



ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG
Freiburger Materialforschungszentrum
Stefan-Meier-Str. 21, 79104 Freiburg
MBE LABOR



Molekularstrahlepitaxie von Nitriden und deren Charakterisierung

LARS STEINKE

Diplomarbeit,

vorgelegt zur Erteilung des akademischen Grades eines Diplom-Physikers
durch die Fakultät für Physik der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.

1. Februar 1999

Wissenschaftliche Betreuung:
Dr. D.G. Ebling, Prof. K.W. Benz, Prof. R. Brenn

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Molekularstrahlepitaxie von Nitriden	5
2.1	Molekularstrahlepitaxie	5
2.1.1	Prinzipien	6
2.1.2	Anwendungen	16
2.2	Nitride	18
2.2.1	Eigenschaften	18
2.2.2	Substrate für die Nitridepitaxie	18
2.2.3	Anwendungen	19
2.2.4	Probleme der Nitride	20
3	Methoden der Materialcharakterisierung	23
3.1	Morphologische Charakterisierung	23
3.1.1	RHEED	23
3.1.2	Interferenzkontrastmikroskopie	26
3.1.3	Rutherford-Rückstreuung	27
3.1.4	Röntgendiffraktometrie	27
3.1.5	Rasterkraftmikroskop	29
3.2	Optische Charakterisierung	31
3.2.1	Photolumineszenz	31
3.2.2	Cathodolumineszenz	32
3.3	Elektrische Charakterisierung	32
3.3.1	Strom-Spannungs-Kennlinien	32
3.3.2	Hall-Messungen	33

4	Epitaxie von Gallium-Nitrid	35
4.1	GaN: Untersuchungen zu Züchtungsparametern	35
4.1.1	Wachstumsrate & Flußverhältnisse	36
4.2	GaN: Optimierung der Wachstumsparameter	38
4.2.1	Abhängigkeit der Bandlücke von den Nukleationsbedingungen . . .	38
4.2.2	Nukleation und Morphologie	41
5	Epitaxie von Aluminium-Nitrid	43
5.1	AlN: Untersuchungen zu Züchtungsparametern	43
5.1.1	Untersuchung der AlN-Wachstumsmodi mit RHEED	43
5.1.2	Wachstumsrate & Flußverhältnisse	45
5.2	AlN: Optimierung der Wachstumsparameter	48
5.3	Struktur-Untersuchungen an Aluminium-Nitrid	52
5.3.1	Versetzungsdichten	52
5.4	Optische Eigenschaften von AlN	59
5.4.1	Excitonen und Störstellen in AlN	60
5.5	Phononenenergien von AlN	66
6	Substrateinflüsse auf die Nitrid-Epitaxie	69
6.1	Mikroröhren an der Epi-Oberfläche	69
6.2	Veränderte Wachstumsbedingungen an Mikroröhren	70
6.3	Oberflächen sehr dicker Schichten	72
6.4	Substrateinflüsse auf das GaN-Wachstum	75
6.4.1	Laterale Homogenität von GaN-Schichten	75
6.4.2	Unterschiede zwischen der Epitaxie auf Saphir und auf SiC	75
6.5	Substrateinflüsse auf das AlN-Wachstum	77
6.5.1	Versetzungsdichten auf Saphir und SiC	77
6.5.2	Substratinduzierte Verspannung	79

7 Elektrische Eigenschaften der Nitride	81
7.1 Elektrische Eigenschaften von Gallium-Nitrid	81
7.1.1 Ohmsche Kontakte	81
7.1.2 Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit von GaN	83
7.2 Untersuchung der p-Dotierung von AlN	86
8 Zusammenfassung	89
A Appendix	91
A.1 Zustandsdichten in 3D -1D	91
A.2 Quantentröge	92
A.2.1 Theorie finiter Quantentröge	92
A.2.2 Übergitter	93
A.3 Strom-Spannungs-Charakteristik einer Schottky-Barriere	94
A.4 Theorie des Hall-Effekts	96
A.4.1 Der Hall-Effekt für zwei Ladungsträgersorten	98
A.5 Beispiel eines MBE-Wachstumsprotokolls	99
B Akronyme	100
Abbildungsverzeichnis	102
Tabellenverzeichnis	105
Literaturverzeichnis	106
Danksagung	111

1

Einleitung

Nachdem die Herstellung und Dotierung von Nitriden lange Zeit mit unüberwindbar scheinenden Schwierigkeiten verbunden war [Foxon and Orton, 1998], gelang Anfang der 90er der Durchbruch in der Nitrid-Technologie, als eine Möglichkeit der *p*-Dotierung von *GaN* gefunden wurde [Amano et al., 1992]. Diese Initialzündung führte zu einer rasanten Entwicklung (dargestellt etwa in [Foxon and Orton, 1998]), die nach der blauen bis ultravioletten Leuchtdiode in der Vorstellung des blauen cw-Lasers (*continuous wave*=nicht-gepulster Betrieb) auf Nitridbasis [Nakamura et al., 1998] im Jahre 1997 gipfelte. Durch die komplette Erschließung des Materialsystems *InGaAlN* bietet sich prinzipiell die Möglichkeit, das gesamte sichtbare Spektrum bis hin zum tiefen Ultraviolett mit Nitridoptoelektronik abzudecken [Strite and Morkoç, 1992]. Diese Diplomarbeit versucht einen Beitrag dabei zu leisten, den Schritt von blauen Wellenlängen und *GaN*, hin zu ultravioletten Wellenlängen und *AlN* zu vollziehen.

Sie ist Teil des Projekts Ultraviolett (UV)-Detektoren an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, das sich die Materialentwicklung und Erprobung der Halbleitertechnologie für *sonnenblinde* UV-Detektoren auf Basis von Aluminium-Gallium-Nitrid ($Al_xGa_{1-x}N$, $0 \leq x \leq 1$) zum Ziel gesetzt hat. Anwendung finden können solche Detektoren in der Verbrennungsdiagnostik und der Astronomie, als Ozonmonitore, zur Überwachung der Luftverschmutzung oder in der Blut-Analyse (Quelle: Werbe-Prospekt von APA Optics für *GaN* UV-Detektoren). Von der Erhöhung des *Al*-Gehalts verspricht man sich im Vergleich zu den kommerziell verfügbaren UV-Detektoren auf *GaN*-Basis (z.B. von APA Optics) bessere Ausblendung des Sonnenspektrums (breitere Bandlücke) sowie höhere Temperaturbeständigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Strahlungsresistenz (kürzere Bindungslängen) [Strite and Morkoç, 1992].

Eine allen Nitriden gemeinsame Problematik sind native Defekte, die bis heute kaum verstanden sind [Strite and Morkoç, 1992]. So ist bei *AlN*, insbesondere auch auf Grund der starken Sauerstoff-Affinität von *Al*, ganz besonders auf höchst reine Züchtungsbedingungen zu achten. Dementsprechend konnten auch, wie schon zuvor bei *GaN*, erste qualitativ hochwertige *AlN*-Schichten nur mit metallo-organic chemical vapour deposition (MOCVD) (Gasphasenzüchtung) oder Molecular Beam Epitaxy (MBE) (Züchtung mittels Molekularstrahlen im Ultra-Hochvakuum) reproduzierbar gezüchtet werden (vgl. Übersichtsartikel [Strite and Morkoç, 1992]). Während sich die Aufmerksamkeit der Materialforschung wegen der greifbaren Nähe von kommerziellen Anwendungen zunächst auf *GaN* konzentrierte, stehen im Vergleich Züchtung und Dotierung von *AlN* noch am Anfang ihrer Entwicklung.

Zur Herstellung von Nitriden stand ein neuer Riber P32 MBE-Reaktor (s. Kapitel 2.1) zur

Verfügung, mit dem es in Vorbereitung der Züchtung des ternären $Al_xGa_{1-x}N$ vor allem galt, die Züchtungsbedingungen für reines AlN hoher Materialqualität zu erforschen.

Allerdings stellt die MBE-Züchtung von GaN ebenfalls nach wie vor eine ernstzunehmende experimentelle Herausforderung dar, denn auch wenn auf Saphir-Substraten die bisher größten Fortschritte [Foxon and Orton, 1998] bei der Züchtung von GaN gemacht wurden, ist diese Heteroepitaxie wegen der großen Gitterfehlpassung doch schwierig (s. 2.2.2) und wurde durch den Mangel an geeigneteren Substratmaterialien [Morkoç et al., 1994] für die Nitridzüchtung erzwungen. Zur Kompensation dieser Gitterfehlpassung, einer Voraussetzung für die Züchtung hochqualitativer Nitridschichten, ist eine aufwendige Vorbehandlung des Substrats notwendig:

Wird die Oberfläche des Al_2O_3 -Substrats reaktivem Stickstoff ausgesetzt, kommt es zur teilweisen Konvertierung zu AlN . Nitride nukleieren auf einem so nitridifizierten Substrat in Kristallkeimen, die zwei-dimensional aber säulenartig (kolumnar) zu Schichten mit deutlichen verbesserten optischen und morphologischen Eigenschaften [Grandjean et al., 1997] auswachsen. Allerdings kann zu ausgiebige Nitridifizierung gerade zu unerwünscht dreidimensionalem Wachstum führen [Kim et al., 1997], wie es auch bei direkter Nukleierung auf Al_2O_3 auftritt.

Andererseits wird auch durch anfänglich abgesenkte Wachstumstemperatur häufig gerade bewußt eine dünne Schicht drei-dimensionaler Nuklei erzeugt, die dann ihrerseits als Substrat für die eigentliche Epitaxie dienen soll. Mit einer solchen Pufferschicht kann ebenfalls eine Verbesserung der Materialqualität erreicht werden [Kim et al., 1997].

Seit Kurzem bietet sich durch zunehmende Verfügbarkeit von SiC -Substraten für die Nitrid-Epitaxie (vgl. 2.2.2) eine (allerdings ebenfalls heteroepitaktische) Alternative zu Saphir. Da diese aber nur mit hohem technischen Aufwand [Müller, 1998] herzustellen und entsprechend nicht so verfügbar wie Saphir-Substrate sind, liegen im Vergleich zu Al_2O_3 noch wenige Züchtungsergebnisse auf SiC vor. Wegen des hohen Schmelzpunkts (z.B. $2500\text{ }^\circ C$ für GaN) können Nitride nicht einfach aus der Schmelze gezüchtet werden, Substrate für die Homoepitaxie sind deshalb bisher z.B. durch Hochdruckverfahren nur mit typischen Durchmesser von wenigen mm herstellbar [Grzegory et al., 1995].

Die Heteroepitaxie bedingt eine für die Nitride charakteristische Defektstruktur:

- Erstens ihre Mosaizität - durch das kolumnare Wachstum besteht die Nitridschicht aus leicht zueinander verdrehten Säulen, wie in der Röntgendiffraktometrie durch hohe ω -Halbwertsbreiten typischerweise im Bereich zwischen $5 - 30\text{ arcmin}$ dokumentiert wird [Foxon and Orton, 1998]. Diese Korngrenzen können im Extremfall elektrisch voneinander isoliert sein und auch die optischen Materialeigenschaften durch möglicherweise dort bevorzugt angelagerte Verunreinigungen dominieren.
- Zweitens führt die Gitterfehlpassung zu Versetzungen in der Nitridschicht, die aber extrem unbeweglich sind und nicht als nicht-strahlende Rekombinationszentren

zu wirken scheinen [Foxon and Orton, 1998]. So weisen die oben erwähnten hoch-effizienten Leuchtdioden Versetzungsdichten von $2 - 10 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ auf, wogegen in anderen *III-V* Halbleitern schon Versetzungsdichten um 10^4 cm^{-2} intolerabel [Foxon and Orton, 1998] für optische Bauelemente wie Leuchtdioden sind.

Während die elektrische Kontaktierung und Dotierung von *GaN* weitgehend untersucht ist [Foxon and Orton, 1998], sind diese Problemstellungen für *AlN* ansatzweise oder noch gar nicht gelöst (s. 2.2.4) aber für die Detektorentwicklung von großer Wichtigkeit (s. Kapitel 7):

Für *GaN* ist eine große Menge Ergebnisse elektrischer Charakterisierung auch von dotiertem Material publiziert (mit maximalen Ladungsträgerbeweglichkeiten $\mu_n = 600 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bei Raumtemperatur in *GaN* [Morkoç et al., 1994]), dagegen beschränken sich die Publikationen für *AlN* auf dessen isolierende Eigenschaften [Zetterling et al., 1997] oder vereinzelte Meldungen von *n*-leitendem Material ($\rho = 10^3 \Omega\text{cm}$) mit unbekanntem Donator [Morkoç et al., 1994]. So wurden Anstrengungen unternommen, eine *p*-Dotierung von *AlN* zu erreichen und im Technologie-Labor des Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) ohmsche Kontakte an *GaN* und *AlN* herzustellen.

2 Molekularstrahlepitaxie von Nitriden

Der Gegenstand dieser Arbeit waren Halbleiterschichten aus Gallium- und Aluminiumnitrid, die mit der Methode der MBE gezüchtet wurden. Im Folgenden sollen die Züchtungsmethode und das Materialsystem näher besprochen werden.

2.1 Molekularstrahlepitaxie

Bei der MBE - deutsch: Molekularstrahlepitaxie - handelt es sich um ein Verfahren zum epitaktischen Schichtwachstum von Kristallen auf einem geeignet gewählten kristallinen Substrat: Epitaktisch bedeutet, daß das gezüchtete Material die Kristalleigenschaften des Substrats übernimmt. Dazu müssen deren physikalische Eigenschaften (s. Tab. 2.2), insbesondere Gitterkonstanten und Wärmeausdehnungskoeffizienten, zumindest in der Ebene vertikal zur Wachstumsrichtung relativ gut übereinstimmen.

Als Quellen des Kristallwachstums dienen in der Regel Evaporationstiegel, die mit den Komponenten befüllt sind, aus denen sich der gewünschte Kristall zusammensetzt. Die ersten Ideen zur Molekularstrahlepitaxie gehen auf Günther [Günther, 1958] zurück. Unter dem Namen der *Drei-Temperatur-Methode* formulierte er am Beispiel des Galliumarsenid die Grundprinzipien der MBE:

- Temperatur 1: Evaporationsquelle der ersten molekularen Spezies
- Temperatur 2: Evaporationsquelle der zweiten molekularen Spezies
- Temperatur 3: Substratoberfläche

Temperatur 1 & 2 bestimmen das Mischungsverhältnis in dem die Moleküle der ersten und zweiten Spezies aus den heißen Tiegeln austreten. Damit diese Molekularstrahlen gerichtet auf ein Substrat fallen können, ist ein Vakuum die Voraussetzung, ansonsten würde die Propagation der Strahlen durch Stöße mit Luft-Molekülen unterbunden.

Ohne die Möglichkeit der Temperaturkontrolle des Substrats käme es zu einem Aufdampfprozeß von amorphen d.h. nicht-kristallinen Schichten.. Epitaktisches Wachstum wird dagegen dadurch erreicht, daß ein heißes Substrat zur Diffusion der ankommenden Spezies an dessen Oberfläche führt. Bildlich gesprochen haben die Moleküle also die Möglichkeit, die durch das Substrat vorgegebene Kristallstruktur zu „erkennen“ und sich in diese einzubauen.

Günther hatte das Problem, daß Ende der 50er Jahre keine Vakuum-Systeme ausreichender Güte, also Hochvakuum ($p < 10^{-3}$ hPa) (HV)-Systeme, verfügbar waren. Deshalb gelang es erst Arthur [Arthur, 1968] Ende der 60er GaAs mittels der Drei-Temperatur-Methode zu züchten.

2.1.1 Prinzipien

MBE basiert darauf, daß Molekularstrahlen thermischer Energie an einer kristallinen Substratoberfläche geeignet gewählter Temperatur auskristallisieren:

Quellen

Die Molekularstrahlen werden von Effusionsquellen erzeugt, die in der Regel vom Knudsen-Typ [Knudsen, 1909] sind. Der austretende Fluß regelt sich über die Temperatur:

$$\frac{dN}{A dt} = p(T) \sqrt{\frac{\mathcal{N}_A}{2\pi M k_B T}} \quad (2.1)$$

Dabei ist N die Anzahl der ausströmenden Teilchen, A die Ausströmfläche, p der Partialdampfdruck im Tiegel, \mathcal{N}_A die Avogadrokonstante, M die Masse der ausströmenden Moleküle/Atome, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Tiegeltemperatur.

Beziehung 2.1 läßt sich aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung $f_v = \frac{dN}{dv}$ berechnen, die in $\frac{dN}{A dt} = \int_0^\infty v dN$ zu substituieren ist.

Molekularstrahlen

Die aus den Effusionsquellen austretende Spezies sollte in einem gerichteten Strahl auf das Substrat treffen, das typischerweise in der MBE-Kammer etwa 10 – 30 cm von den Quellen entfernt ist. Dies stellt an die Vakuumbedingungen die Anforderung einer mittleren freien Weglänge von etwa 20 cm.

Die Berechnung der mittleren freien Weglänge erfolgt mittels der kinetischen Gas-Theorie; das ideale Gasgesetz ist bei erniedrigtem Druck recht gut erfüllt, da mit reduzierter Teilchendichte auch deren Wechselwirkungen abnehmen.

Die Teilchendichte bei gegebenem Druck beträgt:

$$pV = \mathcal{N}_A k_B T \Rightarrow n \doteq \frac{\mathcal{N}_A}{V} = \frac{p}{k_B T} \quad (2.2)$$

Dabei ist p der Druck des Gases, V dessen Volumen und T dessen Temperatur.

Jedes dieser Teilchen habe den Radius r und eine Geschwindigkeit v mit der es eine Strecke $v\delta t$ in der Zeit δt kollisionsfrei zurücklege. Der Stoßquerschnitt des Teilchens beträgt $\sigma = 4\pi r^2$, denn zwei Teilchen stoßen zusammen, wenn ihre Mittelpunkte einen Abstand von $2r$ oder weniger haben. Solange ein Teilchen kollisionsfrei propagiert, durchfliegt es also einen Zylinder mit Volumen:

$$\delta V = \sigma v \cdot \delta t = 4\pi r^2 v \cdot \delta t \quad (2.3)$$

Bei einer Teilchendichte von $n \frac{\text{Teilchen}}{m^3}$ beansprucht jedes Teilchen ein Volumen von durchschnittlich $\frac{1}{n} m^3$. Wenn also δV den Wert $\frac{1}{n} m^3$ erreicht, muß das propagierende Teilchen im Mittel auf ein anderes treffen, es kommt zur Kollision. Die entsprechende Zeit $\tau \doteq \delta t$ ist dann die mittlere Zeitdauer zwischen zwei Kollisionen:

$$\frac{1}{n} = 4\pi r^2 v \cdot \tau \quad (2.4)$$

Somit folgt die mittlere freie Weglänge als:

$$\lambda \doteq v \cdot \tau = \frac{1}{4\pi r^2 n} \stackrel{(2.2)}{=} \frac{k_B T}{4\pi r^2 p} \quad (2.5)$$

Damit beträgt die mittlere freie Weglänge für ein Luft-Molekül (Molekül-Durchmesser etwa 3.7 \AA) bei Raumtemperatur 300 K und Hintergrunddruck $p = 10^{-4} \text{ hPa} \simeq 10^{-4} \text{ Torr}$ etwa 10 cm , so daß Drücke in HV-Bereich zur Ausbildung gerichteter Molekularstrahlen ausreichen würden.

Allerdings würden im HV neben den Molekularstrahlen auch Atome aus dem Hintergrundgas in geringen Mengen auf die Epitaxieoberfläche treffen und sich mit in den Kristall einbauen. Da Halbleiter Materialien sind, deren physikalische Eigenschaften stark durch Verunreinigungen bestimmt sind, muß hier eine strengere Forderung an die Vakuumbedingungen gestellt werden:

$$t_{mono}(\text{Strahl}) \simeq 10^{-5} \cdot t_{mono}(\text{Hintergrund}) \quad (2.6)$$

$$\stackrel{(2.1)}{\Rightarrow} p_{max}(\text{Hintergrund}) \leq 4 \cdot 10^{-11} \text{ hPa}$$

t_{mono} ist die Zeit, die für die Abscheidung einer Monolage der evaporierten bzw. Hintergrund-Spezies benötigt wird. Jener Hintergrunddruck p_{max} im Ultra-Hochvakuum ($p < 10^{-9} \text{ hPa}$) (UHV) läßt sich mit modernen Pumpständen wie Cryo- oder Turbomolekularpumpen gerade erreichen.

Die besten Pumpsysteme sind allerdings vergebens, wenn nicht auch bei den Tiegel- und Ausgangsmaterialien auf höchste Reinheit Wert gelegt wird. Als temperaturstabiles Tiegelmaterial kommt demnach pyrolytisches Bornitrid in Frage, die Tiegelfüllung sollte eine Reinheit von $6N$ ($\simeq 99.9999\%$) oder besser aufweisen. Materialien, die im Zuge des Wachstums erhitzt werden, sollten möglichst niedrige Dampfdrücke aufweisen (abgesehen von den Quellen-Materialien...). So kommt bei den Substratträgern wegen dessen guter Wärmeleitfähigkeit Molybdän zum Einsatz, während für thermische Abschirmungen mit niedriger Wärmeleitfähigkeit Tantal eingesetzt wird.

Tiegeltemperaturen

Entscheidend ist auch das Verhältnis der evaporierten Spezies, gesteuert durch die Tiegeltemperaturen, die bei etwa $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ für Ga bzw. $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ für Al liegen : Falls eine Spezies im starken Überschuß vorhanden ist, kann es, speziell bei Metallen, zur Tröpfchenbildung (*droplets*) an der Epitaxieoberfläche kommen. Ein unerwünschtes Phänomen, daß im besten Fall die Strukturierung der Probenoberfläche zur Bauteilherstellung sehr erschwert, im schlimmsten Fall das epitaktische Wachstum unterbindet, wenn die Tröpfchen große Oberflächenbedeckung erreichen.

Substrattemperatur

Wie die Tiegeltemperaturen läßt sich auch die Substrattemperatur regeln. Auch wenn die MBE Züchtungs-Experimente bei niedrigen Temperaturen zuläßt, werden in der Regel möglichst hohe Temperaturen angestrebt, um die Diffusion an der Substratoberfläche (siehe 2.1) zu fördern. Eingeschränkt wird dies entweder durch die Zersetzungstemperatur von Substrat bzw. Züchtungsmaterial oder einfach durch die Heizleistung bzw. die Temperaturstabilität der Heizvorrichtung selbst. Im Falle von *AlN* wurden z.B. Substrattemperaturen zwischen $900 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewählt (Schmelzpunkt $> 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$, s. 2.2).

Wachstumsmodelle

Im Prinzip gliedert sich ein MBE-Aufbau in drei Bereiche unterschiedlicher Temperaturen:

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

Bei solchen Randbedingungen kann sich sicherlich kein *globales* thermodynamisches Gleichgewicht ausbilden, der Züchtungsprozeß liegt also weit weg davon.

Bei einer Beschränkung der Betrachtung auf die Epitaxieoberfläche kann man dagegen die Quellen der Molekularstrahlen außer acht lassen. Dann läßt sich der Prozeß im *lokalen* Gleichgewicht betrachten [Hermann and Sitter, 1994]:

Molekularstrahlen treffen auf die Epitaxieoberfläche (Abb. 2.1), wo Teilchen

1. **physisorbieren** (z.B. durch die van-der Waals-Wechselwirkung)
2. **migrieren** (Diffusion)
3. **chemisorbieren bzw. wieder desorbieren** (also Einbau oder Abdampfen)

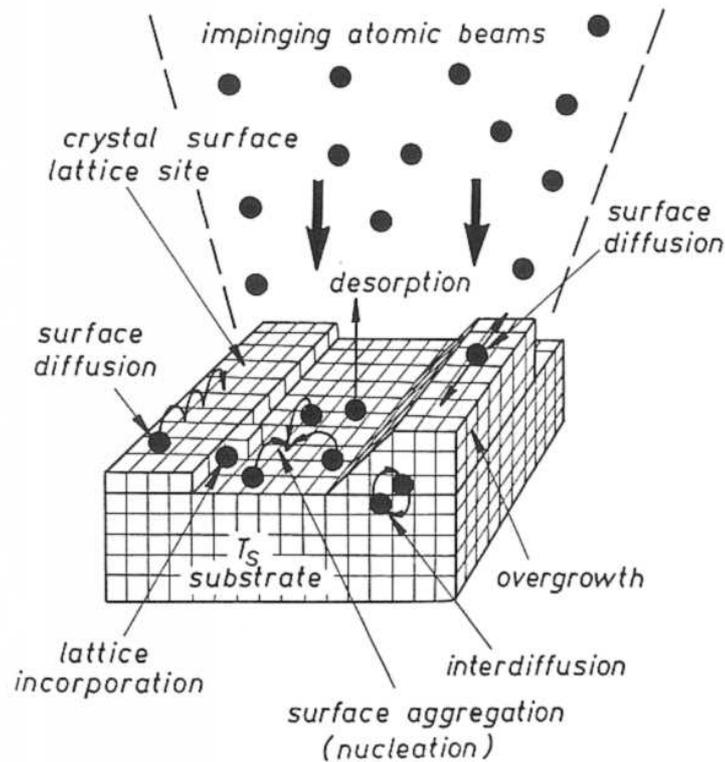


Abbildung 2.1: Oberflächenprozesse in der MBE nach [Hermann and Sitter, 1994]

Im Idealfall führt die Migration der Teilchen auf der Oberfläche zur Chemisorbtion unter Bildung von zweidimensionalen Keimen, weil sich dadurch die Anzahl der Bindungspartner erhöht. Aus dem selben Grund ist der Einbau an Stufen, wenn vorhanden, energetisch bevorzugt.

Bei großer Oberflächenbeweglichkeit, wie sie für hohe Wachstumstemperaturen typisch ist, erfolgt das Wachstum somit *Schicht für Schicht* (Franck-van der Merwe Wachstum, Abb. 2.2 links). Mit zunehmender freier Weglänge kann ein Übergang von der Bildung lokaler zwei-dimensionaler Keime zum Einbau an Stufen erfolgen, die durch die Anlagerung der Spezies über die Oberfläche „fließen“ (*step flow*). Diese Unterscheidung spielt eine große Rolle für RHEED-Oszillationen (s. 3.1.1)

Bei niedriger Oberflächenbeweglichkeit bauen sich ankommende Spezies nahe ihrer Auftreffpunkte ein, teilweise stapeln sie sich dabei sogar übereinander. Dabei bilden sich aber dreidimensionale Keime die zum *Inselwachstum* (Vollmer-Weber Wachstum, Abb. 2.2 rechts) führen.

Im Falle der Heteroepitaxie (wenn also Substrat und Epitaxieschicht verschieden sind) wird oft eine Mischung dieser beiden Wachstumsmodell beobachtet. Nach einer Anzahl von Monolagen, die von der Wechselwirkung zwischen Substrat und Epitaxieschicht abhängt,

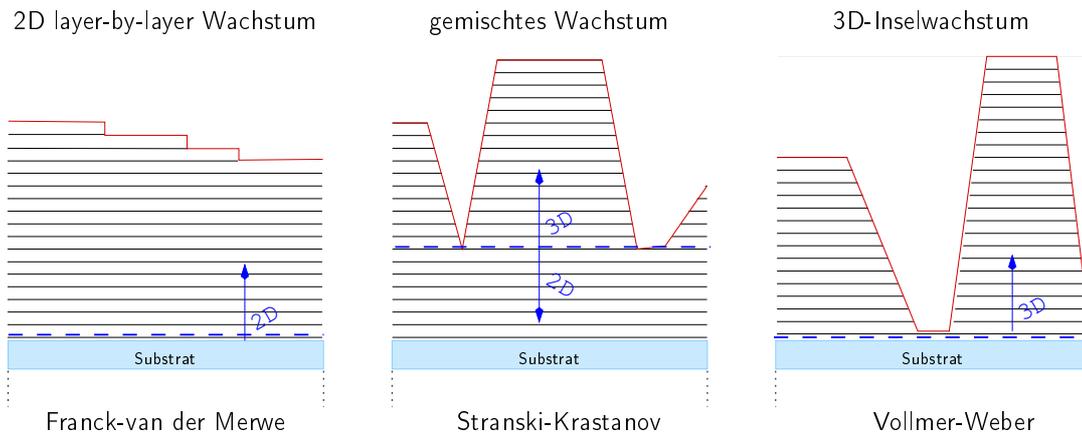


Abbildung 2.2: MBE Wachstumsmodelle

kommt es zum Übergang von schichtweisem Wachstum zum Inselwachstum (Stranski-Krastanov Wachstum, Abb. 2.2 Mitte):

Das Substrat erzwingt anfänglich den zwei-dimensionalen Einbau, nachdem aber einige Monolagen gewachsen sind, wird der Substrateinfluß zunehmend abgeschirmt. Nun kann es energetisch günstiger sein, vom bislang zwei-dimensionalen Wachstum ins drei-dimensionale Wachstum überzugehen. Als Beispiel kann die Fehlanpassung zwischen Substrat und Epitaxieschicht zu Stranski-Krastanov Wachstum führen, wenn sich zuerst im layer-by-layer Wachstum eine Verspannung aufbaut, die sich dann über die vergrößerte Oberfläche der drei-dimensionalen Inseln zu relaxieren sucht.

Aufbau einer MBE-Anlage

Als Anforderungen an einen MBE-Reaktor wurden bisher identifiziert:

- UHV \Rightarrow moderne Pumpsysteme
- hohe Reinheit bei allen Prozeß-Schritten
- genaue Kontrolle von Tiegel- und Oberflächen-Temperatur

Das Pumpsystem besteht bei der Ribier P32 des MBE-Labors (siehe Abb. 2.3) aus einer Turbomolekularpumpe¹ mit 1500 l/s Saugleistung (bezogen auf N_2), die von mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kältefallen (*shrouds*) unterstützt wird. Zusätzlich ist die Kammer mit

¹vom Bauprinzip der Verdichterstufe eines Düsen-Triebwerks ähnlich

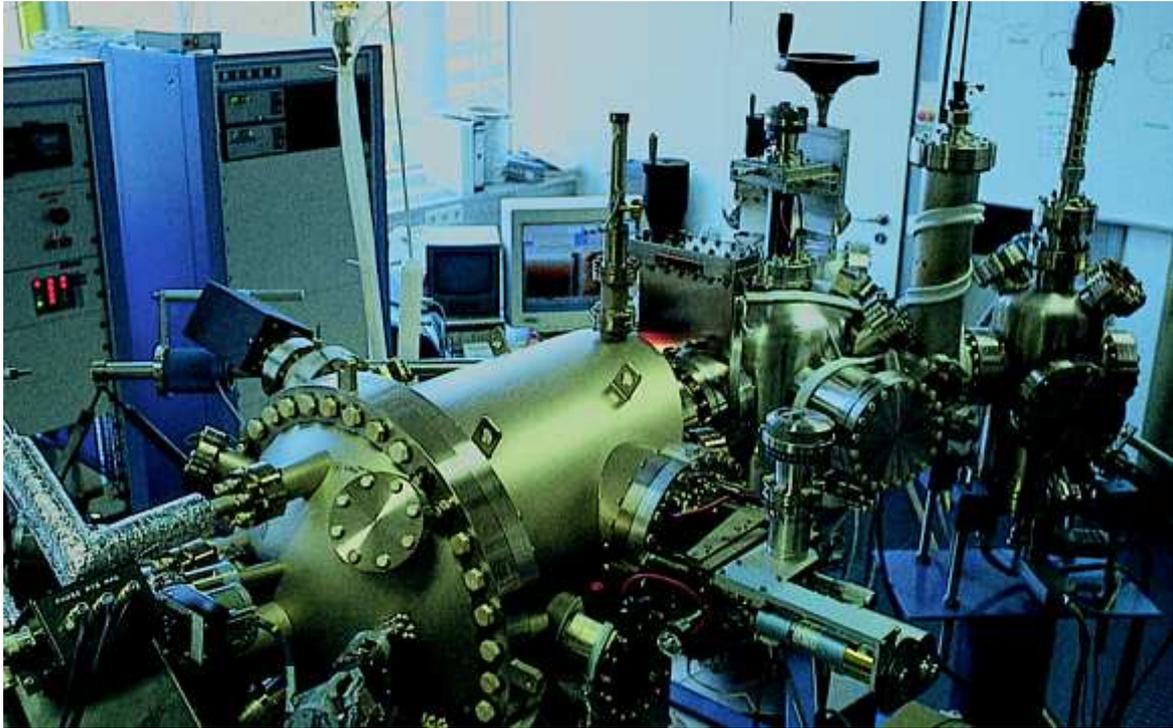


Abbildung 2.3: Teilansicht des MBE-Labors des FMF. Im Vordergrund ist die Wachstumskammer mit anschließender Analysen- sowie Lade-Kammer zu sehen, im Hintergrund die Steuerungselektronik; die Pumpensysteme befinden sich unter den Kammern.

der UHV-Standard-Kombination einer Ionengetterpumpe, die weitere 400l/s N_2 Pumpleistung erbringt, und eines Titan-Sublimators² bestückt. Letztere kommen während des Wachstums nicht zum Einsatz, sondern dienen lediglich der vorherigen Absenkung des Hintergrunddrucks.

In einer Vorkammer wird das auf einem hochreinen Molybdän-Block befestigte Substrat (Abb. 2.5) mittels einer Turbomolekularpumpe mit nachgeschalteter Ionengetterpumpe auf UHV abgepumpt. In einer weiteren Zwischenkammer erfolgt ein letzter Reinigungsschritt durch thermische Desorption:

Da die verwendeten Substrat-Materialien (Saphir und Siliziumcarbid, siehe 2.2.2) hohe Temperaturstabilität aufweisen, können bei 800 – 1000 °C auf ihrer Oberfläche verbliebene Verunreinigungen abgedampft und von einer Ionengetterpumpe abgepumpt werden.

Nach dem abschließenden Transfer in die Wachstumskammer (Abb. 2.4) findet das Substrat so die geforderten $4 \cdot 10^{-11}$ hPa Hintergrunddruck vor, dessen Zusammensetzung in einem Quadrupol-Massenspektrometer der Firma HiDen überprüft werden kann. Um diesen Hintergrunddruck überhaupt erreichen zu können, ist eine UHV-Kammer nach je-

²Restgasatome lagern sich an Titan-Atome an und sind so leichter abzupumpen

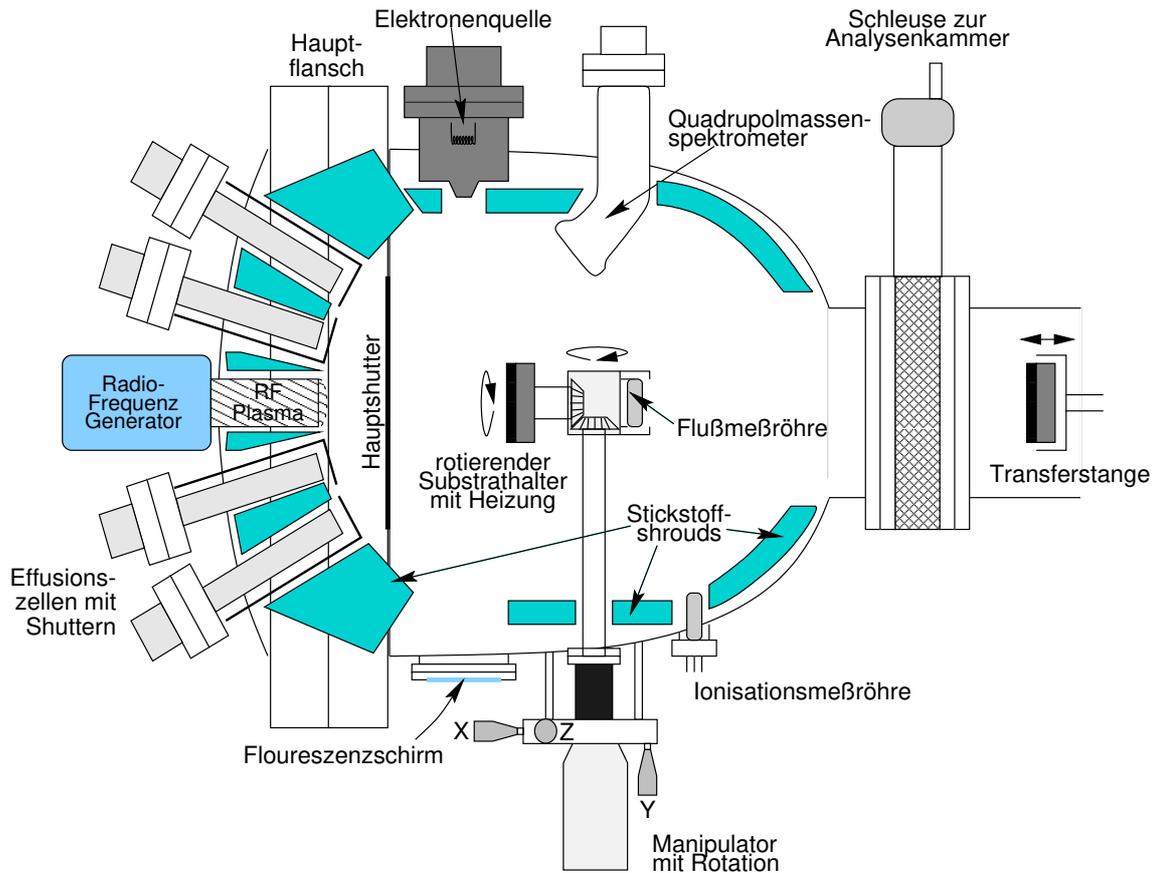


Abbildung 2.4: Riber MBE 32, Aufriß-Ansicht der Wachstumskammer

dem Kontakt mit der Atmosphäre bei mindestens $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (besser $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, so denn keine Viton-Dichtungen in Mitleidenschaft gezogen würden) unter gleichzeitigem Abpumpen auszuheizen. Anderenfalls verhindert eine andauernde Desorption von an den Wänden aus der Umgebungsluft niedergeschlagenem Wasserdampf ein Abpumpen bis an die Grenzen der verwendeten Pumptechnik.

Die Druckmessung erfolgt im UHV über Bayard-Alpert Ionisations-Meßröhren, die auch zur Eichung des aus den Effusionszellen austretenden Partikelstroms (beam equivalent pressure (BEP)) benutzt werden. Die Effusionszellen, deren Tiegel-Temperaturen mit $W-Rh$ Thermoelementen gemessen werden, sind voneinander über Tanatalbleche und die Kühlfallen thermisch entkoppelt, um eine voneinander unabhängige Temperatur-Regelung zu ermöglichen.

Um die Oberflächen-Temperatur des Substrats und dessen Bestrahlung durch die Effusionszellen zu homogenisieren, rotiert der Molybdänträger über die Heizwendel des Ofens. Zur Messung der tatsächlich relevanten Temperatur an der Substratoberfläche kommt ein Pyrometer der Firma Keller zum Einsatz, daß durch ein Fenster berührungslos die Strah-

lungswärme mißt.

Als besondere technische Herausforderung stellt sich bei Nitriden die Frage der Stickstoffquelle. Da Stickstoff nur gasförmig und in inerte Molekülform vorliegt, ist eine Zersetzung vonnöten, die durch Einsatz einer Radiofrequenz (RF) Plasma-Quelle Modell cooled atomic radical source (CARS)²⁵ von Oxford Applied Research mit 10 – 20% Konversionseffizienz erzielt wird. Der Fluß wird hier - im Gegensatz zur Temperatur der Feststoffquellen - über einen Gas-Massenflußregler der Firma MKS in *scm* eingestellt. Die entsprechenden BEP-Werte wurden mit Hilfe einer Ionisationsmeßröhre (s.o.) ermittelt.

Der Wachstumsprozeß

Wenngleich auch die eigentliche Epitaxie die längste Zeit in Anspruch nimmt, besteht sie eigentlich nur aus dem Öffnen und Schließen der Shutterbleche, und so ist es die Vorbereitung der Züchtung, die die größte experimentelle Herausforderung darstellt:

Substratpräparation Zur Erhaltung der hohen Reinheit und Oberflächengüte des vorgereinigt gelieferten Substrats wird dieses unter Flowboxen, die nominell Reinraumklasse 100 bereitstellen, auf einen Molybdän-Block geklebt. Als Befestigungsmaterial dienen dabei hochreine Kohlenstoff-Lösung (*Planocarbon* von der Firma Plano) bzw. ein 7N Gallium-Zinn Eutektikum, die wie Molybdän niedrige Dampfdrücke aufweisen.

Diese Materialien sollen durch Benetzung insbesondere die thermische Anbindung des Substrats an den geheizten *Mb*-Block gewährleisten. Um allerdings eine verlässliche Fixierung der 2"-Substrate zu gewährleisten, werden diese durch einen Molybdän-Ring an den Heizblock gepreßt. Bei gevierteilten 2"-Substraten hält der Molybdän-Ring dagegen ein dünnes Molybdän-Blech, das zwecks Haltefedern für das Substrat mittels Laser zugeschnitten wurde (Abb. 2.5).

Das Substrat wird nun auf dem Block eingeschleust und in einer Ausheizkammer vorläufig ausgegast (siehe unten).

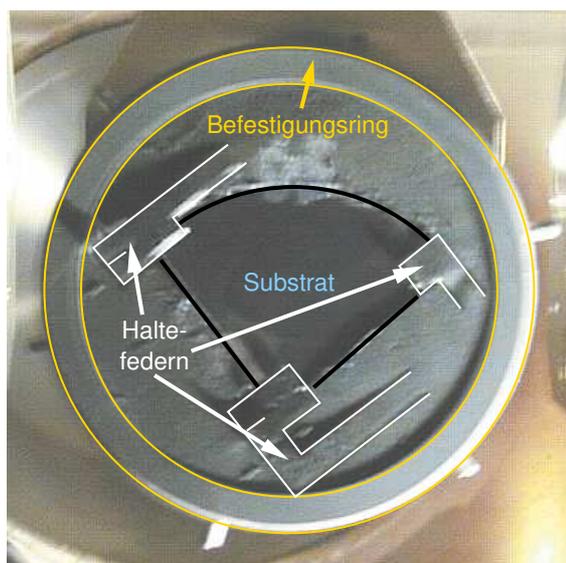


Abbildung 2.5: MBE Probenhalter.

Fluxbestimmung Zu Beginn des Experiments wird die Gruppe-III Feststoffquelle zwecks Einstellung des gewünschten Flux aufgeheizt. Dabei wird eine Ionisationsmeßröhre nach Bayard-Alpert verwendet, die es ermöglicht, den austretenden BEP der Quelle zu bestimmen (s. Tabelle in Abb. A.5). Der N_2 Gas-Fluß wird dagegen direkt am Gas-Massenflußregler in *sccm* eingestellt.

Ausgasen Mittels thermischer Desorption werden die Substrate von eventuellen Verunreinigungen befreit. Der Grad der Reinigung kann über den Hintergrunddruck und die Restgasanalyse mittels des Quadrupolmassenspektrometers abgeschätzt werden.

Nitridifizierung Soll eine gute Qualität der gezüchteten Kristall-Schicht erreicht werden, ist die Substratoberfläche häufig zuerst vorzubehandeln:

Nach dem Ausgasen erfolgt die Zündung des Stickstoffplasmas hinter einem Abschirmblech. Saphir wird gegebenenfalls dem Plasma der CARS-Stickstoffquelle ausgesetzt, was zu einer partiellen Umwandlung der Substratoberfläche in *AlN* führt (Genaueres in 2.2.2). Dies ermöglicht theoretisch im Falle des *AlN* eine Pseudo-Homoepitaxie, allerdings ist die Umwandlung abhängig von Nitridifizierungsdauer und -temperatur nicht immer vollständig. Außerdem kann die nitridifizierte Oberfläche des Al_2O_3 verspannt sein (s. Tab. 2.2).

Diese Nitridifizierung hat auch den erfreulichen Nebeneffekt, die Oberfläche durch Reaktion mit den Stickstoffradikalen von Rückständen zu befreien, die nach dem Ausgasen noch der Substratoberfläche anhaften.

SiC darf dagegen dem Stickstoff-Plasma nicht ohne gleichzeitigen Gruppe-III Fluß ausgesetzt werden, sonst kann es zur Zerstörung der Substrat-Oberfläche durch die Bildung des amorphen Si_3N_4 kommen. So bietet es sich an, *SiC* mit einer Monolage Aluminium zu bedampfen, um der Bildung von Si_3N_4 vorzubeugen.

Nukleierung Sowohl für nitridifiziertes Al_2O_3 (*GaN*: 2.4% Gitterfehlpassung zu *AlN* als Minimalwert) wie auch für *SiC* (*AlN*: 1%, *GaN*: 3.4% Gitterfehlpassung) ist die Gitteranpassung zu *GaN* nicht optimal (s. Tabelle 2.2).

Dieses Problem kann durch eine Pufferschicht angegangen werden: Bei tiefen Temperaturen (typischerweise 100K unter der eigentlichen Wachstumstemperatur) wird eine Schicht von idealerweise entspannten Nukleationskeimen gezüchtet, die danach als Substrat für die eigentlich *GaN*-Epitaxie dient (z.B. [Kim et al., 1997]). Die tiefe Temperatur sollte die Diffusion der Spezies an der Oberfläche herabsetzen und so gerade drei-dimensionales Wachstum erzwingen (vgl. Abb. 2.2).

Den prinzipiellen Verlauf des Züchtungsexperiments zeigt der Protokollbogen eines Wachstums im Appendix A.5.

Natürlich müssen bei einem neuen Materialsystem wie den Nitriden sämtliche Parameter für ein erfolgreiches Wachstum erst erarbeitet werden:

- Zellentemperaturen (allg.: Gruppe V : III Verhältnis)
- Substrattemperaturen bei Nukleation und Wachstum
- Plasmaleistung und Fluß der Stickstoffquelle

Voraussetzung hierfür sind viele regelungstechnische Vorarbeiten, die die genaue Kontrolle dieser Parameter erst ermöglichen. Insbesondere die Plasma-Quelle stellte hier eine Herausforderung dar:

Die CARS 25 ist auf Grund Ihrer Spezifikationen zwar weitverbreitet in der *plasma enhanced* MBE aber leider alles andere als zuverlässig im Betrieb. An sich sollte die Umspülung mit flüssigem Stickstoff dafür sorgen, die Heizleistung des Plasmenbrennraums abzuführen, in den Reinst-Stickstoff über ein Nadelventil ins UHV einströmt. Nun muß einerseits sichergestellt sein, daß der dieses Kühlmittel den Brennraum nicht mehr im flüssigen Zustand erreicht, da der Verdampfungsprozeß ungünstig mit dem Plasma koppeln und zu dessen Instabilität führen kann.

Andererseits führt eine zu geringe Kühlleistung zur Sicherheitsabschaltung des Plasmas. Dieses Problem wurde über ein einfaches Temperatur-Kontrollgerät am Kühlauslaß adressiert, das den Zustrom des Kühlmittels über ein Magnetventil einstellt. Nach wie vor verhindert jedoch die Plasmeninstabilität ein unkompliziertes Kristallwachstum.

Leider waren auch Schwankungen des Reinst-Stickstoff Gasstroms zu beobachten, die durch thermische Verformung des Nadelventils auftraten. Daher mußte eine MKS Massenfluß-Kontrolleinheit in der Edelstahl-Zuleitung installiert werden.

2.1.2 Anwendungen

Die MBE führte zur Entwicklung einer neuen Klasse von Halbleiterbauteilen, die auf Quantenstrukturen basieren: Freie Ladungsträger sind dabei in 1 bis 3 Raum-Dimensionen (s. Tabelle 2.1) in Größenordnungen ihrer de Broglie-Wellenlängen³ eingeschränkt.

<i>Eingeschränkte Raumrichtungen</i>	<i>Dimensionalität</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>englische Bezeichnung</i>
0	3D	Volumenkristall	bulk crystal
1	2D	Quantentrog	quantum well
2	1D	Quantendraht	quantum wire
3	0D	Quantenpunkt	quantum dot

Tabelle 2.1: Dimensionalität von Halbleiterquantenstrukturen

Häufig wird auch einfach die Dimension vor den Begriff des Elektronengases gehängt, wenn von Quantenstrukturen die Rede ist, z.B. 2D-Elektronengas im Falle des Quantentrogs (Abb. 2.6). Entlang der Einschränkungen (engl.: confinement) bilden sich stehende Wellen aus, deren Energiezustände bei Verringerung der Größenordnung einer Struktur immer weiter aufspalten. Diese neuen Quantenzustände sind Grundlage der interessanten physikalischen Eigenschaften niedrig-dimensionaler Halbleiterstrukturen.

Ein Beispiel aus dem täglichen Leben, das erst durch MBE-Züchtung möglich wurde: Die meisten kommerziellen Laserdioden (z.B. auf AlGaAs/GaAs Basis im roten Wellenlängenbereich wie sie in tragbaren CD-Spielern verwendet werden, s. Abb. 2.7), benutzen 2-dimensionale Elektronengase um Schwellspannung und Energieverbrauch zu senken (s. Appendix A.1). Bauteile auf Basis von Quantendrähten oder gar -punkten befinden sich dagegen allenfalls im frühen Prototypen-Stadium, da sie sich nicht einfach durch MBE-Schichtwachstum ergeben.

Als Weiterführung des Quantentrogs erlaubt MBE starke Einflußnahme auf die Bandlücke der gezüchteten Halbleiter (*bandgap engineering*), als Beispiel findet sich das sog. *zone folding* im Appendix A.2.2.

³Abschätzung für e^- in $GaAs@300K$: $E_T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \doteq 300K_B = 25meV \Rightarrow k = 6.73 \cdot 10^8 m^{-1} \Rightarrow \lambda_e = \frac{2\pi}{k} = 9.3nm \Rightarrow$ MBE !

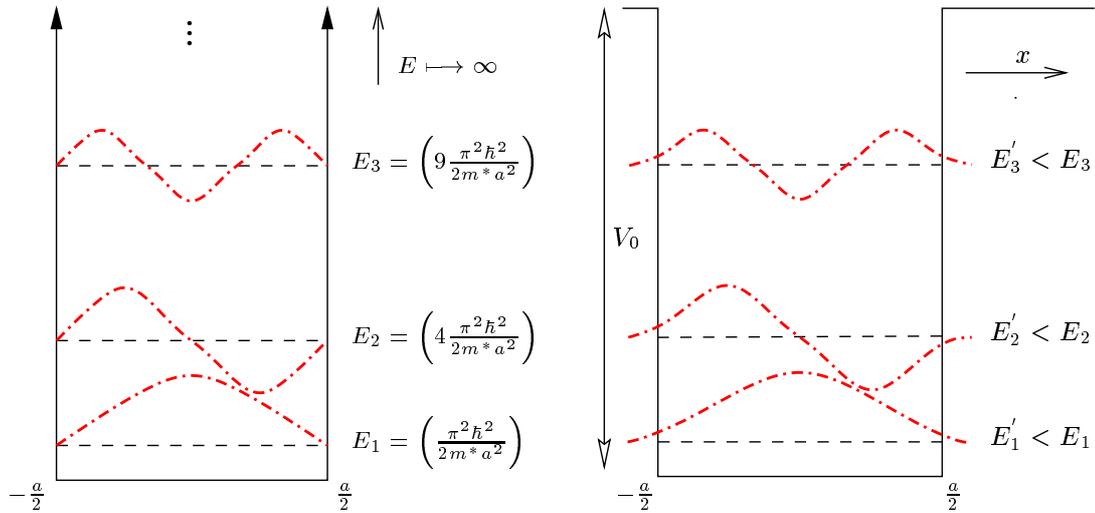


Abbildung 2.6: Unendlich und endlich tiefe Quantentröge ($a \gtrsim r_{Bohr}, k_x \stackrel{!}{=} n \cdot \frac{\pi}{a}$). Der endlich tiefe Quantentrog lässt die exponentielle Penetration der Barriere zu und die Quantisierungsenergien liegen tiefer als für die unendlich hohe Barriere (s. A.2.1).

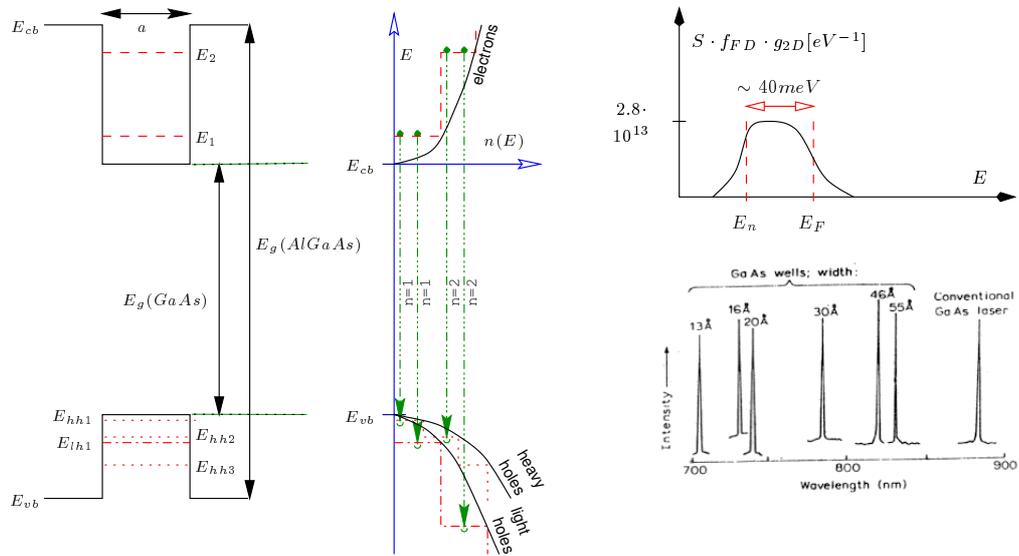


Abbildung 2.7: Prinzip des Quantentrog-Lasers: In $GaAs$ (kubisches Kristallgitter) tritt auf Grund der hohen Symmetrie eine zweifache Entartung des obersten Valenzbands bei $\vec{k} = 0$ (Γ -Punkt) auf. Wegen der unterschiedlichen Krümmungen der Valenzbänder lassen sich leichte (*light holes, lh*) und schwere Löcher (*heavy holes, hh*) beobachten. Bei g_{2D} handelt es sich um die zwei-dimensionale Zustandsdichte (s. Appendix A.1), f_{FD} ist die Fermi-Dirac-Statistik. Die Laser-Emission zeigt deutlich den Effekt der Quantentrogbreite.

2.2 Nitride

2.2.1 Eigenschaften

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Nitride sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Insbesondere bilden die Wurtzit-Polytypen von AlN & GaN ein System von Legierungen vollständiger Mischbarkeit, wodurch eine Einstellmöglichkeit der direkten Bandlücken im Bereich von 6.2 – 3.4 eV gegeben ist.

Material	Bandgap @ 300K [eV]	Gitterkonstanten a/c [Å]	Wärmeleitfähigkeit [$\frac{W}{cm \cdot K}$]	th. Ausdehnungskoeff. a/c [$10^{-6} K^{-1}$]	Stapel folge
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	1.12	5.43	1.5	3.59	ABCABC
GaAs	1.42	5.63	0.5	6	ABCABC

Tabelle 2.2: Eigenschaften von Nitriden und möglichen Substraten für deren Epitaxie. Quelle: [Strite and Morkoç, 1992]

Kristallstruktur

Die Nitride kristallisieren energetisch am günstigsten hexagonal in der Wurtzitstruktur (Abb. 2.8), beim Aufwachsen auf Zinkblendegitter wie z.B. GaAs kann aber auch die metastabile Ausbildung des kubischen Polytyps erzwungen werden [Ploog et al., 1998]. Wegen der Verfügbarkeit qualitativ hochwertiger Substrate ist das Aufwachsen auf Si im Bindungsverhältnis 6:7 besonders aus Kostengründen interessant, wobei auch der hexagonale Nitridpolytyp entstehen kann [Ploog et al., 1998]/[Sanchez-Garcia et al., 1998].

2.2.2 Substrate für die Nitridepitaxie

Im Wesentlichen bieten sich für hexagonale Nitride zwei Substratmaterialien an: Einmal SiC, das in Gitterkonstante und Ausdehnungskoeffizient gut an AlN angepaßt ist, und viel bessere Wärmeleitfähigkeit & Wärmeeinkopplung als Saphir (vgl. Wärmeleitfähigkeit und Bandlücke in Tab. 2.2), das andere Substrat der Wahl, bietet. Leider kostet ein marktüblicher SiC 2" Wafer z.B. bei Cree Research Inc. in der Größenordnung von 2000 Dollar.

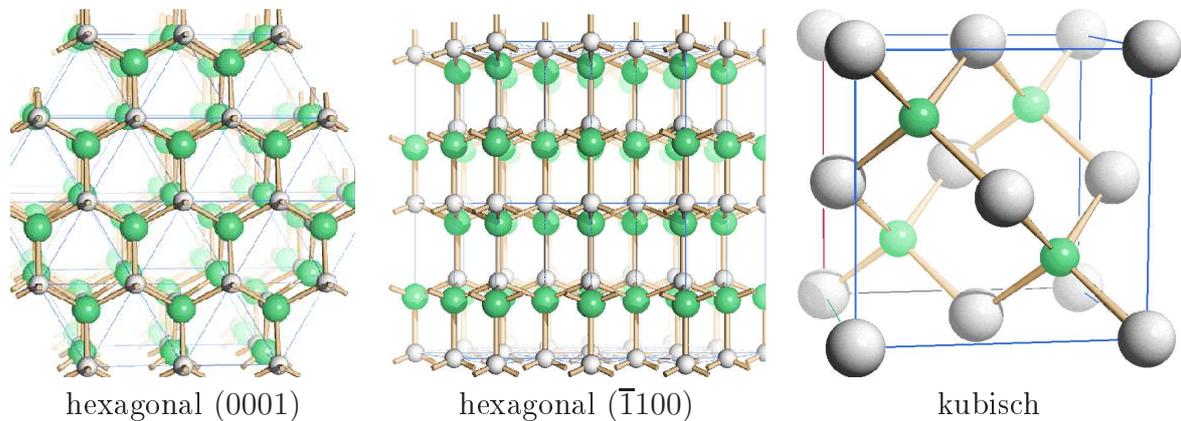


Abbildung 2.8: Das Kristallgitter der Nitride

Saphir dagegen ist rund zehnmal billiger als *SiC* aber schlecht angepaßt in seiner Gitterkonstante. Dieses Problem ist über eine Nitridifizierung prinzipiell beherrschbar, bei der sich die Al_2O_3 -Oberfläche zu einer *AlN*-Oberfläche umwandelt. Dabei führt die Ersetzung von *O* durch *N* zur einer Umwandlung von oktaedrischen zu tetraedrischen *Al*-Gitterplätzen und resultiert in einer 30° -Rotation der beiden Kristallgitter zueinander. Nitride nukleieren auf einem so nitridifizierten Substrat in Kristallkeimen mit \bar{c} -Achse parallel zur Wachstumsrichtung, die kolumnar zu Schichten mit deutlichen verbesserten optischen und morphologischen Eigenschaften auswachsen (z.B. [Grandjean et al., 1997]).

Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (s. Tab. 2.2) sind allerdings sehr problematisch für die *AlN/GaN*-Epitaxie, da beim Abkühlen nach vollendeter Epitaxie das Substrat kompressiv auf die Epitaxieschicht wirkt. Aufgrund der größeren Bandlücke koppelt Wärme in Saphir schlechter ein als in *SiC*, was bei beschränkter Heizleistung zu einer Limitierung der Wachstumstemperatur führen kann.

Verwendung fanden Saphir (0001)-Substrate von Union Carbide, während das $6H - SiC$ mit 3.5° Verkippung zu (0001) vom Institut für Werkstoffwissenschaften VI der Universität Erlangen zur Verfügung gestellt wurde.

2.2.3 Anwendungen

Die Nitride sind ein vielversprechendes System für die Halbleiter-Technologie, denn sie bieten folgende Vorteile gegenüber *Si* oder den klassischen *III-V*-Halbleitern wie *GaAs* [Strite and Morkoç, 1992]/[Strite et al., 1993]:

1. Zugang zum blauen bis ultravioletten Wellenlängenbereich in der Optoelektronik.
2. Kurze Bindungen (2.28 eV Bindungsenergie für *AlN*, [Foxon and Orton, 1998]) und damit hohe chemische & mechanische Stabilität sowie Temperaturbeständigkeit.

3. Potentiell hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten ($\mu_n = 620 \frac{cm^2}{Vs}$ bei RT in $AlGaN/GaN$ Heterostrukturen [Morkoç et al., 1994]) und hohe Durchschlagfestigkeit ($5 \cdot 10^6 \frac{1}{Vcm}$ für GaN [Morkoç et al., 1994]).

Damit eignen sich Nitride für technologisch hochinteressante Anwendungen z.B. für Hochleistungslaser und Leuchtdioden im Blauen bis Ultravioletten, strahlungsharte Detektoren, die für sichtbares Licht unempfindlich sind, oder Elektronik bei hohen Temperaturen, Leistungen und Frequenzen [Foxon and Orton, 1998].

Für $A_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) sind demnach sonnenblinde Detektoren (Flammen- und Umweltdiagnostik jenseits von bis zu $6.2eV$), Höchsttemperaturbauelemente (hohe Bandlücke) & Laser im fernen UV (200 nm für AlN) als Anwendungen vorstellbar. Die hohen Ladungsträgergeschwindigkeiten für e^- ($v_n \simeq 3 \cdot 10^7 \frac{cm}{s}$ für GaN bei Raumtemperatur laut [Strite et al., 1993]) könnten auch $GaAs$ in der Nische der Hochfrequenzbauteile z.B. in Satelliten-LNBs oder Handys verdrängen.

Die kurzen und steifen Bindungen machen AlN zu einem sehr interessanten Material für die Erzeugung von akustischen Oberflächenwellen (*surface acoustic waves, SAW*) mit einer Schallgeschwindigkeit von ca. $5800 \frac{m}{s}$, Hochfrequenzbauteile im $2 GHz$ -Bereich wurden bereits demonstriert [Deger et al., 1998].

In der Halbleitertechnologie wird undotiertes AlN als vielversprechender Ersatz für SiO_2 bei Hochtemperaturelektronik auf SiC -Basis gesehen [Zetterling et al., 1997], insbesondere wegen seiner hohen Wärmeleitfähigkeit und Durchschlagfestigkeit im Vergleich zu SiO_2 .

Außerdem ist von den Nitriden [Foxon and Orton, 1998]/[Morkoç et al., 1994] eine starke Piezoelektrizität bekannt, die insbesondere bei verspannten Heterostrukturen zu beobachten ist.

2.2.4 Probleme der Nitride

Hintergrunddotierung

Nitride weisen bei klassischen Kristallzüchtungsmethoden, z.B. mittels Hochdruckverfahren, hohe Hintergrunddotierungen $n \gg 10^{17}$ auf. Diese sind vermutlich auf Stickstoffvakanz zurückzuführen [Foxon and Orton, 1998]. Durch Benutzung der MOCVD oder MBE läßt sich die Dotierung auf $n < 10^{16} cm^{-3}$ verringern [Foxon and Orton, 1998].

Kontrollierte Dotierung

Die rasante Bauteilentwicklung auf GaN -Basis wurde durch die zufällige Entdeckung der p-Dotierung ermöglicht, nachdem Magnesium als potentieller Dotierstoff lange nicht die

erwartete Löcherleitung erbracht hatte: [Amano et al., 1992] entdeckten, daß durch Elektronenbeschuß Mg-dotierte Proben tatsächlich p -leitend wurden. Wie sich in Testreihen zeigte, bilden sich $H - Mg$ Komplexe, wodurch die p -Dotierung passiviert ist ($p \simeq 10^{15}$). low energy electron beam irradiation (LEEBI) oder besser ein Temperschnitt unter N_2 -Atmosphäre bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ [Nakamura et al., 1992] führen zur Dissoziation der Komplexe, p steigt auf $\simeq 10^{19}$.

Für AlN muß sich diese Entwicklung noch wiederholen, die p -Dotierung ist bisher nur ansatzweise mit Kohlenstoff in dünnsten Schichten realisiert ([Spencer et al., 1996]). Theoretische Arbeiten, z.B. [Bogusławski and Bernholc, 1997], identifizieren C_N als möglichen Akzeptor in AlN , der aber mit 500 meV relativ tief in der Bandlücke liegt. Aus diesem Grund wurden in dieser Diplomarbeit Versuche zur Kohlenstoffdotierung mittels eines Kohlenstoff-Filaments durchgeführt.

Auch die n -Dotierung ist problematisch: Von GaN sind als flache Donatoren Si & Ge bekannt. Für Si in AlN wird die Dotierung durch Ausbildung eines stabilen $DX1$ -Zustandes passiviert, Ge ist in AlN ein tiefer Donator bei etwa 1 eV [Bogusławski and Bernholc, 1997].

Halbleiter-Technologie

Nitride weisen bekanntermaßen ein sehr schlechtes Ätzverhalten auf, weil sie chemisch so stabil sind (s. 2.2.3). Für die in der Bauteilfabrikation benötigte Strukturierung stellt dies ein großes Hindernis dar. In Kooperation mit dem Technologie-Labor des FMF soll mittels UV-Photoätzen in KOH eine Strukturierung von epitaktischen Nitridschichten erfolgen. Ergebnisse des Fraunhofer Instituts für angewandte Festkörperphysik zeigen, daß zumindest eine Politur der Oberflächen mittels Polierstempeln und KOH möglich ist [Weyher et al., 1997].

3

Methoden der Materialcharakterisierung

Zur Optimierung des Züchtungs-Prozesses benötigt die Kristallzüchtung immer Aufschluß über die Qualität und Eigenschaften des Zuchtmaterials. Dazu standen eine Vielzahl von Charakterisierungsmethoden zur Verfügung.

3.1 Morphologische Charakterisierung

3.1.1 RHEED

reflection high energy electron diffraction (RHEED) ist durch das UHV in einer MBE-Wachstumschamber relativ einfach zu implementieren. Eine Elektronenstrahlkanone beschleunigt Elektronen auf etwa 12kV , die extrem streifend mit $1 - 2^\circ$ Inklination auf die Kristalloberfläche auftreffen. Es kommt zur Elektronenbeugung an der Oberfläche (Eindringtiefe des e^- Strahls: wenige Monolagen), die am Besten im reziproken Raum unter Benutzung der Ewald-Konstruktion zu verstehen ist.

In der kinematischen Approximation der Streutheorie (d.h. kein Energieverlust beim Streuvorgang am Gitter) kommt es genau dann zur Streuung (konstruktiven Interferenz), wenn die Elektronenwellen mit ein- und ausfallendem Wellenvektor die Bedingung $\vec{k}_{in} - \vec{k}_{out} \in$ reziprokes Gitter erfüllen, wobei $|\vec{k}_{in}| = |\vec{k}_{out}|$. Diese Bedingung läßt sich gerade konstruieren, indem eine Ewaldsphäre mit Radius $r_E = |\vec{k}_{in}| = |\vec{k}_{out}| = \frac{2\pi}{\lambda(e^-)}$ durch zwei Punkte des reziproken Gitters gelegt wird (Abb. 3.1).

Aus der Beschleunigungsspannung ergibt sich gerade die de Broglie-Wellenlänge $\lambda(e^-)$ der beschleunigten Elektronen:

$$\lambda(e^-) \simeq \frac{12.247}{\sqrt{U(1 + 10^{-6}U)}} [\text{\AA}], \text{ d.h. } 0.12 \text{ \AA} @ U = 10 \text{ kV} \quad (3.1)$$

Somit ergibt sich der Radius der Ewaldkugel zu $r_E \simeq \frac{1}{\lambda(e^-)} = 8 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1} \gg$ Abstände im reziproken Gitter $\simeq (3\text{\AA})^{-1}$. Dies bedeutet gerade, daß die schwach gekrümmte Ewaldkugel, die in ihrem Radius eine gewisse Verschmierung aufweist (sei es durch die thermische Bewegung des beugenden Gitters oder schwache Energieverluste beim Streuvorgang), mit einem größeren Bereich einer reziproken Gitterebene überlappt.

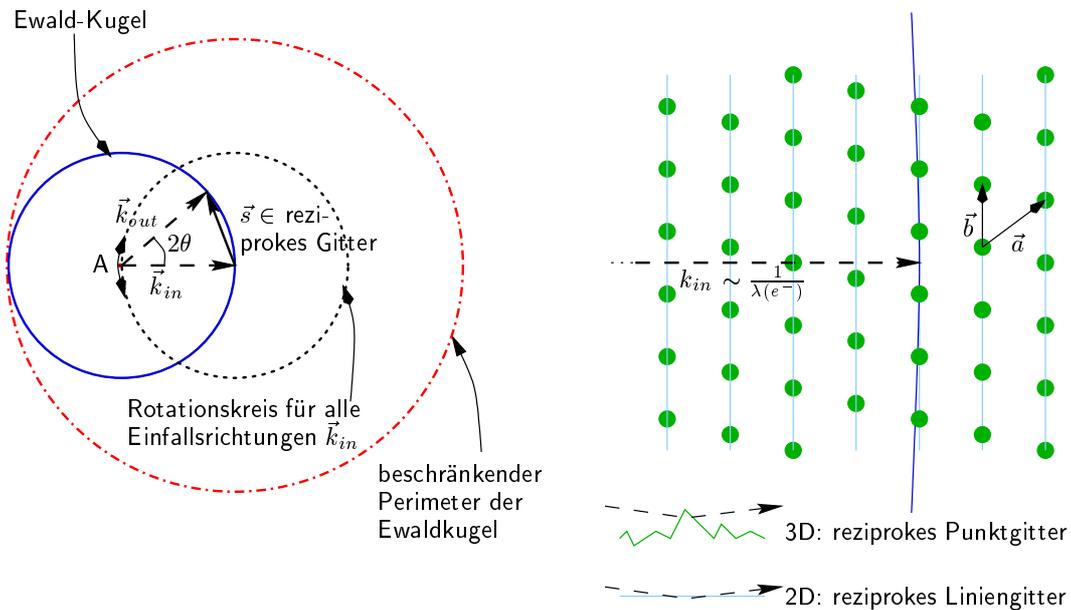


Abbildung 3.1: Elektronenbeugung - Die Ewald-Konstruktion und das reziproke Gitter ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{s}$: Vektoren des reziproken Gitters; $\vec{k}_{in}, \vec{k}_{out}$: ein- und ausfallende Wellenvektoren)

Im Falle des drei-dimensionalen reziproken Gitters lässt sich demnach für jede Beugungsordnung eine Reihe von Diffraktionspunkten senkrecht zur Kristalloberfläche am Fluoreszenzschirm beobachten (s. Abb. 3.1).

Dagegen ist das Diffraktionsmuster für eine 2D-Oberfläche *streifig*, da diese im reziproken Raum durch ein Liniengitter repräsentiert wird: Durch die geringe Eindringtiefe des e^- -Strahls trägt die Beugung an übereinanderliegenden Gitterebenen kaum bei, es *fehlt* im Prinzip eine Beugungsbedingung. Demnach kann die Richtung senkrecht zur Kristalloberfläche keine diskreten reziproken Gitterpunkte aufweisen, das Punktgitter entartet dort zur Linie (s. Abb. 3.1).

Zum Vergleich: Im Falle der Röntgenstrahlung, z.B. für $Cu K_{\alpha 1}$ ($\lambda(\gamma) = 0.1540562$) kann sicher niemals ein reziprokes Liniengitter beobachtet werden, da die Krümmung jener Ewaldkugel viel stärker ist ($\frac{1}{\lambda(\gamma)} = (1 - 2\text{\AA})^{-1}$).

Ein RHEED-Aufbau ist in Abb. 3.2 skizziert, bei bekannter Beschleunigungsspannung und dem Abstand L zwischen Kristall und Schirm, lassen sich leicht die Gitterkonstanten aus den Abständen der RHEED-Streifen abschätzen.

Dazu ist der Azimuth des Elektronenstrahls durch Rotation des Kristallwafers zu variieren, bis Streifen beobachtbar sind. Bei einer hexagonalen (0001) Oberfläche sollten a und b Achse unter 60° zueinander Streifen zeigen (vgl. Abb. 2.8). Genau dazwischen treten auch noch einmal Streifen auf, die von den Diagonalen der Einheitszelle stammen, da diese im reziproken Raum die inversen Abstände aufweisen:

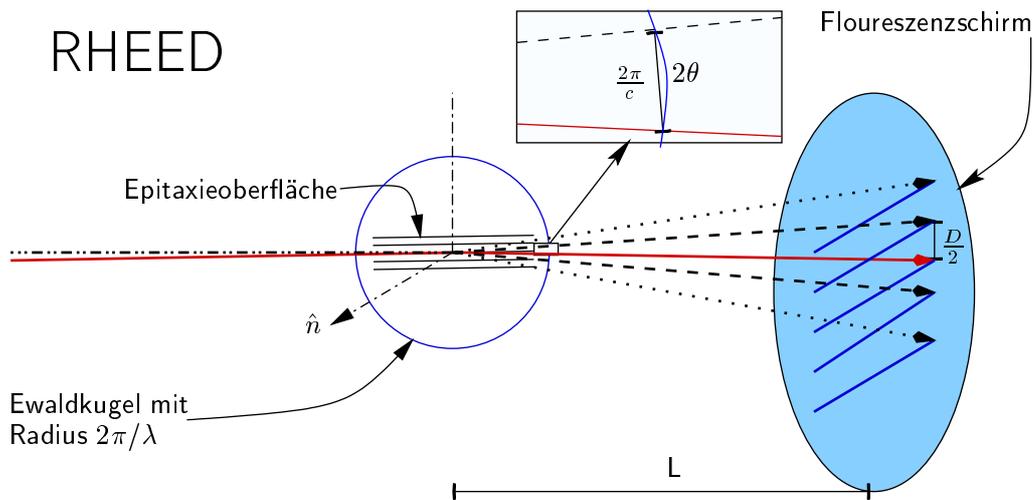


Abbildung 3.2: Prinzipielle Funktionsweise von RHEED (Def. des Winkels 2θ s. Abb. 3.1)

$$\begin{aligned} \text{Bragg für } a\text{-Achse:} \quad n\lambda &= 2a \sin 2\theta \\ \text{da } \frac{D/2}{a^{-1}} &= \frac{L}{\lambda^{-1}} \Rightarrow a = \frac{2\lambda L}{D} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Oft können neben den Streifen, die vom Gitter herrühren, auch noch schwächere Streifen bei ganzen Bruchteilen des Gitterstreifenabstands auftreten. Diese rühren von der Oberfläche her, denn es kann für die nicht abgesättigten Abschlußbindungen des Kristalls energetisch günstig sein, miteinander zu *rekonstruieren*. Ein bekanntes Beispiel ist die 7×7 -Rekonstruktion des Si , bei der die Oberfläche gerade eine 7-fach größere Elementarzelle aufweist als der Kristall selbst: Im RHEED wäre dies in der reziproken Darstellung durch 6 schwache Streifen zwischen den Hauptreflexen zu erkennen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß mit RHEED die wertvolle Möglichkeit besteht, in-situ (also während des Wachstums)

1. Oberflächenmorphologie (2D/3D)
2. und Gitterstruktur

zu überwachen.

RHEED-Oszillationen

Prinzipiell läßt RHEED auch eine Schichtdickenbestimmung zu [Lewis et al., 1985]. Wie in Abb. 3.3 dargestellt, variiert die Oberflächenrauhigkeit einer (0001) orientierten Epitaxieoberfläche während des layer-by-layer Wachstums:

Eine abgeschlossene Monolage sollte für 2D-Wachstum wenig Rauigkeit aufweisen. Dann bilden sich 2D Keime, die Rauigkeit erreicht ein Maximum für halbe Oberflächenbelegung und nimmt wieder zum Abschluß der Monolage ab. Entsprechend verhält sich die Intensität des RHEED-Signals am Fluoreszenzschirm.

Mittels einer Photodoide läßt sich der zeitliche Verlauf der Intensität aufzeichnen und aus der Schwingungsdauer die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmen.

Dies funktioniert aber offensichtlich nur unter der Prämisse des layer-by-layer Wachstums durch 2D-Keime. Werden dagegen verkippte Substrate verwendet, um die Stufendichte auf dem Substrat zu erhöhen und so dem Inselwachstum vorzubeugen, kommt es zum sogenannten *step flow*: Dabei bewegen sich Stufen über das Substrat, die Oberflächenrauigkeit bleibt demnach unverändert.

Letzteres war bei den verwendeten $n - SiC$ -Substraten mit ca. 3.5° Verkipfung der Fall, die im Rahmen einer Kooperation von Prof. Winnackers Gruppe an der Uni Erlangen bereitgestellt wurden. Aber auch auf (0001) Saphir sind RHEED-Oszillationen bei AlN nur unter ganz bestimmten Bedingungen zu beobachten, da Al eine relativ geringe Oberflächenbeweglichkeit aufweist [Daudin and Widmann, 1997], weshalb erst bei sehr hohen Temperaturen der Übergang von 3D- zu 2D-Nukleation erfolgt.

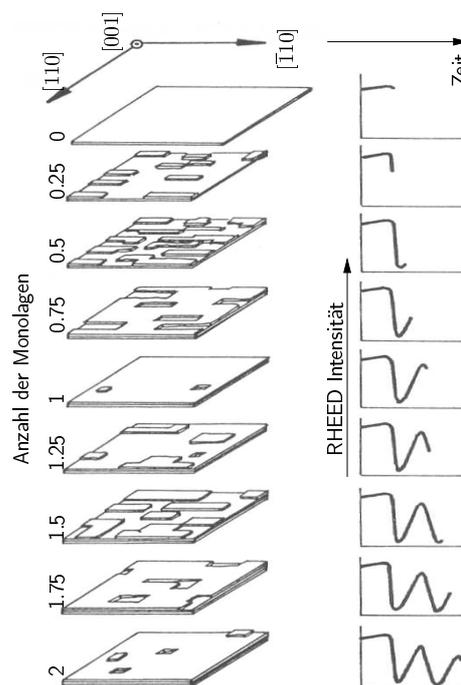


Abbildung 3.3: RHEED Oszillationen, aus [Hermann and Sitter, 1994]

3.1.2 Interferenzkontrastmikroskopie

Bei der Interferenzkontrastmikroskopie wird ein Mikroskop verwendet, in dessen Strahlengang sich ein Interferenzkontrastfilter befindet, ein optisch anisotropes Medium, dessen optische Achse zum Strahlengang verkippt steht: Licht spaltet im Medium in zwei Polarisationsanteile auf, die verschiedene Lichtgeschwindigkeiten aufweisen. Wegen der Verkipfung kommt es dadurch nicht nur zu einem Phasenunterschied (wie z.B. bei einem $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen) sondern auch zu einer räumlichen Trennung der beiden Polarisierungen. Diese treffen somit leicht versetzt auf der reflektierenden Probe auf. Dadurch erzeugen schon Rauigkeiten von Bruchteilen der Lichtwellenlänge einen Phasenunterschied, der für das Auge als Farbkontrast wahrnehmbar ist.

3.1.3 Rutherford-Rückstreuung

Zur Schichtdickenbestimmung wurde die Rückstreuung (Rutherford backscattering (RBS)) beschleunigter Ionen (z.B. He , Protonen) vom Kristallgitter beobachtet. Das Maß der Abbremsung des Ionenstrahls durch Gitter-Elektronen liefert die gewünschten Schichtdicken.

Darüber hinaus zeigt die Streuung einen charakteristischen Streuquerschnitt für verschiedene Elemente. Somit lassen sich die Zusammensetzung der Probe sowie die Konzentrationen der Elemente bestimmen, über die oben erwähnte Abschwächung durch e^- auch tiefenaufgelöst. Die erzielbaren Auflösungen bezüglich Konzentration und Tiefe (minimal $10^{17} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$ & typischerweise $\pm 10\%$ Fehler auf 1000 nm bei der verwendeten Apparatur) liegen aber deutlich unter der von secondary ion mass spectroscopy (SIMS) (minimal $10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$ & 1 nm [Chu et al., 1998]), wo Massenspektroskopie am von Ionen zersputterten Kristall durchgeführt wird. Ein Vorteil von RBS ist aber der nicht-zerstörende Charakter, zumindest für entsprechend niedrig gewählte Strahlintensitäten.

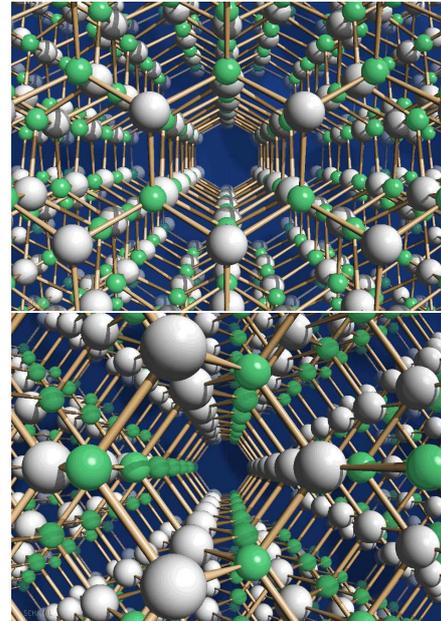


Abbildung 3.4: Kristallkanäle in hexagonalem (oben) und kubischem GaN

Halbleiterkristalle zeichnen sich in der Regel durch hohe Ordnung aus, das Kristallgitter weist viele Kanäle auf (Abb. 3.4). Die Methode des *Ionen-Channeling* untersucht daher die Eindringtiefe des Ionenstrahls in die Kristallkanäle abhängig von der Defektdichte. Eine Aufstellung möglicher Defekte findet sich in Abb. 3.5

In den gezüchteten Proben sind wegen der Gitterfehlانpassung insbesondere Versetzungen zu erwarten, die auf Grund des sie umgebenden drei-dimensionalen Verzerrungsfelds deutliche Rückstreuraten verursachen sollten. Zu Punktdefekten ist zu sagen, daß Atome auf Zwischengitterplätzen zwar zu Rückstreuung führen dürften, allerdings nicht in dem Maße wie die viel ausgedehntere Störung des Kristallgitters durch eine Versetzungslinie. Gleiches gilt für Fremdatome auf Gitterplätzen, die auch nur dann zu Rückstreuung führen, wenn ihr Atomradius größer ist, als der des Atoms, das sie ersetzen.

Solange nicht mit ergänzenden Charakterisierungsmethoden Hinweise auf die anderen drei Kristalldefekte in Abb. 3.5 (z.B. können Röntgen-Polfiguren Aufschluß über Einschlüsse der kubischen Nitridphase geben) und deren Häufigkeit gefunden werden, ist anzunehmen, daß die Rückstreuraten im Wesentlichen der Versetzungsdichte proportional sein sollte.

3.1.4 Röntgendiffraktometrie

X-Ray diffraction (XRD) gibt Auskunft über die Kristallinität einer Probe, im Gegensatz zu RHEED stammen die gewonnenen Informationen aber aus einem wesentlich größeren

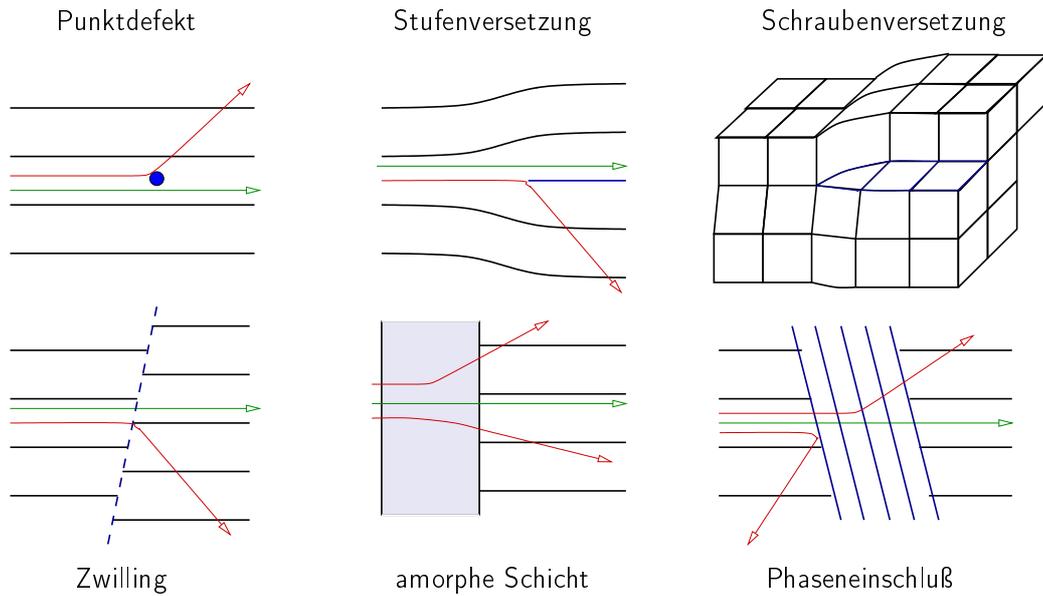


Abbildung 3.5: Ionen-Channeling und Defekte

Volumen, über das der Röntgenstrahl mittelt. Die Reflexion des Kristalls wird dazu unter den apparativ zugänglichen Austrittswinkeln untersucht, wobei diese gerade dem Einfallswinkel entsprechen müssen, damit die Bragg-Bedingung erfüllt ist (ω - 2θ -scan wobei $\theta = \omega$, s. Abb. 3.6.) Allerdings wurde ohne Schlitzblende am Detektor gemessen, so daß die Messung einem reinen ω -scan entspricht, bei dem lediglich der Detektor nachpositioniert wurde.

Eine solche *Rocking-Kurve* weist Bragg-Peaks auf, deren Lage die Gitterkonstanten identifiziert. Die Breite der Peaks gibt Aufschluß darüber, wie homogen das Gitter im Probenvolumen ist. Während die Position der Peaks sich einfach aus der Bragg-Bedingung errechnen läßt, ist die Untersuchung der Gründe für eine Verbreiterung ein Problem der dynamischen Streutheorie mit vielen Unbekannten.

Lage der Bragg-Peaks:

$$2 \frac{d}{i} \cdot \sin(\omega) = \lambda \quad (3.3)$$

Bei d handelt es sich um die Gitterkonstante senkrecht zur Kristalloberfläche, der Peak stammt von der Schar von Netzebenen mit Miller-Indizes $(000i)$ und ω ist der Ein- und Ausfallswinkel. Eine weit verbreitete Röntgenquelle in der Strukturuntersuchung ist Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung mit $\lambda(\gamma) = 0.1540562$ nm.

Beim Durchfahren der Rocking-Kurve werden Bragg-Peaks nur dann detektiert, wenn eine Netzebenen-Normale die Winkelhalbierende in der Ebene zwischen Ein- und Ausfallsrich-

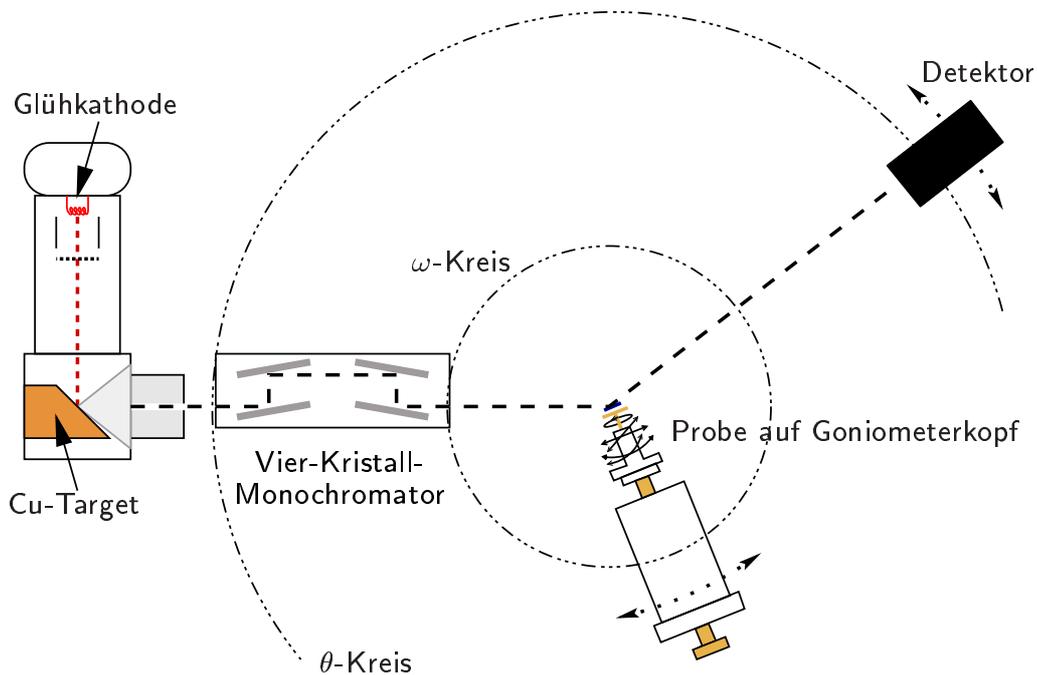


Abbildung 3.6: Zwei-Kreis Fünf-Kristall-Diffraktometer

ung bildet. Ist dies nicht der Fall, weil die Netzebenen gegenüber dem Goniometerkopf verkippt sind, muß diese Verkipfung zuerst ausgeglichen werden.

Im Falle des *SiC* mit 3.5° nomineller Verkipfung von (0001) zur Substratoberfläche wurde eine Laueapparatur benutzt, bei der über eine Photoplatte ein Schnitt durch das dreidimensionale Beugungsbild des Kristalls aufgenommen wird. Der Röntgenstrahl trifft dazu durch ein Loch in der Photoplatte auf den Kristall, von wo er zurück auf den Film geworfen wird. Bei bekanntem Abstand zwischen Kristall und Film läßt sich der Verkipfungswinkel des Beugungsbilds gegenüber dem Filmzentrum ausmessen.

3.1.5 Rasterkraftmikroskop

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine Untersuchungsmethode, die es ermöglicht, Strukturen der Oberflächen nahezu beliebiger Materialien zu visualisieren [Ebert, 1998]. Es handelt sich dabei um eine Spitze (etwa aus Wolfram) von atomarer Feinheit, die z.B. durch Ätzen hergestellt wurde und auf einem federnden „Blech“, dem sog. *cantilever*, angebracht ist. Diese Spitze wird über die zu untersuchende Oberfläche gezogen und dabei die Verzerrung des *cantilevers* registriert, indem z.B. ein Spiegel daran befestigt ist, der einen Laserstrahl ablenkt (Abb. 3.7).

Offensichtlich kann atomare Auflösung nur mit einem Positionierungsmechanismus ebensolcher Genauigkeit bewerkstelligt werden. Diese Aufgabe übernehmen Piezokristalle, die

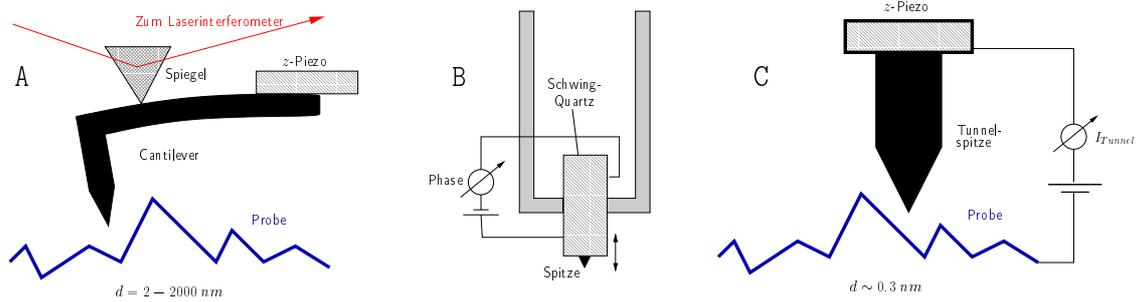


Abbildung 3.7: Rasterkraftmikroskop (A), UHV-AFM Spitze (B) und Rastertunnelmikroskop (C).

sich abhängig von der angelegten Spannung um Bruchteile ihrer Gitterkonstanten (also im Å-Bereich) ausdehnen oder zusammenziehen können.

Bei dem atomic force microscope (AFM) am MBE-Reaktor ist dagegen die Spitze selbst auf einen weiteren Piezokristall geklebt (Abb. 3.7), der in Schwingungen versetzt wird. In diesem sog. *tapping mode* wird elektronisch beobachtet, mit welcher Verzögerung die Spitze dem angelegten Signal antwortet, wenn sie beim Schwingungsvorgang ins Potential der Probenoberfläche eintaucht (Phasenverschiebung durch van der Waals und elektromagnetische Wechselwirkung).

Etwas schwierig ist auch zu entscheiden, ob Strukturen von der Spitze herrühren oder tatsächlich auf der Oberfläche vorhanden sind. Für leitende Materialien wie *GaN* bietet sich auch an, Rastertunnelmikroskopie zu betreiben, bei der der Tunnelstrom zwischen den elektrischen Oberflächenzuständen und einer leitenden Spitze gemessen wird (Abb. 3.7). Das erzielte Bild gibt die Zustandsdichte an der Probenoberfläche wieder, die oft auch Rückschlüsse auf die Kristallstruktur der Oberfläche erlaubt [Ebert, 1998].

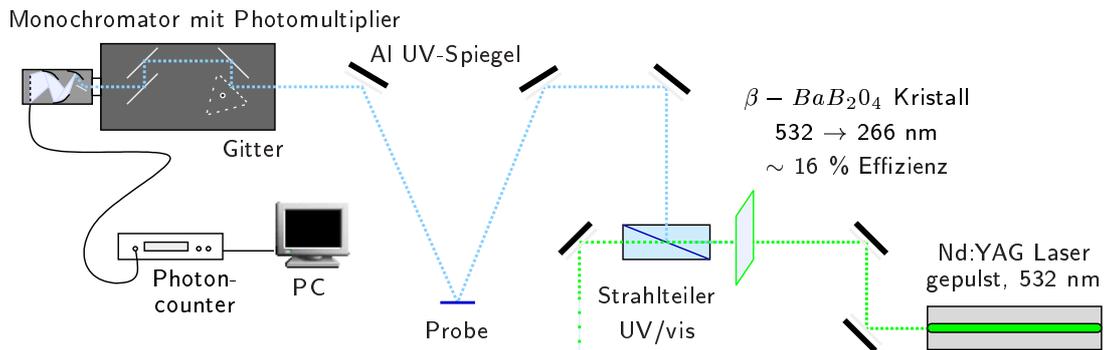


Abbildung 3.8: Konzept für den UV-PL Meßplatz des Kristallographischen Instituts

3.2 Optische Charakterisierung

3.2.1 Photolumineszenz

Eine UV-Laser-Quelle, z.B. ein Frequenz-vervierfacher *Nd : YAG* Laser kann dazu benutzt werden, im Halbleitermaterial elektronische Interband-Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband anzuregen (s. Abb. 3.8). Die so im Leitungsband erzeugte Ladungsträger-Population ist weit vom thermischen Gleichgewicht entfernt und rekombiniert folglich. Dies geschieht in der Regel unter Reemission von Strahlung mit der Energie der Bandlücke.

Es ist aber auch Emission direkt unterhalb der Bandlücke beobachtbar, wenn sich analog zum Positronium Paare von freien Elektronen und Löchern bilden, die schwach aneinander gebunden sind (für Nitride liegt die Bindungsenergie in der Größenordnung von 200 *meV* und entspricht gerade dem Energieabstand zur Bandlückenlumineszenz) und im Festkörper als freie Excitonen bezeichnet werden. Diese Excitonen können sich auch dann bilden, wenn z.B. einer der beiden Bindungspartner an ein Dotierstoffatom gebunden ist. Dies wird als Akzeptor- bzw. Donator-gebundenes Exciton bezeichnet, und tritt im Lumineszenzspektrum bei tieferen Energien auf, wobei der Energieunterschied zum freien Exciton gerade der Bindungsenergie an das Dotierstoffatom entspricht (s. dazu 5.4.1).

Die photo luminescence (PL) wird nun mittels eines Monochromators und Photomultipliers analysiert und detektiert. Aus der Analyse ergeben sich die Bandlücke und ggf. die energetische Lage strahlender Rekombinationszentren. Die Rekombination an Kristallfehlern oder Störstellen (Rekombinationszentren nahe der Bandlückenmitte) erfolgt häufig nicht-strahlend und führt demnach zu niedriger Lumineszenzintensität. Gute Proben zeichnen sich also durch helle Lumineszenz und vor allem durch niedrige Halbwertsbreite des Bandlückenpeaks aus, an der die Kristallhomogenität abzulesen ist.

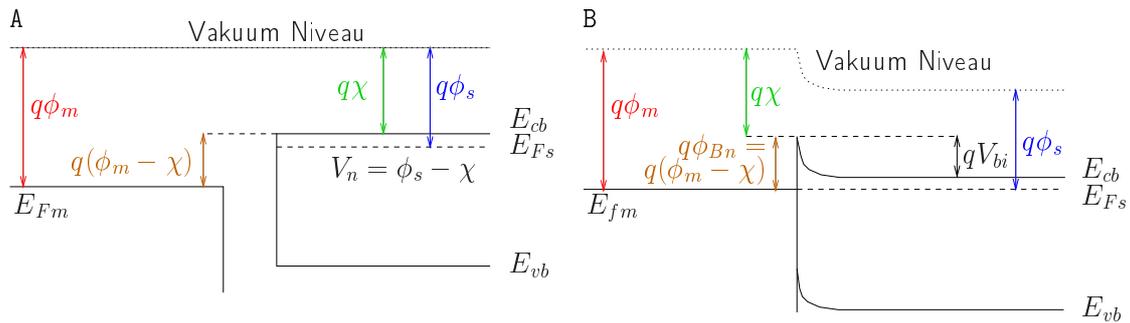


Abbildung 3.9: Ausbildung eines Schottky-Kontakts. Metall- & n -Halbleiter-Bandschemata vor (A) und nach dem Kontakt (B), zur Bezeichnung siehe 3.3.1

3.2.2 Cathodolumineszenz

In Anbetracht der Nähe zur Vakuum-UV-Grenze bei 170 nm und dem Mangel an günstigen, intensiven UV-Laser-Quellen bietet sich an, die Anregung durch eine Elektronenquelle zu ersetzen. Die Schwierigkeit dabei liegt darin, das cathodo luminescence (CL)-Signal im Vakuum zu sammeln und auszukoppeln. Leichter noch als beim Laser lässt sich beim Elektronenstrahl Ortsauflösung realisieren, allerdings nur bei leitenden Proben, da sich sonst wegen des fokussierten Elektronenstrahls mit resultierend hoher Stromdichte in der untersuchten Probe Ladung anreichert und ein Gegenfeld aufbaut. In der Regel ist der CL-Aufbau einer der Zusätze eines scanning electron microscope (SEM), das Elektronen detektiert, die von einer Probenoberfläche rückgestreut werden.

3.3 Elektrische Charakterisierung

3.3.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Eine sinnvolle erste Charakterisierung von Kontakten auf Halbleitermaterial ist die Strom-Spannungs-Kennlinie, die im Falle ohmscher Kontakte eine Gerade durch Null ergeben sollte. Die Steigung ist entweder durch den spezifischen Widerstand des Halbleiters oder den Kontaktwiderstand bestimmt. Da GaN dotierbar ist (und dementsprechend hohe Leitfähigkeit aufweisen kann), ist Letzteres zumindest möglich, beim hochisolierenden AlN dürfte wohl eher das Halbleitermaterial bestimmend sein.

Häufig zeigt sich jedoch die typische Diodenkennlinie, die auf einen Schottky-Kontakt zwischen Metall und Halbleiter (Abb. 3.9 am Bsp. eines n -Halbleiters) hinweist. Der Grund für die Ausbildung einer Schottky-Barriere an der Metall-Halbleiter Grenzfläche ist der

Ladungsträgerfluß zum Ausgleich der Fermi-Niveaus in Halbleiter und Metall. Unter der Nebenbedingung eines kontinuierlichen Vakuumniveaus, bildet sich eine Barriere der Höhe:

$$-e\phi_{Bn} = -e(\phi_m - \chi) = -e(V_{bi} + V_n) \quad (3.4)$$

wobei $-e\phi_m$ die Austrittsarbeit des Metalls für ein Elektron bei der Fermi-Energie ins Vakuum, $-e\chi$ die Elektronenaffinität des Halbleiters (die Energie zwischen Leitungsbandkante und Vakuum), V_{bi} der eingebaute Potentialsprung zwischen dem Fermi-Niveau des Metalls und der Leitungsbandkante des Halbleiters und $-eV_n$ der Abstand zwischen Fermi-Energie und Leitungsbandkante ist (vgl. Abb. 3.9, $-e\phi_s$ ist die Austrittsarbeit des Halbleiters, also der energetische Abstand von Fermi- und Vakuumniveau.)

Die exponentielle Strom-Spannungs-Charakteristik der Schottky-Barriere (Abb. A.5) entspricht der des p - n -Übergangs und wird in Appendix A.3 hergeleitet.

3.3.2 Hall-Messungen

Hall-Messungen liefern Informationen zu den elektrischen Material-Parametern in Tabelle 3.1. Dazu werden ohmsche Kontakte an der Probe angebracht und Strom und Spannung bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen gemessen (siehe Abb. 3.10).

Leitfähigkeit	$\sigma \doteq \frac{j}{E} = \frac{dj}{U\sigma}$
spezifischer Widerstand	$\rho = \sigma^{-1}$
Ladungsträgerkonzentration	n/p
Beweglichkeit	μ_e/h

Tabelle 3.1: Einige elektrische Material-Parameter

Aus den Messungen ergibt sich der Hall-Koeffizient (zur Bezeichnung s. Abb. 3.10):

$$R_H \doteq \frac{E_y}{j_x B} = \frac{\mu B}{\sigma B} = \frac{1}{nq} \quad (3.5)$$

Allerdings ist dies der einfachste Fall, der häufig einiger *Korrekturen* bedarf, so z.B. wenn verschiedene Ladungsträgersorten am Stromtransport beteiligt sind (siehe Appendix A.4.1) oder wenn die Streuprozesse der Ladungsträger energieabhängig sind (vgl. Herleitung in A.4) \rightarrow Korrekturfaktor für reale Systeme (z.B. für $n - Ge^1 \frac{3\pi}{8}$)

¹Wegen Streuung an akustischen Phononen.

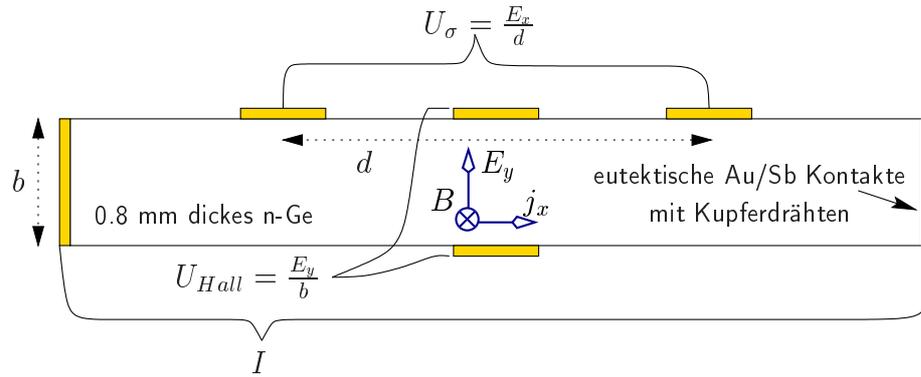


Abbildung 3.10: Beispiel für klassische Hall-Geometrie. Bei I handelt es sich um den angelegten Strom, die Leitfähigkeitsmessung erfolgt über U_σ und U_{Hall} ist die Hall-Spannung

Es ergibt sich dann in Fall der Nitride²:

$$R_H = 1 \cdot \frac{-n\mu_e^2 + p\mu_h^2}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2} \quad (3.6)$$

Da das Anbringen ohmscher Kontakte immer etwas problematisch ist und die klassische Hall-Geometrie bei dünnen Schichten nicht anzuwenden ist, bietet sich eine äquivalente Geometrie (Abb. 3.11) an, die nach van der Pauw [van der Pauw, 1958] benannt ist:

Die vier Kontakte werden zyklisch permutiert mit wechselnden Stromrichtungen gemessen (Abb. 3.11), wodurch Probleme mit einem Kontakt schnell offenbar werden. Außerdem erhöht sich so die Statistik der Messungen von U_σ und U_{Hall} auf acht.

Problematisch ist bei Messungen an sehr dünnen Schichten immer die Raumladungszone am Substrat-Epischicht-Übergang - z.B. wird bei einem n -leitenden SiC -Substrat deren Ausdehnung in die Epischicht von der Dotierung des SiC und des Nitrids abhängen. Messungen an Proben unter $400nm$ Schichtdicke auf SiC dürften somit mit Vorsicht zu behandeln sein, insbesondere ist auch möglich, daß sich bei so dünnen Schichten ein Leitungskanal durch das leitende Substrat ausbildet.

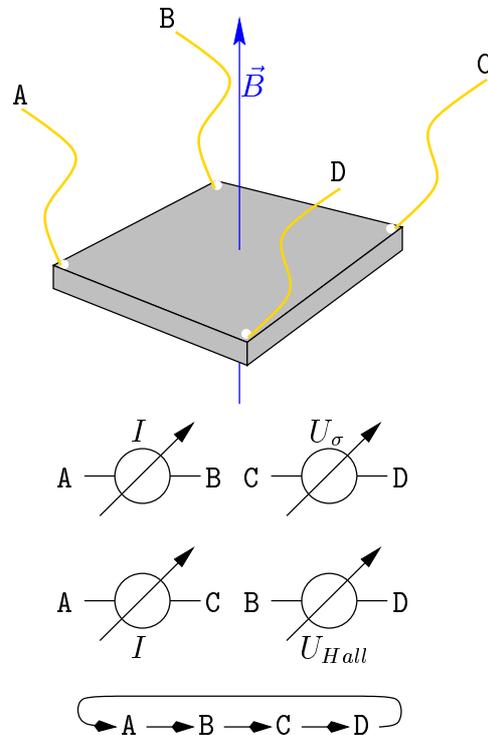


Abbildung 3.11: Die van der Pauw Hall-Geometrie. Dargestellt sind die Anschlußbelegungen für die Leitfähigkeits- (U_σ) und die Hall-Messung (U_{Hall}).

²Der Korrekturfaktor wird für Nitride vorläufig mit 1 angenommen, s. A.4...

4

Epitaxie von Gallium-Nitrid

Wie in der Einleitung erwähnt, ist $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) mit erhöhtem Al -Gehalt ein im Vergleich zu UV-Detektoren auf GaN -Basis vielversprechendes Material im Hinblick auf bessere Ausblendung des Sonnenspektrums (breitere Bandlücke) sowie höhere Temperaturbeständigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Strahlungsresistenz (kürzere Bindungslängen). Um aber $Al_xGa_{1-x}N$ züchten zu können, gilt es zuerst die Züchtung von GaN und AlN zu beherrschen.

Daß für GaN wesentlich mehr Literaturwerte existierten [Foxon and Orton, 1998], machten es zum Material der Wahl für die ersten Züchtungsexperimente, bevor zur Züchtung von AlN übergegangen wurde.

4.1 GaN: Untersuchungen zu Züchtungsparametern

Ein wichtiges Hilfsmittel vor und während des MBE Wachstums ist das RHEED-Bild, das in situ Aufschluß über den Zustand der momentanen Epitaxieoberfläche gibt (vgl. 3.1.1) und damit eine erste Bewertung der verwendeten Züchtungsparameter erlaubt:

1. Substrate guter Qualität sollten nach dem Ausgasen ein streifiges RHEED-Bild (Abb. 4.1, links) aufweisen.
2. Bei der Nitridifizierung ist zu beachten, daß zu lange Nitridifizierungsdauern die morphologische Integrität des Al_2O_3 Substrats gefährden ([Grandjean et al., 1997]). Eine Abschätzung der benötigten Nitridifizierungsdauer kann über die Beobachtung des RHEED-Bilds bewerkstelligt werden: Da AlN eine deutlich kleinere Gitterkonstante aufweist als Al_2O_3 (s. Tab. 2.2) macht sich die Konvertierung durch vergrößerte RHEED-Streifenabstände bemerkbar.
3. Während der Nukleierung bei tiefer Temperatur zeigt das RHEED Punkte (Abb. 4.1, Mitte), die verminderte Diffusion der Spezies an der Oberfläche erzwingt also tatsächlich, wie erwünscht, drei-dimensionales Wachstum.
4. Zu Beginn des Wachstums ist eine genaue Beobachtung des RHEED-Schirms von großer Wichtigkeit, da sich dort bereits in den ersten Minuten der Epitaxie abzeichnet, ob eine erfolgreiche Züchtung möglich scheint.

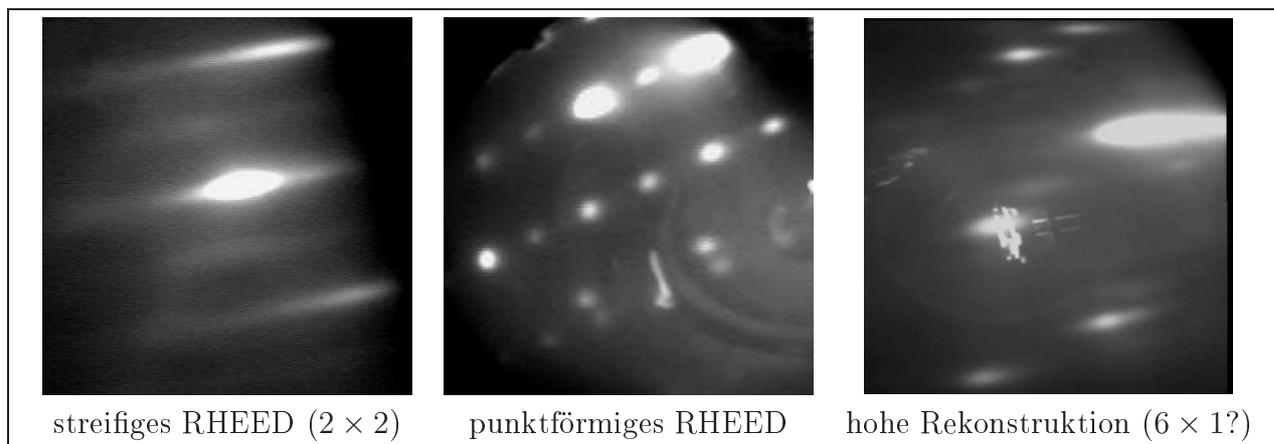


Abbildung 4.1: RHEED-Bilder

Die Optimierung der Züchtungsparameter bestand vor allem darin, die Nukleationsphase in Bezug auf Dauer und Temperatur zu optimieren, da bereits Arbeiten zu möglichen V : III Fluxverhältnissen, Wachstumsraten & Substrattemperaturen vorlagen (zum Überblick: [Foxon and Orton, 1998]).

4.1.1 Abhängigkeit der Wachstumsrate von den Flußverhältnissen

Zur Feststellung der Wachstumsrate wurden die Schichtdicken der gezüchteten Proben mittels Rutherford-Rückstreuung von J. Portmann, Fakultät für Physik der Universität Freiburg gemessen (Abb. 4.2).

Um allerdings die Wachstumsrate der Proben im Vorhinein abschätzen zu können, wurde auf Basis der Gleichung 2.1 (jetzt für ankommende statt ausströmende Partikel betrachtet) versucht, diese aus dem gemessenen Ga - oder Al -Fluß zu berechnen:

$$\frac{dN}{Adt} = (p_{eq} - p) \sqrt{\frac{\mathcal{N}_A}{2\pi MK_B T}} [m^{-2}s^{-1}] \quad (4.1)$$

Dabei ist N die Anzahl der ankommenden Teilchen, A die Einheitsfläche auf dem Substrat, p der Partialdampfdruck der wachstumskontrollierenden Gruppe-III Spezies ($p_{eq} \ll p$, somit Hintergrunddruck p_{eq} vernachlässigbar), \mathcal{N}_A die Avogadrokonstante, M die Masse der ankommenden Spezies (hier immer $M = M(N_2) = 28 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}$, da die Ionisationsmeßröhre auf N_2 geeicht ist. Für Ga und Al sind die vom Hersteller angegeben Ionisationswahrscheinlichkeiten von 1.7 bzw. 0.92 zu berücksichtigen), k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur des umgebenden Vakuums (Ann.: 300K, Ionisationsmeßröhre bei 300K geeicht).

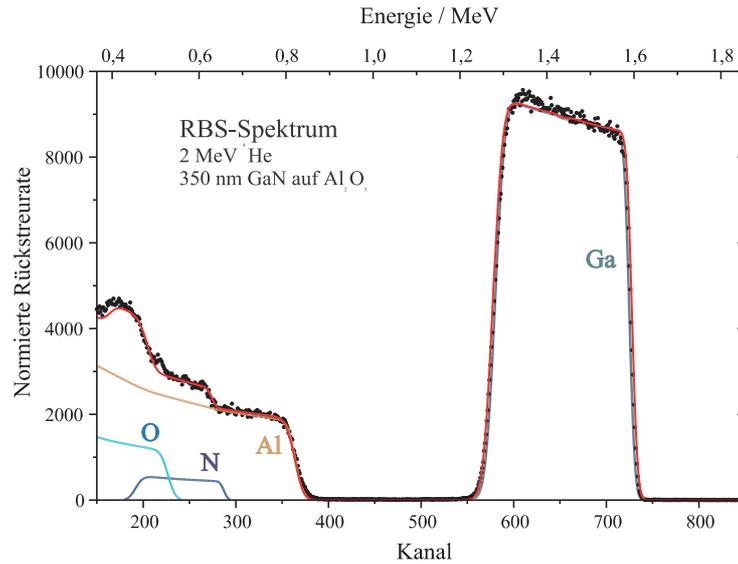


Abbildung 4.2: Beispiel eines RBS-Spektrums von GaN zur Schichtdickenbestimmung. Die Pfeile signalisieren element-spezifische Beiträge [Messung: J. Portmann].

Hierbei liegt die Annahme zu Grunde, daß analog zur $GaAs$ -Züchtung mit einem Überschuß der Gruppe V -Komponente (hier also N) gezüchtet wird und damit die Wachstumsrate durch das Gruppe III -Angebot bestimmt ist.

Die Ionisationsmeßröhre gibt den Fluß in $Torr$ an, was $1.33 \cdot 10^2 Pa$ entspricht. Somit folgt für einen gemessenen Gruppe III -Fluß von $1.4 \cdot 10^{-7} Torr$:

$$Ga : \frac{dN}{Adt} = 1.7 \cdot 8.33 \cdot 10^{22} \frac{1.33 \cdot 1.4 \cdot 10^{-5} Pa}{\sqrt{28 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol} 300K}} = 9.1 \cdot 10^{17} \frac{Atome}{m^2 s} \quad (4.2)$$

$$Al : \frac{dN}{Adt} = 0.92 \cdot 8.33 \cdot 10^{22} \frac{1.33 \cdot 1.4 \cdot 10^{-5} Pa}{\sqrt{28 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol} 300K}} = 4.9 \cdot 10^{17} \frac{Atome}{m^2 s} \quad (4.3)$$

Die Züchtung erfolgt entlang der c -Achse, weshalb wir pro m^2 für die Bedeckung einer atomaren Monolage $\frac{1m^2}{a^2} \simeq 9.8 \cdot 10^{18}$ Atome für GaN bzw. $\frac{1m^2}{a^2} \simeq 10.3 \cdot 10^{18}$ Atome für AlN notwendig¹ sind. Wegen Stöchiometrie enthält die Monolage also gerade halb so viele Ga bzw. Al Atome.

Damit lassen sich die Wachstumsraten bei $1.4 \cdot 10^{-7} Torr$ Fluß berechnen als:

¹Beachte, daß im hexagonalen Gitter $\frac{1}{2}a^2$ Fläche $3 \cdot \frac{1}{6}$ Atome enthält !

$$Ga : \frac{d\#}{dt} = \frac{9.1 \cdot 10^{17} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2 \text{s}}}{0.5 \cdot 9.8 \cdot 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}} = 0.186 \frac{\text{Monolagen}}{\text{s}} \simeq 350 \frac{\text{nm}}{\text{h}} \quad (4.4)$$

$$Al : \frac{d\#}{dt} = \frac{4.9 \cdot 10^{17} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2 \text{s}}}{0.5 \cdot 1.03 \cdot 10^{19} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}} = 0.095 \frac{\text{Monolagen}}{\text{s}} \simeq 170 \frac{\text{nm}}{\text{h}} \quad (4.5)$$

Häufig wurden mit RBS (s. Abb. 4.2) deutlich geringere Schichtdicken gemessen als errechnet; dieses Phänomen wurde dann am Aluminium-Nitrid näher untersucht (s. 5.1.2). Bei der Gallium-Nitrid Züchtung auf Saphir konnten keine RHEED-Oszillationen beobachtet werden, die zur in-situ Bestimmung der Wachstumsrate herangezogen werden könnten. Diese Beobachtung bestätigt die Ergebnisse in [Daudin and Widmann, 1997], wo nur für extrem niedrige Wachstumstemperaturen (400 °C) Oszillationen für GaN beobachtet werden konnten. Als Begründung wird eine hohe Oberflächenbeweglichkeit von Ga vorgeschlagen, weshalb bei hohen Temperaturen statt 2D-Nukleation der Einbau an vorhandenen Stufen erfolgt.

4.2 GaN: Optimierung der Wachstumsparameter

An den Galliumnitrid-Proben wurden zusammen mit Dr. M. Kunzer vom Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik (IAF) Photolumineszenz-Messungen durchgeführt. Da Lumineszenzmessungen bei Raumtemperatur mittels eines charge coupled device (CCD)-Arrays sehr schnell zu informativen Spektren führen, ist es durchaus sinnvoll, eine erste Optimierung des Wachstums an Hand von Lumineszenz-Halbwertsbreiten vorzunehmen (wenn auch nicht ausschließlich, es gilt neben den optischen auch elektrische und morphologische Material-Parameter mit zu berücksichtigen).

4.2.1 Abhängigkeit der Bandlücke von den Nukleationsbedingungen

PL-Messungen an GaN auf Saphir (Abb. 4.3) zeigen mit fortlaufender Optimierung der Züchtungsparameter immer höhere Bandlücken (ein Zeichen für zunehmende Verspannung und damit niedrigere Versetzungsdichte) und immer weniger Lumineszenz aus Störstellen in der Bandlücke (gelbe Lumineszenz). Auch nimmt die Halbwertsbreite der Bandlückenlumineszenzpeaks entsprechend ab (vgl. auch Tabelle 4.1).

Die Entwicklung ist den Spektren der Proben LS002, LS003, LS004, LS007 & LS008 (Abb. 4.3) gut anzusehen, bei LS010 handelt es sich um einen Züchtungsversuch bei niedrigen Temperaturen (*low temperature*: LT, $T_{Pyro} = 650 \text{ °C}$ statt 750 °C), der zu optisch „totem“ Material geführt hat, dessen Lumineszenz um mehrere Größenordnungen schwächer ist, als die vergleichbarer Proben bei höherer Wachstumstemperatur. Verantwortlich

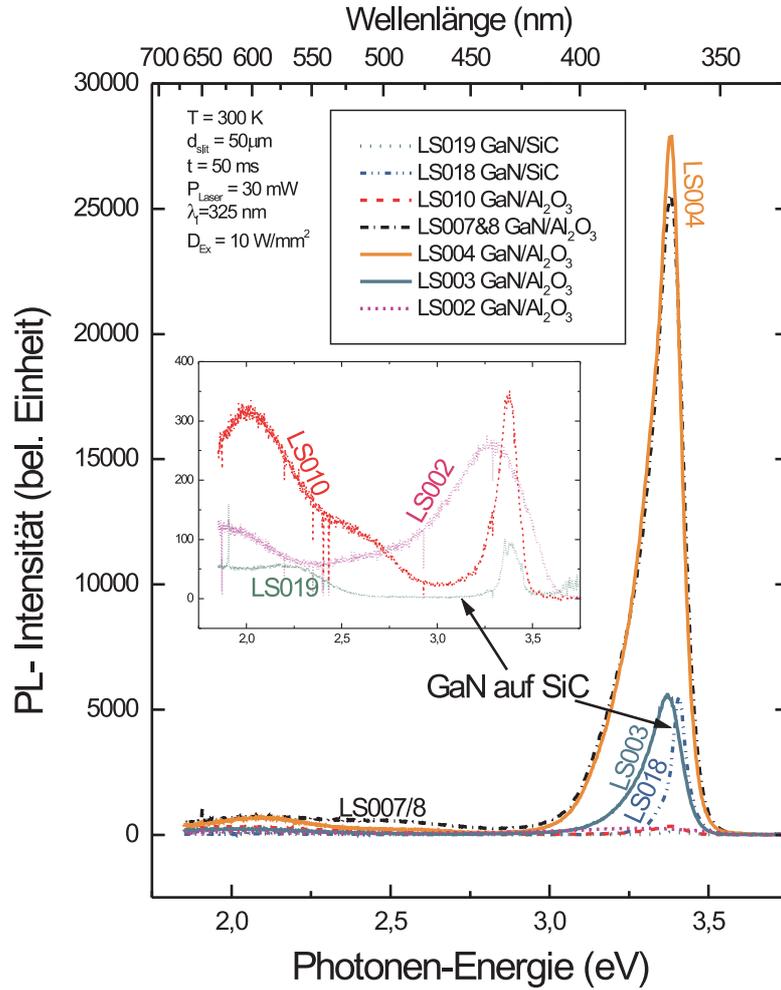


Abbildung 4.3: Photolumineszenz-Spektren von *GaN* auf Al_2O_3 und *SiC*

Probe	Substrat	V:III Verhältnis	t_{nuk} sec	T_{nuk}^{Pyro} °C	RBS:d nm	PL:Egap eV	PL:FWHM meV	yellow PL % PL	XRF
GaN LS002	Al_2O_3	166.67	45	650	330	3.30	493	206	3660
GaN LS003	Al_2O_3	178.57	600	900	–	3.37	82/174	36	2590
GaN LS004	Al_2O_3	178.57	600	650	460	3.38	130	9	1597
GaN LS007	Al_2O_3	166.67	600	647	–	3.38	78/94	24	–
GaN LS008	Al_2O_3	178.57	600	650	380	3.38	78/85	22	–
GaN LS010	Al_2O_3	178.57	600	550	–	3.36	118	500	–
GaN LS018	<i>SiC</i>	52.86	155	650	180	3.41	52	5	803
GaN LS019	<i>SiC</i>	52.86	195	653	330	3.38	87	220	877

Tabelle 4.1: Photolumineszenz von *GaN* Proben auf Al_2O_3 und *SiC*

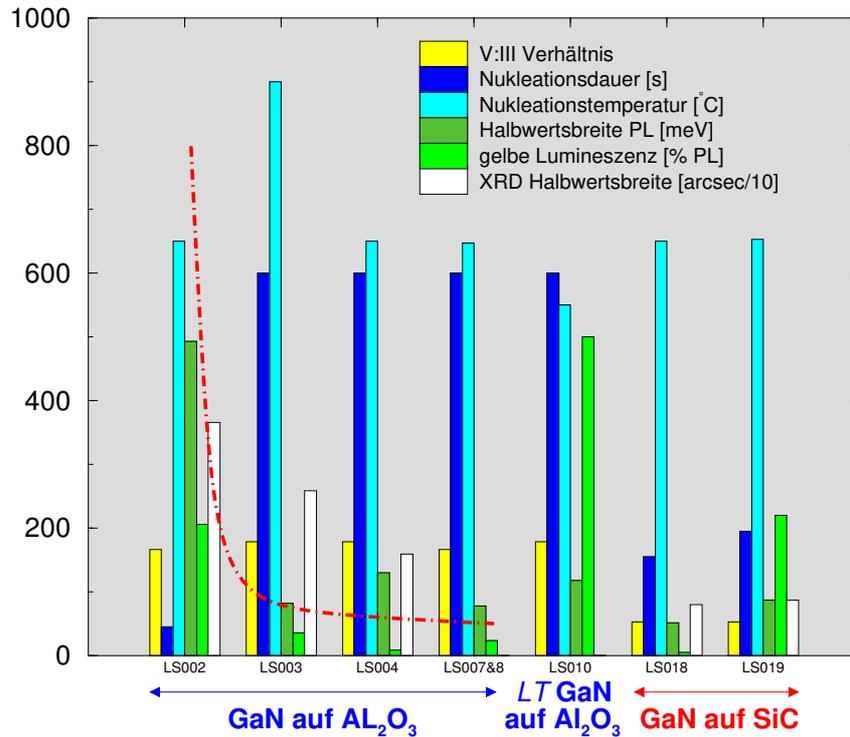


Abbildung 4.4: Optimierung des GaN -Wachstums auf Al_2O_3 anhand von PL. Die Abnahme von gelber Lumineszenz und PL-Halbwertsbreite mit verbesserten Nukleationsbedingungen auf Al_2O_3 wird durch die unterbrochene rote Linie symbolisiert. Eine entsprechende Tendenz kann für LS002-004 auch bei der Röntgen-Halbwertsbreite (vgl. Abschnitt 4.2.2) beobachtet werden.

dafür dürfte eine bevorzugte Rekombination an den Störstellen sein, da die gelbe Lumineszenz ausgeprägter als z.B. bei LS004 ist (Abb. 4.3). An den Proben LS007 und 008 wurde die Reproduzierbarkeit der Züchtungsexperimente getestet, was mit nahezu identischen PL-Spektren zu einem positiven Ergebnis führte.

Eine visuelle Gegenüberstellung der PL-Ergebnisse zusammen mit Röntgenergebnissen (vgl. Abschnitt 4.2.2) erfolgt in Abb. 4.4:

Die Optimierung bestand bei GaN in erster Linie darin, die Dauer und Wachstumstemperatur der Züchtung der Nukleationsschicht auf Al_2O_3 zu variieren. Bei konstantem Flußverhältnis zeigte sich sowohl in PL als auch XRD (s. Abb. 4.4), daß die Züchtung einer Nukleationsschicht bei abgesenkten Temperaturen in der Tat zu qualitativ besseren Schichten führt (vgl. 2.1.1). Auf SiC scheint auch schon eine kürzere Nukleationsphase diesen Effekt zu zeigen (Abb. 4.4, rechts).

Die besten Halbwertsbreiten für MOCVD GaN -Proben des Instituts für Angewandte Festkörperphysik auf Saphir liegen zum Vergleich bei $32 - 35 \text{ meV}$ [Kunzer, 1998], in der Lite-

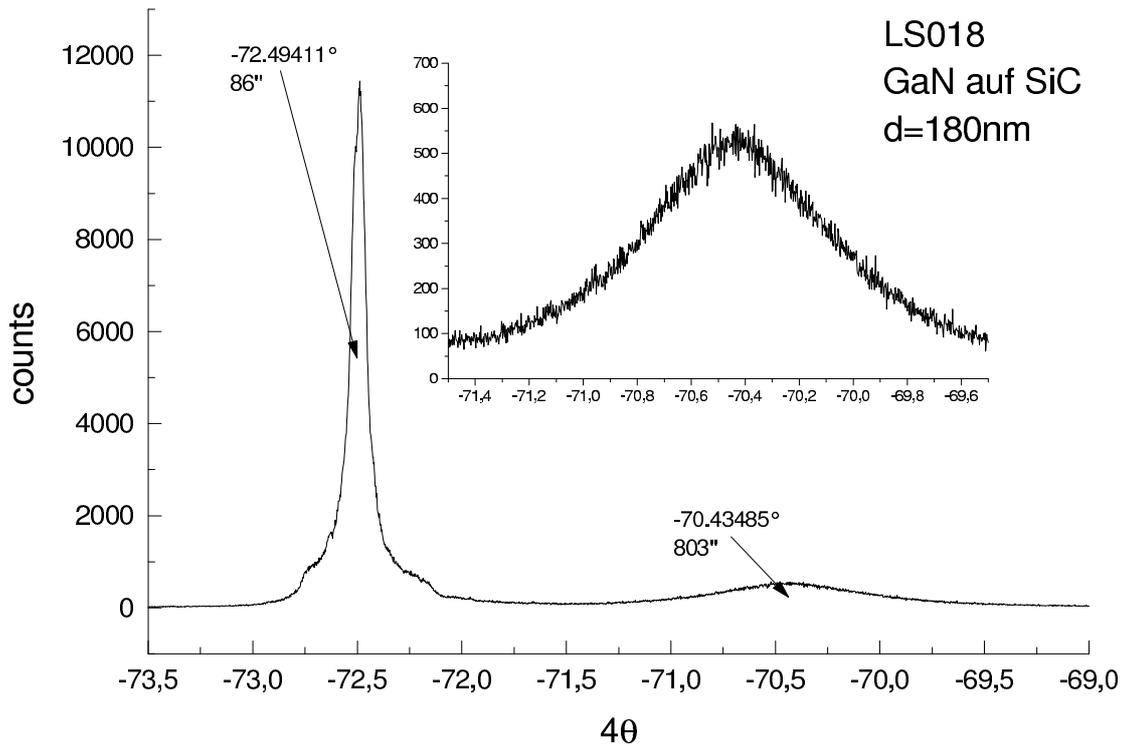


Abbildung 4.5: Beispiel einer *GaN*-Rockingkurve für die Probe LS018, die etwa bei Verhältnis $N_2 : Ga = 50$, Wachstumstemperatur $T_{Pyro} = 750 \text{ }^\circ C$ gezüchtet wurde. Links ist der *SiC* Substrat-Peak zu sehen, rechts der schwache Peak von 180 nm GaN

ratur werden Halbwertsbreiten bei Raumtemperatur zwischen 20 und 70 meV verzeichnet [Foxon and Orton, 1998].

4.2.2 Nukleation und Morphologie

Zusätzlich zur optischen Charakterisierung galt es auch die Entwicklung der morphologischen Eigenschaften der Proben zu dokumentieren:

Abb. 4.5 zeigt eine typische Rockingkurve (ω -scan, vgl. 3.1.4) für *GaN*, der schmale Reflex zu niedrigeren 4θ -Werten stammt vom Saphir-Substrat während der breite *GaN* (0002)-Reflex bei höheren 4θ -Werten auftritt.

Bezüglich der Röntgenhalbwertsbreiten gibt [Foxon and Orton, 1998] typische Werte von $5 - 20 \text{ arcmin}$ für ω -Messungen an, die wegen der bei hexagonalem *GaN* auf Saphir ausgeprägten Mosaizität so hoch liegen. Zum Vergleich lässt sich für *GaAs*-Homoeptaxie durchaus ein Wert von 20 arcsec erreichen.

Analog zur PL nehmen die Halbwertsbreiten mit verbesserter Nukleationsschicht ab (vgl. Tabelle 4.1 und Abb. 4.4), die festgestellte Abhängigkeit von den Nukleationsparametern ist

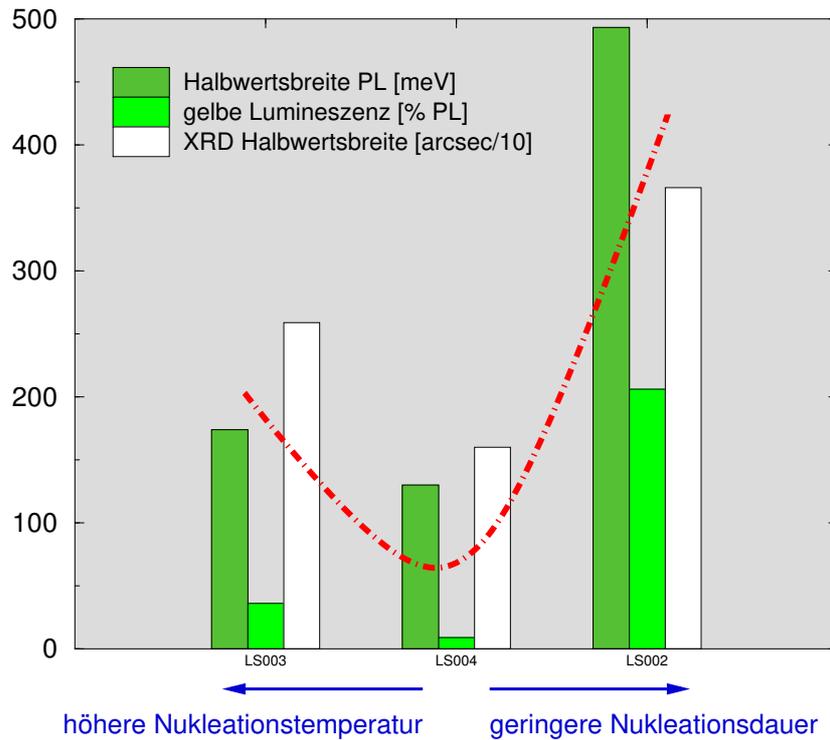


Abbildung 4.6: Optimierung des GaN -Wachstums auf Al_2O_3 anhand von PL und XRD. Die Verbesserung der Materialqualität lässt sich mit Nukleationsdauer und -temperatur korrelieren, wie die eingezeichnete rote Linie zeigt.

in Abb. 4.6 noch einmal verdeutlicht. Somit konnten sowohl die morphologischen als auch optischen Eigenschaften der gezüchteten GaN -Schichten auf einen im Literaturvergleich guten Stand gebracht werden, woraufhin zur Züchtung von AlN übergegangen wurde.

5

Epitaxie von Aluminium-Nitrid

5.1 AlN: Untersuchungen zu Züchtungsparametern

Nach erfolgter *GaN*-Züchtung mit guten Ergebnissen wurde mit der Verfügbarkeit der *SiC*-Substrate von der Uni Erlangen zur Züchtung von *AlN* übergegangen. Wie für *GaN* wird vor und während des *AlN*-Wachstum das RHEED-Bild betrachtet (vgl. 4.1) um eine erste Beurteilung der eingestellten Züchtungsparameter vorzunehmen:

1. Auch hier gilt, daß Substrate guter Qualität nach dem Ausgasen ein streifiges RHEED-Bild (Abb. 4.1, links) aufweisen sollten.
2. Bei der Nitridifizierung wurde die benötigte Nitridifizierungsdauer ebenfalls über die Beobachtung des RHEED-Bilds abgeschätzt: Da *AlN* eine deutlich kleinere Gitterkonstante aufweist als Al_2O_3 (s. Tab. 2.2) macht sich die Konvertierung durch vergrößerte RHEED-Streifenabstände bemerkbar. So wurde bei $T_{pyro} = 900\text{ °C}$ Substrattemperatur etwa für 10 Minuten nitridifiziert (vgl. [Grandjean et al., 1997]).
3. Bei *AlN* schien eine Nukleierung nicht notwendig, da die Fehlanpassung zu *SiC* bei nur 1% liegt. Diese Vorhersage traf auch in der Tat zu: Ohne Nukleation trat auf *SiC* Substrat schon zu Beginn der Epitaxie streifiges RHEED auf. Dagegen führte eine Nukleation erst viel später zu streifigem RHEED - wenn überhaupt.

Die Optimierung der Züchtungsparameter bestand hier darin, Züchtungsreihen mit verschiedenen $V : III$ Fluxverhältnissen & Wachstumsraten durchzuführen. Die Substrattemperatur wurde durch die Spezifikationen des verwendeten Ofens auf $T_{pyro} = 900\text{ °C}$ beschränkt, nachdem höhere Temperaturen ($T_{pyro} = 1100\text{ °C}$) Beschädigungen verursacht hatten.

5.1.1 Untersuchung der AlN-Wachstumsmodi mit RHEED

Für bei 900 °C gezüchtete Proben (LS020-LS037) zeigt Abb. 5.1 wie sich das RHEED-Bild bei verschiedenen Gruppe- $V : III$ Fluxverhältnissen dargestellt hat. Eine vorsichtige

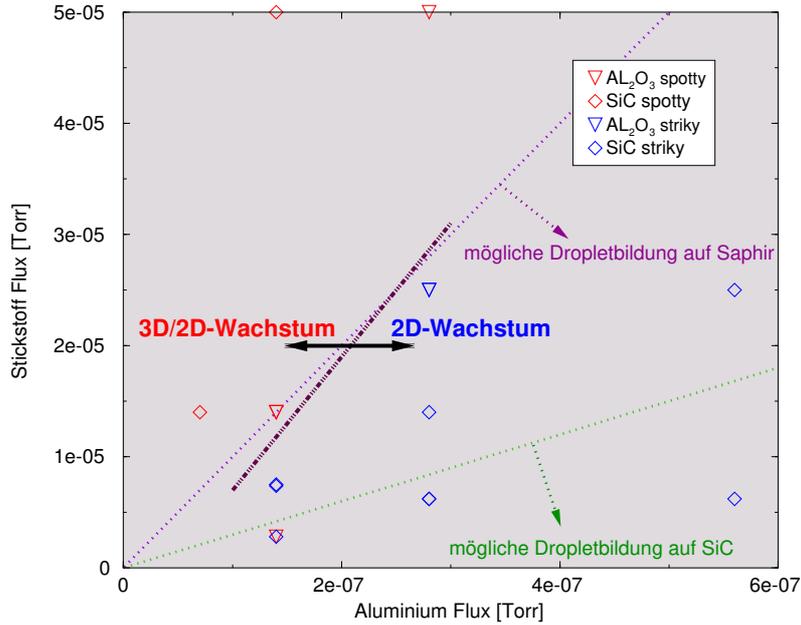


Abbildung 5.1: Das RHEED-Bild in Abhängigkeit vom Verhältnis $N_2 : Al$ bei Oberflächentemperatur $T_{pyro} = 900\Delta \text{ } ^\circ C$. Die Grenze zwischen 2D-Wachstum und 2D/3D-Wachstum ist ebenso angedeutet, wie die in 5.1.2 ermittelten Grenzen für die Al -Tröpfchenbildung.

Einteilung in Bereiche zwei-dimensionalen Wachstums (streifiges RHEED, z.B. 2×2 Rekonstruktion in Abb. 4.1, links) und Bereiche des drei-dimensionalen Wachstums (punktförmiges RHEED mit Andeutung von Streifen, „Perlenschüre“ in Abb. 4.1, rechts) ist ebenfalls eingezeichnet.

Der Übergang zu 3D-Wachstum erfolgt etwa bei einem Verhältnis $N:Al$ von 100, was in 5.2 noch mit Ergebnissen aus AFM- und Röntgenuntersuchungen verglichen werden wird.

Es stellt sich noch die interessante Frage, unter welchen Bedingungen verschiedene AlN -Rekonstruktionen stabil sind. So wurden z.B. um $850 \text{ } ^\circ C$ bei manchen AlN -Proben 6×1 -Rekonstruktionen beobachtet, während bei Raumtemperatur 1×1 oder 2×2 vorherrscht (Abb. 4.1). Während des Wachstums wurden bei Temperaturen jenseits der $900 \text{ } ^\circ C$ -Grenze ebenfalls 1×1 oder 2×2 beobachtet (diese Rekonstruktion wurden auch von [Hacke et al., 1997] beim GaN -Wachstum beobachtet). Saphir zeigt nach dem Ausheizen dagegen bei allen Temperaturen eine 2×1 Rekonstruktion wie SiC auch.

Bezüglich RHEED-Oszillationen läßt sich feststellen, daß sie auf SiC nicht beobachtet werden konnten - bei der Verkipfung der Substrate wenig verwunderlich - dagegen auf Al_2O_3 in einigen wenigen Fällen schon. Es läßt sich aber noch keine Aussage treffen, unter welchen Wachstumbedingungen die Oszillationen bei Saphir-Substraten auftreten - eine entsprechende Untersuchung wurde bereits von [Daudin and Widmann, 1997] durchgeführt.

Eine geeignete Hard- und Softwarekombination sollte die Auswertung der Intensitäts-

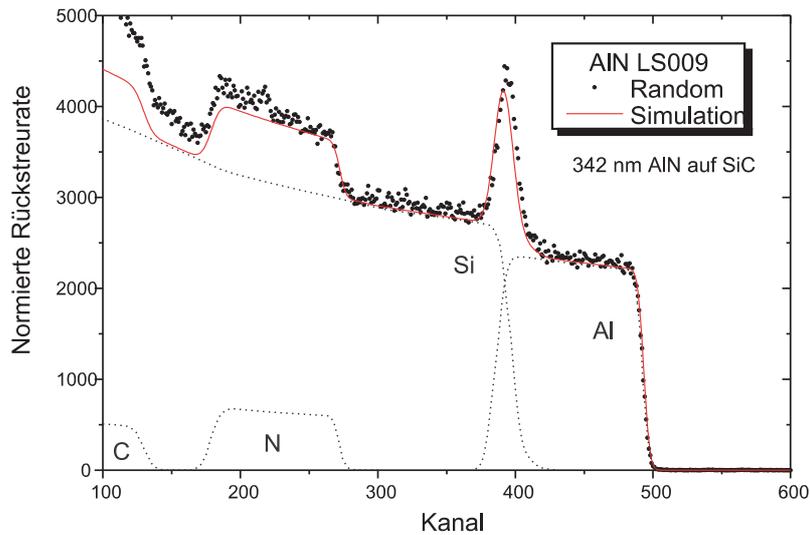


Abbildung 5.2: Beispiel eines RBS-Spektrums von AlN mit simulierten Anteilen der einzelnen Spezies [Messung: J. Portmann].

schwankungen im Bezug auf die Wachstumsgeschwindigkeit ermöglichen. Dies hat bisher mit einer monochromen CCD-Kamera und einer *FAST ScreenMachine II* Framegrabber-Karte in Kombination mit der Riber-Software *OnSight* keinen Erfolg gehabt.

5.1.2 Abhängigkeit der Wachstumsrate von den Flußverhältnissen

Zur Überprüfung der berechneten Wachstumsraten (Herleitung in 4.1.1) wurde die Methode der Rutherford-Rückstreuung eingesetzt, die auch Aufschluß über die Zusammensetzung einer Probe geben kann. Die Messungen (z.B. Abb. 5.2) wurden von J. Portmann, Fakultät für Physik der Universität Freiburg durchgeführt und die so bestimmten Schichtdicken mittels Transmissionselektronenmikroskopie (s. 5.3.1) an dicken Proben verifiziert.

Wenn auch in den Proben in der Regel keine Verunreinigungen (s. Abb. 5.2) nachgewiesen werden konnten, so wurden doch die berechneten Wachstumsraten laut RBS häufig deutlich unterschritten. Dies legte nahe, daß die Einbauwahrscheinlichkeit (*sticking coefficient*) der Gruppe *III*-Spezies stark von der Substrattemperatur, dem Gruppe *V*-Angebot der Radikalquelle und eventuell sogar dem auftreffenden Teilchenstrom abhängen dürfte. Während bei den berechneten Wachstumsraten in 4.1.1 von Gruppe *III*-limitiertem Wachstum ausgegangen wurde, war die Wachstumsrate wohl auch teilweise durch das Angebot der Gruppe *V* beschränkt.

Daher wurde das Verhalten der durchgeführten AlN -Wachstumsreihen bei variierten Wachstumsparametern im Bezug auf die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Gruppe *V*:*III*-Verhältnis untersucht [Ebling et al., 1999]:

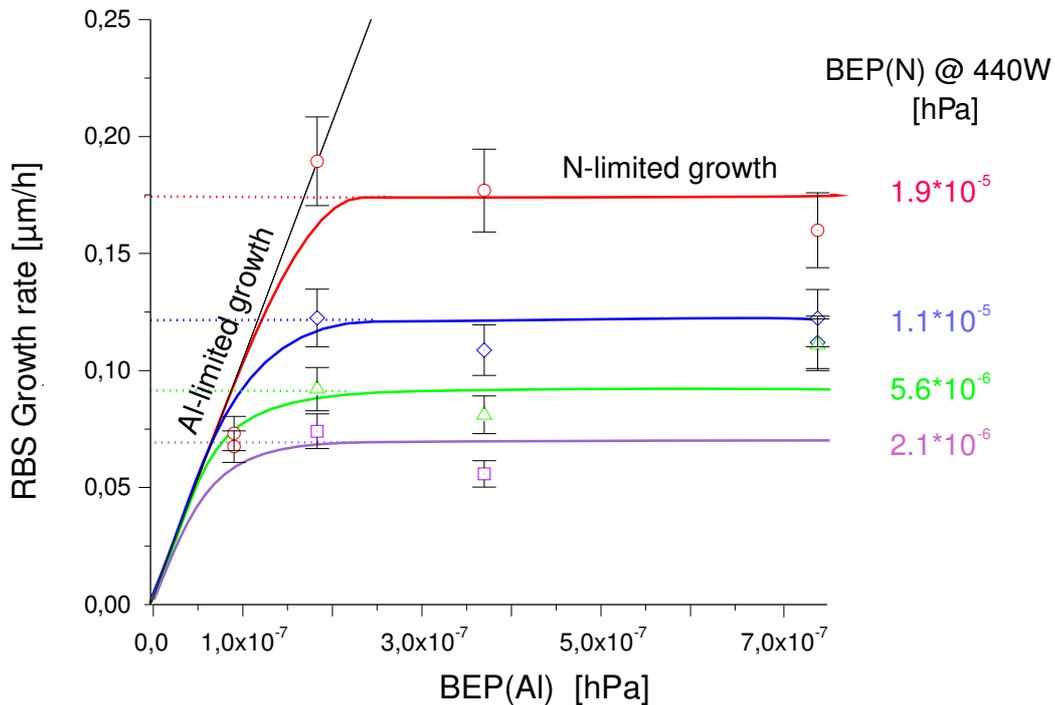


Abbildung 5.3: Wachstumsrate in Abhängigkeit vom Gruppe $V:III$ Verhältnis.

- Für hohe Al -Flüsse steigt die Wachstumsrate nicht mehr proportional zum Al -Fluß an (Al -limitiertes Wachstum), wie es für den vollständigen Einbau aller Al -Atome ($\rightarrow sticking\ coefficient = 1$) zu erwarten wäre.
- In Abhängigkeit des N -Flusses sättigt die Wachstumsrate stattdessen in Plateaus (Abb. 5.3) ab - das Wachstum ist offensichtlich durch den Stickstoff-Fluß begrenzt, daher können nicht alle Al -Atome eingebaut werden ($Al\ sticking\ coefficient < 1$) $\rightarrow N$ -limitiertes Wachstum.
- Für sehr großen N -Unterschuß treten Al -Tropfen (*droplets*) an der Epitaxieoberfläche auf, die es zu vermeiden gilt (siehe Abb. 5.6).
- Der Plateau-Abstand verhält sich nicht linear mit dem N -Fluß und folgt dabei der Effizienz der Stickstoffradikal-Produktion (s. Abb. 5.5) einer CARS25-Quelle, die bei höheren Flüssen nachläßt (siehe Abb. 5.4, die unter Verwendung von Daten in [Foxon et al., 1995] erstellt wurde)

Diese Ergebnisse für AlN -Wachstum auf SiC -Substraten entsprechen denen der Gruppe um Calleja auf $Si(111)$ [Sanchez-Garcia et al., 1998].

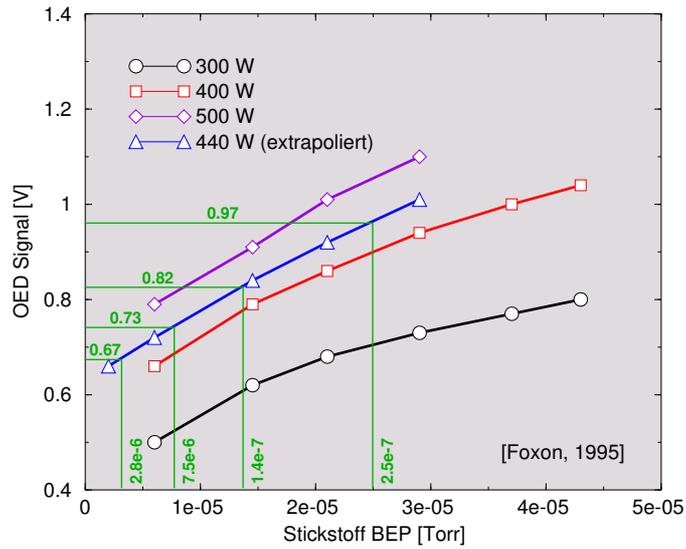


Abbildung 5.4: Auftragung des optical emission detector (OED) Signals einer Photo-Diode (proportional der Stickstoff-Plasmenintensität und damit der Radikalerzeugung [Foxon et al., 1995]) bei variiertem RF-Leistung gegen den aus der RF-Kammer austretenden Stickstoff-Fluß (von [Foxon et al., 1995] in *sccm* für eine CARS25 angegeben, umgerechnet von Stickstoff-Fluß in *sccm* auf gemessenen BEP in *Torr* für die verwendete CARS25 mit MKS-Massenflußregler mittels einer Eichkurve).

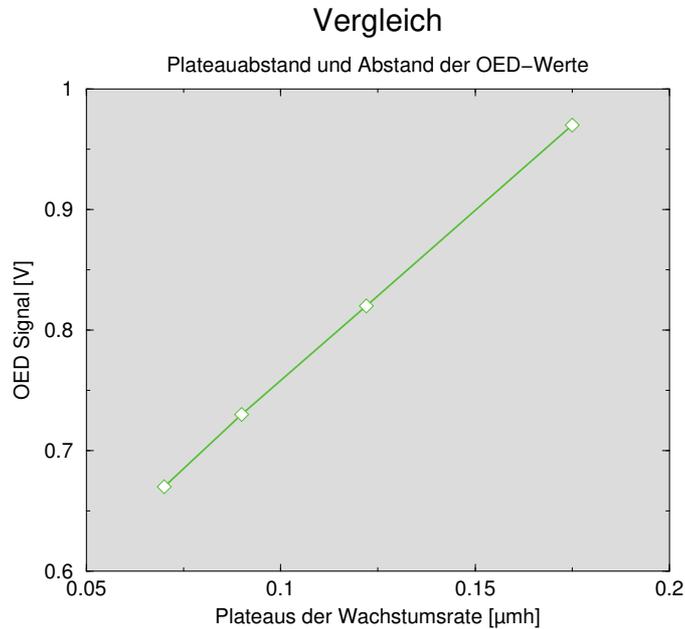


Abbildung 5.5: Korrelation der Plateauwerte der Wachstumsrate in Abb. 5.3 und der Effizienz der Radikalerzeugung einer CARS25 Stickstoffquelle in Abb. 5.4

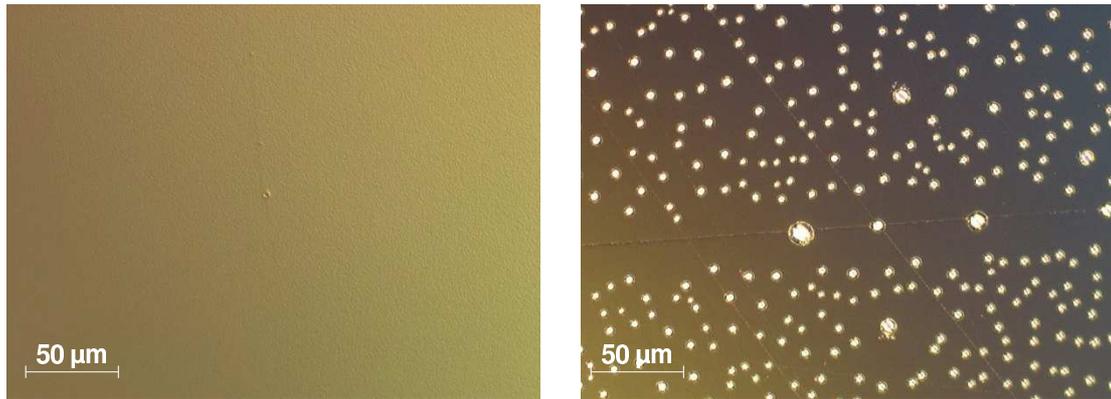


Abbildung 5.6: Droplets im Interferenzkontrastmikroskop - saubere AlN -Epischicht auf Saphir (links) und Al -droplets (rechts), die sich bevorzugt an Polierkratzern anlagern

Bei $900\text{ }^{\circ}C$ Wachstumstemperatur können sich Al -Tröpfchen (*droplets*) (Abb. 5.6 rechts) bei Flußverhältnissen $N_2 : Al < 100$ auf Al_2O_3 und $N_2 : Al < 30$ auf SiC bilden (Abb. 5.1). Der Unterschied zwischen den beiden Substratmaterialien dürfte in der besseren Wärmeinkopplung ins SiC begründet liegen. Ob sich bei den genannten Verhältnissen droplets bilden, hängt auch ganz wesentlich von Probe zu Probe davon ab, wie gut die thermische Anbindung des Substrats durch den Kohlenstoff-Kleber gelungen ist. Bei $1100\text{ }^{\circ}C$ Wachstumstemperatur traten selbst bei $N_2 : Al < 10$ keine Al -droplets auf - offensichtlich beugt die höhere Temperatur deren Bildung vor. Die hohe thermische Materialbeanspruchung des Ofens zwang jedoch zum Abbruch dieser ersten Wachstumsreihe.

Elementares Al scheint den Elektronenstrahl der RHEED-Kanone nicht merklich zu beeinflussen: Es trat lediglich eine Abschwächung der Gesamtintensität auf, die nur bei stark aluminifizierten Oberflächen wirklich auffällig war. Sonst verleiht erst ein Blick auf die Epitaxieschicht nach beendetem Wachstum Gewißheit bezüglich eines Al -Überfluß an der Oberfläche.

5.2 AlN : Optimierung der Wachstumsparameter

Um Tendenzen bei veränderten Wachstumsbedingungen zur erkennen, wurden Oberflächen-Rauhigkeiten (root mean square (RMS) über eine Fläche von $1\mu m^2$) aus AFM -Messungen von M. Rattunde wurden mit den Ergebnissen zu Röntgen-Halbwertsbreiten (full width half maximum (FWHM), s. 5.3) verglichen.

Abbildung 5.7 zeigt, wie die Oberflächenrauhigkeiten und Halbwertsbreiten von den Flußverhältnissen der Gruppe $V : III$ abhängen [Ebling et al., 1999]. Für drei charakteristische Bereiche des Flußverhältnisses ist jeweils beispielhaft eine Probenoberfläche im AFM mit

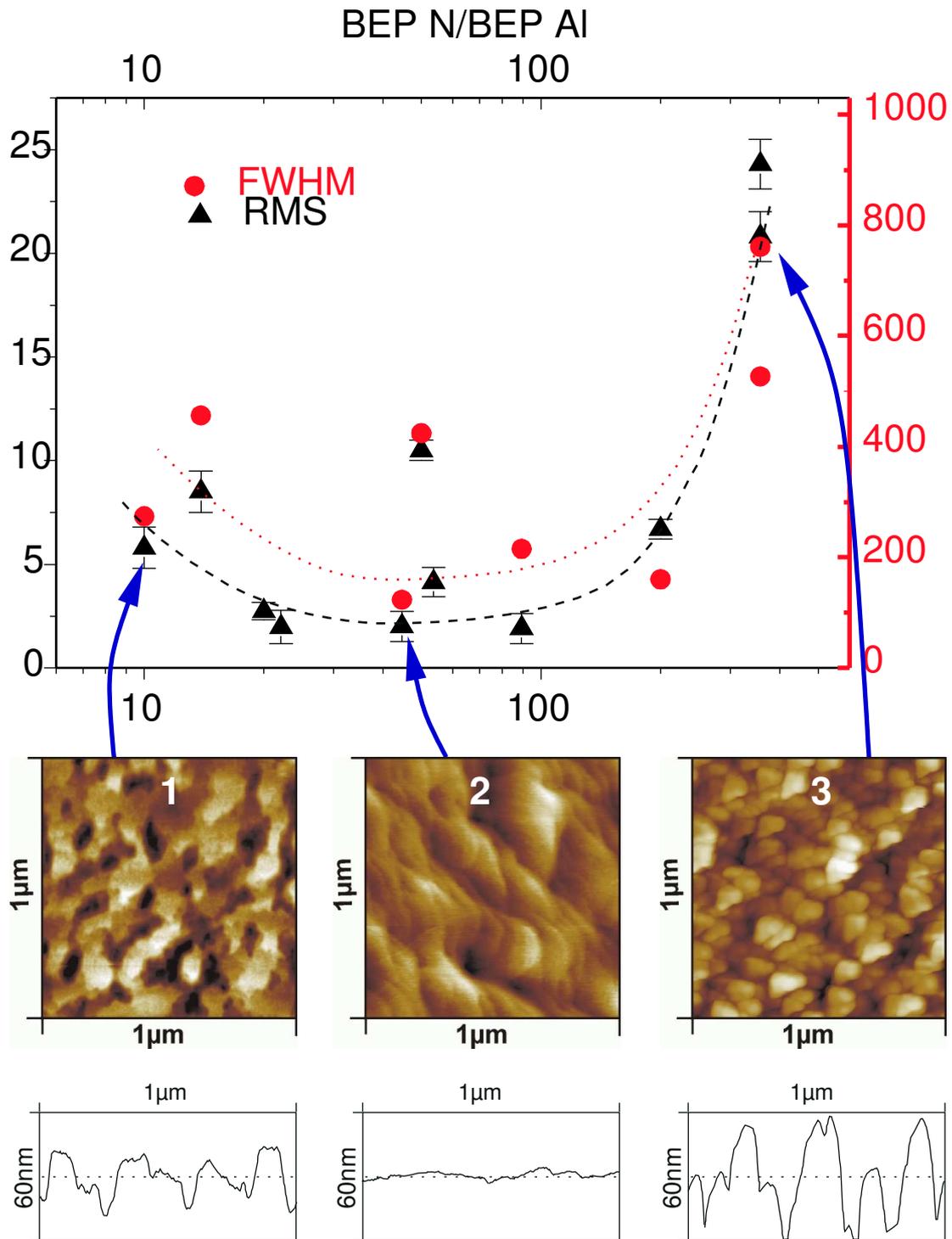


Abbildung 5.7: Auftragung von AFM RMS Rauigkeit und Röntgen Peak FWHM gegen Gruppe V:III Verhältnis mit dem AFM-Linienprofilen typischer Proben, die eingezeichnete Linie soll der Führung des Auges dienen.

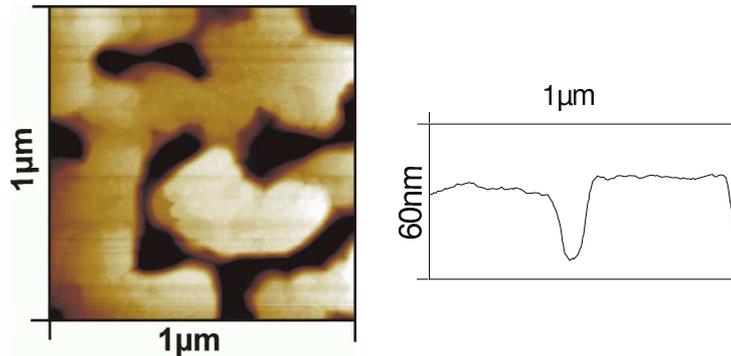


Abbildung 5.8: AFM-Bild der Probe LS024 mit Linienprofil - die tiefen Risse in der Oberfläche führen trotz optimaler Wachstumsbedingungen zu hoher RMS-Rauhigkeit, während die Flächen nahezu atomar glatt sind.

Linienprofil gezeigt. Im Folgenden soll versucht werden, das Verhalten von Röntgen- und AFM-Ergebnissen mit den drei charakteristischen Bereichen zu diskutieren:

1. Für Flußverhältnisse $V : III$ zwischen 20–100, also grob bei Stöchiometrie für eine mit 10% angenommene Effizienz der Radikalerzeugung (Herstellerangabe) der Stickstoffquelle, zeigt sich ein Minimum:
 - Im Bereich des Minimums können Kristalle hoher morphologischer Güte gezüchtet werden und zwar sowohl was die Volumen- (Röntgen-Halbwertsbreiten bis 190 arcsec) als auch die Oberflächen-Eigenschaften (Abb. 5.7, **2**: AFM RMS-Rauhigkeit unter 1 nm bezogen auf $1 \mu\text{m}^2$ Fläche. Literatur: $5 - 15 \text{ nm}$ für $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [Brunner et al., 1997]) der Nitridschichten angeht.
 - Manche Proben weisen eine an sich glatte Oberfläche (RMS-Rauhigkeit: wenige nm) auf, die aber mit tiefen Gräben durchzogen ist (Abb. 5.8). Daher liegen deren RMS-Werte deutlich höher als für andere Proben bei vergleichbarem $V : III$ -Verhältnis. Ein Ansatz zur Erklärung für dieses Phänomen wäre über die unterschiedlichen Wachstumstemperaturen (statt $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $900 \text{ }^\circ\text{C}$ bei der Probe mit Rissen). Hier kann erst eine größere Statistik durch weitere Proben Aufschluß geben.
 - Das RHEED-Bild zeigt deutlich Streifen

\Rightarrow **2D-Schichtwachstum**

2. Das Wachstum bei $V : III$ -Verhältnissen > 100 erfolgte stickstoffreich (Abb. 5.7, **3**). Im Vergleich zur Stöchiometrie verschlechtern sich die morphologischen Eigenschaften der Epitaxieschichten:

- Im AFM zeigen sich drei-dimensionale Nuklei von etwa 100 nm Durchmesser und $20 - 50\text{ nm}$ Höhe.
- Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven liegen bei bis zu 800 arcsec .
- Im RHEED ist nach ca. 10 Monolagen ein Übergang von Streifen zu Punkten zu beobachten.

⇒ **Stranski-Krastanov-Wachstum**

Dieses Ansteigen der AFM-Rauhigkeit und Röntgen-Halbwertsbreite auf Grund von kolumnarem Wachstum für $V : III > 100$ wird auch durch die Untersuchung der RHEED-Bilder in 5.1.1 bestätigt.

3. $V : III$ -Verhältnisse < 20 führten zu Wachstum bei aluminiumreichen Bedingungen (Abb. 5.7, 1). Auch für diesen Bereich scheinen sich die morphologischen Eigenschaften der Kristallschichten zu verschlechtern. Diese Tendenz läßt sich aber nicht ganz so weit verfolgen wie für den stickstoffreichen Fall, da die Gefahr der Bildung von Al -Tröpfchen besteht (s. Abb. 5.1):

- Werte für die RMS Oberflächenrauhigkeit liegen um 5 nm .
- Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven betragen typischerweise 400 arcsec .
- Das RHEED-Bild zeigt „Perlenschnüre“.

⇒ **3D Insel-Wachstum**

Die verschlechterte Oberflächenmorphologie für $N : Al < 20$ war im RHEED nicht zu beobachten (vgl. 5.1.1).

Die Röntgen-Halbwertsbreiten und aus AFM-Messungen ermittelten Oberflächenrauigkeiten scheinen eine Korrelation aufzuweisen, die in Abb 5.9 dargestellt ist. So läßt sich folgern, daß die beiden Meßmethoden auch schon jeweils für sich zu einer Überprüfung der Kristallqualität gezüchteter Schichten genutzt werden können, wobei die Erfahrung mit $III-V$ -Halbleitern lehrt, daß morphologisch optimiertes Material nicht unbedingt die bestmöglichen optischen Materialeigenschaften aufweist und umgekehrt.

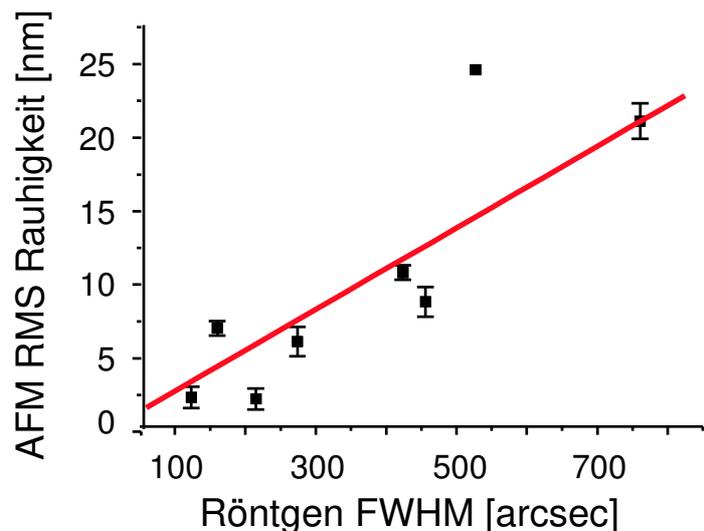


Abbildung 5.9: Korrelation von Röntgen-Halbwertsbreiten und AFM RMS-Ergebnissen

5.3 Struktur-Untersuchungen an Aluminium-Nitrid

Beispielhafte Rocking-Kurven zeigt Abb. 5.10 (ω -scans, vgl. 3.1.4), dabei handelt es sich um den *SiC* (0006) Reflex bei niedrigeren θ -Werten und den *AlN* (0002) Reflex zu höheren θ -Werten. Es ist anzunehmen, daß das durch Mikroröhren stark gestörte *SiC* (die zahlreichen Peaks für *SiC* legen dies nahe, vgl. auch Abb. 6.2) einen großen Einfluß auf die Morphologie der Nitridschichten haben könnte. Deshalb sind Röntgenmessungen auf *SiC* mit Vorsicht zu interpretieren, da durch Variationen der Substratqualität gegebenenfalls Einflüsse der Wachstumsparameter auf die Halbwertsbreiten fehlinterpretiert werden könnten.

Verkippungen des Substrats, insbesondere bei *SiC*, wurden mittels Lauephotographie vor Aufnahme der Rockingkurve kompensiert (s. 3.1.4). Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wäre eine genaue Festlegung des Nullpunkts $\theta = 0$ vonnöten, die bei der verwendeten Apparatur offensichtlich nicht gegeben ist, wie die verschiedenen Peaklagen illustrieren. Um dennoch Verspannungen bestimmen zu können, wurden Versuche unternommen, durch Messungen mit einer gespiegelten Anordnung von Probe und Detektor die Nullpunktsabhängigkeit zu eliminieren. Solche Messungen zeigten aber mangelnde Reproduzierbarkeit und resultierten zum Teil in ganz unrealistischen Werten für die Verspannung. Deshalb sind die Messungen auf einem nunmehr zugänglichen Sechs-Kreis Diffraktometer mit Euler-Wiege der Arbeitsgruppe Thiele im FMF zu wiederholen, das eine bessere Kontrolle der Winkelmessung bietet, allerdings mangels Monochromator bei schlechterer Auflösung.

Röntgen-Halbwertsbreiten (full width half maximum) von *AlN* für den (0002)-Reflex nahmen mit zunehmender Optimierung des Wachstums über das $V : III$ Verhältnis von anfänglich über 1000 *arcsec* deutlich ab. Bei optimierten Wachstumsbedingungen lassen sich für *AlN* Halbwertsbreiten bis zu 170 *arcsec* erreichen, ein für dünne Nitrid-Proben im Literaturvergleich sehr guter Wert (z.B. für 1.4 μm *GaN*: 58–158 *arcsec* [Davis et al., 1997]). Für minimale Halbwertsbreiten ist ein $V : III$ Flußverhältnis um $BEP(N) : BEP(Al) \simeq 60$ einzustellen (vgl. 5.2).

5.3.1 Versetzungsdichten

Basierend auf der Publikation [Ayers, 1994] kann mit vereinfachenden Annahmen der Versuch unternommen werden, aus den Röntgen-Halbwertsbreiten grob eine Versetzungsdichte abzuschätzen. Die gemessene Halbwertsbreite der Rocking-Kurve β_{rock}^2 setzt sich prinzipiell aus den folgenden Anteilen zusammen, wobei eine Gaußsche Überlagerung der einzelnen Beiträge angenommen ist:

$$\beta_{rock}^2 = \beta_{int}^2 + \beta_{app}^2 + \beta_{rot}^2 + \beta_{el}^2 + \beta_d^2 + \beta_r^2 \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnet β_{int}^2 die natürliche intrinsische Halbwertsbreite des untersuchten Kristalls, β_{app}^2 die apparative Halbwertsbreite auf Grund der Monochromator-Kristalle, β_{rot}^2 die Halb-

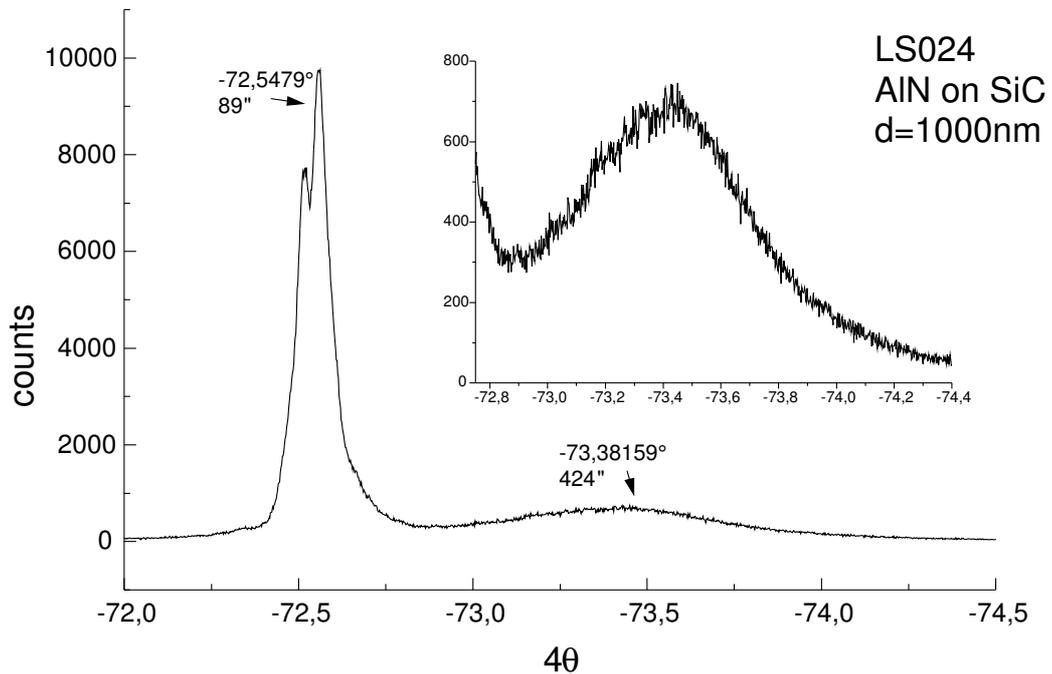
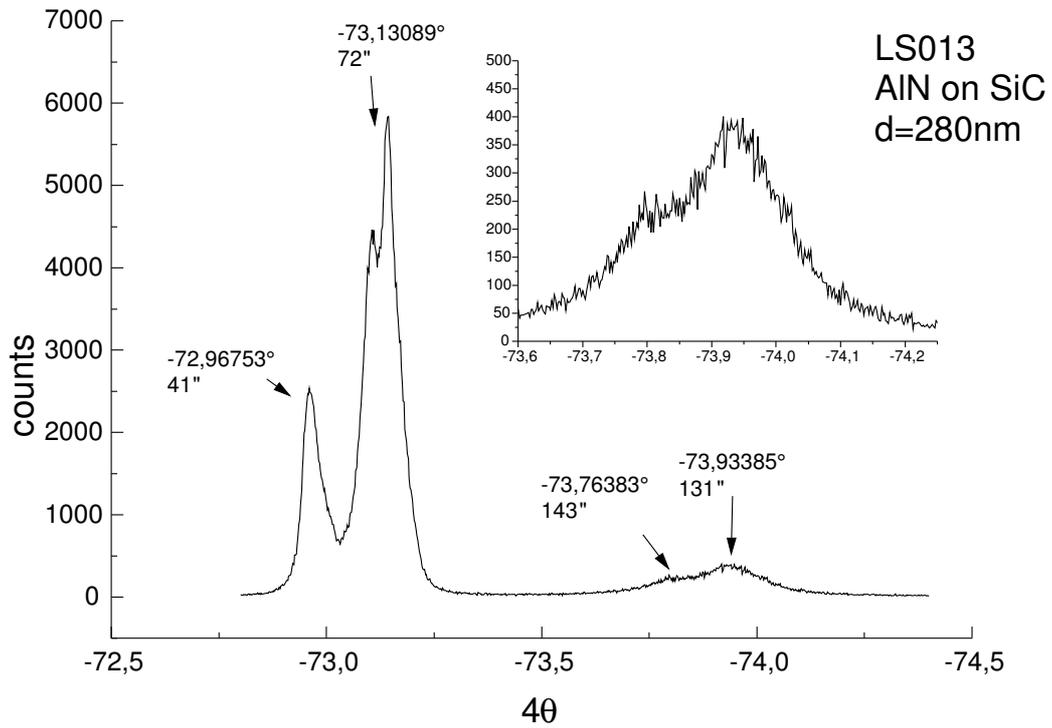


Abbildung 5.10: Rocking-Kurven der AlN Proben LS013 & LS024, die bei vergleichbarem Wachstumsbedingungen ($V : III = 50$) gezüchtet wurden. Die zahlreichen SiC-Peaks, links, sollten auf Inhomogenitäten wie Mikroröhren zurückzuführen sein. Somit scheint das Substrat von LS013 deutlich inhomogener und könnte, angesichts der geringen Schichtdicke, auch der Grund für die Aufspaltung des AlN-Peaks, rechts (s. Vergrößerung), sein.

wertsbreite verursacht durch Kleinwinkelkorngrenzen, β_{el}^2 die Halbwertsbreite wegen elastischer Verformung des Kristallgitters um Versetzungslinien, β_d^2 die Halbwertsbreite auf Grund der Kristallgröße (hier: abhängig von der Schichtdicke d) und β_r^2 die Halbwertsbreite auf Grund von Krümmung der untersuchten Schicht.

Um auf Basis des Kenntnisstands überhaupt eine Aussage machen zu können, sind folgende Vereinfachungen notwendig:

1. Die intrinsische Halbwertsbreite liegt für klassische Halbleiterkristalle unter 10 arcsec und liefert somit wegen der quadratischen Addition zu gemessenen Halbwertsbreiten vernachlässigbare Beiträge.
2. Gleiches gilt für die apparative Halbwertsbreite, bei Messungen an *Si* konnten Halbwertsbreite bis zu 8 arcsec mit dem verwendeten Aufbau (Abb.3.6) erreicht werden.
3. Nach [Ayers, 1994] ist die Halbwertsbreite auf Grund der Kristallgröße invers proportional zur Dicke der Epitaxieschicht, z.B. für den *GaAs* (004)-Reflex ist $\beta_d = 35 \text{ arcsec}$ für $1 \mu\text{m}$ Dicke und $\beta_d = 70 \text{ arcsec}$ für $0.5 \mu\text{m}$ Dicke. Bei Vernachlässigung dieses Beitrags wird somit die Versetzungsdichte bei dünnen Proben um 500 nm überschätzt.
4. Bei Annahme eines dicken & glatten Substrats sollte die Epitaxieschicht keine Krümmung aufweisen. Daher wird auch dieser Beitrag zur Halbwertsbreite nicht berücksichtigt.

Unter diesen Annahmen bleiben also noch zwei Beiträge zu berücksichtigen, die beide durch die Versetzungsdichte bestimmt sind:

1. Versetzungen können zu Kleinwinkelkorngrenzen führen, durch die Versetzungslinien werden benachbarte Kristallbereiche leicht gegeneinander verkippt (*Mosaizität*). Dies nimmt der Röntgenstrahl als eine Aufweichung der Bragg-Bedingung wahr. Wenn eine Gaußsche Verteilung der Orientierungen dieser Kristallbereiche zu Grunde gelegt wird, so läßt sich die Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Versetzungsdichte angeben als:

$$\beta_{rot}^2 = 2\pi \ln(2)b^2D \quad (5.2)$$

Hierbei bezeichnet D die Versetzungsdichte und b die Länge des Burgers-Vektors. Beziehung 5.2 ist zwar unabhängig von der Kristallsymmetrie, allerdings stellt sich die Frage, wie b anzusetzen ist.

2. Eine Versetzungslinie ist drei-dimensional von einem Verzerrungsfeld umgeben, also ergibt sich eine Verteilung von Gitterkonstanten, die zu größeren Halbwertsbreiten führt.

Das Problem dabei, wie im vorher behandelten Fall eine Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Versetzungsdichte anzugeben, ist, daß hier zwischen Schrauben- und

Stufenversetzung (s. Abb. 3.5) Unterschiede im Verzerrungsfeld bestehen und auch in komplexer Weise bei der Bestimmung der Versetzungssysteme die Kristallsymmetrie einght [Ayers, 1994]. Da bei unseren Proben nicht bekannt ist, welche Versetzungsarten und -systeme auftreten, lassen sich bezüglich dieses Beitrags zur Halbwertsbreite noch keine Aussagen machen.

Somit bleibt nur abzuschätzen, welche Versetzungsdichte bei alleiniger Berücksichtigung der Mosaizität als Quelle der Halbwertsbreiten folgen würde. Auch dabei tritt eine Komplikation auf, denn es ist nicht wie bei *GaAs* bekannt, welche effektive Länge des Burgersvektor in Glg. 5.2 einzusetzen ist:

Der Verlauf der Versetzungslinien im Bezug auf den Röntgenstrahl bestimmt, ob die verzerrten Gitterkonstanten senkrecht zu den Bragg-Ebenen stehen und damit einen Beitrag zur Halbwertsbreite liefern. Daher sollte b nur einen Bruchteil der Gitterkonstante betragen, z.B. bei *GaAs*: $b = \frac{1}{3}c$. Dieser Wert ist bei unseren Proben nicht bekannt, daher bietet sich an, eine Vergleichsmessung zuzuziehen, wie z.B. die Auszählung von Versetzungslinien in transmission electron microscope (TEM)-Bildern.

Dies ist bei den Proben LS024 & LS025 geschehen (vgl. 5.3.1) - angesichts der Schichtdicken (1000 und 490 nm) bietet sich LS024 eher als Maß zur Bestimmung von b an (s.o.): Die Auszählung ergab eine Versetzungsdichte von etwa $5 \cdot 10^9/cm^2$, womit b bei einer XRD Halbwertsbreite von $424arcsec$ laut Glg. 5.2 etwa einen effektiven Wert von 1.5 \AA aufweisen dürfte. Dies entspricht grob $b = \frac{1}{2}a$ bzw. $b = \frac{1}{3}c$ mit $a(AlN) = 3.112 \text{ \AA}$ bzw. $c(AlN) = 4.983 \text{ \AA}$.

Relevant sollte der Vergleich mit der \vec{c} -Achse sein, der Wachstumsrichtung, die auch bei Messung des (0002)-Reflexes im Diffraktometer bestimmt wird. Dann ergibt sich mit $b = \frac{1}{3}c$ ein Wert ähnlich wie bei *GaAs*, was bei vollkommen unterschiedlicher Kristallstruktur zwar etwas unerwartet aber durchaus möglich ist. Trotz der doch sehr weitgehenden Näherungen scheint das resultierende Ergebnis recht realistisch, aber ihm sollte auch nicht allzuviel Bedeutung beigemessen werden, bevor es nicht durch weitere Messungen bestätigt ist.

Demnach würden 100 arcsec Röntgenhalbwertsbreite durch etwa $1.2 \cdot 10^9 cm^{-2}$ Versetzungen verursacht werden, bei dünnen Schichten ($< 500 nm$) liefert aber, wie oben erwähnt, auch noch deren Dicke einen großen Beitrag zur Halbwertsbreite. Außerdem ist auch die Verbreiterung durch das Verzerrungsfeld (s. oben) um die Versetzungen unberücksichtigt, also schätzt der angegebene Wert die Versetzungsdichte lediglich nach oben ab.

Generell ist festzustellen, daß die morphologische Optimierung der Züchtungsparameter auf Röntgen-Halbwertsbreiten nicht unbedingt das optisch aktivste Material ergibt, wie z.B. die Probe LS004 mit einer Halbwertsbreite von $1500arcsec$ nahelegt, die aber die intensivste Lumineszenz aller *GaN* Proben gezeigt hat (Abb. 4.3). Wie im folgenden Abschnitt weiter ausgeführt werden wird, scheinen also morphologische Defekte die optischen Eigenschaften von Nitrid-Proben wenig zu beeinflussen.

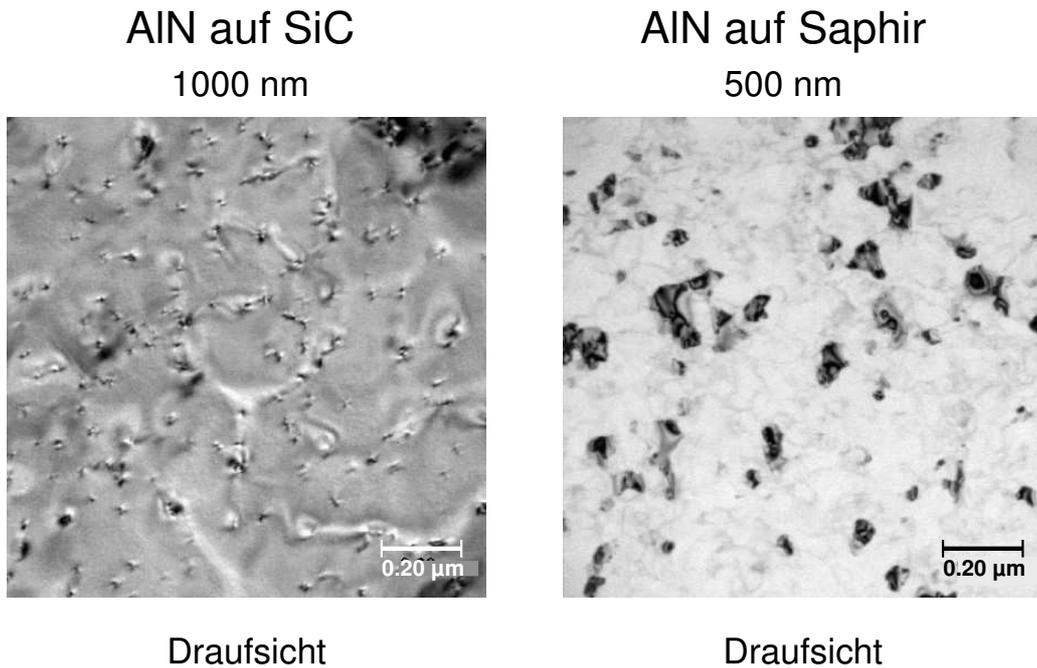


Abbildung 5.11: TEM-Aufsichten der Proben LS024 & 025 zur Auszählung der Versetzungsdichten an der Probenoberfläche.

Versetzungsdichten im TEM

Die Transmissionselektronenmikroskopie durchstrahlt im Gegensatz zu RHEED eine Probe, die aber dazu in einer Ionen-Mühle auf wenige Atomlagen Dicke gedünnt werden muß, um ausreichende Transmissionsintensität zu erreichen.

Das TEM entspricht in seinem Strahlengang einem Lichtmikroskop im Durchlichtmodus. Die technischen Herausforderungen durch helle Elektronenquellen, Elektronenoptik und die notwendige Vakuum-Technik sind allerdings ungleich größer.

Prinzipiell ist die Erreichung atomarer Auflösung (high resolution transmission electron microscope (HRTEM)) möglich, aber dazu ist eine weitgehende Nachbearbeitung (Fourierfilterung, Modellierung etc.) der Rohdaten vonnöten [Thust, 1998].

Einige der gezüchteten *AlN*-Proben wurden von Carsten Tillman an der Uni Kiel transmissionselektronenmikroskopisch untersucht. An diesen für TEM präparierten Proben konnte die Versetzungsdichte bestimmt werden, da Elektronen an Versetzungen streuen. Die Auszählung der TEM-Aufsichten (Abb. 5.11) ergibt Versetzungsdichten im Bereich von $4 - 7 \cdot 10^9/cm^2 \pm 0.4 \cdot 10^9 cm^{-2}$, einem im Literaturvergleich guten Wert ([Nakamura et al., 1998]: $2 \cdot 10^7 cm^{-2}$ für die besten *GaN* MOCVD-Schichten).

Erste kommerzielle light emitting diode (LED)'s von Nichia Chemicals auf *GaN*-Basis zeigten z.B. intensive Lumineszenz trotz Versetzungsdichten im Bereich $2 - 10 \cdot 10^{10} cm^{-2}$,

da, wie es scheint, in den Nitriden die Versetzungen keine nicht-strahlenden Rekombinationszentren darstellen und auch extrem unbeweglich sind [Foxon and Orton, 1998]. Somit dürfte das Material von der Versetzungsdichte her tauglich für optoelektronische Bauelemente sein.

Unterschiede zwischen Proben auf Saphir- und *SiC*-Substrat werden in Abschnitt 6.5.1 näher erörtert.

Versetzungsdichten aus Channelingmessungen

Bei Betrachtung der Channelingspektren in Abb. 5.12 gibt die normierten Rückstreuintensität im Minimum (i.e. dem Zentrum des Kristallkanals) ein Kriterium an die Hand, wie ungestört die Kanäle durch den Kristall verlaufen. Relativ auffällig ist bei starker Rückstreuung die Veränderung der Linienform zu einer Gaußähnlichen Kurve, wie es scheint geht dies mit einer zunehmenden Halbwertsbreite der Spektren (*dips*) einher.

Channeling ist besonders empfindlich auf Versetzungslinien, die ein drei-dimensionales Verzerrungsfeld um sich aufbauen, was zu starker Rückstreuung führt. Punktdefekte oder Kleinwinkelkorngrenzen (die parallel zur Wachstumsrichtung und damit den gemessenen Kanälen verlaufen sollten) sind dagegen in der Rückstreu-Effizienz wesentlich niedriger anzusiedeln.

Damit läßt sich ein Maß für die Versetzungsdichten finden, wenn die Rückstreurrate mittels TEM-Messungen normiert wurde, was in Vorbereitung ist. Leider können die für LS024 ($7.93 \cdot 10^9 \pm 0.27 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$) und LS025 ($4.29 \cdot 10^9 \pm 0.37 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$) ausgezählten Versetzungsdichten nicht dafür zu Grunde gelegt werden, da der Wert für LS025 zu niedrig sein dürfte (s. Bemerkungen zu Saphir in Abschnitt 6.5.1). Dies zeigt sich auch daran, daß die Channeling-Minima bei 0.01 für LS024 aber bei 0.08 für LS025 liegen (allerdings weist LS025 droplets auf, s. unten).

Ein Vergleich der Minima mit den Wachstumsparametern (Abb. 5.13 **A**) zeigt eine Entwicklung wie sie auch beim Vergleich von Röntgen und AFM-Daten in 5.2 zu beobachten ist:

Bei hohen Flußverhältnissen $V:III$ über dem Wert 100 zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Rückstreurrate, der gut mit dem der Röntgenhalbwertsbreiten übereinstimmt. Proben mit Aluminium-Tröpfchen (*droplets*) sollten höhere Minima aufweisen, da elementares *Al* stark rückstreut, wie an den Proben LS025, LS027 und LS033 auch tatsächlich zu beobachten ist. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurde nach Augenmaß eine Linie den Punkten angepaßt, die ein breites Minimum bei $V:III$ Flußverhältnissen zwischen 20 und 100 aufweist.

Mit dieser Korrektur läßt sich auch eine Korrelation der minimalen RBS Rückstreuraten zu den Röntgen-Halbwertsbreiten finden (Abb. 5.13 **B**), die allerdings nur für Halbwertsbreiten unter 2500 arcsec zu beobachten ist. Dies entspricht etwa dem Bereich in dem

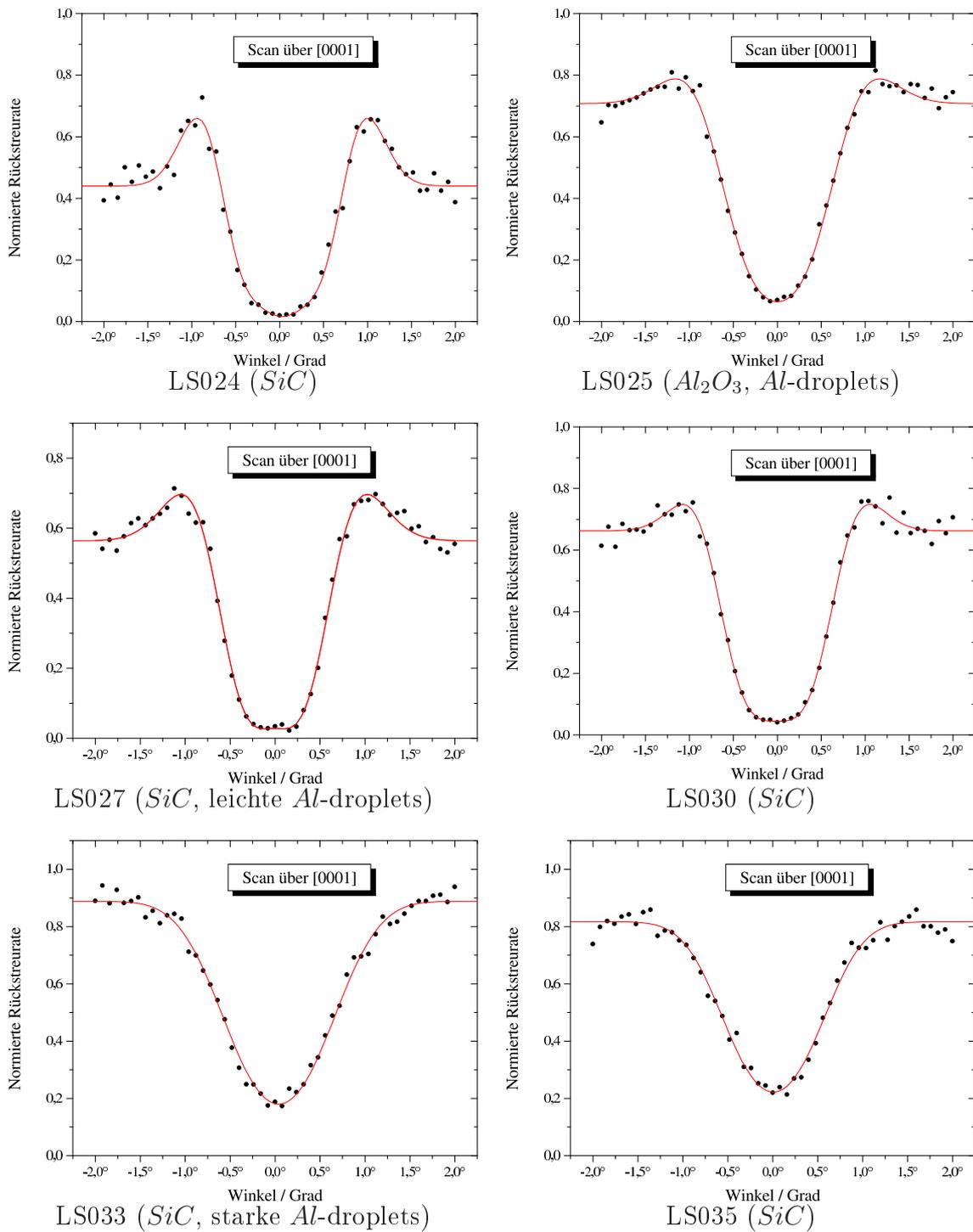


Abbildung 5.12: Channeling-Spektren von AlN-Proben - tiefe Minima und steile Flanken sind Anzeichen, daß der Ionenstrahl tief in die Kristallkanäle eindringen kann.

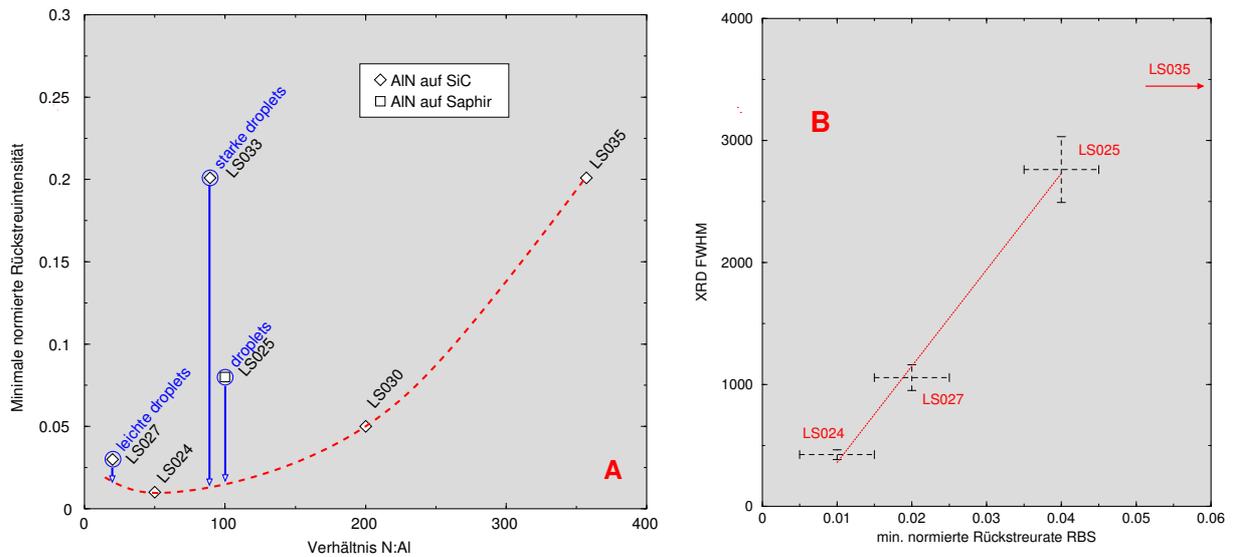


Abbildung 5.13: **A** - Vergleich der Channeling-Ergebnisse mit dem $V:III$ Flußverhältnis für AlN -Proben bei $T_{pyro} = 900$ °C. Rot eingezeichnet ist eine Führungslinie für das Auge, die die erhöhte Rückstreurrate durch Al -Tröpfchen berücksichtigt. Rechts (**B**) ist die Korrelation von RBS und XRD Ergebnissen für drei Proben dargestellt; wie die vierte Probe (LS035) zeigt, kommt es für XRD-Halbwertsbreiten jenseits von 2500 $arcsec$ zu deutlichen Abweichungen.

in Abb. 5.9 auch eine Korrelation zwischen der AFM Oberflächen-Rauigkeit und den XRD Halbwertsbreiten gefunden wurde, so daß sich die drei Charakterisierungsmethoden in ihrem Ergebnis vom optimalen AlN -Wachstumsbedingungen für ein $V:III$ -Verhältnis zwischen 20 und 100 gegenseitig bestätigen.

5.4 Optische Eigenschaften von AlN

Eine PL-Messung an AlN liefert im Vergleich zu GaN nicht annähernd so viel Information, da mangels einer Laser-Quelle im tiefen UV um $200nm$ keine Anregung über die Bandlücke hinweg erfolgt.

Versuche am Kristallographisches Institut (KI) (s. Abb. 3.8) mittels Frequenz-Vervielfachung eines $Nd:YAG$ -Lasers eine Pump-Anregung bei $266nm$, knapp unterhalb der AlN Bandlücke von $6.2eV$, zu erzielen, sind bisher nicht erfolgreich gewesen. Vermutlich reicht die resultierende Laser-Leistung für eine detektierbare Lumineszenzintensität nicht aus.

Messungen am Meßstand des Fraunhofer-Instituts mit einer $He : Cd$ -Laserquelle (Anregung bei $\sim 4.0eV$) zeigten auf Saphir schwache gelbe Lumineszenz, ein Spektrum auf SiC im Vergleich mit der Linienform des reinen SiC -Spektrums ist in Abb. 5.14 zu sehen:

Bis auf die Fabry-Perot Oszillationen entspricht das AlN Spektrum in seiner Form der herunter-skalierten SiC -Referenz. Anzunehmen ist also, daß das AlN für den Laser bis auf eine Dämpfung transparent erscheint und einen optischen Resonator hoher Güte bildet, wie die Fabry-Perot-Oszillationen nahelegen. Genauere optische Untersuchungen an AlN sind demnach nur mit alternativen Anregungsquellen möglich, wie z.B. in der CL.

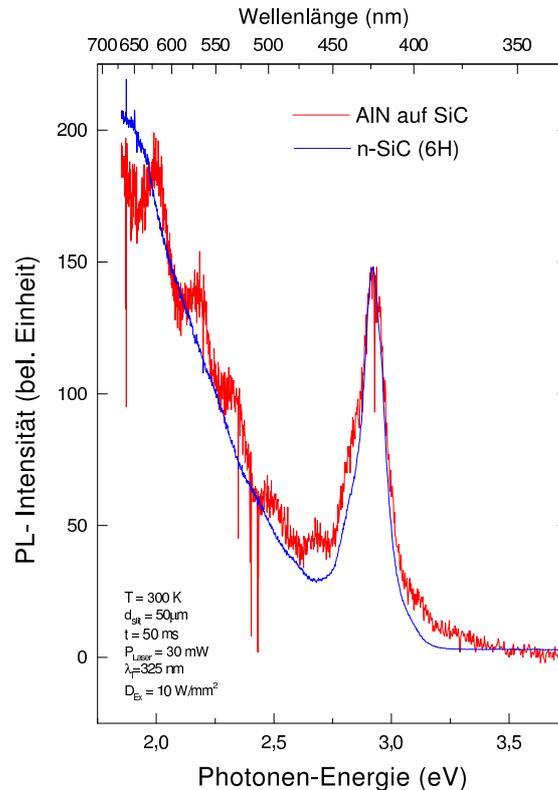


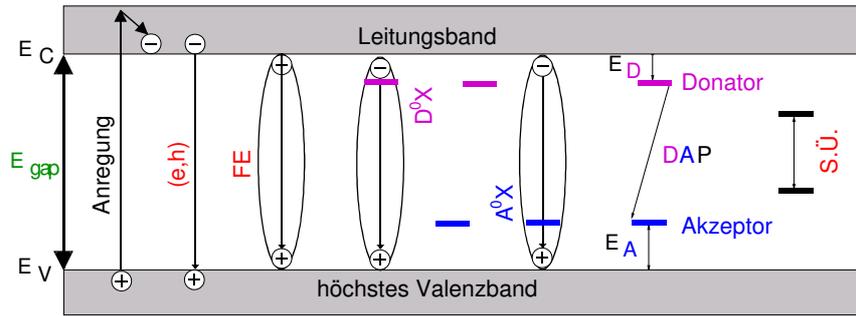
Abbildung 5.14: AlN auf SiC mit Referenz-Spektrum

5.4.1 Excitonen und Störstellen in AlN

In den bisher vorgestellten Photo-Lumineszenzspektren bei Raumtemperatur trat nur Lumineszenz von der Bandkante und Störstellen in der Bandlücke auf. Bei Tieftemperaturmessungen treten dagegen ein Fülle von spektroskopischen Details zu Tage, die es zu klassifizieren gilt:

So zeigten die CL-Messungen an AlN [Kornitzer et al., 1999] bei den neueren AlN Proben der Serie Lumineszenz knapp unter der Bandkante ($6.13 eV$ [Brunner et al., 1997], s. Abb. 5.16), die auf schwach gebundene Elektronen-Loch-Paare, die Excitonen, zurückzuführen sein dürfte.

Excitonische Lumineszenz ist bei den klassischen $III - V$ Halbleitern wie $GaAs$ erfahrungsgemäß nur in qualitativ hochwertigen Proben (die auch in ihren morphologischen und elektrischen Kenngrößen mit die besten publizierten Werte aufwiesen) zu beobachten, dies sollte für die Nitride analog gelten.



(e, h)	Band-Band Rekombination
FE	Rekombination von freien Excitonen
D^0X	Rekombination eines am neutralen Donator gebundenen Excitons
A^0X	Rekombination eines am neutralen Akzeptor gebundenen Excitons
DAP	Donator-Akzeptor Paar-Übergang
$S.Ü.$	Übergang zwischen tiefen Störstellen

Abbildung 5.15: Aufstellung optisch aktiver Übergänge in Halbleitern

Die in 5.4 erwähnten Fabry-Perot Oszillationen (Abb. 5.14) traten auch in manchen der CL-Spektren auf (Abb. 5.17) und sollten im Prinzip zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet werden können.

Excitonische Lumineszenz

Wegen Ihrer schwachen Bindungsenergie, wenige meV für die klassischen $III-V$ Halbleiter wie $GaAs$, dissoziieren freie Excitonen bei Raumtemperatur in der Regel am Kristallgitter durch Streuprozesse mit den Phononen. Zu sehen wären solche freie Excitonen - auch bei Raumtemperatur - wenn sie durch Halbleiterquantenstrukturen, wie z.B. Quantentrögen (vgl. 2.1.2), in ihrer Bewegung eingeschränkt würden. Dies ist in den untersuchten Proben nicht der Fall.

Daher sollte in den untersuchten Proben die Lumineszenz unterhalb der Bandkante von Excitonen stammen, die anderweitig lokalisiert sein müssen, z.B. an Akzeptoren oder Donatoren (Abb. 5.15).

Es lassen sich relativ unkompliziert Vorhersagen zur erwarteten Bindungsenergie der Excitonen treffen, falls für das untersuchte Material die effektiven Massen $m^* < m_0$ und die dielektrische Konstante $\epsilon > \epsilon_0$ bekannt sind (die Größen mit Index $_0$ beziehen sich auf die freien Ladungsträger im Vakuum). In diesem Fall kommt das Wasserstoff-Modell zur Anwendung, wobei sich die Rydberg-Konstante von $13.6 eV$ auf $47 - 75 meV$ verringert

(*excitonisches Rydberg*, [Majewski et al., 1997]/[Landolt-Börnstein, 1982]):

$$R = \frac{\mu}{m_{0,e}} \cdot \varepsilon^{-2} \cdot 13.6 \text{ eV}; \mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1} \quad (5.3)$$

Bei $m_{0,e}$ handelt es sich um die freie Elektronenmasse, bei μ um die reduzierte des Excitons; dabei ist die Anisotropie der Loch- und Elektronmassen zu beachten: $m_{e/h} = \frac{2}{3}m_{\perp,e/h} + \frac{1}{3}m_{\parallel,e/h}$ (Massenellipsoid). Somit folgt:

$$E_{FE}(T) = E_{gap}(T) - R \text{ mit } R = \text{excitonisches Rydberg} \quad (5.4)$$

$$E_{D^0X}(T) = E_{gap}(T) - R - E_{loc,D}; E_{A^0X}(T) = E_{gap}(T) - R - E_{loc,A} \quad (5.5)$$

,wobei $E_{FE}(T)$ die Rekombinationsenergie des freien Excitons, $E_{gap}(T)$ die Bandlücke, $E_{D^0X}(T)$, $E_{A^0X}(T)$ die Rekombinationsenergien der Donator- bzw. Akzeptor-gebundenen Excitonen und $E_{loc,D}$, $E_{loc,A}$ die Bindungsenergien der an Donatoren oder Akzeptoren gebundenen Excitonen sind.

Die angepaßten Peaks in Abb. 5.16 (vergrößerte Ausschnitte) lassen sich, wenn auch nicht eindeutig, neutralen Akzeptor- (A^0X) und Donator-Niveaus (D^0X) zuordnen, an die jeweils ein Exciton gebunden ist (zur Bezeichnung siehe Abb. 5.15):

Probe @ 20 K	A^0X -Übergang		D^0X -Übergang	
	Energie [eV]	FWHM [meV]	Energie [eV]	FWHM [meV]
<i>AlN/SiC</i>	5.893 ± 0.002	64 ± 2	6.000 ± 0.002	44 ± 2

Allerdings legt die Temperaturentwicklung der Spektren nahe [Thonke, 1998], daß es sich bei D^0X vielleicht doch um eine Rekombination von freien Excitonen handelt (angesichts der oben zitierten Bindungsenergie für *AlN* von $47 - 75 \text{ meV}$ in Relation zu $k_B T = 27 \text{ meV}$ wäre tatsächlich eine Existenz freier Excitonen bei Raumtemperatur in Nitriden nicht auszuschließen):

In den Nitriden liegen die Akzeptoren im Vergleich zu klassischen *III-V* Halbleitern wie *GaAs* sehr tief in der Bandlücke, z.B. $E_A = 250 \text{ meV}$ über dem obersten Valenzband für den bis dato im *GaN* hauptsächlich verwendeten Akzeptor *Mg*. Donatoren wie *Si* liegen dagegen tendenziell näher [Foxon and Orton, 1998] an der Bandkante, weshalb sie weit unterhalb Raumtemperatur ionisieren, und somit die Bindung des Excitons an den neutralen Donator thermisch aufbricht. Dies ließe sich spektroskopisch dadurch beobachten, daß der D^0X Peak sich ab einer kritischen Temperatur zu einem FE Peak bei höherer Energie (Unterschied: Bindungsenergie des Excitons an den Donator) wandelt. Ein dementsprechenden Verhalten wurde aber nicht beobachtet: Wie der vermutete A^0X bleibt auch D^0X bis hinauf zu Raumtemperatur stabil, was dann erklärbar wäre, würde es sich bei D^0X um einen FE Peak handeln. Dies bedarf noch weiterer spektroskopischer Untersuchungen.

Weitere Peaks zu niedrigen Energien ($A_1(LO)$ bei 5.780 eV) sind sogenannte Phononenrepliken, die sich aus der Beteiligung von Phononen beim Rekombinationsprozeß ergeben

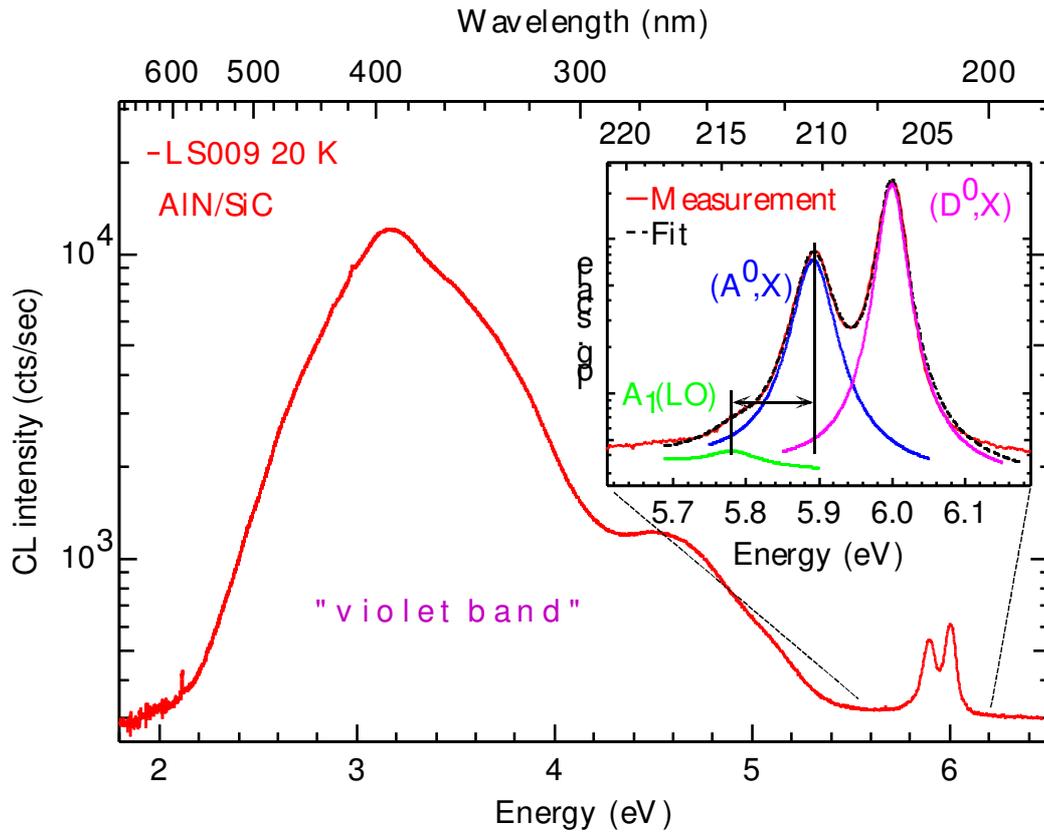


Abbildung 5.16: Cathodolumineszenz-Spektrum der AlN -Probe LS009 (Wachstumstemperatur $T_{Pyro} = 1050\text{ }^{\circ}C$) auf SiC , Tieftemperatur-Messung [Kornitzer et al., 1999]. Es zeigt sich ein ausgeprägtes Störstellenband zwischen $2 - 5\text{ eV}$ mit Maxima bei 3.3 und 4.4 eV und excitonische Peaks nahe der Bandkante (vergrößerte Ausschnitte), die im Text näher beschrieben sind.

(\rightarrow Abstand zum Haupt-Peak: Vielfache der Phononen-Energie). Die daraus resultierenden Phononen-Energien von $105 - 113\text{ meV}$ decken sich mit den Ergebnissen von Raman-Messungen (s. 5.5 & [Kornitzer et al., 1999]).

Kristallfehler wirken häufig als nicht-strahlende Rekombinationszentren, dementsprechend sollte die Lumineszenz mit der Dicke zunehmen, da Versetzungen die Möglichkeit hatten, auszuwachsen. Dieser Effekt ist vermutlich bei den Proben LS009 & LS024 auf SiC zu beobachten: LS024, mit 1000 nm die dickere Probe (Abb. 5.17), wurde bei optimierten Flußverhältnissen nahe der Stöchiometrie gezüchtet und zeigt im Vergleich zu LS009 (340 nm) deutlich intensivere und besser aufgelöste Excitonenpeaks. Allerdings könnte hier auch eine Rolle spielen, daß LS009 weit weg ($N : Al = 360$) von der Stöchiometrie gezüchtet wurde - der Einfluß der Wachstumsparameter auf die CL ist erst mit den Spektren weiterer Proben einzuschätzen. Das Auftreten von Fabry-Perot Oszillationen in Abb. 5.17 legt wie in den PL-Spektren (s. 5.4) für LS024 eine recht homogene Schichtdicke nahe.

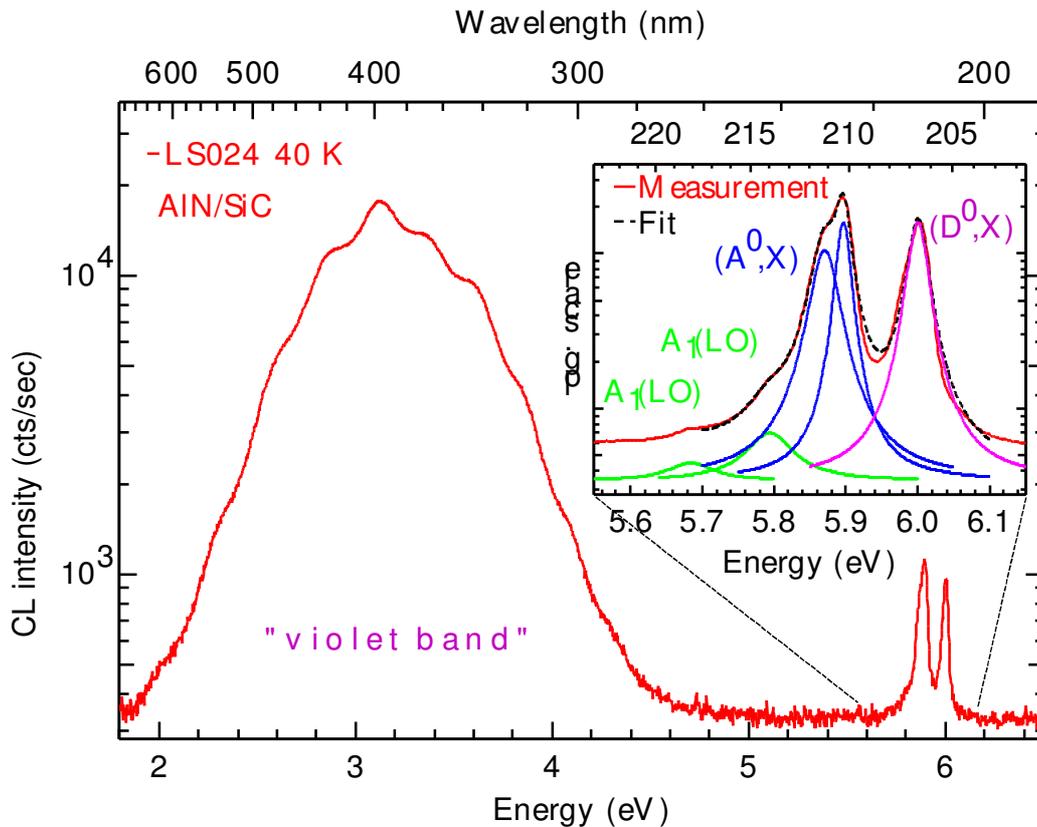


Abbildung 5.17: Cathodolumineszenz-Spektrum der *AlN*-Probe LS024 (Wachstumstemperatur $T_{P_{yro}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$) auf *SiC*, Tieftemperatur-Messung [Kornitzer et al., 1999]. Es zeigt sich wie bei LS009 ein ausgeprägtes Störstellenband zwischen 2 – 5 eV allerdings mit Fabry-Perot Oszillationen und fehlendem Maximum bei 4.4 eV.

Störstellenlumineszenz

Interessanterweise ließ sich kein direkter Band-Band-Übergang detektieren, dagegen aber ein intensives „violett“ Störstellenband, vergleichbar der gelben Lumineszenz im *GaN*. Dies ist vermutlich so zu erklären, daß die Lebensdauer für eine Band-Band-Anregung so hoch ist, daß die Rekombination bevorzugt über die Störstellen-Niveaus (s. Abb. 5.15) abläuft. Dagegen sind bei den gebundenen Excitonen die Ladungsträgerpaare an Donatoren und Akzeptoren lokalisiert, wodurch die direkte Rekombinationswahrscheinlichkeit hoch ist.

Das Störstellenband dürfte der Literatur nach auf Sauerstoff (3.3 eV) und Kohlenstoff (4.4 eV) zurückzuführen sein [Tang et al., 1998]. Letzterer Peak scheint im CL-Spektrum von LS024 (Abb. 5.17) zu fehlen während er bei LS009 (Abb. 5.16) deutlich präsent ist. Eine naheliegende Quelle für *C* wäre der für die Substrate verwendete Kohlenstoffkleber,

so daß Variationen in der Klebermenge oder der Ausgasdauer zu unterschiedlichem Kohlenstoffeinbau führen können.

Bemerkenswert ist die große Breite des Störstellenbandes, die der Theorie nach auf eine Doppelrolle des Sauerstoffs zurückzuführen ist [Mattila and Nieminen, 1997] : Einerseits bildet Sauerstoff den Störstellenkomplex $V_{Al}-O_N$ (Kroeger-Fink Notation: $V_{Al}=Al$ -Vakanz, $O_N=O$ auf N -Gitterplatz) etwa $1eV$ über der Valenzbandkante (tiefer Akzeptor). Andererseits liegt der zugehörige tiefe Donator mit seinem ersten Ionisationsniveau gerade $3.3 eV$ über diesem $V_{Al} - O_N$ Störstellenkomplex. Obwohl diese Konfiguration die energetische Lage der violetten Lumineszenz erklären kann und ein solcher Störstellen-Komplex bei optischer Anregung wegen der starken Gitterverzerrung (Phononenkopplung) eine gewisse Linienverbreiterung zeigt, ist doch bisher keine aussagekräftige experimentelle Bestätigung erfolgt.

Insbesondere wird von Theoretikern (u.a. [Mattila and Nieminen, 1997]) erwartet, daß die genannten Störstellen, die das violette Band in AlN hervorrufen, auch für die gelbe Lumineszenz in GaN verantwortlich sind. Dann stellt sich die Frage, warum bei der GaN -Züchtung auf demselben Substratmaterial mit fortschreitender Optimierung des Wachstumsvorgangs so gut wie keine gelbe Lumineszenz mehr zu beobachten ist (\rightarrow niedrige Störstellenkonzentration, vgl. Abb. 4.3):

GaN - und AlN -Epitaxie unterscheiden sich deutlich in den Wachstumstemperaturen (GaN : $750\text{ }^\circ C$ T_{Pyro} , AlN : $900\text{ }^\circ C$ T_{Pyro}) und in der Substratvorbehandlung (bei GaN wird vor dem eigentlichen Wachstum eine Nukleationsschicht etwa $100K$ unter Wachstumstemperatur gezüchtet, s. 2.1.1).

Gut vorstellbar wäre, daß die höhere Wachstumstemperatur Aktivierungsenergie für die Bildung des oben beschriebenen Störstellenkomplexes bereitstellt. Allerdings wurde gezeigt, daß für AlN wegen der geringen Al -Diffusion im Vergleich zu Ga höhere Wachstumstemperaturen notwendig sind, um Inselwachstum zu verhindern [Daudin and Widmann, 1997].

[Grandjean et al., 1997] konnte eine starke Abhängigkeit der gelben Lumineszenz von der Nitridifizierung des Saphir-Substrats nachweisen. Da bei AlN und GaN die Nitridifizierung des Saphir-Substrats in der gleichen Weise durchgeführt wurde, sollten sich daraus keine Unterschiede ergeben, dagegen möglicherweise aber aus dem Nukleierungs-Schritt bei GaN :

AlN wurde bei nahezu gitterangepaßter Epitaxie bis auf erste Versuche mit den Proben LS005 & LS006 auf Al_2O_3 , die zu ausgeprägt punktförmigem RHEED führten, nicht nukleiert. Im Lichte der nun vorliegenden Ergebnisse wäre die Durchführung eines Referenzexperiments wünschenswert, etwa die genaue Reproduktion von LS024 zuzüglich eines Nukleationsschritts bei um $100 K$ abgesenkter Temperatur.

Im direkten Vergleich mit der Literatur betreffend AlN Cathodolumineszenz zeigen sich vergleichbare Peakpositionen (z.B. [Tang et al., 1998] oder [Brunner et al., 1997]). Auch die Halbwertsbreiten (44 bzw. $64 meV$ für D^0X, A^0X) sind der Literatur vergleichbar,

während die Störstellenlumineszenz dort weniger intensiv ist [Tang et al., 1998]. Das erste Ergebnis zeugt von guter Kristallqualität, während zweiteres verstärkten Einbau von Verunreinigungen nahelegt, evtl. herrührend vom Kohlenstoffkleber.

Damit ist sowohl bei *GaN* (s. 4.2.1) wie auch bei *AlN* mit fortschreitender Optimierung der Wachstumsparameter eine deutliche Verbesserung der Material-Qualität mit optischen Charakterisierungsmethoden nachweisbar.

Als Ausblick wären wie bei den neuesten homoepitaktischen Zuchtexperimenten an *GaN* [Thonke, 1998] im Falle einer Weiterentwicklung der *AlN*-Epitaxie eine Fülle neuer spektroskopischer Details zu erwarten: Im hexagonalen Kristallgitter sind die vom kubischen Zinkblende-Gitter gewohnten Entartungen der Valenzbänder aufgehoben, weshalb drei verschiedene Excitonen mit energetischen Abständen in der Größenordnung von 10 meV zu beobachten sein sollten.

5.5 Phononenenergien von AlN

Im Rahmen der Kooperation mit der Universität Ulm wurden dort auch Raman-Messungen durchgeführt, die die Raman-Rückstreuung von Laserlicht untersuchen (Energieverlust durch Phononen-Streuung \rightarrow Raman-Verschiebung, *Raman shift*). Über die Phononen kann Information über die Qualität des Kristallgitters gewonnen werden:

- Die Breite der Phononen-Peaks gibt Aufschluß, wie „monochrom“ die Phononen und damit wie homogen die Bindungslängen im Kristall sind
- Durch Verunreinigungen zeigen sich in der Regel konzentrationsabhängig neue Peaks im Phononen-Spektrum, da die Bindung zwischen Kristallatom und Verunreinigungsatom sich von denen des reinen Gitters unterscheidet (in Stärke und ggf. Geometrie)
- Auch Störungen des Gitters, wie Versetzungen oder Fehlstellen, können sich mit eigenen Raman-Peaks bemerkbar machen

Die Messungen (Abb. 5.18) ergaben einen Wert für das longitudinal optische $A_1(LO)$ Phonon, der die Zuordnung der Phononenrepliken im CL-Spektrum unterstützt (s. 5.4.1):

Probe @ 300 K	$A_1(LO)$		E_2	
	Energie [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	Energie [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]
<i>AlN/SiC</i>	887.4	8.8	656.1	5.7
<i>AlN/Al₂O₃</i>	888.7	10.1	656.8	7.2
entspricht	$110 \pm 0.5\text{ meV}$		bzw.	$81 \pm 0.5\text{ meV}$

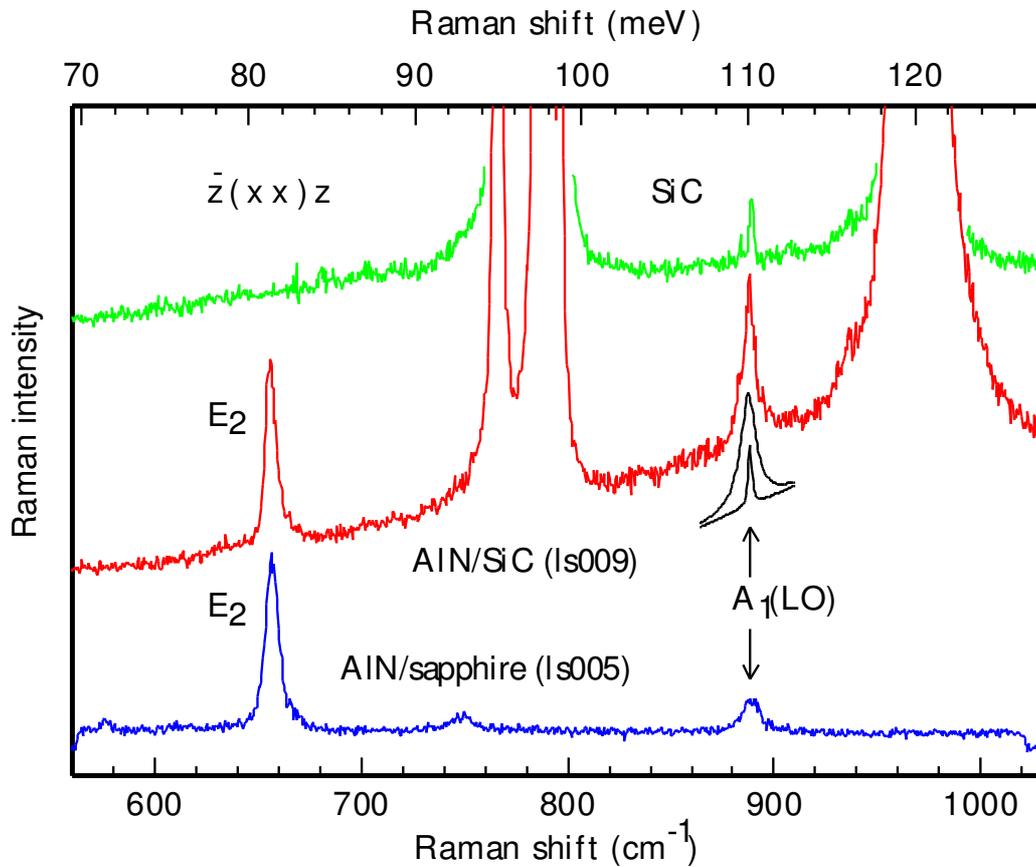


Abbildung 5.18: Raman-Spektren von SiC und den AlN Proben LS005 (Saphir) & 009 (SiC) bei Raumtemperatur [Kornitzer et al., 1999].

A bezeichnet dabei die Polarisation parallel zur \bar{z} -Achse, E die Polarisation senkrecht dazu. Die Anregung der ersten Mode E_1 ist bei Raman-Rückstreuung in der verwendeten Geometrie [Kornitzer et al., 1999] nicht beobachtbar.

In der Literatur ist z.B. von [Macmillan et al., 1993] eine vergleichbare Position der Raman-Resonanz $A_1(LO)$ allerdings ohne Halbwertsbreiten angegeben. Eine ältere Publikation [Sanjurjo et al., 1983] läßt einen groben Vergleich zu, mit dem Ergebnis von kleineren Halbwertsbreiten der $A_1(LO)$ -Mode für die Spektren in Abb. 5.18.

Dagegen scheinen keine Vergleichswerte für E_2 zu existieren. Dies ist in sofern problematisch, daß die Halbwertsbreiten der $A_1(LO)$ -Mode stark von freien Ladungsträgern beeinflußt werden kann, so daß sich eigentlich die E_2 besser zum Vergleich eignet.

6 Untersuchung der Substrateinflüsse auf die Nitrid-Epitaxie

6.1 Mikroröhren an der epitaktischen Oberfläche

Die verwendeten *SiC*-Wafer der Uni Erlangen weisen im Vergleich zu Saphir viel mehr morphologische Defekte auf, insbesondere Mikroröhren. Bei Mikroröhren handelt es sich um röhrenförmige Hohlräume von oft hexagonalem Querschnitt (Abb. 6.1, [Müller, 1998] & [Morkoç et al., 1994]), die sich bei der Sublimationszüchtung nach Lely im *SiC*-Kristall bilden.

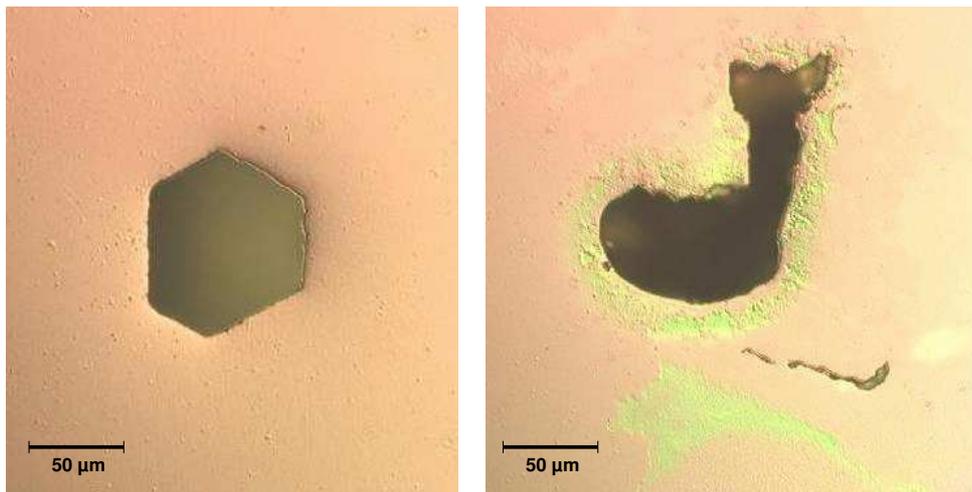


Abbildung 6.1: Mikroröhren - hexagonale Grundform und eine ausgefallenerere Ausprägung

Diese Röhren treten in zwei Dimensionen auf: Als Mikroröhren mehrere Mikrometer groß und als Nanoröhren mit Durchmessern im Nanometerbereich, die im Mikroskop nicht detektierbar sind. Die Verteilung der Mikroröhren auf den *SiC* Wafern schien in Interferenzkontrastmikroskop recht inhomogen (Abb. 6.2, links).

Die morphologischen Defekte des Substrats, insbesondere die Mikroröhren, ziehen sich auch durch die Epitaxieschicht bis an deren Oberfläche (Abb. 6.2, rechts. Vgl. den abgedeckten und epitaxiierten Bereich: Die teilweise in Reihen angeordneten Mikroröhren setzen sich vom Substrat in die Epischicht fort). Die Epitaxieoberfläche auf *SiC* zeigt somit im Mikroskop immer ein hohes Maß an Details.

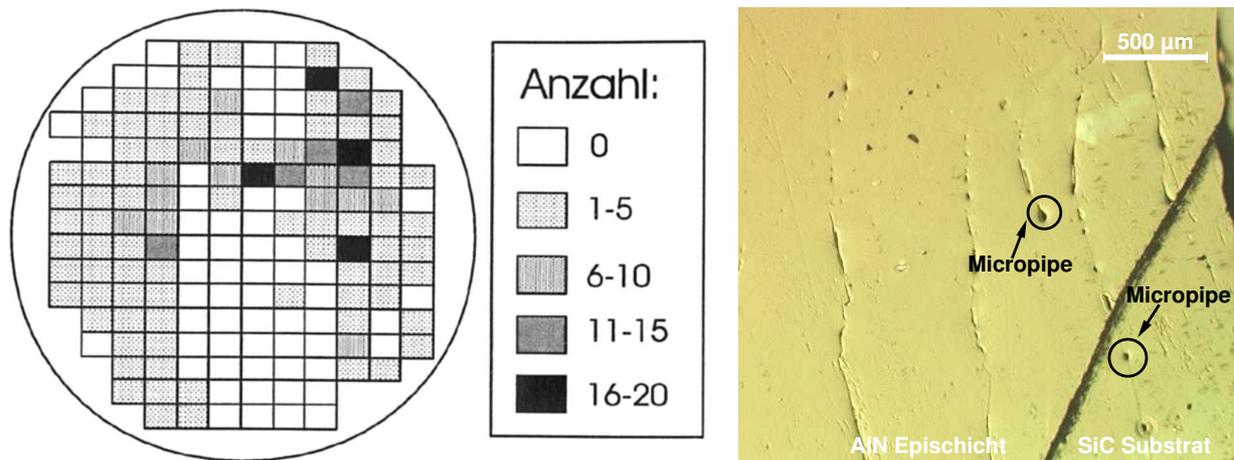


Abbildung 6.2: Mikroröhren - Verteilung im Substrat (links, aus [Müller, 1998]) und Fortsetzung in die Epischicht (rechts)

6.2 Veränderte Wachstumsbedingungen an Mikroröhren

Im AFM (Messungen: M. Rattunde) wurde bei einigen Proben ein interessantes Phänomen beobachtet: Um die Mikroröhren herum scheinen Bereiche aufzutreten, die wesentlich niedrigere RMS Rauigkeiten aufweisen, als große Bereiche der Probe (Abb. 6.3). Dies weist auf geänderte Wachstumsbedingungen am Rand der Röhren hin.

In Abschnitt 5.2 wurde die starke Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie vom Gruppe $V:III$ -Verhältnis untersucht, somit liegt die Vermutung nahe, daß die glatten Ränder auf lokale Veränderungen des $V:III$ -Verhältnisses am Rande der Mikroröhren zurückzuführen sein dürften. Abb. 6.4 zeigt vergrößerte Bereiche der Oberfläche im Vergleich, auch das Linienprofil zeigt deutlich den Effekt.

Genauere Untersuchung der Proben ergab, daß insbesondere Proben, die bei $V:III$ Flußverhältnissen jenseits des Wertes 100 gezüchtet wurden, die glatten Ränder zeigten. Ein Erklärungsansatz wäre anzunehmen, daß die Röhren als Senken für bewegliche Spezies an der Oberfläche dienen. Durch Diffusion bilden sich dann Konzentrationsgradienten zur Mikroröhre hin aus, die wegen der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Spezies unterschiedlich steil sind. Dadurch fällt das lokale Flußverhältnis in einem gewissen Abstand zur Mikroröhre unter 100 und führt so zur Abnahme der Oberflächenrauigkeit.

Der Effekt sollte nur bei sehr niedrigen Wachstumsraten zu beobachten sein, da sonst die große Teilchendichte an der Oberfläche die Diffusion und damit den Aufbau des Gradienten unterbinden müßte. Die Statistik der Beobachtungen läßt aber noch nicht zu, dieses Modell experimentell zu bestätigen.

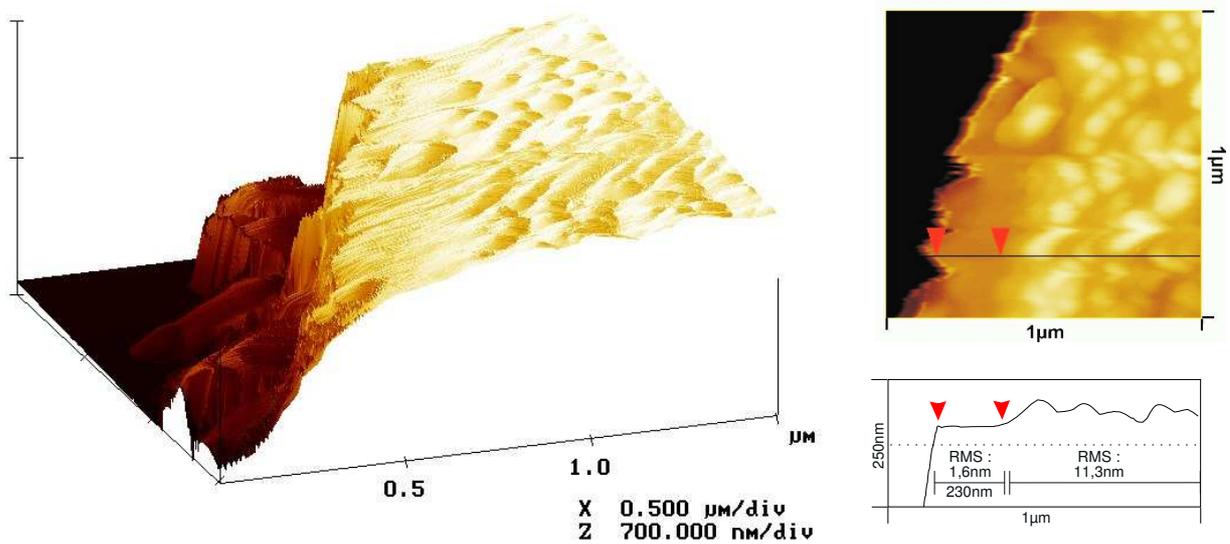


Abbildung 6.3: Glatte Ränder von Mikroröhren [Messung: M. Rattunde] auf Probe LS011 (GaN auf SiC), die mit Stickstoffüberschuß gezüchtet wurde.

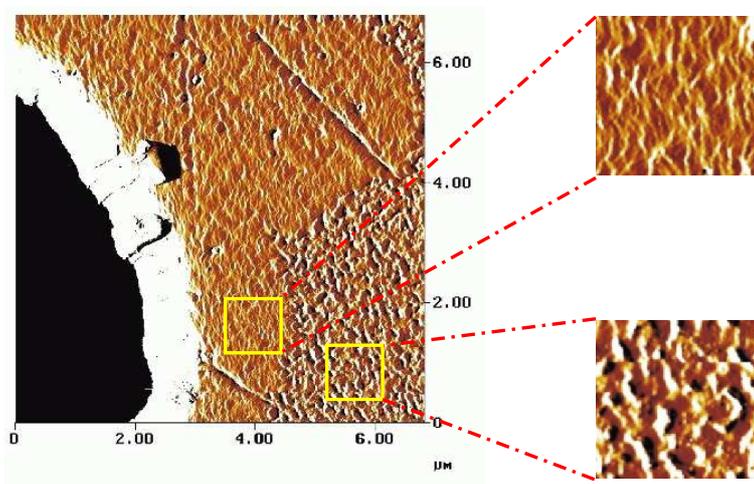


Abbildung 6.4: Vergrößerte Ansichten des Randbereichs einer Mikroröhre [Messung: M. Rattunde] auf LS016 (GaN auf SiC): Deutlich ist mit zunehmendem Abstand von der Röhre der Übergang von einer deutlich glatteren zu einer rauhen Oberfläche erkennbar, die Ausdehnung der glatten Bereiche variiert dabei im Vergleich zu Abb. 6.3 stark. Dies könnte damit zusammenhängen, daß die Probe LS016 Al -reich gezüchtet wurde.

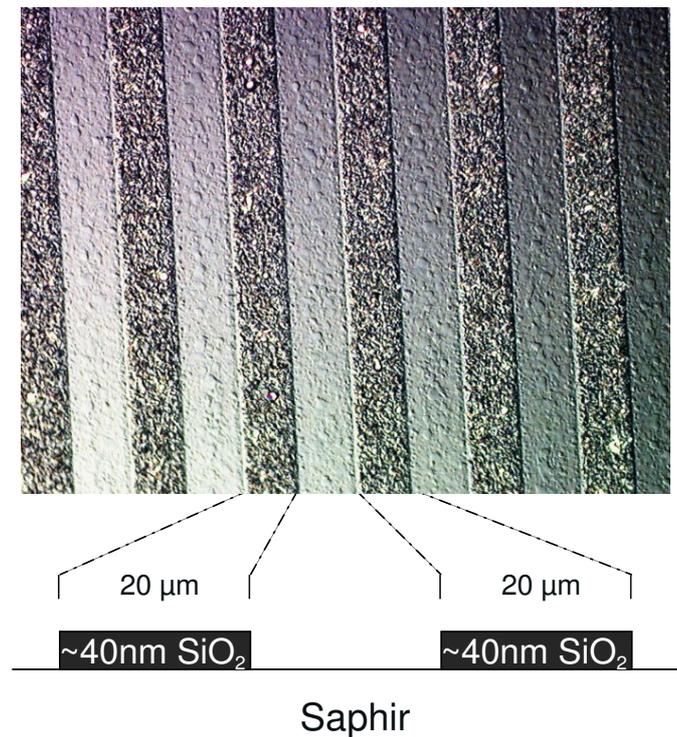


Abbildung 6.5: Mit AlN überwachsene SiO_2 Streifenmasken auf Al_2O_3

6.3 Oberflächen sehr dicker Schichten

Bei epitaxial lateral overgrowth (ELOG) handelt es sich um einen Ansatz, die Versetzungsdichte (vgl. 5.3.1) von Nitridproben zu verringern: Die Epitaxie erfolgt durch eine dünne SiO_2 Maske (Abb. 6.5), die überwachsen wird und die Aufgabe hat, Versetzungen aus den Substrat-Material daran zu hindern, in die Epitaxieschicht zu wachsen. Die Versetzungsdichte ist einer der entscheidenden Faktoren für die Lebensdauer von GaN -Laserdioden (an den Versetzungslinien wird das intensive Lichtfeld stärker absorbiert, sie werden dementsprechend heißer und behindern auch allgemein den Abtransport der Wärme aus der Laser-Diode), weshalb der große mit ELOG verbundene Aufwand auch in der Industrie nicht gescheut wird [Nakamura et al., 1998]. So wird von [Nakamura et al., 1998] aufgezeigt, wie die Versetzungsdichte dicker MOCVD GaN -Schichten über der Streifenmaske von $2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ um mehrere Größenordnungen reduzierbar ist.

Wegen der wesentlich höheren Wachstumsgeschwindigkeiten (mehrere $\mu\text{m}/\text{h}$) ist ELOG eigentlich eine Domäne der MOCVD, denn über der Oxid-Maske sollte keine Epitaxie erfolgen, so daß sich die entstehenden Hohlräume in der Epi-Schicht erst bei großen Schichtdicken durch laterales Wachstum schließen können. Mit MBE dauert es mehrere Tage eine dicke Schicht von mehreren μm zu züchten.

Als ein erster ELOG-Versuch hat die Züchtung trotz $4\mu\text{m}$ Schichtdicke nicht ganz das

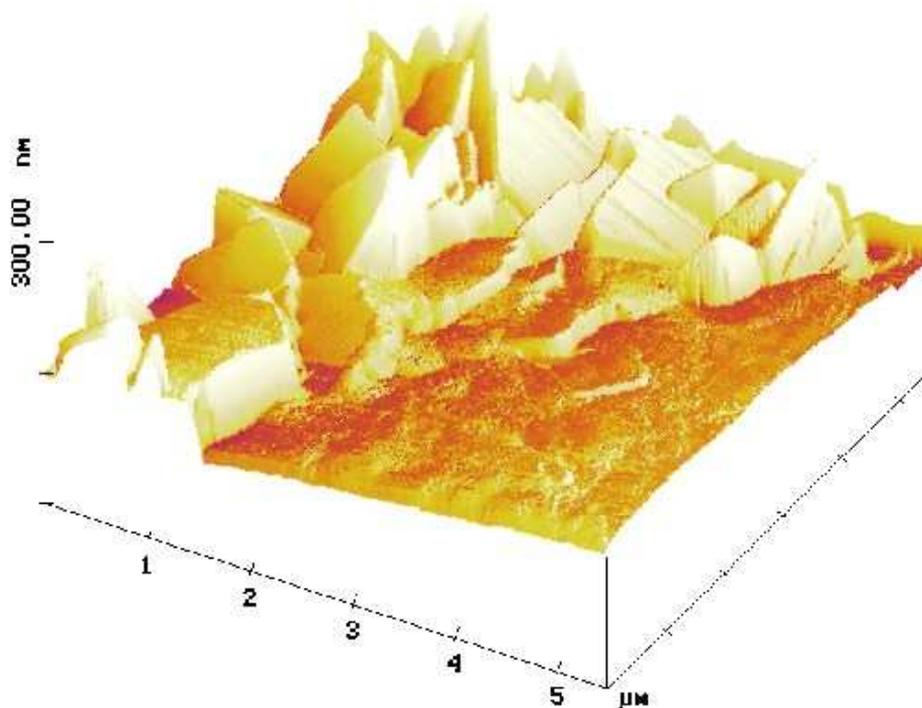


Abbildung 6.6: AFM-Aufnahme der dicken Probe LS036, die polykristalline AlN -Oberfläche oben im Bild entstand über dem SiO_2 -Streifen [Messung: M. Rattunde]

gewünschte Ergebnis einer glatten, homogenen AlN -Schicht geliefert. Die AlN -Schicht scheint zwar durchgängig zu sein, macht aber im AFM über dem SiO_2 einen ausgesprochen polykristallinen Eindruck (Abb. 6.6, AFM-Bild von M. Rattunde).

Vermutlich konnte in der MBE bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ Wachstumstemperatur auf der Oxid-Maske ein polykristallines Wachstum nukleieren, wohingegen die MOCVD mit höheren Wachstumstemperaturen ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$ [Foxon and Orton, 1998]) und Wachstumsgeschwindigkeiten diese Schicht einfach lateral überwächst. Eventuell spielt auch eine Rolle, ob die Streifenmaske auf eine GaN -Nukleationsschicht aufgebracht [Nakamura et al., 1998], oder wie bei LS036 direkt auf dem Saphir-Substrat erzeugt wurde.

Interessant sind dagegen die von der Streifenmaske nicht bedeckten Bereiche: Dort hat sich durch die große Dicke der Epischicht (etwa $4\mu\text{m}$) der Einfluß des Substrats auf das Wachstum vermutlich so stark vermindert, daß ganz ausgeprägte Wachstumsspiralen im AFM zu beobachten sind (Abb. 6.7).

Bei genauerer Untersuchung zeigt sich, daß deren Stufenhöhe gerade $\frac{c}{2}$ ist (Abb. 6.8) - ein Zeichen für ungestörtes 2D-Schichtwachstum, daß so prominent auf keiner anderen Probenoberfläche zu sehen war. Die RMS Rauigkeit weist dementsprechend einen bemerkenswerten Minimalwert von etwa 0.4 nm auf $1\mu\text{m}^2$ Oberfläche auf, der in der Literatur für AlN Epitaxieschichten bisher unerreicht ist !

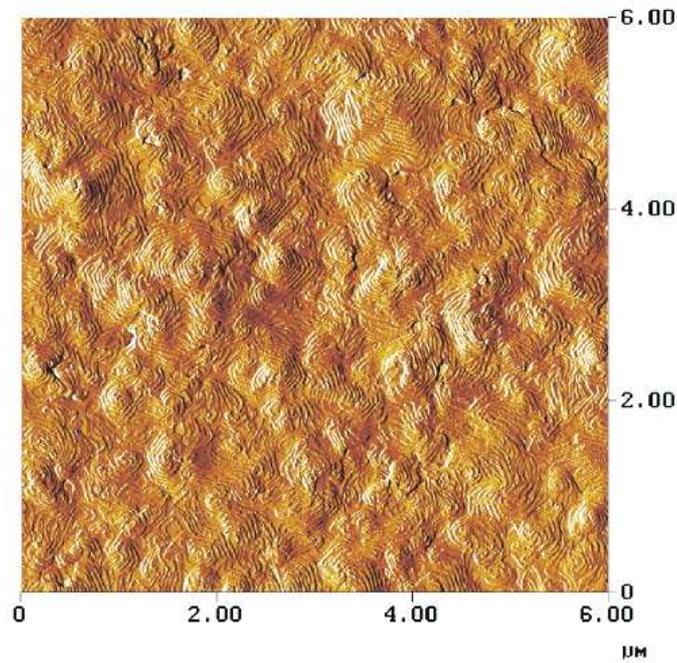


Abbildung 6.7: Wachstumsspiralen auf einer mehrere μm dicken AlN -Epischicht (Probe LS036, Amplitudenbild von SiO_2 -freiem Bereich, Messung von M. Rattunde)

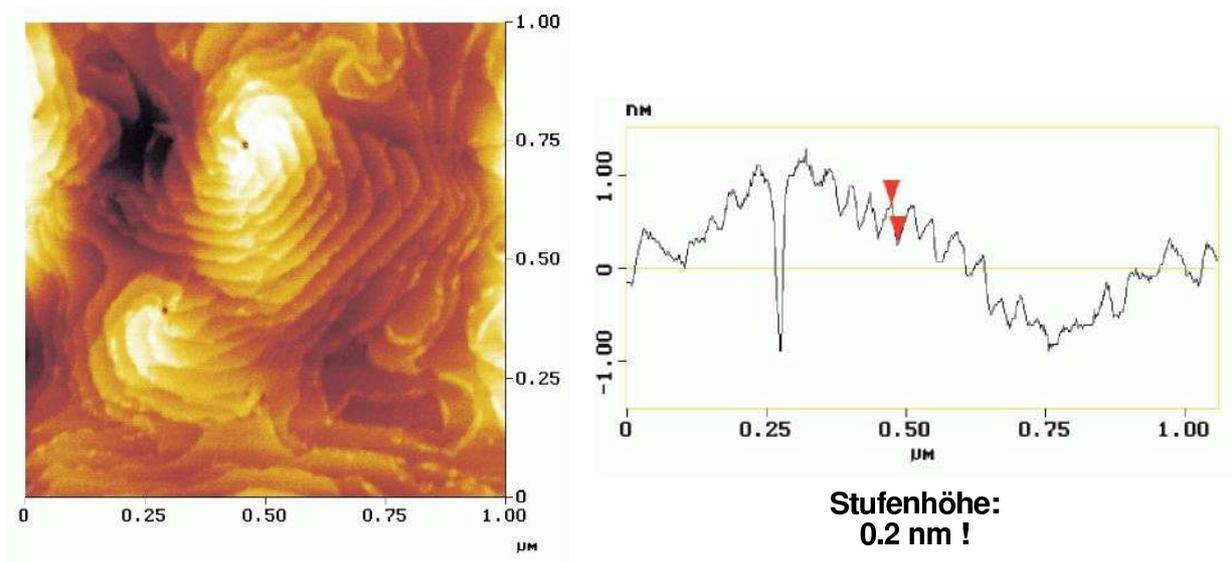


Abbildung 6.8: Vergrößerung der Wachstumsterassen auf AlN (Probe LS036, Messung: M. Rattunde), das Linienprofil zeigt die Stufenhöhen von $0.2 \text{ nm} = \frac{c}{2}$.

Spiralen entstehen dadurch, daß die monatomare Stufe, die mit einer Schraubenversetzung einhergeht (vgl. Abb. 3.5) während des Wachstums über die Oberfläche wandert (ankommende Atome bauen sich bevorzugt an Stufen ein → Bewegung der Stufe). Allerdings sind nun Versetzungen in Nitriden sehr unbeweglich [Foxon and Orton, 1998], womit die wandernde Stufe an einem Ende festgepinnt ist und als Resultat Kreise um die Versetzung zieht - ein Phänomen, das auch von *SiC* bekannt ist. Im Zentrum der Spiralen scheinen sich teilweise Röhren mit Durchmesser im Nanometerbereich zu befinden, was noch Gegenstand genauerer AFM-Untersuchungen sein wird.

6.4 Substrateinflüsse auf das GaN-Wachstum

6.4.1 Laterale Homogenität von GaN-Schichten

Der PL-Meßaufbau des Fraunhofer Instituts für Angewandte Festkörperphysik erlaubte auch die Aufnahme von Photolumineszenz-Spektren entlang einer Linie zwecks Prüfung der Homogenität des Signals über die Epitaxieschicht.

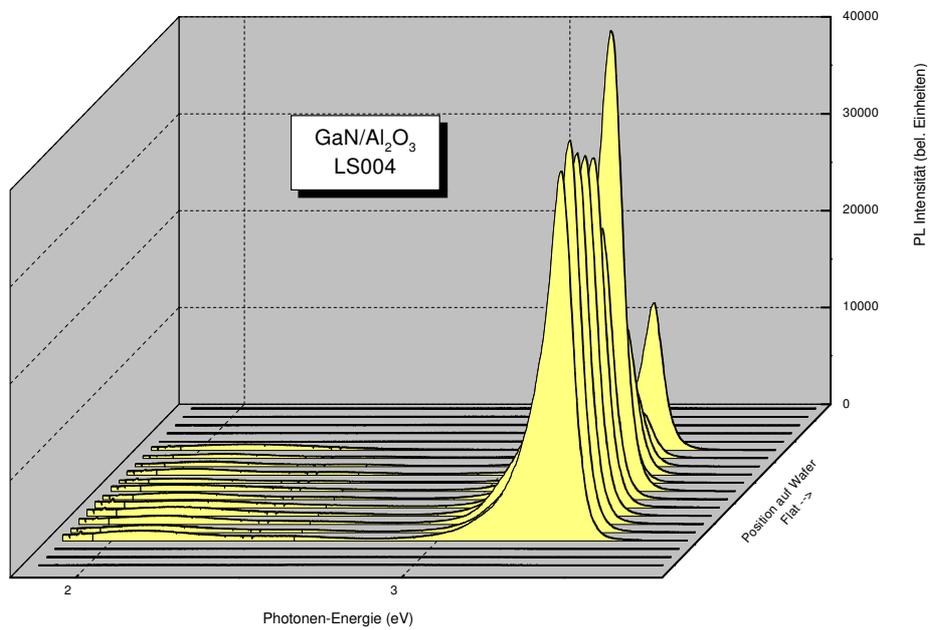
Interessant ist hier besonders der Vergleich von Saphir und *SiC* Substrat, da doch *SiC* die besprochenen morphologischen Defekte aufweist. Die Begutachtung von Abb. 6.9 ergibt eine etwas stärkere Fluktuation für die *SiC*-Probe, was eventuell mit der starken Variation der Mikroröhren auf dem Wafer zusammenhängen könnte (vgl. Abb. 6.2), allerdings zeigen sich auch bei der Probe auf Al_2O_3 im hinteren Bereich starke Intensitätsschwankungen.

Bei der Interpretation ist zu beachten, daß nur die zentralen Positionen Lumineszenz von der Probe selbst zeigen, während außen Verunreinigungen der Proben-Unterlage detektiert wurden. Auch sind die *SiC*-Proben kleiner, weshalb weniger der relevanten Spektren entlang der Linie aufgenommen werden konnten.

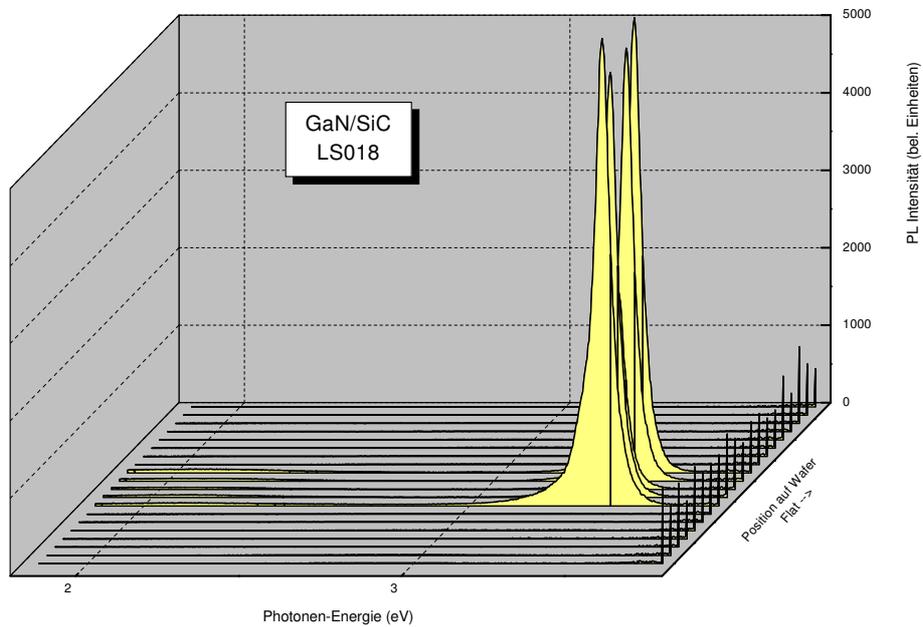
6.4.2 Unterschiede zwischen der Epitaxie auf Saphir und auf SiC

Es zeigt sich auch ein noch viel deutlicher Unterschied der ersten Proben auf Saphir zu den Proben LS018 & LS019, die auf *SiC* gezüchtet wurden: Die Intensität auf *SiC* ist deutlich geringer als auf Al_2O_3 (z.B. Abb. 6.9 für LS004 und LS018).

- Bei der dünneren Probe, LS018, zeigt sich ein sehr schmaler Peak bei höherer Bandkante als für Proben auf Al_2O_3 .
- Die dickere Probe, LS019, ist dagegen optisch nicht aktiv (s. Abb. 4.3), obwohl sie bei den gleichen Wachstumsbedingungen wie LS018 gezüchtet wurde.



GaN auf Al₂O₃



GaN auf SiC

Abbildung 6.9: Homogenität der Photolumineszenz-Spektren von *GaN* Proben. Gezeigt sind Lumineszenzpeaks die entlang einer Linie quer über die Probe aufgenommen wurden.

Vermutlich wegen der geringen Schichtdicke ist die Lumineszenzintensität bei LS018 geringer als z.B. für LS004 (s. Abb. 6.9) obwohl LS018 die kleinere Halbwertsbreite und weniger gelbe Lumineszenz aufweist. Daß dagegen LS019 nahezu keine Lumineszenz zeigt, ließe sich vielleicht darüber erklären, daß in der dünnen Probe LS018 die Verspannungen noch nicht in Versetzungen relaxiert sind, die als nicht-strahlende Rekombinationszentren wirken können. Dagegen wäre vorstellbar, daß LS019 mit etwa 400 nm Schichtdicke schon über der kritischen Relaxationsdicke liegt, allerdings nicht dick genug ist, um den Versetzungen die Möglichkeit zur gegenseitigen Auslöschung zu geben. Die Nukleierung bei beiden Schichten war vergleichbar und sollte daher nicht zu unterschiedlicher Lumineszenz führen.

LS019 steht allerdings LS004 (460 nm auf Saphir) als intensiv leuchtende Probe bei vergleichbarer Schichtdicke etwas entgegen, so daß entweder die Defektstruktur des *SiC*-Substrats die Lumineszenz gerade bei LS019 negativ beeinflusst hat (vgl. 6.1) oder aber bei LS004 die Nitridifizierung so optimal gelungen ist, daß sich eine effektiv geringere Fehl-anpassung (minimal 2.4% für *GaN* zu *AlN*) für das Saphir-Substrat ergibt als für *SiC* (3.4% Fehl-anpassung zu *GaN*). Darüberhinaus ist sehr wahrscheinlich, daß die Nukleierung eine entscheidende Rolle spielte und diese trotz streifigen RHEED-Bildes auf *SiC* zu kurz andauerte (vgl. Abb. 4.4). Wegen der mangelnden Verfügbarkeit von *SiC* Substraten konzentrierten sich die darauffolgenden Wachstumsexperimente aber auf *AlN*, so daß die Frage unbeantwortet bleiben muß, ob die Lumineszenz bei größeren Schichtdicken wieder zurückkehrt bzw. die Nukleierungsphase weiter optimierbar ist.

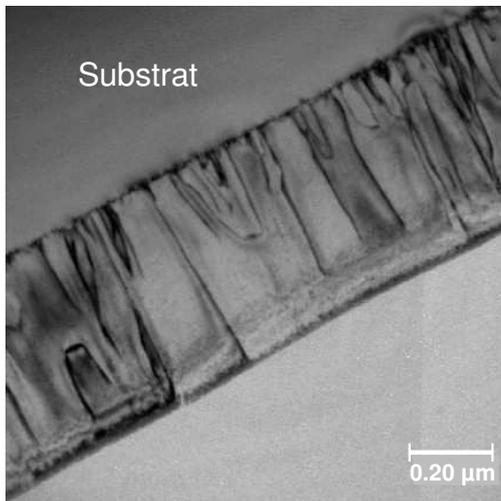
6.5 Substrateinflüsse auf das AlN-Wachstum

6.5.1 Versetzungsdichten auf Saphir und SiC

Zur Visualisierung der Defektstrukturen in *AlN*-Schichten auf Saphir und *SiC* wurden an der Uni Kiel auch transmissionselektronenmikroskopische Querschnitte angefertigt. In Abb. 6.10 ist an der Grenzfläche von Substrat zu Epi-Schicht eine deutlich höhere Versetzungsdichte zu beobachten, die dann an der Oberfläche auf etwa $\frac{1}{50}$ zurückgeht - die Versetzungen scheinen auszuwachsen, da sie sich beim Aufeinandertreffen auch auslöchen können. Somit sollte die morphologische Qualität der Nitridschicht mit ihrer Dicke zunehmen.

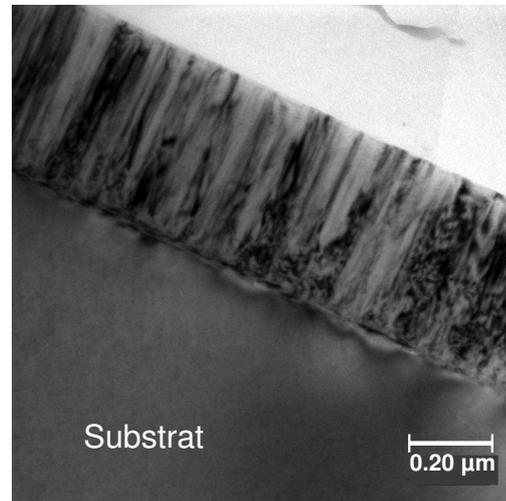
Die Versetzungsdichten an der Oberfläche (vgl. Abb. 5.11) liegen interessanterweise auf *SiC* trotz der größeren Schichtdicke etwas höher, wobei die Probe auf Saphir wegen gegeneinander verkippter Regionen schlecht auszuwerten war, so daß diese Aussage noch zu überprüfen ist. Vom optischen Eindruck her erscheint im Querschnitt (Abb. 6.10) die Probe auf Saphir in ihrer Kristallinität allerdings deutlich gestörter als die auf *SiC*.

AlN auf SiC
1000 nm

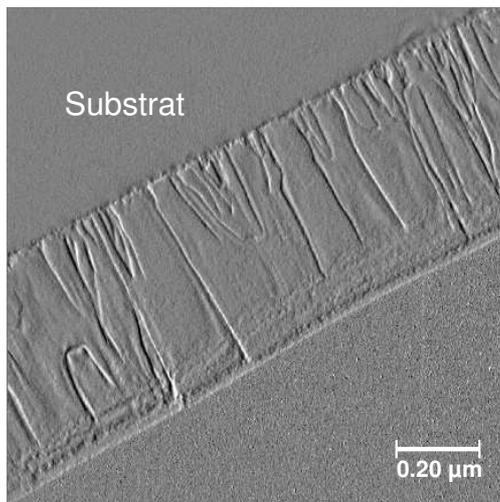


Querschnitt

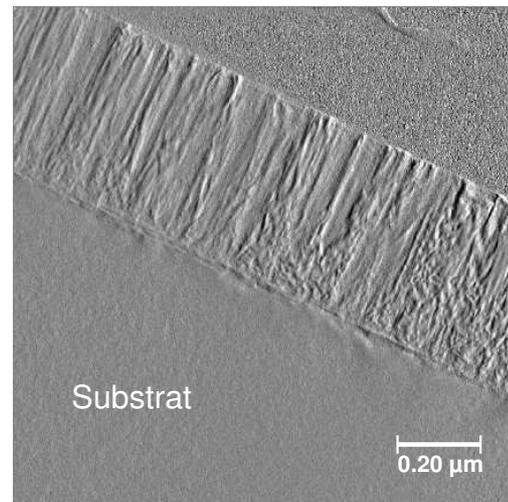
AlN auf Saphir
500 nm



Querschnitt



Querschnitt & Faltung



Querschnitt & Faltung

Abbildung 6.10: TEM-Querschnitte der Proben LS024 & 025. Um die Versetzungslinien sichtbar zu machen, wurden die Proben auf wenige *nm* gedünnt, weshalb auch die Schichtdicke nicht mehr der nominellen entspricht. Die Querschnitte sind noch mittels einer Faltung graphisch nachbearbeitet (Compass-Filter), um die Versetzungslinien plastischer erscheinen zu lassen.

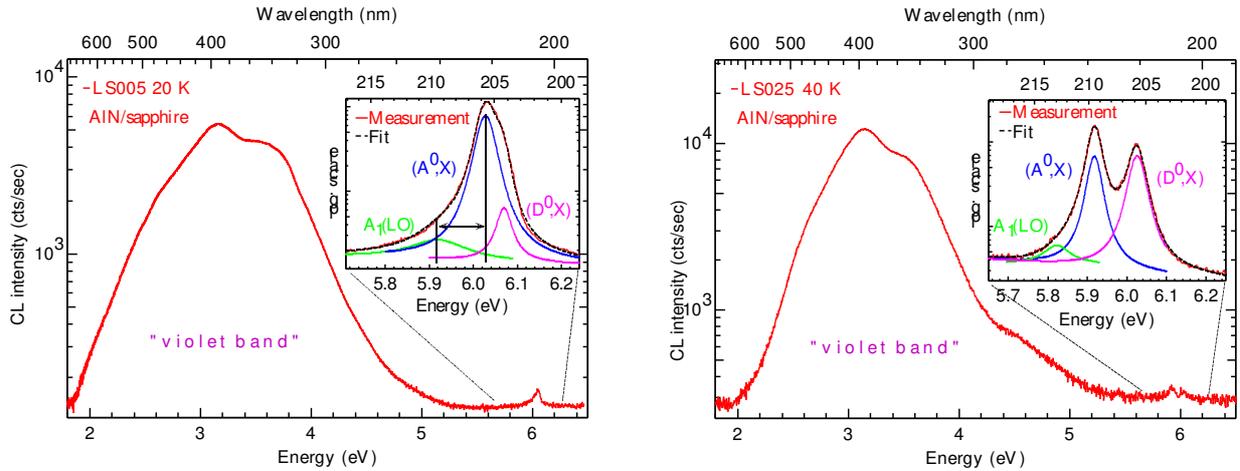


Abbildung 6.11: Cathodolumineszenz-Spektren der *AlN* Proben LS005 & 025 auf Saphir, Tieftemperatur-Messungen [Kornitzer et al., 1999]. Es zeigen sich ausgeprägte Störstellenbänder zwischen 2–5 eV und schwache excitonische Peaks nahe der Bandkante (vergrößerte Ausschnitte).

6.5.2 Substratinduzierte Verspannung

Verschiebung der Excitonenergien auf Saphir

Auf Saphirsubstraten verschiebt sich die Lage der Excitonenepeaks zu höheren Energien (um ~ 70 meV im Vergleich zu den Ergebnissen für *SiC* aus 5.4.1: s. Abb. 6.11), ein Anzeichen, daß die Verspannung der Schichten LS005 & LS025 auf Saphir größer ist, als auf *SiC*:

Probe @ 20 K	A^0X -Übergang		D^0X -Übergang	
	Energie [eV]	FWHM [meV]	Energie [eV]	FWHM [meV]
<i>AlN/SiC</i>	5.893 ± 0.002	64 ± 2	6.000 ± 0.002	44 ± 2
<i>AlN/Al_2O_3</i>	6.028 ± 0.002	84 ± 2	6.070 ± 0.002	48 ± 2

Dies ist vermutlich entweder eine Folge der trotz Nitridifizierung verbliebenen Fehlanpassung von *AlN* zum Saphir-Substrat, oder aber die Verspannungen entstanden beim Abkühlen der Schicht durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Saphir und *AlN*. Da beide Proben punktförmiges RHEED aufgewiesen haben, ist anzunehmen, daß die Verspannung auf Grund des Substrats durch drei-dimensionale Keimbildung weitgehend relaxierte. Damit dürfte die in den Spektren beobachtete Verspannung eher thermisch induziert sein.

Daß die Excitonenepeaks auf Saphir deutlich weniger intensiv sind (Abb. 6.11), könnte auf unterschiedliche Konzentrationen der Donatoren und Akzeptoren in Schichten auf Saphir

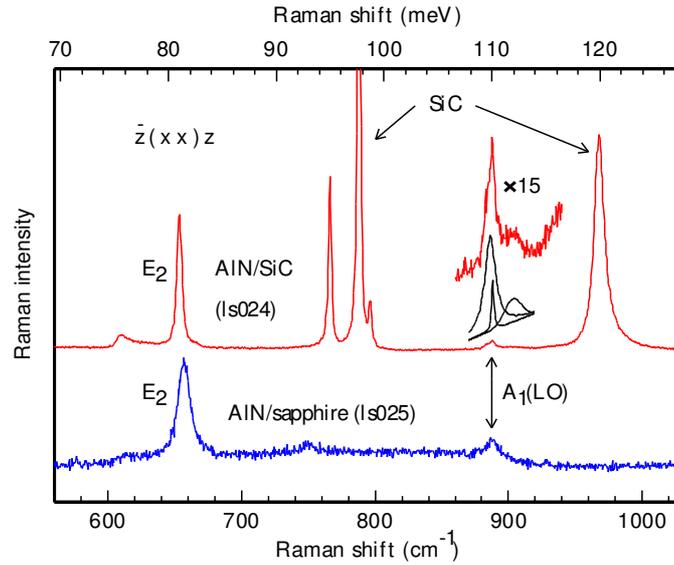


Abbildung 6.12: Raman-Spektren von den *AlN* Proben LS025 (Saphir) & 024 (*SiC*, kleinere Halbwertsbreite) bei Raumtemperatur [Kornitzer et al., 1999].

und *SiC* zurückzuführen sein: Dies würde nahelegen, daß entweder Donatoren und Akzeptoren verstärkt aus dem *SiC* Substrat eingebaut werden, oder aber die effektiv etwas höhere Wachstumstemperatur auf *SiC* (durch die bessere Einkoppelung der Heizleistung) zu einer höheren Konzentration aktiver Dotierstoffatome führt, die Excitonen an sich binden können. Insbesondere wird angenommen, daß der Akzeptor in den Schichten auf *SiC* ein anderer sein könnte, als in Schichten auf Saphir [Kornitzer et al., 1999]. Diese Annahme wird damit begründet, daß A^0X auf Saphir näher an D^0X rückt (s. Abb. 6.11).

Für beide Substrate wurden grobe Homogenitätsmessungen durchgeführt, die auch auf *SiC* wenig Schwankungen der CL-Intensität zeigten [Thonke, 1998].

Vergleich der Phononenenergien auf *SiC* und Saphir

Als offensichtliches Ergebnis des Vergleichs der Raman-Spektren von *AlN*-Proben auf *SiC* und Saphir (vgl. Abb. 6.12 und die Ergebnisse aus 5.5) ist festzuhalten, daß die *AlN* Raman-Peakbreite bei Proben auf *SiC* kleiner zu sein scheint, als auf Al_2O_3 . Auch in den Raman-Spektren macht sich analog zur CL die Verspannung der Schichten auf Saphir mit höheren Peaklagen im Vergleich zu Proben auf *SiC* bemerkbar. Die Lagen und Halbwertsbreiten sind in folgender Tabelle noch einmal im Vergleich wiedergegeben:

Probe @ 300 K	$A_1(LO)$		E_2	
	Energie [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	Energie [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]
<i>AlN/SiC</i>	887.4	8.8	656.1	5.7
<i>AlN/Al₂O₃</i>	888.7	10.1	656.8	7.2

7 Elektrische Eigenschaften der Nitride

Um UV-Photoleitungsdetektoren auf Basis von $Al_xGa_{1-x}N$ bauen zu können, ist der erste entscheidende Schritt, das undotierte Halbleitermaterial ohmsch zu kontaktieren. Für einen Photoleitungsdetektor hoher Güte sind hohe Leitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit Voraussetzung. Die nächste Herausforderung ist die Herstellung eines $p-n$ -Übergangs zur Verbesserung der Detektorempfindlichkeit durch die resultierende Ladungsträgertrennung (\rightarrow Verringerung der Rekombination). Hierfür müssen Dotierung vom n - und p -Typ sicher beherrscht werden. Gerade letztere Dotierung stellt bei den Nitriden nach wie vor ein großes Problem dar (s. 2.2.4 und [Foxon and Orton, 1998]). In der Einführung wurde schon erwähnt, daß auch die Strukturierung des Halbleitermaterials auf Grund der großen chemischen Stabilität der Nitride eine Herausforderung darstellt (vgl. 2.2.4).

7.1 Elektrische Eigenschaften von Gallium-Nitrid

7.1.1 Ohmsche Kontakte

Mit der Herstellung ohmscher Kontakte an GaN verband sich auch die Hoffnung, damit die Suche nach geeigneten Kontakt-Materialien für das verwandte AlN zu vereinfachen: Dessen niedrige intrinsische Leitfähigkeit (Bandlücke: $6.2\text{ eV} \rightarrow \rho = 10^{11} - 10^{13}\ \Omega \cdot \text{cm}$ [Strite and Morkoç, 1992]) stellt mangels Dotierbarkeit sehr hohe Anforderungen an die Empfindlichkeit elektrischer Meßapparaturen. Dagegen sind Messungen an GaN deutlich einfacher.

Aus der einfachen Überlegung einer Erhöhung des Al -Gehalts in AlN heraus wurde Al auf die GaN Proben aufgebracht, in der Hoffnung daß sich ein ohmscher Kontakt einstellen möge. Weil Photolithographie deutlich mehr Aufwand mit sich bringt, wurden die Kontakte durch eine Lochmaske aufgesputtert. Diese Al -Kontakte waren tatsächlich zum großen Teil ohmsch mit Kontaktwiderständen unter $10\text{ k}\Omega$ (Abb. 7.1 A), auf SiC sogar bis hinunter zu $50\ \Omega$ (s. Abb. 7.1 B, für eine Kontaktfläche A_K von etwa $4 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \rightarrow \rho_K \doteq \frac{dU}{dj_K} = \frac{dU}{dI} \cdot A_K \simeq 2\ \Omega \cdot \text{cm}^2$).

Dies sind im Literaturvergleich etwas unbefriedigende Werte (bis zu $10^{-5}\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ wurden z.B. mit Ti/Al -Kontakten an $n-GaN$ erreicht [Foxon and Orton, 1998]), die auf die Oxydation der Al -Kontakte zurückzuführen sein dürften, zumal die Kontakte bei den Leitfähigkeits- und Hall-Messungen bis auf eine Ausnahme (s. 7.1.2) keine reproduzierbaren

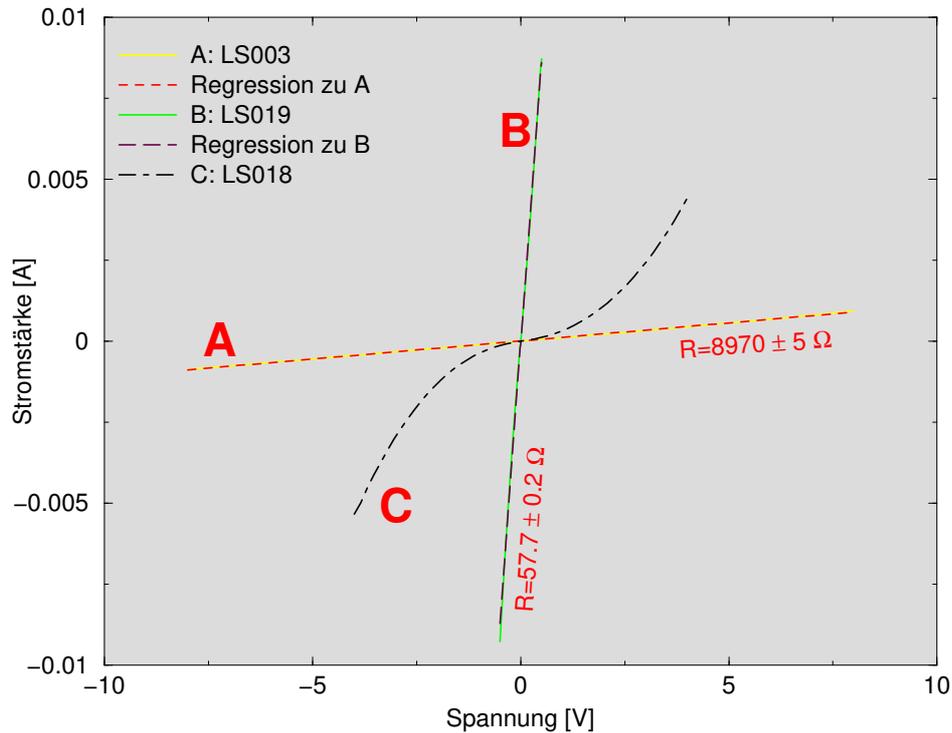


Abbildung 7.1: Raumtemperatur-Kennlinien von *Al*-Kontakten auf *GaN*. **A**: LS003, *GaN* auf Al_2O_3 (ohmsch); **B**: LS019, *GaN* auf *SiC* (ohmsch); **C**: LS018, *GaN* auf *SiC*, dünne Schicht (doppelte Schottky-Charakteristik)

Ergebnisse lieferten. Diese Überlegungen werden von [Foxon and Orton, 1998] bestätigt, wo auch darauf hingewiesen wird, daß eine effiziente Entfernung des Oberflächenoxids vor der Metallisierung entscheidend für ohmsche Kontakte mit niedrigem spezifischem Widerstand sein dürfte. Eine Gold- oder Nickel-Lage über dem Aluminium könnte die Kontakte wohl vor atmosphärischer Oxydation schützen.

Ein Beispiel für einen Schottkykontakt zeigt Abb. 7.1 **C**. Die Diodenkennlinie ist vermutlich auf die geringe Dicke der *AlN*-Schicht (180 nm) auf *n-SiC* und die damit verbundene Elektronenanreicherung zurückzuführen (siehe 3.3.2). Die resultierende Verschiebung des Fermi-Niveaus im *GaN* könnte der Grund für die breiten Schottky-Barrieren zwischen *Al* und *GaN* sein (vgl. Abb. 3.9). Da die beiden gemessenen Kontakte die gleiche Charakteristik aufweisen sollten, kommt es zur doppelten Diodenkennlinie in Abb. 7.1 **C**.

Die Kennlinien von LS019 weichen für niedrige Temperaturen bei hohen Spannungen von einer ohmschen Gerade ebenfalls nach oben hin zur Diodencharakteristik ab. Dies ließe sich darüber erklären, daß die Leitung zuerst offensichtlich über einen alternativen ohmschen Leitungskanal erfolgt, dann aber bei höheren Spannungen die Feldstärke ausreicht, um die Ladungsträger über eine Schottky-Barriere zu emittieren (→ Schottky-Dioden-

Charakteristik). Im Zusammenhang mit der ohmschen Kennlinie bei Raumtemperatur, läßt dies auf eine sehr dünne Schottky-Barriere schließen: Während beschleunigten Ladungsträgern bei 77K die breite Basis der Barriere entgegensteht, die Schottky-Barriere also als Diode wirkt (vgl. 3.3.1), treffen sie bei Raumtemperatur auf die dünne Spitze der Barriere (Abb. 3.9), die sie durchtunneln (\rightarrow ohmsches Verhalten).

Es macht sich hierbei eventuell die Inhomogenität der einzelnen *Al*-Kontakte auf Grund der vermuteten Oxidschicht bemerkbar, da der Ladungstransport durch unterschiedliche Kanäle zu erfolgen scheint. Im RBS konnte bei der Untersuchung der Kontakte ein Sauerstoffgehalt im *Al* von bis zu 60% nachgewiesen werden.

7.1.2 Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit von GaN

An *GaN* auf Al_2O_3 und *SiC* wurden Leitfähigkeitsmessungen nach van der Pauw durchgeführt, die auf Saphir spezifische Leitfähigkeiten zwischen $4 - 50 \frac{1}{\Omega cm}$ bei Raumtemperatur ergaben. Dies sind im Literaturvergleich durchaus typische Werte (z.B. für *GaN*-Kristallite $100 \frac{1}{\Omega cm}$: [Yamane et al., 1998]). Hall-Ladungsträgerbeweglichkeiten ließen sich auf Saphir, wenn auch vermutlich wegen der Kontakte häufig nicht reproduzierbar, im Bereich von $5 - 130 \frac{cm^2}{Vs}$ bei Raumtemperatur finden, während die Literatur für *GaN* Beweglichkeiten bis zu $600 \frac{cm^2}{Vs}$ verzeichnet [Foxon and Orton, 1998]. Die beiden Proben auf *SiC*, LS018 und LS019, ließen überhaupt keine Leitfähigkeits- und Hall-Messungen zu, da die gemessenen Leitfähigkeiten von Messung zu Messung um Größenordnungen variierten und damit vollkommen unreproduzierbar waren. Hier dürfte der im Abschnitt 3.3.2 erwähnte Einfluß des leitenden Substrats ausschlaggebend sein, der offensichtlich erst bei Schichtdicken deutlich oberhalb 330 nm (LS019) in den Hintergrund tritt.

An einer *GaN*-Probe auf Al_2O_3 (LS004) ließen sich mit *Al*-Kontakten bis zu tiefen Temperaturen Hall-Messungen durchführen. Aus dem Verlauf von Hallkonstante R_H und spezifischer Leitfähigkeit σ mit der Temperatur T (s. Appendix A.4) lassen sich Informationen zur Ionisationsenergie der Dotierstoffe und über Streuprozesse gewinnen (Abb. 7.2):

Abbildung 7.2 A: Bei 233 K erreicht R_H ein Maximum von 3.83 für volle Ionisation der Donatorniveaus, wodurch die Ionisationsenergie mit $E_{ion} = \frac{k_b T}{e} = 20 meV$ nach oben abschätzbar ist (s. Appendix A.4, vergleichbar zu [Foxon and Orton, 1998] für verbreiterte Donatorzustände). Es folgt damit auch eine Abschätzung für die Donator-Konzentration N_D , nach $R_H = \frac{1}{N_D q}$ für $k_b T \ll E_{gap} = 3.4 eV$:

$$N_D = (3.20 \cdot 10^{21} \pm 5.86 \cdot 10^{19}) m^{-3}$$

Daß nominell undotierte *GaN*-Proben aus der MBE doch deutliche Ladungsträgerdichten zeigen, wird im Allgemeinen auf ausgeprägte intrinsische Defekte zurückgeführt, eventuell Stickstoffvakanzten oder *Ga* auf Zwischengitterplatz. Die niedrigsten

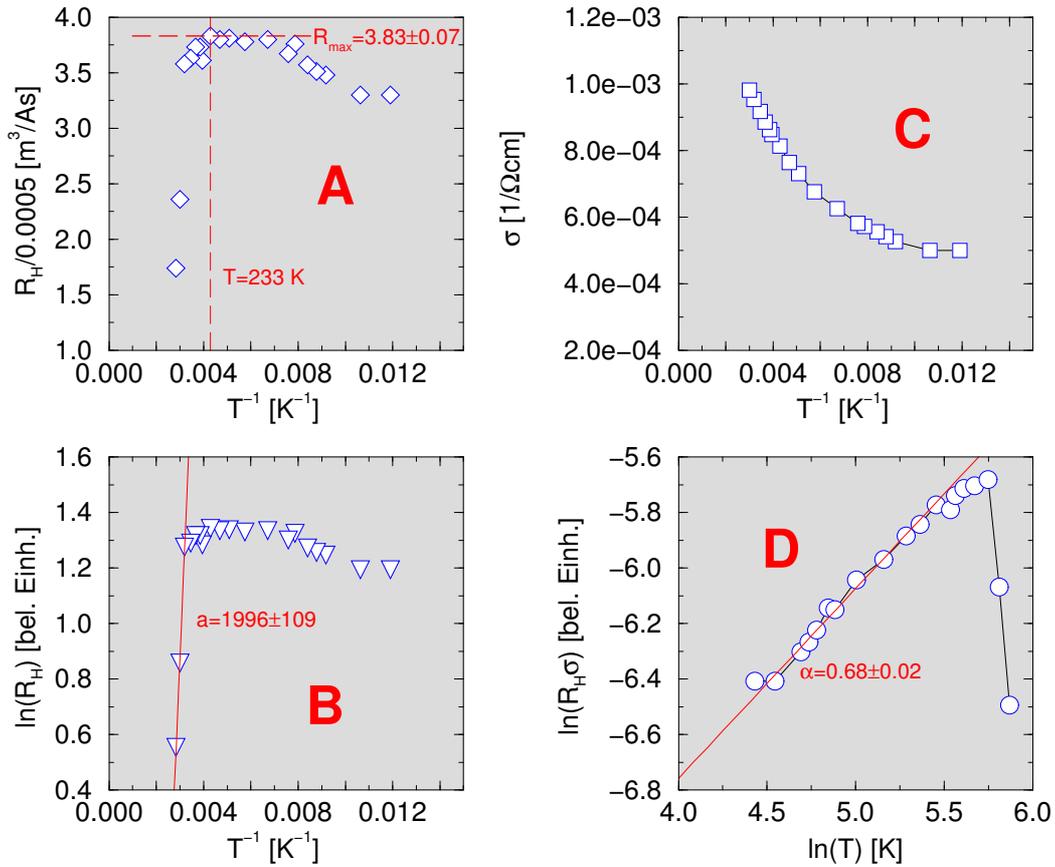


Abbildung 7.2: Temperaturabhängige Hall-Messungen an LS004. Die oberen beiden Graphiken zeigen die Temperaturabhängigkeit der Hallkonstante R_H (**A**) und der Leitfähigkeit σ (**C**). In den beiden unteren Graphiken läßt sich aus der Steigung von $\ln R_H$ (**B**) die Bandlücke, aus der Steigung von $\ln R_H \sigma$ (**D**) die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ bestimmen.

Literaturwerte für Hintergrunddotierung liegen bei GaN im mittleren 10^{16} cm^{-3} -Bereich [Foxon and Orton, 1998], was obiges Ergebnis von $n = 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ doch sehr in Frage stellt.

Abbildung 7.2 B: Unter der Annahme, daß die Temperaturabhängigkeit von R_H für hohe Temperaturen durch $n(T) \sim e^{E_{gap}/2k_B T}$ bestimmt ist (vollständige Ionisation der Dotierstoffatome!), sollte aus einer Auftragung von $\ln R_H$ gegen T^{-1} der Wert von E_{gap} abzulesen sein (Appendix A.4). Der weitaus zu niedrige Wert von

$$E = (0.34 \pm 0.02) \text{ eV}$$

legt aber die Existenz von Störstellen in etwa diesem Abstand zur Bandkante nahe - zur vollständigen Ionisation dieser Niveaus zwecks Überprüfung der Bandlückenener-

gie reichte die Heizleistung des Hall-Aufbaus nicht aus.

Abbildung 7.2 C: Der Temperaturverlauf der Leitfähigkeit ist bemerkenswert, denn eigentlich sollte sich wegen des Ausfrierens der Ladungsträger ein Minimum der Leitfähigkeit zeigen: Weit oberhalb dieser Temperatur steigt die Leitfähigkeit wegen des exponentiellen Anstiegs der Ladungsträgerdichte, weit unterhalb friert die Phononenstreuung bis auf ein Niveau aus, das nur noch durch Störstellenstreuung begrenzt ist.

Da ein Minimum höchstens ansatzweise zu erkennen ist, ist anzunehmen, daß wegen Niveaus nahe der Bandkante das Minimum bei tiefen Temperaturen unterhalb von $77K$ zu suchen wäre, außerhalb des Meßbereichs des mit flüssigem Stickstoff gekühlten Meßaufbaus. Dies wäre aber erst bei deutlich höheren Dotierstoffkonzentration als den aus **A** bestimmten $n = 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ zu erwarten.

Abbildung 7.2 D: Bei niedrigen Temperaturen ist $R_H\sigma$ gerade der Ladungsträgerbeweglichkeit μ proportional, also ergibt eine logarithmische Auftragung gegen $\ln T$ die Temperaturabhängigkeit $\mu(T) \sim T^\alpha$ (vgl. Appendix A.4).

Der gemessene Wert beträgt

$$\alpha = (0.68 \pm 0.02)$$

also etwa $\frac{2}{3}$, was auf komplizierte Streuprozesse hinweist, vermutlich an den zahlreichen Störstellen die in der bisherigen Betrachtung und auch der optischen Charakterisierung zu beobachten waren.

Hierzu eine einfache Überlegung: Die Kollisionszeit τ zwischen Streuvorgängen läßt sich in der kinetischen Streutheorie schreiben als

$$\tau^{-1} = N_S \sigma v, \quad (7.1)$$

wobei N_S die Dichte der Streuzentren in $[m^{-3}]$, σ der Streuquerschnitt der Streuzentren in $[m^2]$ und v die Geschwindigkeit der gestreuten Ladungsträger in $[\frac{m}{s}]$ und damit die Streurrate ist. In Analogie zur Rutherford-Kleinwinkelstreuung von e^- an unbeweglichen Ladungen sollte $\sigma \sim v^{-4}$ gelten. Dann folgt $\tau^{-1} \sim \frac{N_S}{v^3}$, was für eine klassische Ladungsträgerverteilung ($\frac{1}{2}m^*v^2 = \frac{3}{2}k_B T$) die Temperaturabhängigkeit $\tau^{-1} \sim N_S T^{-\frac{3}{2}}$ ergibt. Für die Beweglichkeit $\mu = \frac{q\tau}{m^*}$ (q : Ladung, m^* : effektive Masse, siehe App. A.4) folgt also:

$$\boxed{\mu \sim \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_S}} \quad (7.2)$$

Allerdings gilt in Nitriden $k_B T \ll E_F$ (für intrinsisches GaN läge E_F bei $\frac{E_{gap}}{2} \simeq 1.7 \text{ eV}$), d.h. das Pauliprinzip erlaubt nur Streuung der e^- bei der Fermi-Energie E_F , die als einzige in freie Zustände gestreut werden können. Dies führt aber zu einer temperaturunabhängigen Beweglichkeit:

$$\tau^{-1} \sim \frac{N_S}{v_F^3} \Rightarrow \boxed{\mu \sim \frac{E_F^{\frac{3}{2}}}{N_S}} \quad (7.3)$$

Es ist somit zu vermuten, daß sich die Quanteneffekte wegen der hohen Fermi-Energie im gemessenen Temperaturbereich bereits bemerkbar machen und demnach der Übergang der temperaturabhängigen Beweglichkeit $\mu \sim T^{\frac{3}{2}}$ (Glg. 7.2) zu einem konstanten Wert (Glg. 7.3) zu beobachten ist.

Hall-Daten sind für hohe Ladungsträgerkonzentrationen wegen der Bandverbreiterung der Energieniveaus der Dotierstoffatome wenig aussagekräftig. Bei *GaAs* sind typischerweise Proben mit $n > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ betroffen [Foxon and Orton, 1998], bei den Nitriden liegen insbesondere die Akzeptoren dagegen relativ tief in der Bandlücke (z.B. 200 meV für C in *GaN*), so daß das für Hall-Messungen kritische Dotierniveau deutlich höher anzusiedeln sein dürfte.

7.2 Untersuchung der p-Dotierung von AlN

Wie erwähnt macht es die niedrige intrinsische Leitfähigkeit von undotiertem *AlN* sehr schwer I-V-Kennlinien aufzunehmen. An einigen Proben ließen sich aber trotz hoher Widerstände im $T\Omega$ -Bereich I-V-Kennlinien aufnehmen (Abb. 7.3). Bei so niedrigen Stromstärken läßt sich allerdings nicht ausschließen, daß diese Kennlinien statt von der Probe selbst von Oberflächen-Verschmutzungen herrühren. Daß die Ströme beim Erwärmen der Probe auf 65 °C um immerhin zwei Größenordnungen anstiegen, weist aber auf die thermische Anregung von Ladungsträgerpaaren im *AlN* hin.

Unter der Annahme, daß es sich tatsächlich um *AlN*-Kennlinien handelt, ist der Bereich sehr niedriger Spannungen interessant, in dem ein überraschendes Verhalten des Stroms reproduzierbar zu beobachten war (Abb. 7.3):

Daß ein negativer Strom bei positiver Spannung zu messen war, könnte vielleicht mit der bekanntermaßen sehr starken Piezoelektrizität des *AlN* [Strite and Morkoç, 1992] zusammenhängen, doch reichen die Informationen hier nicht aus, um einigermaßen gesicherte Aussagen machen zu können. Die Kennlinien zeigen auch eine leichte Asymmetrie, die Hinweis auf eine dünne Schottky-Barriere wie beim *GaN* sein könnte.

Abschließende Experimente zu *p*-Dotierungsversuchen von *AlN* mittels Kohlenstoff ließen bisher keine Entscheidung zu, ob C wirklich einen Effekt auf die Leitfähigkeit des *AlN* hat. Auch im RBS Spektrum sind keine Spuren von C zu detektieren (d.h. Konzentration $< 10^{17} \text{ m}^{-3}$, s. 3.1.3). Sollte sich C eingebaut haben, dann eventuell nicht als Dotierstoff sondern z.B. als DX-Zentrum [Bogusławski and Bernholc, 1997], das entsteht, wenn um das C-Atom Bindungen des Nitridgitters aufbrechen.

Insbesondere ist der C-Akzeptor bei 500 meV über dem Valenzband vorhergesagt und damit ein relativ tiefer Akzeptor [Bogusławski and Bernholc, 1997], was wohl bedeuten dürfte, daß Konzentrationen deutlich über 10^{17} m^{-3} nötig wären, um *p*-Leitung durch Verbreiterung der Akzeptorniveaus bei hoher Dotierdichte ins Valenzband hinein, den

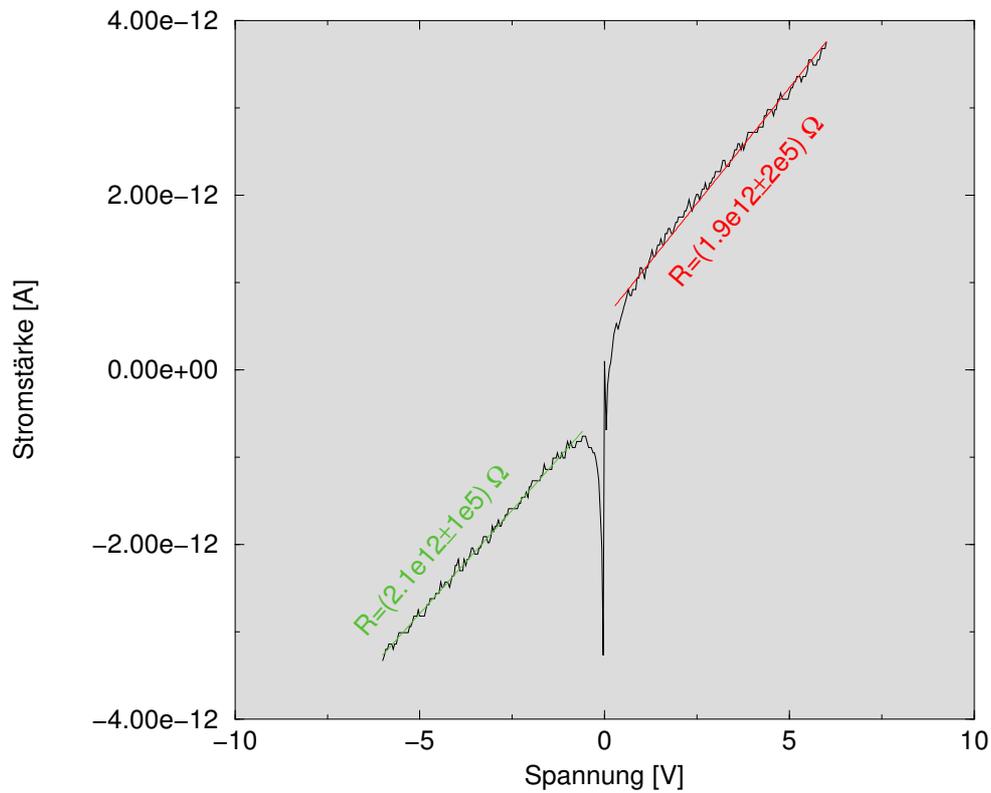


Abbildung 7.3: Raumtemperatur-Kennlinien von Al-Kontakten auf AlN

sog. Mott-Hubbard-Übergang zu erzielen: Der Effekt beruht darauf, daß bei hohen Dotierstoffdichten z.B. ein Akzeptor auch noch das Loch eines Nachbarn bindet. Dieser A^+ Zustand, der wie Excitonen in erster Näherung im Wasserstoffmodell theoretisch behandelt werden kann (s. 5.4.1), bildet wiederum zwei Bänder aus, die sich ab einer materialabhängigen Dotierstoffkonzentration überlappen, wodurch auch gleichzeitig die Barriere zwischen erstem Anregungsband und Valenzband überbrückt wird. Es kommt so zur vollständigen Ionisation der Donatorzustände, unabhängig von der Temperatur.

8

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Diplomarbeit war die Molekularstrahlepitaxie hochwertiger GaN - und AlN -Kristallschichten zum Zwecke der Materialentwicklung für sonnenblinde UV Photo-leitungs-Detektoren auf Basis von $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$).

Bei der GaN -Züchtung wurde vor allem die Nukleierungsphase genauer untersucht, da GaN zu den verwendeten Substratmaterialien Saphir und SiC schlecht gitterangepaßt ist. Die Optimierung der Nukleationsbedingungen durch Variation von Nukleationsdauer und -temperatur konnte mittels Photolumineszenz verfolgt werden: Von anfänglich 500 meV verringerten sich die Halbwertsbreiten der GaN Bandlücken-PL auf 50 meV (auf Al_2O_3) und 70 meV (auf SiC), entsprechend zeigte die morphologische Charakterisierung mittels Röntgenbeugung einen Rückgang der ω -Halbwertsbreiten von 3600 arcsec auf minimal 800 arcsec (auf SiC) bzw. 1500 arcsec (auf Al_2O_3).

Eine analoge Zielsetzung stellte sich auch für AlN , wobei die Züchtung dieses Materials noch relativ unerforscht war, und daher eine deutlich längere Entwicklung als bei der GaN -Optimierung bevorstand. So wurden AlN -Züchtungsreihen mit variierten Wachstumsparametern auf SiC und Al_2O_3 durchgeführt. Wegen der geringeren Gitterfehlangepassung im Vergleich zu GaN wurde auf SiC auf eine Nukleation verzichtet. Als ein erstes Ergebnis wurde festgestellt, daß die Wachstumsrate abhängig vom eingestellten N_2 -Fluß bei einem charakteristischen Al -Fluß eine Sättigung erreicht, die den Übergang von Aluminium- zu Stickstoff-limitiertem Wachstum markiert. Der Abstand dieser Plateaus für verschiedene N_2 -Flüsse läßt sich über die Effizienz der Radikal-Erzeugung der verwendeten RF Stickstoffquelle erklären. Die Züchtungsreihen ermöglichten es, die ω -Halbwertsbreiten der AlN -Peaks von über 600 arcsec auf bis zu 170 arcsec zu senken, im AFM verringerten sich die RMS-Oberflächenrauigkeiten bezüglich $1\ \mu m^2$ Fläche von 24 nm auf 0.4 nm . Aus diesen Ergebnissen konnte gefolgert werden, daß ein Flußverhältnis zwischen N_2 und Al im Bereich von 20–100 bei Wachstumstemperatur $T_{pyro} = 900\text{ }^\circ C$ auf beiden Substratmaterialien morphologisch die besten AlN -Kristalle liefert. Dieser Bereich konnte durch Ergebnisse aus der Auswertung von RHEED-Bildern und RBS Channeling-Messungen bestätigt werden.

Um die Materialentwicklung weiter zu dokumentieren, wurden AlN -Proben mit CL untersucht und zeigten deutlich Lumineszenz unterhalb der Bandlücke von gebundenen Excitonen. Dies ist ein Zeichen für eine gute Qualität der Proben, allerdings wird die Lumineszenz von einem breiten Störstellenband im violetten Wellenlängenbereich dominiert, das es zu eliminieren gilt. Als Folge optimierter Züchtungsbedingungen konnte auf SiC eine deutliche Zunahme der excitonischen Lumineszenz beobachtet werden, auf Al_2O_3 macht sich

die verbesserte Materialqualität durch eine schärfere Trennung der excitonischen Linien bemerkbar.

Auf Saphir konnte weiterhin beobachtet werden, daß die excitonischen Peaks bei höheren Energien auftreten als bei *SiC*, ein Zeichen für höchstwahrscheinlich thermisch induzierte Verspannung auf Grund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von *AlN* und Al_2O_3 . Die excitonischen Peaks sind auf *SiC* deutlich ausgeprägter mit kleineren Halbwertsbreiten (D^0X : 44 meV , A^0X : 64 meV), ein Zeichen für die bessere optische Qualität der *AlN*-Schichten auf *SiC*. Auch Raman-Messungen zeigten kleinere Halbwertsbreiten (min. 0.7 meV für E_2) auf *SiC*. Somit konnte die bessere Eignung von *SiC* als Substratmaterial für die Nitridepitaxie nachgewiesen werden.

Versuche mit *Al*-Kontakten an *GaN* zeigten teilweise ohmsche Kennlinien, allerdings bei mangelnder Stabilität (Oxydation des *Al*) und spezifischen Kontaktwiderständen von minimal $\sim 2\Omega \cdot \text{cm}^2$. *AlN* ließ wegen der niedrigen intrinsischen Leitfähigkeit eine elektrische Charakterisierung kaum zu, die Kohlenstoffdotierung von *AlN* hat bisher keine merklichen Veränderungen der elektrischen Eigenschaften gezeigt.

A

Appendix

A.1 Zustandsdichten in 3D -1D

Interessant ist zu betrachten, wie sich die Zustandsdichte - kurz density of states (DOS) - g der Ladungsträger (effektive Masse m^*) mit der Dimension des Halbleiters verändert.

Die folgende Herleitung beruht auf den Bezeichnungen in Abb. A.1:

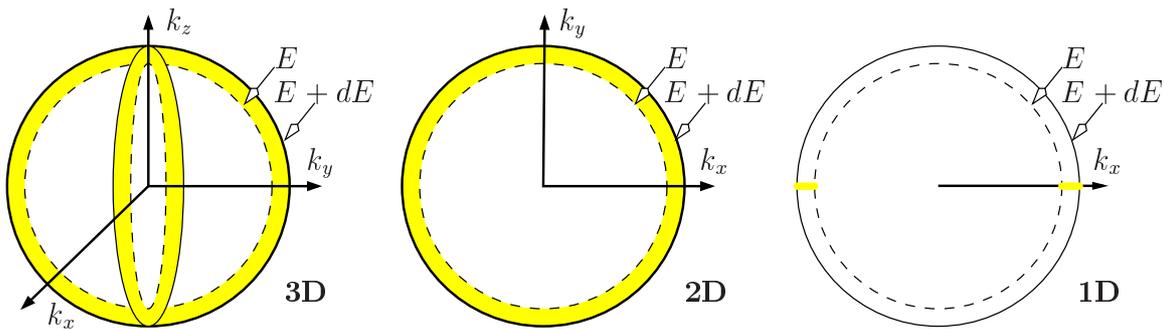


Abbildung A.1: Herleitung der Zustandsdichte - Volumenelemente im \vec{k} -Raum. \vec{k} : Wellenvektor der Ladungsträger, E : Ladungsträgerenergie, dE : infinitesimaler Energiezuwachs

$$\begin{array}{lll}
 \text{DOS in 3D:} & \text{DOS in 2D:} & \text{DOS in 1D:} \\
 g(E)dE = g(k)4\pi k^2 dk = & g(E)dE = g(k)2\pi k dk = & g(E)dE = g(k)2dk = \\
 2 \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 4\pi k^2 dk & 2 \left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 2\pi k dk & 2 \left(\frac{1}{2\pi}\right) 2dk \\
 \Rightarrow g_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} & \Rightarrow g_{2D}(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right) & \Rightarrow g_{1D}(E) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}}
 \end{array}$$

Dem schematischen Verlauf (Abb. A.2) ist deutlich anzusehen, wie sich die Zustandsdichte mit abnehmender Dimension zunehmend an den Bandkanten konzentriert. Diese Tatsache ist z.B. für optische Emission von großer Wichtigkeit, da die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Energieniveaus proportional der Zustandsdichte bei den fraglichen beiden Energien ist.

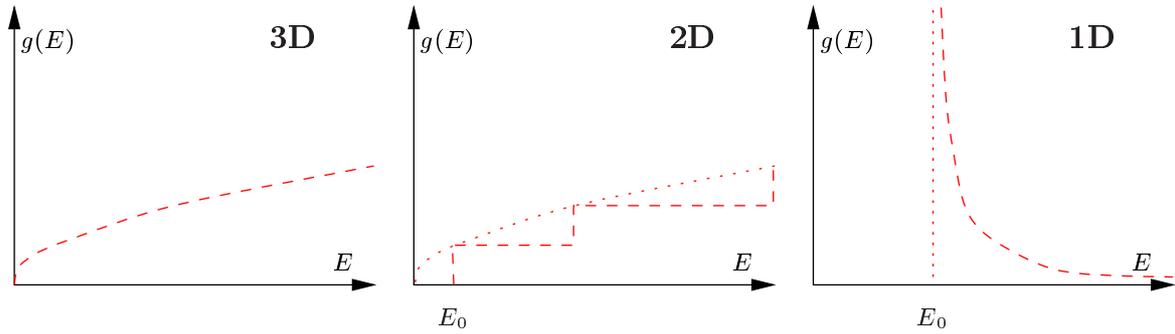


Abbildung A.2: Schematischer Verlauf der DOS an Bandkanten

A.2 Quantentröge

Energieniveaus einer stehenden Welle $A \cdot e^{ik_x x}$ im unendlich tiefen Trog (Abb. 2.6):

$$E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*}, \quad k_x \stackrel{!}{=} n \cdot \frac{\pi}{a} \Rightarrow E_n = n^2 \cdot \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} ; a: \text{Trogbreite}, m^*: \text{effektive Masse} \quad (\text{A.1})$$

Beim Potentialtrog endlicher Tiefe liegen die Energieniveaus etwas tiefer (s. A.2.1).

A.2.1 Theorie finiter Quantentröge

Schrödinger Gleichung für finite Quantentröge der Tiefe V_0 und Breite a (Abb. 2.6):

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x) = E \psi(x) \quad (\text{A.2})$$

$$\text{mit Potential} \quad V(x) = \begin{cases} V_0 & x > \frac{a}{2} \\ 0 & -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \\ V_0 & x < -\frac{a}{2} \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Exponentielle Penetration der Potentialwand als Randbedingung an die Wellenfunktion $\psi(x)$ für Quadratintegrabilität, die Phase φ ist dabei nur bis auf $n\pi$ bestimmt:

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 \cdot e^{-\kappa_1 x} & x > \frac{a}{2} \\ A_2 \cdot \sin(kx + \varphi) & -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \\ A_3 \cdot e^{\kappa_2 x} & x < -\frac{a}{2} \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Forderung: Differenzierbarkeit der Wellenfunktion $\psi(x)$

$$\Rightarrow \begin{cases} \left. \frac{\psi'}{\psi} \right|_{x=\frac{a}{2}} = -\kappa_1 \Rightarrow \varphi = -k\frac{a}{2} - \arctan \frac{k}{\kappa_1} \\ \left. \frac{\psi'}{\psi} \right|_{x=-\frac{a}{2}} = \kappa_2 \Rightarrow \varphi = k\frac{a}{2} + \arctan \frac{k}{\kappa_2} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

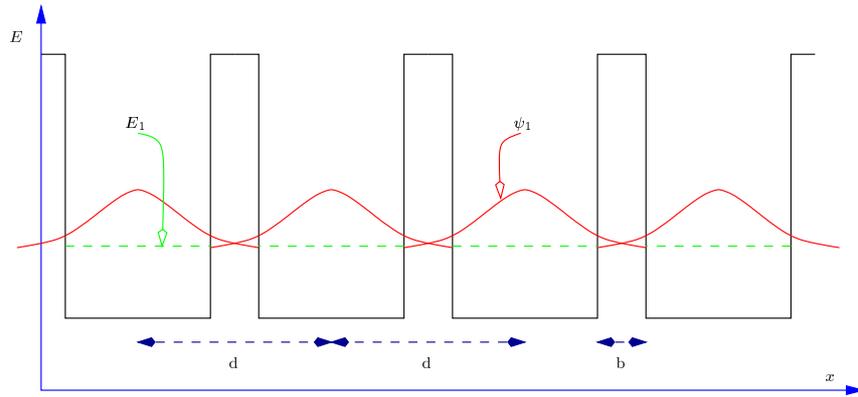


Abbildung A.3: Schematisches Übergitter ($d, b \simeq a_0$)

Kombination der Bedingungen:

$$\begin{aligned} n\pi - ka &= \arctan \frac{k}{\kappa_1} + \arctan \frac{k}{\kappa_2} \\ \xrightarrow{\kappa_1 = \kappa_2} \quad \tan(k\frac{a}{2}) &= -\frac{k}{\kappa} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Somit folgt für den symmetrischen Grundzustand des finiten QW:

$$E(x) = \begin{cases} \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} & -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \\ V_0 - \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m^*} & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

$$\Rightarrow k^2 + \kappa^2 = \frac{2m^* E}{\hbar^2} + \frac{2m^*(V_0 - E)}{\hbar^2} = \frac{2m^* V_0}{\hbar^2} \quad (\text{A.8})$$

Benutze den Satz von Pythagoras ($\varphi = 0$ wg. Symm.):

$$\cos(k\frac{a}{2}) = \sqrt{\frac{E_1}{V_0}} = \cos\left(\sqrt{\frac{2m^* E_1}{\hbar^2}} \frac{a}{2}\right) \quad (\text{A.9})$$

Die Energieniveaus sind Lösung dieser transzendenten Gleichung, es gilt:

$$E_n^{fin} < E_n^{inf} \quad (\text{A.10})$$

A.2.2 Übergitter

Folgen Quantentröge in Abständen von atomarer Größenordnung aufeinander, führt dies zu einer nicht vernachlässigbaren Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen den Trögen.

Es entsteht so eine neue „Gitterstruktur“, ein sog. Übergitter (*superlattice*, Abb. A.3) mit einem Vielfachen der eigentlichen Kristall-Gitterkonstante. Wie im Kristallgitter müssen

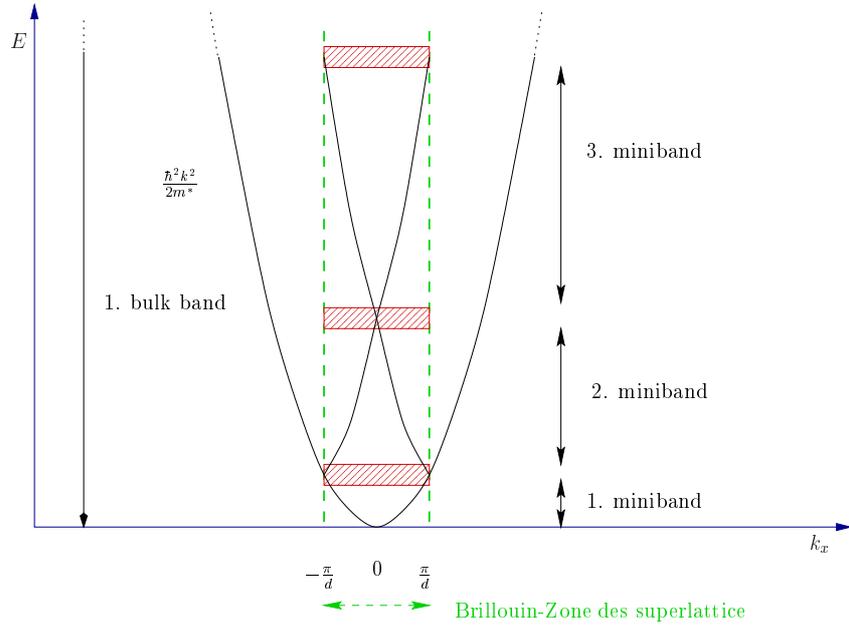


Abbildung A.4: Resultierende zone folding durch ein Übergitter

die Ladungsträger die Blochbedingung erfüllen, wie bei der ersten Brillouinzone im Kristallgitter kommt es zu einer Rückfaltung (*zone folding*, Abb. A.4) der \vec{k} -Werte in die Gegend von $\vec{k} = \vec{0}$. Diese neue erste Brillouin-Zone füllt nur einen Bruchteil der ursprünglichen aus, denn die größere Gitterkonstante führt im reziproken Gitter zu kleineren \vec{k} -Werten. Das Übergitter führt also auch zu einer neuen Bandstruktur.

Diese Rückfaltung soll z.B. im Falle von Silizium prinzipiell das große Manko der indirekten Bandübergangs beheben können, indem ein geeignet gewähltes Übergitter die Unterkante des Leitungsbandes nach $\vec{k} = 0$ zurück faltet, wo das Maximum des Valenzbandes liegt. Eine experimentelle Realisierung ist bisher nicht erfolgt.

A.3 Strom-Spannungs-Charakteristik einer Schottky-Barriere

Für niedrige Elektronen-Ladungsträgerdichte im Leitungsband¹ können diese die Barriere V_{bi} nur durch thermische Emission überwinden, so daß die Dichte n_{ms} der e^- an der Grenzfläche gegeben ist durch

$$n_{ms} = N_D \cdot e^{-\frac{eV_{bi}}{k_B T}} = N_D \cdot e^{-\frac{e(\phi_{Bn} + V_n)}{k_B T}} \doteq N_C \cdot e^{-\frac{e\phi_{Bn}}{k_B T}} \quad (\text{A.11})$$

¹Dotierstoffkonz. $N_D \leq 10^{17} m^{-3}$

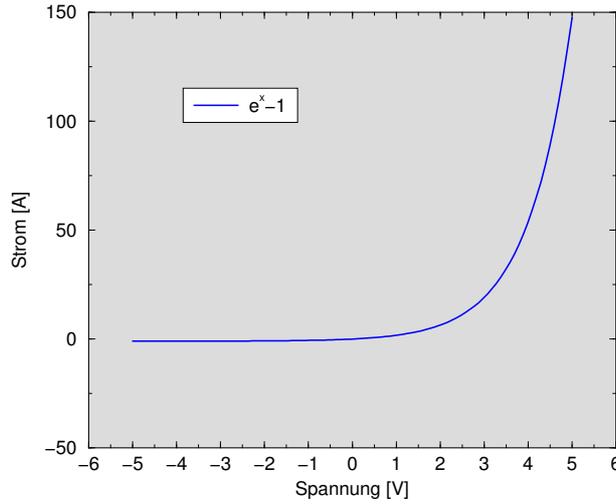


Abbildung A.5: Kennlinie einer Schottky-Diode

wobei $N_C = N_D \cdot e^{\frac{-eV_n}{k_B T}}$ die Zustandsdichte im Leitungsband ist, die sonstigen Bezeichnungen wurden in 3.3.1 eingeführt. Im thermischen Gleichgewicht muß die Barrierenstromdichte j in beide Richtungen gleich und proportional zur Anzahl der die Grenzfläche durchquerenden Ladungsträger sein:

$$\Rightarrow |j_{metal \rightarrow sc}| = |j_{sc \rightarrow metal}| = c \cdot N_C \cdot e^{\frac{-e\phi_{Bn}}{k_B T}} \text{ mit } c = const. \quad (\text{A.12})$$

Wird das Gleichgewicht durch eine angelegte Spannung V_{fwd} gestört², ändert sich die Elektronendichte an der Grenzfläche wie folgt:

$$n_{ms} = N_D \cdot e^{\frac{-e(V_{bi} - V_{fwd})}{k_B T}} = N_D \cdot e^{\frac{-e(\phi_{Bn} + V_n - V_{fwd})}{k_B T}} = N_C \cdot e^{\frac{-e(\phi_{Bn} - V_{fwd})}{k_B T}} \quad (\text{A.13})$$

Daraus resultiert ein Stromfluß, da sich die Stromdichte vom Halbleiter in das Metall ändert, während die Elektronen im Metall nach wie vor dieselbe Barrierenhöhe $-e\phi_{Bn}$ zu überwinden haben, so daß deren Stromdichte unverändert bleibt:

$$j_{diff} \doteq j_{sc \rightarrow metal} - j_{metal \rightarrow sc} = c \cdot N_C \cdot e^{\frac{-e(\phi_{Bn} - V_{fwd})}{k_B T}} - c \cdot N_C \cdot e^{\frac{-e\phi_{Bn}}{k_B T}} \quad (\text{A.14})$$

$$= c \cdot N_C \cdot e^{\frac{-e\phi_{Bn}}{k_B T}} \cdot \left(e^{\frac{eV_{fwd}}{k_B T}} - 1 \right) \quad (\text{A.15})$$

Somit ergibt sich, daß die I-V-Charakteristik einer Schottky-Diode im Prinzip der eines p - n -Übergangs entspricht (Abb. A.5):

$$I = I_s \cdot \left(e^{\frac{eV_{fwd}}{k_B T}} - 1 \right) \text{ mit } I_s = c \cdot N_C \cdot e^{\frac{-e\phi_{Bn}}{k_B T}} \quad (\text{A.16})$$

²deren Polung lediglich das Vorzeichen ändert

A.4 Theorie des Hall-Effekts

Im Experiment transportiert ein elektrisches Feld \vec{E} ein Teilchen mit Ladung q und effektiver Masse m^* mit Geschwindigkeit \vec{v} durch den Halbleiterkristall. Auf Grund des Kristallgitters erfahren die Ladungsträger Stöße die über eine mittlere Zeit τ zwischen Kollisionen beschrieben werden, womit wir folgende Transportgleichung mit Dämpfungsterm erhalten:

$$m^* \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} \right) = q\vec{E} \quad (\text{A.17})$$

Im Gleichgewichtszustand $\dot{v} = 0$ definiert diese Relation die Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu \doteq v/E = q\tau/m^*$. In Anwesenheit eines magnetischen Feldes tritt die Lorenz-Kraft $F_L = q\vec{v} \times \vec{B}$ senkrecht zur Bewegungsrichtung auf, so daß die letzte Gleichung folgende Form annimmt:

$$m^* \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} \right) = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B} \quad (\text{A.18})$$

Unter der Annahme eines magnetischen Feldes $\vec{B} = (0, 0, B)$, kann die Vektorbeziehung A.18 in ihre Koordinaten zerlegt werden:

$$m^* \left(\frac{dv_x}{dt} + \frac{v_x}{\tau} \right) = qE_x + qv_y B \quad (\text{A.19})$$

$$m^* \left(\frac{dv_y}{dt} + \frac{v_y}{\tau} \right) = qE_y + qv_x B \quad (\text{A.20})$$

$$m^* \left(\frac{dv_z}{dt} + \frac{v_z}{\tau} \right) = qE_z \quad (\text{A.21})$$

Um diese Beziehungen an unser Problem anzupassen, ersetzen wir Geschwindigkeiten durch Stromdichten³:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dj_x}{dt} + \frac{j_x}{\tau} \right) &= \frac{q^2 n}{m^*} E_x + \omega_c j_y \\ \left(\frac{dj_y}{dt} + \frac{j_y}{\tau} \right) &= \frac{q^2 n}{m^*} E_y + \omega_c j_x \\ \left(\frac{dj_z}{dt} + \frac{j_z}{\tau} \right) &= \frac{q^2 n}{m^*} E_z \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

$\omega_c = qB/m^*$ ist dabei die Larmorsche Winkelgeschwindigkeit. Offensichtlich führt \vec{B} dazu, daß die Bewegung in x- und y-Richtung nicht separabel sind, d.h. die elektrische Leitfähigkeit $\sigma \doteq E/j$ (in Gleichgewicht $\frac{dj}{dt} = 0$) wird zum Tensor:

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = \underline{\sigma} \vec{E} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{A.23})$$

³ $\vec{j} = nq\vec{v}$, n ist die Ladungsträgerdichte

Aus Glg. A.22 lassen sich die jeweiligen Komponenten ablesen:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2 \tau^2} = \frac{\sigma_0}{1 + \mu^2 B^2} \quad (\text{A.24})$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \frac{\sigma_0 \omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} = \frac{\sigma_0 \mu B}{1 + \mu^2 B^2} \quad (\text{A.25})$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_0 = \frac{q^2 n \tau}{m^*} = qn\mu \quad (\text{A.26})$$

Wenn also Ladungsträger vom elektrischen Feld in x-Richtung beschleunigt werden und sich durch die Lorenz-Kraft abgelenkt am Rand des Kristalls ansammeln resultiert dies in ein elektrisches Hall-Feld in y-Richtung, daß dem Stromfluß in y-Richtung entgegenwirkt. Also⁴ folgt: $j_y = \sigma_{yx} E_x + \sigma_{yy} E_y = 0 \Rightarrow E_y = \mu B E_x$ während die Stromdichte in x-Richtung gegeben ist als $j_x = \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y = \sigma_0 E_x$ was zur Definition des Hall Koeffizients R_H führt:

$$R_H \doteq \frac{E_y}{j_x B} = \frac{\mu B}{\sigma_0 B} = \frac{1}{nq} \quad (\text{A.27})$$

Diese Theorie geht von nur einem Ladungsträgertyp aus was bei Halbleitern nur bei niedrigen Temperaturen realistisch ist und läßt auch die Energieabhängigkeit der Stoßzeit τ außer acht. Leider ist der dominante Stoßprozess in Nitriden nicht bekannt, weshalb letztere Korrektur vorläufig mit 1 angenommen werden muß.

Mit der Korrektur aus Appendix A.4.1 für beide Ladungsträgersorten ergibt sich:

$$R_H \doteq \frac{E_y}{j_x B} = \frac{(p\mu_h^2 - n\mu_e^2)}{e(p\mu_h + n\mu_e)^2} \quad (\text{A.28})$$

Für eine n-leitende Probe mit Donatorkonzentration N_D (einer realistischen Annahme für Nitride) entspricht Glg. A.28 bei niedrigen Temperaturen (bei voll ionisierten Donatoren und vernachlässigbarer thermischer Anregung: $n = N_D \gg p$) dem Ergebnis für einen Ladungsträgertyp, während für ausreichend hohes T (so daß $n \cong p \gg N_D$) die Gleichung wie folgt vereinfacht werden kann:

$$R_H = \frac{(b-1)}{en(b+1)} \text{ wobei } b \doteq \frac{\mu_h}{\mu_e} \quad (\text{A.29})$$

Unter der Annahme einer langsamen Veränderlichkeit von b mit T bestimmt $n \sim e^{E_{Gap}/2k_B T}$ die Temperaturabhängigkeit von R_H wodurch die Bandlücke E_{Gap} aus dem Gradienten einer Auftragung von $\ln R_H$ gegen T^{-1} für hohe T gewonnen werden kann.

Die Kombination von Glg. A.28 mit $\sigma = j_x/E_x = \sigma_0^e + \sigma_0^h = e(n\mu_e + p\mu_h)$ ergibt

$$R_H \sigma = \frac{(p\mu_h^2 - n\mu_e^2)}{(p\mu_h + n\mu_e)} \quad (\text{A.30})$$

⁴dies entspricht dem Gleichgewicht $qv_x B = qE_y$!

Wieder führt die Betrachtung für niedrige und hohe T zu vereinfachten Relationen: Im ersten Fall⁵ folgt

$$R_H \sigma = -\mu_e \quad (\text{A.31})$$

und im zweiten Fall⁶ ergibt sich

$$R_H \sigma = (\mu_h - \mu_e) = -\mu_e \cdot \frac{b-1}{b} \quad (\text{A.32})$$

Also kann die Temperaturabhängigkeit T^α von μ_e aus einer Auftragung von $\ln R_H \sigma$ gegen $\ln T$ gewonnen werden, die für niedrige T linear mit Steigung α sein sollte. Außerdem läßt sich $\ln \frac{b-1}{b}$ als der Abstand in y-Richtung zwischen den linearen Bereichen für hohe und niedrige T ablesen.

A.4.1 Der Hall-Effekt für zwei Ladungsträgersorten

Betrachten wir den Fall der gemischten Leitung durch Löcher und Elektronen im Grenzfall kleiner magnetischer Felder, so daß $\mu B \ll 1$:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0^e}{1 + \mu_e^2 B^2} + \frac{\sigma_0^h}{1 + \mu_h^2 B^2} \cong \sigma_0^e + \sigma_0^h \quad (\text{A.33})$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \frac{-\sigma_0^e \mu_e B}{1 + \mu_e^2 B^2} + \frac{\sigma_0^h \mu_h B}{1 + \mu_h^2 B^2} \cong -\sigma_0^e \mu_e B + \sigma_0^h \mu_h B \quad (\text{A.34})$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_0^e + \sigma_0^h \quad (\text{A.35})$$

Also gilt: $j_y = (\sigma_0^e \mu_e B - \sigma_0^h \mu_h B) E_x + (\sigma_0^e + \sigma_0^h) E_y = 0$ und $j_x = (\sigma_0^e + \sigma_0^h) E_x$ so daß

$$R_H \doteq \frac{E_y}{j_x B} = \frac{(-\sigma_0^e \mu_e + \sigma_0^h \mu_h)}{(\sigma_0^e + \sigma_0^h)^2} \quad (\text{A.36})$$

$$\Rightarrow R_H = \frac{-n \mu_e^2 + p \mu_h^2}{e(n \mu_e + p \mu_h)^2} \quad (\text{A.37})$$

Für hohe Magnetfeldstärken ($\mu B \gg 1$) wandelt sich die Hallkonstante zu: $R_H = -\frac{n-p}{e(n+p)^2}$.

⁵ $n = N_D \gg p$

⁶intrinsischer Grenzfall $n = p$

A.5 Beispiel eines MBE-Wachstumsprotokolls

Riber MBE32 Wachstumsprotokoll Nitride

Schicht #: LS001--LS042 Datum: 18.9.97-15.9.98 Name: Steinke/Ebling

Ziel: AlN-Schichten (ggf. ELOG, C-Dotierung etc.)/GaN-Schichten

Substrat: Al₂O₃ (0001) oder n-SiC:N, 3.5° verkippt zu (0001)

Ausgasen: 10^{-90} Min @ $T_{TC} = \frac{T_{Wachstum}}{T_{TC}}$ °C / $T_{pyro} = \frac{T_{Wachstum}}{T_{pyro}}$ °C

Druck: $p_{max} = \text{typisch } 5 \cdot 10^{-8} \text{ Torr} / p_{min} = \text{typisch } 5 \cdot 10^{-10} \text{ Torr}$

RHEED/Massenspektrum nach Ausgasen: RHEED streifig ?

Massen 1, 2(H)/7, 14, 28(N)/16, 32(O)/18(H₂O) < 2 · 10¹¹ Torr Partialdruck

Nitridifizierung: etwa 10 Min @ $T_{TC} = \frac{T_{Wachstum}}{T_{TC}}$ °C / $T_{pyro} = \frac{T_{Wachstum}}{T_{pyro}}$ °C

RHEED nach Nitridifiz.: Streifenabstand im RHEED ?

Nukleation: bis zu 10 Min @ $T_{TC} = \frac{T_{nit} - 200}{T_{TC}}$ °C / $T_{pyro} = \frac{T_{nit} - 200}{T_{pyro}}$ °C

RHEED nach Nukleation: RHEED punktförmig/streifig ?

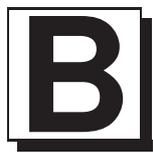
Wachstumsbedingungen:

Temperatur: $T_{TC} = \frac{800-1300}{T_{TC}}$ °C / $T_{pyro} = \frac{750-1100}{T_{pyro}}$ °C Dauer: $\frac{90-1800}{T_{pyro}}$ Min

N ₂ Plasma CARS			Zelle	T [°C]	BEP [Torr]
Leistung [W]	Load	Tune	1 Si		
440-550	63	27	6 Ga up	950	s. down
Verlust [W]	BEP [Torr]		6 Ga down	900	1.4 · 10 ⁻⁷
2	3 · 10 ⁻⁶ – 2.5 · 10 ⁻⁵		7 Al	1100-1180	7 · 10 ⁻⁸ – 5.6 · 10 ⁻⁷

Notizen & Bemerkungen:

Besonderheiten im RHEED-Bild, Probleme mit der Plasmaquelle etc.



Akronyme

FMF Freiburger Materialforschungszentrum.

KI Kristallographisches Institut.

UV Ultraviolett.

MBE Molecular Beam Epitaxy - Molekularstrahlepitaxie.

HV Hochvakuum ($p < 10^{-3}$ hPa).

UHV Ultra-Hochvakuum ($p < 10^{-9}$ hPa).

RF Radiofrequenz.

CARS cooled atomic radical source.

BEP beam equivalent pressure.

DOS density of states.

QW quantum well.

MOCVD metallo-organic chemical vapour deposition.

LEEBI low energy electron beam irradiation.

RHEED reflection high energy electron diffraction.

RBS Rutherford backscattering.

SIMS secondary ion mass spectroscopy.

XRD X-Ray diffraction.

FWHM full width half maximum.

AFM atomic force microscope.

RMS root mean square.

TEM transmission electron microscope.

HRTEM high resolution transmission electron microscope.

LED light emitting diode

PL photo luminescence.

CCD charge coupled device.

CL cathodo luminescence.

SEM scanning electron microscope.

ELOG epitaxial lateral overgrowth.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Oberflächenprozesse in der MBE	9
2.2	MBE Wachstumsmodelle	10
2.3	Teilansicht des MBE-Labors des FMF	11
2.4	Riber MBE 32, Aufriß-Ansicht der Wachstumskammer	12
2.5	MBE Probenhalter.	13
2.6	Unendlich und endlich tiefe Quantentröge	17
2.7	Prinzip des Quantentrog-Lasers	17
2.8	Das Kristallgitter der Nitride	19
3.1	Die Ewald-Konstruktion	24
3.2	Prinzipielle Funktionsweise von RHEED	25
3.3	RHEED Oszillationen	26
3.4	Kristallkanäle in hexagonalem (oben) und kubischem <i>GaN</i>	27
3.5	Ionen-Channeling und Defekte	28
3.6	Zwei-Kreis Fünf-Kristall-Diffraktometer	29
3.7	Rasterkraftmikroskop, UHV-AFM Spitze und Rastertunnelmikroskop	30
3.8	Konzept für den UV-PL Meßplatz des Kristallographischen Instituts	31
3.9	Ausbildung eines Schottky-Kontakts	32
3.10	Beispiel für klassische Hall-Geometrie	34
3.11	Die van der Pauw Hall-Geometrie	34
4.1	RHEED-Bilder	36
4.2	Beispiel eines RBS-Spektrums von <i>GaN</i>	37

4.3	Photolumineszenz-Spektren von <i>GaN</i> auf Al_2O_3 und <i>SiC</i>	39
4.4	Optimierung des <i>GaN</i> -Wachstums auf Al_2O_3 anhand von PL	40
4.5	Beispiel einer <i>GaN</i> -Rockingkurve	41
4.6	Optimierung des <i>GaN</i> -Wachstums auf Al_2O_3 anhand von PL und XRD . .	42
5.1	Das RHEED-Bild in Abhängigkeit vom Verhältnis $N_2 : Al$	44
5.2	Beispiel eines RBS-Spektrums von <i>AlN</i>	45
5.3	Wachstumsrate in Abhängigkeit vom Gruppe $V : III$ Verhältnis	46
5.4	Erzeugungseffizienz von Stickstoffradikalen	47
5.5	Plateauwerte der Wachstumsrate und Effizienz der Radikalerzeugung . . .	47
5.6	Droplets im Interferenzkontrastmikroskop	48
5.7	FWHM & RMS gg. Wachstumsbedingungen	49
5.8	AFM-Bild der Probe LS024 mit Linienprofil	50
5.9	Korrelation von Röntgen-Halbwertsbreiten und AFM RMS-Ergebnissen . .	51
5.10	Rocking-Kurven der <i>AlN</i> Proben LS013 & LS024	53
5.11	TEM-Aufsichten der Proben LS024 & 025	56
5.12	Channeling-Spektren von <i>AlN</i> -Proben	58
5.13	Vergleich der Channeling-Ergebnisse mit dem $V : III$ Flußverhältnis	59
5.14	<i>AlN</i> auf <i>SiC</i> mit Referenz-Spektrum	60
5.15	Aufstellung optisch aktiver Übergänge in Halbleitern	61
5.16	Cathodolumineszenz-Spektrum der Probe LS009	63
5.17	Cathodolumineszenz-Spektrum der Probe LS024	64
5.18	Raman-Spektren von <i>SiC</i> und den <i>AlN</i> Proben LS005, 009	67
6.1	Mikroröhren	69
6.2	Mikroröhren - Verteilung im Substrat und Fortsetzung in die Epischicht . .	70
6.3	Glatte Ränder von Mikroröhren	71
6.4	Vergrößerte Ansichten des Randbereichs einer Mikroröhre	71
6.5	Mit <i>AlN</i> überwachsene SiO_2 Streifenmasken auf Al_2O_3	72
6.6	AFM-Aufnahme der Probe LS036	73

6.7	Wachstumsspiralen auf AlN	74
6.8	Stufenhöhe der Wachstumsterassen auf AlN (Probe LS036)	74
6.9	Homogenität der Photolumineszenz-Spektren von GaN Proben	76
6.10	TEM-Querschnitte der Proben LS024 & 025	78
6.11	Cathodolumineszenz-Spektren der Proben LS005 & 025	79
6.12	Raman-Spektren von den AlN Proben LS024 & 025	80
7.1	Raumtemperatur-Kennlinien von Al -Kontakten auf GaN	82
7.2	Temperaturabhängige Hall-Messungen an LS004	84
7.3	Raumtemperatur-Kennlinien von Al -Kontakten auf AlN	87
A.1	Herleitung der Zustandsdichte	91
A.2	Schematischer Verlauf der DOS an Bandkanten	92
A.3	Schematisches Übergitter ($d, b \simeq a_0$)	93
A.4	Resultierendes zone folding durch ein Übergitter	94
A.5	Kennlinie einer Schottky-Diode	95

Tabellenverzeichnis

2.1	Dimensionalität von Halbleiterquantenstrukturen	16
2.2	Eigenschaften von Nitriden und möglichen Substraten für deren Epitaxie .	18
3.1	Einige elektrische Material-Parameter	33
4.1	Photolumineszenz von <i>GaN</i> Proben auf <i>Al₂O₃</i> und <i>SiC</i>	39
A.5	Beispiel eines MBE-Wachstumsprotokolls	99

Literaturverzeichnis

- [Amano et al., 1992] Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K., and Akasaki, I. (1992). *Japanese Journal of Applied Physics*, 28:L2112.
- [Arthur, 1968] Arthur, J. R. (1968). Interaction of Ga and As₂ molecular beams with GaAs surfaces. *Journal of Applied Physics*, 39:4032–4033.
- [Ayers, 1994] Ayers, J. (1994). Measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by XRD. *Journal of Crystal Growth*, 135:71–77.
- [Bogusławski and Bernholc, 1997] Bogusławski, P. and Bernholc, J. (1997). Doping properties of C, Si and Ge impurities in GaN and AlN. *Physical Review B*, 56(15):9496–9505.
- [Brunner et al., 1997] Brunner, D., Angerer, H., Bustarret, E., Freudenberg, F., Höpler, R., Dimitrov, R., Ambacher, O., and Stutzmann, M. (1997). Optical constants of epitaxial AlGa_xN films and their temperature dependence. *Journal of Applied Physics*, 82(10):5090–5096.
- [Chu et al., 1998] Chu, P. K., Gao, Y., and Erickson, J. W. (1998). Characterisation of III nitride materials and devices by secondary ion mass spectroscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 16(1):197–203.
- [Daudin and Widmann, 1997] Daudin, B. and Widmann, F. (1997). Layer-by-layer growth of AlN and GaN by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 182:1–5.
- [Davis et al., 1997] Davis, R. F., Bremser, M. D., Perry, W. G., and Ailey, K. S. (1997). Growth of AlN, GaN and Al_xGa_{1-x}N thin films on vicinal and on-axis 6H-SiC (0001) substrates. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(15-16):1775–1779.
- [Deger et al., 1998] Deger, C., Born, E., Angerer, H., Ambacher, O., Stutzmann, M., Hornsteiner, J., Riha, E., and Fischerauer, G. (1998). Sound velocity of Al_xGa_{1-x}N films obtained by surface acoustic wave measurements. *Applied Physics Letters*, 72(19):2400–2402.
- [Ebert, 1998] Ebert, P. (1998). *Physik der Nanostrukturen*, Vorlesungsmanuskript A2: Rastersondenmikroskopie. 29. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung. Forschungszentrum Jülich. ISBN 3-89336-217-7.

- [Ebling et al., 1999] Ebling, D. G., Rattunde, M., Steinke, L. S., Benz, K. W., and Winnacker, A. (1999). MBE of AlN on SiC and influence of structural substrate defects on epitaxial growth. *Journal of Crystal Growth*. Accepted for publication.
- [Foxon et al., 1995] Foxon, C. T., Cheng, T. S., Novikov, S. V., Lacklinton, D. E., Jenkins, L. C., Johnston, D., Orton, J. W., Hooper, S. E., Baba-Ali, N., and Tret'yakov, V. V. (1995). The growth and properties of group III nitrides. *Journal of Crystal Growth*, 150:892ff.
- [Foxon and Orton, 1998] Foxon, C. T. and Orton, J. W. (1998). Group III nitride semiconductors for short wavelength light emitting devices. *Reports on Progress in Physics*, 61(1):1–75.
- [Grandjean et al., 1997] Grandjean, N., Massies, J., Martinez, Y., Vennéguèz, P., Leroux, M., and Lügt, M. (1997). GaN epitaxial growth on sapphire (0001): The role of substrate nitridation. *Journal of Crystal Growth*, 178:220–228.
- [Grzegory et al., 1995] Grzegory, I., Jun, J., Bockowski, M., Krukowski, S., Wróblewski, M., Lucznik, B., and Porowski, S. (1995). III-V nitrides - thermodynamics and crystal growth at high N₂ pressure. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 56(3-4):639–647.
- [Günther, 1958] Günther, K. G. (1958). Aufdampfschichten aus halbleitenden III-V Verbindungen. *Z. Naturforschg.*, 13a:1081–1089.
- [Hacke et al., 1997] Hacke, P., Feuillet, F., Okamura, H., and Yoshida, S. (1997). Stability of surface reconstructions on hexagonal GaN grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 175:94–99.
- [Hermann and Sitter, 1994] Hermann, M. A. and Sitter, H. (1994). *Molecular Beam Epitaxy*. Springer.
- [Kim et al., 1997] Kim, W., Yeadon, M., Botchkarev, A. E., Mohammed, S. N., Gibson, J. M., and Morkoç, H. (1997). Surface roughness of nitrided (0001) Al₂O₃ and AlN epilayers grown on (0001) Al₂O₃ by reactive molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 15(4):921–927.
- [Knudsen, 1909] Knudsen, M. (1909). *Annalen der Physik (Leipzig)*, 29:179ff.
- [Kornitzer et al., 1999] Kornitzer, K., Limmer, W., Thonke, K., Sauer, R., Ebling, D. G., Steinke, L. S., and Benz, K. W. (1999). AlN on sapphire and SiC: CL and Raman study. *Journal of Crystal Growth*. Accepted for publication.
- [Kunzer, 1998] Kunzer, M. (1998). Private Mitteilung.
- [Landolt-Börnstein, 1982] Landolt-Börnstein (1982). *New Series III*, volume 17a, page 158. Springer, New York.

- [Lewis et al., 1985] Lewis, B. F., Grunthaler, F. J., Madhukar, A., Lee, T. C., and Fernandez, R. (1985). Reflection high energy electron diffraction intensity behaviour during homoepitaxial molecular beam epitaxy growth of GaAs and implications for growth kinetics and mechanisms. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 3:1317ff.
- [Macmillan et al., 1993] Macmillan, M., Devaty, R., and Choyke, W. (1993). Infrared reflectance of thin aluminium nitride films on various substrates. *Applied Physics Letters*, 62(7):750–752.
- [Majewski et al., 1997] Majewski, J., Städele, M., and Vogel, P. (1997). *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 449:887ff.
- [Mattila and Nieminen, 1997] Mattila, T. and Nieminen, R. M. (1997). Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN. *Physical Review B*, 55(15):9571–9576.
- [Morkoç et al., 1994] Morkoç, H., Strite, S., Gao, G. B., Lin, M. E., Sverdlov, B., and Burns, M. (1994). Large-band-gap SiC, III-V nitride and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *Journal of Applied Physics*, 76(3):1363–1398.
- [Müller, 1998] Müller, S. (1998). *Herstellung von Siliziumkarbid im Sublimationsverfahren - Eine Analyse der Wachstumsmechanismen und Kristalleigenschaften*. Dissertation, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg. ISBN 3-8265-3563-4.
- [Nakamura et al., 1992] Nakamura, S., Isawa, I., Mukai, T., and Senoh, M. (1992). *Japanese Journal of Applied Physics*, 31:191ff.
- [Nakamura et al., 1998] Nakamura, S., Senoh, M., Nagahama, S., Isawa, N., Yamada, T., Matsushita, T., Kiyoku, H., Sugimoto, Y., Kozaki, T., Umemoto, H., Sano, M., and Chocho, K. (1998). Present status of InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes. *Journal of Crystal Growth*, 190:820–825.
- [Ploog et al., 1998] Ploog, K. H., Brandt, O., Yang, H., Yang, B., and Trampert, A. (1998). Nucleation and growth of GaN layers on GaAs, Si, and SiC substrates. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 16(4):2229–2236.
- [Sanchez-Garcia et al., 1998] Sanchez-Garcia, M. A., Calleja, E., Monroy, E., Sanchez, F. J., Calle, F., Muñoz, E., and Beresford, R. (1998). The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si (111). *Journal of Crystal Growth*, 183:23–30.
- [Sanjurjo et al., 1983] Sanjurjo, J. A., López-Cruz, E., Vogl, P., and Cardona, M. (1983). Dependence on volume of the phonon frequencies in nitrides. *Physical Review B*, 28:4579–4583.
- [Spencer et al., 1996] Spencer, M. G. et al. (1996). Abstract für unpublizierten Proceedings-Beitrag.

- [Strite et al., 1993] Strite, S., Lin, M. E., and Morkoç, H. (1993). Progress and prospects for GaN and the III-V nitride semiconductors. *Thin Solid Films*, 231:197–210.
- [Strite and Morkoç, 1992] Strite, S. and Morkoç, H. (1992). GaN, AlN and InN: A review. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 10(4):1237–1266.
- [Tang et al., 1998] Tang, X., Hossain, F., Wongchotigul, K., and Spencer, M. G. (1998). Near band-edge transition in aluminium nitride thin films grown by metal organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 72(12):1501–1503.
- [Thonke, 1998] Thonke, K. (1998). Kristallographisches Seminar des Kristallographischen Instituts, Universität Freiburg. Gastvortrag.
- [Thust, 1998] Thust, A. (1998). *Physik der Nanostrukturen*, Vorlesungsmanuskript A1: Grundlagen und fortgeschrittene Methoden der hochauflösenden Elektronenmikroskopie. 29. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung. Forschungszentrum Jülich. ISBN 3-89336-217-7.
- [van der Pauw, 1958] van der Pauw, L. J. (1958). *Phillips Research Reports*, 13:1ff.
- [Weyher et al., 1997] Weyher, J. L., Müller, S., Grzegory, I., and Porowski, S. (1997). Chemical polishing of bulk and epitaxial GaN. *Journal of Crystal Growth*, 182:17–22.
- [Yamane et al., 1998] Yamane, H., Shimada, M., Sekiguchi, T., and DiSalvo, F. J. (1998). Morphology and characterisation of GaN single crystals grown in a Na flux. *Journal of Crystal Growth*, 186:8–12.
- [Zetterling et al., 1997] Zetterling, C.-M., Östling, M., Wongchotigul, K., Spencer, M. G., Tang, X., Harris, C. I., Nordell, N., and Wong, S. S. (1997). Investigation of aluminium nitride grown by metal-organic chemical-vapor deposition on silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 82(6):2990–2995.

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei den MitarbeiterInnen des Freiburger Materialforschungszentrums und des Kristallographischen Instituts der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, sowie der Arbeitsgruppen Brenn und Ludwig an der Fakultät für Physik, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben.

Besonderen Dank schulde ich den:

- Betreuern: Dr. D. G. Ebling, Prof. K. W. Benz und Prof. R. Brenn
- Mitstreitern: P. Cristea und M. Rattunde
- Kooperativen:
 - J. Portmann, A. Söldner-Remboldt (Uni Freiburg)
 - K. Kornitzer, K. Thonke, W. Limmer et al. (Uni Ulm)
 - A. Winnacker et al. (Uni Erlangen)
 - C. Tillmann (Uni Kiel)
- Hilfsbereiten:
 - Dr. A. N. Danilewsky & Dr. E. Keller (KI)
 - Dr. M. Kunzer (FhG IAF Freiburg)

Das Studium, das Leben und der ganze Rest wären unmöglich ohne Familie & Freunde. Ich danke Euch Allen !

Hiermit erkläre ich, daß ich diese Diplomarbeit selbstständig verfaßt und dabei keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.