

Über die Herstellung von Gallium- und Aluminiumnitrid aus der Gasphase

Am Fachbereich Physik
der Justus-Liebig-Universität Gießen
eingereichte Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Stefan Fischer

geb. in Neuburg a. d. Donau

Tag der Einreichung: 18.12.98
Tag der mündlichen Prüfung: 29.01.99

I. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen
1999

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	3
2	GRUPPE III-NITRIDHALBLEITER	6
2.1	MATERIALEIGENSCHAFTEN	6
2.2	WACHSTUM VON GRUPPE III NITRIDEN	9
2.3	HTVPE: HISTORISCHER ÜBERBLICK UND LITERATURÜBERSICHT	10
2.4	AUFGABENSTELLUNG	12
3	EXPERIMENTELLES	13
3.1	EPITAXIEAPPARATUR	13
3.1.1	<i>Anlagenbeschreibung</i>	13
3.1.2	<i>Prozeßschritte</i>	16
3.2	SCHICHTCHARAKTERISIERUNG	17
3.2.1	<i>Strukturelle Eigenschaften und Morphologie</i>	17
3.2.2	<i>Schichtdickenbestimmung</i>	18
3.2.3	<i>Optische Eigenschaften</i>	18
3.2.4	<i>Dotierung und Restverunreinigungen</i>	19
4	HOCHTEMPERATUR-GASPHASENEPITAXIE	21
4.1	PRINZIP	21
4.2	STANDARDPROZESS	22
4.3	VORÜBERLEGUNGEN UND RECHNUNGEN ZUM WACHSTUMSPROZESS	23
4.3.1	<i>Vorstufen</i>	23
4.3.2	<i>Materialtransport</i>	27
4.3.3	<i>Wachstumsrate</i>	31
4.4	PARAMETERVARIATION	32

5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	33
5.1	GAN	33
5.1.1	<i>Wachstumsmechanismus und Morphologie</i>	33
5.1.2	<i>Wachstumsraten</i>	40
5.1.3	<i>Prozeßfenster für Schichtwachstum</i>	51
5.1.4	<i>Strukturelle und optische Eigenschaften</i>	58
5.1.5	<i>Dotierung und Verunreinigungen</i>	75
5.1.6	<i>GaN "Volumenschichten"</i>	79
5.2	ALN	89
5.2.1	<i>Wachstumsrate und Morphologie</i>	89
5.2.2	<i>Strukturelle und optische Eigenschaften</i>	93
5.3	ALGAN	96
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	104
7	LITERATURVERZEICHNIS	107
8	VERÖFFENTLICHUNGEN	114

1 Einleitung

Die Optoelektronik hält seit langem Einzug in viele Bereiche des täglichen Lebens. Der infrarote Spektralbereich, maßgeblich genutzt durch optische Übertragungstechniken (Glasfasern), ist seit langem erschlossen. Ein eben solcher Zugriff auf den gesamten sichtbaren Spektralbereich ist erst seit kurzem im Bereich des Möglichen.

Schon seit den 70 er Jahren liebäugelt man mit dem Materialsystem der Gruppe III-Nitride, die durch ihre Vertreter InN, GaN und AlN ein Halbleitersystem mit direkter Bandlücke von 1,9 eV bis 6,2 eV aufspannen [Str92]. Trotz immenser Forschungsanstrengungen blieb der Erfolg aufgrund zahlreicher Materialprobleme bis Ende der 80 er Jahre versagt. Erst die Implementierung von hochentwickelten Wachstumsmethoden wie der MOCVD¹ und MBE² ermöglichten einen Durchbruch in der Materialentwicklung.

Dennoch blickte man aus optoelektronischer Sicht bis 1991 im sichtbaren Spektralbereich oberhalb des grünen Lichtes buchstäblich ins Dunkle. Erleuchtet wurde der blaue Teil des sichtbaren Spektrums erstmals (effizient) mit der Realisierung eine pn-Leuchtdiode (LED) auf Basis von GaN [Aka91][Nak91]. Der Erfolg gebührte den beiden Protagonisten auf den Gebiet der Gruppe-III Nitride, Prof. Isamu Akasaki von der Universität Nagoya (Japan) und Dr. Shuji Nakamura von Nichia Chemicals (Japan). Ein Jahr später erfolgte bereits die kommerzielle Herstellung blauer GaN LEDs.

Dies ist um so erstaunlicher, da die Erfolge bei der Herstellung nicht auf einem grundlegenden Verständnis des Materialsystems und ihrer Umsetzung beruhten, sondern auf Empirie. Das wesentliche Problem der Nitride ist das Fehlen von geeigneten Substraten. Aufgrund ihrer thermodynamischen Eigenschaften lassen sich keine Nitridsubstrate mit herkömmlichen Methoden herstellen. Nach wie vor werden deshalb Fremdsubstrate für die Epitaxie benutzt (meist Al₂O₃) trotz einer Gitterfehlpassung von 16 % für GaN. In den letzten Jahren wurden im Bereich der Heteroepitaxie weitere Fortschritte erzielt. Die Einführung von AlN- [Aka89] oder GaN- [Nak92] Niedertemperatur-Pufferschichten vor der eigentlichen Abscheidung der Nitride führte zu entscheidenden Verbesserungen der Schichteigenschaften.

Die Erfolgsgeschichte der Nitride wurde stets von Shuji Nakamura, dem Entrepreneur auf diesem Gebiet, vorangetrieben [Nak97]. 1995 gelang es ihm, den ersten gepulsten Laser auf GaN Basis zu realisieren. Trotz der weiteren Materialverbesserungen rückte das Substratproblem immer wieder in den Vordergrund.

¹ MOCVD = **M**etal **O**rganic **C**hemical **V**apor **D**eposition – Metallorganische chemische Dampfabscheidung

² MBE = **M**olecular **B**eam **E**pitaxy - Molekularstrahlepitaxie

Ein Durchbruch bei den Materialeigenschaften gelang erst durch die Homoepitaxie von GaN auf GaN-Substraten, die durch eine aufwendige Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese hergestellt wurden [Pak96]. Die Methode ermöglicht aber noch keine Herstellung von Substraten größer als 1 cm^2 .

Eine Methode, Quasivolumenschichten auch im großen Maßstab herzustellen, wurde Ende 1997 auf der internationalen Nitridkonferenz in Tokoshima präsentiert [Shi97]. Laterales epitaktisches Überwachsen einer strukturierten GaN Schicht führte zu einem Auswachsen der hohen Anzahl von Versetzungen, die bisher die weitere Materialoptimierung verhinderten. Auf einem solchen ELOG³ Quasisubstrat gelang es Nakamura, erstmals einen GaN basierenden Dauerstrichlaser mit hoher Lebensdauer zu wachsen [Nak98]. Die gesamte Struktur des Schichtsystems ist in Abb. 1.1 dargestellt.

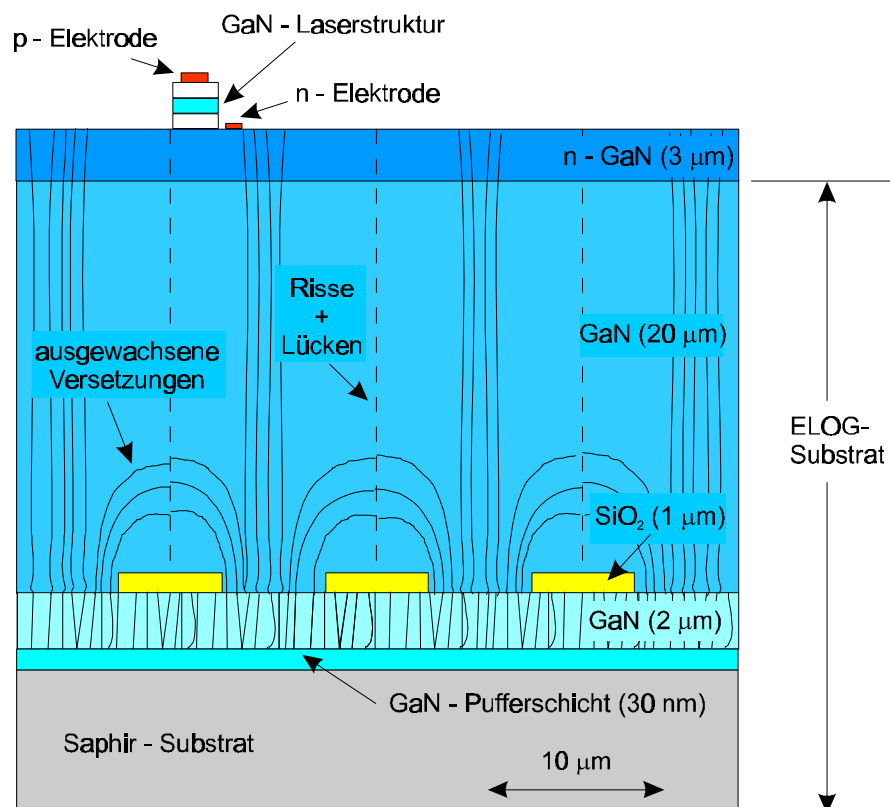


Abb. 1.1 Schema eines ELOG Substrates, das mit HVPE auf einer mit SiO₂ strukturierten MOCVD GaN Schicht abgeschieden wurde. Auf dem ELOG Substrat ist eine weitere MOCVD Schicht mit einer GaN Laserstruktur aufgewachsen.

Das Überwachsen der strukturierten GaN Schicht geschah durch Aufwachsen einer einige 10 µm dicken GaN-Schicht. Solche Schichtdicken sind mit MOCVD aufgrund der niedrigen

³ ELOG = **E**pitaxial **L**ateral **O**vergrowth – Laterales epitaktisches Überwachsen

Wachstumsrate ($r \sim 1 \mu\text{m/h}$) nicht zu erreichen. Dazu wurde ein Epitaxieverfahren verwendet, das hohe Wachstumsraten aufweist ($r \sim 30 \mu\text{m/h}$), die Chlorhydrid-Transportmethode (HVPE⁴).

Durch die Einführung von ELOG Substraten ist das Interesse an schnellwachsenden Epitaxieverfahren sprunghaft angestiegen. Während die HVPE sehr gut untersucht und verstanden ist, existiert eine weitere Methode zur Herstellung von GaN, die noch höhere Wachstumsraten, bis zu $1000 \mu\text{m/h}$, in Aussicht stellt [Vod98a]. Es handelt sich dabei um die Sublimations-Sandwich-Methode (SSM), die ursprünglich zur Herstellung von SiC-Substraten entwickelt wurde.

Die Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der SSM bzw. einem davon abgeleiteten Niederdruckverfahren, der Hochtemperatur Gasphasenepitaxie (HTVPE⁵) zur Herstellung von GaN. Der HTVPE wird aufgrund ihrer hohen Wachstumsraten ein ähnliches hohes Potential wie der HVPE eingeräumt. Allerdings existiert im Vergleich zur HVPE bisher keine systematische Untersuchung des Wachstumsprozesses. Ziel dieser Arbeit ist eine solche Untersuchung und das Aufstellen eines Wachstumsmodelles.

Gegliedert ist die Arbeit wie folgt: In Kapitel 2 werden die Materialeigenschaften der Gruppe III-Nitride kurz beschrieben und die wesentlichen Herstellungsmethoden aufgezeigt. Es folgt eine kurze Beschreibung der bisherigen Entwicklung der SSM/HTVPE Methode und die Aufgabenstellung dieser Arbeit. Die experimentellen Details sowohl der Epitaxieapparatur, als auch der verwendeten Analytik, sind in Kapitel 3 dargestellt. Kapitel 4 beschäftigt sich mit dem Prinzip der HTVPE und der theoretischen Beschreibung des Wachstumsprozesses. Im darauffolgenden Kapitel 5 werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und im Rahmen des Wachstumsmodelles diskutiert. Die Arbeit schließt mit einer ausführlichen Zusammenfassung, gefolgt von einem Ausblick (Kapitel 6).

⁴ HVPE **H**ydrid **V**apor **P**hase **E**pitaxy - Chlorhydrid-Transportmethode

⁵ HTVPE **H**igh **T**emperature **V**apor **P**hase **E**pitaxy

2 Gruppe III-Nitridhalbleiter

Inhalt dieses Kapitels ist es, die für diese Arbeit relevanten Materialeigenschaften der Gruppe III-Nitride, insbesondere von GaN und AlN, vorzustellen. Darüber hinaus wird ein kurzer Abriss der zur Herstellung der Nitride verwendeten Methoden gegeben. Für ein vertiefendes Studium sei auf die in jüngster Zeit erschienenen Übersichtsartikel und Bücher verwiesen, die die Erfolge der sehr intensiven Erforschung der Nitride in den letzten Jahren aufzeichnen [Pea97][Gil98][Amb98].

2.1 Materialeigenschaften

Die Gruppe III-Nitride können in drei verschiedenen Kristallmodifikationen vorkommen, der Wurtzit-, der Zinkblende- und der Kochsalzstruktur, wobei letztere nur bei sehr hohen Drücken ($p > 20$ kbar) [Per92][Uen92][Vol90] auftritt. Im Gegensatz zu den "herkömmlichen" III-V Halbleitern wie GaAs und InP, die in kubischer Zinkblendestruktur kristallisieren, ist die thermodynamisch stabile Phase der Gruppe III Nitride die hexagonale Wurtzitstruktur (α -Phase). Stabilisierung der metastabilen kubischen Zinkblendestruktur (β -Phase) ist durch epitaktisches Wachstum auf [100] orientierten kubischen Substraten möglich [Kuz94][Oku94][Bra95].

In beiden Fällen besteht die Kristallstruktur aus zwei gegeneinander versetzten Untergittern (α -Phase: hcp, β -Phase: fcc), die jeweils von einer Atomsorte eingenommen werden. Somit besteht die Stapelfolge abwechselnd aus einer Stickstofflage und einer Lage des Gruppe III-Metallatoms (s. Abb. 2.1). Dies führt in Stapelrichtung zur Ausbildung polarer Achsen. Da sich die α - und β -Phase nur durch die Stapelfolge der Stickstoff- und Gruppe III-Lagen unterscheidet (α -Phase: ABABAB, β -Phase: ABCABC), wird die Koexistenz beider Phasen (Polytypen) schon durch einen einfachen Stapelfehler ermöglicht. Das Auftreten von Einschlüssen kubischer Phasen in nominell hexagonalen Schichten ist mehrfach beobachtet worden [Lei92][Str95]. Ist der Anteil der kubischen Phase höher als 1 %, kann diese mittels Röntgenbeugung oder Raman-Streuung nachgewiesen werden [Lei92][Sie95].

Die strukturellen Eigenschaften (Symmetriegruppe, Gitterkonstanten und thermische Ausdehnungskoeffizienten,) der Gruppe III-Nitride und der in dieser Arbeit verwendeten Substratmaterialien sind in Tab. 2.1 zusammengefaßt.

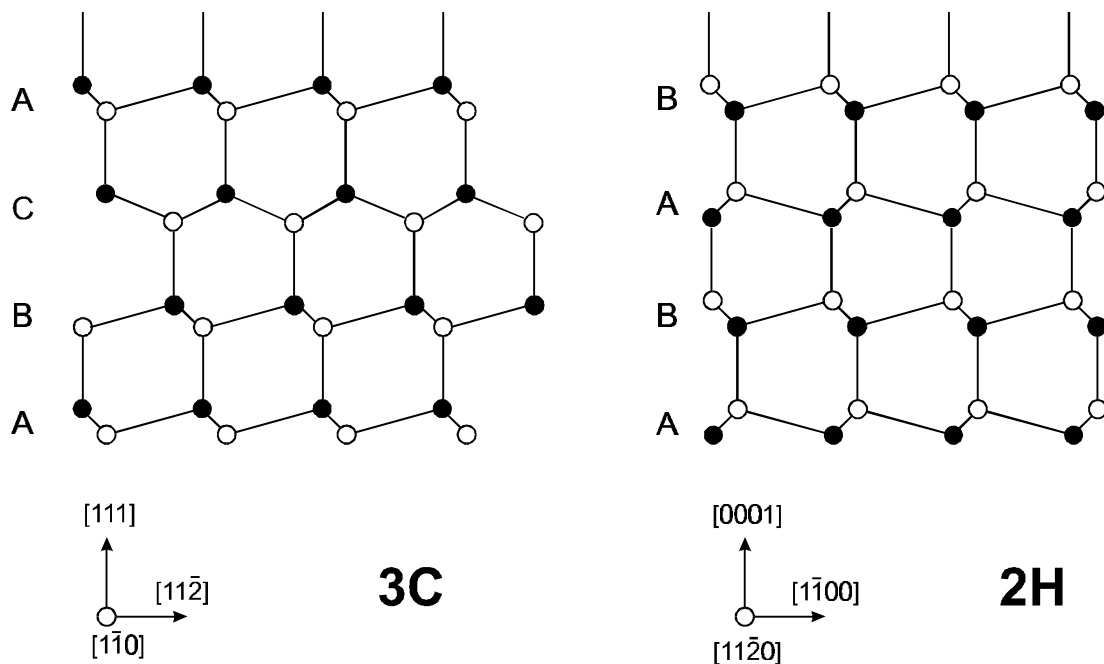


Abb. 2.1 Vergleich der Stapelfolgen für die kubische Zinkblendstruktur (3C, β -Phase) und die hexagonale Wurtzitstruktur (2H, α -Phase). In beiden wechseln sich Lagen aus Stickstoffatomen (schwarz) mit solchen aus Gruppe III Atomen (weiß) ab.

Außer den binären α -GaN und α -AlN Phasen lassen sich ternäre α -Al_xGa_{1-x}N Mischkristalle über den gesamten Kompositionsbereich ($x = 0 - 1$) herstellen [Bru97][Per98]. Zur Bestimmung der Komposition x können die Röntgenbeugung und die Raman-Streuung herangezogen werden. Bei letzterer wird die Abhängigkeit der $A_1(\text{TO})$ und $E_2(\text{high})$ Phononenenergien vom Al-Gehalt ausgenutzt, wie sie in [Sie98] beschrieben ist. Die Phononenenergien der binären Phasen sind in Tab. 2.2 aufgelistet.

Diejenige Eigenschaft, die für die hohe Attraktivität der Nitride verantwortlich ist, ist ihre direkte Bandlücke über den gesamten Kompositionsbereich der hexagonalen Modifikation. Sie reicht von 1,9 eV (InN) über 3,44 eV (GaN) bis 6,13 eV (AlN) bei Raumtemperatur [Str92]. Für den Verlauf der Bandlücke für α -Al_xGa_{1-x}N zwischen $x = 0 - 1$ wird eine geringe Nichtlinearität mit x beobachtet [Bru97][Ste98]. β -GaN besitzt ebenfalls eine direkte Bandlücke. β -AlN konnte bisher noch nicht synthetisiert werden, theoretische Berechnungen sagen aber eine indirekte Bandlücke voraus [Rub93]. Weitere Berechnungen sagen für β -Al_xGa_{1-x}N den Übergang von direkter zu indirekter Bandlücke bei $x = 0.57$ vorher [Alb93]. Erste experimentelle Daten scheinen dies zu bestätigen [Nak98a]. Die Bandlücken von GaN und AlN sind für $T = 4 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ in Tab. 2.3 zusammengefaßt.

Tab. 2.1 Aufstellung der Symmetriegruppe, der Raumtemperaturwerte der Gitterkonstanten und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Gruppe III-Nitride und der in dieser Arbeit verwendeten Substratmaterialien. Die Werte sind, soweit nicht anders angegeben, [Mad91] entnommen. ¹[Les95] ²[Tra97] ³[Pet92].

Material	Symmetriegruppe	Gitterkonstante [Å]	Thermischer Ausdehnungs- koeffizient [10^{-6} K^{-1}]
α -GaN	P $\bar{6}_3$ mc	a = 3,1879 ¹	5,59
		c = 5,185 ¹	3,17
β -GaN	F $\bar{4}3$ m	a = 4,52 ²	-
α -AlN	P $\bar{6}_3$ mc	a = 3,1114	4,2
		c = 4,9792	5,3
β -AlN	F $\bar{4}3$ m	a = 4,23 ³	-
Al ₂ O ₃	R $\bar{3}c$	a = 4,758	7,5
		c = 12,991	8,5
6H-SiC	P $\bar{6}_3$ mc	a = 3,081	4,2
		c = 15,092	4,68

Tab. 2.2 Frequenzen der Raman-Moden 1. Ordnung, in hexagonalem GaN und AlN bei Raumtemperatur nach [Sie98].

Mode	α -GaN	α -AlN
A ₁ (TO) [cm ⁻¹]	533	610
E ₂ (high) [cm ⁻¹]	567	656

Tab. 2.3 Die Größe der Bandlücke für T = 2 K und 300 K sowie die Art des Übergangs sind für die verschiedenen Modifikationen von GaN und AlN aufgetragen. Es handelt sich hierbei um experimentelle Werte aus ¹[Mon74], ²[Ram94], ³[Per78], ⁴[Bru97], außer für β -AlN ⁵[Rub93].

Eigenschaften	α -GaN	β -GaN	α -AlN	β -AlN
Bandlücke T = 2 K [eV]	3,503 ¹	3,302 ² (10 K)	6,28 ³	4,9 ⁵
Bandlücke T = 300 K [eV]	3,440 ¹	3,231 ²	6,13 ⁴	-
Typ des Übergangs	direkt	direkt	direkt	indirekt ⁵

2.2 Wachstum von Gruppe III Nitriden

Die thermodynamischen Eigenschaften der Nitride, insbesondere der hohe N_2 -Partialdruck am Schmelzpunkt (s. Tab. 2.4.), verhindern eine herkömmliche Volumenkristallzucht aus der Schmelze (z.B. nach dem Czochralski-Verfahren).

Tab. 2.4 Zusammenfassung thermodynamischer Eigenschaften der Gruppe III Nitride nach [Por93] und ¹[Amb96].

Eigenschaften	InN	GaN	AlN
Schmelzpunkt [°C]	1873	2518	3214
N_2 Partialdruck am Schmelzpunkt [kbar]	60	45	0,2
Dekompositionstemperatur bei $P = 10^{-6}$ mbar [°C] ¹	630	850	1040

Das einzige bisher erfolgreiche Verfahren zur Herstellung von Volumenkristallen (und somit Substraten zur Homoepitaxie) ist die Züchtung aus der Lösung. Dabei wird flüssiger Stickstoff bis zu einem Prozent in flüssigem Ga gelöst. Dazu sind allerdings sehr hohe Drücke und hohe Temperaturen notwendig. Im Falle von GaN sind dies $p = 15 - 20$ kbar und $T = 1200 - 1500^\circ\text{C}$ [Grz93]. Apparativ findet diese Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese in einem Bornitrid-Tiegel innerhalb einer Hochdruckzelle statt. Durch Anlegen eines zusätzlichen Temperaturgradienten kommt es zum Auskristallisieren hexagonaler Einkristalle im kühleren Teil des Tiegels. Die maximale Größe dieser Einkristalle ist bisher auf $10 \times 10 \text{ mm}^2$ beschränkt. Elektrisch sind sie hoch n-leitend ($n \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), vermutlich durch Verunreinigung mit Sauerstoff [Wet97]. Durch die Zugabe von Mg zur Lösung konnte bisher noch keine p-Dotierung erreicht werden. Jedoch ist durch die Kompensation mit Mg die Herstellung von semi-isolierenden Substraten gelungen [Por97].

Weitere Methoden zur Herstellung von "Volumenkristallen" und damit Quasisubstraten basieren auf Epitaxieverfahren mit hohen Wachstumsraten ($\sim 100 \mu\text{m/h}$). Das am meisten verbreitete Verfahren ist die Chlorhydridtransport-Gasphasenepitaxie. Diese wurde erstmals erfolgreich von Maruska und Tietjen [Mar69] zum Wachstum von GaN verwendet. GaCl_3 , *in situ* aus HCl -Gas und metallischem Ga synthetisiert, und NH_3 werden dabei als Ga- bzw. N-Quellen eingesetzt. Mit HVPE lassen sich mehrere $100 \mu\text{m}$ dicke, durch mehrmaliges Überwachsen bis zu $1200 \mu\text{m}$ dicke GaN-Schichten herstellen [Det93][Mol97]. Vor kurzem wurde auch die erfolgreiche n- und p-Dotierung mittels HVPE sowie das HVPE Wachstum von AlGaN Schichten demonstriert [Mel98].

Ein technologischer Durchbruch bei der Herstellung von GaN Quasisubstraten gelang durch das sog. laterale epitaktische Überwachsen. Dazu wird GaN mit SiO₂-Streifen oder Lochmustern maskiert, auf welchen keine GaN-Nukleation stattfindet [Kit95][Nam97]. Durch das laterale Überwachsen kommt es zu einem "Auswachsen" der Versetzungen senkrecht zur Wachstumsrichtung. Dies führt zu einer signifikanten Reduzierung der Versetzungsdichte, von 10¹⁰ cm⁻² auf 10⁷ cm⁻² [Usu97]. Oberhalb der SiO₂-Maske ist das GaN quasi frei von vertikalen Versetzungen [Zhe97]. Am effizientesten lassen sich diese ELOG-Substrate mittels HVPE herstellen. Eine weitere Methode zur Quasisubstrat-Herstellung, die Hochtemperatur Gasphasenepitaxie, wird im Abschnitt 2.3 ausführlicher dargestellt.

Für die Herstellung hochwertiger dünner epitaktischer Schichten kommen im wesentlichen zwei Verfahren zur Anwendung. Zum einen die metallorganische chemische Dampfabcheidung, die die Metallorganika Trimethyl-(In,Ga,Al) oder Triethyl-(In,Ga,Al) als Gruppe III-Quelle und ebenfalls NH₃ als Stickstoff-Quelle verwendet. Die zweite ist die Molekularstrahlepitaxie. Die Gruppe III-Elemente werden hierbei mittels herkömmlicher Knudsenzellen verdampft. Als Stickstoffquelle dient hier entweder durch Radiowellen [Hok91] oder durch Zyklotronresonanz [Mou93] erzeugtes Stickstoffplasma oder die direkte Zersetzung von NH₃ auf der heißen Substratoberfläche [Kam96]. Für eine ausführliche Darstellung dieser Epitaxieverfahren sei auf [Amb98] verwiesen.

Um in beiden Fällen eine erfolgreiche Heteroepitaxie durchführen zu können, ist vor dem eigentlichen Wachstum das Aufbringen einer Pufferschicht aus AlN oder GaN auf dem Fremdsubstrat nötig. Diese vermindert die effektive Gitterfehlpassung und erhöht die Anzahl der Nukleationszentren [Hir97]. Für die hochwertigsten Nitridschichten muß allerdings die Homoepitaxie mittels MOCVD auf ELOG Substraten angewandt werden. Dieses Verfahren ermöglicht auch die Herstellung von InGaN Laserdioden mit der, für die Markteinführung erforderlichen Lebensdauer von 10000 h [Nak98].

2.3 HTVPE: historischer Überblick und Literaturübersicht

Die HTVPE basiert auf der Sublimations-Sandwich-Methode (SSM). Diese wurde Mitte der 70 er Jahre zur Herstellung von epitaktischem SiC entwickelt. Als Quelle dient dabei mikrokristallines SiC-Pulver. Dieses sublimiert und wird homoepitaktisch unter Atmosphärendruck auf SiC Substrate aufgewachsen. Maßgeblich an der Entwicklung dieser Methode beteiligt war die Gruppe um Vodakov und Mohkov vom Ioffe-Institut in St. Petersburg (Rußland) [Vod79][Mok81].

Vodakov et al. verwendeten Anfang der 80 er Jahre die SSM erstmals zur Herstellung von GaN. Als Ga-Quelle diente GaN-Pulver. Dieses wurde unter NH₃-Fluß sublimiert. Bei einer

Wachstumstemperatur zwischen 1100 - 1200°C konnten Wachstumsraten von 70 $\mu\text{m/h}$ erreicht werden. Sowohl Al_2O_3 als auch 6H-SiC dienten als Substratmaterialien [Vod80]. Als das Interesse an den Gruppe III-Nitriden durch die inzwischen realisierbare p-Dotierung von GaN zu Beginn der 90 er Jahre stark zunahm, zeigten optische Untersuchungen an SSM-gewachsenen GaN-Schichten die Vergleichbarkeit dieser mit MOCVD oder MBE gewachsenem Material [Wet94]. Dabei wurde auch GaN untersucht, das mit metallischem Ga als Ga-Quelle gewachsen wurde. Im Vergleich zu GaN Pulver als Quelle ließen sich damit Wachstumsraten bis zu 300 $\mu\text{m/h}$ erreichen.

Diese Eigenschaften machen die SSM zu einem potentiellen Kandidaten für die Herstellung von GaN-Substraten. 1994 begann sich daraufhin unsere Arbeitsgruppe mit dem Wachstum von GaN mittels SSM zu beschäftigen. Da ausschließlich Ga als Ga-Quelle verwendet wurde und keine Sublimation vorlag ist die korrektere Bezeichnung HTVPE. Es wurden Wachstumsraten bis zu 200 $\mu\text{m/h}$ erreicht, wobei es aufgrund der Reaktorgeometrie zu einer starken Variation der Schichtdicke kam [Fis95][Fis95a]. Durch Optimierung des Reaktors konnten diese Variationen vermieden werden. Eine Steigerung der Wachstumsrate bis auf 250 $\mu\text{m/h}$ wurde möglich, die Homogenität der Schichten war hierbei in dem Wachstumsratenintervall von 40 - 80 $\mu\text{m/h}$ am besten [Fis96]. Der russischen Gruppe gelang zwischenzeitlich ebenfalls eine Steigerung ihrer Schichtqualität [Mok96].

Inzwischen beschäftigt sich auch eine japanische Gruppe mit der SSM, die wiederum GaN als Ga-Quelle verwendet [Kur96]. Kurai et al. untersuchen vor allem das Überwachsen von SSM gewachsenen GaN-Schichten mittels MOCVD. Mit SSM wurden dabei GaN-Schichtdicken bis zu 30 μm realisiert. Durch Aufbringen strukturierter SiO_2 -Masken konnte auch SSM-GaN erfolgreich selektiv überwachsen werden [Kur97], wie dies bereits auf HVPE-GaN demonstriert wurde [Kit95].

Bis 1998 beschäftigten sich alle Veröffentlichungen im wesentlichen mit den strukturellen und optischen Eigenschaften der unter optimalen Bedingungen abgeschiedenen GaN Schichten. Vodakov et al. publizierten nun erstmals eine Untersuchung des Herstellungsprozesses von GaN mittels SSM [Vod98].

Es gelang ihnen, 600 μm dicke und $10 \times 10 \text{ mm}^2$ große bzw. 300 μm dicke und $15 \times 15 \text{ mm}^2$ große freistehende GaN-Schichten herzustellen [Vod98]. Auch war es ihnen möglich, die Wachstumsrate auf bis zu 1 mm/h zu steigern [Vod98a].

Im Gegensatz zu GaN ist über die Herstellung von AlN mittels HTVPE nichts bekannt. Die Herstellung von AlN-Einkristallen durch Sublimation von AlN Pulver hingegen wurde bereits in den 70 er Jahren durchgeführt. Die Einkristalle nukleierten frei auf den Reaktorwänden unter NH_3 -, N_2+H_2 - oder N_2 -Fluß. Die Temperatur des AlN-Pulvers betrug dabei $T = 2000 - 2250^\circ\text{C}$,

während die Temperatur der Reaktorwände bei $T = 1700 - 2000^\circ\text{C}$ lag. Es gelang AlN-Einkristalle von 10 mm Länge und 1 mm Durchmesser herzustellen [Sla76]. Erst kürzlich wurde über das epitaktische Wachstum von AlN auf 6H-SiC mittels Sublimation berichtet. Als Quelle diente gepreßtes AlN-Pulver bei einer Temperatur von $T = 2150^\circ\text{C}$. Das SiC-Substrat befand sich in 4 mm Abstand auf einer Temperatur von $T = 2080^\circ\text{C}$. Unter N_2 -Fluß bei $P = 500$ torr konnten so bis zu 1 mm dicke AlN-Schichten mit Wachstumsraten von bis zu $500 \mu\text{m/h}$ hergestellt werden [Bal97].

2.4 Aufgabenstellung

Ziel dieser Dissertation ist die Entwicklung bzw. Weiterentwicklung eines auf SSM/HTVPE basierenden Prozesses und der zugehörigen Apparatur zur Herstellung epitaktischer GaN-Schichten mit hohen Wachstumsraten. Der erste Schritt war die Untersuchung des Schichtwachstums und der Wachstumsraten in Abhängigkeit von den äußeren Parametern. Für den Wachstumsprozeß sollte ein Modell entwickelt werden, das die experimentellen Ergebnisse hinreichend gut beschreibt.

Im zweiten Schritt wurden die hergestellten GaN-Schichten einer eingehenden strukturellen und optischen Charakterisierung unterzogen, anhand derer die Optimierung der Apparatur und der Prozeßparameter erfolgte. Darüber hinaus sind die Eigenschaften von GaN "Volumenschichten" ($d > 50 \mu\text{m}$) im Detail untersucht worden.

Als weiteren Schritt ist die HTVPE erstmals zur Herstellung von AlN verwendet worden. Das Wachstum dieser Schichten dient auch zur Überprüfung des Prozeßmodells.

Darüber hinaus sollte evaluiert werden, ob mittels HTVPE auch die Herstellung von ternären Nitridschichten (z.B. AlGaN) möglich ist.

3 Experimentelles

Im folgenden werden die experimentellen Aufbauten und Methoden beschrieben, die in dieser Arbeit Anwendung finden. Seitens der Schichtherstellung ist dies die Epitaxieapparatur und die grundlegenden Prozeßschritte. Seitens der Schichtcharakterisierung sind es die einzelnen Analyseverfahren, die zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften herangezogen wurden.

3.1 Epitaxieapparatur

3.1.1 Anlagenbeschreibung

Bei der HTVPE-Anlage am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen handelt es sich um einen Eigenbau mit horizontaler Reaktorordnung (Abb. 3.1).

Als Prozeßgase stehen Ammoniak (NH_3), Stickstoff (N_2) und Wasserstoff (H_2) in 5.0 (NH_3) und 6.0 (N_2 , H_2) Reinheit zur Verfügung. Als Spülgas wird 5.0 N_2 verwendet. Die Prozeßgase werden zusätzlich durch einen Millipore Partikel- und Feuchtigkeitsfilter nachgereinigt. Die Flußregelung erfolgt über Tylan Massenflußwächter (FC2900 Regler + RO7031 Steuerkonsolen). Die Gase werden dem Reaktor über zwei Einlässe zugeführt. Dem NH_3 können über die NH_3 -Düse sowohl N_2 als auch H_2 beigemischt werden. Über eine weitere Zuführung kann zusätzlich N_2 eingelassen werden.

Im horizontalen Quarzglasreaktor befindet sich ein Quarzliner. In diesem wird auf einem Quarzboot der Graphit-Suszeptor gehalten, in dem der eigentliche Wachstumsprozeß stattfindet. Der Suszeptor wird induktiv über eine Radiofrequenz von 200 kHz geheizt. Der Radiofrequenz-Generator (Hüttinger) hat eine maximale Leistung von 5 kW. Die eingekoppelte Leistung und die damit erzeugten Temperaturen werden mit einem Platin-Rhodium Thermoelement (EL18) im Suszeptorunterteil gemessen, die Temperatur wird als Wachstumstemperatur bezeichnet. Mit Hilfe des Thermoelements und eines Eurotherm PID-Reglers wird der Radiofrequenz-Generator direkt angesteuert.

Aus einem Teil des Graphit-Suszeptor werden die Gruppe III-Element-Vorstufen verdampft. Der Suszeptor wird mit Ga bzw. Al Kügelchen von 7.0 (Ga) bzw. 5.0 (Al) Reinheit beladen.

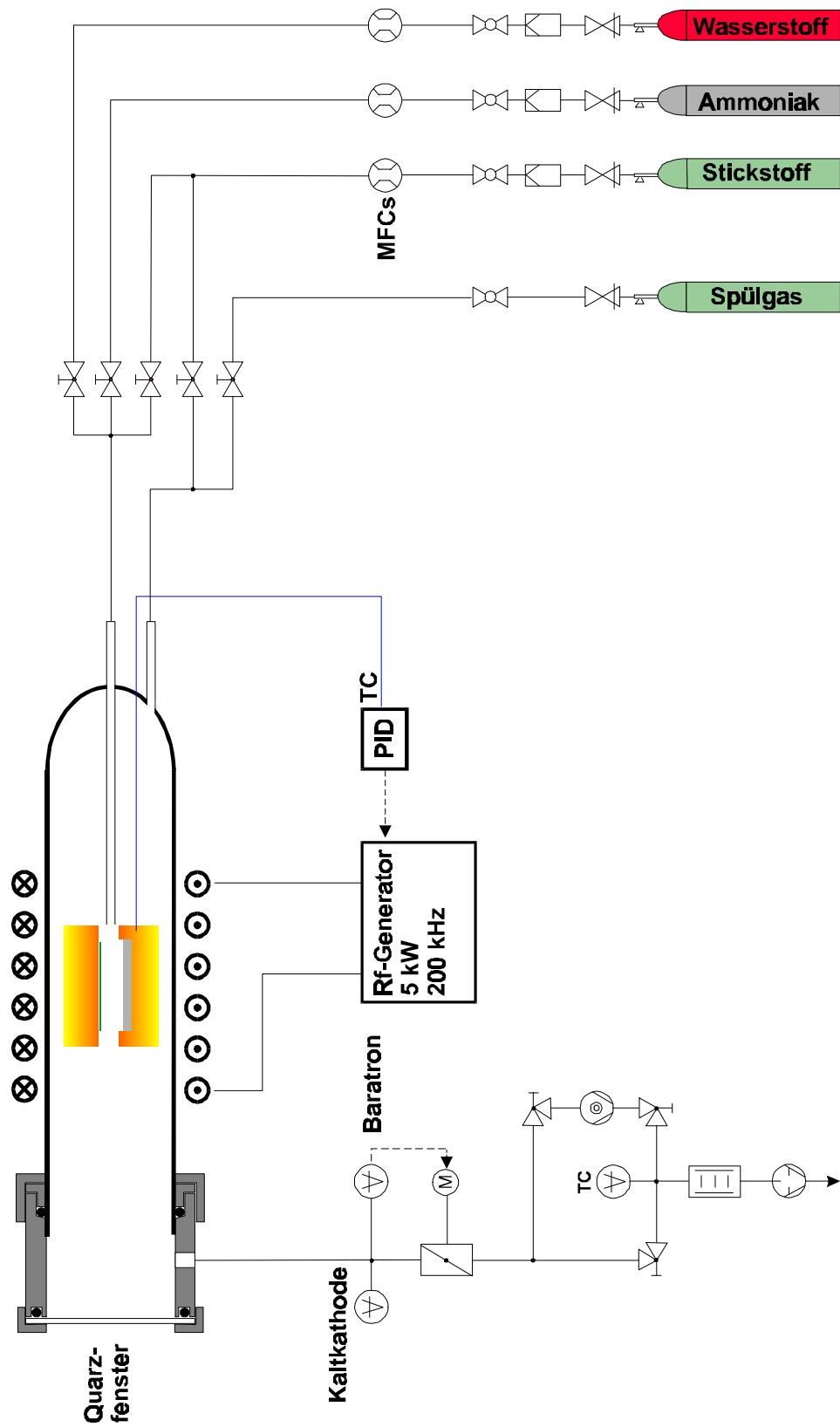


Abb. 3.1 Schema der HTVPE Anlage zur Herstellung von Gruppe III Nitriden

Der Abtransport der Gase erfolgt über einen an den Reaktor angeschlossenen Pumpstand, der aus einer Drehschieberpumpe (Pfeiffer DUO 035D) und einer Turbopumpe (Pfeiffer TMU 260C) besteht. Damit läßt sich ein Basisdruck von $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar erreichen. Je nach Druckbereich erfolgt die Druckmessung wahlweise mit Hilfe einer Kaltkathode ($p \leq 10^{-2}$ mbar) oder einem gasartunabhängigen Baratron ($p > 1$ mbar). Letzteres wird auch zur Überwachung und Regelung des Prozeßdruckes eingesetzt. Die Regelung erfolgt in Verbindung mit einem PID-geregeltem Schmetterlingsventil oder einem per Hand betätigten Dosierventil, je nach Druckbereich und Gesamtgasfluß. Während des Wachstumsprozesses wird nur die Drehschieberpumpe eingesetzt, die Turbopumpe ist vom System abgekoppelt.

Suszeptor

Der induktiv geheizte Suszeptor konnte aufbauend auf bisherige Ergebnisse [Fis95a] weiter optimiert werden [And98]. Er besteht aus hochreinem Graphit und ist in Abb. 3.2 in einem Schnittbild dargestellt. Im Oberteil wird das Substrat mit der zu beschichtenden Fläche nach unten montiert. Im Unterteil befindet sich das metallische Gruppe III-Element. Dieses wird in einer separaten Graphit-Wanne in das Unterteil eingesetzt. Die Wanne wird über Wärmeleitung und Strahlung durch das Unterteil geheizt, wodurch es zu einer verzögerten Erwärmung und somit Verdampfung des flüssigen Gruppe III-Elementes kommt. Dies öffnet ein größeres Zeitfenster für das Erreichen einer effektiven NH_3 -Zerlegung während der Aufheizphase. Darüber hinaus wird eine einfachere Reinigung und ein höherer Durchsatz ermöglicht.

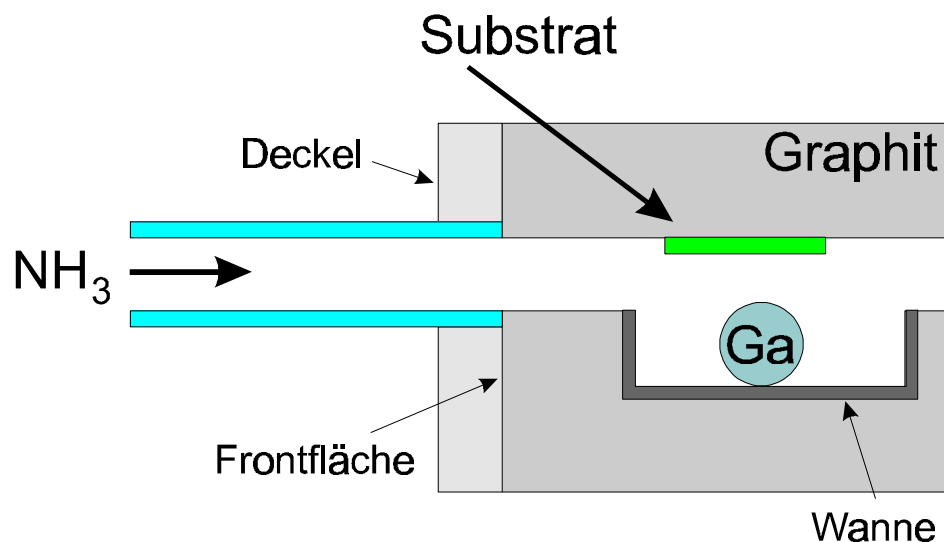


Abb. 3.2 Längsschnitt durch den verwendeten Suszeptor mit NH_3 Zuführung.

Die NH_3 -Düse ohne den eingezeichneten Deckel würde zu einer Kühlung der Frontfläche führen, wodurch ein Temperaturgradient induziert wird, der zum Niederschlag von GaN-Kristalliten am Tiegeleinlaß führt [Fis95a]. Dies wird durch eine separate Düsenheizung in Form dieses induktiv geheizten Deckels verhindert. Zugleich dient der Deckel als Halterung für die Düse (Abb. 3.2).

3.1.2 Prozeßschritte

Reinigung der Substrate

Als Substratmaterialien wurden (0001) Al_2O_3 und 6H-SiC verwendet. Aus den gelieferten Scheiben wurden $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große Stücke gefertigt, da auf dieser Größe homogenes Wachstum gewährleistet ist.

Die Al_2O_3 -Substrate wurden von der Fa. Roditi [Rod] bezogen und folgendem Reinigungsprozeß unterzogen: Organische Verunreinigungen wurden durch Aceton und anschließend Methanol jeweils für 5 min im Ultraschallbad entfernt. Nach dem Trockenblasen mit Stickstoff folgte eine Defektätze in H_3PO_4 für 10 min bei 180°C . Nach dem Abkühlen und Spülen mit Reinstwasser folgte ein weiterer Ätzschritt in einer exothermen 1:1-Mischung von $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ für 10 min. Nach wiederholtem Spülen mit Reinstwasser und Trockenblasen mit Stickstoff wurden die Substrate unmittelbar vor dem Beladen mit einem 5 min 50 % HF Dip behandelt.

Bei den 6H-SiC-Substraten handelte es sich teilweise um hexagonale Plättchen, die nach der Lely-Methode [Lel55] hergestellt wurden. Diese stammten von Ioffe-Institut in St. Petersburg, Rußland. Bei diesen standen keine Angaben bezüglich der Oberflächenpolarität zur Verfügung. Weitere 6H-SiC Substrate wurde von der Fa. CREE [Cre] bezogen. Es handelte sich um *research grade, on-axis* Substrate mit Si-terminierter Oberfläche.

Zur Reinigung des 6H-SiC wurde sowohl die Al_2O_3 -Reinigung als auch nur der HF-Dip mit vorheriger Aceton- und Methanol-Spülung angewandt.

Reinigung des Reaktors und Suszeptors

Nach dem Entfernen des Substrates und des überschüssigen Gruppe III-Materials wurde der Suszeptor für 20 min bei 1400°C und 10^{-3} mbar ausgeheizt. Anschließend wird der Quarzliner und die NH_3 -Düse mit einem 3:1 $\text{HNO}_3:\text{HF}$ -Säuregemisch gereinigt, mit Reinstwasser gespült und mit Methanol getrocknet.

3.2 Schichtcharakterisierung

3.2.1 Strukturelle Eigenschaften und Morphologie

Die strukturelle Qualität der Gruppe III Schichten wurde routinemäßig mit Röntgenbeugung ermittelt. Als Kriterien dienen die Halbwertsbreiten des (0002) Röntgenreflexes der Epitaxieschicht in Theta/2Theta- (Bragg-Bretano) bzw. Theta- (X-ray Rocking Curve, XRC) Beugungsgeometrie. Bei letzterem Meßverfahren wird die Verkippung der Netzebenen in den Kristalliten senkrecht zum Substrat vermessen. Die XRC Halbwertsbreite ist somit ein Maß für die Stärke der Verkippung der Kristallite gegen die (0001) Fläche und gleichzeitig ein Maß für die strukturelle Qualität insbesondere von epitaktischen Dünnschichten. Apparativ stand für diese Untersuchungen ein Siemens D500/501 Zweikreisdiffraktometer zur Verfügung. Die Messung der Orientierung der Kristallite in der c-Ebene erfolgte mit Hilfe eines sog. *j-scans*. Eine sehr gute Übersicht über die Charakterisierung von Gruppe III-Nitridschichten mit Röntgenbeugung bietet [Met97]. Darüber hinaus sei auf das Standardwerk von Warren verwiesen [War69].

Zur Ermittlung der Verspannung in GaN-Volumenschichten wie auch zur Bestimmung der Al-Konzentration in AlGa_N-Mischkristallschichten wurde Raman-Streuung eingesetzt. Experimentell wurde hierzu ein Mikro-Raman-Aufbau benutzt. Dazu wurde Laserlicht als Anregungsquelle in die Optik eines Auflichtmikroskopes eingekoppelt. Auf dem Mikroskoptisch befand sich ein Heliumkryostat mit Kühlfinger. Das rückgestreute Licht wurde wieder über die Mikroskopoptik gesammelt und dem Spektrometer mit Detektorsystem zugeführt. Der experimentelle Aufbau im Detail und eine umfassende Beschreibung zur Raman-Streuung an GaN, AlN und ihren Mischkristallen findet sich in [Sie98].

Detailliertere strukturelle Untersuchungen sind an ausgewählten Proben mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gemacht worden. Dafür stand ein analytisches Transmissionselektronenmikroskop CM200 der Firma Philips mit EDAX-Zusatz, TV-Kamera und Bildverarbeitungssystem analySISpro 2.1 zur Verfügung. Die in dieser Arbeit getroffenen Aussagen stützen sich auf die Durchmusterung der gesamten elektronentransparenten Bereiche. Bildmaterial wurde von typischen Strukturerscheinungen (Versetzungen, Hohlräume, Spannungen am Interface) aufgenommen. Ein Überblick über TEM findet sich in [Str90].

Zur Untersuchung und Charakterisierung der Morphologie dienten Aufsicht- und Bruchflächenaufnahmen der Schichten mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops.

3.2.2 Schichtdickenbestimmung

Die Dicke der abgeschiedenen Schicht und die daraus bestimmte Wachstumsgeschwindigkeit ist ein wichtiges Kriterium des Epitaxieprozesses. Die Bestimmung der Schichtdicken erfolgte entweder an Querschnittsaufnahmen gebrochener Proben oder durch Wiegen der Proben vor und nach der Abscheidung.

Die Querschnittsaufnahmen wurden je nach Schichtdicke mittels Licht- oder Elektronenmikroskopie gemacht. Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen stand der Mikro-PL Aufbau (s.u.) zur Verfügung. Die daran angeschlossene CCD-Kamera ließ eine maximale Auflösung von $0,6\ \mu\text{m}$ zu. Die Auflösung des Rasterelektronenmikroskopes (REM) lag typischerweise bei $10\ \text{nm}$.

Bei der Wägemethode wurden die Probe vor und nach der Abscheidung mit Hilfe einer Mikrowaage gewogen. Unter den Annahmen, daß die Schicht über die gesamte Fläche geschlossen und homogen ist, die Kanten und die Rückseite des Substrates keine Beschichtung erfahren haben, kann die Schichtdicke d aus der Massendifferenz Δm nach Gl. 1 berechnet werden.

$$\text{Gl. 1} \quad d [\text{nm}] = \frac{\Delta m [\text{mg}] \times 10}{A [\text{cm}^2] \times \rho [\text{g cm}^{-3}]}$$

A ist die beschichtete Fläche und ρ die Dichte des gewachsenen Materials. Diese Methode wurde im wesentlichen für AlN verwendet ($\rho(\text{AlN}) = 3,255\ \text{g cm}^{-3}$ [Sla73]).

3.2.3 Optische Eigenschaften

Die optische Charakterisierung der Schichten wurde anhand von Lumineszenzmessungen durchgeführt. Eine ausführliche Diskussion von Rekombinationsprozessen in Halbleitern findet sich in [Pan71] und [Kli95].

Für die Photolumineszenz (PL)-Messungen wurden die Proben in einem Heliumbad-Kryostaten montiert ($T = 4 - 300\ \text{K}$) und Laserlicht als Anregungsquelle verwendet. Das emittierte Licht wurde über einen $0,22\ \text{m}$ oder $1,0\ \text{m}$ Einfachmonochromator spektral zerlegt und über einen Photomultiplier mittels Lock-in Technik detektiert. Als Anregungsquellen standen ein kontinuierlich emittierender HeCd-Laser mit $325\ \text{nm}$ Emissionswellenlänge oder ein gepulster Excimerlaser mit $248\ \text{nm}$ Emissionswellenlänge zur Verfügung. Für Details siehe [Ste99].

Neben der PL-Standardcharakterisierung stand auch ein Mikro-PL-Aufbau zur Verfügung. Dieser bestand aus einem modifiziertem Auflichtmikroskop mit max. 40fach vergrößernden Objektiven. Als Anregungsquelle diente die $325\ \text{nm}$ Linie eines HeCd-Lasers, die in die

Mikroskopoptik eingekoppelt wurde. Die Spotgröße des Lasers auf der Probe betrug $7\ \mu\text{m}$. Die Probe selbst wurde in einen Mikroskopkryostaten mit Kühlfinger ($T \geq 4\ \text{K}$) eingebaut. Eine Beschreibung des Aufbaus findet sich in [Str98].

Zusätzlich wurde an ausgesuchten Proben ortsaufgelöste Kathodolumineszenz (KL)-Messungen durchgeführt. Der Aufbau bestand aus einem modifizierten REM, bei dem der Elektronenstrahl auf die auf einem Kühlfinger ($T \geq 4\ \text{K}$) angebrachte Probe fokussiert wird, während das emittierte Licht über einen Spiegel auf den Monochromator abgebildet wird [Chr91]. Die Ortsauflösung betrug bis zu $40\ \text{nm}$ lateral. Die Anregungsintensität wurde so gewählt, daß keine Hochanregungseffekte auftraten.

Die optische Charakterisierung der AlN- und AlGaN-Schichten fand mittels Absorptionsspektren statt, da sich die PL-Charakterisierung oberhalb von $E = 5\ \text{eV}$ ($248\ \text{nm}$) als äußerst kritisch erwies. Für die Messungen stand ein UV-VIS-NIR-Spektrophotometer mit einer Grenzwellenlänge von $\lambda = 185\ \text{nm}$ zur Verfügung.

3.2.4 Dotierung und Restverunreinigungen

Restverunreinigungen und Dotieratome in den hergestellten Proben wurden mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) nachgewiesen. Bei der SIMS, ausführlich in [Ben87] beschrieben, werden die obersten Atomlagen einer Probe durch den Beschuß mit einem fokussierten Strahl geladener Teilchen (Primärionen) abgetragen (sputtering, Zerstäuben). Der geladene Anteil der so abgesputterten Teilchen - die Sekundärionen - werden mit einem Massenspektrometer nachgewiesen. Aus der Signalintensität bei den einzelnen Massen läßt sich durch Vergleich mit Kalibrierproben (sog. Standards) die Konzentration der Elemente in den obersten Atomlagen der Probe berechnen.

Zwei unterschiedliche Betriebsmodi wurden zur Untersuchung herangezogen: Zum einen die Aufnahme von Massenspektren, die zur Bestimmung der in der Probe vorkommenden Elemente dienen. Für daraufhin ausgewählte Elemente wurde deren Verteilung über die Tiefe gemessen. Dabei findet durch den Ionenbeschuß ein Materialabtrag statt. In einem Tiefenprofil wird bei kontinuierlichem Primärionenbeschuß die Intensität bestimmter Sekundärionen gegenüber der Meßzeit aufgetragen. Kennt man den Materialabtrag pro Zeit, kann auf die Tiefe skaliert werden. Die zur SIMS verwendete Anlage ist eine MIQ 56A von CAMECA/Riber. Als Primärionen-Quelle wurde ein Duoplasmatron mit O^{2+} oder Ar^+ Ionen benutzt. Als Analysator stand ein Quadrupol-Massenfilter mit einem Massenbereich von $1 - 300\ \text{amu}$ (atomaren Masseneinheiten) zur Verfügung. Quantitative Aussagen ließen sich allerdings nur für Mg in GaN machen, da hierfür Kalibrierproben zur Verfügung standen.

Ein wichtiges Charakteristikum ist die Anzahl der elektrisch aktiven Fremdatome. Diese bestimmt die Konzentration der freien Ladungsträger als Differenz zwischen Donator und Akzeptorkonzentration. Interessant ist hierbei vor allem ein kontaktfreies Verfahren, die Bestimmung mittels orts aufgelöster Raman-Streuung. Dabei wird ausgenutzt, dass die LO-Phononen mit den freien Ladungsträgern unter Bildung von Phonon-Plasmon-Moden (LPP+) wechselwirken können, wobei die energetische Verschiebung dieser in Raman sichtbaren Moden direkt mit der freien Ladungsträgerkonzentration korreliert werden kann [Sie98].

4 Hochtemperatur-Gasphasenepitaxie

4.1 Prinzip

Um hohe epitaktische Wachstumsraten erreichen zu können, müssen Vorstufen ausgewählt werden, die eine genügend hohe Konzentration der benötigten Spezies in Substratnähe gewährleisten.

Wie auch in allen anderen Gasphasenepitaxieverfahren ist bei der HTVPE NH_3 die Stickstoffvorstufe der Wahl. Das Gas wird hierbei direkt in den geheizten Suszeptor eingeblasen, der Fluß wird über einen Massenflußwächter gesteuert. Die Menge an reaktivem N ist durch die thermische Zersetzung des NH_3 gegeben und somit stark von der Suszeptortemperatur abhängig.

Als Gruppe III Quelle wird die direkte Verdampfung von metallischen Ga oder Al benutzt. Das Metall ist direkt im unteren Teil des Suszeptors platziert. Der Dampfdruck wird ebenfalls über die Suszeptortemperatur geregelt. Zusätzlich wird die Effizienz der Reaktion durch einen geringen Abstand von Gruppe III-Quelle und Substrat (im Bereich einiger mm) erhöht.

Durch die induktive Heizung des gesamten Suszeptors einschließlich der in Abb. 3.2 dargestellten NH_3 -Düsenheizung kann das Innere des Suszeptors als Heißwandreaktor betrachtet werden. Um in einem solchen das Wachstum auf dem Substrat zu favorisieren, muß das Substrat im kältesten Teil des Suszeptors montiert werden. Durch eine besondere Geometrie des Suszeptors kann diesem ein zusätzlicher Temperaturgradient zwischen Unter- und Oberteil aufgeprägt werden, um diese Forderung zu erfüllen. Durch zahlreiche Untersuchungen wurde ein optimaler Gradient von $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ ermittelt, der durch die ausgewählte Suszeptorgeometrie in einem Temperaturbereich von $T = 800 - 1300^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden kann [And98]. Diese Geometrie findet auch hier Anwendung. Eine Schemazeichnung ist in Abb. 4.1 gezeigt.

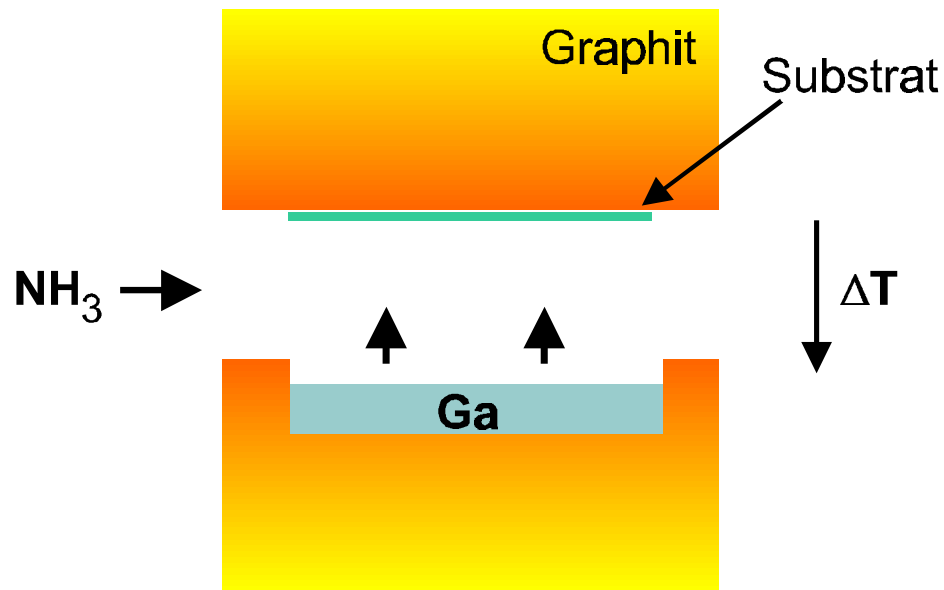


Abb. 4.1 Schematische Darstellung des HTVPE Suszeptors.

Um ein stabiles Strömungsverhalten und damit stabile Wachstumsbedingungen zu erhalten, muß ein laminares Flußregime im Reaktor und insbesondere im Innern des Suszeptors gewährleistet sein. Zur Abschätzung des Strömungsverhaltens kann die Reynoldszahl Re bestimmt werden, die durch das Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften in einem betrachteten Strömungssystem gegeben ist [Kuc89]. Für kleine Reynoldszahlen Re ist die Strömung laminar. In [The98] wurde gezeigt, daß in der hier verwendeten Anordnung und dem untersuchten Parameterraum immer laminare Strömung vorliegt.

4.2 Standardprozess

Der hier vorgestellte Standardprozeß zum Wachstum von GaN dient als Ausgangspunkt und Referenzprozeß für die weiteren Betrachtungen in dieser Arbeit.

Vor der Abscheidung wird der Suszeptor mit dem Substrat und der entsprechenden Menge Ga (500 mg) beladen. Mit Hilfe des Quarzbootes wird der Suszeptor in der Mitte der Induktionsspule plaziert und die NH_3 -Düse in der Düsenheizung montiert (s. Abb. 3.2), wobei dies unter N_2 -Fluß geschieht. Der Reaktor wird nun geschlossen und innerhalb von 30 min auf Basisdruck abgepumpt. Nach Erreichen des Basisdrucks wird der Reaktor mit Stickstoff auf Prozeßdruck (20 mbar) gebracht. Währenddessen werden die Massenflußwächter für NH_3 und

N₂ auf den gleichen Wert eingestellt (25 sccm⁶), damit unter N₂ Fluß die Druckregelung bereits auf den Prozeßfluß stabilisiert werden kann.

Nun wird der Suszeptor innerhalb von 3 min auf einer linearen Rampe auf die Wachstumstemperatur aufgeheizt (T = 1150°C). Anschließend wird von N₂- auf NH₃-Fluß umgeschaltet und damit der Wachstumsprozeß gestartet. Dieser endet mit dem Herunterfahren des RF-Generators und dem daraus folgenden Abkühlen des Suszeptors. Der NH₃-Fluß wird noch für weitere 2 min aufrecht erhalten, bis die Suszeptortemperatur unter T = 800°C gesunken ist, um einer möglichen Zersetzung der GaN Schicht entgegen zu wirken. Mit Ausschalten des NH₃-Flusses wird gleichzeitig ein N₂-Fluß von 500 sccm eingeschaltet, unter dem der Suszeptor bis auf Raumtemperatur abkühlt.

4.3 Vorüberlegungen und Rechnungen zum Wachstumsprozess

Ziel dieses Abschnittes ist den Einfluß der äußeren Parameter auf den Wachstumsprozeß theoretisch zu untersuchen. Dies geschieht durch qualitative Abschätzung der Abhängigkeit der Wachstumsrate von den äußeren Parametern.

4.3.1 Vorstufen

Als Ausgangsmaterialien finden sowohl Feststoffe, die Metalle Ga und Al, als auch das Gas NH₃ als N Quelle Verwendung. Einen maßgeblichen Einfluß auf die Bereitstellung der aktiven Spezies aus den Vorstufen hat die Suszeptortemperatur. Sie bestimmt sowohl den Dampfdruck der Metalle als auch die thermische Zersetzung des NH₃ im Suszeptor.

Gruppe III-Vorstufen Ga und Al

Als Vorstufen werden die Metalle Ga und Al in ihrer reinen Form verwendet. Da der Transport zum Substrat über die Gasphase stattfindet, muß das jeweilige Element verdampft werden. Dies geschieht im Unterteil des Suszeptors, wo Ga bzw. Al in gasförmiger Form durch den Dampfdruck zur Verfügung gestellt wird. In Abb. 4.2 ist die Abhängigkeit der Dampfdrücke von der Temperatur nach [Hen91] aufgetragen. Die sehr starke Abhängigkeit der Dampfdrücke von der Suszeptortemperatur ist deutlich erkennbar. Im untersuchten Temperaturbereich (straffiert) ist der Al Dampfdruck ca. eine Größenordnung geringer als der Ga Dampfdruck.

⁶ standard cubic centimeters per minute = Standardkubikzentimeter pro min.

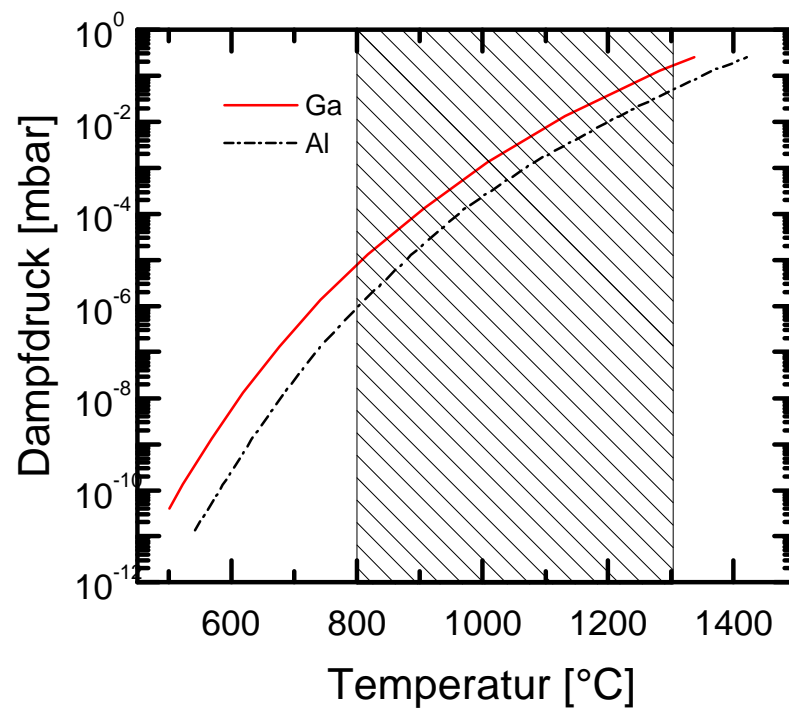
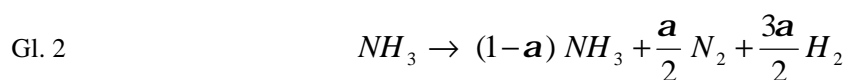


Abb. 4.2 Dampfdruck der Gruppe III Elemente Ga und Al in Abhängigkeit von der Temperatur [Hen91]. Der in dieser Arbeit untersuchte Temperaturbereich ist straffiert.

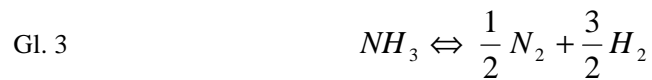
Stickstoffvorstufe NH_3

Als Stickstoff (N)-Quelle für das Wachstum der Nitride wird das Gas Ammoniak (NH_3) verwendet. Der Stickstoff muß zur Bildung der III-Nitride in einer reaktiven Form vorliegen. Die Menge an reaktivem N läßt sich somit aus dem Zersetzungsgrad von NH_3 abschätzen. Es wird folgende Reaktionsgleichung betrachtet



mit a dem Zersetzungsgrad von NH_3 . a hängt von der Temperatur, dem NH_3 -Partialdruck, der Verweildauer von NH_3 im Suszeptor und der etwaigen Anwesenheit von Katalysatoren im Reaktionsraum (Suszeptor) ab.

Auf die ersten beiden Faktoren wird zunächst eingegangen. Dazu betrachtet man ein geschlossenes Volumen, in das NH_3 eingebracht wurde. Die chemische Reaktion, welche den dynamischen Gleichgewichtszustand beschreibt, ist Gl. 3.



Ist das System im Gleichgewicht, verändern sich die Konzentrationen bzw. Partialdrücke nicht mehr. Dann kann das Massenwirkungsgesetz (Gl. 4) mit der Gleichgewichtskonstanten K formuliert werden [Bro88]. K ist dabei nur von der Temperatur abhängig, nicht aber von relativen Partialdruckänderungen, Druck, oder möglicher Anwesenheit von Katalysatoren.

$$\text{Gl. 4} \quad K(T) = \frac{p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}}{p_{\text{NH}_3}}; p = \text{Partialdruck}$$

Zu berücksichtigen sind nun noch zwei Randbedingungen. Unabhängig in welcher Form die einzelnen Atome vorliegen, muß die gesamte Teilchenzahl erhalten bleiben, dabei insbesondere das Verhältnis von N zu H Atomen im Verhältnis von 1/3, wie es im Ausgangsstoff NH_3 vorliegt. Dies ist in Gl. 5 mit Hilfe der Partialdrücke beschrieben.

$$\text{Gl. 5} \quad \frac{2p_{\text{N}_2} + p_{\text{NH}_3}}{3p_{\text{NH}_3} + 2p_{\text{H}_2}} = \frac{1}{3}$$

Im realen System wird der Reaktordruck, d.h. der Totaldruck p_{tot} konstant gehalten. Dies gibt die zweite Randbedingung vor (Gl. 6).

$$\text{Gl. 6} \quad p_{\text{tot}} = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2} = \text{const.}$$

Mit Hilfe der drei Gleichungen, Gl. 4, Gl. 5 und Gl. 6, lassen sich die Partialdrücke der drei Gase für eine vorgegebene Temperatur und einen vorgegebenen Totaldruck berechnen, da die Gleichgewichtskonstante K unabhängig davon aus der freien Enthalpie ΔG nach Gl. 7 bestimmt werden kann.

Gl. 7

$$K(T) = RT \ln(-\Delta G) ; T \text{ Temperatur, } R \text{ Gaskonstante.}$$

ΔG selbst liegt entweder tabelliert vor oder kann aus gegebenen thermodynamischen Daten berechnet werden. Die Zersetzung von NH_3 für verschiedene Temperaturen und Totaldrücke ist ausführlich in [Top98] beschrieben und berechnet. In Abb. 4.3 ist der Zersetzungsgrad α für typische HTVPE-Totaldrücke in einen Temperaturbereich von $T = 0 - 1450^\circ\text{C}$ dargestellt. Zwei wichtige Abhängigkeiten sind deutlich erkennbar: Der rapide Anstieg von α bei zunehmender Temperatur und die Abnahme von α mit zunehmendem Totaldruck bei konstanter Temperatur.

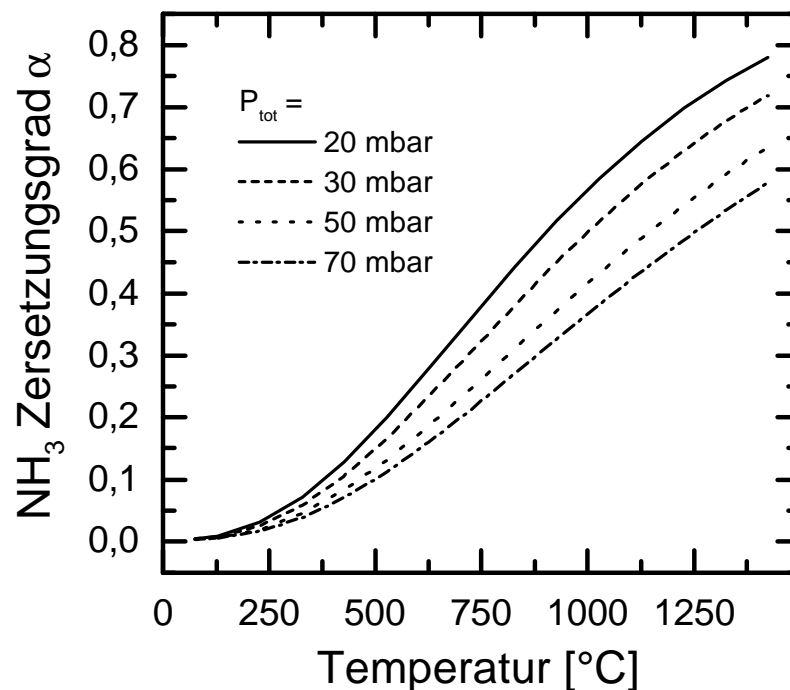


Abb. 4.3 Der Zersetzungsgrad α von NH_3 ist in einem weiten Temperaturbereich für HTVPE typische Totaldrücke dargestellt.

Zusätzlich hängt der Zersetzungsgrad α , wie anfangs erwähnt, von der Verweildauer des NH_3 im Suszeptor und der möglichen Anwesenheit von Katalysatoren im Suszeptor ab. Die Verweildauer ändert jedoch nichts an der Temperatur- und Druckabhängigkeit von α , wohl aber an den absoluten Werten, da nur ein von der Gasflußgeschwindigkeit abhängiger

Prozentsatz während der Verweildauer einer Zersetzung unterliegt. Dadurch sind für den Realfall (offenes System) niedrigere Zersetzungswerte zu erwarten.

Zusätzliche Katalysatoren für die NH_3 -Zersetzung wurden nicht in den Suszeptor eingebracht. In [Liu78] wird allerdings von der katalytischen Wirkung von Ga bzw. GaN für die NH_3 -Zersetzung berichtet. Diese Beobachtung konnte in der späteren Literatur nicht bestätigt werden.

4.3.2 Materialtransport

Relevant für das Wachstum sind die Massenflüsse der Vorstufen zum Substrat. Im Fall des NH_3 wird der Massenfluß aktiv durch einen Massenflußwächter gesteuert. Im Falle der Metalle Ga bzw. Al findet keine direkte Regelung des Massenflusses statt. Durch die Temperatur wird lediglich ihre Konzentration in gasförmiger Form unmittelbar über der Metalloberfläche durch den eigenen Dampfdruck eingestellt. Für den Transport der Metallatome, am Bsp. Ga dargestellt, werden zwei Mechanismen in Betracht gezogen: Die Diffusion des Ga in der NH_3 ($-\text{H}_2 - \text{N}_2$)-Atmosphäre von der Metalloberfläche zum Substrat. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit des Massentransportes durch Konvektion aufgrund von Temperaturgradienten im Suszeptor. In beiden Fällen soll der Massenfluß des Ga abgeschätzt werden, wobei eine qualitative Abschätzung insbesondere der Abhängigkeiten von den äußeren Parametern angestrebt wird.

Für die Abschätzung des diffusiven Transportes wird folgendes Modell benutzt: Das Ga ist im Unterteil des Suszeptors eingebracht. Darüber ist im Abstand d das Substrat montiert. Der Raum zwischen beiden ist nur mit NH_3 -Gas der Konzentration n_{NH_3} gefüllt. Unmittelbar oberhalb der Metalloberfläche beträgt die Ga-Konzentration n_{Ga} . Die Konzentration von Ga an der Substratoberfläche hingegen wird als vernachlässigbar (= Null) angenommen, da an dieser Stelle auftretendes Ga entweder in die wachsende Schicht eingebaut oder durch den NH_3 -Fluß abtransportiert wird. In unserem Modell findet der Ga-Transport nur in z -Richtung statt, insofern kann eindimensional gerechnet werden (Abb. 4.4). Zur Berechnung des Diffusionsstromes wird von einem geschlossenem System ausgegangen. Ein Temperaturgradient zwischen Ga und Substrat soll nicht bestehen. Die Herleitung des Diffusionsstromes, genauer der Teilchenstromdichte J , erfolgt mit Hilfe von [Dra88] und [Kal91].

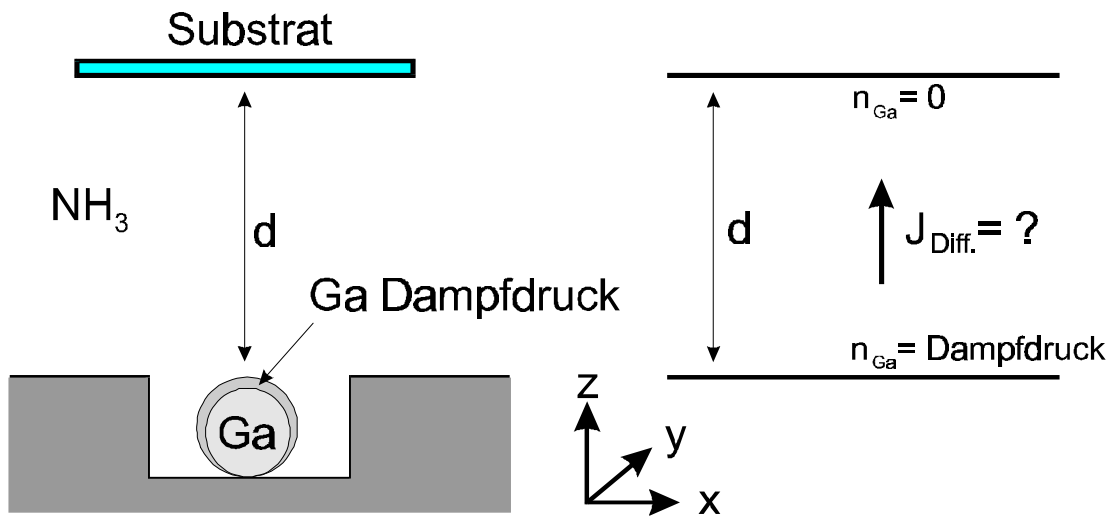


Abb. 4.4 Schemazeichnung der Anordnung und der Modellannahme zur Berechnung der Ga-Teilchenstromdichte J .

Die Teilchenstromdichte J (Gl. 8) hängt von der Diffusionskonstanten D des diffundierenden Stoffes im Medium und dem Konzentrationsgefälle $\partial n / \partial z$ ab. Durch unsere Annahmen entspricht $\partial n / \partial z = n_{Ga} / d$.

$$\text{Gl. 8} \quad J = -D \frac{\partial n}{\partial z} = -D \frac{n_{Ga}}{d}$$

Die Diffusionskonstante D (Gl. 9) wiederum bestimmt sich aus der mittleren freien Weglänge l im Medium und der mittleren Geschwindigkeit v des diffundierenden Teilchens.

$$\text{Gl. 9} \quad D = \frac{1}{3} l v$$

Die mittlere freie Weglänge l ist abhängig von der Konzentration des Mediums n_{NH_3} und dem Wirkungsquerschnitt zwischen Medium und diffundierendem Teilchen. Die mittlere Geschwindigkeit v ist abhängig von der Temperatur T und der Masse des diffundierenden Teilchens m_{Ga} .

$$\text{Gl. 10} \quad l = \frac{1}{\sqrt{2} n_{NH_3} s} \quad \text{und} \quad v = \sqrt{\frac{3kT}{m_{Ga}}}$$

Die noch fehlenden Konzentrationen bestimmen sich aus dem Gasgesetz (Gl. 11) über den Total- bzw. Dampfdruck. Als Wirkungsquerschnitt wird eine Kreisfläche mit dem Durchmesser des NH_3 Moleküls angesetzt.

$$\text{Gl. 11} \quad pV = NkT$$

mit p Druck, V Volumen, N Teilchenzahl, k Boltzmannkonstante, T Temperatur in Kelvin.

$$\text{Gl. 12} \quad n_{\text{Ga}} = \frac{P_{\text{Dampfdruck}}}{kT}; \quad n_{\text{NH}_3} = \frac{P_{\text{Total}}}{kT}; \quad \mathbf{s} = 2r_{\text{NH}_3}^2 \mathbf{p}$$

Setzt man nun Gl. 9, Gl. 10 und Gl. 12 in Gl. 8 ein und betrachtet nur die externen Parameter, indem man die restlichen Werte in einer Konstanten zusammenfaßt, erhält man folgenden Zusammenhang.

$$\text{Gl. 13} \quad J = \text{konst.} \cdot \frac{p_{\text{Ga}}}{p_{\text{tot}}} \sqrt{\frac{T}{m_{\text{Ga}}}} \frac{1}{d}$$

Bei dieser Abschätzung wurde vernachlässigt, dass keine reine NH_3 -Atmosphäre vorliegt, sondern ein temperaturabhängiges Gemisch aus NH_3 , H_2 und N_2 . Auch der NH_3 -Fluß in x -Richtung wurde nicht berücksichtigt. Letzterer wiederum sollte keinen Einfluß auf die Abhängigkeiten in Gl. 13 haben, sondern nur in Form eines Vorfaktors den absoluten Diffusionsstrom erniedrigen. Mit der Abschätzung des Ga-Diffusionsstromes (Gl. 13) und des Zersetzungsgrades α von NH_3 wird in 4.3.3 der Verlauf der GaN-Wachstumsrate für den HTVPE Prozeß abgeschätzt.

Vorher wird noch der Einfluß unbeabsichtigter, parasitärer Transportphänomene untersucht. In unserem Fall sind dies thermische Konvektionenströmungen aufgrund von Temperaturdifferenzen. Ab bestimmten Differenzen können sogar kompliziertere Strömungsmustern bis hin zu Turbulenzen auftreten. Die Strömungsmuster von Fluid- oder Gassystemen können durch Kennzahlen beschrieben werden, die aus den äußeren Parametern bestimmt werden. Als kritischen Werte bezeichnet man diejenigen Parametersätze, bei denen ein Umschlagen in qualitativ andere Strömungsmuster auftritt. Zur Abschätzung des

Transportes durch thermische Konvektion benutzt man als Kennzahl die Rayleighzahl R_a [Wil88]. R_a wird wie folgt berechnet.

$$\text{Gl. 14} \quad R_a = \frac{g \mathbf{a}_T \Delta T d^3}{\mathbf{n} \mathbf{c}}$$

mit $g = 9,81 \text{ ms}^{-2}$ Gravitationskonstante, $\mathbf{a}_T = T^{-1}$ thermischer Ausdehnungskoeffizient für ideale Gase, ΔT Temperaturdifferenz zwischen Suszeptorunter- und oberteil, d Abstand zwischen Ober- und Unterteil, \mathbf{n} kinematischer Viskosität und \mathbf{c} thermische Diffusivität. ν und χ können aus den Materialeigenschaften Viskosität des Gases \mathbf{h} , Dichte des Gases \mathbf{r} , thermische Leitfähigkeit \mathbf{k} und der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V berechnet werden.

$$\text{Gl. 15} \quad \mathbf{n} = \frac{\mathbf{h}}{\mathbf{r}}; \quad \mathbf{c} = \frac{\mathbf{k}}{\mathbf{r} C_V}$$

Die Dichte wiederum läßt sich aus dem Gasgesetz (Gl. 11) für beliebige Drücke und Temperaturen berechnen, wenn sie für ein p - T Wertepaar bekannt ist (z.B. unter Normalbedingungen, NB⁷).

In unserem Fall treten zwei Temperaturgradienten auf, die unabhängig voneinander abgeschätzt werden. Zum einen der Temperaturgradient zwischen Suszeptorunter- und oberteil, der durch Ausbildung von Konvektionsrollen zu zusätzlichem Materialtransport von der Galliumschmelze zum Substrat führen kann. Zum anderen der Gradient zwischen geheizter NH₃-Düse und offenem Auslaß aus dem Suszeptor (Abb. 3.2).

Der Gradient zwischen Unter- und Oberteil kann auf das klassische *Benard-Problem* zurückgeführt werden [Cha68]. Bei diesem Problem wird eine fluide (in unserem Fall gasförmige) Phase zwischen zwei horizontalen, unendlichen ebenen Platten betrachtet, deren untere sich auf einer höheren und deren obere sich auf einer niedrigeren Temperatur befindet. Sind die beiden Platten starr und wärmeleitend, läßt sich ein kritischer Wert der Rayleighzahl bestimmen, unterhalb der keine Konvektion auftritt ($R_a = 1708$).

Die Maße unseres Suszeptors (Abstand Unter- zu Oberteil von $d = 3 \text{ mm}$, Länge von 38 mm) lassen die Bezeichnung zwei horizontaler, unendlicher ebener Platten als hinreichend

⁷ NB = Normalbedingungen, p = 1013 mbar, T = 298 K

gerechtfertigt erscheinen. Die Voraussetzungen starr und wärmeleitend werden durch das Suszeptormaterial Graphit erfüllt. Damit läßt sich die Rayleighzahl R_a nach Gl. 14 mit folgenden Werten berechnen.

Bei einer Temperatur von $T = 1150^\circ\text{C}$, $\Delta T = 25\text{ K}$, $d = 3\text{ mm}$ und den Materialeigenschaften von NH_3 (abgeschätzt durch die Werte unter Standardbedingungen, Tab. 4.1) ergibt sich für verschiedene Totaldrücke p eine Rayleighzahl von $R_a = 0,0015$ ($p = 20\text{ mbar}$) bis $R_a = 3,7$ ($p = 100\text{ mbar}$).

Diese liegen signifikant unter dem kritischen Wert von 1703. Hieraus folgt, daß Materialtransport durch Konvektion durch den vertikalen Temperaturgradienten vernachlässigt werden kann.

Tab. 4.1 Materialeigenschaften von NH_3 nach [Mat] bei $p = 1013\text{ mbar}$ und $T = 298\text{ K}$.

Eigenschaft	Wert
Viskosität des Gases h [Pa s]	$9,82 \times 10^{-6}$
Dichte r [Kg m^{-3}]	0,706
thermische Leitfähigkeit k [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]	0,022
spezifische Wärmekapazität C_V [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]	1664

Für den zweiten Gradienten, der durch den beheizten Deckel der NH_3 Düse auf der einen Seite des Suszeptor und den pumpseitigen offenen Auslaß hervorgerufen wird, ist keine einfache Abschätzung mit Hilfe der Rayleighzahl möglich. Durch Erfahrungswerte läßt sich eine schleichende Konvektion in der Größenordnung von 1 mm/s annehmen [Sch98]. Diese muß aber im Vergleich zur Strömungsgeschwindigkeit des NH_3 betrachtet werden. Diese beträgt während des Standardprozesses 670 mm/s [The98]. Somit kann auch diese Konvektion für unseren Prozeß vernachlässigt werden.

4.3.3 Wachstumsrate r

Die berechneten Einflüsse der äußeren Parameter auf den Materialtransport der Vorstufen ermöglichen eine Abschätzung der Wachstumsrate r im Prozeß. Es wird angenommen, daß r direkt proportional zu den N- und Gruppe III-Massenflüssen ist. Damit erhält man mit der NH_3 -Zersetzungsrate a , dem NH_3 -Fluß f_{NH_3} und der Teilchenstromdichte J des Gruppe III Elements (Gl. 13) folgende Abhängigkeit:

$$\text{Gl. 16} \quad r \sim \underbrace{\mathbf{a}(T)}_{\text{NH}_3} f_{\text{NH}_3} \frac{p_{\text{III}}}{p_{\text{tot}}} \sqrt{\frac{T}{m_{\text{III}}}} \frac{1}{d}$$

Gruppe III Element

Diese Abschätzung gilt nur für den Fall, daß N und das Gruppe III-Element jeweils zu gleichen Teilen vorhanden ist. Für den Fall, daß das Wachstum unter N- bzw. Gruppe III-limitiertem Regime stattfindet, ist der jeweilige Faktor dominierend.

Aus Gl. 16 läßt sich auch der Unterschied der Wachstumsraten r für GaN- zu AlN-Wachstum abschätzen. Mit einem Dampfdruckverhältnis von $p_{\text{Ga}}/p_{\text{Al}} \approx 10$ und den atomaren Massen $m_{\text{Ga}} = 69,72$ amu und $m_{\text{Al}} = 26,98$ amu erhält man:

$$\text{Gl. 17} \quad \frac{r_{\text{GaN}}}{r_{\text{AlN}}} = \frac{p_{\text{Ga}}}{p_{\text{Al}}} \sqrt{\frac{m_{\text{Al}}}{m_{\text{Ga}}}} \approx 6$$

Aufgrund des größeren Dampfdruckunterschiedes im Vergleich zur Masse ist für AlN eine um den Faktor 6 geringere Wachstumsrate zu erwarten.

4.4 Parametervariation

Aufbauend auf die Modellierung des HTVPE-Prozesses, wie sie durch Gl. 16 beschrieben wird, wurde die Abhängigkeit der Wachstumsrate von den äußeren Parametern untersucht. Im Vordergrund stand der Einfluß der Suszeptortemperatur T und des Totaldruckes p . Der NH_3 -Fluß f_{NH_3} wurde ebenfalls variiert. Die Betrachtung des Einflusses des Abstandes d erfolgte aufgrund von Literaturwerten.

Zur Überprüfung des Modells für Al sind AlN-Schichten hergestellt und deren Wachstumsraten mit den erwarteten verglichen worden (Gl. 17).

Nicht im Modell enthalten ist das Wachstum von AlGaN-Mischkristallen, deren HTVPE-Herstellung durch Verdampfen eines Ga-Al Gemisches sowie Koverdampfen von Ga und Al evaluiert wurde.

Der Einfluß der Substratwahl ist für GaN-Schichten durch Verwendung von Al_2O_3 - und 6H-SiC-Substraten untersucht worden.

5 Ergebnisse und Diskussion

Anhand der hergestellten GaN-Schichten erfolgt eine umfassende Charakterisierung des HTVPE-Wachstums, beginnend mit einer phänomenologischen Beschreibung des Mechanismus und der verschiedenen sich ausbildenden Morphologien. Das im vorherigen Kapitel aufgestellte Wachstumsmodell kann durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt werden. Ein optimaler Parameterbereich für die GaN-Herstellung wird durch die Kriterien Schichthomogenität sowie strukturelle und optische Eigenschaften eingegrenzt. Exemplarisch werden die Eigenschaften einer GaN-Volumenschicht präsentiert.

5.1 GaN

5.1.1 Wachstumsmechanismus und Morphologie

Bei der Epitaxie aus der Gasphase können im wesentlichen zwei Wachstumsmodi unterschieden werden: Das Monolagenwachstum und das dreidimensionale (3D) Inselwachstum. Das Kriterium für die Ausbildung des vorherrschenden Wachstumsmodus ist die Bindungsstärke der Atome innerhalb der abgeschiedenen Schicht im Vergleich zur Bindung zu den Substratatomen. Ist die Bindung Schichtatom zu Substratatom stärker, tritt Monolagenwachstum auf. Stärkere Bindung der Schichtatome untereinander resultiert in 3D Inselwachstum. Dieser Modus wird auch als Volmer-Weber-Wachstum bezeichnet. Er tritt bevorzugt bei Schicht-Substrat-Systemen mit hoher Gitterfehlpassung auf. Darüber hinaus kann eine Kombination der beiden Moden auftreten, wobei die erste abgeschiedene Schicht eine Monolage ist, gefolgt von 3D Inselwachstum. Dies wird als Stranski-Krastanov-Wachstum bezeichnet [Str90].

Durch den Mangel an GaN-Substraten müssen zur Epitaxie der Nitride Fremdsubstrate eingesetzt werden. Aufgrund der Verfügbarkeit und der hohen Oberflächenqualität wird hauptsächlich Al_2O_3 , in zunehmendem Maße auch 6H-SiC als Substrat verwendet. Zu beiden hat GaN eine hohe Gitterfehlpassung (16 % bzw. 3,5 %). Dies hat eine geringe Nukleationsdichte des GaN bei direkter Deposition auf dem Substrat zur Folge. Durch die starke GaN-Bindung im Vergleich zur Bindung zum Substrat in Kombination mit der hohen Gitterfehlpassung ist 3D Inselwachstum der vorherrschende Wachstumsmodus.

Dreidimensionales Inselwachstum

Die aus der Gasphase auf der Substratoberfläche eintreffenden Atome nukleieren in dreidimensionalen Keimen (Inseln). Diese wachsen im weiteren Verlauf der Deposition kontinuierlich, bis sich die benachbarten Inseln berühren und zu einem geschlossenen Film koaleszieren. Die Substratoberfläche zwischen den Inseln bleibt dabei frei von abgeschiedenem Material. Dies wird aus einer kurzen gesamtenergetischen Betrachtung verständlich.

Betrachtet man die Kondensation aus der Gasphase, so setzt sich die Gesamtenergie einer Insel aus ihrer Volumenenergie (Bindungsenergie) und der Oberflächenenergie⁸ zusammen. Diese ist im Vergleich mit der Gesamtenergie des entsprechenden Gasvolumens zu setzen. Der Energieinhalt der Insel reduziert sich durch Kondensation proportional zum Volumen der Insel. Durch die Ausbildung einer Oberfläche wird der Energieinhalt allerdings wieder erhöht. Ob die Insel stabil ist oder ob sie wieder verdampft wird also durch das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche beeinflusst. Kleine Keime sind also durch ihr schlechtes Volumen zu Oberfläche Verhältnis instabil. Größere Keime hingegen haben einen Nettoenergieverlust und stabilisieren sich auf der Substratoberfläche. Daraus folgt das Wachstum der großen Inseln zu Lasten der Kleinen. Dies ist auf einer REM-Aufnahme aus dem Anfangsstadium der GaN-Abscheidung deutlich erkennbar (Abb. 5.1).

Ab einer gewissen Inseldichte ist es für die ankommenden Atome/Moleküle energetisch günstiger, auf den Inseln zu kondensieren anstatt neue Inseln zu bilden. Es kommt zu einer Sättigung der Inseldichte, wobei die Inseln ab einer gewissen Größe aneinanderstoßen, koaleszieren und ein Netzwerk bilden. Die Netzwerkbildung und die Dominanz der großen Inseln ist auf einer weiteren REM-Aufnahme in Abb. 5.2 zu beobachten. Die Löcher des Netzwerks werden nun von den weiterhin auf die Oberfläche auftreffenden Atomen aufgefüllt. Unter Idealbedingungen entsteht dabei ein kontinuierlicher lochfreier Film.

⁸ Darunter ist auch die Bindungsenergie zwischen Keim und Substrat zu verstehen.

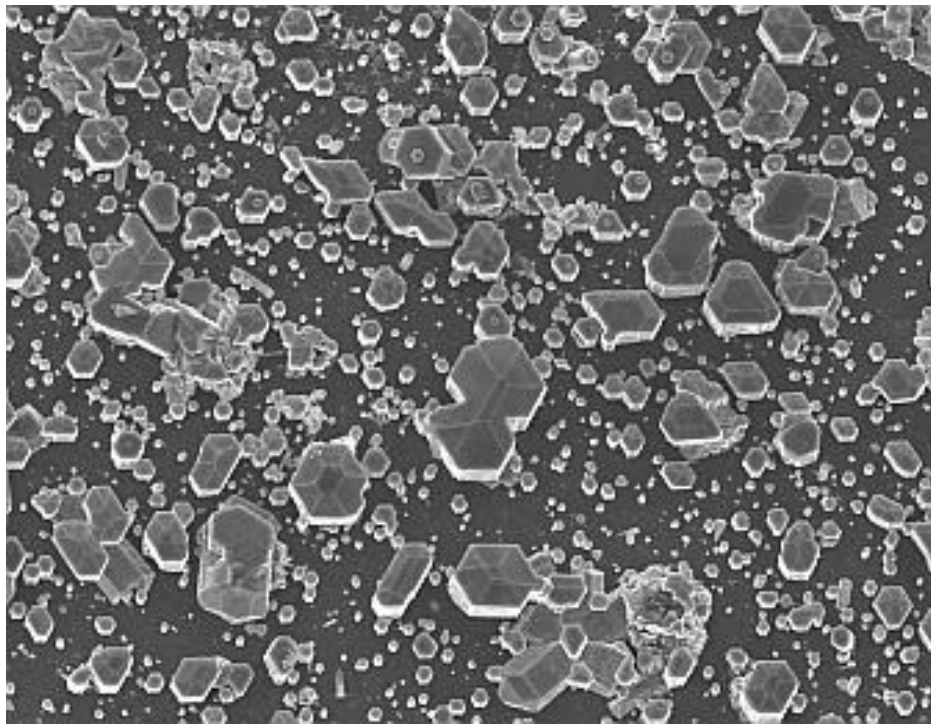


Abb. 5.1 REM-Aufsichtsbild vom Anfangsstadium des GaN-Wachstums. Deutlich zu Erkennen ist das 3D-Inselwachstum. Die großen Inseln wachsen auf Kosten der Kleinen, während die Substratoberfläche zwischen den Inseln frei von GaN ist. Das Bild zeigt einen Ausschnitt von $92 \times 70 \mu\text{m}^2$.

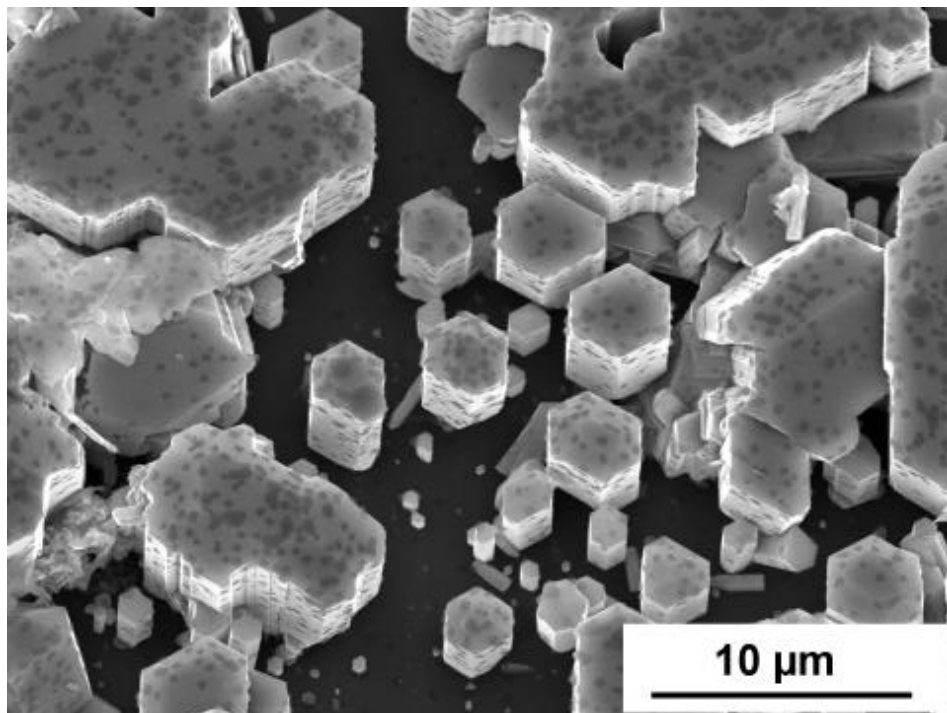


Abb. 5.2 REM Aufnahme der Netzwerkbildung und Koaleszenz der einzelnen GaN Inseln.

Die minimale Dicke eines solchen kontinuierlichen Filmes hängt dabei von der Inseldichte und somit auch von der anfänglichen Nukleationsdichte ab.

Ein weiteres wichtiges Kriterium ist das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten parallel und senkrecht zur Substratoberfläche. Dies wird maßgeblich durch typische Wachstumsparameter wie Temperatur, Druck und Gasflüsse gesteuert. Da mit HTVPE volumenartige GaN-Schichten gewachsen werden sollen, spielt die minimale Schichtdicke keine so entscheidende Rolle wie bei den Verfahren zur Dünnschichtherstellung (MOCVD, MBE). Um dünne homogene GaN-Schichten zu realisieren, ist die Erhöhung der Nukleationsdichte unumgänglich. Dies wird durch Abscheiden einer GaN- oder AlN-Pufferschicht bei niederen Temperaturen vor dem eigentlichen Schichtwachstum erreicht [Aka89][Nak92].

Oberflächenmorphologien

In diesem Abschnitt werden typische Oberflächenmorphologien beschrieben, wie sie bei der HTVPE Herstellung von GaN auftreten können. Ein Blick auf die Morphologie läßt meist schon aussagekräftige Rückschlüsse auf den Verlauf des Wachstumsprozesses zu. Zur Charakterisierung wird der Begriff Wachstumsfront benutzt. Unter Wachstumsfront ist hier das Wachstum senkrecht zur Substratoberfläche zu verstehen. Ein Kriterium ist hierbei das Ausbilden einer homogenen Wachstumsfront. Dies ist auch bei 3D Inselwachstum möglich, wenn die dominierenden Inseln gleiche Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur Substratoberfläche aufweisen.

Den Idealfall eines Wachstums mit homogener Wachstumsfront stellt der schon erwähnte kontinuierliche lochfreie Film dar. Häufig treten jedoch Abweichungen vom Idealfall auf, insbesondere dann, wenn es das Optimum im Parameterraum noch zu ergründen gilt. Typisch für homogene geschlossenen Filme ist das Auftreten sogenannter *micro-pipes*, d.h. Löcher mit Durchmessern von einigen μm . Diese sind auf nicht vollständig ausgefüllte Hohlräume zwischen den koaleszierten Inseln zurückzuführen. Oft besitzen sie noch hexagonale Symmetrie. In Abb. 5.3 sind auf der Oberfläche einer sonst homogenen 70 μm dicken GaN Schicht *micro-pipes* erkennbar. Darüber hinaus können aufgrund der Verspannung zwischen Schicht und Substrat Risse auftreten, wie sie am linken Bildrand und in der rechten unteren Bildecke erkennbar sind. Abhängig von der Dicke der GaN Schicht treten die Risse entweder in der Schicht selbst oder im Substrat auf.

Trotz gemeinsamer Wachstumsfront kann es zur Ausbildung nichtgeschlossener Schichten kommen, wenn einzelne Parameter (z.B. Temperatur) außerhalb des optimalen Bereiches liegen. Zu beachten ist in diesem Kontext auch die extrem niedrige Zersetzungstemperatur von

GaN (s. Tab. 2.4), die bei der Abscheidung aus der Gasphase deutlich unterhalb der Wachstumtemperatur liegt. Beispiele hierfür werden in Abschnitt 5.1.2 gezeigt.

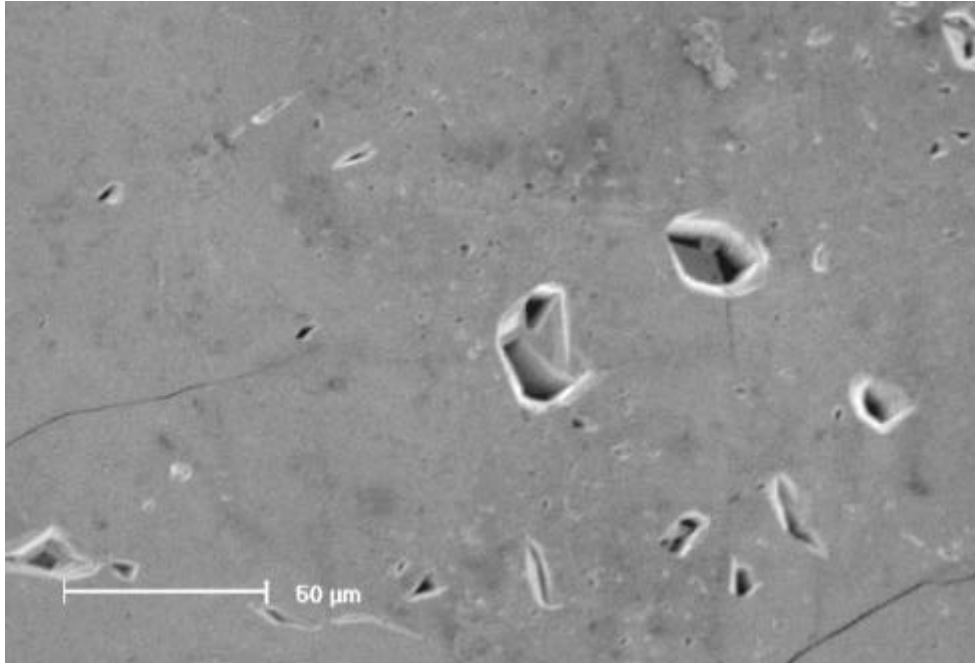


Abb. 5.3 REM Aufnahme der Oberfläche einer 70mm dicken GaN-Schicht. Deutlich sind micro-pipes und verspannungsinduzierte Risse in der GaN-Schicht erkennbar.

Eine weitere morphologische Besonderheit tritt im Zusammenhang mit überschüssigem Gallium auf. Bei stark galliumreichem Wachstum kommt es zur Ausbildung einer blasenartigen, krustigen Schicht, die nach wie vor hexagonale Symmetrie erkennen läßt (Abb. 5.4).

Dies muß unterschieden werden von flüssigem Gallium, das sich prozeßbedingt während der Abkühlphase auf der deponierten Schicht niederschlagen kann. Dieses kann sehr leicht mit einer HCl-Ätze wieder entfernt werden. Allerdings zeigen diese Schichten nach dem Entfernen des Galliums eine sehr raue Oberfläche. Licht- und elektronenmikroskopische Querschnittsbetrachtungen solcher Filme belegen jedoch ein homogenes Wachstum unmittelbar bis zur rauhen Oberfläche. Dies legt den Schluß nahe, daß die raue Oberfläche aus einer Reaktion mit dem flüssigen Gallium entstanden sein muß.

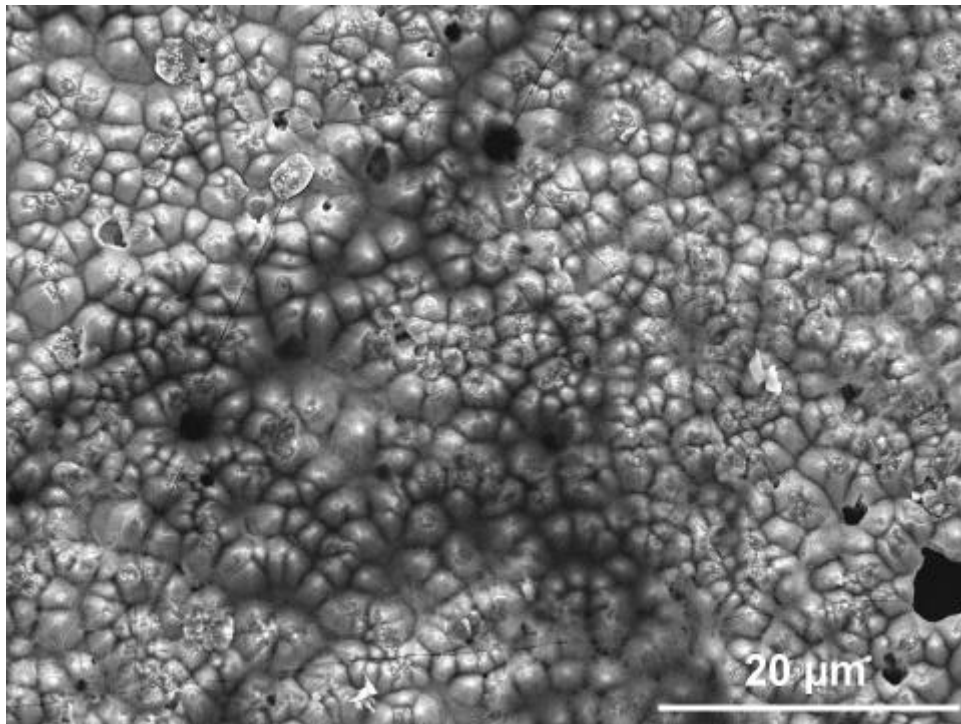


Abb. 5.4 Ausbildung einer blasenartigen, krustigen Schicht bei stark galliumreichen Wachstum.

Eine andere Klasse von Oberflächenmorphologien stellt sich ein, wenn keine gemeinsame Wachstumsfront existiert. Dies ist meist die Folge, wenn ein zu hoher Temperaturgradient zwischen Substrat und Galliumwanne entsteht. Ein solcher kann durch unbeabsichtigtes Kühlen des Substrates durch den NH_3 -Fluß erfolgen, wenn die NH_3 -Düse nicht exakt montiert wurde. Durch den Gradienten erfolgt eine erhöhte spontane Nukleation von GaN-Kristalliten. Geschieht dies auf dem Substrat, wird die vorgegebene Orientierung durch das Substrat beibehalten. Es kommt zum Aufwachsen einer hochgradig orientierten mikrokristallinen Schicht. Die starke Orientierung der einzelnen Kristallite kann mittels Röntgenbeugung im φ - scan Modus nachgewiesen werden. Eine solche orientierte mikrokristalline Schicht ist in Abb. 5.5 gezeigt. Die einzelnen Kristallite können dabei Durchmesser von 10 - 20 μm erreichen.

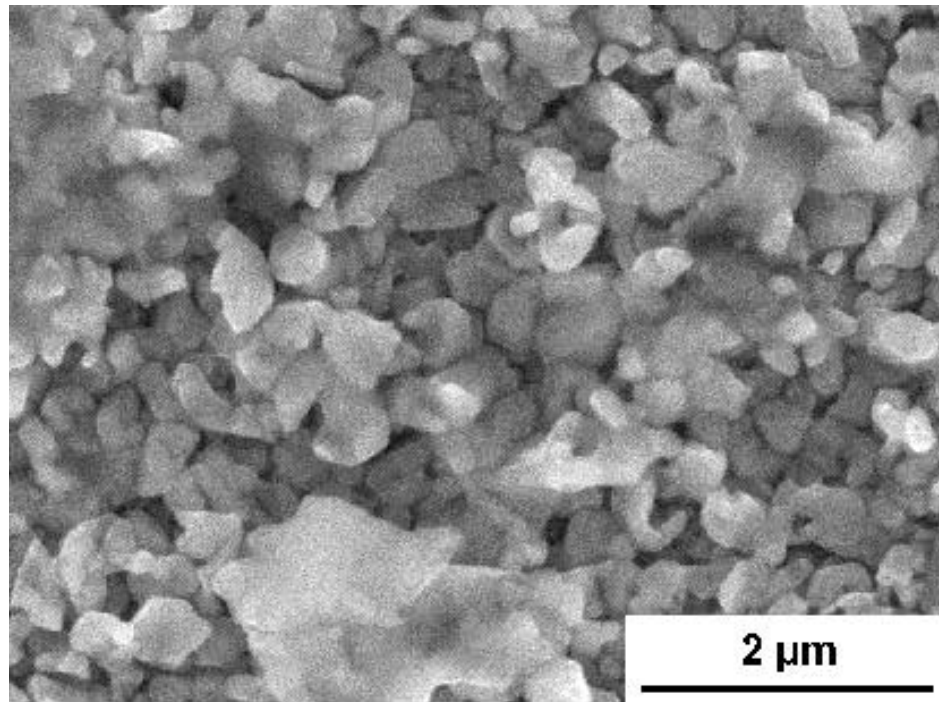


Abb. 5.5 Durch einen zu hohen Temperaturgradienten zwischen Substrat und Galliumwanne kommt es zum Aufwachsen von mikrokristallinem GaN.

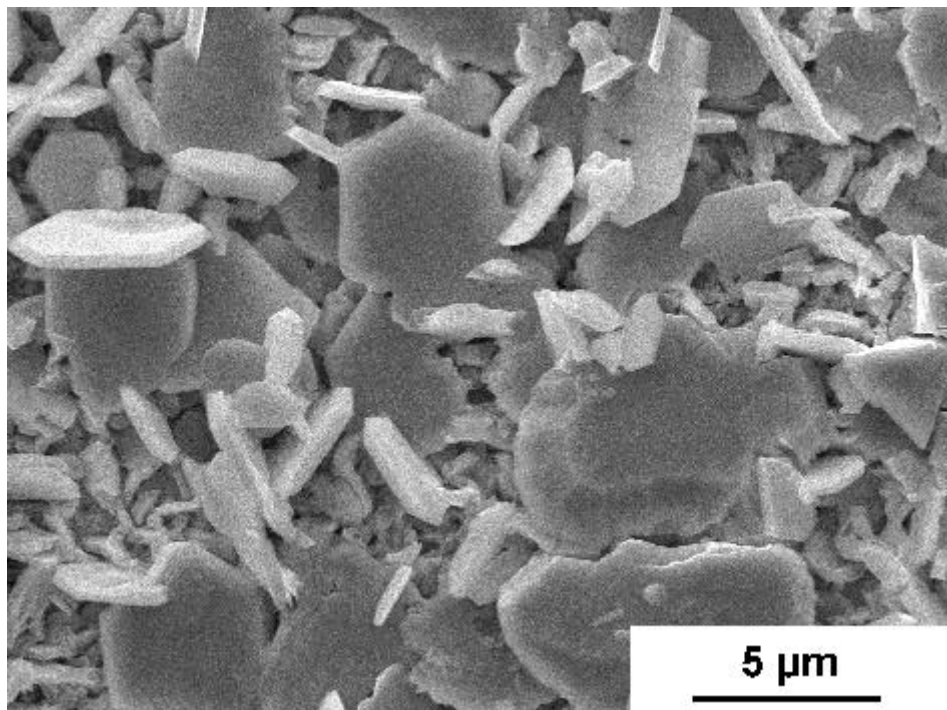


Abb. 5.6 In stationären Wirbeln innerhalb des Tiegel tritt spontane Nukleation von GaN Kristalliten auf.

Durch eine extreme Kühlung von Suszeptorteilen durch den NH_3 -Fluß oder durch das Ausbilden von stationären Wirbeln am NH_3 -Einlaß kann eine spontane Nukleation von GaN-Kristalliten auch auf dem Suszeptor erfolgen. Spontan nukleiertes GaN formt hexagonale Plättchen, deren maximale Ausdehnung senkrecht zur c-Achse erfolgt. Dabei konnten Durchmesser bis zu $500\ \mu\text{m}$ bei $20\ \mu\text{m}$ Dicke beobachtet werden [Fis95a]. Dies sind ähnliche geometrische Verhältnisse, wie sie bei Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese hergestellten GaN-Volumenkristallen auftreten [Grz93]. Eine REM Aufnahme eines solchen Konglomerats aus GaN-Plättchen ist in Abb. 5.6 dargestellt. Mechanisch ist dieses Konglomerat sehr instabil.

5.1.2 Wachstumsraten

Die Geschwindigkeit, mit der sich epitaktische Schichten herstellen lassen, hängt unmittelbar vom Materialtransport der Vorstufen zum Substrat und deren Effizienz beim Einbau in die Schicht ab. Die festgestellten Wachstumsraten sind daher ein wichtiges Kriterium zum Verständnis der Wachstumskinetik und des Wachstumsprozesses. Die Wachstumsraten ergeben sich dabei aus dem Quotienten aus Schichtdicke und Depositionsdauer, unter der Annahme, daß die Raten während der gesamten Depositionsdauer konstant sind. Aus bisherigen Untersuchungen konnten folgende qualitativen Abhängigkeiten der Wachstumsraten bei HTVPE Züchtung gewonnen werden. Dabei soll zwischen epitaktischem und nicht-epitaktischem Wachstum durch Verwendung der Begriffe Wachstumsrate und Depositionsrate unterschieden werden.

Ausgehend vom Niederdruckbereich läßt sich mit zunehmendem Totaldruck eine Abnahme der Depositionsrate feststellen. Andererseits wird unterhalb eines minimalen Druckes eine erhöhte Ga-Verdampfung und massiver Ga-Niederschlag auch außerhalb des Suszeptors [Fis95a] bzw. starke spontane Nukleation von GaN-Plättchen im Bereich der NH_3 -Düse [And98] beobachtet. Bei einem NH_3 -Fluß von $f_{\text{NH}_3} = 25\ \text{sccm}$ lag dieser kritische Druck bei $p \leq 20\ \text{mbar}$. Die Erhöhung des NH_3 -Flusses führte zu einer Erhöhung der Depositionsrate. Diese ging mit einer zunehmenden spontanen Nukleation von GaN Plättchen innerhalb des Suszeptors einher. Der Einfluß der Temperatur auf die Depositionsrate wurde bisher in der Literatur nicht untersucht. Die Temperatur wird aber als der maßgebliche Parameter angesehen, da sie sowohl den Ga-Dampfdruck, als auch die Höhe der NH_3 -Zersetzung bestimmt und somit Kinetik und Transport beider Vorstufen beeinflusst.

Der Einfluß der Temperatur auf die Wachstumsrate r wurde im folgenden bei verschiedenen Wachstumsdrücken p und einem konstanten NH_3 Fluß von $f_{\text{NH}_3} = 25\ \text{sccm}$, der sich als ein guter Arbeitspunkt erwiesen hat [Fis95][Fis96][And98], betrachtet.

Bei einem Druck von $p = 20$ mbar wurde GaN im Temperaturbereich von $T = 800 - 1300^\circ\text{C}$ auf Al_2O_3 aufgewachsen. Da unterhalb von $T = 1000^\circ\text{C}$ die GaN-Schichten nur minderwertige Qualität aufwiesen, wurde für weitere Abscheidungen der Temperaturbereich auf $T = 1000 - 1300^\circ\text{C}$ eingeschränkt. In Abb. 5.7 sind die GaN-Wachstumsraten für $p = 20$ mbar, für Deposition auf Al_2O_3 (Kreise) und 6H-SiC (Dreiecke) aufgetragen. Die Filmdicken betragen bis zu $70\ \mu\text{m}$.

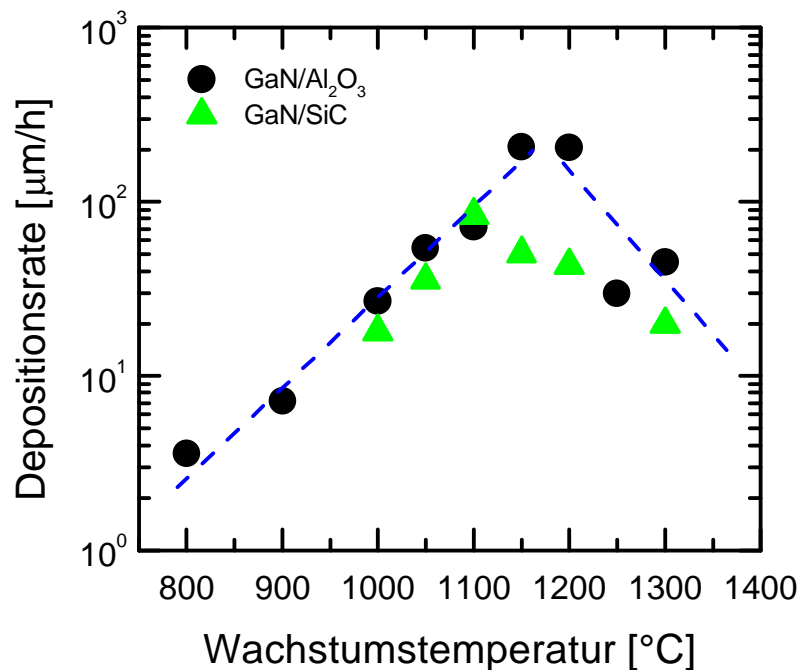


Abb. 5.7 Aufgetragen sind die Depositionsraten von GaN in Abhängigkeit von der Temperatur für Abscheidung auf Al_2O_3 (Kreise) und 6H-SiC (Dreiecke) bei einem Druck von $p = 20$ mbar.

Bei $T = 800^\circ\text{C}$ (Al_2O_3) konnte GaN bereits mit einer Rate von $r = 3,6\ \mu\text{m/h}$ aufgewachsen werden. Mit zunehmender Temperatur beobachtet man einen starken Anstieg der Wachstumsrate bis zu $r = 210\ \mu\text{m/h}$ bei $T = 1150^\circ\text{C}$. Anschließend bleibt die Rate annähernd konstant und fällt oberhalb $T = 1200^\circ\text{C}$ wieder stark ab. Im Fall von 6H-SiC als Substratmaterial verläuft die Zunahme der Wachstumsrate mit der Temperatur ähnlich bis hin zu $T = 1100^\circ\text{C}$, wo ein Wert von $r = 85\ \mu\text{m/h}$ erreicht wird. Hier beginnt der Anstieg bereits bei niedrigerer Temperatur als bei Al_2O_3 abzubrechen, und mit zunehmender Temperatur weiter abzunehmen. Über praktisch den gesamten Temperaturbereich liegen die

Wachstumsraten für die Abscheidung auf 6H-SiC unterhalb derjenigen auf Al_2O_3 . Insbesondere die Spitzenwerte sind bis zu einem Faktor 3 - 4 geringer. Desweiteren stellt sich heraus, daß sich auf 6H-SiC nur teilweise geschlossene GaN-Filme bilden. Die weiteren Versuche wurden deshalb auf Al_2O_3 als Substratmaterial beschränkt.

In Abb. 5.8 ist der Verlauf der Wachstumsrate r für GaN bei einem Druck $p = 30$ mbar gezeigt. Der Verlauf von r zeigt ähnlich wie bei $p = 20$ mbar ein ausgeprägtes Maximum mit anschließend starkem Abfall mit zunehmender Temperatur. Das Maximum ist zu tieferen Temperaturen verschoben und liegt bei $T \sim 1050^\circ\text{C}$. Es werden ebenfalls wie bei $p = 20$ mbar Werte im Bereich von $r = 200 \mu\text{m/h}$ erreicht.

Wird der Druck nun auf $p = 50$ mbar erhöht, scheint sich das Maximum der Wachstumsrate weiterhin zu tieferen Temperaturen zu verschieben. Im untersuchten Temperaturbereich ($1000 - 1300^\circ\text{C}$) fällt r kontinuierlich von anfangs $190 \mu\text{m/h}$ bis auf $1 \mu\text{m/h}$ bei $T = 1300^\circ\text{C}$ (Abb. 5.9).

Bei weiterer Erhöhung des Druckes auf $p = 70$ mbar setzt sich diese Verschiebung hin zu tieferen Temperaturen nicht fort. Die maximale Rate ist inzwischen deutlich auf einen Wert von $r = 85 \mu\text{m/h}$ gesunken. Sie nimmt mit zunehmender Temperatur bis auf einen Wert von $r = 1 \mu\text{m/h}$ bei $T = 1300^\circ\text{C}$ ab. Der Temperaturverlauf ist in Abb. 5.10 dargestellt.

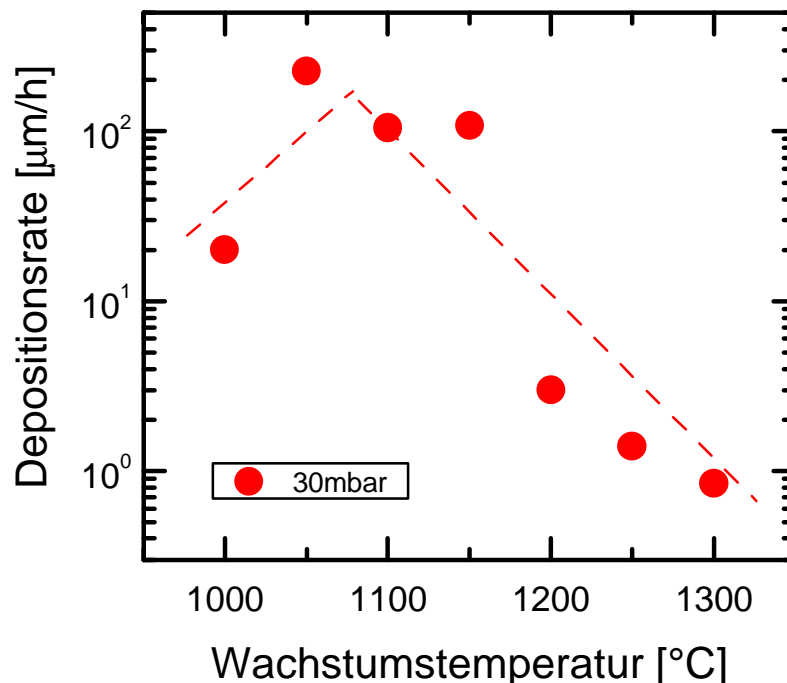


Abb. 5.8 Verlauf der GaN Depositionsrate über T für $f_{\text{NH}_3} = 25$ sccm und $p = 30$ mbar.

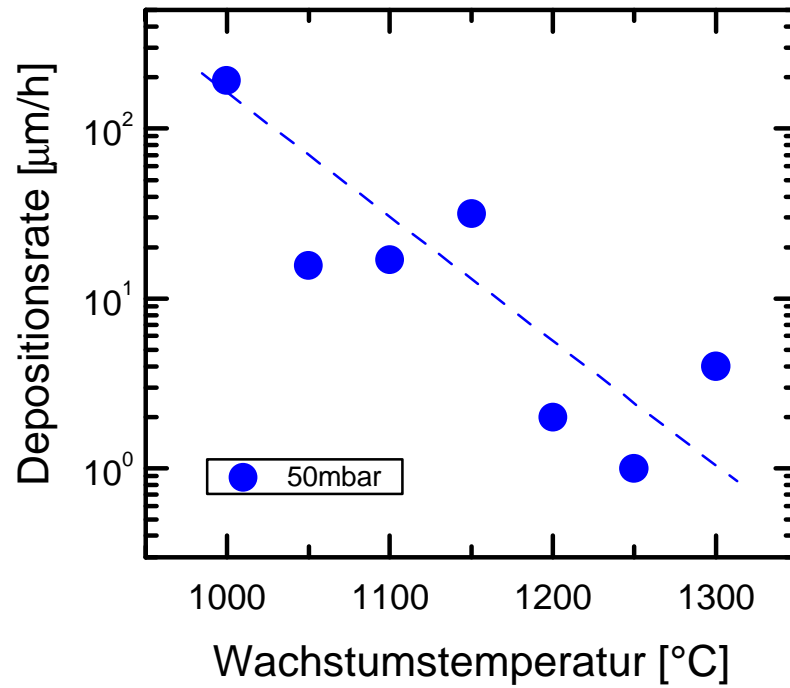


Abb. 5.9 Verlauf der GaN Depositionsrate über T für $f_{\text{NH}_3} = 25$ sccm und $p = 50$ mbar.

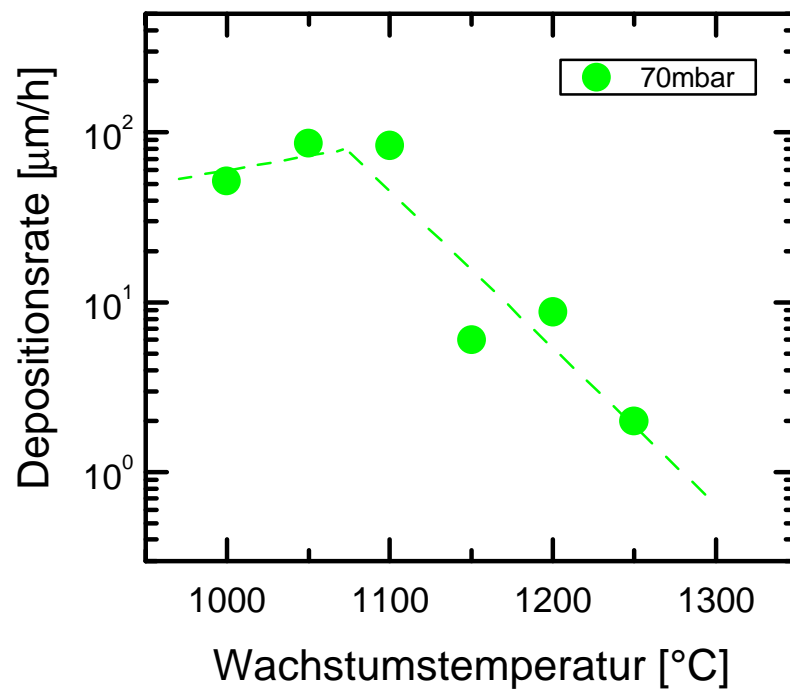


Abb. 5.10 Verlauf der GaN Depositionsrate über T für $f_{\text{NH}_3} = 25$ sccm und $p = 70$ mbar.

Für die Betrachtung der Wachstumsrate in Abhängigkeit vom Druck wird ein weiteres Kriterium in die Beurteilung mit einbezogen. Betrachtet man ausschließlich Wachstumstemperaturen, die im gesamten Druckbereich ($p = 20 - 70$ mbar) zur Ausbildung eines geschlossenen GaN-Films führen, so stellt sich die Abhängigkeit der Wachstumsrate vom Druck wie folgt dar:

Mit zunehmendem Wachstumsdruck sinken die Raten unabhängig von der Wachstumstemperatur (Abb. 5.11). Bezüglich der maximalen Wachstumsraten bildet die Kurve bei $T = 1150^\circ\text{C}$ den Grenzwert. Sie fällt stark mit steigendem Druck ab. Mit einem NH_3 Fluß von $f_{\text{NH}_3} = 25$ sccm läßt sich somit eine maximale Wachstumsrate von $r = 210 \mu\text{m/h}$ erreichen.

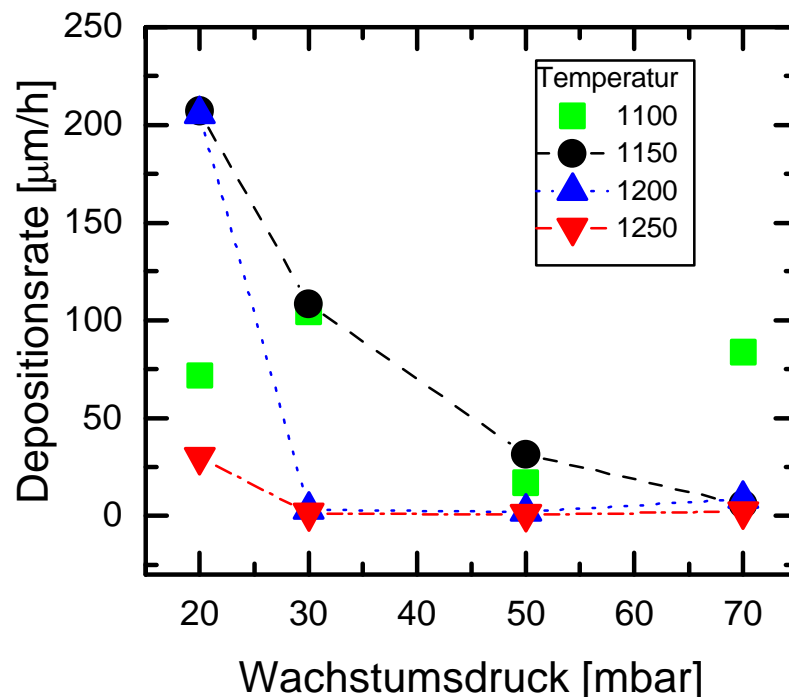


Abb. 5.11 Dargestellt ist die GaN-Wachstumsrate in Abhängigkeit vom Wachstumsdruck für verschiedene Temperaturen bei einem NH_3 Fluß von 25 sccm.

Inwieweit die Wachstumsrate von der Variation des NH_3 -Flusses abhängt, wurde exemplarisch in einem festgelegten Temperatur- und Druckbereich untersucht. Damit das Wachstum nicht von spontan nukleierten GaN-Plättchen dominiert wird, wurde nicht bei der Temperatur mit der höchstmöglichen Rate ($T = 1150^\circ\text{C}$) gewachsen. In Abb. 5.12 ist das Ergebnis der NH_3 -Fluß-Variation im Bereich von $f = 25 - 70$ sccm bei einer Temperatur von $T = 1100^\circ\text{C}$ und einem

Druck von $p = 20$ mbar gezeigt. Deutlich ist die lineare Zunahme der Wachstumsrate mit der Steigerung des NH_3 Flusses erkennbar.

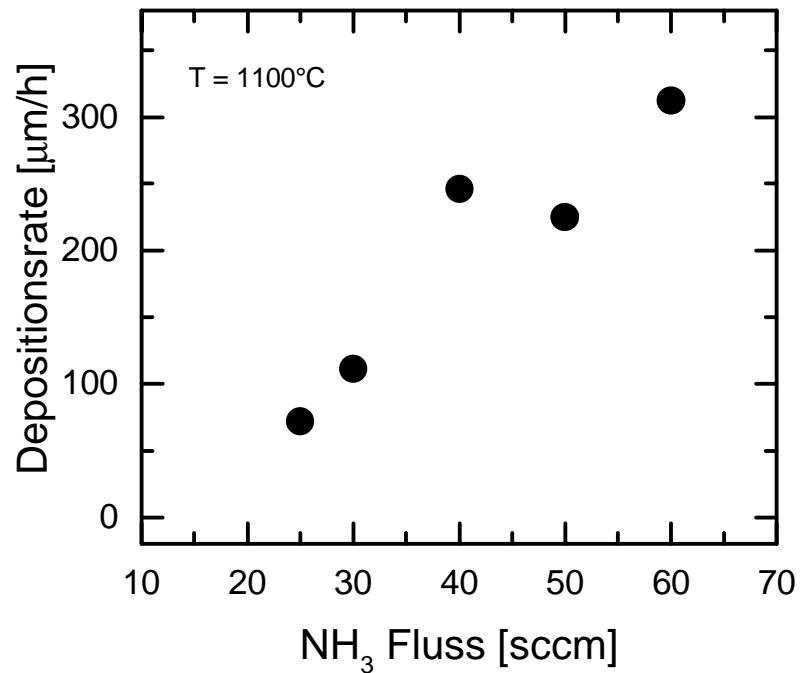


Abb. 5.12 Dargestellt ist die Abhängigkeit der GaN Wachstumsrate vom NH_3 -Fluß bei einer Temperatur von $T = 1100^\circ\text{C}$ und einem Druck von $p = 20$ mbar.

Die experimentellen Ergebnisse sollen nun im Rahmen des zuvor aufgestellten Modells diskutiert werden.

Diskussion des Wachstumsmodell

Im vorherigen Kapitel wurde ein Modell vorgeschlagen (Gl. 16), mit dem die Abhängigkeit der Depositions- bzw. Wachstumsrate als Funktion der äußeren Parameter beschrieben werden kann. Nach Gl. 16 ist die Wachstumsrate r proportional dem Produkt der Transportraten der beiden Vorstufen bzw. der Transportrate der den Prozeß limitierenden Vorstufe. Sie hängt von vier unabhängigen äußeren Parametern ab, die als Meßgrößen zur Verfügung stehen:

- Temperatur T
- Totaldruck p
- NH_3 -Fluß f_{NH_3}
- Abstand d zwischen Gruppe III-Quelle und Substrat

Wir betrachten nun jeweils nur den Einfluß eines einzelnen Parameters, während die anderen Parameter konstant gehalten und mit den anderen Faktoren in einer Konstanten C zusammengefaßt werden. Diese Abhängigkeiten werden mit den experimentellen Daten verglichen und daran die Praktikabilität des Modells diskutiert.

Für die Temperaturabhängigkeit $r(T)$ erhalten wir somit aus Gl. 16.

$$\text{Gl. 18} \quad r(T) = C \mathbf{a}(T) p_{\text{Ga}}(T) \sqrt{T}$$

Die gemessenen Wachstumsraten sind in Abb. 5.13 über der Temperatur dargestellt. Zusätzlich sind gemäß Gl. 18 sowohl die NH_3 -Zersetzungsrate $\mathbf{a}(T)$ als auch das Produkt $p_{\text{Ga}}(T) \sqrt{T}$ aufgetragen. Dabei wurde der Absolutwert von $\mathbf{a}(T)$ dem Maximalwert der Wachstumsrate angepaßt, da zum Erreichen dieser auch die entsprechende Menge aktiven N vorliegen muß. Das Produkt $p_{\text{Ga}}(T) \sqrt{T}$ wurde ebenso wie die Depositionsrate über 3 Größenordnungen aufgetragen. Zwei Feststellungen lassen sich treffen:

- Auf diesem Maßstab gesehen ist die Zunahme der NH_3 -Zersetzungsrate $\mathbf{a}(T)$ marginal und kann deshalb nicht für die starke Zunahme der Wachstumsrate mit der Temperatur verantwortlich sein.
- Der Temperaturverlauf der Ga-Transportrate $p_{\text{Ga}}(T) \sqrt{T}$ hingegen beschreibt die Zunahme der Wachstumsrate sehr gut bis zu ihrem Maximalwert, abgesehen von den tiefsten Temperaturen.

Aus diesen Aussagen läßt sich schließen, daß das GaN-Wachstum bei tiefen Temperaturen unter N-reichen Bedingungen erfolgt. Ihren Maximalwert erreicht die Wachstumsrate bei gleich

hohem N- und Ga-Fluß, während sie bei höheren Temperaturen stagniert, da nun unter Ga-reichen Bedingungen gewachsen wird und der Fluß an aktivem N das Wachstum limitiert.

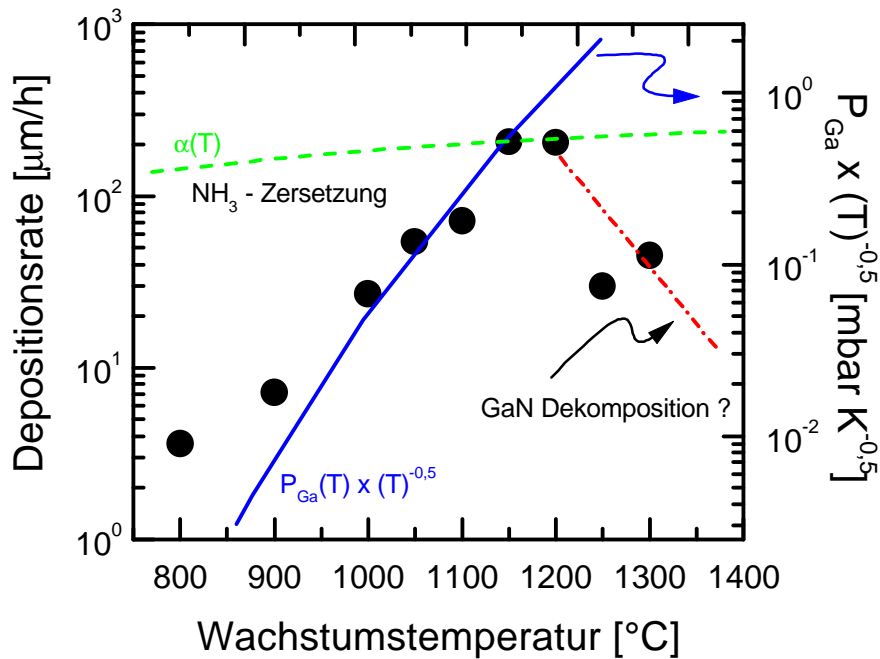


Abb. 5.13 Vergleich der experimentellen Werte für die Depositionsrate mit Rechnungen aus unserem Modell für den diffusiven Ga-Transport und die NH_3 -Zersetzung. Die GaN-Dekomposition wird durch das Transportmodell nicht beschrieben, ist aber spekulativ mit eingefügt.

Oberhalb $T = 1200^\circ\text{C}$ folgt der Verlauf der Wachstumsrate nicht mehr der NH_3 Zersetzung, sondern fällt mit zunehmender Temperatur ab. Die rapide Abnahme der Wachstumsrate wird der GaN-Dekomposition zugeschrieben, da diese selbst bei Atmosphärendruck bereits ab $T = 800^\circ\text{C}$ einsetzt [Kol98]. Diese Abnahme wird durch unser Transportmodell nicht beschrieben, da es sich auf den Materialtransport zum Substrat hin beschränkt und einen Abtransport von Material, z.B. durch GaN-Dekomposition, vernachlässigt.

Lui und Stevenson betrachteten Änderung in der Gibbschen freien Energie für die relevanten Reaktionen im HVPE Prozeß [Liu78]. Dabei stellte sich in Übereinstimmung mit experimentellen Daten heraus, daß die das Wachstum limitierende Reaktion die Dekomposition von GaN ist, speziell für Temperaturen oberhalb von $T = 1150^\circ\text{C}$. Da es sich bei der HVPE

ebenfalls um eine Methode mit hohen Wachstumsraten handelt, sollte diese Beobachtung auf die HTVPE übertragbar sein und würde die beobachtete Abnahme der Wachstumsrate erklären. Vodakov et al. berichten von Ga-reichem Wachstum in SSM für Temperaturen $T > 1230^\circ\text{C}$ bei einem Wachstumsdruck von $p = 1000$ mbar und einem NH_3 -Fluß von $f_{\text{NH}_3} = 170 - 830$ sccm. Sie beobachten ebenfalls eine Stagnation der Wachstumsrate für $T > 1200^\circ\text{C}$ und eine rasche Abnahme der Rate mit zunehmender Temperatur durch verstärkte GaN-Dekomposition [Vod98a].

Der nächste äußerer Parameter, der intensiv untersucht wurde, ist der Wachstums- bzw. Reaktordruck. Dessen Einfluß auf die Wachstumsrate $r(p)$ kann wiederum aus Gl. 16 bestimmt werden.

$$\text{Gl. 19} \quad r(p) = C \mathbf{a}(p) \frac{1}{P_{\text{reaktor}}}$$

Der berechnete Verlauf von $r(p)$ ist zusammen mit den experimentellen Werten für $T = 1150^\circ\text{C}$ in Abb. 5.14 dargestellt. Der Verlauf von $\mathbf{a}(p)$ wurde aus Abb. 4.3 bei $T = 1150^\circ\text{C}$ entnommen und durch eine lineare Interpolation beschrieben ($\mathbf{a}(p) = 0,73 - 0,0043 p$). Die Konstante C in Gl. 19 wurde den experimentellen Bedingungen angepaßt, so daß die Wachstumsrate $r(p)$ mit dem Wert von r bei $p = 20$ mbar übereinstimmt. Es ist deutlich zu erkennen, daß bereits mit der einfachen Abschätzung von $\mathbf{a}(p)$ der Verlauf der Wachstumsrate r mit steigendem Wachstumsdruck gut beschrieben werden kann.

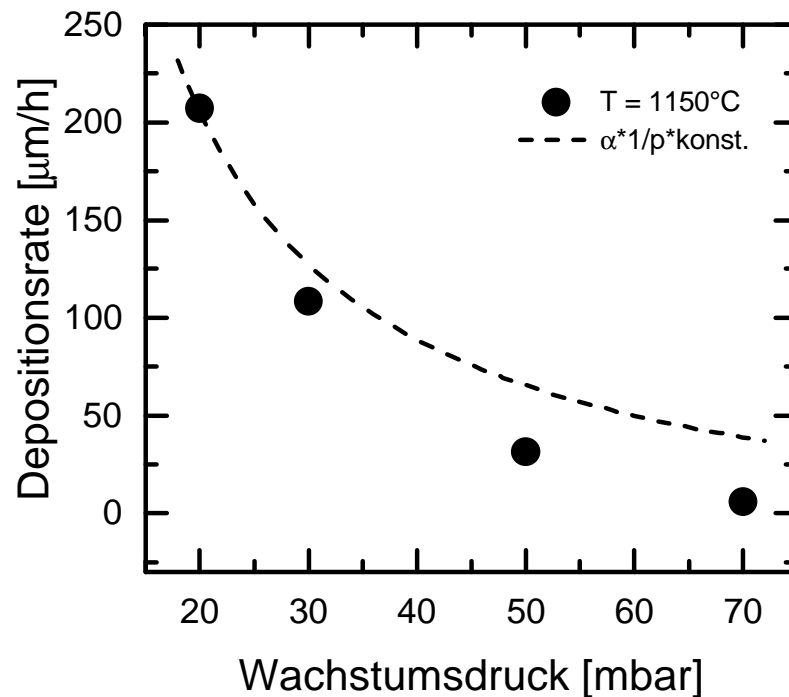


Abb. 5.14 Der experimentelle Verlauf der Depositionsrates mit steigendem Druck ist zusammen mit dem aus unserem Modell berechnetem Verlauf dargestellt.

Der dritte äußere Parameter, dessen Einfluß auf die Wachstumsrate r experimentell untersucht wurde, ist der Einfluß des NH_3 -Flusses f_{NH_3} . Aus Gl. 16 folgt für $r(f_{\text{NH}_3})$ eine lineare Abhängigkeit vom NH_3 -Fluß bei sonst konstanten Parametern, s. Gl. 20. Eine solche wurde im Experiment bestätigt und bereits in Abb. 5.12 dargestellt.

$$\text{Gl. 20} \quad r(f_{\text{NH}_3}) = C f_{\text{NH}_3}$$

Der noch fehlende externe Parameter, der in unserem Modell aufgezeigt wird, ist der Abstand d zwischen Ga-Quelle und Substrat. Für diesen findet sich aus Gl. 16 eine reziproke Abhängigkeit von $r(d)$.

$$\text{Gl. 21} \quad r(d) = C \frac{1}{d}$$

In der vorliegenden Arbeit wurde dies nicht untersucht, da im experimentellen Aufbau d nicht regelbar ist, sondern für jeden Wert von d ein neuer Suszeptor erforderlich gewesen wäre. Bei einer vertikalen Reaktorordnung, wie sie in [The98] dargestellt ist, ist eine Variation von d einfacher zu realisieren, da Suszeptor Ober- und Unterteil voneinander entkoppelt sind. Eine Variation von d findet sich aber in der Arbeit von Vodakov et al. [Vod98a]. Ihre experimentellen Werte sind in Abb. 5.15 zusammen mit Gl. 21 aufgetragen, wobei die Konstante C so angepaßt wurde, daß es Übereinstimmung für hohe d Werte gibt. Für geringe Abstände wird ein erhöhter Einfluß von Randeffekten erwartet. Solche könnten die Wachstumsrate erhöhen (wie beobachtet) und insofern z.B. durch Einführen eines effektiven Abstandes ($d + x$) beschrieben werden. Ausgehend vom geringsten Abstand würde dieser eine schnellere Abnahme der Wachstumsrate mit dem tatsächlichen Abstand bedeuten. Eine solche Funktion ist ebenfalls in Abb. 5.15 abgebildet, wobei Gl. 21. mit der gleichen Konstante wie abgebildet verwendet wurde, nur mit dem effektiven Abstand $d + 0,75$ mm. Für einen solchen konnte die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten deutlich erhöht werden.

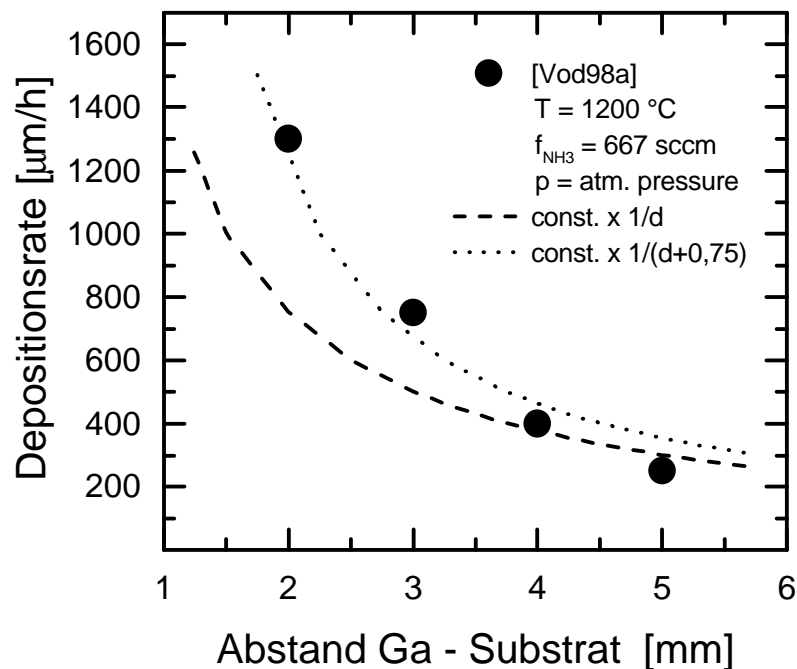


Abb. 5.15 Die experimentellen Daten aus [Vod98a] sind zusammen mit Rechnungen nach unserem Modell dargestellt. Eine bessere Anpassung erhält man mit der Einführung eines effektiven Abstandes (gepunktete Kurve).

Abschließend läßt sich feststellen, daß in Anbetracht der Einfachheit des Modells eine sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten möglich ist. Der einzige Verlauf, der nicht beschrieben wird, ist die Abnahme von r bei höheren Temperaturen. Dies kann auch nicht erwartet werden, da die Dekomposition von GaN in diesem einfachen Modell nicht enthalten ist.

5.1.3 Prozeßfenster für Schichtwachstum

Für die Bestimmung der Depositions- bzw. Wachstumsraten war die Ausbildung einer idealen geschlossenen Schicht nicht zwingend notwendig. Nun soll anhand einer morphologischen Einteilung der Bereich im untersuchten Parameterraum identifiziert werden, in dem es zur Ausbildung von Schichtwachstum kommt. Es stellt sich heraus, daß sich die Schichten in drei Typen (I, II und III) mit unterschiedlichen Morphologien klassifizieren lassen, die wie folgt beschrieben werden können:

- Typ I
Es kommt zur Ausbildung einer gemeinsamen Wachstumsfront, die Koaleszenz der einzelnen Inseln wird aber durch inhomogenes laterales Wachstum unterbunden. Das Resultat ist ein loses Netzwerk aus hexagonalen Inseln, die sich vereinzelt und sehr unregelmäßig berühren. Die Aufsicht und Bruchfläche einer solchen Schicht wurde mit REM aufgenommen und ist in Abb. 5.16 dargestellt.
- Typ II
Es stellt sich ebenfalls eine gemeinsame Wachstumsfront ein, wobei in diesem Bereich das laterale Wachstum sehr homogen verläuft. Dadurch erfolgt eine hervorragende Koaleszenz der Kristallite, die zur Ausbildung einer geschlossenen GaN-Schicht ohne makroskopische Defekte führt. Dies ist auch an der Bruchfläche einer 50 μm dicken GaN-Schicht zu erkennen (siehe Abb. 5.17).
- Typ III
Dieser Bereich ist durch eine deutliche Störung der gemeinsamen Wachstumsfront gekennzeichnet. Zwei Faktoren dürften dafür verantwortlich sein: Zum einen Ga-reiches Wachstum, da dies zu einer ähnlichen Struktur führt, wie sie bereits in Abb. 5.4 gezeigt worden ist. Darüber hinaus findet sich diese Morphologie bei hohen Temperaturen, da dann verstärkt die Dekomposition von GaN eine Rolle spielt. In Kombination resultiert dies in einer schwammartigen GaN-Schicht, wie sie in Abb. 5.18 in REM Aufnahmen gezeigt wird.

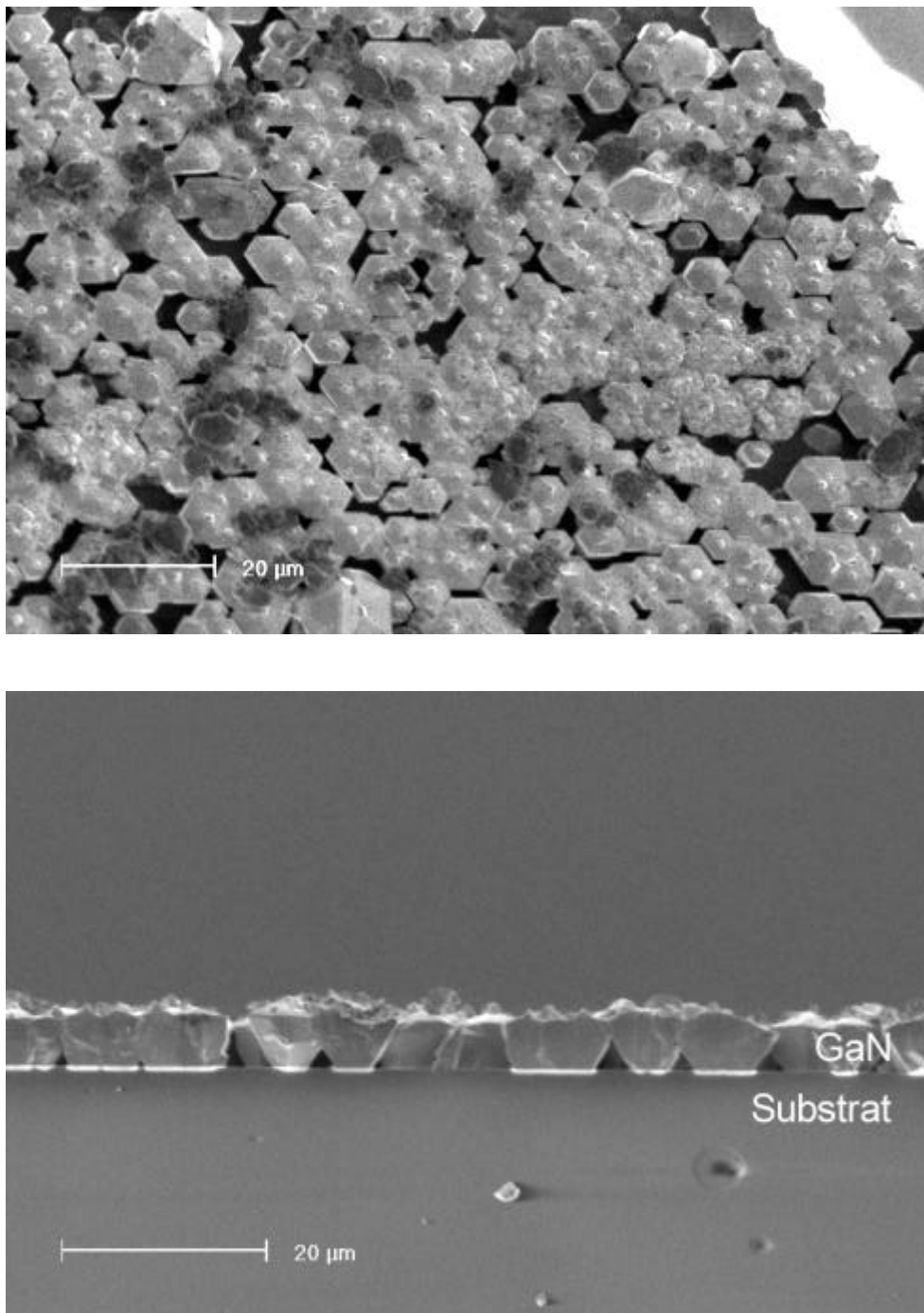


Abb. 5.16 REM Aufsicht- und Querschnittsaufnahme der Morphologie einer typischen GaN Schicht aus dem Bereich I in Abb. 5.19.

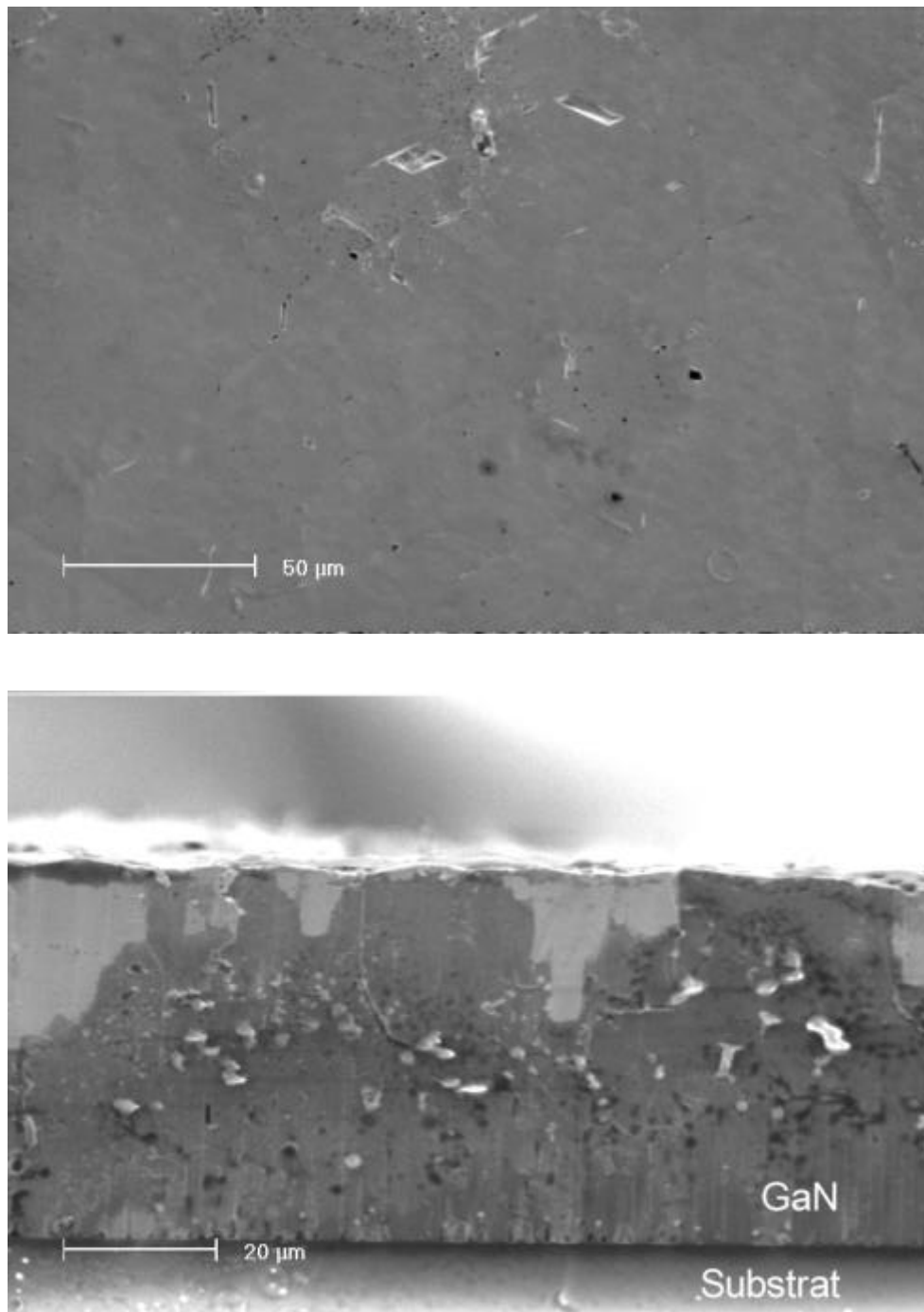


Abb. 5.17 REM Aufsicht- und Querschnittsaufnahme der Morphologie einer typischen GaN Schicht aus dem Bereich II in Abb. 5.19.

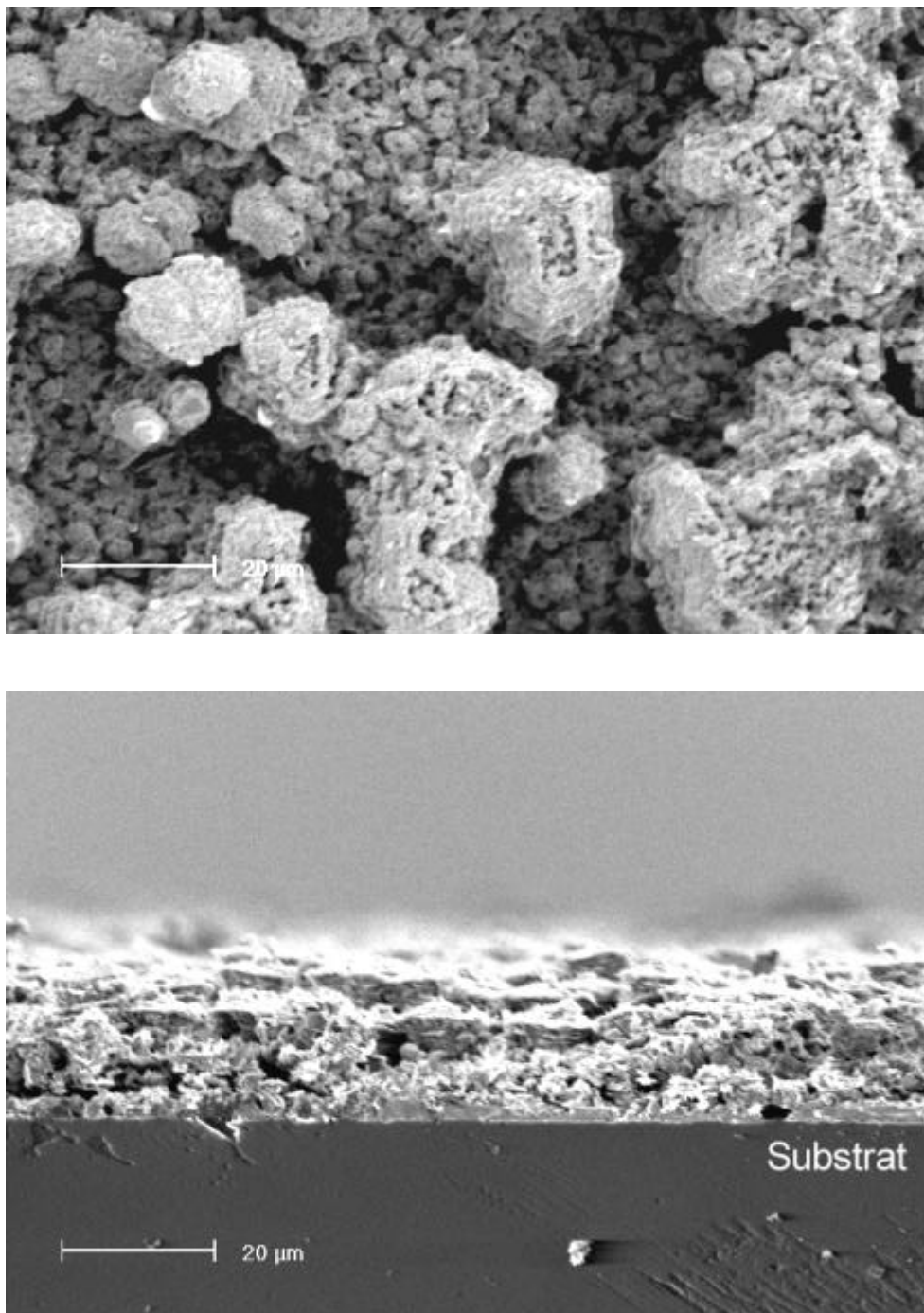


Abb. 5.18 REM Aufsicht- und Querschnittsaufnahme der Morphologie einer typischen GaN Schicht aus dem Bereich III in Abb. 5.19.

Anhand der Morphologietypen lassen sich nun im Parameterraum nutzbare Bereiche identifizieren. Dies ist für den zuvor untersuchten Druck-Temperatur-Raum bei einem NH_3 Fluß von 25 sccm anhand von REM Aufnahmen der GaN Einzelschichten geschehen. Es stellt sich heraus, dass den einzelnen Morphologietypen jeweils gesamte Bereiche (analog mit I – III bezeichnet) zugeordnet werden können. Die Morphologie der einzelnen Bereich ist in Abb. 5.19 schematisch angedeutet. Der Bereich I ist den niedrigen Temperaturen zuzuordnen, während der Bereich III durch hohe Temperaturen beschrieben wird. Bereich II, optimales Schichtwachstum, findet in einem Temperaturfenster von nur 100°C statt. Die Abhängigkeit des Bereiches II vom Wachstumsdruck ist dabei minimal. Für höhere Drücke läßt sich der Bereich, womöglich aufgrund geringer Wachstumsraten, zu tieferen Temperaturen hin ausweiten (von 1100°C bei 20 mbar auf 1050°C bei 70 mbar).

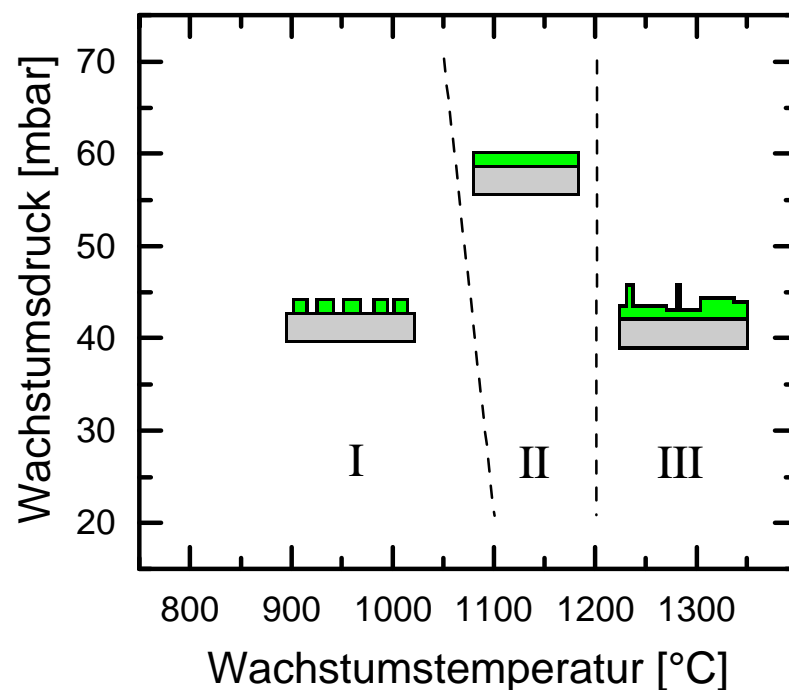


Abb. 5.19 Anhand von REM Aufnahmen wurde der p – T Parameterraum für $f_{\text{NH}_3} = 25$ sccm in Bereiche gleicher Morphologie geteilt. Das gewünschte Schichtwachstum findet nur im Bereich II statt.

Ein Wachstumsfenster von nur 80°C , $T = 1150 - 1230^\circ\text{C}$ fanden Vodakov et al. bei dem von ihnen benutzen Parameterraum ($p = 1000$ mbar, $f_{\text{NH}_3} = 170 - 830$ sccm und $T = 1100 - 1250^\circ\text{C}$). Unterhalb von $T = 1150^\circ\text{C}$ beobachteten sie zuerst die Bildung von

Hohlräumen und Mikropipes, während unterhalb von $T = 1050^\circ\text{C}$ nur polykristallines Material aufwuchs. Oberhalb $T = 1230^\circ\text{C}$ dominierte schwammartiges Wachstum mit Ga-Einschlüssen [Vod98a].

Eine solche Einteilung läßt sich auch für die Variation des NH_3 -Flusses machen. Bei $T = 1100^\circ\text{C}$ und $p = 20$ mbar findet bei einem NH_3 -Fluß von bis zu $f \approx 45$ sccm Schichtwachstum statt, das Bereich II zugeordnet werden kann. Bei höheren Flüssen bricht die gemeinsame Wachstumsfront auseinander, da die Erhöhung des NH_3 -Flusses vermutlich zu einer überproportionalen Steigerung der vertikalen im Vergleich zur lateralen Wachstumsrate führt. Es kommt zur Dominanz einzelner Kristallite, die deutlich schneller als der gemeinsame Untergrund wachsen. Die Bereiche und ihre Grenzen sind in Abb. 5.20 schematisch eingetragen. Die Bruchfläche einer GaN Schicht, die mit $f_{\text{NH}_3} = 60$ sccm gewachsen wurde, ist in Abb. 5.21 auf einer REM Aufnahme gezeigt. Die aus der Schicht herausragenden einzelnen Kristallite sind deutlich erkennbar.

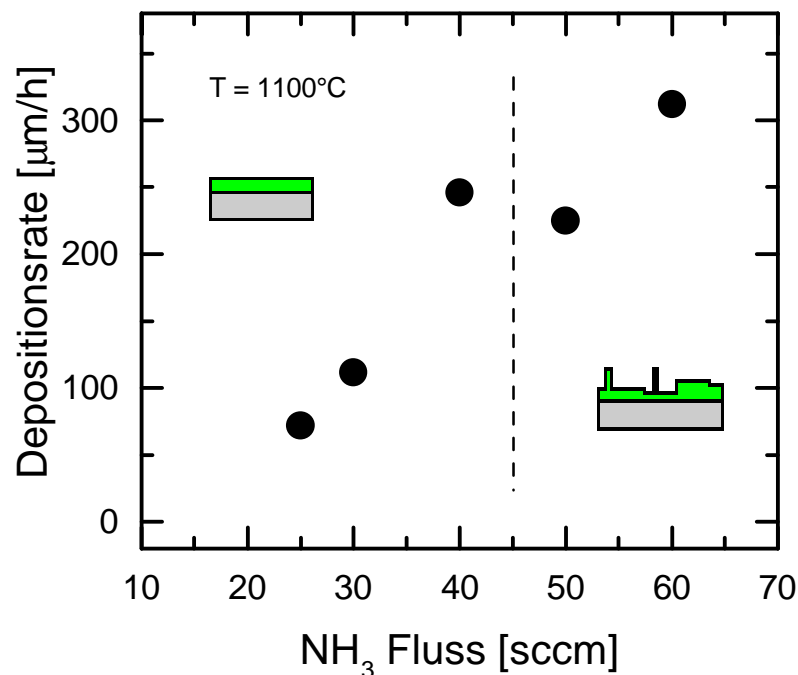


Abb. 5.20 In Abhängigkeit vom NH_3 -Fluß sind die Bereiche unterschiedlicher Morphologie aufgetragen. Schichtwachstum findet nur für moderate Flüsse statt.

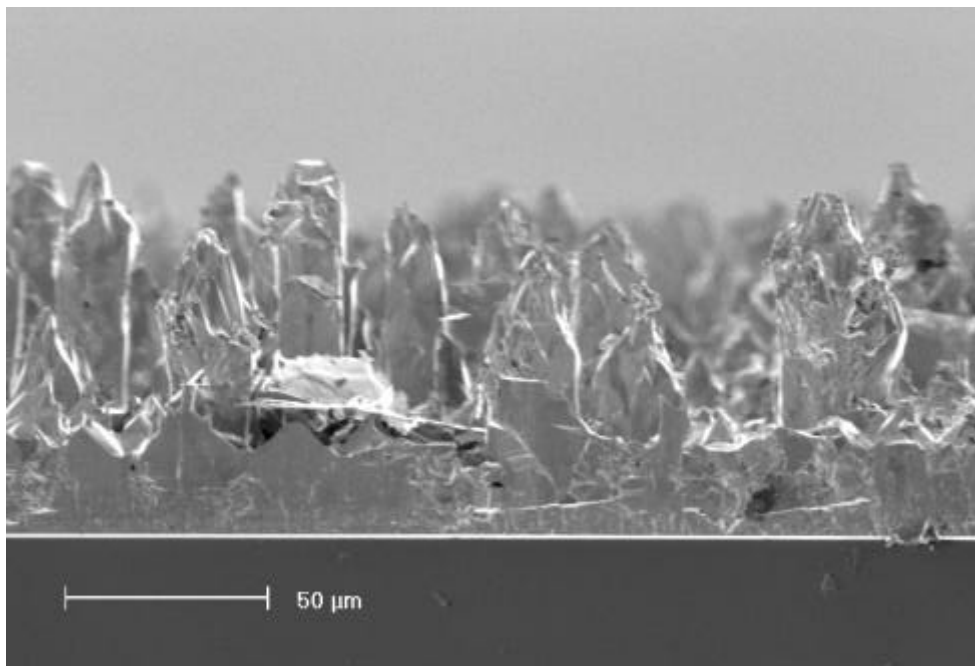


Abb. 5.21 REM Querschnittsaufnahme der mit 60 sccm NH₃ gewachsenen GaN Schicht aus Abb. 5.20.

Zusammenfassung

Als Fazit lässt sich feststellen, daß das Prozeßfenster für das Ausbilden einer homogenen GaN-Schicht primär von der Wachstumstemperatur abhängt und in einem ca. 100°C breiten Intervall von $T = 1100 - 1200^\circ\text{C}$ liegt. Die Temperaturen für das HTVPE-Wachstum von GaN liegen somit um bis zu 200°C höher als dies für andere Gasphasenepitaxieverfahren (wie MOCVD oder HVPE) der Fall ist. Dies wird dem metallischen Ga als Ga-Quelle zugerechnet, da es hierbei erst bei höheren Temperaturen (s.o.) zu einem stöchiometrischen Angebot von N- und Ga-Atomen kommt (im Gegensatz zu den gasförmigen Ga-Vorstufen der anderen Verfahren). Die weiteren Parameter wie p_{Reaktor} , f_{NH_3} und Substratabstand d beeinflussen im wesentlichen die Wachstumsrate r , wie dies in Gl. 16 dargestellt ist. Dabei ist eine Steigerung von r bis zu einem parameterabhängigen Grenzwert möglich, über den hinaus homogenes Wachstum unterbunden wird. Dies ist z.B. der Fall für zu niedrige Reaktordrücke p_{Reaktor} oder zu hohe NH₃-Flüsse f_{NH_3} . Die Parameter für homogenes Schichtwachstum sind in Tab. 5.1 nochmals zusammengefaßt, wobei sich für $T = 1150^\circ\text{C}$ und $p = 20 \text{ mbar}$ eine maximale Wachstumsrate von $r = 210 \mu\text{m/h}$ erreichen läßt.

Tab. 5.1 Parameter für das Wachstum homogener GaN Schichten im HTVPE Prozeß.

Temperatur [°C]	Druck [mbar]	NH ₃ Fluß [sccm]	Abstand Ga- Substrat [mm]
1100 – 1200	≥ 20	25	3

Darüber hinaus ist es möglich, den Temperaturbereich des homogenen Schichtwachstums nach niedrigeren Temperaturen hin zu erweitern. Dies geschieht durch Zugabe eines N₂-Flusses in den Reaktor während des Wachstumsprozesses. Diese Homogenisierung findet aber zu Lasten der Wachstumsrate r statt, die durch das Beimischen von N₂ gesenkt wird [The98].

5.1.4 Strukturelle und optische Eigenschaften

Die bisherige Charakterisierung der Schichten erfolgte anhand ihrer Morphologie. Damit konnte im Parameterraum der Bereich homogenen Schichtwachstums identifiziert werden. In diesem Abschnitt werden die Schichten hinsichtlich ihrer strukturellen und optischen Eigenschaften untersucht. Ziel ist es auch hier, in Analogie zur Morphologie, im Parameterraum Bereiche optimaler Eigenschaften aufzuzeigen.

An den bei $p = 20$ mbar gewachsenen GaN Schichten (s. Abb. 5.7) werden die strukturellen und optischen Eigenschaften ausführlicher diskutiert, da unter diesen Bedingungen auch der Substrateinfluß untersucht wurde.

Strukturelle Charakterisierung

Die strukturelle Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenbeugung in Theta Geometrie (XRC). Als Maß der Schichtqualität wurde die Halbwertsbreite des (0002) Beugungsreflexes benutzt. Bei der Serie mit einem Totaldruck von $p = 20$ mbar sind GaN-Schichten im Temperaturbereich von $T = 800 - 1300^\circ\text{C}$ auf Al₂O₃-Substraten und im Bereich von $T = 1000 - 1300^\circ\text{C}$ auf 6H-SiC-Substraten abgeschieden worden. Für beide Substratreihen sind die XRC-Halbwertsbreiten der GaN-Schichten in Abb. 5.22 über der Wachstumstemperatur aufgetragen. Die Reihen zeigen einen unterschiedlichen Verlauf. Die GaN/Al₂O₃-Schichten besitzen bei $T = 800^\circ\text{C}$ eine Halbwertsbreite von $\Delta\Theta = 1^\circ$, die für höhere Temperaturen rasch abnimmt, bei $T = 1000^\circ\text{C}$ aber einen Sprung auf fast $\Delta\Theta = 2^\circ$ macht, um dann sehr stark bis auf $\Delta\Theta = 0,07^\circ$ bei $T = 1150^\circ\text{C}$ abzufallen. Anschließend steigen die Werte bis $T = 1250^\circ\text{C}$ wieder stark an, um bei $T = 1300^\circ\text{C}$ wiederum abzufallen. Anders verhalten sich hingegen die Halbwertsbreiten der GaN/6H-SiC-Schichten. Sie zeigen einen flachen Verlauf mit einem Minimum von $\Delta\Theta = 0,2^\circ$ ebenfalls bei $T = 1150^\circ\text{C}$. Berücksichtigt man die Morphologie der GaN Schichten, erscheint das Bild klarer: Läßt man für GaN/Al₂O₃ die Wachstums-temperaturen unberücksichtigt, die keinerlei zusammenhängende Schichten aufweisen zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit mit dem ausgeprägten Minimum bei $T = 1150^\circ\text{C}$ (gestrichelte Kurve).

Die Werte für GaN/6H-SiC können gemeinsam betrachtet werden, da sie alle keine geschlossene Schicht aufweisen. Auf ihrer Kurve (gestrichelt) liegen auch die nicht zusammenhängenden GaN/Al₂O₃-Schichten.

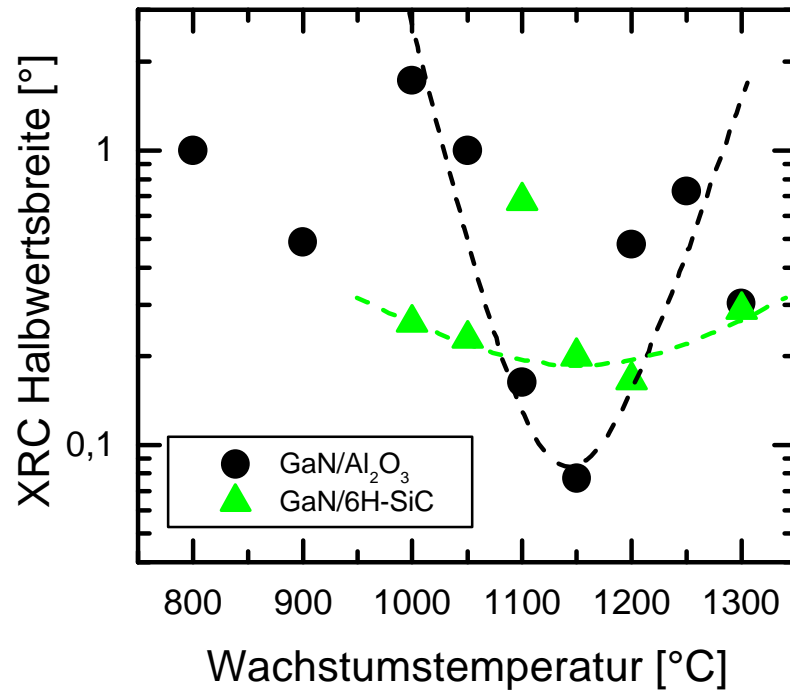


Abb. 5.22 Aufgetragen sind die XRC-Halbwertsbreiten von GaN in Abhängigkeit von der Temperatur, für Abscheidung auf Al₂O₃ (Kreise) und 6H-SiC (Dreiecke) bei $p = 20$ mbar und $f_{\text{NH}_3} = 25$ sccm.

Dieses Verhalten ist keineswegs ungewöhnlich. Bei 3D Wachstum sind die einzelnen Inseln meist nach einigen Monolagen zu ihren Volumenkristall-Gitterkonstanten relaxiert und somit unverspannt [Str90]. Zudem sind die einzelnen Inseln in Bezug aufeinander hochgradig orientiert (s. 5.1.1). Durch das Zusammenwachsen der Inseln bilden sich Gitterverzerrungen, meist durch Ausbildung von Kleinwinkelkorngrenzen (s.u.). Dies führt zu Verspannungen, die vor der Koaleszenz nicht vorhanden waren. Dadurch können geschlossene Schichten höhere XRC-Halbwertsbreiten als einzelne Kristallite aufweisen. Unter optimalen Bedingungen gewachsene Schichten jedoch zeigen deutlich schmalere Halbwertsbreiten, wie auch in Abb. 5.22.

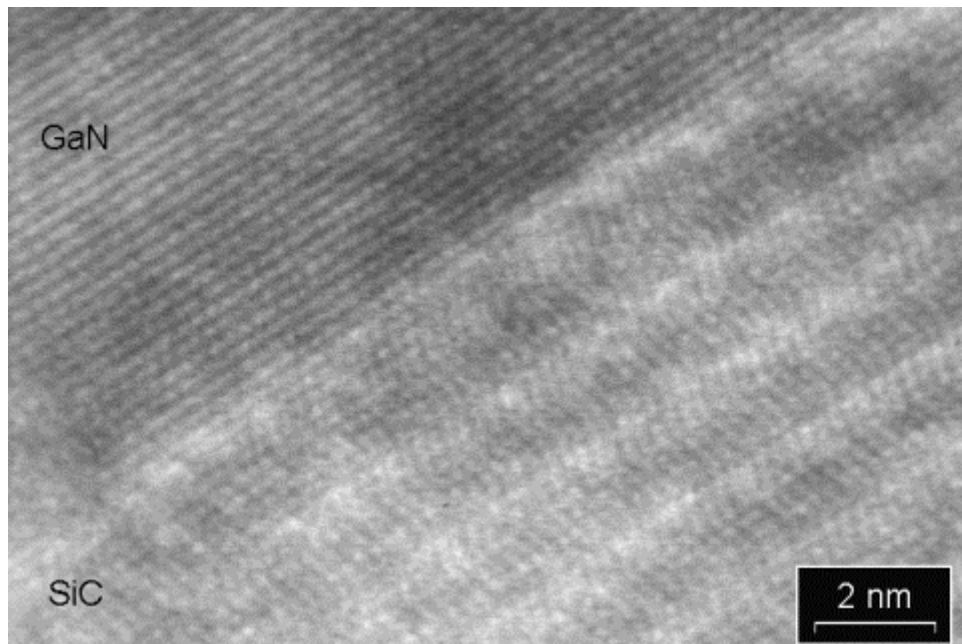


Abb. 5.23 HRTEM Aufnahme eines atomar ebenen Übergangs zwischen einer GaN-Schicht und Substrat, hier am Beispiel 6H-SiC dargestellt. Übergänge dieser Güte sind die Regel für GaN/Al₂O₃-Schichtsysteme.

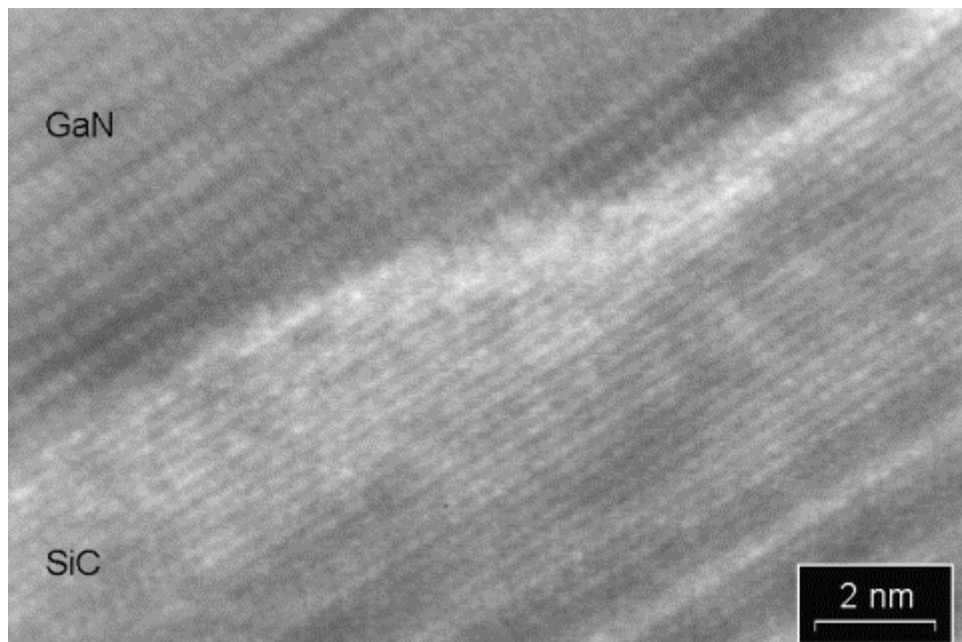


Abb. 5.24 HRTEM Aufnahme eines typischen Übergangs zwischen GaN und 6H-SiC. Die 6H-SiC Struktur ist in den oberen 5 nm gestört und führt zum Auswachsen eines ebensolchen GaN-Filmes.

Das fehlende Ausbilden einer Schicht beim Wachstum von GaN auf 6H-SiC ist auf den ersten Blick erstaunlich, da 6H-SiC im Vergleich zu Al_2O_3 eine deutlich geringere Gitterfehl-anpassung zu GaN aufweist, nur 3,5 % gegenüber 16 %. Die GaN-Proben wurden daraufhin mit TEM im normalen und hochauflösenden (high resolution, HR) Modus untersucht.

Die GaN-Schichten weisen folgende Charakteristika auf: Parallel zur Wachstumsrichtung der Kristallite werden Defekte gefunden, die nicht eindeutig klassifiziert werden können. Sehr wahrscheinlich handelt es sich dabei um Versetzungskanäle, die zudem mit Ausscheidungen (z.B. Ga oder Verunreinigungen) angefüllt sind. Senkrecht zu diesen Defekten bilden sich gerade Versetzungen aus, die somit parallel zum Interface verlaufen. Weitere auftretende Defekte, die ebenfalls parallel zum Interface liegen, sind Stapelfehler. Das Zusammenwachsen der einzelnen Kristallite hingegen verläuft sehr störungsarm. Die Anpassung erfolgt über Versetzungen und führt somit zur Ausbildung von Kleinwinkelkorngrenzen.

Der Unterschied zwischen den GaN/ Al_2O_3 - und GaN/6H-SiC-Schichten zeigt sich bei Betrachtung ihrer Interfaces in HRTEM Aufnahmen. Der Übergang zwischen GaN und Al_2O_3 ist scharf und monoatomar, trotz der hohen Gitterfehl-anpassung. Mitunter lassen sich solche Übergänge auch beim Durchmustern der GaN/6H-SiC-Interfaces finden (Abb. 5.23). Die Regel ist aber eine Störung in der Kristallstruktur der 6H-SiC-Substrate in den oberen 5 nm. Diese führt zu einem gestörten Wachstum der darauf abgeschiedenen GaN Schicht (Abb. 5.24). Beobachtet wurde diese Oberflächenrauhigkeit unabhängig vom Reinigungs-prozeß der 6H-SiC-Substrate. Ebenso tritt sie sowohl bei den nach der modifizierten Lely Methode gewachsenen Substraten wie auch denjenigen der Fa. CREE auf, wobei letztere eine bessere Oberflächenqualität aufweisen. Die Problematik der mangelnden Oberflächengüte bei 6H-SiC-Substraten ist bereits von anderen Gruppen beobachtet und für den mangelnden Erfolg beim Einsatz dieser Substrate für die GaN Epitaxie verantwortlich gemacht worden [Li195][Koy97]. Aufgrund dieser Ergebnisse erfolgten die weiteren Abscheidungen ausschließlich auf Al_2O_3 -Substraten.

Für das GaN-Wachstum wurde im wesentlichen der Temperatur-Druck-Parameterraum untersucht. Für die hergestellten Schichten sind die gemessenen XRC-Halbwertsbreiten je Druckbereich in Abb. 5.25 und Abb. 5.26 über der Wachstumstemperatur aufgetragen. Proben, die keine zusammenhängenden Kristallite aufwiesen, wurden beim Anpassen der eingezeichneten Kurven nicht berücksichtigt. Ohne auf die exakten Werte einzugehen, sollen die Verläufe der XRC Halbwertsbreiten kurz diskutiert werden.

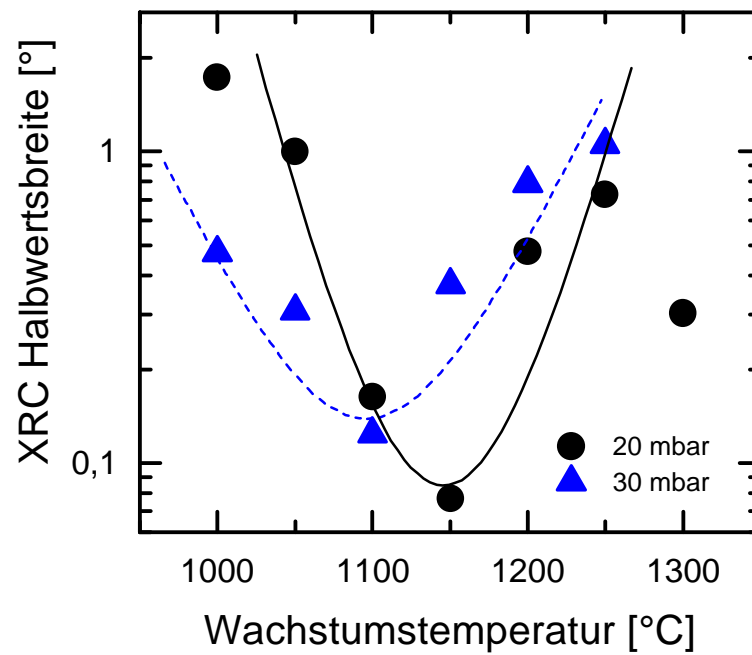


Abb. 5.25 XRC-Halbwertsbreiten aufgetragen über der Temperatur für GaN gewachsenen bei $p = 20$ mbar und 30 mbar und einem NH_3 -Fluß von $f_{\text{NH}_3} = 25$ sccm.

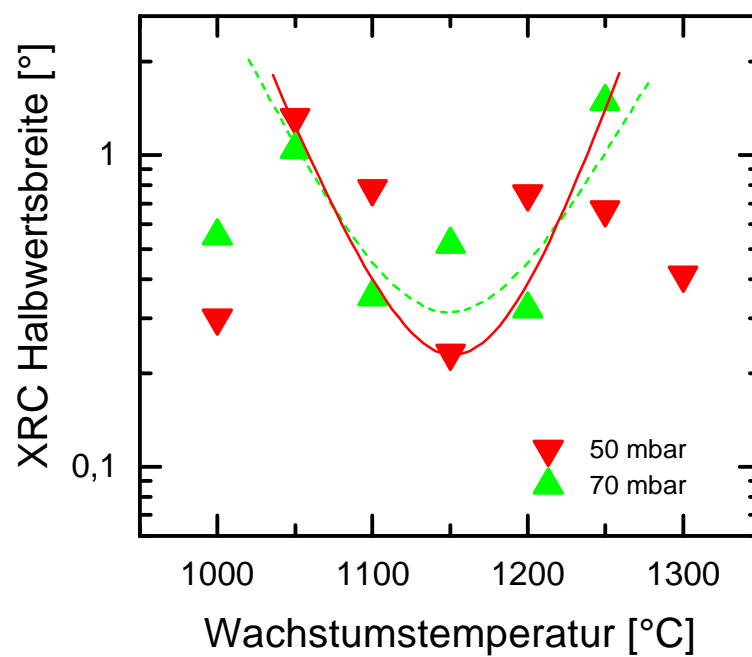


Abb. 5.26 XRC-Halbwertsbreiten aufgetragen über der Temperatur für GaN gewachsenen bei $p = 50$ mbar und 70 mbar und einem NH_3 -Fluß von $f_{\text{NH}_3} = 25$ sccm.

Innerhalb eines Druckbereiches hängt die strukturelle Qualität im wesentlichen von der Morphologie der GaN Schichten ab. Es besteht somit eine direkte Korrelation zwischen den Bereichen mit den geringsten Halbwertsbreiten und den Bereichen homogenen Schichtwachstums (vgl. Abb. 5.19). Das homogene Schichtwachstum wird durch die Wachstumstemperatur bestimmt und ist in einem Temperaturintervall von $T = 1100 - 1200^\circ\text{C}$ möglich. Betrachtet man eine bestimmte Wachstumstemperatur, stellt man fest, daß eine Steigerung des Wachstumsdruckes zu einer Erhöhung der Halbwertsbreiten führt. Mit zunehmendem Druck sinkt die strukturelle Qualität der GaN-Schichten. Die höchste Schichtqualität konnte für den Parametersatz $T = 1150^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ mbar}$ und $f_{\text{NH}_3} = 25 \text{ sccm}$ mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\Theta = 0,07^\circ$ erreicht werden.

Vergleichbare Werte ($\Delta\Theta = 0,067 - 0,083$) sind auch für optimierte MOCVD, MBE und HVPE GaN-Schichten berichtet worden (s. Tab. 11 in [Amb98]).

Optische Charakterisierung

Als Standardmethode für die optische Charakterisierung der GaN Schichten kam die Photolumineszenzspektroskopie zum Einsatz. Die Spektren wurden bei einer Proben temperatur von $T = 4 \text{ K}$ und einem Energiebereich von $E = 1,9 - 3,6 \text{ eV}$ aufgezeichnet. Anhand der unterschiedlichen strahlenden Rekombinationen lassen sich Rückschlüsse auf die optischen und auch strukturellen Eigenschaften der Proben ziehen. In Abb. 5.27 ist exemplarisch das PL Spektrum einer α -GaN-Schicht dargestellt, welches die Rekombinationen enthält, die hier zur Charakterisierung der Schichten herangezogen wurden. Im folgenden werden die Übergänge, beginnend bei hohen Energien, kurz erläutert.

Das PL-Spektrum wird von einem Übergang nahe der Bandlücke von α -GaN ($E_{\text{gap}} = 3,503 \text{ eV}$) dominiert. Dieser Übergang findet bei $3,472 \text{ eV}$ statt und besitzt eine Halbwertsbreite im Bereich einiger meV. Es handelt sich dabei um die Rekombination eines Exzitons gebunden an einen neutralen Donator (D^0X) [Din71]. Durch die residuäre n-Typ Hintergrunddotierung nominell undotierter GaN-Schichten ist dies der vorherrschende exzitonische Übergang. Die D^0X Halbwertsbreite kann als Kriterium für die Qualität der Schicht herangezogen werden. Strukturelle Inhomogenitäten, wie auch hohe residuäre Ladungsträgerdichten, führen zu einer Verbreiterung der D^0X Rekombination [Ler97]. Die schmalsten Halbwertsbreiten konnten an HVPE Volumenschichten und homoepitaktisch gewachsenem GaN gemessen werden ($\Delta E \sim 1,0 \text{ meV}$) [Vol96][Pak96]. Die energetische Position des D^0X kann durch Einflüsse wie den Starkeffekt [Han70][Kuk70] und biaxiale Verspannung [Gil95][Vol96] beeinflusst werden.

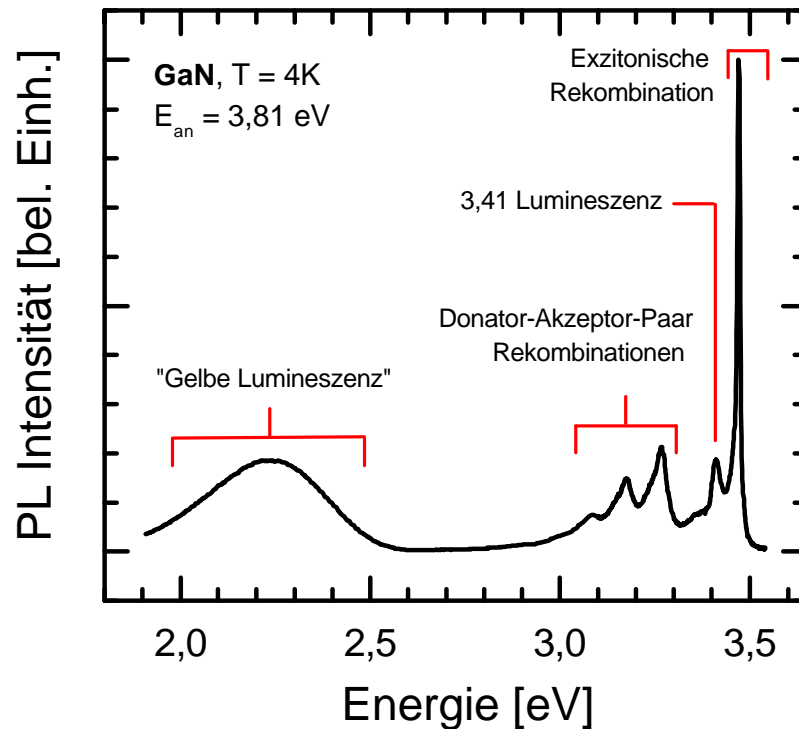


Abb. 5.27 PL Übersichtsspektrum von GaN bei $T = 4$ K. Sämtliche strahlenden Rekombinationen, die in dieser Arbeit zur optischen Charakterisierung von GaN verwendet werden, sind eingezeichnet.

Eine weiterer Lumineszenzübergang mit einer Halbwertsbreite von einigen 10 meV findet sich bei 3,41 eV. Durch zeitaufgelöste PL Messungen konnte gezeigt werden, daß es sich dabei um eine exzitonische Rekombination handelt. Diese findet an einem strukturellen Defekt statt, der durch Ionenimplantation erzeugt werden kann [Fis98]. TEM Untersuchungen in Verbindung mit theoretischen Betrachtungen favorisieren Stapelfehler als relevanten strukturellen Defekt. Damit läßt sich die 3,41 Lumineszenz als Exziton in einem α -GaN/ β -GaN/ α -GaN Quantentopf beschreiben [Alb97][Reb97] und kann als optischer Nachweis von Stapelfehlern betrachtet werden.

Bei tieferen Energien ist eine Dreiergruppe von Lumineszenzübergängen zu beobachten, mit den typischen Intensitätsverhältnissen, wie sie in Abb. 5.27 zu sehen sind. Der erste Übergang besitzt eine Rekombinationsenergie von ca. 3,28 eV. Die anderen beiden Übergänge folgen in einem energetischen Abstand von 92 meV und 184 meV. Bei den Emissionen handelt es sich, beginnend bei der 3,28 eV Lumineszenz, um die Null-Phonon-Linie einer Donator-Akzeptor-Paar (DAP) Rekombination, die von zwei LO Phononenrepliken begleitet wird

($E_{\text{LO-Phonon}} = 92 \text{ meV}$) [Mey95]. Aus Plausibilitätsgründen wird als beteiligter Akzeptor C_N vermutet [Fis95b]. Unterstützt wird diese Zuordnung durch MOCVD gewachsene GaN:C-Schichten. Die Dotierung erfolgte über CCl_4 . Die Filme zeigen diesen DAP-Übergang als dominante PL Rekombination [Ler97].

Darüber hinaus ist im PL Spektrum eine breite Lumineszenzbande sichtbar, die ein Maximum bei ca. 2,2 eV besitzt. Sie wird allgemein als "Gelbe Lumineszenz" bezeichnet (YL, Yellow Luminescence). Verschiedene Methoden haben gezeigt, daß ihr Ursprung GaN-Bereichen mit hohen Defektdichten zugeordnet werden kann. Das Intensitätsverhältnis von D^0X zu YL Lumineszenz kann als weiteres Maß für die strukturelle Qualität dienen. Über die genaue mikroskopische Struktur wie auch das zugrunde liegende Rekombinationschema gibt es kontroverse Meinungen. Es könnte sich um einen Übergang zwischen flachem Donator zu tiefen Akzeptor [Ogi80][Gla94], aber auch flachem Donator zu tiefen Donator handeln [Hof95]. *Ab initio* Berechnungen sehen in der Ga-Leerstelle zumindest den dominanten Defekt [Neu96]. Dies scheint sich durch experimentelle Beobachtungen bei MBE gewachsenen Schichten zu bestätigen [Rie97].

Für die HTVPE GaN-Schichten werden die PL Spektren und ihre Änderung mit der Wachstumstemperatur ausführlich anhand der Spektren der GaN/ Al_2O_3 -Serie diskutiert, die bei $p = 20 \text{ mbar}$ gewachsen wurden. Die PL Spektren wurden bei $T = 4 \text{ K}$ aufgenommen, auf ihre maximale Intensität normiert und vertikal versetzt in Abb. 5.28 dargestellt.

Unterhalb einer Wachstumstemperatur von $T = 1000^\circ\text{C}$ zeigen die Schichten kaum Lumineszenzintensität (erkennbar an der an sich schwachen Laserlinie bei 2,8 eV). Erst ab $T = 1000^\circ\text{C}$ nimmt die Intensität zu und es zeigt sich ein für α -GaN typisches PL Spektrum. Eine breite exzitonische Rekombination und der DAP Übergang gefolgt von den Phononenrepliken ist zu beobachten. Für Wachstumstemperaturen oberhalb $T = 1100^\circ\text{C}$ nehmen die exzitonischen Linienbreiten deutlich ab. Der D^0X Übergang und die 3,41 Lumineszenz können einzeln aufgelöst werden. Die DAP Rekombinationen haben gegenüber den bandkantennahen Rekombinationen klar an Intensität verloren. Bis einschließlich $T = 1200^\circ\text{C}$ bleiben diese Lumineszenzeigenschaften annähernd gleich, bei $T = 1150^\circ\text{C}$ ist auch die 3,41 Defektlumineszenz verschwunden. Oberhalb $T = 1200^\circ\text{C}$ werden die Spektren schlagartig schlechter. Im Bereich der exzitonischen und DAP Rekombinationen ist nur eine breite Lumineszenzbande sichtbar, innerhalb dieser keine Übergänge aufgelöst werden können. Darüber hinaus hat die YL, die vorher kaum sichtbar war, stark an Intensität gewonnen. Für $T = 1300^\circ\text{C}$ schließlich dominiert die YL das PL Spektrum.

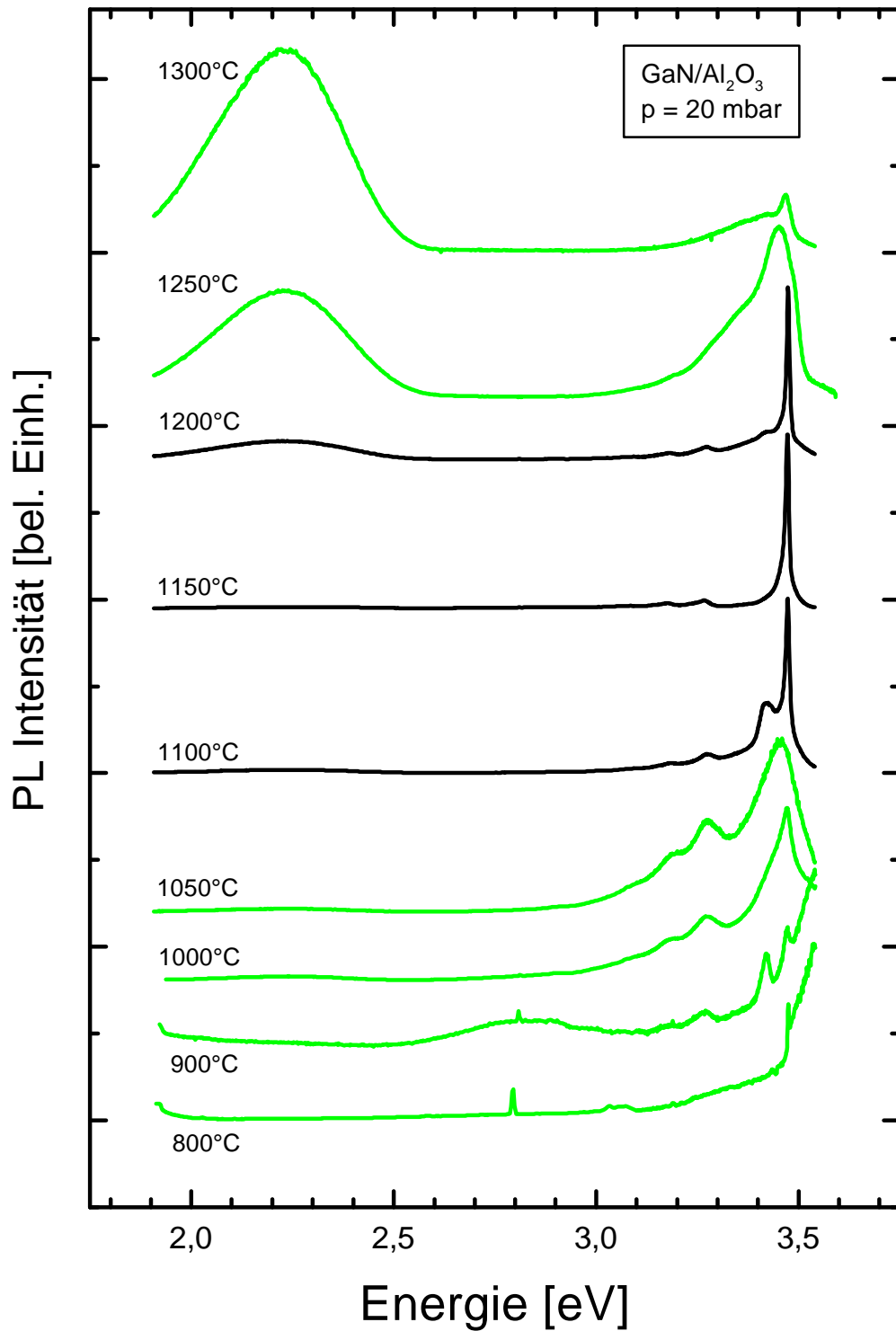


Abb. 5.28 PL Spektren von GaN/Al₂O₃ aufgenommen bei $T = 4$ K. Die Spektren wurden normiert und zur besseren Übersicht vertikal versetzt.

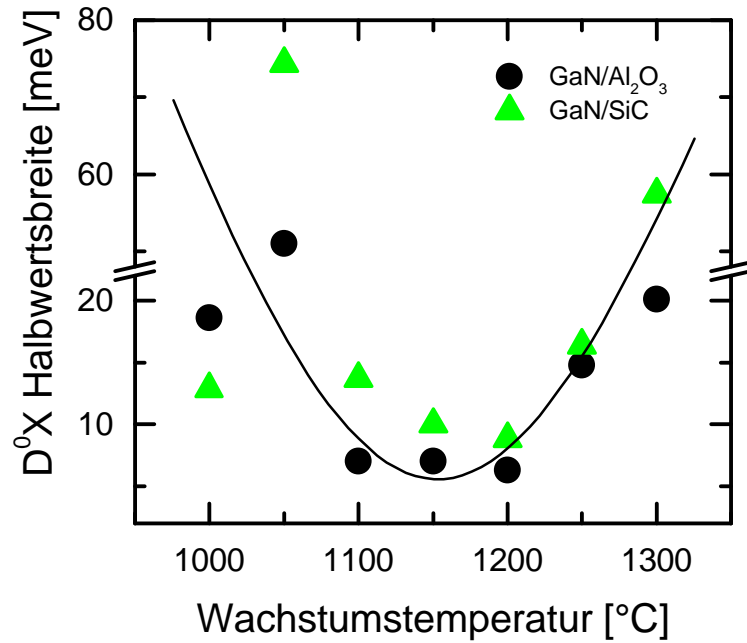


Abb. 5.29 D^0X Halbwertsbreiten aufgetragen über der Wachstumstemperatur für GaN abgeschieden bei $p = 20$ mbar und $f_{\text{NH}_3} = 25$ sccm auf Al_2O_3 und 6H-SiC.

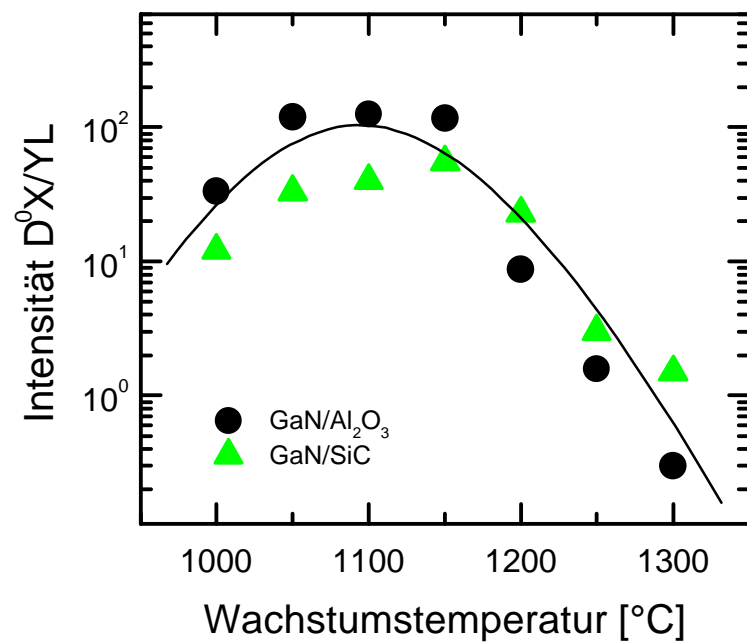


Abb. 5.30 Das PL Intensitätsverhältnis D^0X/YL für GaN abgeschieden bei $p = 20$ mbar und $f_{\text{NH}_3} = 25$ sccm auf Al_2O_3 und 6H-SiC über der Wachstumstemperatur aufgetragen.

Qualitativ zeigt GaN auf 6H-SiC die gleichen PL-Spektren wie sie für GaN/Al₂O₃ in Abb. 5.28 aufgetragen sind. Die Beschreibung ist nochmals anhand der beiden Maßzahlen D⁰X-Halbwertsbreite und D⁰X/YL Intensitätsverhältnis zusammenfassend für beide Substratmaterialien in Abb. 5.29 und Abb. 5.30 dargestellt.

Die D⁰X-Halbwertsbreiten zeigen in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur einen parabelförmigen Verlauf, der ein Minimum im Temperaturintervall von T = 1100 - 1200°C aufweist, mit Werten von $\Delta E = 6 - 7$ meV. Für nicht aufgelöste Spektren stammen die Werte aus angepaßten Kurven. Die höchsten D⁰X/YL Verhältnisse (> 100) finden sich bei leicht tieferen Temperaturen als die minimalen D⁰X-Halbwertsbreiten. Eine starke Zunahme der YL Lumineszenz im Vergleich zu exzitonischen Rekombinationen zeigt sich für Temperaturen oberhalb T = 1150°C.

Die minimalen D⁰X-Halbwertsbreiten liegen in dem gleichen Temperaturintervall, in dem auch homogenes GaN-Schichtwachstum auf Al₂O₃ realisiert wird. Die Lumineszenz-eigenschaften des auf 6H-SiC abgeschiedenen GaN stimmen aber mit denjenigen der GaN/Al₂O₃-Schichten überein. Dies läßt wiederum nur den Schluß zu, daß die Lumineszenz-eigenschaften maßgeblich von der Wachstumstemperatur bestimmt werden, unabhängig von der Morphologie des abgeschiedenen Materials. Mit anderen Worten es reichen einige sehr gute Kristallite in einer sonst minderwertigen oder nicht geschlossenen Schicht aus, um ein hervorragendes PL Spektrum dieser Probe zu liefern. Die PL kann also erst nach Bestimmung des Schichtwachstums und der strukturellen Eigenschaften als ein weiteres Kriterium zur Beurteilung einer Probe herangezogen werden.

Für den Temperatur-Druck-Parameterraum wird anhand der D⁰X-Halbwertsbreite der Einfluß der äußeren Parameter auf die PL-Eigenschaften betrachtet. Die aus angepaßten Kurven erhaltenen Halbwertsbreiten sind in der Abb. 5.31 über der Wachstumstemperatur aufgetragen. Die Wachstumsdrücke werden durch unterschiedliche Symbole dargestellt.

Das Minimum der Halbwertsbreiten, daß sich bei p = 20 mbar bei T = 1150°C befindet, verschiebt sich mit zunehmendem Druck zu tieferen Temperaturen bis zu T \approx 1050°C bei p = 70 mbar. Zugleich verbreitert sich die D⁰X-Rekombination von $\Delta E = 6$ meV auf $\Delta E = 15$ meV durch die Drucksteigerung von p = 20 mbar auf p = 70 mbar. Vergleiche mit dem Verlauf der Morphologie (Abb. 5.19) und den strukturellen Eigenschaften zeigen keine Korrelation mit dem Verhalten der PL-Eigenschaften. Dies bestätigt, daß zur Ausbildung der exzitonischen Rekombination in den α -GaN-Schichten der Wachstumstemperatur eine wesentliche Rolle zukommt. GaN-Mikrokristallite, die z.B. bei T = 1200°C und p = 15 mbar gewachsen wurden, zeigten z.B. Linienbreiten mit $\Delta E \approx 3$ meV [Fis95].

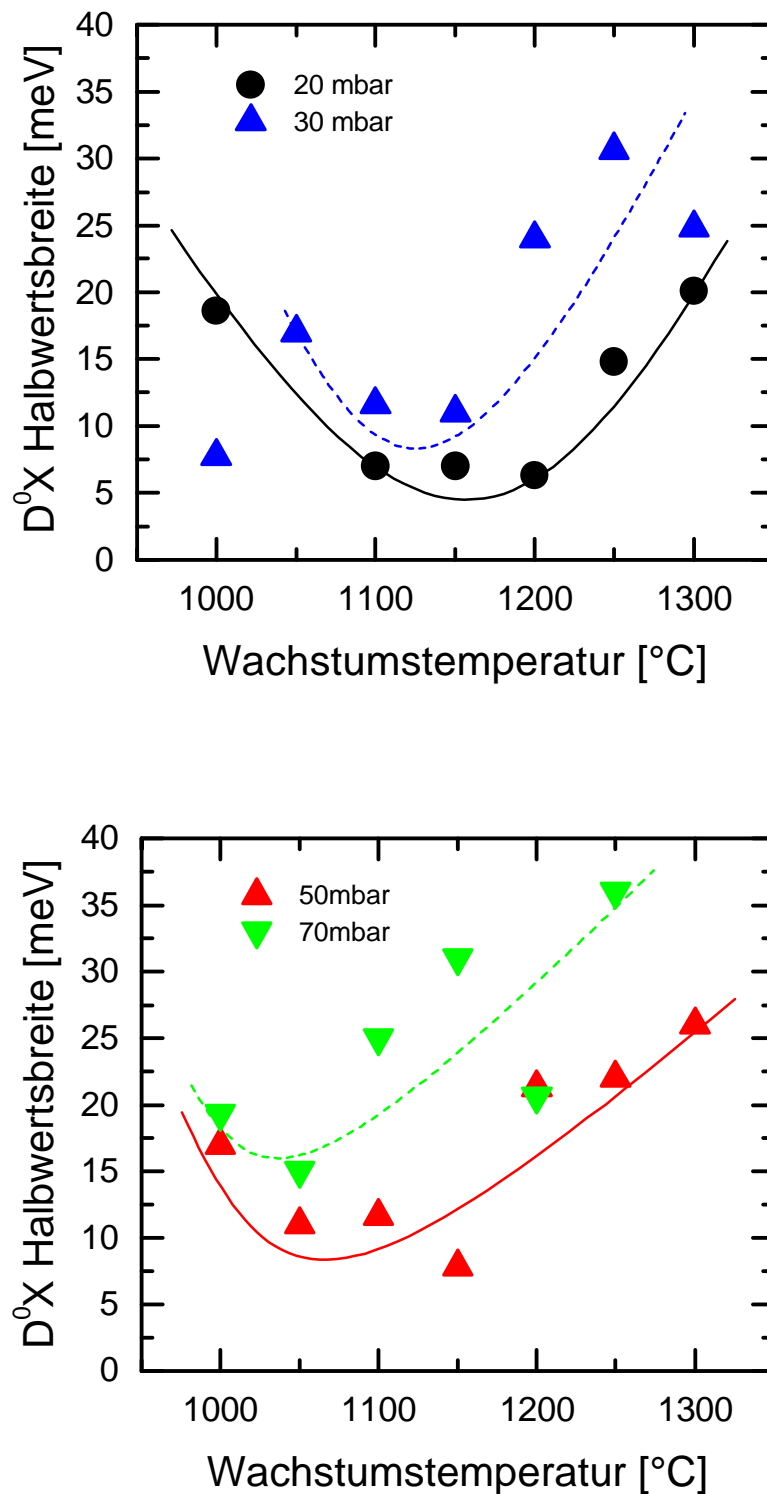


Abb. 5.31 D^0X -Halbwertsbreiten gemessen bei $T = 4$ K für $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten, abgeschieden bei $f_{\text{NH}_3} = 25$ sccm und verschiedenen Drücken (Oberes Bild: $p = 20$ mbar und $p = 30$ mbar; unteres Bild: $p = 50$ mbar und $p = 70$ mbar).

Nach der Charakterisierung der "optischen Qualität" der α -GaN Schichten anhand der D^0X -Rekombination wird nun gesondert die Entwicklung der 3,41 Lumineszenz betrachtet: Bei der Durchmusterung der Einzelspektren fallen zwei Abhängigkeiten dieser Lumineszenz von den äußeren Parametern auf.

Für eine Wachstumstemperatur von $T = 1000^\circ\text{C}$ und für $p > 20$ mbar zeigt sich eine vom D^0X getrennt aufgelöste 3,41 Lumineszenz. In Abb. 5.32 sind die PL-Spektren dieser Proben im Energiebereich nahe der Bandkante aufgetragen.

Für $p = 30$ mbar bildet sich ein scharfer D^0X -Übergang aus, gefolgt von einer gut aufgelösten 3,41 Lumineszenz, der sich bei niedrigeren Energien kein weiterer Lumineszenzübergang anschließt. Für $p = 50$ mbar hat die 3,41 Linie an Intensität zugenommen. Zusätzlich zeigt sich an ihrer niederenergetischen Seite eine lang auslaufende Flanke, welche keine definierten Übergänge aufweist. Steigert man den Wachstumsdruck weiter auf $p = 70$ mbar, wird die 3,41 Linie zum dominierenden Übergang im PL Spektrum. Zugleich bilden sich aus der vormals verwaschenen niederenergetischen Flanke zwei Lumineszenzübergänge heraus, deren Maxima bei ca. 3,32 eV und 3,26 eV liegen.

Die 3,26 eV entsprechen fast der Übergangsenergie des DAP in α -GaN, allerdings fehlen die zwei typischen LO-Phononrepliken. Eine strahlende Rekombination bei 3,32 eV ist für reines α -GaN nicht bekannt. Das Auftreten der 3,41 Lumineszenz in α -GaN kann als Indikator für Stapelfehler in der Schicht gewertet werden. Aus einer Zunahme ihrer Intensität kann auf einen erhöhten Einbau von Stapelfehlern in die Schichten geschlossen werden. Mikroskopisch wiederum entsprechen die Stapelfehler nichts anderem als Einschlüsse von β -GaN in die hexagonale Matrix. Der typische Lumineszenzübergang in β -GaN ist das D^0X_{kub} bei 3,26 eV [Men96]. Eine Rekombination bei 3,3 eV wurde in α -GaN-Schichten beobachtet, die bis zu 1 % Anteile an β -GaN aufwiesen. Diese Lumineszenz konnte der Band-Band-Rekombination (e - h_{kub}) kubischer Einschlüsse in der hexagonalen Matrix zugeordnet werden [Rie97]. Dadurch, daß das Fermi-niveau in der hexagonalen Matrix oberhalb der kubischen Bandlücke liegt, tritt der Moss-Burstein-Effekt [Bur54][Mos54] auf und die Rekombination erfolgt oberhalb der kubischen Bandlücke (Tab. 2.3). Die Übereinstimmung der Lumineszenzenergien führt zu dem Schluß, das die beiden Übergänge aus Anteilen kubischer Phasen in unseren Schichten stammen. Ihre Konzentration scheint bei den $p = 70$ mbar-gewachsenen Schichten am höchsten zu sein.

Betrachtet man sich für $p = 70$ mbar die Evolution der PL-Spektren mit der Wachstumstemperatur, ergibt sich folgendes Bild (Abb. 5.33):

Bei $T = 1000^\circ\text{C}$ ist die 3,41 Linie die dominierende Rekombination, die beiden kubischen Übergänge sind klar ausgeprägt. Für zunehmende Temperaturen bis $T = 1100^\circ\text{C}$ nimmt die

Intensität der 3,41 Linie gegenüber der D^0X_{hex} Lumineszenz weiter zu, ebenso die Intensität der beiden kubischen Übergänge. In diesem Temperaturbereich sind die hexagonalen Übergänge zu niedrigeren Energien hin verschoben. Ein Grund für diese Rotverschiebung könnte der Aufbau tensiler Verspannung aufgrund der kubischen Phase sein.

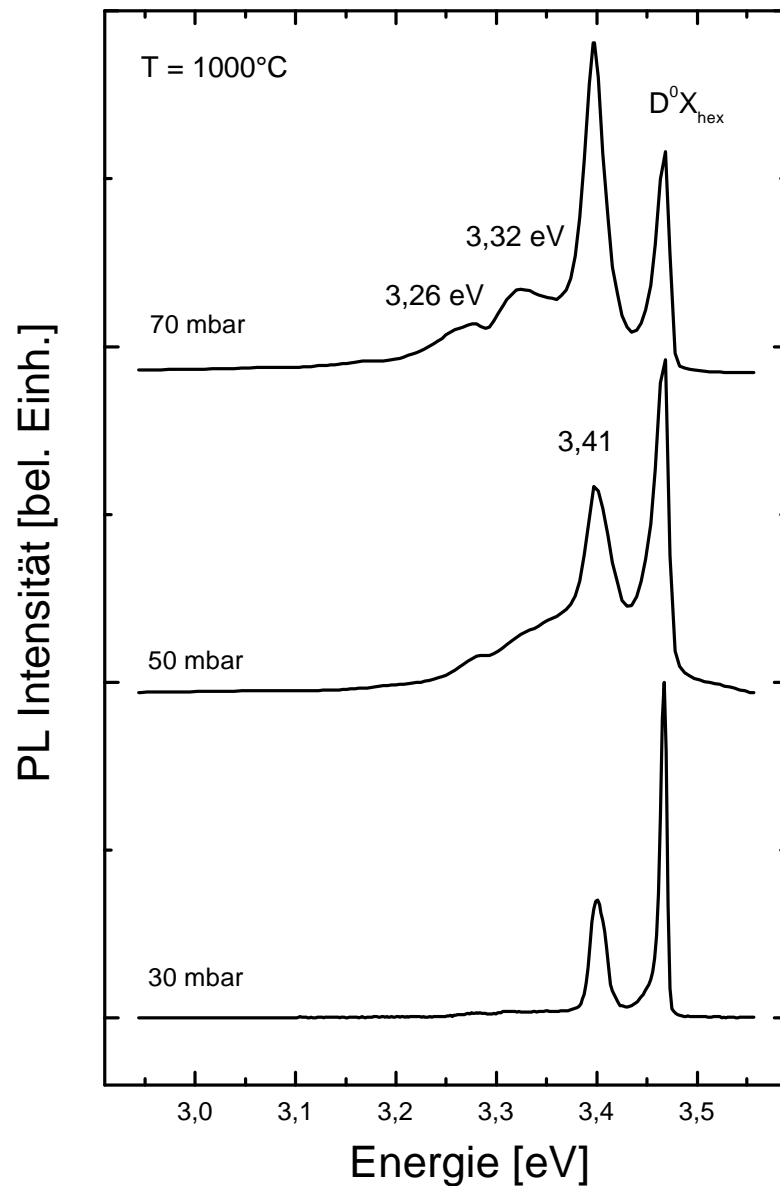


Abb. 5.32 Evolution der bandkantennahen PL mit zunehmendem Druck für GaN hergestellt bei $T = 1000^\circ\text{C}$.

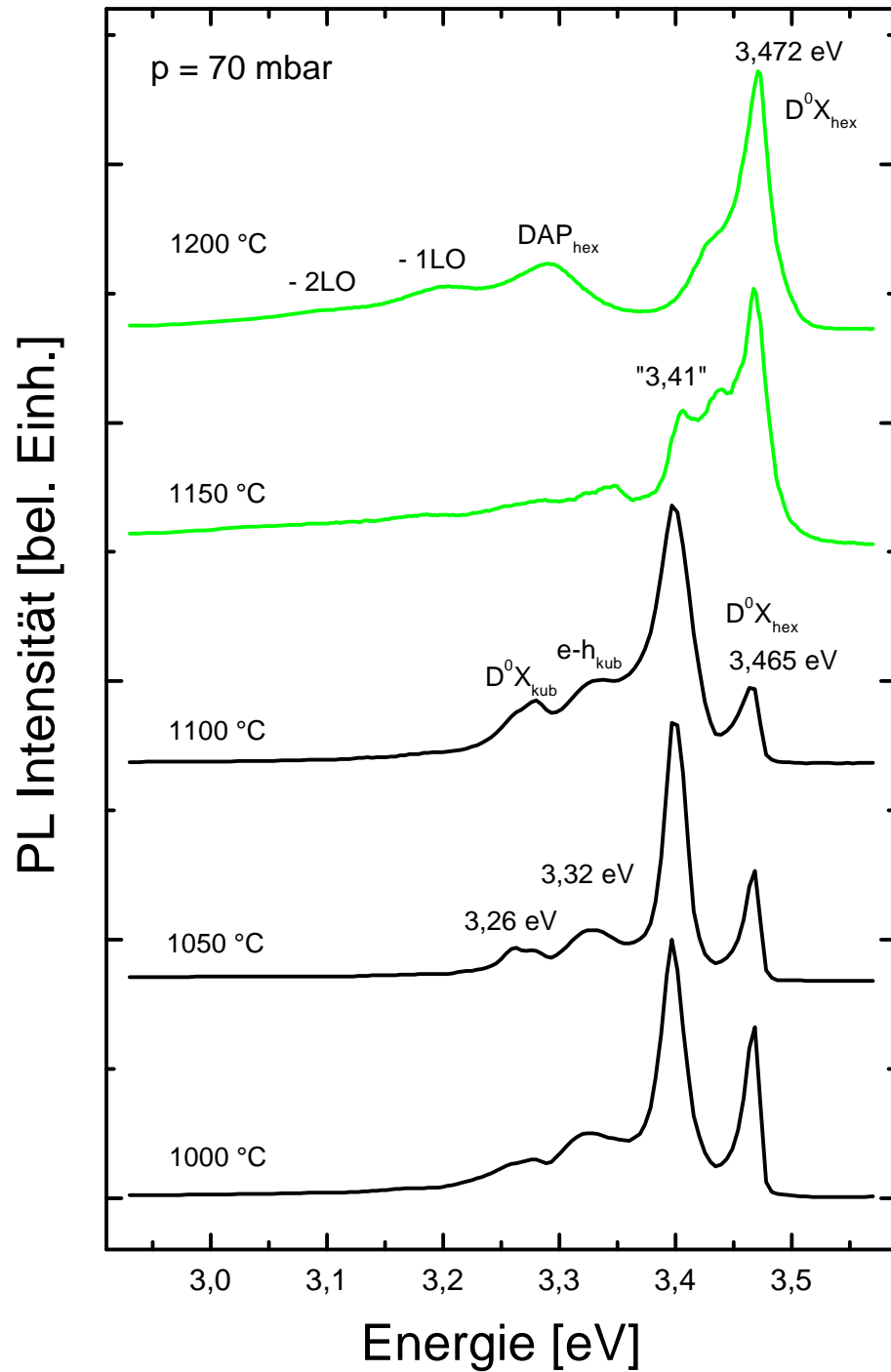


Abb. 5.33 Entwicklung der bandkantennahen PL mit zunehmender Wachstumstemperatur für GaN hergestellt bei $p = 70$ mbar.

Von $T = 1100^\circ\text{C}$ nach $T = 1150^\circ\text{C}$ tritt ein schlagartiger Wechsel im Bild der PL-Spektren auf. Der D^0X_{hex} Übergang ist wieder die dominierende Rekombination, die Intensität der 3,41 Linie ist im Vergleich signifikant zurückgegangen. Zwischen beiden tritt ein weiterer bisher unbekannter Übergang auf. Die Intensität des kubischen Band-Band-Überganges ist ebenfalls gesunken.

An der Stelle des D^0X_{kub} scheint es zu einer Überlagerung des kubischen D^0X und der hexagonalen DAP-Rekombination zu kommen, da die zwei typischen LO-Phononrepliken bei niedrigeren Energien nun auftreten. Für weiter zunehmende Temperaturen sind sämtliche kubischen Übergänge verschwunden.

Ein Nachweis der kubischen Phase mit Hilfe von Röntgenbeugung war nicht möglich, da die Gitterkonstante der kubischen Phase in [111] und der hexagonalen Phase in [0001] Richtung identisch sind [Lei92]. Sie lassen sich in Theta-2Theta-Beugungsgeometrie nicht trennen.

Zusammenfassung

Die strukturellen Eigenschaften, gemessen an der XRC Halbwertsbreite des (0002) GaN Beugungsreflexes, orientieren sich an der Morphologie und lassen sich den Bereichen I – III in Abb. 5.19 zuordnen. Für eine konstante Wachstumstemperatur führt eine Druckerhöhung zu geringerer struktureller Qualität.

Die optische Qualität der GaN-Schichten wurde an der Halbwertsbreite der D^0X Rekombination in α -GaN gemessen. Es stellt sich heraus, daß keine Korrelation mit der Morphologie der Schichten besteht. Die Halbwertsbreite hängt primär von der Wachstumstemperatur ab, auch wenn sich keine geschlossenen Filme ausbilden (s. z.B. GaN/6H-SiC). Die PL einer Schicht kann somit nur als weiteres Vergleichsmerkmal dienen, wenn die Morphologie und die strukturellen Eigenschaften bereits bestimmt wurden.

In GaN Schichten, die bei $p \geq 50$ mbar und $T \leq 1150^\circ\text{C}$ gewachsen wurden, konnte mittels PL die kubische Phase nachgewiesen werden.

Ausgehend von Tab. 5.1 (Bereich des optimalen Schichtwachstums) in Kombination mit den gemessenen optimalen strukturellen und optischen Eigenschaften sind in Tab. 5.2 die optimalen Parameter für die HTVPE Herstellung von GaN zusammengefaßt.

Tab. 5.2 Optimale Herstellungsparameter für GaN mit HTVPE gemessen an der Morphologie, der XRC Halbwertsbreite ($0,07^\circ$) und der D^0X Halbwertsbreite (7 meV).

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Druck [mbar]	NH_3 Fluß [sccm]
1150	20	25

Dokumentation der Schichtverbesserung

Das Verständnis des Wachstumsprozesses und die Erkenntnis der optimalen Wachstumsparameter führt letztlich zu einer Verbesserung der Schichtqualität. Um diese Optimierung zu dokumentieren, wurde die qualitativ hochwertigste Probe, die zu Beginn dieser Arbeit zur Verfügung stand [Fis96], mit einer bei nun optimierten Bedingungen gewachsenen Probe verglichen.

Die wesentlichen Schichteigenschaften und Herstellungsparameter sind in Tab. 5.3 aufgelistet. Trotz einer fünf Mal höheren Wachstumsrate konnte die strukturelle Qualität leicht verbessert werden.

Tab. 5.3 Vergleich besten Probeneigenschaften aus [Fis96] und dieser Arbeit.

Eigenschaft	Probe aus [Fis96]	Diese Arbeit
Wachstumsrate r [$\mu\text{m}/\text{h}$]	40	210
Schichtdicke [μm]	20	70
XRC Halbwertsbreite [$^\circ$]	0,11	0,07
D^0X Halbwertsbreite bei $T = 4 \text{ K}$ [meV]	4	7

Da die D^0X Halbwertsbreite wie oben ausgeführt ein kritischer Wert ist, wurde als weitere Maßzahl für die optische Qualität die optische Verstärkung gewählt. Diese wird unter hohen Laser-Anregungsleistungen gemessen. Dabei treten nichtlineare Prozesse auf, die bei ausreichender Schichtqualität zu stimulierter Emission führen und eine positive optische Verstärkung (Gain) zur Folge haben.

Die optische Verstärkung wurde mit Hilfe der Gainspektroskopie nach der Methode der variablen Strichlängen bestimmt [Eck98]. Die Gainspektren der beiden Proben wurden bei $T = 4 \text{ K}$ aufgenommen und sind in Abb. 5.34 dargestellt. Ohne auf die genauen Verstärkungsprozesse einzugehen, konnte unter Berücksichtigung der Anregungsleistung der optische Gain im exzitonischen Bereich durch Optimierung des Wachstums um einen Faktor 7,5 vervielfacht werden. Die optische Qualität von GaN konnte durch die Optimierung entscheidend verbessert werden.

Im Vergleich dazu erreichte die Verstärkung in einer $300 \mu\text{m}$ dicken HVPE Schicht einen Wert von $g = 200 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Anregungsleistung von $1 \text{ MW}/\text{cm}^2$.

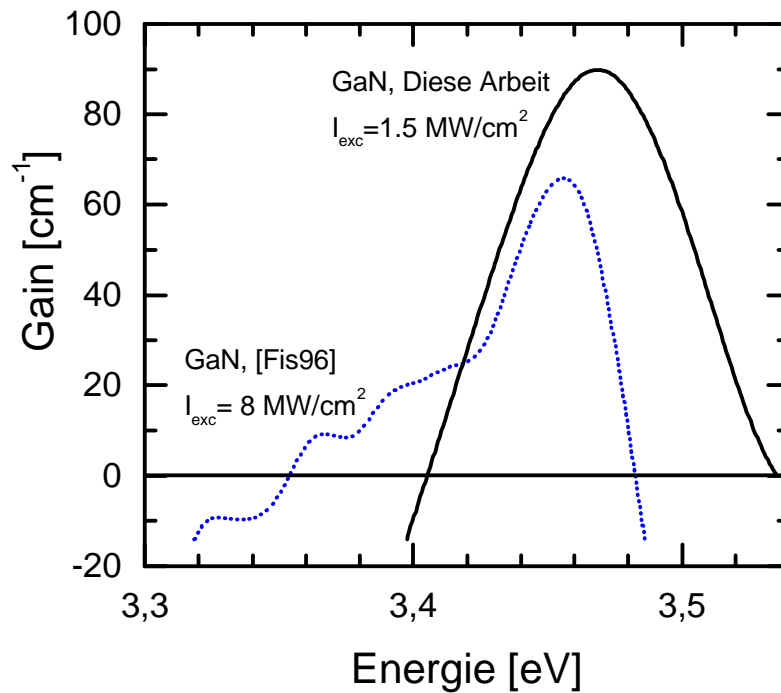


Abb. 5.34 Vergleich der optischen Verstärkung von GaN-Schichten aus [Fis96] und dieser Arbeit.

5.1.5 Dotierung und Verunreinigungen

Bisher zeigen nominell undotierte GaN-Schichten eine n-Typ Hintergrunddotierung. Aufgrund des hohen N-Partialdruckes und der geringen Dekompositionstemperatur von GaN wurde die Stickstofflücke V_N als möglicher Verursacher angesehen [Mar69]. Als alternative Erklärung gilt die Kontamination mit typischen Verunreinigungen wie Si oder O [Sei83]. *Ab initio* Dichtefunktional-Rechnungen lassen die Bildung einer V_N in n-Typ-GaN energetisch unwahrscheinlich erscheinen [Neu94]. Eine Verringerung der residuären n-Typ-Ladungsträgerdichten wird zunehmend in Verbindung mit dem Einsatz reineren NH_3 und besserer Feuchtigkeitsfilter (O, H_2O) für NH_3 genannt [Sch98a][Pak98]. Die niedrigsten freien Ladungsträgerdichten für nominell undotierte GaN-Schichten, die dokumentiert sind, liegen im Bereich $n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [Amb98].

Für die gezielte n-Dotierung von GaN wird Si verwendet, das sich auf Ga Platz einbaut [Nak92][Göt95]. Ebenso bildet O auf N Platz einen flachen Donator in GaN [Nie97]. Mit beiden Elementen läßt eine n-Dotierung bis in den Bereich von $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Ladungsträgern

erreichen. Die typische Tiefe der Donatorniveaus liegt bei $E_D = 30$ meV. Während Si für den gesamten Kompositionsbereich von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ als Donator eingesetzt werden kann, verändert O sein Verhalten bei ca. $x = 0,4$ von einem flachen zu einem tiefen Donator [Wet97].

Erfolgreiche P-Dotierung läßt sich durch den Einbau von Mg auf Ga Platz realisieren [Ama89]. Erfolgt das Wachstum in H_2 -Atmosphäre ist ein nachfolgendes Tempern in N_2 -Atmosphäre notwendig, um den Mg Akzeptor zu aktivieren. Da dieser bereits ein Tiefe von $E_A = 250$ meV besitzt, gibt es ein Bestreben einen flacheren Akzeptor zu finden. C auf Ga Platz besitzt einen etwas geringeren Abstand vom Valenzband von $E_A = 235$ meV [Fis95b][Bog96]. Die p-Dotierung mit C erfolgt über CCl_4 . Für niedrige Trägerdichten ($n \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) war dies erfolgreich [Abe95], für höhere trat Kompensation bis hin zu n-Leitung auf [Ler97]. Als ein weiterer flacher Akzeptor wird Be gehandelt, basierend auf *Ab initio* Rechnungen [Neu98].

Residüäre n-Typ Hintergrunddotierung

Die HTVPE GaN-Schichten sind n-leitend. Eine stichprobenartige Untersuchung der Proben mit SIMS läßt O als wesentliche Verunreinigung erkennen. Da kein SIMS Standard für O zu Verfügung steht, können keine quantitativen Angaben gemacht werden. Eine mögliche Quelle des O ist der Restgehalt im NH_3 , der als Stickstoffquelle dient. Bei LPCVD Schichten, die mit derselben Quelle gewachsen wurden, konnte O als maßgeblicher Donator identifiziert werden [Top97].

Untersuchung der HTVPE-Schichten mit Raman-Steuerung (Energieposition der LPP+ Mode [Sie98]) und Analyse der DAP-Rekombinationen [Fis95a] lassen auf freie Ladungsträgerdichten im Bereich von $n = 10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ schließen. Auch sind Hinweise auf eine auftretende Kompensation zu finden. Als beteiligter Akzeptor wird C vermutet. Das Vorhandensein in den GaN-Schichten konnte mit SIMS nachgewiesen werden. Als Quelle der C-Verunreinigung fungiert wahrscheinlich der Graphitsuszeptor.

p-Dotierung durch Feststoffquellen

Trotz der noch hohen n-Typ-Hintergrunddotierung sollte durch erste Experimente die Praktikabilität der p-Dotierung im HTVPE-Prozeß getestet werden. Da keine Dotiergase zur Verfügung standen, wurde mit Feststoffquellen experimentiert.

Es werden somit p-Dotanden benötigt, die sowohl einen hohen Dampfdruck besitzen, als auch einen flachen Akzeptor in GaN bilden. Diese Voraussetzungen werden von Be und Mg erfüllt. C besitzt einen zu geringen Dampfdruck, sonst wäre seine Verwendung als Suszeptormaterial nicht möglich. Darüber hinaus ist C bereits in den HTVPE-Schichten enthalten.

Die Dotierung erfolgte durch Zumischen von Be bzw. Mg zur Ga-Schmelze im Bereich einiger Atompromille. Die GaN:Be und GaN:Mg Schichten wurden unter optimalen GaN-Wachstumsbedingungen abgeschieden (Tab. 5.2). Die Wachstumsrate r verringerte sich dabei um den Faktor 2. Im Suszeptorunterteil bildete sich eine Legierung aus dem p-Dotanden und Ga. Die Schichten zeigten sehr rauhe Oberflächen, ähnlich wie polykristalline Filme. Auch nach Tempern in N_2 -Atmosphäre waren die Schichten n-leitend.

Beim Beimischen von Magnesium im Promille-Bereich ließ sich eine Einbaueffizienz in das GaN von 10% des angebotenen Magnesiums durch SIMS nachweisen, da für Mg ein SIMS-Standard zur Verfügung stand. Das zumindest ein Teil des Mg auch ins Kristallgitter eingebaut wird, zeigt die optische Charakterisierung.

Durch die Be- bzw. Mg-Dotierung konnte in beiden Fällen eine signifikante Änderung der PL-Spektren im Vergleich zu undotierten Schichten beobachtet werden (Abb. 5.35). Als Vergleichsprobe wurde eine undotierte Schicht gewählt, die einen besonders ausgeprägten DAP-Übergang zeigt. Der DAP in undotierten Schichten wird der Verunreinigung mit C zugeschrieben (s.o.). Das Spektrum der undotierten Schicht wird von den exzitonischen Rekombinationen dominiert, in diesem Fall der 3,41 Linie. Für die dotierten Schichten GaN:Mg und GaN:Be trifft dies nicht zu. Der D^0X -Übergang ist zwar weiterhin zu beobachten, da die Schichten trotz p-Dotierung n-leitend sind, die Intensität der exzitonischen Rekombinationen ist im Vergleich zu den DAP-Übergängen aber um bis zu einem Faktor 20 gesunken. Zugleich sind die DAP-Übergänge zu niedrigeren Energien verschoben (die Linienposition des D^0X stimmt in allen drei Proben überein). Für GaN:Mg stimmt die Energieposition der DAP-Rekombination mit der für Mg-Dotierung erwarteten überein. Die Verschiebung von $\Delta E = 11$ meV entspricht etwa dem Unterschied von $\Delta E = 15$ meV zwischen dem C- und Mg-Akzeptorniveau. Die Position des DAP-Übergangs im Falle der Be-Dotierung stimmt mit der von GaN:Mg überein. Die Energieposition des Be-Akzeptorniveaus ist bisher nicht bekannt, allerdings wird eine ähnliche Lage wie im Falle von Mg erwartet [Neu98].

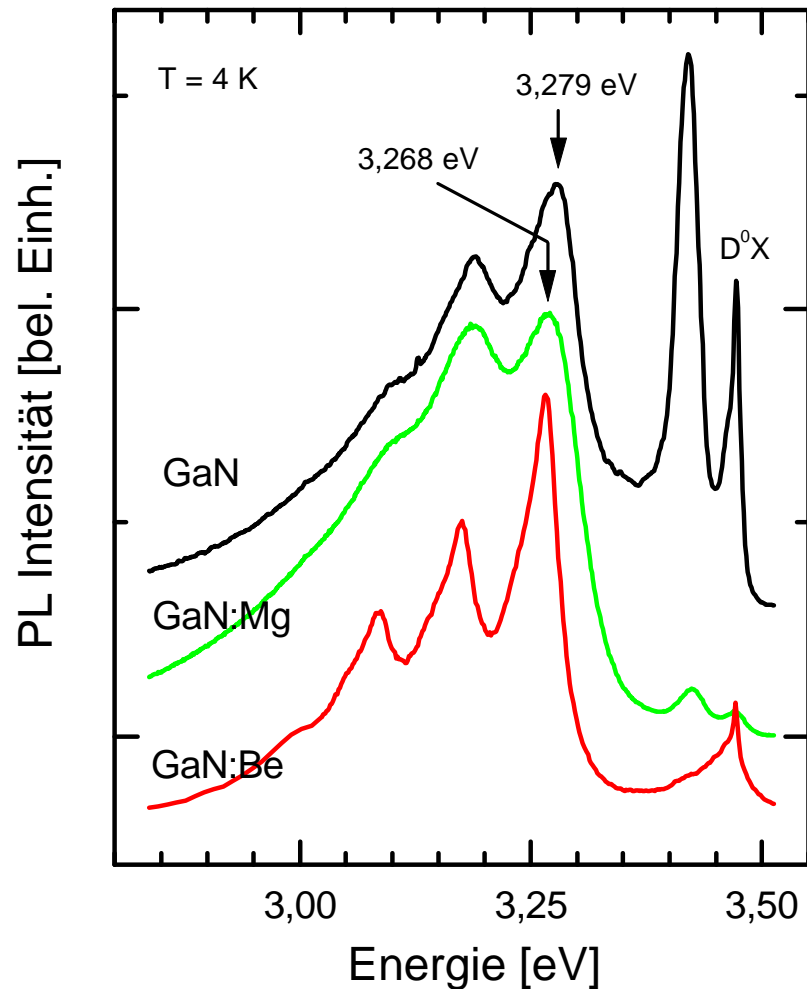


Abb. 5.35 Vergleich von PL Spektren, aufgenommen an nominell undotierten und Mg- und Be-dotierten Schichten bei $T = 4$ K. Die Spektren wurden auf die DAP-Intensität normiert und vertikal versetzt dargestellt.

Prinzipiell ist der Einbau von p-Dotanden über Feststoffquellen beim HTVPE-Wachstum von GaN möglich. Eine erfolgreiche p-Dotierung ist allerdings erst nach Beseitigung der hohen residuären n-Typ-Ladungsträgerkonzentrationen zu erwarten. Um den Ursprung der residuären n-Leitung zu lokalisieren wären an dieser Stelle quantitative SIMS-Messungen der Verunreinigungen nötig. Sollte sich der zu hohe Feuchtigkeitsgehalt des NH_3 als Ursprung der Kontamination herausstellen, ist eine Nachrüstung der HTVPE-Anlage mit hochwertigeren Feuchtigkeitsfiltern notwendig.

5.1.6 GaN "Volumenschichten"

Eine wesentliche Motivation zum Einsatz des HTVPE-Prozesses zur GaN-Herstellung ist das Wachstum von Volumenschichten. Im folgenden wurde exemplarisch eine ca. 70 μm dicke GaN-Schicht mit verschiedenen ortsauflösenden Verfahren untersucht. Im Vordergrund steht die Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Dicke bzw. bis zu welcher Schichtdicke der Einfluß des Fremd-Substrates zu beobachten ist. Die allgemeinen strukturellen und optischen Eigenschaften sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. Die Schicht stammt aus dem Bereich II des Parameterraumes (Abb. 5.19) und ist bei $T = 1150^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ mbar}$ und $f_{\text{NH}_3} = 25 \text{ sccm}$ mit $r = 210 \mu\text{m/h}$ auf Al_2O_3 aufgewachsen worden.

Ein Teil dieser Probe wurde mittels TEM eingehender auf seine Defektstruktur hin untersucht. Die Probe weist aufgrund des Inselwachstums kolumnare Strukturen auf, die weitestgehend zu einer kompakten geschlossenen Schicht zusammengewachsen sind. Am Interface sind hohe Spannungen vorhanden, erkennbar auf TEM Aufnahmen durch ausgeprägte Biegekonturen. Die Betrachtung des Übergangs vom Substrat zur GaN-Schicht im HRTEM-Modus zeigt eine andere Struktur als sie im Abschnitt 5.1.4 dargestellt worden ist. In dieser Schicht scheint sich am Interface eine ca. 1 nm dicke amorphe Zwischenschicht ausgebildet zu haben, auf der das GaN aufwächst. Die Zwischenschicht ist in Abb. 5.36 auf einer HRTEM Aufnahme klar zu erkennen. Unklar ist allerdings, inwieweit das Auftreten dieser Zwischenschicht mit den Wachstumsparametern korreliert werden kann. Baranov et al. berichteten beim SSM-Wachstum von GaN auf SiC ebenfalls vom Auftreten einer amorphen Zwischenschicht, die als *in situ Pufferschicht* bezeichnet und unter anderem für die hervorragende Qualität ihrer Schichten verantwortlich gemacht wurde. Ein Grund für das Ausbilden der Zwischenschicht wurde aber nicht genannt [Bar98].

Die Durchmusterung über die gesamte Schichtdicke hinweg führte zu folgenden Ergebnissen: Als Hauptdefekte in dieser Schicht konnten Versetzungen identifiziert werden, die parallel zur Substratoberfläche verlaufen. Sie scheinen bevorzugt an Korngrenzen zu nukleieren, die senkrecht zum Substrat ausgerichtet sind. Zwischen den einzelnen Kristalliten ist eine Variation der Defektdichte, insbesondere der parallelen Versetzungen, zu beobachten (s. Abb. 5.37). Davon abgesehen, läßt sich keinerlei Konzentrationsgradient der mit TEM erfaßbaren Defektstrukturen über die gesamte Schichtdicke hinweg feststellen. Ein weiteres Merkmal der Schicht sind Hohlräume, die vereinzelt an Korngrenzen zu finden sind. Diese wurden auch in HVPE-Volumenschichten und ELOG-Schichten beobachtet [Vei98].

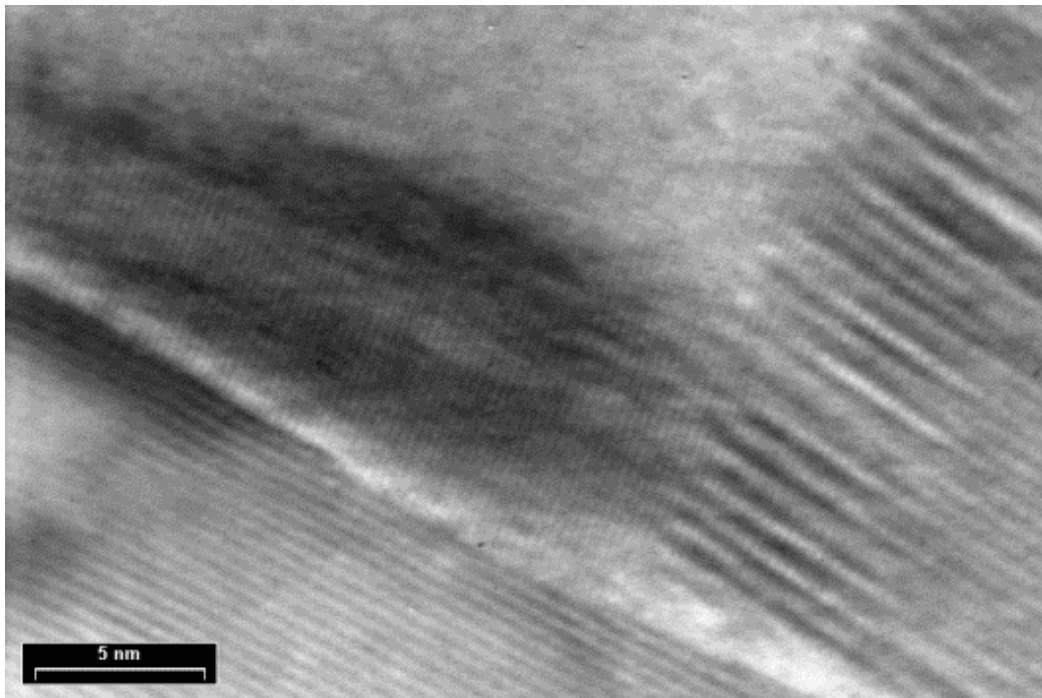


Abb. 5.36 HRTEM-Aufnahme des Interfaces Al₂O₃/GaN und einer Korngrenze senkrecht zum Interface. Zwischen GaN (oben) und Substrat (unten) ist eine ca. 1 nm starke amorphe Zwischenschicht (heller, weißer Streifen) erkennbar.

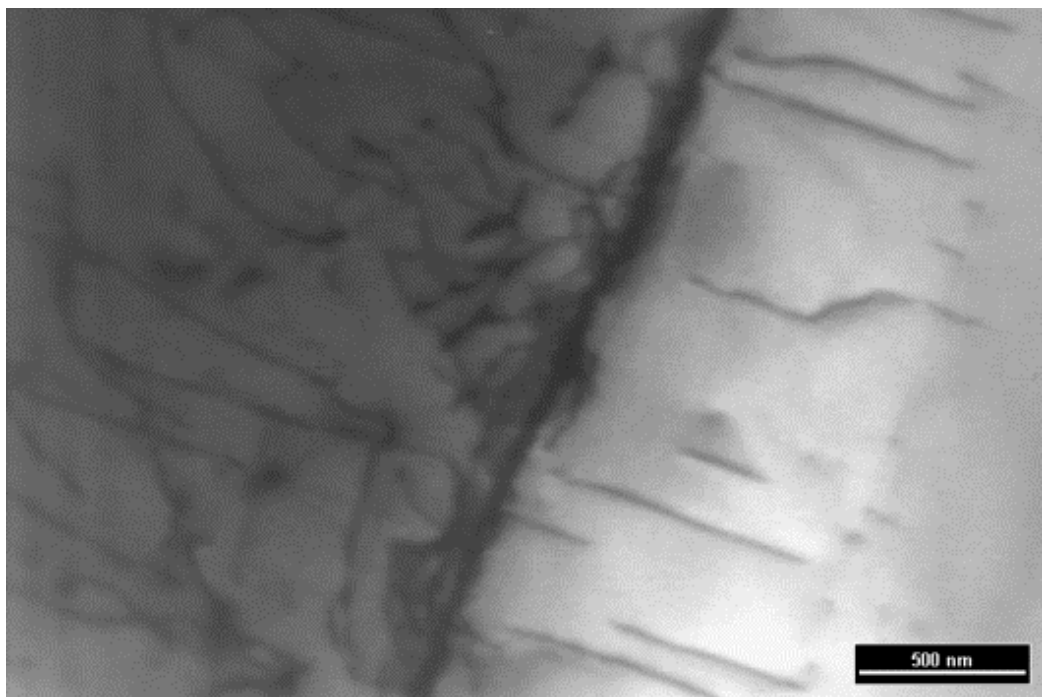


Abb. 5.37 TEM-Aufnahme zweier Kristallite innerhalb der GaN-Volumenschicht, die unterschiedliche Dichten paralleler Versetzungen aufweisen. Die schräg nach oben zeigende Linie ist die Korngrenze der beiden Kristallite, die senkrecht auf der Substratoberfläche steht. Dazu senkrecht sind die parallelen Versetzungen erkennbar.

Ortsaufgelöste Ramanmessungen

Da die Schicht heteroepitaktisch aufgewachsen wurde, kommt es aufgrund der Gitterfehlpassung und des unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat zu einer biaxialen Verspannung in der Wachstumsebene. Diese ist in HRTEM durch die Biegekonturen sichtbar. Für Al_2O_3 -Substrate resultiert dies in einer kompressiv verspannten GaN-Schicht. Da durch die Verspannung die Deformationspotentiale und somit die Eigenfrequenzen der Phononen geändert werden, kann die Verspannung direkt durch Raman-Streuung abgebildet werden.

Dabei stellt die $E_2(\text{high})$ Raman-Mode die einzige dar, die eine eindeutige Bestimmung der Verspannung ermöglicht. Nach [Kis96] und [Sie98] findet sich für die verspannungsinduzierte Verschiebung $\Delta\omega_{E_2(\text{high})}$ folgende Abhängigkeit vom Spannungstensor \mathbf{s}_{ij} .

$$\text{Gl. 22} \quad \Delta\omega_{E_2(\text{high})} = \frac{4.2 \text{ cm}^{-1}}{\text{GPa}} \mathbf{s}_{xx}$$

Der verspannungsfreie Raumtemperaturwert der $E_2(\text{high})$ Raman-Mode beträgt $\omega(E_2(\text{high})) = 567 \text{ cm}^{-1}$ [Sie98]. Die Position der $E_2(\text{high})$ Mode in Abhängigkeit von der Schichtdicke wurde mittels Mikro-Raman an einer Bruchkante der GaN-Schicht bestimmt. Ihr Verlauf ist in Abb. 5.38 dargestellt, verdeutlicht durch eine gepunktete Linie. Direkt am Interface tritt eine hohe Verschiebung der E_2 -Position auf, die innerhalb eines Mikrometers auf den unverspannten Wert abfällt. Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sich die Mode um maximal $0,8 \text{ cm}^{-1}$ ($= 0,19 \text{ GPa}$) bei $9 \mu\text{m}$ Dicke. Anschließend baut sich die Verschiebung innerhalb der nächsten $18 \mu\text{m}$ um $0,3 \text{ cm}^{-1}$ ab. Es folgt ein schneller Anstieg auf den nächsten $6 \mu\text{m}$ zum Maximalwert von $0,85 \text{ cm}^{-1}$. Über die restliche Schichtdicke baut sich die Verschiebung quasi linear ab, bis auf $\Delta\omega_{E_2(\text{high})} = 0,27 \text{ cm}^{-1}$ ($= 0,06 \text{ GPa}$) bei $54 \mu\text{m}$. Zum Vergleich sei die verspannungsinduzierte Verschiebung einer $220 \mu\text{m}$ dicken HVPE-Schicht genannt. Diese fällt über die gesamte Schicht exponentiell ab. Die Verschiebung beträgt am Interface $0,8 \text{ cm}^{-1}$ und $0,18 \text{ cm}^{-1}$ bei $60 \mu\text{m}$ [Sie98]. Im Gegensatz zu unserer Schicht zeigt die HVPE-Schicht keinen Sprung im Verspannungsverlauf über der Schichtdicke. Eine Struktur in Mikroskopieaufnahmen der Schicht, die mit dem Sprung in der Verspannung korreliert werden könnte, konnte weder mittels REM noch mit Lichtmikroskopie nachgewiesen werden. Beiden Verfahren charakterisieren die GaN-Schicht als homogen über ihre Dicke.

Eine weitere Information, die sich aus der ortsaufgelösten Raman-Streuung gewinnen lässt, ist die Konzentration der freien Ladungsträger. Hierbei wird ausgenutzt, dass die LO-Phononen mit den freien Ladungsträgern unter Bildung von Phonon-Plasmon-Moden (LPP+) wechselwirken können. Die energetische Verschiebung dieser raman-aktiven Moden kann direkt mit der freien Ladungsträgerkonzentration korreliert werden [Sie98]. Die aus den Ramanmessungen abgeleiteten Ladungsträgerkonzentrationen sind in Abb. 5.39 über der Schichtdicke aufgetragen.

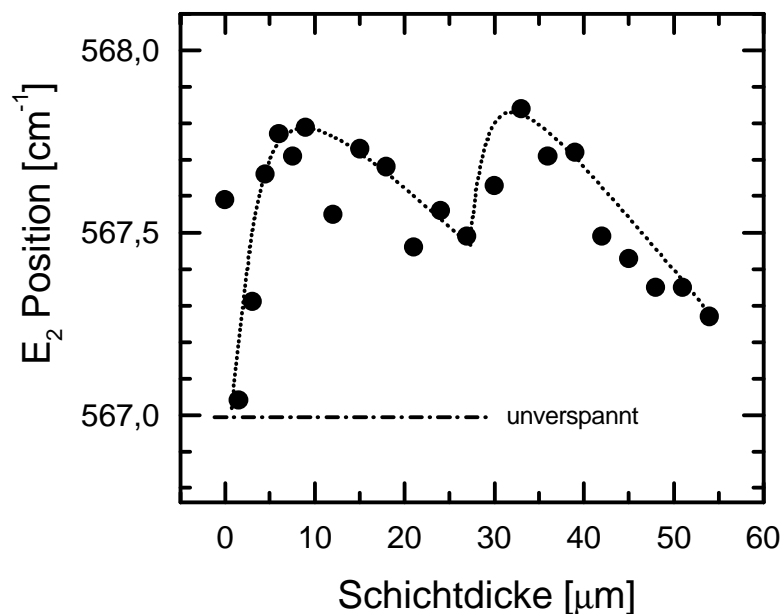


Abb. 5.38 Verlauf der Verspannung in einer HTVPE GaN-Volumenschicht, dargestellt anhand der Verschiebung der $E_2(\text{High})$ Raman-Mode als Funktion der Schichtdicke. Die gepunktete Linie stellt eine Verdeutlichung des gemessenen Verlaufs dar.

Unmittelbar am Interface besitzt die Schicht eine freie Ladungsträgerkonzentration von $n = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Diese bleibt während der ersten 22 μm annähernd konstant und fällt innerhalb der folgenden 8 μm auf $n = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ab. Die Trägerdichte bleibt auf diesem Niveau für weitere 20 μm und nimmt oberhalb 50 μm auf $n < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ab. Im Vergleich dazu sei wieder die 220 μm dicke HVPE-Schicht betrachtet. Bei ihr fällt die Trägerdichte vom Interface bis zur Oberfläche von $n = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bis $n = 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ab, während die Trägerdichte bei 60 μm noch $n = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ beträgt. Die hohe Ladungsträgerdichte der HVPE-Schicht am Interface

wird durch das Eindiffundieren von O aus der darunterliegenden ZnO Pufferschicht erklärt [Sie98].

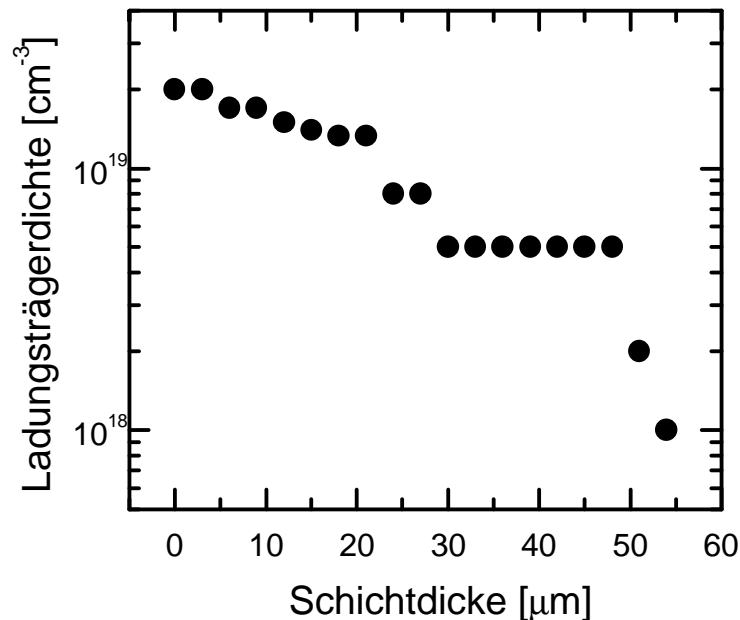


Abb. 5.39 Verlauf der Ladungsträgerdichte in einer HTVPE GaN-Volumenschicht, bestimmt aus der Energieposition der LPP+ Ramanmode.

Ortsaufgelöste Lumineszenzmessungen

Neben der Raman-Streuung bieten ortsaufgelöste Lumineszenzmessungen weitere Analysemöglichkeiten. Sie zeigen die Abhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften von der Schichtdicke. Ein erster Überblick konnte mittels MikroPL gewonnen werden [Str98]. Diese lieferte zwei Ergebnisse: Zum einen tritt eine Verschiebung der D^0X Linienposition mit der Schichtdicke auf. Zum anderen werden in der Nähe des Interfaces DAP-Übergänge im PL-Spektrum beobachtet, während sie in den Spektren über der restlichen Schichtdicke nicht detektiert werden. Da die minimale Spotgröße der Laseranregung auf der Probe im MikroPL Aufbau $7 \mu\text{m}$ beträgt, sind die Untersuchungen nochmals mit hochauflösender KL durchgeführt worden. Der KL Aufbau verfügt über die Möglichkeit, bei jedem Meßpunkt ein komplettes Spektrum aufzunehmen und dieses anschließend durch Bildauswertungssoftware zu bearbeiten. Mit dieser Möglichkeit läßt sich der Verlauf der D^0X -Linienposition mit Hilfe eines sog. KL-Linescans besser erfassen. Dabei wird senkrecht zum Substrat eine Linie abgefahren und

entlang derer einzelne KL-Spektren aufgenommen. Aufgetragen ist der Verlauf der D^0X -Linienposition in Abb. 5.40 in einer Farbkodierung. Rot stellt die höchste Intensität und damit die D^0X -Linienposition dar, da dies die dominierende Rekombination ist.

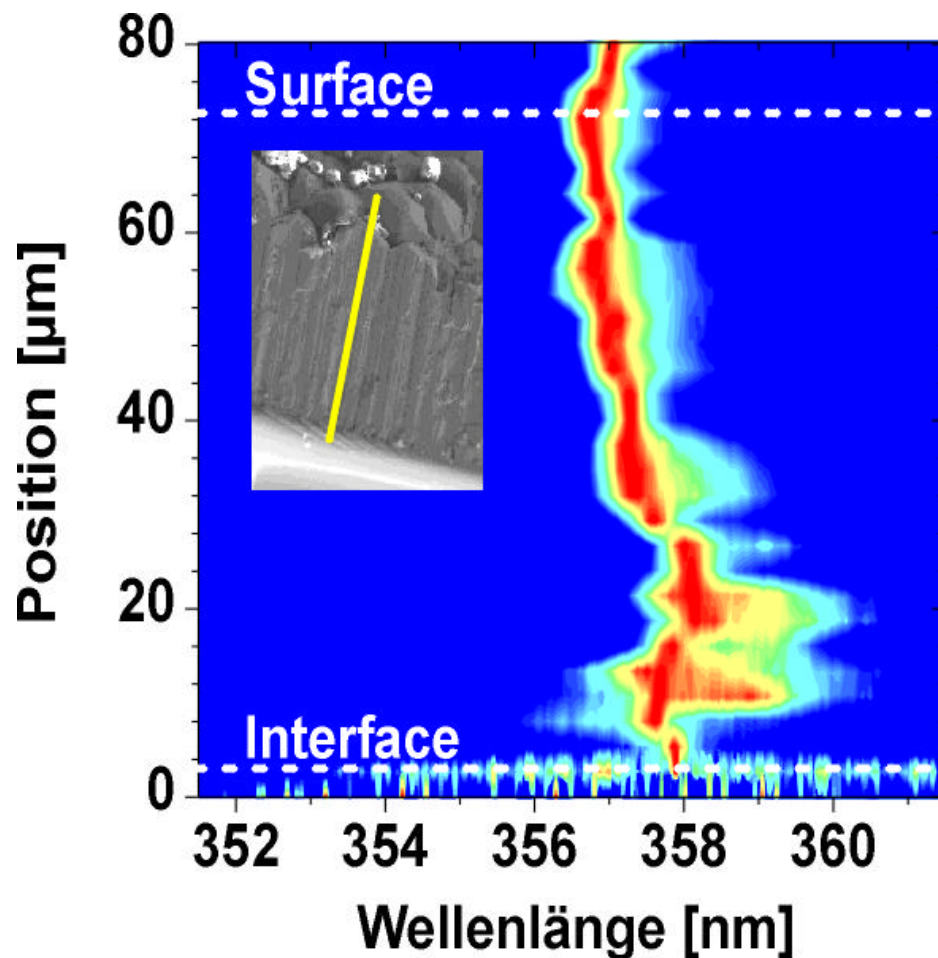


Abb. 5.40 KL-Linescan der bandkantennahen Lumineszenz über die gesamte Querschnittsfläche einer GaN-Volumenschicht. Der Scan erfolgte entlang der gelben Linie im Inset. Die Farbabstufungen rot-gelb-grün-hellblau-dunkelblau entsprechen dem Übergang von der höchsten zur niedrigsten Intensität.

Aus Abb. 5.40 läßt sich folgendes Verhalten der D^0X Linienposition ablesen: Am Interface befindet sich das D^0X bei 3,465 eV (357,6 nm), 7 meV unterhalb der Position für unbeeinflusste Volumen kristalle (3,472 eV). Bis zu einer Dicke von 25 μm findet eine Rotverschiebung des D^0X auf 3,461 eV (358,0 nm) statt. An dieser Stelle macht die Energieposition einen Sprung zurück auf 3,466 eV (357,5 nm). Anschließend kommt es zu einer kontinuierlichen Blauverschiebung bis zu Oberfläche der Schicht zu dem Volumenwert von 3,472 eV (356,8 nm).

Zur Diskussion des Verlaufs müssen die wesentlichen Einflüsse auf die energetische Position des D^0X betrachtet werden. Dies ist einerseits die biaxiale Verspannung, die eine Blau- (kompressiv) bzw. Rotverschiebung (tensil) der Bandlückenenergie und damit auch der Energieposition des D^0X bewirkt [Vol96]. Ist die Höhe der Verspannung bekannt, kann daraus direkt die Energieverschiebung berechnet werden. Sie ist für kompressive Verspannung positiv und beträgt nach [Kis96].

$$\text{Gl. 23} \quad \Delta E = \frac{27 \pm 2 \text{ meV}}{\text{GPa}}$$

Der zweite Einfluß ist der Starkeffekt. Er beschreibt die Wirkung geladener Störstellen auf exzitonische Zustände. Insbesondere in kompensierten Halbleitern liegen Donatoren und Akzeptoren in ionisierter Form vor. Die ionisierten Störstellen erzeugen am Ort des Exzitons ein elektrisches Feld, das die Bindungsenergie des Exzitons beeinflusst. Die dadurch auftretende Energieverschiebung kann störungstheoretisch bestimmt werden [Han70][Kuk70]. Es stellt sich heraus, daß die Energiekorrektur unabhängig von der Ladung der Störstelle zu einer Absenkung der Exzitonenergie führt. Die Energieverschiebung kann, nachdem sie über den Einfluß der statistisch verteilten Störstellen gemittelt wurde, in einfacher Form angegeben werden [Kur98].

$$\text{Gl. 24} \quad \Delta E = -4 \left(\frac{4p}{7} N_{ci} \right)^{4/3} a^4 E_x$$

N_{ci} ist die Konzentration der geladenen Störstellen, a der effektive Bohrradius des Exzitons (3 nm) und E_x die Exzitonenergie (27 meV). Die Zahl der ionisierter Störstellen wiederum läßt sich mittels eines Proportionalitätsfaktors aus der Anzahl der freien Ladungsträger bestimmen, $N_{ci} = 0,15 n$ [Kur98].

Im folgenden soll untersucht werden, ob anhand der Verspannung und des Starkeffektes der Verlauf der D^0X Linienposition erklärt werden kann. Da mit Hilfe der Raman-Streuung sowohl die Verspannung, als auch die freie Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke bestimmt wurde, können direkt die Gleichungen Gl. 23 und Gl. 24 verwendet werden. Exemplarisch wird die D^0X Linienposition am Interface bestimmt. Aufgrund einer mittleren Verspannung am Interface von 0,1 GPa (s. Abb. 5.38) erwartet man eine Blauverschiebung um $\Delta E = 3 \text{ meV}$. Die hohe Trägerdichte am Interface von $n = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ führt über den

Starkeffekt zu einer Rotverschiebung von $\Delta E = 10$ meV. Addiert man beide Beiträge zu der unbeeinflussten Linienposition von 3,472 eV, erhält man 3,465 eV, die der gemessenen D^0X Linienposition am Interface entspricht.

Um den Verlauf zu beschreiben, wurde die gemessene Energieverschiebung zusammen mit den berechneten Beiträgen aus Verspannung und Starkeffekt schematisch in Abb. 5.41 aufgezeichnet. Man erkennt, daß der Sprung in der Linienposition bei der gleichen Schichtdicke auftritt, bei der auch die Verspannung einen Sprung im Verlauf zeigt. Erst ab dieser Schichtdicke beginnt die Ladungsträgerdichte abzunehmen. Zusammenfassend stellt man fest, daß durch Berücksichtigung von Verspannung und Starkeffekt sich der beobachtete Verlauf der D^0X -Verschiebung im Rahmen dieser Abschätzung erklären läßt.

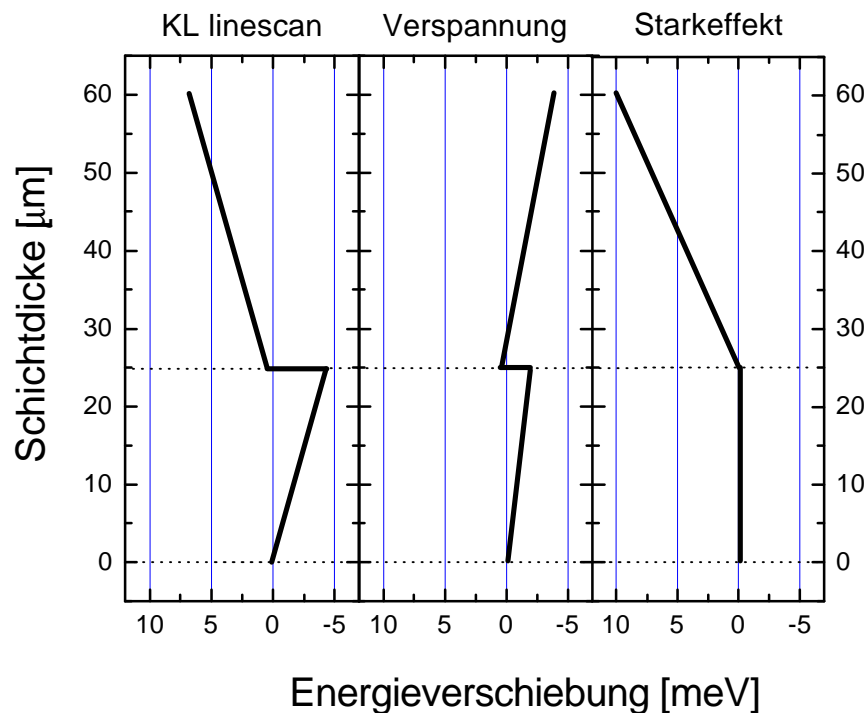


Abb. 5.41 Vergleich der gemessenen D^0X Energieverschiebung (KL-Linescan) mit den berechneten Verschiebungen durch Verspannung und Starkeffekt.

Ein weiterer Punkt, der durch Aufnahme von KL Spektren geklärt werden soll, ist der Ursprung des DAP Übergangs und seiner LO-Phononrepliken. Dafür wurden aus den KL-Spektren, die an der Bruchfläche der GaN-Schicht aufgenommen wurden sog. CLI⁹ Bilder

⁹ CLI Cathodoluminescence Images: Bildverarbeitete KL Aufnahmen

numerisch berechnet. In diesen Bildern ist die KL Intensität farbkodiert dargestellt, wobei gelb der höchsten und schwarz der niedrigsten Intensität entspricht. Die einzelnen CLI Bilder und dazugehörige Einzelspektren (in logarithmischer Darstellung) sind in Abb. 5.42 abgebildet.

In der oberen Reihe ist die integrale KL-Intensität aufgetragen (a), in der selben Reihe rechts am Rand das dazugehörige KL-Spektrum. Man erkennt, daß die kolumnare Struktur der Schicht sich auch in den Lumineszenzeigenschaften widerspiegelt. Innerhalb einer senkrechten Linie vom Substrat zur Oberfläche ist die KL-Intensität praktisch konstant, während sie lateral stark variiert. Im Übersichtsspektrum (log. Auftragung) ist die dominierende D^0X -Rekombination zu erkennen. Bei höheren Wellenlängen ist ein geringerer Beitrag des DAP sichtbar und schließlich die breite Emission der gelben Lumineszenz. Um den Ursprung der DAP Rekombination zu lokalisieren, wurden CLI-Bilder prozessiert, die die KL-Intensitätsverteilung im exzitonischen Bereich (d), im Bereich des DAP (e) und im Bereich seiner LO-Repliken (f, g) darstellen. Unterhalb des jeweiligen CLI-Bildes ist ein lokales Spektrum aus einem Bereich der höchsten Intensität aufgetragen.

Für die Intensität der exzitonischen Rekombination (d) ist zu erkennen, daß sie bis auf einen Streifen am Interface annähernd gleichmäßig über die Bruchfläche verteilt ist. Das zugehörige KL-Spektrum zeigt keinen Beitrag des DAP zur Lumineszenz. An den CLI-Bildern im Bereich der DAP-Rekombinationen (e – g) wird deutlich, daß diese Lumineszenzbeiträge im wesentlichen aus dem interfacenahen Bereich stammen, der sich auch durch geringere exzitonische KL-Intensität auszeichnet.

Unter der berechtigten Annahme (s. 5.1.5), daß das Auftreten der DAP-Lumineszenz im Zusammenhang mit dem Einbau von C als relevanten Akzeptor steht, lassen die KL-Ergebnisse folgenden Schluß zu: Am Beginn des Schichtwachstums kommt es zu einem verstärkten Einbau von C in die GaN Schicht.

Warum dieser Einbau abrupt nach einigen μm stoppt, ist unklar. Spekulativ können zwei Erklärungen genannt werden, deren Überprüfung jedoch aussteht: Nach einer gewissen Wachstumsdauer könnte eine Passivierung der Suszeptoroberfläche durch GaN eintreten und somit eine weitere Kontamination durch C verhindern. Möglich wäre auch ein präferenzzieller Einbau des C an parallel zur Wachstumsrichtung orientierten Kristallflächen. Durch Koaleszenz der einzelnen Inseln nach einigen μm würden diese freien Oberflächen verschwinden und so einen C-Einbau verringern.

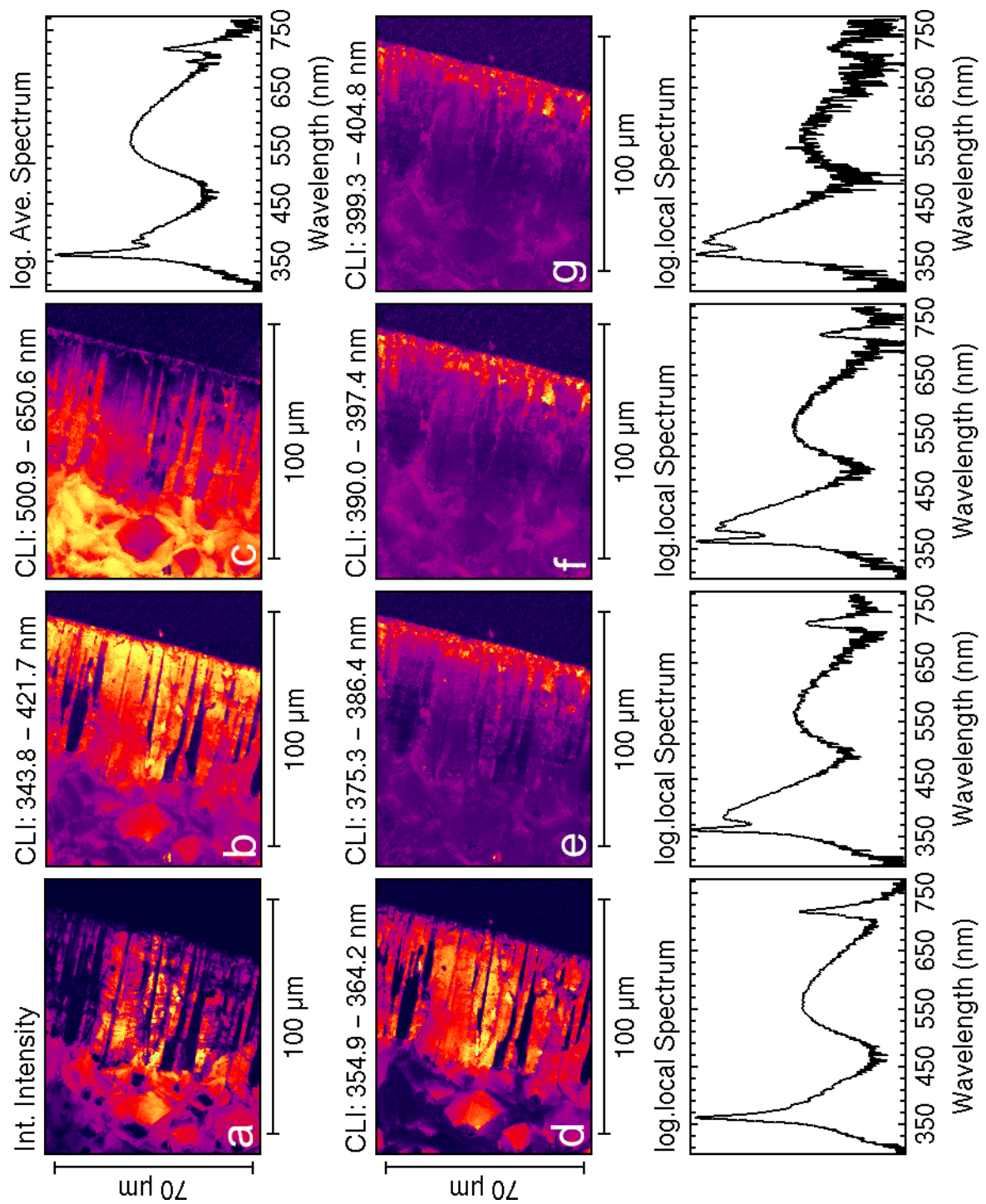


Abb. 5.42 Bildverarbeitete KL-Aufnahmen, die die KL-Intensitätsverteilung im angegebenen Wellenlängenintervall über die Bruchfläche einer GaN-Schicht darstellen. a) zeigt die integrale Intensität, das zugehörige Spektrum ist rechts oben dargestellt. Die mittlere Reihe stellt die Intensitätsverteilung im bandkantennahen Bereich (d), im Bereich des DAP (e) und der zugehörigen LO-Repliken (f,g) dar. Darunter sind jeweils die zugehörigen Spektren abgebildet, die aus einem Bereich der maximalen Intensität stammen.

Zusammenfassung

Die Untersuchung einer GaN-Volumenschicht mit ortsaufgelöster Raman-Streuung ermöglichte die Bestimmung folgender Größen als Funktion der Schichtdicke:

- Der Verspannung, verursacht durch den Unterschied in den Gitterkonstanten und den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat. Es stellt sich heraus, daß selbst bei einer Schichtdicke von 70 μm die Verspannung erst zu 70 % abgebaut ist.
- Die Dichte der freien Ladungsträger, die zwischen Substrat und Oberfläche um fast zwei Größenordnungen abnimmt (Von $n = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf $n < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Berücksichtigt man den Einfluß der Verspannung und der freien Ladungsträgerdichte auf die Linienposition der D^0X -Lumineszenz, läßt sich deren beobachteter Verlauf in Abhängigkeit von der Schichtdicke beschreiben.

Aus KL-Untersuchungen der Bruchfläche läßt sich die DAP Lumineszenz einem Schichtbereich nahe des Interfaces zuweisen. Es wird vermutet, daß es in diesem Bereich zu einem präferenziellen Einbau von C kommt. Größere Defektstrukturen scheiden als Ursache dieser Lumineszenz aus, da keine signifikante Variation dieser mit der Schichtdicke in TEM festgestellt werden konnte. Ebenso stellt sich im Falle der freien Ladungsträgerdichte die Frage, ob sie mit dem Einbau von O oder der Abnahme von Punktdefekten mit zunehmender Schichtdicke korreliert. An dieser Stelle könnten quantitative SIMS-Messungen erheblich zum Verständnis beitragen. Dafür könnte die Schicht mechanisch abgelöst und von beiden Seiten untersucht werden.

5.2 AlN

Das Wachstum von GaN mittels HTVPE konnte im vorherigen Abschnitt erfolgreich aufgezeigt werden. Anhand des Wachstums von AlN soll nun einerseits das Transportmodell überprüft und andererseits AlN erstmals mit HTVPE hergestellt werden.

5.2.1 Wachstumsrate und Morphologie

Ausgehend von unserem Modell (Gl. 16) werden für AlN Wachstumsraten erwartet, die etwa ein Sechstel derjenigen von GaN liegen. Dies folgt aus dem geringeren Al-Dampfdruck und der kleineren Masse m_{Al} von Al (s. Gl. 17).

Aufgrund der erwarteten vergleichsweise geringen Wachstumsraten sind für AlN die gleichen Parametern gewählt worden, die die höchsten GaN-Raten ermöglicht haben ($p = 20 \text{ mbar}$, $f_{\text{NH}_3} = 25 \text{ sccm}$). Das AlN-Wachstum wurde in einem Temperaturbereich von $T = 1000 -$

1300°C untersucht, Al_2O_3 diente als Substrat. Die Wachstumsraten berechneten sich wiederum aus dem Quotienten von Schichtdicke zu Wachstumsdauer. Aufgrund der geringen Schichtdicken ist die Wägemethode zur Dickenbestimmung verwendet worden. In Abb. 5.43 sind die erhaltenen Raten für den genannten Parameterbereich dargestellt, die tatsächlichen Dicken betragen bis zu 5 μm .

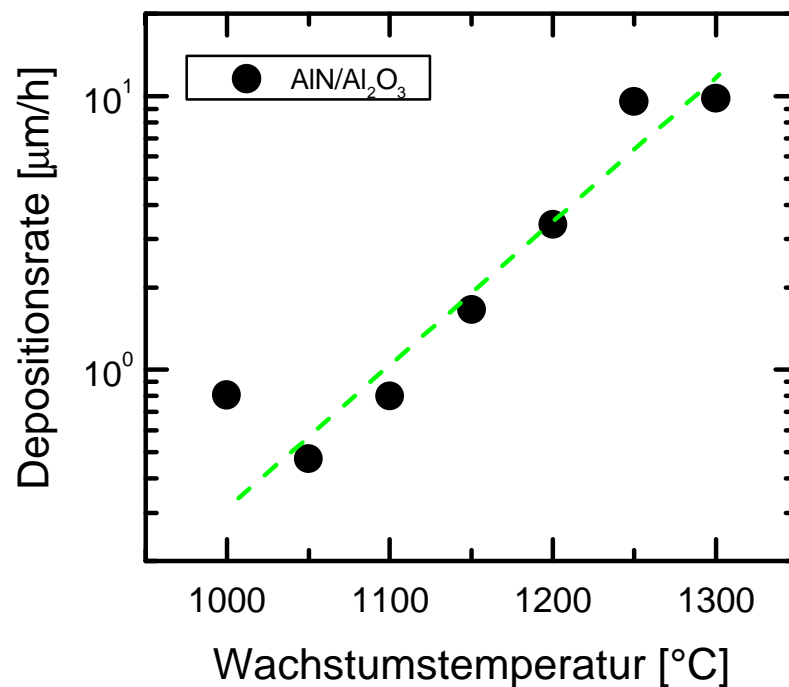


Abb. 5.43 Verlauf der AlN-Depositionsrate über T für $f_{\text{NH}_3} = 25$ sccm und $p = 20$ mbar

Über den gesamten Temperaturbereich beobachtet man einen starken Anstieg der Wachstumsrate mit zunehmender Temperatur. Innerhalb des Temperaturintervalls von $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ steigt die AlN-Wachstumsrate von $r = 0,4 \mu\text{m/h}$ auf $r = 10 \mu\text{m/h}$ bei $T = 1300^\circ\text{C}$ an.

Zwei wesentliche Aussagen lassen sich aus dem Verlauf der AlN-Raten im Vergleich mit den GaN-Wachstumsraten (Abb. 5.7) erkennen: Im Gegensatz zu GaN erhält man für AlN kein Maximum im untersuchten Temperaturintervall. Es sei daran erinnert, daß der limitierende Faktor im Fall von GaN die geringe Temperaturstabilität ist, die sich durch eine bereits bei $T = 850^\circ\text{C}$ einsetzende GaN-Dekomposition charakterisiert und oberhalb von $T = 1200^\circ\text{C}$ zu einer Verringerung der Wachstumsrate führt. Für AlN ist die Dekompositionstemperatur

signifikant höher ($T = 1040^\circ\text{C}$ [Amb96]) und der N_2 Partialdruck über einer AlN-Oberfläche ist über zwei Größenordnungen kleiner, als über einer GaN Oberfläche [Por93]. Daher ist eine einsetzende AlN-Dekomposition, die zu einer Verringerung der Wachstumsrate im untersuchten Temperaturintervall führen könnte, nicht zu erwarten. Die zweite Aussage betrifft die Höhe der Wachstumsraten. Ein Vergleich zeigt, daß die AlN-Raten nicht wie erwartet um einen Faktor 6, sondern etwa um einen Faktor 100 geringer sind als die GaN-Raten bei diesen Parametern.

Zur graphischen Verdeutlichung und Diskussion des Transportmodells sind folgende Kurven gemeinsam dargestellt. Sowohl die GaN-, als auch die AlN-Raten sind für den benutzten Parametersatz in Abb. 5.44 über der Temperatur aufgetragen (linke y-Achse). Dazu wurde der Verlauf von $p_{\text{Dampf}}(T) \sqrt{T}$ (s. 5.1.2) für Ga und Al dargestellt (unterbrochene Kurven, rechte y-Achse). $p_{\text{Dampf}}(T) \sqrt{T}$ beschreibt die Temperaturabhängigkeit des Diffusionstromes des Gruppe III-Elements. Zusätzlich wurde der Verlauf von $p_{\text{Dampf}}(T) \sqrt{T}$ für Al, durch den Faktor P dividiert, eingetragen (durchgezogene Linie). Der Faktor P bestimmt sich aus dem Quotienten der erwarteten zu den gemessenen Wachstumsraten. Der Einfluß der NH_3 -Zersetzung bleibt im Falle von AlN unberücksichtigt. Da die NH_3 -Menge für die Realisierung der hohen GaN-Wachstumsraten ausreicht, kann als sicher angenommen werden, daß wir uns für AlN im gesamten untersuchten Temperaturintervall im Al limitierten Bereich befinden.

Aus Abb. 5.44 geht deutlich hervor, daß der Verlauf der AlN-Wachstumsrate mit der Temperatur durch die um den Faktor $1/P$ korrigierte Kurve sehr gut beschrieben wird. Es stellt sich die Frage, warum bei der Abschätzung der absoluten Werte eine so große Abweichung auftritt. Da der Verlauf der Kurve durch das Modell erklärt werden kann, sind am wahrscheinlichsten parasitäre Effekte verantwortlich, die nur bei Al auftreten und für eine signifikante Verringerung des diffusiven Al-Transportes sorgen. Tatsächlich wird im Experiment bei Al im Gegensatz zu Ga eine Reaktion im Unterteil des Graphitsuszeptors beobachtet. Während Ga den Graphit kaum benetzt, kommt es im Verlauf des AlN-Wachstums zu einem Fließen des Al im Unterteil. Darüber hinaus hat sich das Al am Ende des Prozesses von einem silbrig glänzenden Metall in eine gräuliche Beschichtung des Graphits transformiert. Es ist bekannt, das zwar die Löslichkeit von C in Al im verwendeten Temperaturbereich vernachlässigbar ist [Sla34], allerdings Al in Kontakt mit C die starke Tendenz zur Ausbildung von Al_3C_4 hat [Ruf18]. Für Ga hingegen existiert keine analoge Verbindung mit C [Alp70]. Der parasitäre Effekt, der die Menge des zur Verfügung stehenden Al reduziert, wird daher der Bildung von Al_3C_4 im Suszeptor zugeschrieben. Neben der Bildung von Al_3C_4 besteht ein weiterer Unterschied zwischen AlN und GaN Wachstum.

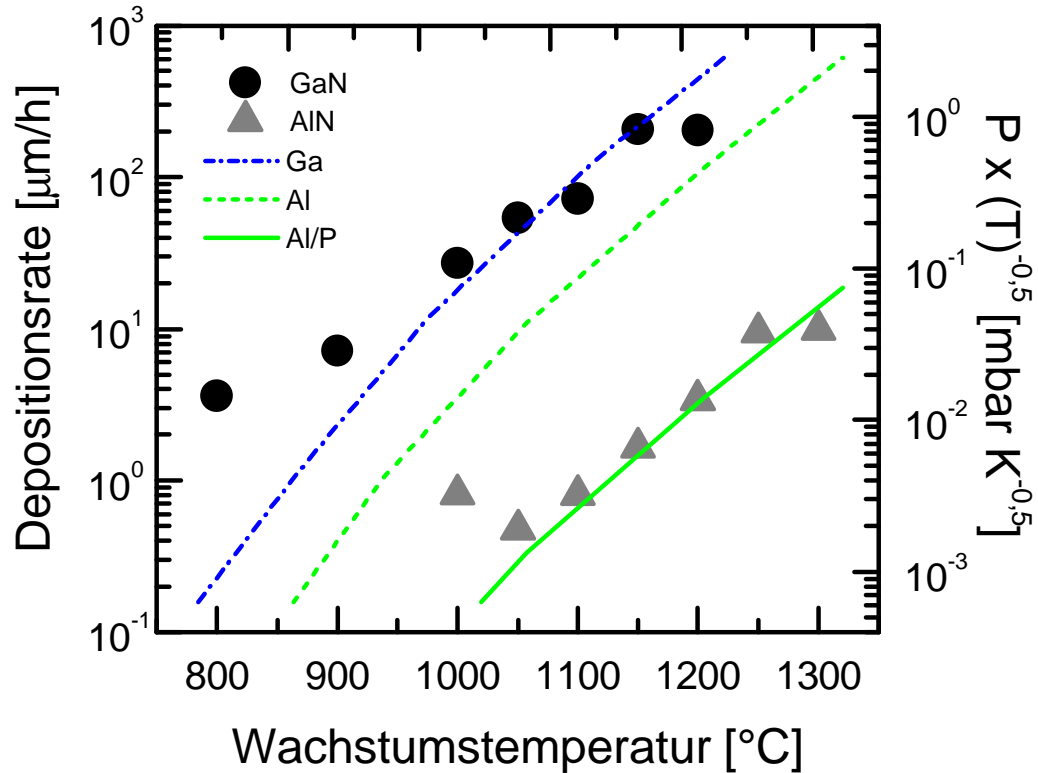


Abb. 5.44 Vergleich der experimentellen Werte für die Depositionsraten (linke y-Achse) mit Rechnungen (unterbrochene Kurven, rechte y-Achse) aus unserem Modell für GaN und AlN. Zusätzlich wurde gerechnete Verlauf für AlN durch einen Faktor P geteilt dargestellt. P bestimmt sich aus dem Quotienten der gerechneten durch die gemessenen Wachstumsraten.

Im Gegensatz zu GaN läßt sich der untersuchte Wachstumstemperaturbereich ($T = 1000 - 1300^\circ\text{C}$) für AlN nicht in Bereiche unterschiedlicher Morphologie einteilen. Alle Schichten zeigen einen geschlossenen Film mit einer spiegelnden Oberfläche. Auf REM Aufnahmen sind keinerlei Inhomogenitäten erkennbar. Exemplarisch ist in Abb. 5.45 die Oberfläche einer bei $T = 1000^\circ\text{C}$ gewachsenen AlN-Schicht dargestellt. Als Grund für die hohe Homogenität werden die geringen Wachstumsraten vermutet, die die Ausbildung eines zweidimensionalen Wachstums fördern. Eine solche Homogenität kann auch für GaN durch Zumischen von zusätzlichen N_2 während des Prozesses erreicht werden. Dies führt bei gleichbleibendem Prozeßdruck zu einer Senkung der Wachstumsraten [The98].

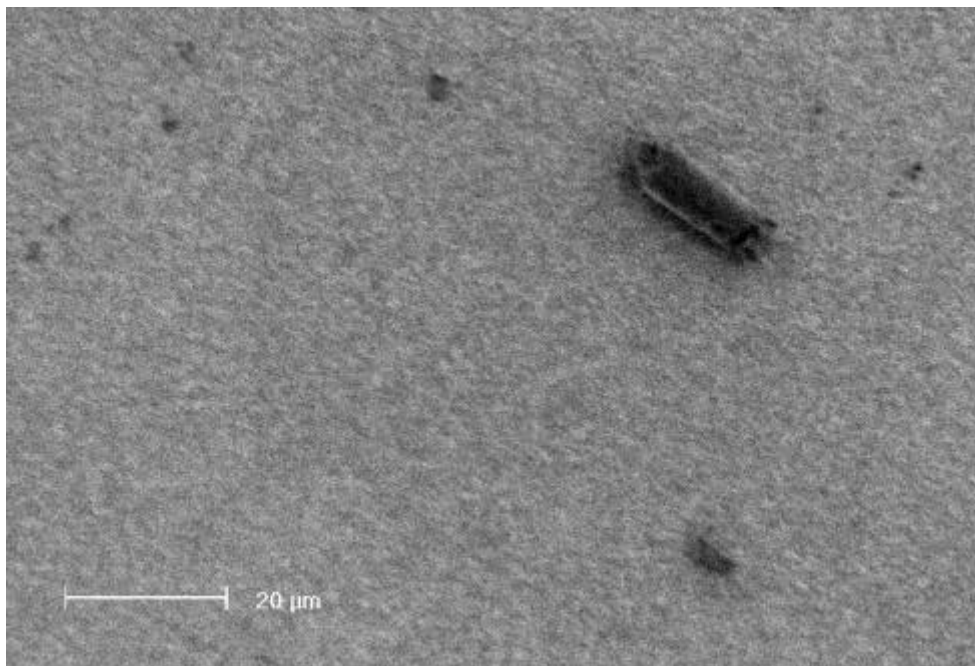


Abb. 5.45 REM Aufsichtaufnahme einer AlN-Schicht. Die Oberfläche ist plan und zeigt keinerlei Inhomogenitäten. Die dunklen Stäbchen sind Artefakte der Präparation.

5.2.2 Strukturelle und optische Eigenschaften

Ein Maß für die strukturelle Qualität liefert wiederum die Röntgenbeugung in XRC-Beugungsgeometrie. Aus der Messung wird die Halbwertsbreite des AlN (0002) Beugungsreflexes bestimmt. Die Halbwertsbreiten sind in Abb. 5.46 über der Wachstumstemperatur aufgetragen. Die Reihe startet bei $T = 1100^{\circ}\text{C}$ bei einem hohen Wert von 2° . Mit zunehmender Wachstumstemperatur nimmt die Halbwertsbreite rapide bis auf $0,33^{\circ}$ bei $T = 1150^{\circ}\text{C}$ ab. Für höhere Temperaturen erfolgt eine geringe, aber weitere Verringerung der Halbwertsbreite bis auf einen Wert von $0,25^{\circ}$ bei $T = 1300^{\circ}\text{C}$.

Der Verlauf ist bis $T = 1150^{\circ}\text{C}$ vergleichbar mit dem der GaN (0002) Halbwertsbreite für diese Wachstumsparameter (s. Abb. 5.22). Während sich für GaN bei $T = 1150^{\circ}\text{C}$ ein ausgeprägtes Minimum befindet (gefolgt von starkem Anstieg der Halbwertsbreite), ist ein solches für AlN nicht zu erkennen. Dies dürfte wie bereits ausgeführt ebenfalls an der höheren Stabilität von AlN in diesem Temperaturbereich im Gegensatz GaN liegen. Die minimale AlN-Halbwertsbreite liegt noch um einen Faktor 3 über dem entsprechenden Wert für GaN.

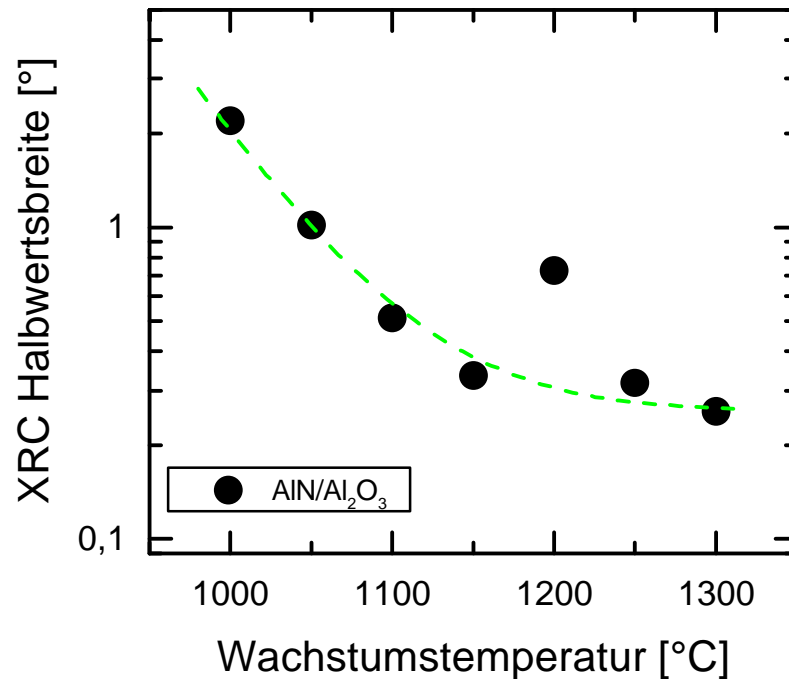


Abb. 5.46 Verlauf der XRC-Halbwertsbreiten des AlN (0002) Beugungsreflexes in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur. Die weiteren Parameter waren $p = 20$ mbar, $f_{\text{NH}_3} = 25$ sccm.

Aufgrund der hohen Bandlücke von $E_{\text{gap}} = 6,13$ eV von AlN selbst bei Raumtemperatur gestaltet sich eine optische Charakterisierung mittels PL als äußerst schwierig. Es wird deshalb die Absorptionsspektroskopie als optische Charakterisierung eingesetzt. Durch die große Bandlücke von Al₂O₃ ($E_{\text{gap}} \sim 9$ eV [Böe90]) kommt es zu keinerlei Beeinträchtigung durch das Substrat.

Die Absorptionsspektren der AlN-Schichten wurden bei $T = 300$ K aufgezeichnet, da bei $T = 4$ K die Transmission der Kryostatfenster im Bereich der AlN-Bandlücke nicht mehr gewährleistet ist. Die Spektren wurden über einen Energiebereich von $E = 2,4 - 6,4$ eV gemessen und sind, von der tiefsten ($T = 1000^\circ\text{C}$) bis zur höchsten ($T = 1300^\circ\text{C}$) Wachstumstemperatur von 1 bis 7 durchnummeriert, in Abb. 5.47 dargestellt. Zur Bestimmung der Absorptionskante wurden die Spektren numerisch differenziert und das Maximum der Ableitung der Absorptionskante zugeordnet. Die differenzierten Spektren zeigten keine weiteren Absorptionsstufen bei niedrigeren Energien.

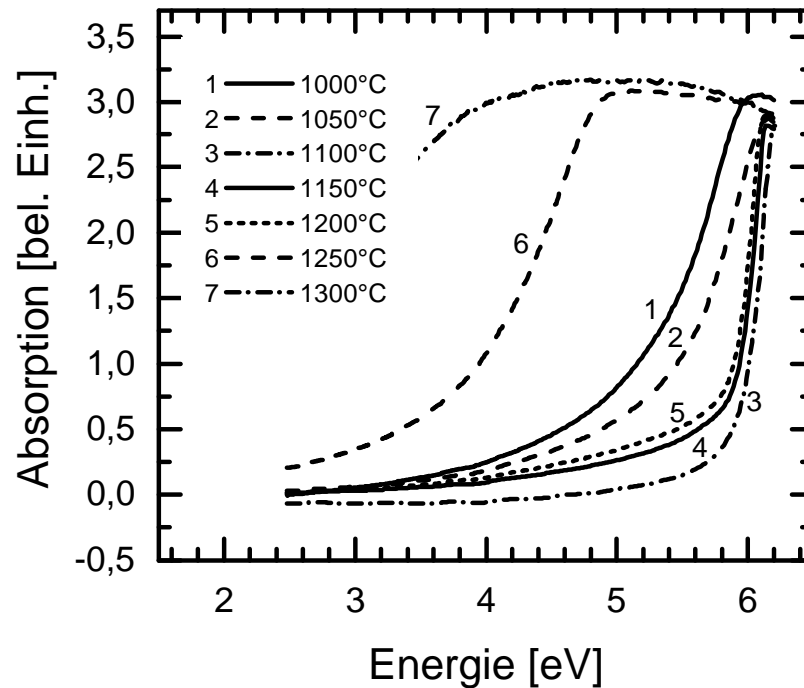


Abb. 5.47 Raumtemperatur-Absorptionsspektren von AlN-Schichten, deren Wachstumstemperatur variiert wurde.

Beginnend bei $T = 1000^\circ\text{C}$ (Kurve 1) zeigen die Schichten bereits eine Absorptionskante, die im Vergleich zur Raumtemperatur Absorptionskante von AlN, $E_{\text{gap}}(300\text{ K}) = 6,13\text{ eV}$ [Bru97], noch um ca. $0,35\text{ eV}$ rot verschoben ist. Zudem zeigt die Kante keinen abrupten Einsatz, sondern läuft langsam zu niedrigeren Energien hin aus. Für $T = 1050^\circ\text{C}$ (Kurve 2) zeigt sich der gleiche Verlauf, die Rotverschiebung hat auf $0,2\text{ eV}$ abgenommen. Für Temperaturen zwischen $T = 1100 - 1200^\circ\text{C}$ verändern sich die Spektren zu stark ausgeprägten abrupten Absorptionskanten, die annähernd keine Rotverschiebung mehr zeigen und nicht zu niedrigen Energien hin auslaufen. Diese Ausprägung ist am stärksten für $T = 1100^\circ\text{C}$ (Kurve 3, exakt $6,13\text{ eV}$) und nimmt mit zunehmender Temperatur bis $T = 1200^\circ\text{C}$ (Kurve 5) leicht ab (Rotverschiebung $0,05$ bzw. $0,08\text{ eV}$). Oberhalb $T = 1200^\circ\text{C}$ (Kurve 6 und 7) verändert sich der Verlauf schlagartig. Die Absorptionskante ist zu tieferen Energien hin weit in die Bandlücke hinein verschoben. Diese Rotverschiebung nimmt mit steigender Temperatur zu. Parallel dazu verschmiert die Absorptionskante. Während die Proben unterhalb $T = 1200^\circ\text{C}$ transparent sind, zeigen die oberhalb $T = 1200^\circ\text{C}$ gewachsenen eine gelblich-bräunliche Färbung.

Zusammenfassung

AlN-Schichten wurden erstmals mit HTVPE hergestellt. Mit Hilfe des entwickelten Transportmodells konnte die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate erfolgreich beschrieben werden. Die experimentellen Raten liegen allerdings deutlich unter den erwarteten, da das Al mit dem Graphit des Suszeptors eine parasitäre Reaktion zu Al_3C_4 zeigt, die den tatsächlichen Al-Fluß reduziert. Diese Reaktion könnte evtl. durch Verwendung eines anderen Suszeptormaterials wie z.B. BN unterbunden werden.

Im untersuchten Temperaturbereich steigt die Wachstumsrate exponentiell mit der Temperatur bis auf $r = 10 \mu\text{m/h}$ bei $T = 1300^\circ\text{C}$. Die AlN-Schichten mit den besten strukturellen und optischen Eigenschaften wachsen, analog zu GaN, ebenfalls im Temperaturintervall von $T = 1100 - 1200^\circ\text{C}$ (bei $p = 20 \text{ mbar}$, $f_{\text{NH}_3} = 25 \text{ sccm}$) mit einem Optimum bei $T = 1150^\circ\text{C}$ und einer Rate von $r = 2 \mu\text{m/h}$.

5.3 AlGaN

Nachdem die HTVPE die erfolgreiche Herstellung von binären GaN- und AlN-Schichten ermöglicht, wurde auch die Herstellung von ternären $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Mischkristallschichten evaluiert. Dafür wurde sowohl Ga als auch Al in das Unterteil des Suszeptors eingebracht. Die Experimente fanden unter den optimalen Wachstumsbedingungen für die binären Schichten statt ($T = 1150^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ mbar}$, $f_{\text{NH}_3} = 25 \text{ sccm}$). Es wurden stichprobenartig zwei Versuchsreihen durchgeführt. In beiden wurde der Al-Gehalt in der Wanne variiert, während die Ga-Einwaage konstant blieb. Zusätzlich enthielt die erste Reihe einen weiteren Prozeßschritt: Während der Aufheizphase wurde der Suszeptor für 3 min auf einer Temperatur von $T = 600^\circ\text{C}$ gehalten, bevor er weiter bis zur Wachstumstemperatur aufgeheizt wurde. Voraussagen basierend auf dem Transportmodell können für das $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Wachstum keine gemacht werden, da in diesem Modell die Reaktion von Ga und Al miteinander sowie parasitäre Reaktionen nicht beinhaltet sind.

Bei der Reihe mit Zwischenschritt wurden folgende Anteile an Al (in Atomprozent) eingebracht: 27 % (Probe Nr. 1), 50 % (2) und 95 % (3). Für das Wachstum ohne Zwischenschritt wurden 10 % (4), 15 % (5) und 28 % (6) Al verwendet. Als Vergleichsprobe wurde zusätzlich ein Al_2O_3 -Substrat unter Standardbedingungen ohne Gruppe III-Element für 20 min dem NH_3 -Fluß ausgesetzt und somit nitridiert (Probe N).

Die Wachstumsraten der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten variierten im Bereich von $0,3 - 2 \mu\text{m/h}$ und bewegten sich somit in der Größenordnung, mit der reines AlN unter diesen Bedingungen gewachsen werden kann. Eine Korrelation der Wachstumsrate mit dem Al-Gehalt oder dem

Zwischenschritt ließ sich nicht erkennen. Die Schichten sind ähnlich homogen wie AlN (Abb. 5.45), wahrscheinlich aufgrund der ebenso geringen Wachstumsraten. Es zeigt sich aber, daß mit zunehmender Entfernung von den rein binären Phasen GaN und AlN hin zu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ deutliche Strukturen in der Morphologie erkennbar werden, die hexagonalen Charakter aufweisen. Exemplarisch ist dies an einer quasi AlN-Schicht und einer $\text{Al}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{N}$ -Schicht in Abb. 5.48 und Abb. 5.49 dargestellt. Der Al-Gehalt wurde dabei mit Hilfe von Raman-Streuung anhand der $E_2(\text{high})$ und $A_1(\text{TO})$ Moden nach [Sie98] ermittelt.

An der nitrierten Probe ließ sich weder im Lichtmikroskop noch im REM eine Veränderung zum Al_2O_3 -Substrat feststellen. Durch eine Analyse mit HRTEM konnte eine 9 nm dicke, einkristalline Oberflächenschicht mit anderer Kristallstruktur als der des Substrates nachgewiesen werden. Eine Elementuntersuchung der Schicht mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDAX) an verschiedenen Stellen lieferte Al, O und N. Darüber hinaus wurde unerklärlicherweise auch Ca nachgewiesen.

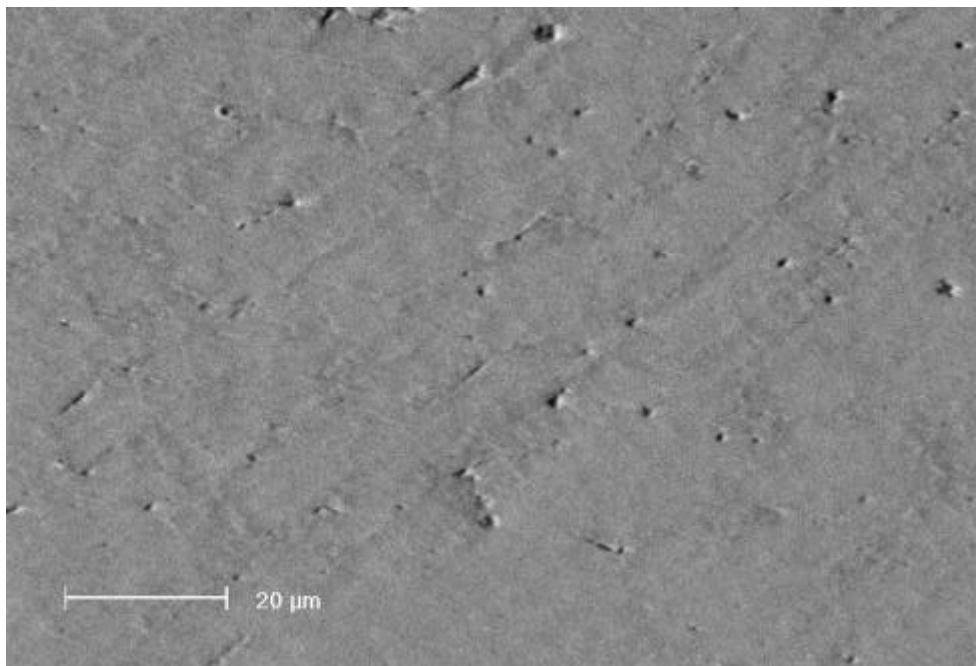


Abb. 5.48 REM Aufnahme der Oberfläche der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht Nr. 6, die laut Raman-Streuung fast ausschließlich aus AlN besteht.

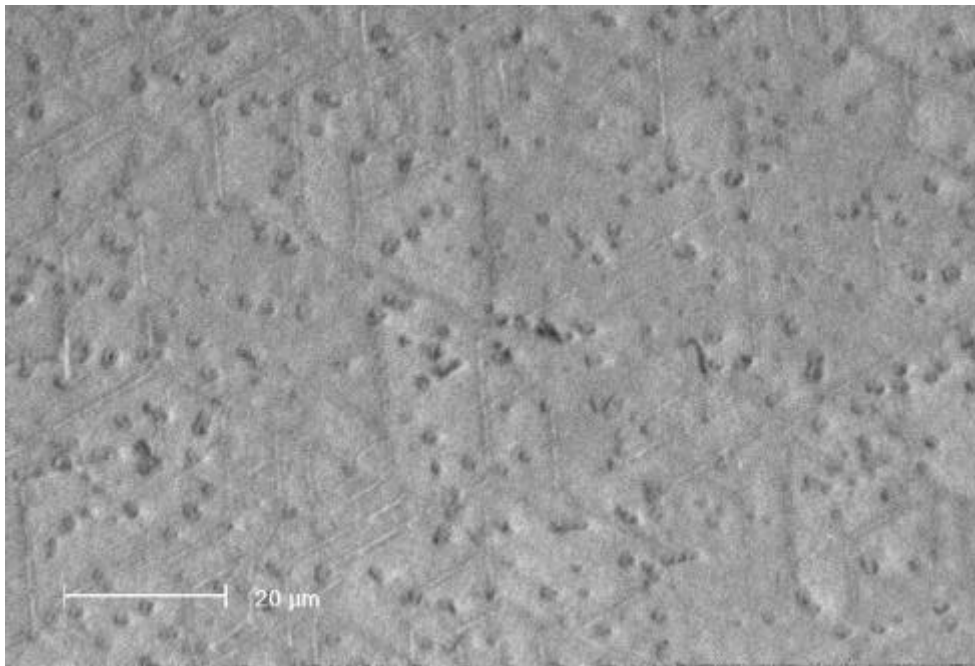


Abb. 5.49 REM Aufnahme der Oberfläche der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht Nr. 5, deren Komposition mittels Raman-Streuung zu $\text{Al}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{N}$ bestimmt wurde. Im Vergleich zu Abb. 5.48 sind deutlich hexagonale Muster erkennbar.

Eine erste quantitative Aussage über die Komposition der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten ermöglicht die Röntgenbeugung im Theta/2 Theta Modus. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von GaN und AlN in c-Richtung (s. Tab. 2.1) unterscheiden sich die Positionen ihrer (0002) 2 Theta Beugungsreflexe um $1,48^\circ$. Zur ersten Abschätzung der Komposition kann nun Vegard's Gesetz herangezogen werden. Es besagt, daß die Gitterkonstante eines Mischkristalls (z.B. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) sich linear von der Gitterkonstante der einen binären Phase zur anderen verändert (mit x von GaN zu AlN verändert. Für eine exakte Zuordnung muß allerdings eine gewisse Nichtlinearität mit x berücksichtigt werden [Amb98]. Die Positionen der Beugungsreflexe können zudem durch die mögliche biaxiale Verspannung, hervorgerufen durch das Substrat, beeinflußt werden.

Die gemessenen Beugungsreflexe der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten und des nitridierten Substrates sind in Abb. 5.50 dargestellt. In dieselbe Abbildung wurden auch die Positionen der (0002) Beugungsreflexe für unverspanntes GaN und AlN eingetragen. Probe 1 zeigt über den gesamten Kompositionsbereich einen einzigen Beugungsreflex oberhalb der Position von GaN. Alle anderen Schichten weisen mehrere Beugungsreflexe auf, die sich in einer groben Abschätzung den fast binären GaN- und AlN-Phasen, sowie einer $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Phase in der Mitte des Kompositionsbereiches zuordnen lassen. Die Schichten der Wachstumsreihe mit $T = 600^\circ\text{C}$ Zwischenschritt (1-3) zeigen eine deutliche Verschiebung ihrer Reflexe zu AlN-reichen Phasen

mit zunehmendem Al-Gehalt in der Wanne. Die Schichten ohne Zwischenschritt hingegen (5, 6) enthalten einerseits nur die annähernd binären GaN- und AlN-Phasen und zeigen außerdem nur eine geringe Verschiebung der AlN-reichen Phase mit höherem Al-Gehalt in der Wanne (die Schicht 4 lieferte kein Signal in der Röntgenbeugung). Trotz der geringeren Al-Einwaage bei den ohne Zwischenschritt hergestellten Schichten enthalten diese Phasen mit höherem Al-Gehalt.

Abb. 5.50 Beugungsreflexe der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten und der nitrierten Probe N aufgenommen in $\Theta/2\Theta$ Beugungsgeometrie. Die Schicht 4 lieferte kein Signal. Die Pfeile markieren die Positionen der (0002) Beugungsreflexe von unverspannten GaN bzw. AlN.

Ähnlich verhält sich dies bei der nitrierten Probe (N). Diese enthält neben einem sehr breiten Reflex für AlN auch einen GaN-Beugungsreflex. Da sich während dieses Versuches aber kein Gruppe III-Element in der Wanne befand, wird die Ausbildung der GaN-Phase einem "Memory"-Effekt der Wanne zugeschrieben, die wohl trotz Ausheizens zwischen den einzelnen Abscheidungen noch Ga Verunreinigungen enthält.

Von den $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten ist die Schicht 1 die einzige, die eine singuläre $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Phase aufweist, während es bei den anderen Schichten zur Ausbildung von mindestens zwei verschiedenen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Phasen innerhalb der Schicht kommt.

Ebenso wie bei den reinen AlN-Schichten dient auch bei den $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten die Absorptionsspektroskopie zur Untersuchung der optischen Eigenschaften. Die Absorptionsspektren sind bei $T = 300\text{ K}$ und über einen Energiebereich von $E = 2,4 - 6,4\text{ eV}$ gemessen worden. Zur Bestimmung der Absorptionskanten wurden die Spektren wiederum numerisch differenziert und die lokalen Maxima der Ableitung als Positionen der Absorptionskanten betrachtet. Die Schicht 2 erwies sich als undurchsichtig, insofern konnte von ihr kein Spektrum aufgenommen werden. Die Absorptionsspektren sind zusammen mit den angedeuteten Absorptionskanten in Abb. 5.51 aufgezeigt.

In beiden Wachstumsreihen (1-3, 4-6) verschiebt die Absorptionskante mit zunehmendem Al-Gehalt, mit dem die Wanne vor Prozeßbeginn beladen wurde, zu höheren Energien. Die Schicht 1 zeigt analog zu dem Ergebnis der Röntgenbeugung eine einzige und scharfe Absorptionskante. Alle anderen Schichten besitzen breite Ausläufer der Absorptionskanten und zusätzliche Absorptionsstufen bei niedrigeren Energien. Diese zusätzlichen Absorptionsstufen weisen alle die gleichen Energiewerten auf (3,47, 4,3 und 5,2 eV). Der erste Wert stimmt annähernd mit der GaN-Bandlücke ($E_{\text{gap}} = 3,44\text{ eV}$) überein, die anderen sind in Abb. 5.51 durch Pfeile verdeutlicht. Alle drei Absorptionsstufen tauchen auch in der nitrierten Probe (N) auf.

Die Zuordnung der ersten Absorptionsstufe mit einer GaN-Phase wird durch Ergebnisse an Schicht 3 unterstützt, die als einzige keine GaN-Phase in der Röntgenbeugung aufweist und der auch in Absorption diese Stufe bei 3,47 eV fehlt. Im nitrierten Substrat hingegen ist sowohl eine GaN-Phase nachweisbar (Röntgen) und die 3,47 eV Absorptionsstufe vorhanden.

Abb. 5.51 Absorptionspektren verschiedener $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten, die bei $T = 300\text{ K}$ aufgezeichnet wurden. Zusätzlich ist das Spektrum des nitridierten Substrates eingezeichnet (N). Die Schicht 2 war undurchsichtig und konnte somit nicht gemessen werden.

Eine analoge Zuordnung der Absorptionsbande bei $4,3\text{ eV}$ zu einer $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Phase erscheint hingegen weniger gerechtfertigt. Vegard's Gesetz folgend würde dies einer $\text{Al}_{0,32}\text{Ga}_{0,68}\text{N}$ -Phase entsprechen, deren (0002) Beugungsreflex bei ca. 35° liegen sollte. Ein solcher findet sich aber nur annähernd in den Proben 2 und 3, während alle Schichten diese Absorptionsstufe aufweisen (Abb. 5.50). Für reines AlN wurde von Pastrnak et al. eine Absorptionsbande bei ca. $4,5\text{ eV}$ mit O-Verunreinigungen in Verbindung gebracht [Pas68]. Das ausgeprägte Auftreten der $4,3\text{ eV}$ Stufe in der Absorption des nitridierten Al_2O_3 -Substrates unterstützt eine solche Zuordnung. Auch zeigen alle Proben, die diese Absorptionsstufe aufweisen, eine AlN-Phase in der Röntgenbeugung.

Für die weitere Stufe bei $5,2\text{ eV}$ findet sich weder eine Korrelation mit den Daten aus der Röntgenbeugung, noch ein expliziter Hinweis in der Literatur zu diesem Wert. Folgende Spekulation erscheint jedoch gerechtfertigt: Das starke Auftreten der Absorptionsbande bei $4,3\text{ eV}$ in Analogie zu [Pas68] legt die Vermutung nahe, daß diese Bande hauptsächlich durch die fast binäre AlN-Phase verursacht wird. Des weiteren ist nachgewiesen, daß sich O in AlN

bevorzugt an Stapelfehlern anreichert [You90]. Dies läßt den Schluß zu, daß in den AlN-reichen Phasen der Schichten Stapelfehler keine Seltenheit darstellen. Stapelfehler stellen aber auf atomarer Skala nichts anderes als ein Wechsel von der hexagonalen zur kubischen Phase dar. Das Auftreten von kubischen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Phasen, besonders für $x > 0,75$ wurde von Albrecht et al. in hexagonalen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten mit HRTEM beobachtet. Aus KL-Messungen an diesen Schichten extrapolierten sie die Bandlücke von kubischen AlN zu 5,4 eV bei $T = 4 \text{ K}$ [Alb98]. Berücksichtigt man eine Verringerung der Bandlücke um 0,15 eV (in Analogie zu hexagonalem AlN) vom Übergang von $T = 4 \text{ K}$ zu $T = 300 \text{ K}$, erhält man fast den Wert 5,2 eV, der die dritte Absorptionskante kennzeichnet. Um diese These weiter zu diskutieren, wären HRTEM-Untersuchungen an unseren Schichten ausgesprochen hilfreich. Die exemplarische Untersuchung einer der Schichten (6) mit herkömmlichen TEM führte zu folgenden Ergebnissen. Die geschlossene einkristalline Schicht weist eine homogene Dicke von 160 nm bei einer Variation von nur 2 nm auf. Am Interface finden sich häufig Hohlräume wie auch nahe der Schichtoberfläche (Abb. 5.52).

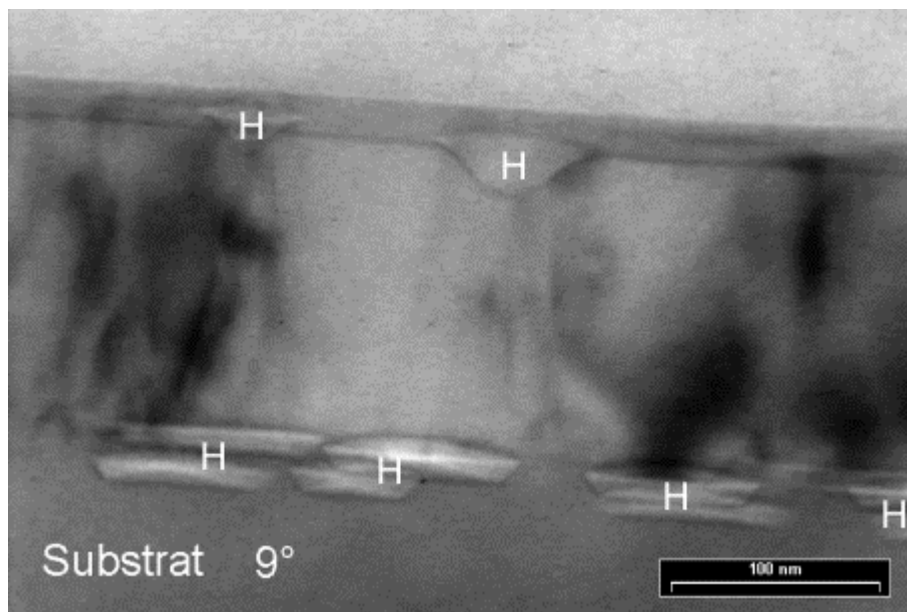


Abb. 5.52 TEM Querschnittsaufnahme der Schicht 6. In der von der Dicke her sehr homogenen Schicht sind sowohl am Interface, als auch nahe der Oberfläche Hohlräume (H) erkennbar.

Detailaufnahmen zeigen, daß nur sehr wenige vom Interface ausgehende Defekte in dieser Schicht vorliegen. Die Untersuchung der Elementverteilung mit EDAX zeigt, daß Al über das gesamte Schichtvolumen homogen verteilt ist. Ga hingegen ist bis auf einen 6 nm starke oberflächennahe Schicht nur mit 0,5 % vertreten. In dem 6 nm dicken Bereich liegt die Ga

Konzentration hingegen zwischen 13 und 23%. Insofern läßt sich in Übereinstimmung mit der Röntgenbeugung eine Al-reiche Phase (gleichmäßig verteilt) und eine Ga-reiche Phase (Oberflächenschicht) nachweisen.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Herstellung von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Mischkristallschichten mit HTVPE lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten wurden durch Zumischen von Al zum Ga in der Wanne, im Unterteil des Suszeptors, hergestellt. Innerhalb einer Versuchsreihe steigt dabei mit höherem Al-Anteil in der Wanne auch der Al-Anteil in der abgeschiedenen Schicht. Es stellt sich heraus, daß der absolute Anteil an eingebautem Al vom Verlauf der Aufheizphase des Prozesses abhängt.

Innerhalb einer Schicht kommt es allerdings nicht zur Ausbildung einer homogenen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Phase. Es findet Phasenseparation statt, bei der sich primär die fast reinen GaN- und AlN-Phasen ausbilden. Auch die Bildung einer zusätzlichen intermediären $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Phase wird beobachtet. Eine nahezu komplette Separation in GaN und AlN wurde auch in MBE gewachsenen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten beobachtet [Alb98]. Als Struktur wurde dort eine Art Übergitter gefunden, während sich in unserem Falle in einer exemplarisch untersuchten Schicht die GaN-reiche Phase an der Oberfläche der Schicht anreichert.

Ergänzend zu den bisherigen Proben wurden zwei weitere Schichten gewachsen, mit dem Unterschied, daß 2 Wannen im Unterteil verwendet wurden, um eine Koverdampfung von Ga und Al zu erreichen. Aufgrund des gleichen qualitativen Ergebnisses der vorherigen Versuche kann die Bildung einer Al-Ga Legierung in der Wanne während des Prozesses als Ursache für die Phasenseparation ausgeschlossen werden.

Weiterer Untersuchungsbedarf besteht darüber, ob die Phasenseparation eine Eigenschaft des $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Mischkristallsystems ist oder primär von der Wachstumsmethode abhängt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Dissertation war die systematische Untersuchung des HTVPE-Wachstumsprozesses zur Herstellung von GaN. Durch ihre hohen Wachstumsraten besitzt diese Methode ein erhebliches Potential in Hinblick auf die Herstellung von GaN-Quasisubstraten. Die Beschreibung der Wachstumsraten soll durch das Aufstellen eines Wachstumsmodelles ermöglicht und anhand der umfangreichen experimentellen Daten verifiziert werden. Darüber hinaus wurde die HTVPE erstmals zur Herstellung AlN eingesetzt. Die gewonnenen Daten dienen zur Überprüfung des erarbeiteten Modells. Inwieweit sich die HTVPE zum Wachstum von ternären Mischkristallen eignet wurde am Beispiel $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ untersucht.

Die Modellbeschreibung geht von der Annahme aus, daß die Wachstumsrate r proportional zum Produkt der Massenflüsse von Stickstoff und des Gruppe III-Elementes (Ga, Al) ist. Als variable Größen treten nur die meßbaren äußeren Parametern auf (Temperatur T , Totaldruck p_{tot} , NH_3 -Fluß f_{NH_3} und Abstand Gruppe III-Quelle zu Substrat d). Der Fluß an reaktiven Stickstoff wird durch die Temperatur- und Druckabhängigkeit der NH_3 -Zersetzung bestimmt. Für den Transport des Gruppe III-Elementes von der Quelle zum Substrat konnte Diffusion als dominierender Mechanismus festgestellt werden. Der Massentransport von Ga besitzt eine weitaus stärkere Temperaturabhängigkeit als der von N. Aufgrund dessen findet GaN-Wachstum bei niedrigen Temperaturen ($T < 1150^\circ\text{C}$) unter N-reichen Bedingungen statt.

Das anhand der experimentellen Daten verifizierte Wachstumsmodell ermöglicht eine qualitative Beschreibung der Abhängigkeit der Wachstumsrate von den äußeren Parametern. Eine Stagnation bzw. Abnahme der Wachstumsrate tritt für Temperaturen oberhalb von $T = 1200^\circ\text{C}$ auf. Dies ist auf die einsetzende Dekomposition von GaN zurückzuführen.

Für AlN, das erstmals im Rahmen dieser Arbeit mit HTVPE hergestellt wurde, konnte die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate ebenfalls mit Hilfe des entwickelten Transportmodells beschrieben werden. Aufgrund der höheren Temperaturstabilität von AlN ist die Wachstumsrate nicht durch einsetzende Dekomposition bei hohen Temperaturen limitiert.

Unabhängig von der Wachstumsrate galt es die optimalen Herstellungsparameter zu lokalisieren. Dazu wurden die gewachsenen Schichten hinsichtlich ihrer morphologischen, strukturellen und optischen Eigenschaften untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Ausbildung homogener GaN-Schichten nur von der Wachstumstemperatur abhängt und in einem $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ breiten Intervall von $T = 1100 - 1200^\circ\text{C}$ realisiert werden kann. Innerhalb dieses

Temperaturintervalls beeinflussen die weiteren Parameter wie p_{tot} , f_{NH_3} und d im wesentlichen die Wachstumsrate r , wie dies durch das Modell beschrieben wird.

Die besten Schichteigenschaften (s. Tab. 6.1) von GaN und AlN konnten für den Parametersatz $T = 1150^\circ\text{C}$, $p = 20$ mbar, $f_{NH_3} = 25$ sccm und $d = 3$ mm erzielt werden. Dabei ist für GaN eine Wachstumsrate von $r = 210 \mu\text{m/h}$ erreicht worden. Die Wachstumsrate für AlN betrug entgegen den Modellerwartungen nicht ein Sechstel, sondern nur ein Hundertstel der GaN-Rate. Als wahrscheinlichen Grund konnte hierfür eine Verringerung des tatsächlichen Al-Flusses durch die parasitäre Bildung von Al_3C_4 im Suszeptorunterteil festgestellt werden.

Für GaN-Schichten, die bei den Parametern $p \geq 50$ mbar und $T \leq 1150^\circ\text{C}$ gewachsen wurden, konnte zudem die Ausbildung einer kubische Minoritätsphase nachgewiesen werden.

Tab. 6.1 Eigenschaften unter optimalen Wachstumsbedingungen ($T = 1150^\circ\text{C}$, $p = 20$ mbar und $f_{NH_3} = 25$ sccm) hergestellter GaN- und AlN-Schichten.

Eigenschaft	GaN	AlN
Wachstumsrate r [$\mu\text{m/h}$]	210	2
XRC Halbwertsbreite [$^\circ$]	0,07	0,3
D^0X Linienbreite [meV]	7	-
freie Ladungsträger [cm^{-3}]	$7\text{-}9 \times 10^{17}$	isolierend

Darüber hinaus wurde die Herstellung von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Mischkristallschichten mit HTVPE untersucht. Man stellt fest, daß sowohl beim Zumischen von Al zum Ga, als auch beim Koverdampfen der beiden Elemente starke Phasenseparation in der gewachsenen Schicht auftritt. Es bilden sich primär die fast reinen GaN- und AlN-Phasen aus, wobei sich die GaN-reiche Phase an der Oberfläche der Schicht anreichert. Die bisherigen Ergebnisse lassen die HTVPE zur Herstellung ternärer Mischkristallschichten ungeeignet erscheinen.

Die erzielten Ergebnisse führen zwangsläufig zu neuen Fragestellungen und Perspektiven, die kurz vorgestellt werden sollen.

GaN-Volumenschichten sind mit HTVPE bis zu einer Dicke von $100 \mu\text{m}$ und einer Fläche von 1 cm^2 heteroepitaktisch auf Al_2O_3 -Substraten aufgewachsen worden.

Der konsequente nächste Schritt ist die Präparation dieser Schichten zu GaN-Substraten, die zur Homoepitaxie herangezogen werden können. Dafür ist eine Separation der Schicht vom Substrat nötig. Diese kann z.B. durch großflächiges Aufschmelzen des GaN am Interface mit Hilfe eines Excimerlaser erfolgen, wie dies von Kelly et al. an HVPE-Schichten demonstriert wurde [Kel96]. Die Oberfläche des GaN-Substrates wiederum muß für die nachfolgende

Epitaxie entsprechend präpariert werden. Ein mechanisch-chemisches Polierverfahren wurde bereits entwickelt und kommt an den polnischen GaN-Volumenkristallen zu Einsatz [Wey97]. Eine weitere elegante Methode der Präparation bietet das lichtunterstützte ($h\nu > E_{\text{gap}}$) naßchemische Ätzen von GaN [You98].

Neben der Substratherstellung durch Separation sollte auch das Überwachsen von strukturierten GaN-Schichten mit HTVPE evaluiert werden, um auch mit dieser Methode ELOG-Substrate zu realisieren.

Auch die Herstellung von AlN konnte erfolgreich demonstriert werden. Allerdings blieben die Wachstumsraten aufgrund parasitärer Begleiteffekte während des Prozesses unterhalb der erwarteten Werte.

Das vorrangige Ziel für die AlN-Herstellung ist somit die Beseitigung parasitärer Effekte, d.h. der Reaktion des Al mit dem Graphit zu Al_3C_4 . Dafür ist die Verwendung eines alternativen Suszeptormaterials nötig. Ein Material mit ähnlichen Eigenschaften wie Graphit im Hinblick auf Tiegelanwendungen ist Bornitrid (BN). Abhängig von der Benetzung des BN durch Al könnte schon ein Auswechseln der Gruppe III Wanne zur Verhinderung der Al_3C_4 Bildung genügen.

Sollte es gelingen, die parasitäre Karbidbildung zu unterbinden, sind AlN-Wachstumsraten im Bereich von $50 \mu\text{m/h}$ und mehr zu erwarten. Damit wäre auch für AlN die Möglichkeit zur Herstellung von Volumenschichten gegeben.

7 Literaturverzeichnis

- [Abe95] C.R. Abernathy, J.D. MacKenzie, S.J. Pearton, W.S. Hobson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1969 (1995).
- [Aka89] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *J. Crystal Growth* **98**, 209 (1989).
- [Aka91] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, *J. of. Luminescence* **48&49**, 666 (1991).
- [Alb93] E.A. Albanesi, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* **48**, 17841 (1993).
- [Alb97] M. Albrecht, S. Christiansen, G. Salviati, C. Zanotti-Fregonara, Y.T. Rebane, Y.G. Shreter, M. Mayer, A. Pelzmann, M. Kamp, K.J. Ebeling, M.D. Bremser, R.F. Davis, H.P. Strunk, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **468**, 293 (1997).
- [Alb98] M. Albrecht, S. Christiansen, H.P. Strunk, G. Salviati, C. Zanotti-Fregonara, H. Angerer, R. Dimitrov, O. Ambacher, M. Stutzmann, 3. European GaN Workshop, Warschau, 22.-24. Juni (1998), unveröffentlicht.
- [Alp70] A.M. Alper, *Phase Diagramms*, Academic Press, New York und London, (1970).
- [Ama89] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- [Amb96] O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier, G. Dollinger, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 3532 (1996).
- [Amb98] O. Ambacher, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **31**, 2653 (1998).
- [And98] F. Anders, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1998), unveröffentlicht.
- [Bal97] C.M. Balkas, Z. Sitar, T. Zheleva, L. Bergman, I.K. Shmagin, J.F. Muth, R. Kolbas, R. Nemanich, R.F. Davis, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **449**, 41 (1997).
- [Bar98] P.G. Baranov, E.N. Mokhov, A.O. Ostroumov, M.G. Ramm, M.S. Ramm, V.V. Ratnikov, A.D. Roenkov, Yu.A. Vodakov, A.A. Wolfson, G.V. Saparin, S. Yu. Karpov, D.V. Zimina, Yu.N. Makarov, H. Jürgensen, 3. European GaN Workshop, Warschau, 22.-24. Juni (1998), unveröffentlicht.
- [Ben87] A. Benninghoven, E.G. Rüdener, H.W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectroscopy*, Chemical Analysis Vol. **86**, Wiley (1987).
- [Böe90] K.W. Böer, *Survey of Semiconductor Physics: Electrons and other Particles in Bulk Semiconductors*, 1st ed., Vol. **1**, Van Nostrand Reinhold, New York, (1990).
- [Bog96] P. Boguslawski, E. L. Briggs, J. Bernholc, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 233 (1996).

- [Bra95] O. Brandt, H. Yang, B. Jenichen, Y. Suzuki, L. Däweritz, K.H. Ploog, Phys. Rev. B **52**, R2253 (1995).
- [Bro88] T.L. Brown, H.E. LeMay, *Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1988).
- [Bru97] D. Brunner, H. Angerer, E. Bustarret, F. Freudenberg, R. Hölper, R. Dimitrov, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Appl. Phys. **82**, 5090 (1997).
- [Bur54] E. Burstein, Phys. Rev. **93**, 632 (1954).
- [Cha68] S. Chandrasekhar, *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*, Clarendon, Oxford, (1968).
- [Chr91] J. Christen, M. Grundmann, D. Bimberg, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 2358 (1991).
- [Cre] Cree Research Inc., 4600 Silicon Drive, Durham, NC 27703, USA
- [Det93] T. Detchprohm, H. Amano, K. Hiramatsu, I. Akasaki, J. Crystal Growth **128**, 384 (1993).
- [Dra88] K. Dransfeld, P. Kienle, H. Vonach, *Physik I*, 5. Aufl., Oldenburg, München, (1988).
- [Eck98] L. Eckey, *Exzitonen in Galliumnitrid – Struktur und Dynamik*, Wissenschaft & Technik Verlag, Berlin, (1998).
- [Fis95] S. Fischer, C. Wetzel, W.L. Hansen, E. Bourret, E.E. Haller, MRS Spring meeting, San Francisco, USA, 17-21 Apr. 1995, unveröffentlicht.
- [Fis95a] S. Fischer, Diplomarbeit, Technische Universität München (1995), unveröffentlicht.
- [Fis95b] S. Fischer, C. Wetzel, E.E. Haller, B.K. Meyer, Appl. Phys. Lett. **67**, 1298 (1995).
- [Fis96] S. Fischer, C. Wetzel, W.L. Hansen, E.D. Bourret-Courchesne, B.K. Meyer, E.E. Haller, Appl. Phys. Lett. **69**, 2716 (1996)
- [Fis98] S. Fischer, G. Steude, D. M. Hofmann, F. Kurth, F. Anders, M. Topf, B. K. Meyer, F. Bertram, M. Schmidt, J. Christen, L. Eckey, J. Holst, A. Hoffmann, B. Mensching, B. Rauschenbach, J. Crystal Growth **189-190**, 556 (1998).
- [Gil95] B. Gil, O. Briot, R.L. Aulombard, Phys. Rev. B **52**, R17028 (1995).
- [Gil98] B. Gil (ed.), *Group III nitride semiconductor compounds: physics and applications*, Series on semiconductor science and technology Vol. **6**, Oxford University Press Inc., New York, (1998).
- [Gla94] E.R. Glaser, T.A. Kennedy, J.A. Freitas Jr., M.A. Khan, D.T. Olson, J.N. Kuznia, IOP Conf. Proc. **137**, 453 (1994).
- [Göt95] W. Götz, N.M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, W. Imler, Appl. Phys. Lett. **66**, 1969 (1995).
- [Grz93] I. Grzegory, J. Jun, S. Krukowski, M. Bockowski, S. Porowski, Physica B **185**, 99 (1993).

- [Han70] E. Hanamura, J. Phys. Soc. Jap. **28**, 120 (1979).
- [Hen91] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G. Teubner, Stuttgart, (1991).
- [Hir97] K. Hiramatsu, T. Detchprohm, H. Amano, I. Akasaki, in *Advances in the Understanding of Crystal Growth Mechanisms*, eds. T. Nishinaga, K. Nishioka, J. Harada, A. Sasaki, H. Takei, Elsevier Science, (1997).
- [Hof95] D. M. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude, B. K. Meyer, A. Hoffmann, L. Eckey, R. Heitz, T. Detchprohm, H. Amano, I. Akasaki, Phys. Rev. B **52**, 16702 (1995).
- [Hok91] W.E. Hoke, P.J. Lemonias, D.G. Weir, J. Crystal Growth **111**, 1024 (1991).
- [Kal91] G.M. Kalvius, K. Luchner, H. Vonach, *Physik IV*, 3. Aufl., Oldenburg, München, (1991).
- [Kam96] M. Kamp, M. Mayer, A. Pelzmann, A. Thies, H.Y. Chung, H. Sternschulte, O. Marti, K.J. Ebeling, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **395**, 135 (1996).
- [Kel96] M. Kelly, O. Ambacher, B. Dahlheimer, G. Gros, R. Dimitrov, H. Angerer, M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett. **69**, 1749 (1996).
- [Kis96] C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruminov, T. Suski, J.W. Ager III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E.R. Weber, M.D. Bremser, R.F. Davis, Phys. Rev. B **54**, 17745 (1996).
- [Kit95] S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Jap. J. Appl. Phys. **34**, L1184 (1995).
- [Kli95] C.F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, Springer Verlag, Berlin, (1995).
- [Kol98] D.D. Koleske, A.E. Wickenden, R.L. Henry, W.J. DeSisto, R.J. Gorman, J. Appl. Phys. **84**, 1998 (1998).
- [Koy97] S. Koynov, M. Topf, S. Fischer, B.K. Meyer, P. Radojkovic, E. Hartmann, Z. Liliental-Weber, J. Appl. Phys. **82**, 1890 (1997).
- [Kuc89] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt (Main), (1989).
- [Kuk70] H. Kukimoto, S. Shionoya, S. Toyotomi, J. Phys. Soc. Jap. **28**, 110 (1979).
- [Kur96] S. Kurai, T. Abe, Y. Naoi, S. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1637 (1996).
- [Kur97] S. Kurai, K. Nishino, S. Sakai, Jap. J. Appl. Phys. **36**, L184 (1997).
- [Kur98] F. Kurth, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1998), unveröffentlicht.
- [Kuz94] J.N. Kuznia, J.W. Yang, Q.C. Chen, S. Krishnankutty, M.A. Kahn, T. George, Appl. Phys. Lett. **65**, 2407 (1994).
- [Lei92] T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz, J. Appl. Phys. **71**, 4933 (1992).
- [Lel55] A. Lely, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32**, 299 (1955).

- [Ler97] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennegues, J. Massies, P. Gibart, *Mat. Sci. Eng. B* **50**, 97 (1997).
- [Les95] M. Leszczynski, T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, I. Grzegory, *J. Phys. D* **28**, 149 (1995).
- [Lil95] Z. Liliental-Weber, H. Sohn, N. Newman, J. Washburn, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 1578 (1995).
- [Liu78] S.S. Liu, D.A. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 1161 (1978).
- [Mad91] O. Madelung (ed.), *Data Science and Technology, Semiconductors: Group IV and III-V Compounds*, Springer Berlin, (1991).
- [Mar69] H.P. Maruska, J.J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [Mat] NH₃ Datenblatt der Fa. Matheson, Newark, CA, USA.
- [Mel98] Yu.V. Melnik, V.I. Nikolaev, V.A. Dmitriev, 3. European GaN Workshop, Warsaw, June 22-24, (1998), unveröffentlicht.
- [Men96] J. Menniger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, K. Ploog, *Phys. Rev. B* **53**, 1881 (1996).
- [Met97] T. Metzger, Dissertation, Technische Universität München (1997), unveröffentlicht.
- [Mey95] B.K. Meyer, D. Volm, A. Graber, H.C. Alt, T. Detchprohm, H. Amano, I. Akasaki, *Solid State Commun.* **95**, 597 (1995).
- [Mok81] E.N. Mokhov, I.L. Shulpina, A.S. Tregubova, Y.A. Vodakov, *Cryst. Research and Technology* **16**, 879 (1981).
- [Mok96] E. N. Mokhov, Y. A. Vodakov, Proc. 23rd Int. Symp. on Compound Semiconductors, St. Petersburg, Russland, 23-27. Sept. 1996.
- [Mol97] R.J. Molnar, W. Götz, L.T. Romano, N.M. Johnson, *J. Crystal Growth* **178**, 147 (1997).
- [Mon74] B. Monemar, *Phys. Rev. B* **10**, 676 (1974).
- [Mos54] T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B* **67**, 775 (1954).
- [Mou93] T.D. Moustakas, T. Lei, R.J. Molnar, *Physica B* **185**, 36 (1993).
- [Nak91] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1998 (1991).
- [Nak92] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2883 (1992).
- [Nak97] S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer Verlag, Berlin, (1997).
- [Nak98] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 309 (1998).
- [Nak98a] A. Nakadaira, H. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 1449 (1998).

- [Nam97] O. Nam, M.D. Bremser, B.L. Ward, R.J. Nemanich, R.F. Davis, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L532 (1997).
- [Neu94] J. Neugebauer, C.G.v.d. Walle, *Phys. Rev. B* **50**, 8067 (1994).
- [Neu96] J. Neugebauer, C.G.v.d. Walle, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 503 (1996).
- [Neu98] J. Neugebauer, C.G.v.d. Walle, erscheint in *Jpn. J. Appl. Phys.*, (1998).
- [Nie97] R. Niebuhr, K.H. Bachem, U. Kaufmann, M. Maier, C. Merz, B. Santic, P. Schlotter, *J. Electronic Materials* **26**, 1127 (1997).
- [Ogi80] T. Ogino, M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 2395 (1980).
- [Oku94] H. Okumura, S. Yoshida, T. Okahisa, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2997 (1994).
- [Pak96] K. Pakula, A. Wysmolnek, K.P. Korona, J.M. Baranowski, R. Stepniewski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Krukowski, M. Wroblewski, S. Porowski, *Solid State Commun.* **97**, 919 (1996).
- [Pak98] K. Pakula, private Mitteilung während eines Laborbesuches am Institut für experimentelle Physik, Universität von Warschau, 14.09.98.
- [Pan71] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, (1971).
- [Pas68] J. Pastrnak, L. Roskocova, *Phys. Stat. Sol.* **26**, 591 (1968).
- [Pea97] S.J. Pearton (ed.), *GaN and related Materials*, Gordon and Breach Science Publishers, (1997).
- [Per78] P.B. Perry, R.F. Rutz, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 319 (1978).
- [Per92] P. Perlin, I. Gorczyca, N.E. Christensen, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, *Phys. Rev. B* **45**, 13307 (1992).
- [Per98] W.G. Perry, M.B. Bremser, R.F. Davis, *J. Appl. Phys.* **83**, 469 (1998).
- [Pet92] I. Petrov, E. Mojab, R.C. Powell, J.E. Greene, L. Hultman, J.-E. Sundgren, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2491 (1992).
- [Por93] S. Porowski, J. Jun, P. Perlin, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, *Proc. 5th SiC and Related Materials Conf. 1993*, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **137**, 369 (1994).
- [Por97] S. Porowski, M. Bockowski, B. Lucznik, I. Grzegory, M. Wroblewski, H. Teisseyre, M. Leszczynski, E. Litwin-Staszewska, T. Suski, P. Trautman, K. Pakula, J. Baranowski, *Acta Phys. Pol. A* **92**, 958 (1997).
- [Ram94] G. Ramirez-Flores, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Martinez, R.C. Powell, J.E. Greene, *Phys. Rev. B* **50**, 8433 (1994).
- [Reb97] Y. T. Rebane, Y. G. Shreter, M. Albrecht, *phys. stat. sol. (a)* **164**, 141 (1997).
- [Rie97] W. Rieger, *Untersuchung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften von GaN und AlN und deren Legierungen*, *Ausgewählte Probleme der Halbleiterphysik und Technologie*, Vol. **5**, München (1997).

- [Rod] Roditi International Corporation GmbH, Bergedorfer Str. 142, 21029 Hamburg
- [Rub93] A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, E.L. Shirley, S.G. Louie, Phys. Rev. B **48**, 11810 (1993).
- [Ruf18] O. Ruff, Z. Elektrochem. **24**, 159 (1918).
- [Sch98] D. Schwabe, private Mitteilung, 15.10.98.
- [Sch98a] V. Schwengler, private Mitteilung während des 3. European GaN Workshop, Warsaw, June 22-24, (1998),
- [Sei83] W. Seifert, R. Franzheld, E. Butter, H. Sobotta, V. Reide, Crys. Res. Technol. **18**, 383 (1983).
- [Shi97] T. Shibata, H. Sone, K. Yahashi, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu, N. Sawaki, N. Itoh, Proceedings of the ICNS'97, Tokoshima, Japan, October 27-31, (1997).
- [Sie95] H. Siegle, L. Eckey, A. Hoffmann, C. Thompson, B.K. Meyer, D. Schikora, M. Hankeln, K. Lischka, Solid State Commun. **96**, 943 (1995).
- [Sie98] H. Siegle, *Gitterdynamik und Defekte in Gallium- und Aluminiumnitrid*, Wissenschaft & Technik Verlag, Berlin, (1998).
- [Sla34] M.P. Slavinsky, I.A. Nazirov, L.R. Edelson, Metallurg. **9**, 12 (1934).
- [Sla73] G.A. Slack, J. Phys. Chem. Solids **34**, 321 (1973).
- [Sla76] G.A. Slack, T.F. McNelly, J. Crystal Growth **34**, 263 (1976).
- [Ste98] G. Steude, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, H. Amano, I. Akasaki, phys. stat. sol. (a) **205**, R7 (1998).
- [Ste99] G. Steude, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (1999), unveröffentlicht.
- [Str90] R.A. Stradling, P.C. Klipstein (eds.), *Growth and Characterization of Semiconductors*, Institute of Physics Publishing, Bristol, (1990).
- [Str92] S. Strite, H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1237 (1992).
- [Str98] P. Strzala, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1998), unveröffentlicht.
- [The98] M. Theis, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1998), unveröffentlicht.
- [Top97] M. Topf, W. Kriegseis, W. Burkhardt, I. Dirnstorfer, D. Meister, B.K. Meyer, Proc. Int. Conf. on Silicon Carbide, III-Nitrides and related Materials, Stockholm, Schweden, 31. Aug. – 5. Sept. (1997).
- [Top98] M. Topf, Rechnungen zur NH₃ Zersetzung, (1998), unveröffentlicht.
- [Tra97] A. Trampert, O. Brandt, H. Yang, K.H. Ploog, Appl. Phys. Lett. **70**, 583 (1997).
- [Uen92] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, Phys. Rev. B **45**, 10123 (1992).

- [Usu97] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, A.A. Yamaguchi, *Jap. J. Appl. Phys.* **36**, L899 (1997).
- [Vei98] P. Veit, Kurzprotokoll: *TEM-Untersuchungen an GaN/AlN/AlGaN/Saphir Präparaten* + Erläuterungen, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (1998), unveröffentlicht.
- [Vod79] Y.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, A.D. Roenkov, *Kristall und Technik* **14**, 729 (1979).
- [Vod80] Y.A. Vodakov, M.I. Karlinka, E.N. Mokhov, A.D. Roenkov, *Neorganicheskie Materialy* (in Russisch) **17**, 537 (1980).
- [Vod98] Y. A. Vodakov, E. N. Mokhov, M. G. Ramm, M. S. Ramm, A. D. Roenkov, A. G. Ostoumov, A. A. Wolfson, S. Y. Karpov, Y. N. Makarov, H. Jürgensen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **482**, 27 (1998).
- [Vod98a] Y. A. Vodakov, E. N. Mokhov, A. D. Roenkov, M. E. Boiko, P. G. Baranov, *J. Crystal Growth* **183**, 10 (1998).
- [Vol90] H. Vollstädt, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, O. Fukunaga, *Proc. Jpn. Acad. B* **66**, 7 (1990)
- [Vol96] D. Volm, K. Oettinger, T. Streibl, D. Kovalev, M. Ben-Chorin, J. Diener, B.K. Meyer, J. Majewski, L. Eckey, A. Hoffmann, H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, T. Detchprohm, *Phys. Rev. B* **53**, 16543 (1996).
- [War69] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, (1969).
- [Wet94] C. Wetzel, D. Volm, B.K. Meyer, K. Pressel, S. Nilsson, E.N. Mokhov, P.G. Baranov, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1033 (1994).
- [Wet97] C. Wetzel, T. Suski, J. W. Ager III, E. R. Weber, E. E. Haller, S. Fischer, B. K. Meyer, R. J. Molnar, P. Perlin, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3923 (1997).
- [Wey97] J.L. Weyher, S. Müller, I. Grzegory, S. Porowski, *J. Crystal Growth* **182**, 17 (1997).
- [Wil88] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Harri Deutsch, Frankfurt, (1988).
- [You90] R.A. Youngman, J.H. Harris, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3238 (1990).
- [You98] C. Youtsey, I. Adesida, *Compound Semiconductor Summer I*, 25 (1998).
- [Zhe97] T.S. Zheleva, O. Nam, M.D. Bremser, R.F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2474 (1997).

8 Veröffentlichungen

Im Verlauf dieser Dissertation entstanden folgende Veröffentlichungen:

S. Fischer, F. Anders, M. Theis, G. Steude, T. Christmann, D.M. Hofmann, B.K. Meyer
"Growth of GaN and AlGa_N by High Temperature Vapor Phase Epitaxy"
Proceedings of the SIMC-X 1998, Berkeley, USA, June 1-5 1998.
erscheint in *IEEE Conference Proceedings*, (1998).

S. Fischer, G. Steude, D.M. Hofmann, F. Kurth, F. Anders, M. Topf, B.K. Meyer, F. Bertram,
M. Schmidt, J. Christen, L. Eckey, J. Holst, A. Hoffmann, B. Mensching, B. Rauschenbach
"On the nature of the 3.41 eV luminescence in hexagonal GaN"
Journal of Crystal Growth **189-190**, 556 (1998).

M. Topf, G. Steude, S. Fischer, W. Kriegseis, I. Dirnstorfer, D. Meister, B.K. Meyer
"Low pressure chemical vapor deposition of GaN epitaxial films"
Journal of Crystal Growth **189-190**, 330 (1998).

M. Topf, D. Meister, I. Dirnstorfer, G. Steude, S. Fischer, B.K. Meyer, A. Kritschl, H. Witte,
J. Christen, T.U. Kampen, W. Mönch
"Electrical and optical properties of *p*-SiC/*n*-GaN Heterostructures"
Eingeladener Vortrag auf den E-MRS'97 Spring Meeting
Proceedings of the E-MRS, Strasbourg, France, June 16-20 1997.
Materials Science & Engineering B **50**, 302 (1997).

F. Bertram, J. Christen, M. Schmidt, M. Topf, S. Koynov, S. Fischer, B.K. Meyer
"Strong morphological dependence of luminescence efficiency and emission wavelength in
hexagonal GaN crystallites directly imaged by scanning cathodoluminescence microscopy"
Proceedings of the E-MRS, Strasbourg, France, June 16-20 1997.
Materials Science & Engineering B **50**, 165 (1997).

S. Fischer, G. Steude, D.M. Hofmann, F. Kurth, F. Anders, M. Topf, B.K. Meyer, F. Bertram,
M. Schmidt, J. Christen, L. Eckey, J. Holst, A. Hoffmann
"On the nature of the 3.41 eV luminescence in hexagonal GaN"
Proceedings of the ICNS'97, Tokoshima, Japan, October 27-31 1997, 396 (1997).

M. Topf, G. Steude, S. Fischer, W. Kriegseis, I. Dirnstorfer, D. Meister, B.K. Meyer
"Low pressure chemical vapor deposition of GaN epitaxial films"
Proceedings of the ICNS'97, Tokoshima, Japan, October 27-31 1997, 170 (1997).

T. Monteiro, E. Pereira, M.R. Correia, C. Xavier, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, S. Fischer, A. Cremadas, J. Piqueras

"Broad emission band in GaN epitaxial layers grown on 6H-SiC and sapphire"

Proceedings of the 1996 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Prague, Czech Republic, 18-23 Aug. 1996

Journal of Luminescence **72**, 696 (1997).

S. Koynov, M. Topf, S. Fischer, B.K. Meyer, P. Radojkovic, E. Hartmann, Z. Liliental-Weber
"Structural Investigations of GaN grown by Low Pressure Chemical Vapor Deposition on 6H-SiC and Al₂O₃ from GaCl₃ and NH₃"

Journal of Applied Physics **82**, 1890 (1997).

C. Wetzel, T. Suski, J.W. Ager III, E.R. Weber, E.E. Haller, S. Fischer, B.K. Meyer, R.J. Molnar, P. Perlin

"Pressure induced deep gap state of oxygen in GaN"

Physical Review Letters **78**, 3923 (1997).

M. Topf, S. Koynov, S. Fischer, I. Dirnstorfer, W. Kriegseis, W. Burkhardt, B.K. Meyer

"Low pressure CVD of GaN from GaCl₃ and NH₃"

in *III-V Nitrides*, eds. T.D. Moustakas, I. Akasaki, B. Monemar, F.A. Ponce,

Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **449**, 307 (1997).

S. Fischer, D. Volm, D. Kovalev, B. Averboukh, A. Graber, H.C. Alt, B.K. Meyer

"Shallow donors in epitaxial GaN"

Proceedings of the E-MRS96, Strasbourg, France, June 4-7 1996.

Materials Science & Engineering B **43**, 192 (1997).

C. Wetzel, T. Suski, J.W. Ager III, W. Walukiewicz, S. Fischer, B.K. Meyer, I. Grzegory, S. Porowski

"Strongly localized Donor Level in Oxygen doped Gallium Nitride"

in *23rd Int. Conf. on The Physics of Semiconductors*, eds. M. Scheffler, R. Zimmermann, World Scientific Publishing, Vol. **4**, 2929 (1996).

A. Cremadas, J. Piqueras, C. Xavier, T. Monteiro, E. Pereira, B.K. Meyer, D.M. Hofmann, S. Fischer

"Cathodoluminescence Study of GaN epitaxial layers"

Proceedings of the 4th Int. Workshop on Beam Injection Assessment of Defects in Semiconductors. BIADS96, Escorial, Spain, June 3-6 1996.

Materials Science & Engineering B **42**, 230 (1996).

Frühere Veröffentlichungen:

S. Fischer, C. Wetzel, W.L. Hansen, E.D. Bourret-Courchesne, B.K. Meyer, E.E. Haller
"Properties of GaN grown at high rates on sapphire and on 6H-SiC"
Applied Physics Letters **69**, 2716 (1996).

C. Wetzel, S. Fischer, J. Krüger, E.E. Haller, R.J. Molnar, T.D. Moustakas, E.N. Mokhov,
P.G. Baranov
"Strongly localized excitons in gallium nitride"
Applied Physics Letters **68**, 2556 (1996).

S. Fischer, C. Wetzel, W. Walukiewicz, E.E. Haller
"Fine structure of the 3.42eV emission in GaN"
in *Gallium Nitride and Related Materials. First International Symposium*, eds. R.D. Dupuis,
S. Nakamura, F.A. Ponce, J.A. Edmond,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **395**, 571 (1996).

K. Pressel, R. Heitz, L. Eckey, I. Loa, P. Thurian, A. Hoffmann, B.K. Meyer, S. Fischer,
C. Wetzel, E.E. Haller
"Identification of transition metals in GaN"
in *Gallium Nitride and Related Materials. First International Symposium*. eds. R.D. Dupuis,
S. Nakamura, F.A. Ponce, J.A. Edmond,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **395**, 491 (1996).

C. Wetzel, S. Fischer, W. Walukiewicz, J. Ager III, E.E. Haller, I. Grzegory, S. Porowski,
T. Suski
"Defect studies of GaN under large hydrostatic pressure"
in *Gallium Nitride and Related Materials. First International Symposium*, eds. R.D. Dupuis,
S. Nakamura, F.A. Ponce, J.A. Edmond,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **395**, 417 (1996).

S. Fischer, C. Wetzel, E.E. Haller, B.K. Meyer
"On p-type doping in GaN - acceptor binding energies"
Applied Physics Letters **67**, 1298 (1995).

C. Wetzel, W. Walukiewicz, E.E. Haller, J. Ager III, T. Chen, S. Fischer, P. Yu, R. Jeanloz,
I. Grzegory, S. Porowski, T. Suski, H. Amano, I. Akasaki
"Carrier Localization in Gallium Nitride"
Proceedings of the 18th Int. Conference on Defects in Semiconductors. ICDS-18, Sendai,
Japan, July 23-28 1995,
Materials Science Forum **196-201**, 31 (1995).

Danksagung

Zuerst möchte ich mich recht herzlich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit sowohl direkt, als auch indirekt beigetragen haben, auch wenn sie hier nicht namentlich genannt sein sollten.

Herrn Prof. Dr. B.K. Meyer möchte ich für die Vergabe des interessanten Themas und der damit verbundenen Möglichkeit am Aufbau einer neuen Arbeitsgruppe mitzuwirken recht herzlich danken. Besonders geschätzt habe ich sein Vertrauen, wie auch die Übertragung von Verantwortung für Aufgaben, die weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus gingen.

Herrn Priv.-Doz. Dr. D.M. Hofmann danke ich für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit, sowie für die vielen stimulierenden Diskussionen und Denkanstöße.

Bei Herrn Prof. Dr. D. Schwabe möchte ich mich für die reichhaltige ideelle und technische Unterstützung bei vielen Problemen des Kristallwachstums bedanken.

Den Herren I. Dirnstorfer, G. Steude und M. Topf, meinen Mitstreitern in der Diaspora, merci für die schöne gemeinsame Zeit, an die ich mich gerne zurückerinnern werde. Bei Herrn Dr. T. Christmann stehe ich in tiefer Schuld, für die hervorragende moralische Unterstützung und die äußerst motivierenden gemeinsamen Projektseminare.

Insbesondere möchte ich meinen beiden Diplomanden Herrn F. Anders und Herrn M. Theis für die unkomplizierte und erfolgreiche Zusammenarbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt ferner den Herren N. Kurmann und K. Walther für die unkomplizierte Ausführung der zahlreichen, natürlich immer dringenden, Aufträge, um die Epitaxieanlage zum Laufen zu bringen. Ein ebensolcher Dank gebührt Herrn H. Hausner und Herrn K. Laudenschlager stellvertretend für die Werkstätten des I. Physikalischen Institutes.

Die umfangreiche Charakterisierung der Proben wäre ohne Hilfe nicht realisierbar gewesen. Hiermit bedanke ich mich bei den Herren F. Kurth und B. Farangis für die PL Messungen, bei Frau U. Frisch für die Röntgenmessungen, bei den Herren W. Burkhardt und Dr. W. Kriegseis für die SIMS Messungen, bei Herrn Dr. Koyro für die Benutzung des REM, bei der Gruppe von Herrn Prof. Dr. J. Christen, Universität Magdeburg, für die schönen KL Bilder, bei Herrn Dr. Peter Veit, Universität Magdeburg, für die umfangreiche TEM Analyse, bei der Gruppe von Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Hoffmann, TU Berlin, für die Raman und Gain-Messungen.

Ein besonderer Dank geht an die Herren Rauhut und Dr. P. Schmidt, Fa. Schunk Kohlenstofftechnik GmbH in Heuchelheim, für die Bereitstellung des hochreinen Graphits zum Anfertigen der Suszeptoren.

Herrn Rolf-Lutz Wagner danke ich für kritisches Lesen des Manuskripts.

Ganz besonders möchte ich zum Abschluß der Hanns-Seidel-Stiftung danken, die mich beim Anfertigen dieser Dissertation im Rahmen eines Promotionsstipendiums gefördert hat.