

MBE an Nitriden und deren Charakterisierung

Lars Steinke

Hauptpraktikumsvortrag

Betreuer: D. Ebling, K. W. Benz, R. Brenn

Freiburger Materialforschungszentrum,

Stefan-Meier-Str. 21, D-79104 Freiburg

steinke@uni-freiburg.de

Übersicht:

1. Molekularstrahlepitaxie
2. Nitride
3. Charakterisierungsmethoden
4. Ergebnisse



Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Fakultät für Physik

Hauptpraktikumsvortrag: Nitrid-MBE



Molecular Beam Epitaxy

- Molekularstrahlen thermischer Energie
→ Reaktion an kristalliner Substrat-Oberfläche
- **Voraussetzungen** für MBE-Wachstum:
 - Ultrahoch-Vakuum (UHV): $p < 10^{-9}$ mbar
 - geeignete Oberflächentemperatur
- **Historie:**
 - Erste Ideen: Günther¹ (1958)
 - Umsetzung²: Ende der 60er Jahre
- **Möglichkeiten:**
 - Schichten höchster Kristallqualität und -reinheit
 - Kontrolle in Größenordnungen einer Monolage
 - hohe Anzahl von Schichtabfolgen
 - UHV-Charakterisierungsmethoden, teilweise in situ

¹Günther, K. G. (1958): *Z. Naturforsch.*, 13a:1081–1089.

²Arthur, J. R. (1968): *Journal of Applied Physics*, 39:4032–4033.



- **Quellen des Kristallwachstums:**

Effusionszellen, näherungsweise vom Knudsen-Typ³

$$\frac{dN}{Adt} = p \sqrt{\frac{\mathcal{N}_A}{2\pi M k_B T}} \quad (1)$$

- **HV** ($<10^{-3}$ mbar): Molekularstrahlen propagieren „kollisionsfrei“ zum Substrat (freie Weglänge 20 cm)
- Aber kontaminationsarme Epischichten *nur* wenn:

$$t_{mono}(\text{Strahl}) \simeq 10^{-5} \cdot t_{mono}(\text{Hintergrund})$$

$$\text{Gl. (1)} \Rightarrow p_{max}(\text{Hintergrund}) = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$$

⇒ UHV !

- Drei Bereiche verschiedener Temperaturen:

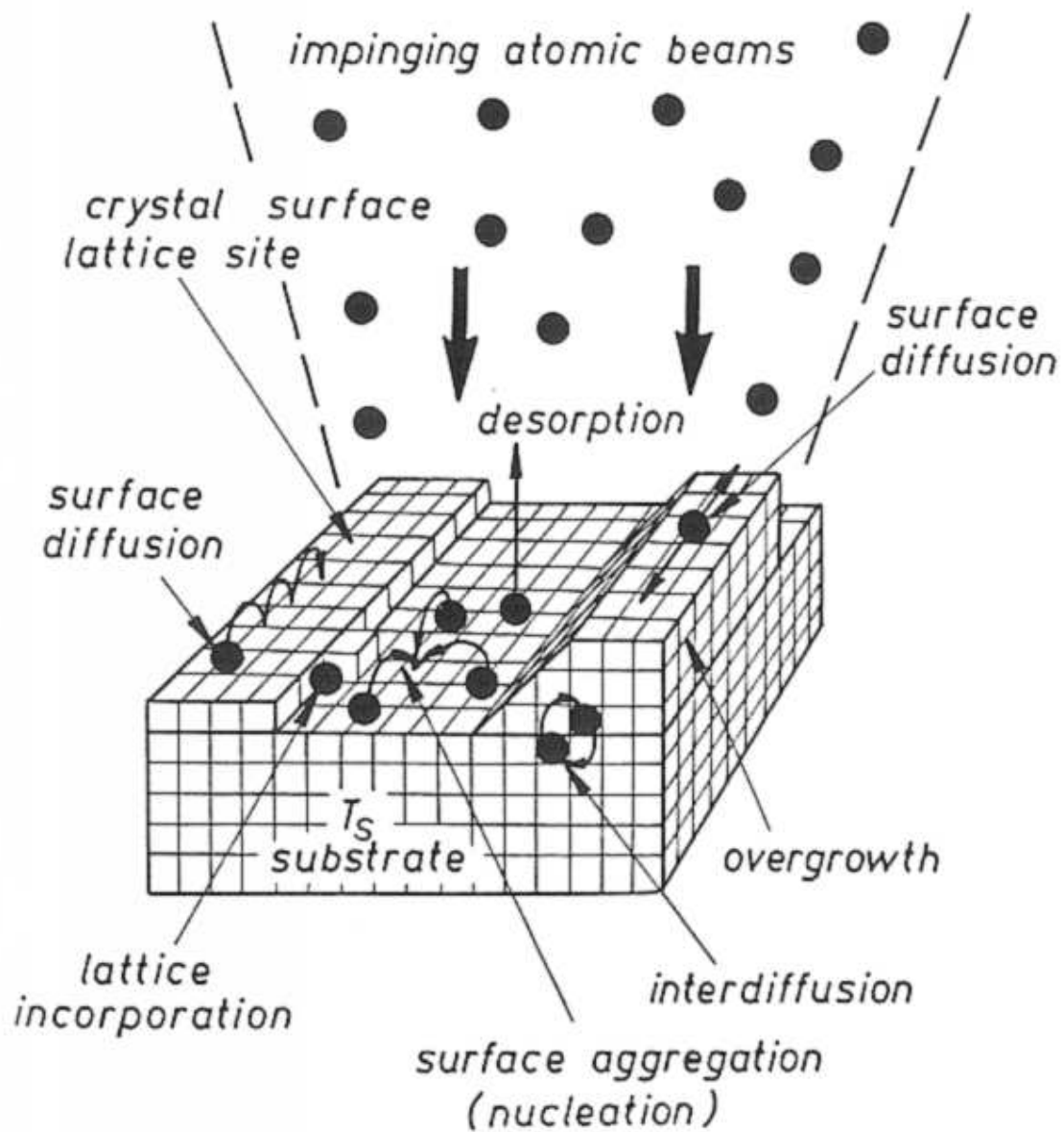
1. Evaporations-Zellen
2. Substrat
3. „kaltes“ Vakuum

⇒ kein **globales** thermodyn. Gleichgewicht !

Aber: Einfache thermodyn. Beschreibung über lokale Gleichgewichte z.B. an der Epitaxieoberfläche

³Knudsen, M. (1909): *Annalen der Physik* (Leipzig), 29: 179ff.





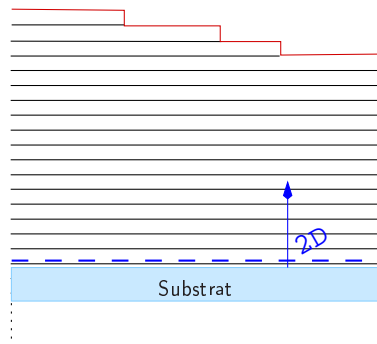
Nach: Hermann, M. A. und Sitter, H. (1994): *Molecular Beam Epitaxy*, Springer

- **Modell** für Einbau:
Molekularstrahlen → Epitaxieoberfläche, wo Teilchen
 1. physisorbieren
 2. migrieren
 3. chemisorbieren bzw. wieder desorbieren



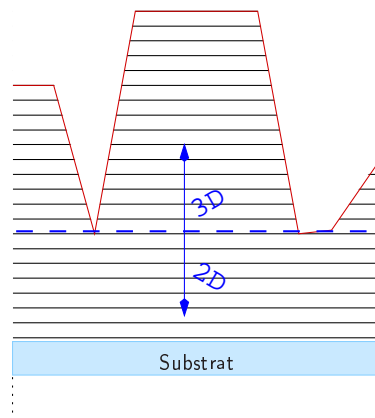
MBE Wachstumsmodelle

2D layer-by-layer Wachstum



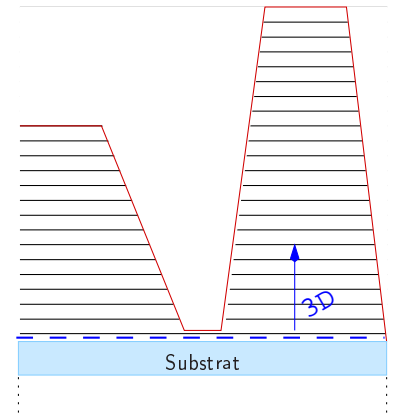
Franck-van der Merwe

gemischtes Wachstum



Stranski-Krastanov

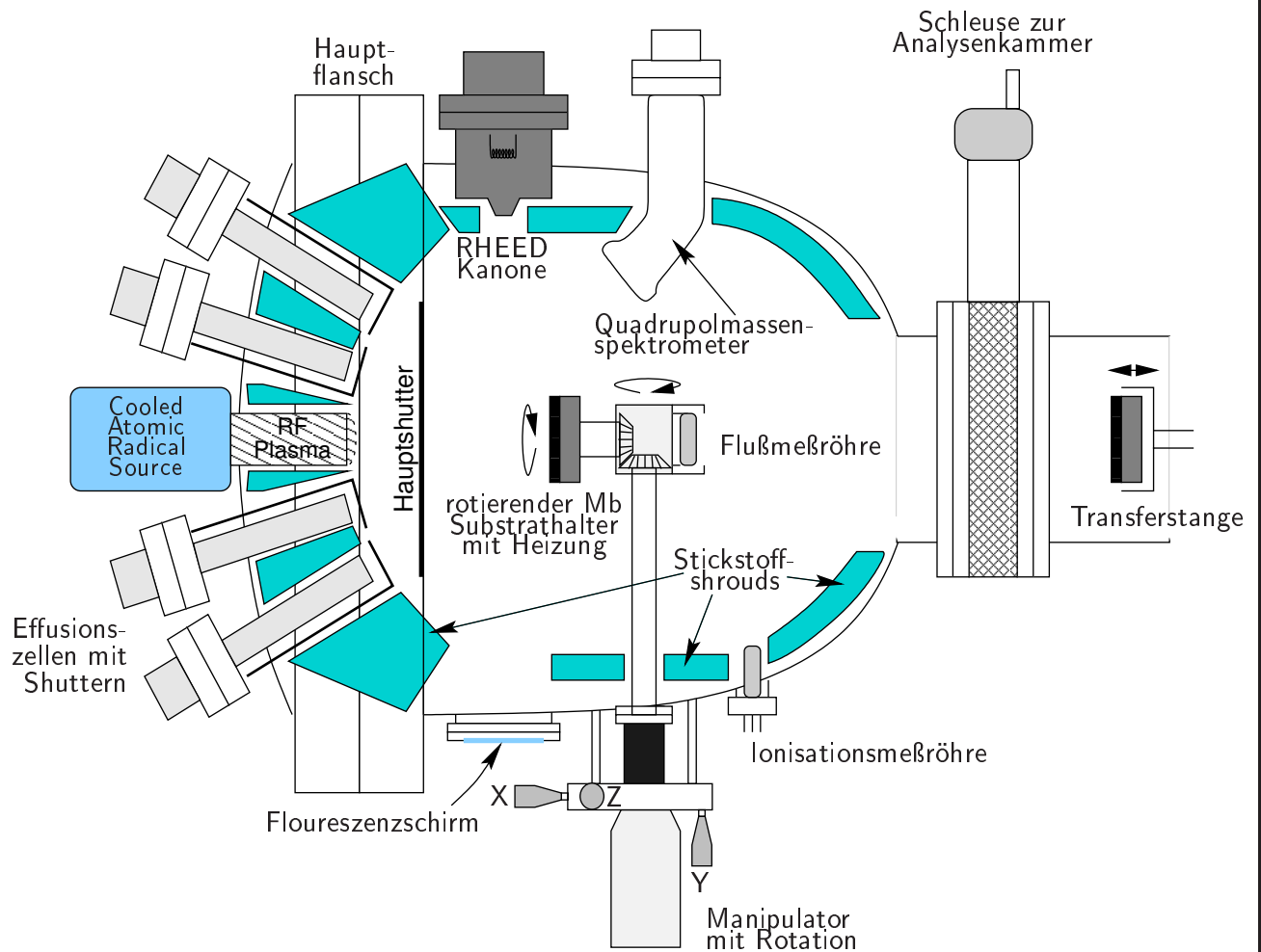
3D-Inselwachstum



Vollmer-Weber

- 2D-Keime bzw. Stufeneinbau energetisch am günstigsten \Rightarrow **2D Wachstum** für hohe Oberflächenbeweglichkeit
- Niedrige Temperaturen \leadsto geringere Oberflächenmigration \Rightarrow **3D-Inselwachstum**
- Heteroepitaxien \leadsto **Mischung** der Modelle: schichtweises Wachstum \mapsto Inselwachstum (abh. von WW-Stärke zw. Substrat & Epischicht)

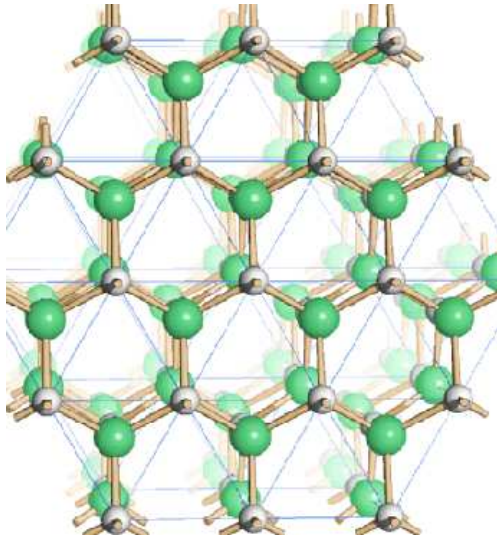




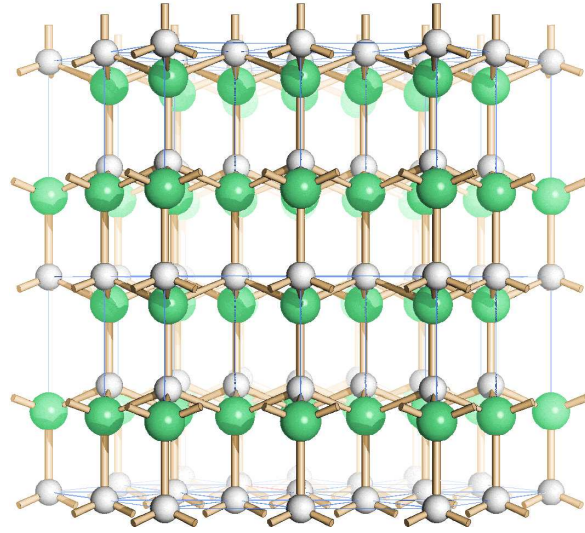
- UHV in Wachstumskammer: $2 \cdot 10^{-11}$ mbar
- RF-Plasma Quelle \rightarrow *N*-Radikale (10-20% Konversionseffizienz) als Gruppe V-Quelle
- Ga bzw. Al Gruppe-III Feststoffquellen:
Evaporation bei ca. $850 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $1100 \text{ }^\circ\text{C}$



Gruppe-III Nitride



(0001)



($\bar{1}100$)

- **Wurtzit**-Polytypen von AlN & GaN:
 - vollständige Mischbarkeit
 - Direkte Bandlücken im Bereich von 6.2 – 3.4 eV
- Vielversprechendes System für Halbleitertechnologie⁴:
 - blauer bis ultravioletter Wellenlängenbereich
 - Kurze Bindungen → Hochleistungslaser, strahlungsharte Detektoren & Hochtemperaturelektr.
- **AlN**: sonnenblinde Detektoren, Höchsttemperaturenwendungen & Laser im fernen UV (200 nm)

⁴Strite, S., Lin, M. E., and Morkoç, H. (1993): *Thin Solid Films*, 231:197–210.

Probleme der Nitride

1. Hohe Hintergrunddotierung des n -Typs
(vermtl. auf Stickstoffvakanz zurückzuführen)
 2. Keine p -Dotierung realisiert
 3. Mangel an thermisch und gitterangepaßten Substratmaterialien (jetzt SiC verfügbar)
 4. Schlechtes Ätzverhalten für Bauteilfabrikation
(bis heute ungelöst)
- Bisherige **Lösungen**:
 1. MOCVD & MBE $\rightarrow n < 10^{16} cm^{-3}$
 2. GaN p -dotiert⁵
 3. AlN ansatzweise p -dotiert⁶
 4. Si_{Al} & C_N mögliche flache Donatoren bzw. Akzeptoren in AlN (falls keine DX-Zustände⁷)

⁵Nakamura, S., Isawa, I., Mukai, T., and Senoh, M. (1992): *Japanese Journal of Applied Physics*, 31:191ff.

⁶Spencer et al. (1996).

⁷+0.15 bzw. +0.3eV für DX1 laut Bogusławski, P. and Bernholc, J. (1997): *Physical Review B*, 56(15):9496–9505.

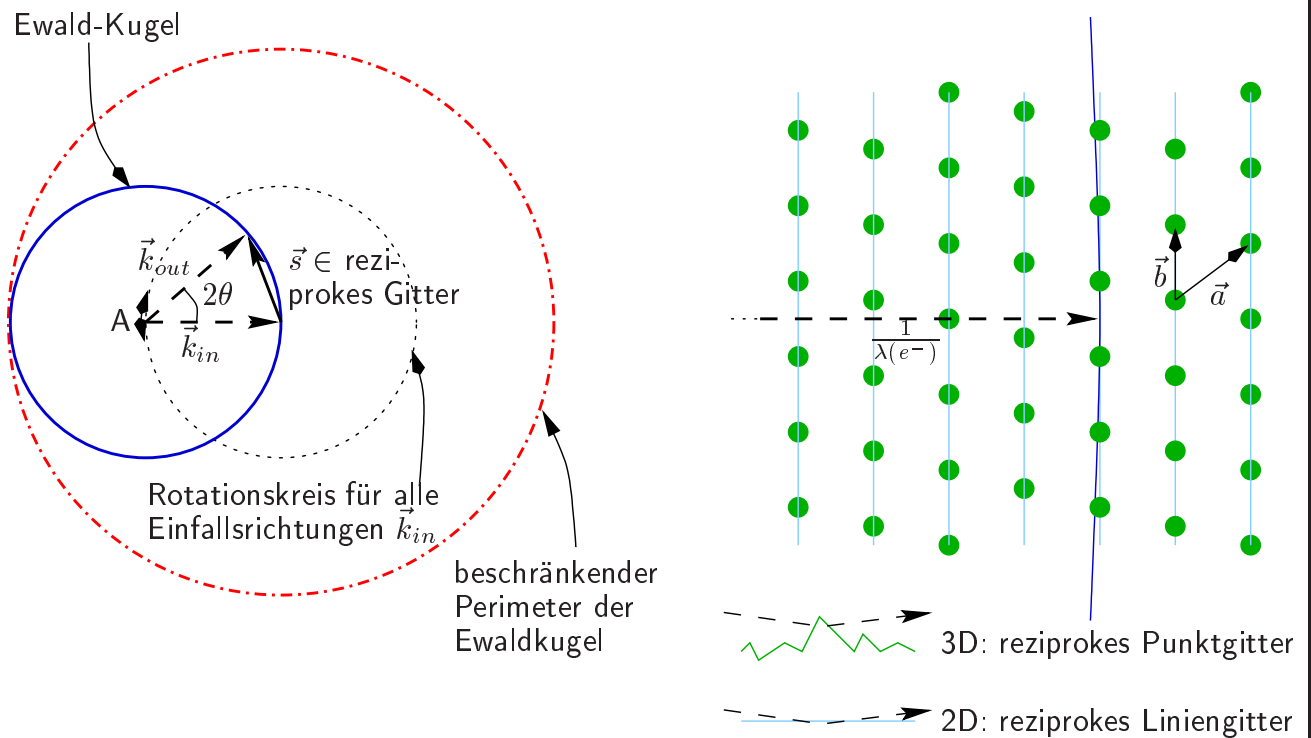


Material	Bandgap @ 300K [eV]	Gitterkonstanten a/c [Å]	Wärmeleitfähigkeit [$\frac{W}{cm \cdot K}$]	therm. Ausdehnungskoeff. a/c [$10^{-6} K^{-1}$]	Stapelfolge
2H GaN	3.39	3.189/5.185	1.3	5.59/3.17	ABABAB
2H AlN	6.2	3.112/4.982	2.0	4.2/5.3	ABABAB
6H SiC	~ 3	3.08/15.12	4.9	4.2/4.68	ABCACBA
2H Al ₂ O ₃	~ 6	4.785/12.991	0.5	7.5/8.5	ABABAB
2H InN	1.89	3.548/5.760	0.8	4/3	ABABAB
Si	0.7	3.250/5.206	1.5	3.59	ABCABC
GaAs	1.42	3.250/5.206	0.5	6	ABCABC

- SiC: Gitterkonstante und Ausdehnungskoeffizient gut an AlN angepasst, bessere Wärmeleitfähigkeit & Wärmeeinkopplung als Saphir
- Saphir: Nitridifizierung → AlN Schicht
⇒ eher therm. Ausdehnungskoeff. problematisch für AlN/GaN-Epitaxie !



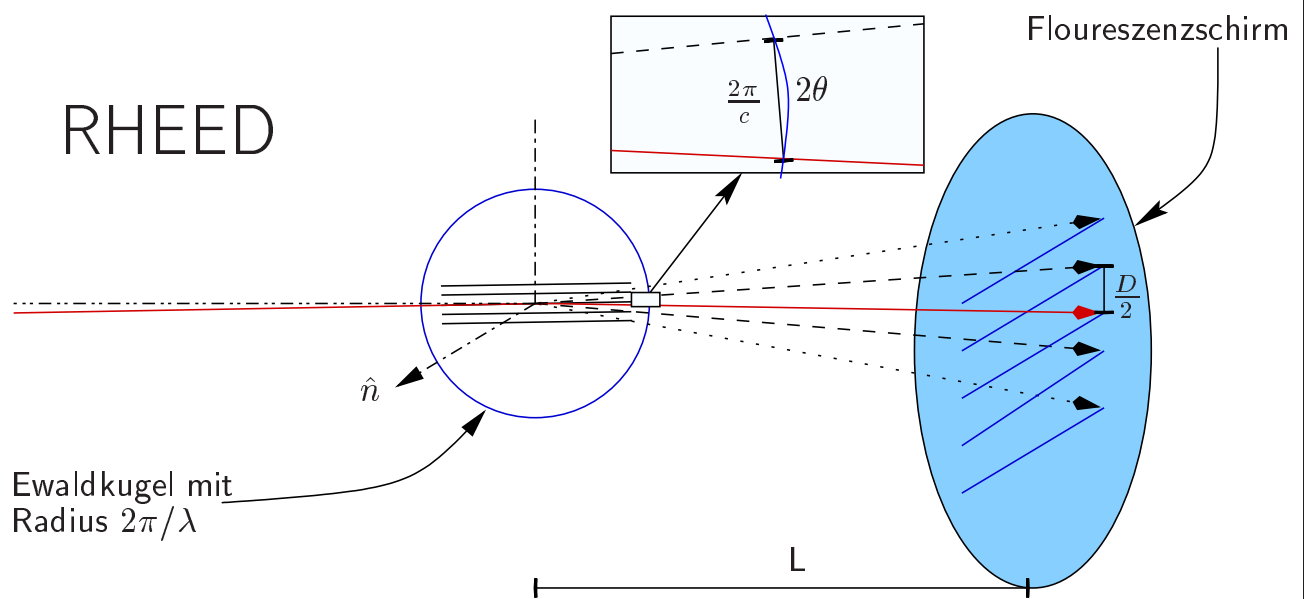
RHEED & die Ewald-Kugel



- Reflection High Energy Electron Diffraction: 10-40 kV Beschleunigungsspannung, $\sim 1^\circ$ Einfall
- Kinematische Approx. der Streutheorie \Rightarrow *Ewaldsphäre* mit Radius $r_E = |\vec{k}_{in}| = |\vec{k}_{out}| = \frac{2\pi}{\lambda(e^-)}$ (ohne Energieverlust beim Streuvorgang am Gitter):

$$\lambda(e^-) \simeq \frac{12.247}{\sqrt{U(1 + 10^{-6}U)}} [\text{\AA}], \text{ d.h. } 0.12 \text{\AA} @ U = 10 \text{ kV}$$



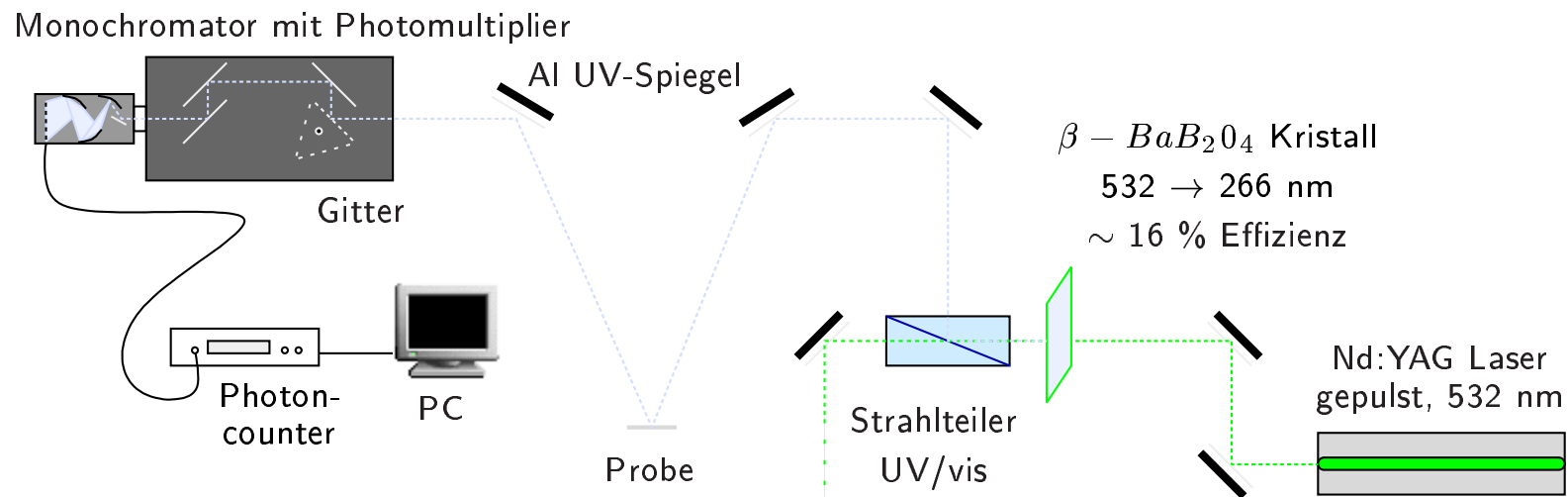


- Radius der Ewaldkugel $r_E \simeq \frac{1}{\lambda(e^-)} = 8 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$
 \gg Abstände im **reziproken** Gitter $\simeq (3\text{\AA})^{-1}$
 \Rightarrow Diffraktionsmuster *streifig* für 2D-Oberfläche
- vgl. $Cu K_{\alpha 1}$ Röntgenstrahlung: $\frac{1}{\lambda(\gamma)} = (1 - 2\text{\AA})^{-1}$
- Beugungsmuster:
 1. Oberflächenmorphologie: 2D/3D
 2. Gitterstruktur:

$$\text{Bragg:} \quad n\lambda = 2c \sin 2\theta \quad (2)$$

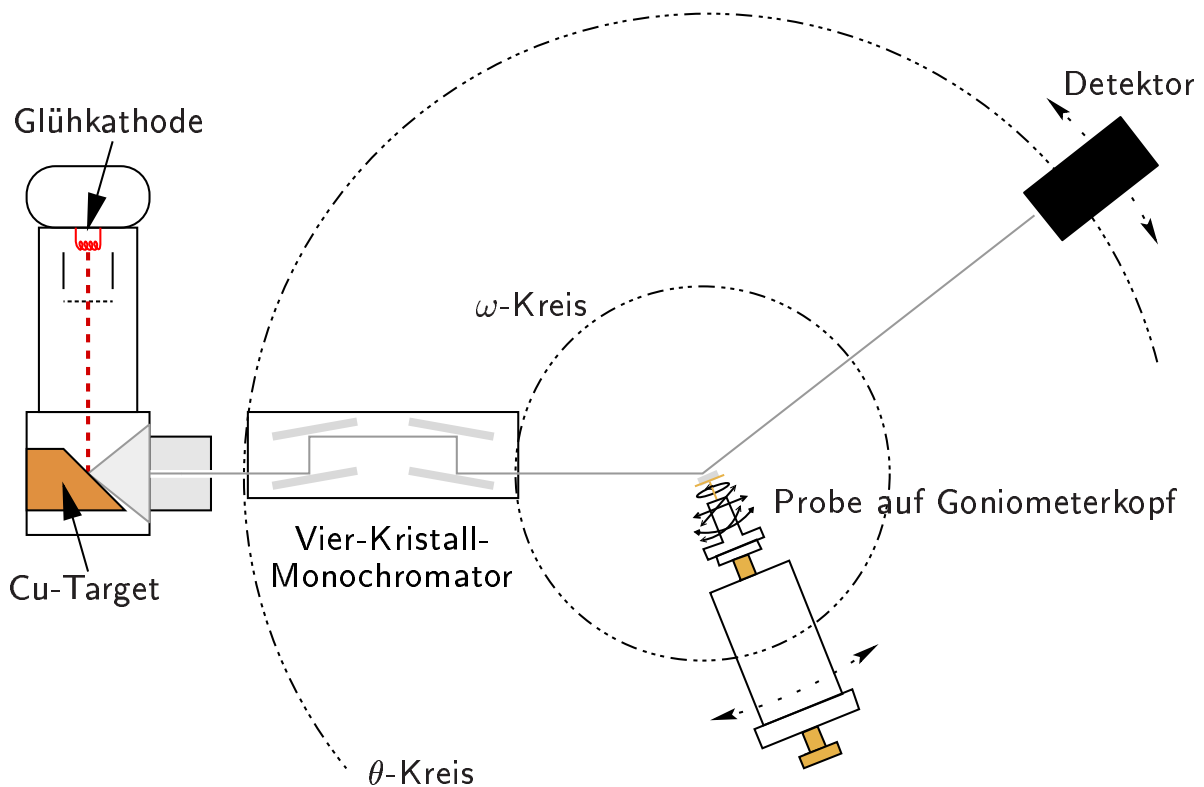
$$\text{da} \quad \frac{D/2}{c^{-1}} = \frac{L}{\lambda^{-1}} \Rightarrow c = \frac{2\lambda L}{D}$$





- **UV Laserquelle** \rightarrow elektronische Interband-Übergänge im Halbleiter
- **Rekombination** der Ladungsträgerpaare \rightarrow Analyse durch Monochromator \rightarrow Detektion im Photomultiplier \Rightarrow Bandabstand & strahlende Rekombinationszentren
- **Excitonen** \Leftrightarrow niedrige Dichte an Rekombinations- und Streuzentren \Rightarrow gute Materialqualität, hohe Ladungsträgerbeweglichkeit



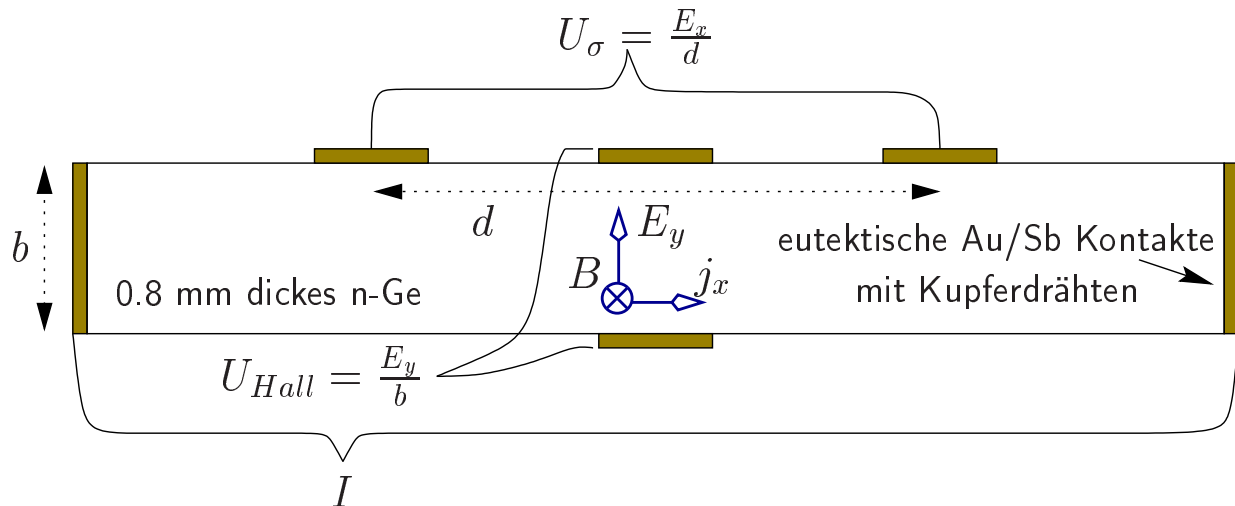


- **XRD**⁸ ⇒ Kristallinität einer Probe
 - Gitterkonstanten (Lage der Braggpeaks):

$$2 \frac{d}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 + i^2}} \cdot \sin(\omega) = \lambda$$

- Deren Variation (Halbwerts-Breite)
- **Quelle:** Cu $K_{\alpha 1}$ Strahlung, $\lambda = 0.1540562$ nm
⇒ Ewaldkugel: r_E 10 mal kleiner als für e^- !
- **Verkippungen:** Bestimmung über Laue-Aufnahmen

⁸X-Ray Diffraction



- **Hall-Messungen** → elektrische Materialparameter:

Leitfähigkeit

$$\sigma \doteq \frac{j}{E} = \frac{d \cdot j}{U_\sigma}$$

spez. Widerstand

$$\rho = \sigma^{-1}$$

Ladungsträgerkonzentration

$$n/p$$

Beweglichkeit

$$\mu_e/h$$

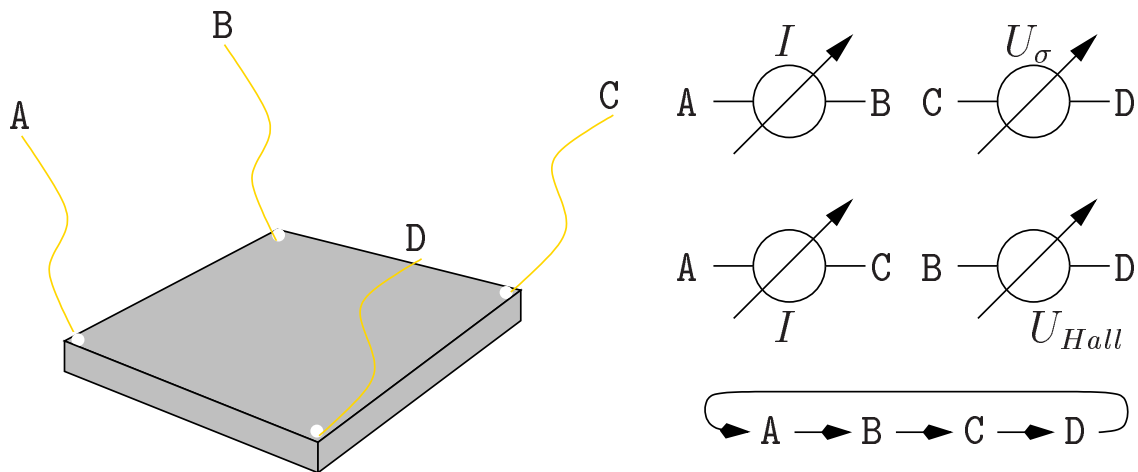
- Def. **Hall-Koeffizient**: $R_H \doteq \frac{E_y}{j_x B} = \frac{\mu B}{\sigma B} = \frac{1}{nq}$

- *Korrekturen*: Verschiedene Ladungsträgersorten & Faktor für reale Systeme (z.B. für $n - Ge^9$ $\frac{3\pi}{8}$):

$$R_H = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{-n\mu_e^2 + p\mu_h^2}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2}$$

⁹Wg. Streuung an akust. Phononen. Mangels Bestimmung wird dieser Faktor für Nitride vorläufig mit 1 angenommen. . .



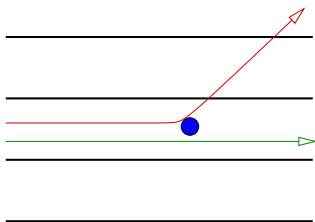


- **Van der Pauw** Geometrie → dünne Epitaxieschichten ($d \gg$ Raumladungszone am Substratinterface)
- Änderung in R_H : Nur berechenbare geom. Faktoren
- Zyklische Vertauschung & Polungswechsel der Kontakte \Rightarrow Acht Messungen für ρ und R_{Hall}/μ !
- **Ohmsche Kontakte**¹⁰: Voraussetzung für Hall-Messungen (*Schottky-Barriere* !)
- Bisher hochohmiges Verhalten erschwert Messungen an AlN, ohmsche Kontakte noch unsicher

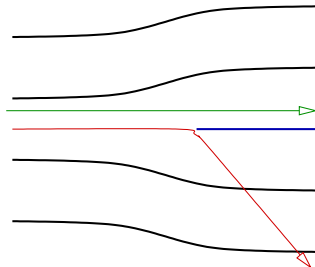
¹⁰ z.B. Au/Ni für p-GaN, Ti/Al für n-GaN

- **Rutherford Backscattering:** Rückstreuung beschleunigter Ionen (z.B. He , p) vom Kristallgitter
 1. Abbremsung durch e^-
 - Tiefeninformation/Schichtdicken
 2. Streuung mit charakteristischem Streuquerschnitt für versch. Elemente
 - Zusammensetzung der Probe/Konzentrationen
- Kristalle → hohe Ordnung → Ionen-**Channeling**: Eindringtiefe in Kristallkanäle abh. von Defektdichte

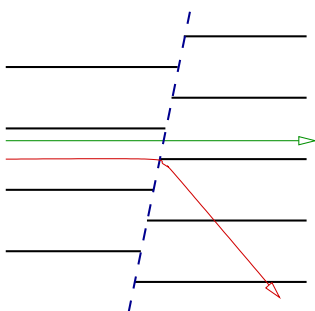
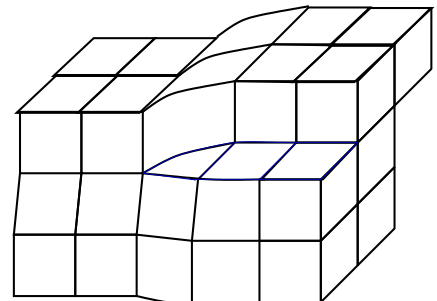
Punktdefekt



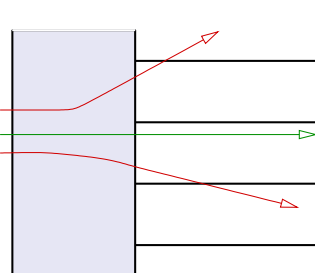
Stufenversetzung



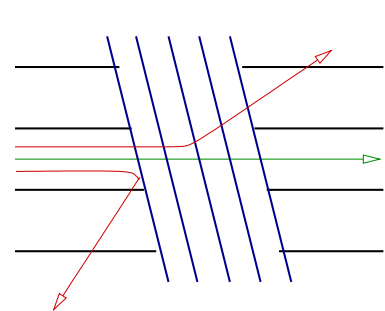
Schraubenversetzung



Zwilling



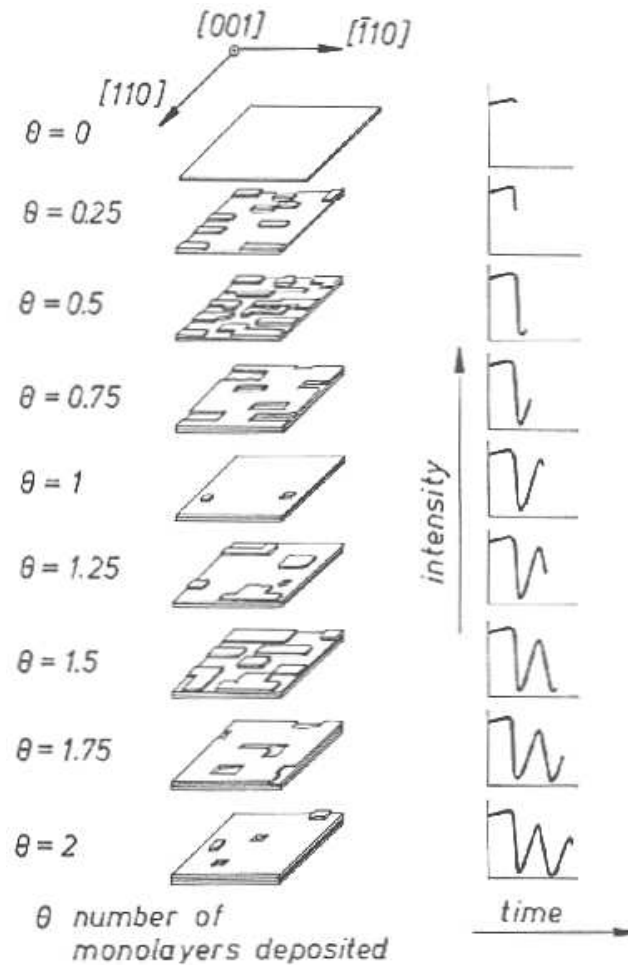
amorphe Schicht



Phaseneinschluß



RHEED-Oszillationen

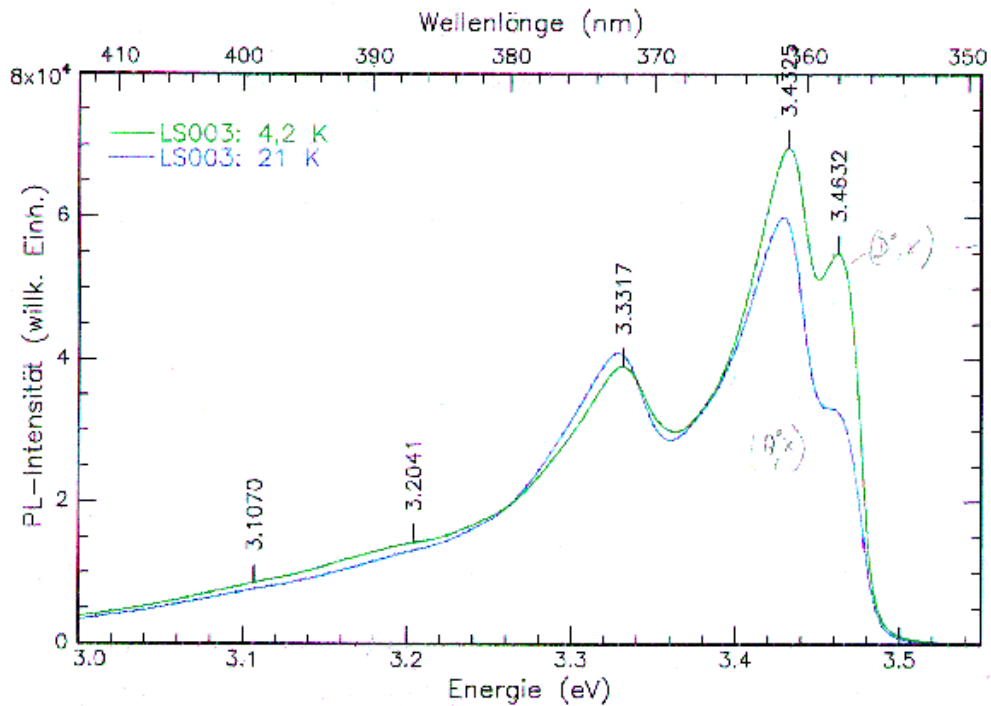


Nach: Joyce, B. A. et al. (1986): *Surface Science*,
168:423ff.

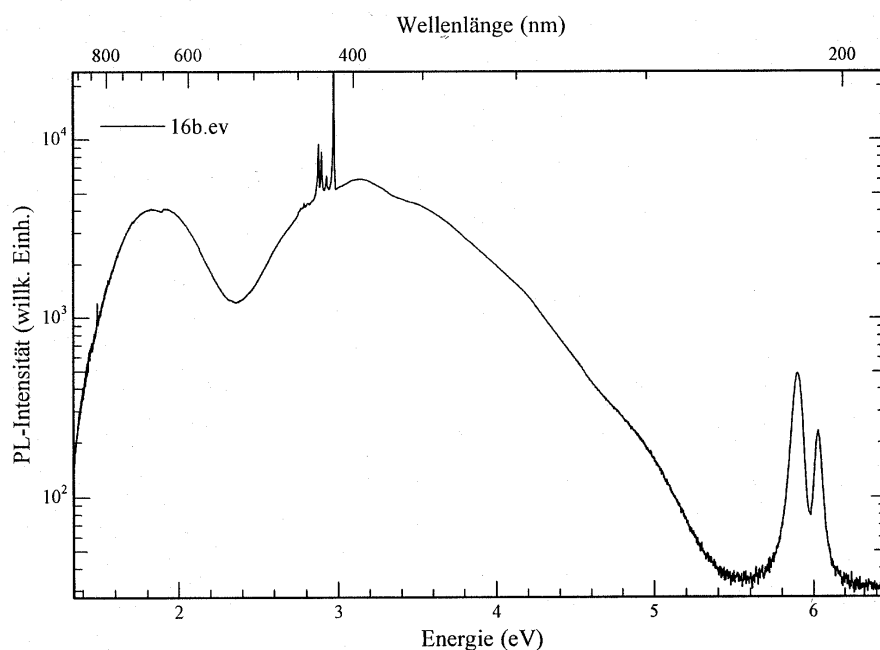
AlN auf hexagonalem Substrat:

- (0001) → RHEED-Intensitätssoszillationen
→ Wachstumsgeschwindigkeit bestimmbar
- $\sim 3.5^\circ$ verkippt → hohe Stufendichte → erzwungenes 2D-Wachstum: „Stufenwachstum“
Nachteil: Mittlere Oberflächenrauigkeit konstant \Rightarrow keine Intensitätsschwankungen



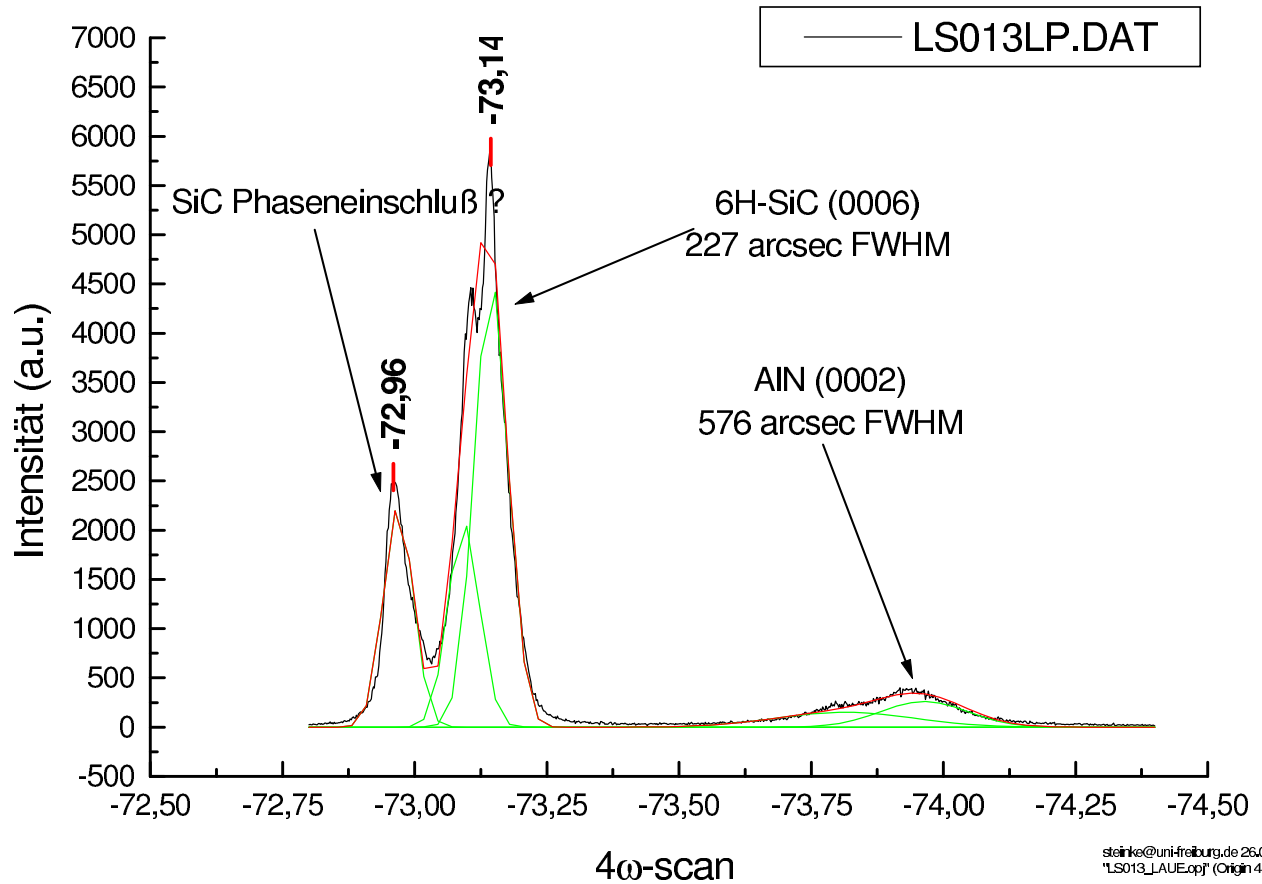


GaN: Wenig „gelbe“ Lumineszenz, bandgap bei 3.39 eV (IAF: 3.42 eV, weist auf Gitterrelaxation hin)



AlN: CL zeigt excitonische Details bei 6.02 eV (Bandlücke lit.: 6.2 eV), starke Störstellenlumineszenz





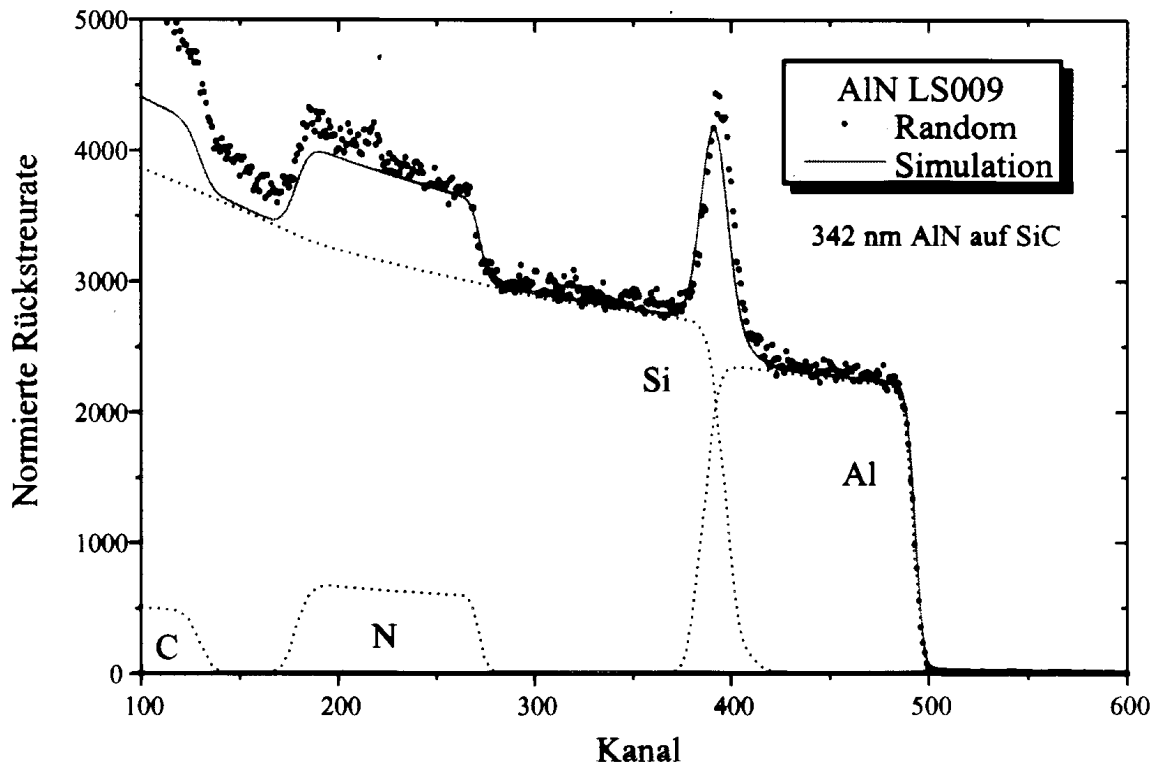
- XRD FWHM¹¹:

Material	Messung [arcsec]	Bestwert Lit.
GaN auf Al_2O_3	70	40
AlN auf SiC	576	70

- Erste Hallmessungen an nominell undotiertem GaN
→ $n=2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, AlN Kontakte problematisch

¹¹ Full width at half maximum





Messungen: J. Portmann

- RBS-Spektrum → Elementverteilung bezgl. der Pro-
 bentiefe, auch Verunreinigungen
 (→ PIXE¹² zur genaueren Quantifizierung)
- **Schichtdickenbestimmung** durch RBS
 → Für hohe Flux-Verhältnisse III:V sättigt Wachs-
 tumsrate ab (sticking coefficient III < 1 !)

¹²Proton induced X-Ray Emission

