre Achse wird diese zur  $c$ -Achse, die üblicherweise vertikal gestellt ist. Die beiden anderen Achsen liegen in der Ebene senkrecht zu  $c$  und bilden untereinander den Winkel  $\gamma = 120^\circ$ ; wegen ihrer Gleichwertigkeit werden die Achsen  $a_1$  und  $a_2$  genannt. Aber weder  $a_1$  noch  $a_2$  kann man von einer dritten, mit  $a_1$  und  $a_2$  in einer Ebene liegenden Achse  $a_3$  unterscheiden, mit der sie - durch die 3-zählige  $c$ -Achse symmetrisch äquivalent gemacht - einen Satz bilden.  $a_3$  ist zwar unvermeidlich, aber als Koordinatenachse überflüssig und störend. Trotzdem bezieht man das hexagonale System häufig auf 4 Achsen  $a_1 \equiv a_2 \equiv a_3 \neq c$ , um die Symmetrie, besonders in den Flächenindizes,



# ANHANG B

## Referenzprozesse

### GaN auf Saphir und Dotierung

Die nachfolgende Datei steuert den Prozess zur epitaktischen Abscheidung einer Galliumnitrid Gunn-Diodenstruktur. Diese besteht nach dem AlN-Puffer aus rund 1  $\mu\text{m}$  n-leitender GaN Basiskontaktschicht mit einer Dotierkonzentration von  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ , gefolgt von der ebenfalls 1  $\mu\text{m}$  dicken aktiven Zone mit einer Dotierung von  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ . Die Oberflächenkontaktschicht, ebenfalls mit  $10^{19}$  Elektronen pro  $\text{cm}^{-3}$  ist nur noch 200 nm dick. Die Dotierung wird nicht instantan verändert, sondern innerhalb einer Rampe von vier Minuten, entsprechend 70 nm.

```
layer {  
#      Initialize system  
10     H2_purge=300,  
        N2_purge=300,  
        H2_rotation=5,  
        N2_rotation=5,  
        H2_run=1100,  
        N2_run=1100,  
        NH3_run=3000,  
        MO_H2_run=450,  
        MO_N2_run=900,  
        TMAI.source=20,  
        TMAI.push=400,  
        TMAI.press=1000,
```

```
TMGa.source=10,
TMGa.push=400,
TMGa.press=1000,
SiH4.source=2,
SiH4.dilute=500,
SiH4.press=1200,
SiH4.inject=10,
ReactorTemp = 250,
ReactorPress = 1000,
VentVac open,
"Initialize System";

# Pump down to annealing pressure (30 mbar)
5 MainPump on;
2:00 ReactorPress to 30, "Pumping down";

# Heat up and wait for equilibrium
5 Heater on, "Heating Up";
5:00 "Ausheizen";
15:00 ReactorTemp to 1130, ReactorPress to 100;
7:00 H2.line open, "Adding H2";

# Cool down to 750C for AlN Bufferlayer
2 NH3_Run=3000;
ReactorTemp = 750, until ReactorTemp << 770;
TMAI.line open, TMAI.source=20, until ReactorTemp == 750;

# grow AlN
3:00 TMAI.run open, NH3.line open;
5 TMAI.run close, TMAI.line close;

# heating up and annealing Bufferlayer
5 ReactorPress=250;
5:00 ReactorTemp to 1130, SiH4.line open;
5:00 "Annealing Bufferlayer";
```

```
#      cool down to 1050C for GaN Growth

      ReactorTemp = 1050, until ReactorTemp == 1050;

#      GaN Growth
30      TMGa.line open;
30      TMGa.source=25;
60:00   TMGa.run open, SiH4.run open, "Doped GaN growth";
4:00    SiH4.inject to 6;
60:00   "active region";
4:00    SiH4.inject to 10;
12:00   "contact layer";
2       TMGa.run close, TMGa.line close, SiH4.run close, SiH4.line close;

15:00   ReactorTemp to 650;
5       NH3.line close, H2.line close;
20:00   ReactorTemp to 350;
5       Heater off;

#      Final state
      ReactorPress=1000, until ReactorPress >> 950;
5       TMGa.press=1030;
5       MainPump off;

}
```

## GaN auf Si(111)

```
layer{
#    Initialize system
    H2_purge=300,
    N2_purge=300,
    H2_rotation=5,
    N2_rotation=5,
    H2_run=1100,
    N2_run=1100,
    NH3_run=3000,
    MO_H2_run=450,
    MO_N2_run=900,
    TMIn.source=2,
    TMIn.push=100,
    TMIn.press=1000,
    TMA1.source=20,
    TMA1.push=400,
    TMA1.press=1000,
    TMGa.source=2,
    TMGa.push=400,
    TMGa.press=1000,
    ReactorTemp = 250,
    ReactorPress = 1000,
    SiH4.source=10,
    SiH4.dilute=100,
    SiH4.press=1200,
    SiH4.inject=10,
    VentVac open,
    "Initalize System";

#    Pump down to annealing pressure (30 mbar)
5    MainPump on;
2:00    ReactorPress to 30, "Pumping down";

#    Heat up and wait for equilibrium
```



```
5      Heater on, "Heating Up";
5:00   "Ausheizen";
15:00  ReactorTemp to 1160;
7:00   H2.line open, "Adding H2";
2:00   NH3.Run=3000, TMAI.line open, TMAI.source=20;

#      Grow AlN
30:00  TMAI.run open, NH3.line open, TMGa.line open, TMGa.source=2;

#      Grow Graded
2      TMGa.run open;
40:00  TMGa.source to 20, TMAI.source to 2, ReactorTemp to 1050;
10:00  TMAI.run close, TMAI.line close, ReactorPress=250;
2      TMGa.run close, TMGa.line close;

#      Cooling Down

15:00  ReactorTemp to 650;
2      NH3.line close, H2.line close;
15:00  ReactorTemp to 350;
5      Heater off;
#      Final state
      ReactorPress=1000, until ReactorPress  $\gg$  950;
5      TMGa.press=1030;
5      MainPump off;
}
```



# Literaturverzeichnis

- [Abl00] A. Able, *Herstellung von GaN-Schichten mittels MOVPE und deren Charakterisierung*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (2000).
- [Alb94] E. A. Albanesi, W. R. L. Lambrecht und B. Segall, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 2470 (1994).
- [All68] R. D. Allen, G. B. David und G. Nomarski, *Z. f. Wiss. Mikroskopie u. Mikroskopische Technik* **69** (1968).
- [Ama89] H. Amano, M. Kioto, K. Hiramatsu und I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- [Amb96] O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier und G. Dollinger, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 3532 (1996).
- [Amb98] O. Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 2653 (1998).
- [Aka89a] I. Akasaki, H. Amare, M. Kitoh, K. Hiramatsu und Z. Akasaki, *J. Electro. Chem. Soc.* **137**, 1639 (1989).
- [Aka89b] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hirmatsu und N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **98**, 209 (1989).
- [Ban72] V. Ban, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 761 (1972).
- [Ber93] Bergmann, Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 3 Optik*, Verlag Walter der Gruyter (1993).
- [Bha95] P. Bhattacharya (Editor), *Properties of III-V Quantum Wells and Superlattices*, London: INSPEC (1995).
- [Bri96] O. Briot, J. Alexis, B. Gil und R. Aulombart, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **395**, 207 (1996).

- [Bue77] M. J. Buerger, *Kristallographie: Eine Einführung in die geometrische und röntgenographische Kristallkunde*, Verlag Walter de Gruyter, Berlin (1977).
- [Che96] G. D. Chen, M. Smith, J. Y. Lin, H. X. Jiang, S. H. Wei, M. A. Khan, C. J. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2784 (1996).
- [Chi94] V. W. L. Chin, T. L. Tansley und T. Osotchan, *J. Appl. Phys.* **75**, 7365 (1994).
- [Chu94] C. L. Chua, W. Y. Hsu, C. H. Lin, G. Christenson und Y. H. Lo, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3640 (1994).
- [Cle01] A. N. Cleland, M. Pophristic und I. Ferguson, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2070 (2001).
- [Czo18] J. Czochralski, *Z. Phys. Chem.* **92**, 219 (1918).
- [Dad01] A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, K. Fehse, A. Diez und A. Krost, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3670 (2001).
- [Dad03] A. Dadgar, M. Poschenrieder, A. Reiher, J. Bläsing, J. Christen, A. Krtschil, T. Finger, T. Hempel, A. Diez und A. Krost, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 28 (2003).
- [Dar97] I. Daruka und A. L. Barábasi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3708 (1997).
- [Det92] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano und I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2688 (1992).
- [Dim96] R. Dimitrov, *Herstellung von epitaktischen GaN und AlN Schichten mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie*, Diplomarbeit, WSI München (1996).
- [Edg94] J. H. Edgar (Editor), *Group III Nitrides*, London: INSPEC (1994).
- [Edg99] J. H. Edgar (Editor), *Gallium Nitride and Related Semiconductors*, London: INSPEC (1999).
- [Epi02] *High purity chemicals for the electronics industry; Chemical Properties*, EPICHEM LTD. Bromborough (2002).
- [Fra49] F. C. Franck, J. H. von der Merwe, *Proc. Roy. Soc. A* **198**, 216 (1949).

- [Fra58] F. v. Walter, *Zeitschrift für Naturforschung* **13a**, 484 (1958).
- [Gas86] D. Gaskill, N. Bottka und M. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1449 (1986).
- [Gia92] C. Giacobazzo, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press (1992).
- [Gla41] S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, Verlag McGraw-Hill, New York (1941).
- [Gla95] E. R. Glaser, T. A. Kennedy, K. Doverspike, L. B. Rowland, D. K. Gaskill, J. A. Freitas, Jr., M. Asif Khan, D. T. Olson, J. N. Kuznia und D. K. Wickenden, *Phys. Rev. B* **51**, 13326 (1995).
- [Gma00] C. Gmachl, H. M. Ng und A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 334 (2000).
- [Gme02] N. Gmeinwieser, *Aufbau eines konfokalen Messplatzes zur Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie an Gruppe III-Nitriden*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (2002).
- [Göt96] W. Götz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo und W. Imler, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3144 (1996).
- [Gro91] I. Groczyca, N. E. Christensen, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun und M. Bockowski, *Solid State Commun.* **79**, 1033 (1991).
- [Grz93] I. Grzegory, J. Jun, St. Krukowski, M. Bochowski und S. Porowski, *Physica B* **185**, 99 (1993).
- [Hah98] B. Hahn, *Untersuchungen zur MOVPE von II/VI-Halbleitern*, Dissertation, Universität Regensburg (1998).
- [Hir91] K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi und K. Oki, *J. Cryst. Growth* **115**, 628 (1991).
- [Hon02] Y. Honda, Y. Kuroiwa, M. Yamaguchi und N. Sawaki, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 222 (2002).
- [HoS96] I. Ho, G. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2701 (1996).
- [Ili01a] E. Iliopoulos, K. F. Ludwig, Jr., T. D. Moustakas und S. N. G. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 463 (2001).

- [Ili01b] E. Iliopoulos, K. F. Ludwig, Jr., T. D. Moustakas, Ph. Komninou, Th. Karakostas, G. Nouet und S. N. G. Chu, *Mat. Sci. Eng. B* **87**, 227 (2001).
- [Inu01] T. Inushima, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, T. Sakon, M. Motokawa und S. Ohoya, *J. Cryst. Growth* **227/228**, 481 (2001).
- [Jah90] G. Jahn, *Absorptions- und Reflexionsmessungen an dünnen Schichten von ZnTe*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1990).
- [Kai00] S. Kaiser, *TEM-Untersuchungen von heteroepitaktischen Gruppe III-Nitriden*, Dissertation, Universität Regensburg (2000).
- [Kel58] L. V. Keldysh, *Soviet Physics JETP*. **34**, 788 (1958).
- [Kel96] S. Keller, B. Keller, Y. Wu, B. Heyring, D. Kapolnek, J. Speck, U. Mishra und S. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **68** 3147 (1996).
- [Kel99] M. K. Kelly, R. P. Vaudo, V. M. Phanse, L. Görgens, O. Ambacher und M. Stutzmann, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L217 (1999).
- [Kit96] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Verlag Oldenbourg München (1996).
- [Kön02] M. König, *Herstellung von dotierten und undotierten GaN-Heterostrukturen mittels MOVPE*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (2002).
- [Kro02] A. Krost, A. Dadgar, *Mat. Sci. Eng. B* **93**, 77 (2002).
- [Kun96] P. Kung, A. Saxler, X. Zhang, D. Walker, R. Lavado und M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2116 (1996).
- [Lai03] M. Laügt, E. Bellet-Amalric, P. Ruterana und F. Omnes, *phys. stat. sol. (b)* **236**, 729 (2003).
- [Lee85] W. E. Lee und K. P. D. Lagerlof, *J. Electron. Microsc. Technol.* **2**, 247 (1985).
- [Lei93] T. Lei, K. F. Ludwig Jr., T. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **74**, 4430 (1993).
- [Lev96] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (Editors), *Handbook series on Semiconductor Parameters Vol. 1*, Verlag World Scientific (1996).

- [Liu02] L. Liu und J. H. Edgar, *Mat. Sci. Eng. R* **37**, 61 (2002).
- [Man02] M. J. Manfra, N. G. Weimann, J. W. P. Hsu, L. N. Pfeiffer und K. W. West, *J. Appl. Phys.* **92**, 338 (2002).
- [Man04] M. Manfra, K. Baldwin, M. Sergent, R. Molnar, *ICPS 2004, Talk*, **G1.005** (2004).
- [Mar01] H. Marchand, L. Zhao, N. Zhang, B. Moran, R. Coffie, U. K. Mishra, J. S. Speck, S. P. DenBaars und J. A. Freitas, *J. Appl. Phys.* **89**, 7846 (2001).
- [Mar96] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2541 (1996).
- [Mar69] H. P. Maruska und J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [Mat74] J. W. Matthews und A. E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth* **27**, 118 (1974).
- [Mat97] T. Matsuoka, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 105 (1997).
- [Met96] T. Metzger, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann und E. Born, *Phys. Stat. Sol. B* **193**, 391 (1996).
- [Mii91] J. Mii, Y.-H. Xie, E. A. Fitzgerald, D. Monroe, F.A. Thiel, B. E. Weir und L. C. Feldman, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1611 (1991).
- [Mof86] H. K. Moffat und K. F. Jensen, *J. Cryst. Growth* **77**, 108 (1986).
- [Mol97] R. J. Molnar, W. Götz, L. T. Romano und N. M. Johnson, *J. Cryst. Growth* **178**, 147 (1997).
- [Mon80] B. Monemar, O. Lagerstedt und H. P. Gislason, *J. Appl. Phys.* **51**, 625 (1980).
- [Mor99] H. Morcoc *Nitride Semiconductors und Devices*, Verlag Springer Berlin (1998).
- [Nak91a] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
- [Nak91b] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1620 (1991).
- [Nak92] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh und N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139 (1992).

- [Nam97] O. Nam, M. D. Bremser, T. S. Zheleva und Robert F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2638 (1997).
- [Neu95] J. Neugebauer und C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4452 (1995).
- [Neu98] B. Neubauer, A. Rosenauer, D. Gerthsen, O. Ambacher und M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 930 (1998).
- [Neu99] B. Neubauer, A. Rosenauer, D. Gerthsen, O. Ambacher, M. Stutzmann, M. Albrecht und H. P. Strunk, *Mat. Sci. Eng. B* **59**, 182 (1999).
- [Ogi80] T. Ogino und M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 2395 (1980).
- [Ohs98] H. Ohsato, T. Kato, S. Koketsu, R. D. Saxena und T. Okuda, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 202 (1998).
- [Oka96] Y. Okamoto, M. Saito, A. Oshiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L807 (1996).
- [Oku97] H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, S. Chichibu, H. Hamaguchi, P. Hacke und S. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **178**, 113 (1997).
- [Ols77] G. H. Olsen und M. Ettenberg, *J. Appl. Phys.* **48**, 2543 (1977).
- [Pan74] J. I. Pankove und J. E. Berkeyheiser, *J. Appl. Phys.* **45**, 3892 (1974).
- [Pau58] L. van de Pauw, *Phillips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).
- [Pea99] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul und F. Ren, *J. Appl. Phys.* **86**, 1 (1999).
- [Pol96] A. Polian, M. Grimsditch und I. Grzegory, *J. Appl. Phys.* **79**, 3343 (1996).
- [Por97] S. Porowski, *Mat. Sci. Eng. B* **44**, 407 (1997).
- [Rob96] V. Roberts, J. Roberts, A. Jones und S. Rushworth, *MRS Symp. Proc.* **395**, 337 (1996).
- [Röm92] Römpp, *Chemie Lexikon*, Verlag Thieme (1992).
- [Ros96] A. Rosenauer, *TEM-Untersuchungen von epitaktischen Grenzflächen in II-VI/III-V Heterostrukturen*, Dissertation, Universität Regensburg (1996).
- [Rut01a] P. Ruterana, G. De Saint Jores, M. Laügt, F. Omnes und E. Bellet-Amalric, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 344 (2001).



- [Rut01b] P. Ruterana, G. De Saint Jores und F. Omnes, *Mat. Sci. Eng. B* **82**, 203 (2001).
- [Sas95] T. Sasaki und T. Matsuoka, *J. Appl. Phys.* **77**, 192 (1995).
- [Smo99] I. P. Smorchkova, C. R. Elsass, J. P. Ibbetson, R. Vetury, B. Heyring, P. Fini, E. Haus, S. P. DenBaars, J. S. Speck und U. K. Mishra, *J. Appl. Phys.* **86**, 4520 (1999).
- [Str39] I. N. Stanski, L. Krastanow, *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*, Ber. Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse 2b, 146, 797 (1939).
- [Str89] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, Verlag Academic Press (1989).
- [Str92] S. Strite und H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 1237 (1992).
- [Str96] S. Strite, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L699 (1996).
- [Str02] A. Strittmatter, L. Reissmann, D. Bimberg, P. Veit und A. Krost, *phys. stat. sol. (b)* **234**, 722 (2002).
- [Veg21] L. Vegard, *Zeitschrift für Physik* **5**, 17 (1921).
- [Vol26] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926).
- [Wag02] K. Wagenhuber, *Optische Spektroskopie an Gruppe III-Nitriden zur MOV-PE Prozessoptimierung*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (2002).
- [Wei03] S. Wei, X. Nie, I. G. Batyrev und S. B. Zhang, *Phys. Rev. B* **67**, 165201 (2003).
- [Wör91] K. Wörle, *Untersuchungen zu Wachstum und zur Dotierung von epitaktischen ZnTe-Schichten*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1991).
- [www01] <http://www.reade.com/Products/Nitrides>
- [www02] <http://www.cree.com>
- [Yan95] Z. Yang, F. Guarin, I. W. Tao und W. I. Wang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 798 (1995).

- [Yos85] M. Yoshida, H. Watanabe und F. Uesugi, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 677 (1985).
- [YuG97] G. Yu, G. Wang, H. Ishikawa, M. Umeno, T. Soga, T. Egawa, J. Watanabe, T. Jimbo, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3209 (1997).