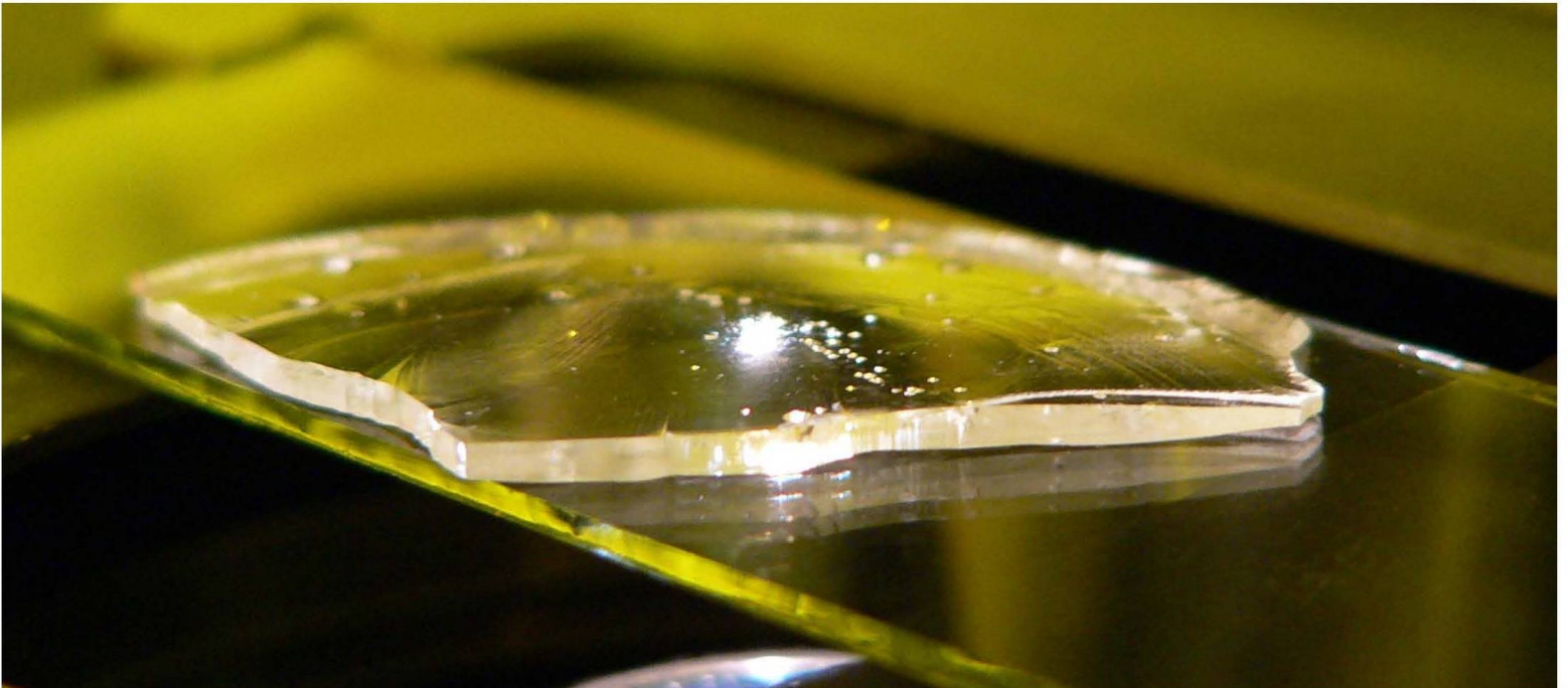


Peter Brückner



Herstellung
freistehender
Galliumnitrid-Schichten



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Herstellung freistehender Galliumnitrid-Schichten

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS (DR.-ING.)

der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
und Informatik der Universität Ulm

von

**PETER BRÜCKNER
AUS TETTANG**

1. Gutachter:	Prof. Dr. Ferdinand Scholz
2. Gutachter:	Prof. Dr. habil. Detlef Hommel
Amtierender Dekan:	Prof. Dr. rer. nat. Helmuth Partsch
Datum der Promotion:	8. Dezember 2008

Herstellung freistehender Galliumnitrid-Schichten



Dissertation

erstellt im
Institut für Optoelektronik
der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
und Informatik an der Universität Ulm
von

Peter Brückner

aus Tettngang

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009

Zugl.: Ulm, Univ. Diss., 2008

978-3-86727-868-3

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-868-3

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. GaN-Substrate	2
1.2. Zielsetzung und Gliederung der Arbeit	4
2. Grundlagen	5
2.1. Materialeigenschaften der Nitride	5
2.1.1. Kristallsystem	5
2.1.2. Bandstruktur	8
2.1.3. Weitere Eigenschaften der Nitride	9
2.2. Substratproblematik	12
2.2.1. Nutzbare Substrate und Eigenschaften	12
2.2.2. Versetzungen – Folge der Fremdsubstrate	16
2.3. Verspannung	19
2.3.1. Elastizitätstheorie	19
2.3.2. Einflüsse auf die Verspannung	21
2.3.3. Experimentelle Methoden zur Messung der Verspannung	23
2.4. Krümmung der Wafer	25
2.4.1. Analytische Beschreibung der Waferkrümmung	25
2.4.2. Numerischer Ansatz mit FLEXPDE	27
3. GaN-Züchtungsmethoden	31
3.1. Volumenkristallzüchtung	31
3.1.1. Hochdruck Hochtemperatur Züchtung	32
3.1.2. Sublimationszüchtung	33
3.1.3. Ammonothermales Wachstum	34
3.1.4. Hydridgasphasenepitaxie	35
3.2. Bauelementherstellung	37
3.2.1. Molekularstrahlepitaxie	37
3.2.2. Gasphasenzüchtung	37
4. Wachstum von Startschichten	39
4.1. Aufbau der Anlage	39
4.2. Einfacher Templatprozess	42

Inhaltsverzeichnis

4.2.1. Nukleation	42
4.2.2. Schichtwachstum	46
4.3. Selektive Epitaxie	47
4.4. SiN-Interlayer	50
4.4.1. Reduktion der Defektdichte	52
4.5. Herstellung einer Sollbruchstelle für einen Selbstseparationsprozess	54
4.5.1. Tieftemperaturschicht	54
4.5.2. InGaN- oder AlGaN-Schichten	55
4.5.3. Strukturierte Substrate	55
4.5.4. In-situ SiN-Schichten	56
5. HVPE-Wachstum	59
5.1. Aufbau der Anlage	59
5.2. Prozess des Wachstums	62
5.2.1. Homogenität	64
5.2.2. Parasitäres Wachstum von Galliumnitrid	65
5.3. Einflüsse wichtiger Wachstumsparameter	69
5.3.1. Ga-Fluss	70
5.3.2. V/III-Verhältnis	70
5.3.3. Druck	71
5.3.4. N ₂ /H ₂ -Verhältnis	72
5.4. Fehlorientierung der Startschicht	74
5.4.1. Optimierung der Oberflächenmorphologie	75
5.5. Einfluss der Startschicht	82
6. Freistehendes Galliumnitrid	87
6.1. Substratentfernung	87
6.1.1. Chemisches Entfernen des Substrates	87
6.1.2. Substratentfernung mittels Laser-Lift-Off	90
6.2. Selbstseparation	91
6.2.1. Prinzipielles Vorgehen	91
6.2.2. Ex-Situ-Trennschichten	92
6.2.3. In-Situ-Trennschichten	98
6.3. Eigenschaften des freistehenden Materials	106
6.3.1. Mechanische und strukturelle Eigenschaften der freistehenden Proben	107
6.3.2. Elektrische Eigenschaften der freistehenden Proben	109
6.3.3. Optische Eigenschaften freistehender Proben	111
7. Zusammenfassung und Ausblick	113

A. Formelzeichen und Abkürzungen	117
A.1. Verwendete Formelzeichen	117
A.2. Verwendete Abkürzungen	118
B. Eigene Veröffentlichungen	119
B.1. Publikationen	119
B.2. Tagungsbeiträge	120
B.3. Beiträge zur DGKK	123
B.4. Sonstige Beiträge	123
C. Patent-Anmeldungen	125

1. Einleitung

Die Gruppe III-Nitride sind in den letzten 15 Jahren das am stärksten und schnellsten fortschreitende Materialsystem in der Halbleitertechnologie. Die exzellenten Eigenschaften von Galliumnitrid und den sich ergebenden ternären Verbindungen mit Aluminium und Indium machen dieses Materialsystem für den kommerziellen Einsatz höchst interessant. Hierbei sind vor allem die herausragenden optischen und elektrischen Eigenschaften zu nennen. Der große direkte Bandlückenbereich macht es möglich, den kompletten sichtbaren Spektralbereich und Bereiche darüber hinaus von 0.7 eV für InN über 3.39 eV für GaN bis 6.02 eV für AlN für optische und elektrische Bauelemente nutzbar zu machen. Dieser breite Bandlückenbereich ermöglicht vor allem die Erschließung des kurzwelligen Spektralbereichs, um daraus beispielsweise weiße LEDs durch Fluoreszenzkonversion herstellen zu können. Zusätzlich ist die hohe thermische und mechanische Stabilität von Aluminiumnitrid für den zukünftigen Einsatz in Hochtemperaturanwendungen interessant.

Die erste Synthese von Galliumnitrid gelang bereits im Jahre 1932 Johnson et al. [1] durch die Reaktion von Ammoniak und Gallium bei einer Temperatur von 900..1000 °C. Das so gewonnene Material wurde als graues Pulver, welches sich nur in konzentrierter heißer Schwefelsäure und NaOH langsam auflösen lässt, beschrieben. Ansonsten zeigte dieses Material keine Wechselwirkung mit der Umwelt und mit anderen chemischen Lösungen. Die erste großflächige kristalline Deposition von Galliumnitrid mit seinen halbleitenden Eigenschaften gelang 1969 Maruska und Tietjen [2]. Diese Schichten wurden mittels Hydridgasphasenepitaxie auf Saphirsubstraten abgeschieden. Hierdurch konnten erstmals optische und elektrische Eigenschaften des Materials analysiert werden. Auf Grund der sich durch diese Prozessführung ergebenden schlechten Materialqualität und somit hohen Hintergrunddotierung von mehr als 10^{19} Ladungsträger pro cm^3 konnten noch keine Bauelemente hergestellt werden. Die p-Dotierungen war zu diesem Zeitpunkt ebenfalls ungeklärt. Durch die Entwicklung einer Aluminiumnitrid-Nukleationsschicht von Amano et al. [3] im Jahre 1986 und der Entwicklung einer Tieftemperatur-Nukleationsschicht [4] konnte die Materialqualität verbessert werden. Diese verbesserten Nukleationsschichten ermöglichten der Forschergruppe um Amano et al. kurze Zeit darauf, p-leitfähiges Galliumnitrid herzustellen. Das Dotierelement Magnesium wurde durch die Bestrahlung mittels niederenergetischer Elektronen chemisch aktiviert (LEEBI - *Low Energy Electron Beam Irradiation* [5]). Nakamura et al. untersuchten hierzu den Mechanismus der Passivierung des Magnesiums durch Wasserstoff und konnten drei Jahre später einen

1. Einleitung

thermischen Aktivierungsprozess vorstellen [6]. Durch diese thermische Aktivierung bei 700..900 °C in einer Stickstoffatmosphäre konnten erstmalig effiziente Leuchtdioden hergestellt werden [7].

Der bisher größte Durchbruch gelang im Jahre 1996 von Nakamura et al. [8] mit der Entwicklung des violett-blauen Lasers. So konnte 1999 [9] bereits eine Lebensdauer von mehr als 10 000 h demonstriert werden. Diese Laserdioden werden heute vor allem in Konsumgütern wie Spielekonsolen eingesetzt. Nicht nur Laserdioden, sondern auch Leuchtdioden im Materialsystem der Nitride gewinnen immer mehr an Bedeutung. Durch die effiziente Lichterzeugung im blauen und ultra-violetten Spektralbereich lassen sich herkömmliche Glühbirnen für die Beleuchtung ersetzen. Durch ein mögliches Verbot von Glühbirnen, z.B. in Australien in Diskussion, wird diese Technologie noch mehr an Bedeutung gewinnen und eine weitere Steigerung der Effizienz notwendig machen.

1.1. GaN-Substrate

Die rasante Entwicklung der Laserdioden auf Galliumnitridbasis konnte nur durch eine Verbesserung der Materialqualität erzielt werden. Hierbei ist besonders die Defektreduktion zu nennen, die im Fall der Laserdioden von Nakamura im Jahre 1999 [9] durch epitaktisches Überwachsen maskierter Bereiche verbessert werden konnte. Die Grundlage hierfür waren die Untersuchungen von Hiramatsu et al. [10], der mittels Überwachsen maskierter Bereiche (ELO) die Defektdichte reduzieren konnte. Durch diesen Prozessschritt konnte die Defektdichte im aktiven Bereich des Lasers auf die nötige geringe Defektdichte von weniger als 10^6 Defekte pro cm^2 verringert werden.

Der Grund für die hohe Defektdichte liegt nicht nur in einem schwer zu kontrollierenden Epitaxieprozess. Vielmehr liegt der Grund darin, dass keine idealen Substrate vorhanden sind, auf die Galliumnitrid defektfrei abgeschieden werden kann. Die technisch und industriell einsetzbaren Substrate besitzen alle eine zu große bzw. zu kleine Gitterkonstante, um gitterangepasstes Wachstum zu ermöglichen. Durch die zusätzlichen, teils großen Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen GaN und dem eingesetztem Substrat kommt es zu einer Verkrümmung der Proben, welches die weitere Prozessierung erschwert. Bei tensil verspannten Epitaxieschichten kann dies auch zu einer Limitierung der abgeschiedenen Schichtdicke führen, bevor es zur Bildung von Rissen kommt, die die Verspannungen aufnehmen. Die Defektdichte kann mittels spezieller Techniken [10] reduziert werden, dies gelingt jedoch nur in kleinen Bereichen, meist nur 10 bis 300 μm breit, auf die die Bauelemente dann begrenzt sind.

Für eine verbesserte Defektreduktion ist homoepitaktisches Wachstum von Galliumnitrid notwendig. Mit solchen homoepitaktischen Substraten kann auch die bessere thermische Leitfähigkeit gegenüber Saphir ausgenutzt werden. Zusätz-

lich sind Rückseitenkontakte möglich, welches höhere Substratkosten zusätzlich durch eine höhere Bauelementausbeute reduziert. Die Schwierigkeit bei der Herstellung dieser Substrate besteht jedoch darin, dass Galliumnitrid nicht, wie die etablierten Halbleiter Silizium und Galliumarsenid, aus einer Schmelze gezogen werden kann. Das Substrat muss über spezielle Verfahren hergestellt und vom Fremdsubstrat getrennt werden.

Schon zu Beginn der Galliumnitridforschung wurde versucht, defektreduziertes bzw. freistehendes Galliumnitrid zu erzeugen. Die bekannteste Gruppe ist die um den polnischen Forscher Porowski [11], der mittels hoher Temperaturen und Drücke Galliumnitrid nahe des thermischen Gleichgewichts erzeugt hat. Mit diesem Verfahren lassen sich auch heute noch die defektärmsten und kristallin besten Galliumnitridproben erzeugen. Auf diese Weise erzeugte Proben besitzen eine Größe von bis zu 1 cm^2 , sind aber für den industriellen Einsatz zu klein und in der Herstellung zu teuer. Aus diesem Grund werden alternative Ansätze für die Herstellung freistehender Substrate erforscht.

Experimente zum ammonothermalen Wachstum und verschiedene Arten der Lösungszüchtung zeigen vielversprechende erste Resultate für die spätere Massenfertigung von Galliumnitridsubstraten. Ebenso werden auch Ansätze untersucht, die vorhandene Galliumnitridsubstrate, beispielsweise mittels Smart-Cut-Verfahren, besser zu nutzen [12]. Diese Ansätze sind momentan nicht für die industrielle Fertigung einsetzbar, da noch viele Prozessschritte verbessert werden müssen.

Das zur Zeit am meisten eingesetzte Verfahren zur Herstellung dicker freistehender Galliumnitridsubstrate ist die Hydridgasphasenzüchtung. Hierbei wird die hohe Wachstumsrate von mehr als $500\text{ }\mu\text{m/h}$ ausgenutzt, um freistehende Substrate zu erzeugen. Hierbei muss jedoch die allererste GaN-Schicht auf ein Fremdsubstrat epitaxiert werden, welche später abgelöst wird, bevor aus diesem weitere Substrate werden oder selbst zum Substrat für Bauelemente wird. Die wenigen Hersteller für GaN-Substrate, die bereits kommerzielle Erfolge erzielen, nutzen verschiedene Ansätze, um die Problematik des Startsubstrates zu lösen.

Die veröffentlichten Ansätze zeigen, dass die Entwicklung der freistehenden Substrate noch nicht abgeschlossen ist. Zum einen werden in den meisten Verfahren dicke Schichten mittels der Hydridgasphasenzüchtung, genauer HVPE wie sie auch in dieser Arbeit eingesetzt wird, abgeschieden. Bei günstiger Entwicklung der Lösungszüchtung, einem alternativer Herstellungsprozess, könnte die Gasphasenabscheidung abgelöst werden. Zum anderen zeigen die eingesetzten Verfahren kommerziell erhältlicher Substrate, dass die Ablösung vom Fremdsubstrat noch nicht geklärt ist und noch viel Raum für Verbesserungen offen steht. Ein Teil dieser Verfahren und auch einige neue Verfahren sollen nun in dieser Arbeit vorgestellt und untersucht werden.

1. Einleitung

1.2. Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

In dieser Arbeit wird das Hydridgasphasenwachstum von Galliumnitrid und mögliche Prozesse zur Herstellung freistehender Proben untersucht. Nach einer Einführung in das Materialsystem der Nitride in Kapitel 2 werden mögliche Substrate, die bei der Epitaxie von Galliumnitrid eingesetzt werden können, beschrieben. Anschließend wird auf die Folgen dieser Fremdsubstrate, beispielsweise auf die Verspannung und somit auch die Krümmung der Wafer, eingegangen.

In Kapitel 3 werden verschiedene Züchtungsmethoden für Galliumnitrid vorgestellt. Im ersten Abschnitt werden Volumenkristallzüchtungsverfahren, und im zweiten Teil zur Vervollständigung Züchtungsmethoden für Bauelemente gezeigt. Direkt im Anschluss, in Kapitel 4, wird das Wachstum von Startschichten in der MOVPE beschrieben. Neben der Beschreibung der Anlage und der Prozessführung einfacher Startschichten wird weiterhin auf spezielle Verfahren der Gasphasenepitaxie, die in dieser Arbeit Verwendung finden, eingegangen. Speziell die selektive Epitaxie und SiN-Zwischenschichten sind vielversprechende Ansätze zur Defektreduktion und zur Erzeugung freistehender Substrate.

Die Grundlagen der Hydridgasphasenzüchtung werden in Kapitel 5 beschrieben. Zu Beginn dieses Kapitels wird die eingesetzte HVPE-Anlage mit ihrem horizontalen Reaktor skizziert. Es werden verschiedene Anlageneigenschaften gezeigt, die sich auf die Schichteigenschaften auswirken. Hier wäre die Homogenität zu nennen als auch das parasitäre Wachstum von Galliumnitrid und wie es durch geeignete Maßnahmen verhindert werden kann. Neben den Einflüssen der wichtigsten Prozessparameter wie Druck, V/III-Verhältnis und Trägergaszusammensetzung wird auch die Auswirkung der Verspannung der Startschichten auf das Wachstumsverhalten in einem HVPE-Prozess untersucht. Eine leichte Fehlorientierung der Startschicht bewirkt, dass eine Oberflächenbehandlung nach Ende des HVPE-Wachstums für einen folgenden Epitaxieprozesse nicht nötig ist und durch die Anpassung der Prozessparameter eine sehr glatte Oberfläche der HVPE-Schicht erzeugt werden kann.

In Kapitel 6 werden Verfahren zur Herstellung freistehender Galliumnitridproben gezeigt. Hierbei kann zwischen zwei Verfahren unterschieden werden. Zum einen ist dies das Entfernen des Substrates und zum anderen die Selbstseparation durch das Wachstum auf einer geeigneten Zwischenschicht. Diese Zwischenschichten können wiederum durch verschiedene Prozesse erzeugt werden. Die wichtigste Eigenschaft jedoch ist, dass eine Sollbruchstelle, ähnlich der Perforation einer Briefmarke, erzeugt wird, in der die Separation zwischen Startschicht und dick gewachsenem Galliumnitrid erfolgt. Abschließend werden Eigenschaften der in dieser Arbeit erzeugten freistehenden Proben vorgestellt.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Materialeigenschaften der Nitride beschrieben und die Substratproblematik bei der Heteroepitaxie und deren Auswirkungen angesprochen. Speziell werden die Eigenschaften vorgestellt, mit denen die Qualität der hergestellten Schichten beurteilt werden kann. Dies sind unter anderem die optischen und elektrischen Eigenschaften. Die ebenfalls beschriebenen physikalischen und thermischen Eigenschaften sind für die Erzeugung freistehender GaN-Schichten bedeutend, da über den Mechanismus der thermischen Verspannung freistehende Schichten durch Selbstseparation erzeugt werden können.

2.1. Materialeigenschaften der Nitride

Das Materialsystem der nitridischen Verbindungshalbleiter wird aus den Elementen Aluminium, Gallium und Indium aus der III. Hauptgruppe sowie Stickstoff aus der V. Hauptgruppe gebildet. Dieses System umfasst einen großen Bandlückenbereich von 0.7 eV bei InN über 3.39 eV bei GaN und bis 6.02 eV für AlN [13]. Dies entspricht einer Emissionswellenlänge von ca. 1590 nm bis 200 nm. Somit kann der gesamte sichtbare und ultraviolette Spektralbereich abgedeckt werden. In Abbildung 2.1 ist die Bandlückenenergie über der Gitterkonstante in der Wachstumsebene (0001) für die verschiedenen ternären Halbleiter aufgetragen. Die direkte Bandlücke der nitridischen Halbleiter im gesamten Mischungsbe- reich ermöglicht die Herstellung hoch effizienter optoelektronischer Bauelemente.

2.1.1. Kristallsystem

Kennzeichen für III-V- und II-VI-Halbleiter, wie Galliumarsenid oder Zinkoxid, sowie Elementhalbleiter, wie Silizium oder Germanium, ist die sp^3 -Hybridisierung im Kristall. Bei III-V-Halbleitern, wie GaAs oder InP, resultiert daraus die thermodynamisch stabile Zinkblendestruktur. Bei den Gruppe III-Nitriden ist jedoch die Wurtzit-Struktur die thermodynamisch stabile Konfiguration. Neben der hexagonalen Struktur können die Nitride auch in der Steinsalz und Zinkblendestruktur kristallisieren, diese bilden jedoch kein thermodynamisch stabiles Gitter.

2. Grundlagen

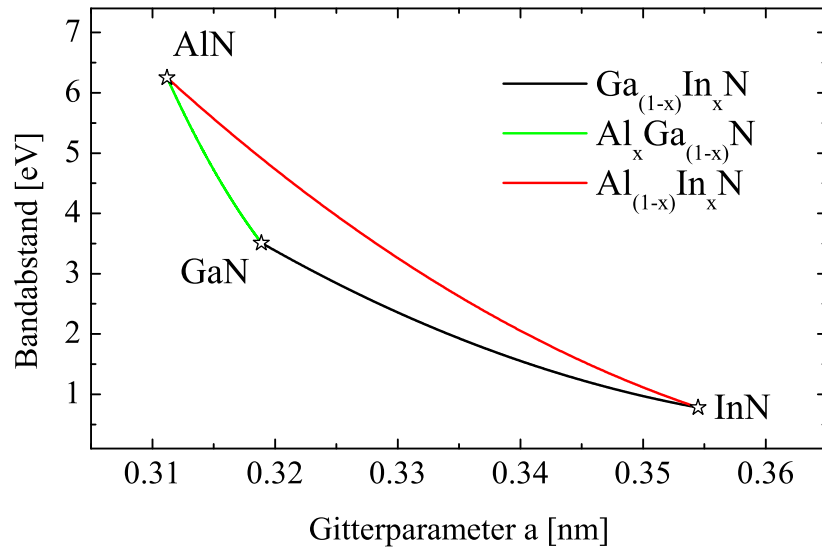


Abbildung 2.1.: Bandlückenenergie der Wurtzittyp Gruppe-III-Nitride als Funktion des Gitterparameters a .

Tabelle 2.1.: Gitterkonstanten der Nitride [13].

	GaN	AlN	InN
a	0.3189 nm	0.3112 nm	0.3545 nm
c	0.5185 nm	0.4982 nm	0.5703 nm
c/a	1.626	1.601	1.609

In einem idealen Wurtzitgitter ergibt das Verhältnis von c - und a -Gitterkonstante $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$. Reale Strukturen der Nitride weisen jedoch meist ein geringeres Verhältnis auf (Tabelle 2.1). Gallium und Stickstoff bilden jeweils eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Diese zwei Teilgitter sind entlang der c -Achse verschoben und bilden dadurch das Wurtzitgitter, Abbildung 2.2. Durch diese Anordnung der zwei verschobenen Untergitter von Stickstoff und Gallium lässt sich somit auch die Polarität des Kristalls definieren. Ein Vektor, der parallel zur c -Achse von einem Ga-Atom in Richtung des N-Atoms zeigt, entspricht der $[0001]$ -Richtung. In einem realen Kristall wird bei $+c$ -orientierten Oberflächen auch von Ga-terminierten Oberflächen gesprochen, da reale N-terminierte Oberflächen thermodynamisch nicht stabil sind. Dementsprechend spricht man von N-terminierten Oberflächen, wenn sie in $-c$ -Richtung

2.1. Materialeigenschaften der Nitride

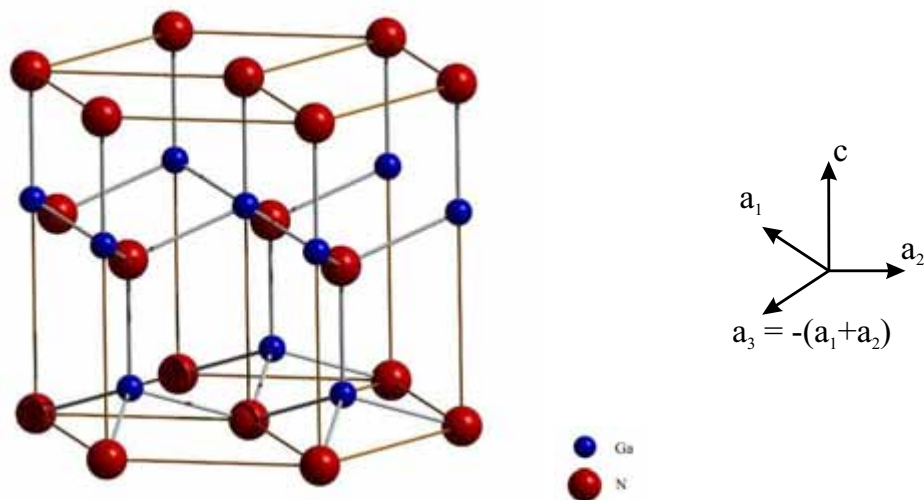


Abbildung 2.2.: Wurtzit-Einheitszelle und Koordinatensystem des hexagonalen Gitters.

betrachtet werden. Diese reale Oberfläche in $-c$ -Richtung ist ebenfalls wegen der Reaktivität des Stickstoffes mit Galliumatomen besetzt [14]. Aufgrund der Übersichtlichkeit und der besseren Lesbarkeit wird die kubische Millersche-Indizierung (hkl) durch die Miller-Bravais-Indizierung ($hkil$) in hexagonalen Kristallen genutzt. Hierbei wird die dritte a -Komponente aus den ersten beiden erstellt $\vec{a}_3 = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ (Abbildung 2.2).

Die Gitterkonstanten der ternären Verbindungen wie AlGaN, GaInN und AlInN, Abbildung 2.1, können durch das Vegardsche Gesetz der Legierungen bestimmt werden. Somit gilt für GaInN beispielsweise:

$$a_{\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{N}} = x \cdot a_{\text{InN}} + (1 - x) \cdot a_{\text{GaN}} \quad (2.1)$$

und

$$c_{\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{N}} = x \cdot c_{\text{InN}} + (1 - x) \cdot c_{\text{GaN}} \quad (2.2)$$

Gitterkonstanten für die binären Halbleiter stehen in Tabelle 2.1.

Durch den großen Unterschied der Elektronegativitäten zwischen Stickstoff und Gallium kommt es zu einer Verschiebung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen hin zum Stickstoff. Dieser heteropolare Charakter der Bindung und eine fehlende Inversionssymmetrie des hexagonalen Kristallgitters führt somit zu einer polaren Kristallstruktur entlang der c -Achse [0001]. Auf Grund des experimentell nachgewiesenen geringeren Verhältnisses der Gitterkonstanten zum idealen Verhältnis der Wurtzitstruktur (Tabelle 2.1) kommt es zur spontanen Polarisation des Kristalls [15]. Allerdings ist diese Polarisation nicht direkt nachweisbar, da sie durch Oberflächenadsorbate und durch freie Ladungsträger abge-

2. Grundlagen

schirmt wird. In Bezug auf die spontane Polarisation ist nur die Änderung mit der Temperatur als pyroelektrischer Effekt messbar.

Durch eine zusätzliche Verspannung der nitridischen Einheitszelle und der dadurch resultierenden Verformung kommt es zu einer zusätzlichen Verschiebung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen, welche wiederum ein Feld erzeugen. Dieser Zusammenhang zwischen mechanischer Verspannung und dem elektrischen Feld wird piezoelektrischer Effekt genannt. Eine Verspannung des Kristalls und das daraus resultierende elektrische Feld wirkt sich auf die Funktion optoelektronischer Bauelemente aus. Beispielsweise kommt es durch die piezoelektrischen Felder zu einer Verkippung der Bänder, vor allem in InGaN/GaN-Doppelheterostrukturen einer LED. Dies führt zu einer räumlichen Trennung der Elektronen- und Löcherverteilungsfunktionen, somit zu einer Verschlechterung der strahlenden Rekombinationsmöglichkeit und zu einer geringeren effektiven Übergangsenergie. Diese Rotverschiebung des Emissionsspektrums wird als Quantum-Confined-Stark-Effekt bezeichnet [15]. Zusätzlich führt dieser Effekt zu einer Rotverschiebung der Lumineszenzlinien. Ein 2-dimensionales Elektronengas, welches sich an einem solchen Heteroübergang bilden kann, wird auch für elektronische Bauelemente genutzt. Dieser dann sehr gut leitfähige Kanal kann mittels einer Gatelektrode in einem Feldeffekttransistor gesteuert werden [16].

2.1.2. Bandstruktur

Bei den Nitriden kommt es zu einem direkten Bandübergang im Γ -Punkt der Brillouin-Zone. Hier befindet sich das Leitungsbandminimum und auch das Valenzbandmaximum, welches eine direkte und effiziente Rekombination von Ladungsträgern ermöglicht. Zusätzlich wird durch die reduzierte hexagonale Symmetrie bereits ohne das Vorhandensein von Verspannung die Valenzbandentartung im Γ -Punkt aufgehoben. Im Zusammenhang mit dem Kristallfeld und der Spin-Bahn-Wechselwirkung kommt es zu einer Aufspaltung des obersten Valenzbandes in drei Subbänder. Die Bezeichnung erfolgt analog zum kubischen System. Die obersten der Subvalenzbänder werden als Schwerlochband (HH), Leichtlochband (LH) und das darunter liegende Subband als kristallfeld-abgespaltenes Band (CH) bezeichnet.

Die Aufspaltung in die drei Subbänder wird vor allem in der optischen Spektroskopie sichtbar. Donator-gebundene und freie Exzitonen dominieren Photolumineszenzspektren und koppeln entsprechend an die drei Subbänder. Das freie A-Exziton koppelt an das HH-Band, das B-Exziton an das LH-Band und das freie C-Exziton an das CH-Band mit den dazu gehörigen Übergangsenergien von 3.4771 eV, 3.4817 eV und 3.4986 eV [17] bei einem unverspannten Kristall. Die hohe Exzitonenbindungsenergie von ca. 21 meV [18] hat zur Folge, dass selbst bei Raumtemperatur noch exzitonische Lumineszenz beobachtet werden kann [17].

2.1. Materialeigenschaften der Nitride

Die Temperaturabhängigkeit des Bandabstandes wurde bereits in den 70er Jahren von Monemar et al. [19] mit Hilfe der Varshni-Formel beschrieben:

$$E_{g(T)} = \left(3.503 + \frac{5.08 \cdot 10^{-4}}{T - 996}\right) eV \quad (2.3)$$

Neuere Messungen zeigen, dass der Bandabstand mit folgender Formel besser beschrieben werden kann [20].

$$E_{g(T)} = \left(3.503 + \frac{0.121}{e^{\frac{316}{T}} - 1}\right) eV \quad (2.4)$$

Zusätzlich zur Temperaturabhängigkeit kann bei ternären Verbindungen der Bandabstand wie folgt mit dem Kompositionsanteil x beschrieben werden:

$$E_{g,\text{InGaN}} = (1 - x) \cdot E_{g,\text{GaN}} + x \cdot E_{g,\text{InN}} + x(1 - x) \cdot b \quad (2.5)$$

b entspricht dem Bowingparameter und beschreibt die Abweichung vom nicht linearen Verlauf zwischen beiden binären Halbleitern. Gebräuchliche Werte des Bowingparameters sind für GaInN 1.4eV für AlGaIn 0.7eV und für AlInN 2.5eV [13].

2.1.3. Weitere Eigenschaften der Nitride

Anhand der elektrischen und optischen Eigenschaften, die beschrieben werden, können die in dieser Arbeit erstellten Schichten charakterisiert werden.

Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften von nominell undotiertem Galliumnitrid werden durch die Bandstruktur, intrinsische Defekte (Fehlstellen und Antisite-Defekte), Kristalldefekte (Schraubenversetzungen, Stufenversetzungen) und Verunreinigungen bestimmt.

So findet sich der Verlauf der Bandstruktur als 2. Ableitung in der effektiven Masse der Ladungsträger wieder:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (2.6)$$

Diese erscheint wiederum in den effektiven Zustandsdichten des Leitungs- und Valenzbandes.

$$N_{L,V} = \frac{2}{h^3} (2\pi m^* k_B T)^{\frac{3}{2}} \quad (2.7)$$

Hieraus ergibt sich für den intrinsischen Halbleiter die minimalste messbare Ladungsträgerdichte von:

$$n_i = \sqrt{N_L \cdot N_V} \cdot e^{\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)} \quad (2.8)$$

2. Grundlagen

Liegt nun die gemessenen Ladungsträgerdichte oberhalb dieses Wertes, ist davon auszugehen, dass durch Verunreinigungen und zusätzliche Störstellen vermehrt Ladungsträger erzeugt werden. Meist sind für die hohe Hintergrunddotierung in GaN Silizium und Sauerstoff als Donatoren verantwortlich. Diese werden meist durch Verunreinigungen der Quellmaterialien in den Halbleiter eingebaut. Es muss hierbei beachtet werden, dass durch Verunreinigungen, die als Akzeptoren elektrisch aktiv sind, Donatoren kompensiert und somit die Ladungsträgerdichte wieder erniedrigt werden kann und umgekehrt. Die Kompensation von Ladungsträgern muss vor allem bei Hall-Experimenten von schwach p-dotierten Schichten berücksichtigt werden, da so durch die Hintergrunddotierung die messbare Löcherdichte beeinflusst wird.

Die Beweglichkeit in Galliumnitrid wird ebenfalls durch Verunreinigungen und Kristalldefekte beeinflusst. So bilden geladene Versetzungen und Liniendefekte Streuzentren für Ladungsträger, an denen es zu einer Reduktion der Beweglichkeit kommt. Somit ist auch dies ein Maß für die Qualität bzw. Reinheit, der in dieser Arbeit erzeugten Materials. Eine Reduktion der Beweglichkeit in Abhängigkeit der Defektdichte N wurde dabei von Abdel-Motaleb et al. [21] wie folgt gefunden, (L_D = Ladungsträgerdiffusionslänge):

$$\mu \approx \frac{(k_B T)^{\frac{3}{2}}}{L_D N} \quad (2.9)$$

Ein weiterer Effekt, der die Beweglichkeit beeinflusst, ist die Coulomb-Wechselwirkung an geladenen Störstellen, die einen proportionalen Charakter zur effektiven Masse aufweist [21]:

$$\mu \approx \frac{T^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{m^*}} \quad (2.10)$$

Auf Grund der Streuung von Ladungsträgern an ionisierten Störstellen kommt es zu einer Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Dotierung [21, 22].

Die einzelnen Abhängigkeiten der Beweglichkeit können mit Hilfe der Matthiesschen Regel aufsummiert werden:

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (2.11)$$

In einem idealen GaN-Kristall, ohne dass die oben beschriebenen Effekte die Beweglichkeit negativ beeinflussen, kann die Elektronenbeweglichkeit einen Wert von $1350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur erreichen, $19\,200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 77K [23].

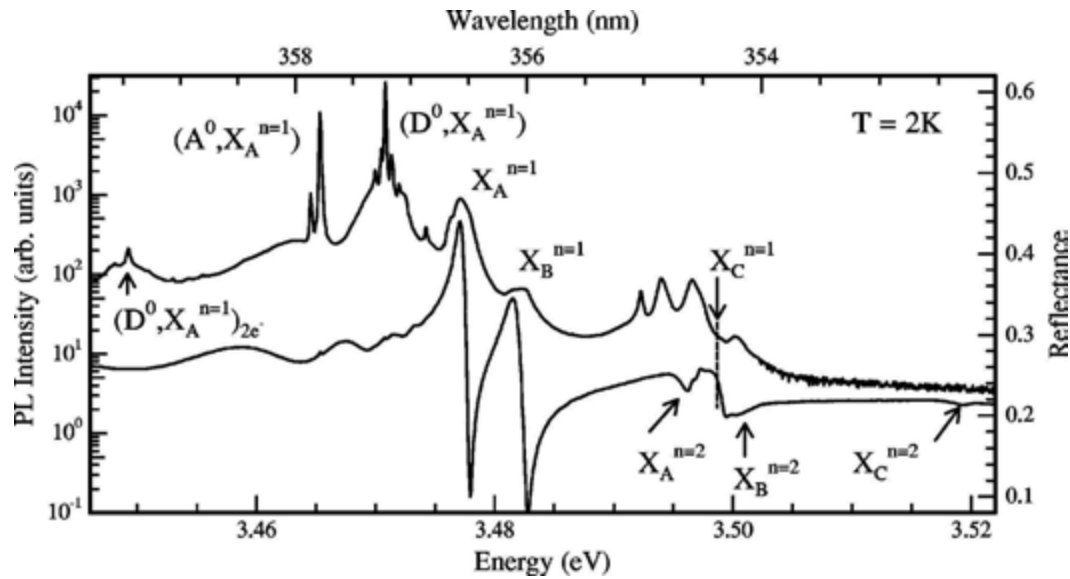


Abbildung 2.3.: Photolumineszenzspektrum der Bandkante von Galliumnitrid [17].

Optische Eigenschaften

Ebenso wie bei den elektrischen Eigenschaften kann mit Hilfe der optischen Eigenschaften, vor allem Photolumineszenzeigenschaften, die Qualität des Kristalls beurteilt werden. Hierzu soll zunächst das Referenzspektrum aus Abbildung 2.3 beschrieben werden.

Die bandkanten nahe Lumineszenz von GaN ist von exzitonischen Übergängen dominiert. Exzitonen sind gebundene Elektronen und Löcher, die nach außen ladungsneutral erscheinen und auch höher angeregte Zustände einnehmen können, $X_A^{n=2}$ in Abbildung 2.3. Durch ihre Bindungsenergie von ca. 21 meV [18] wird auch bei Raumtemperatur das Lumineszenzspektrum von diesen Übergängen dominiert. Durch eine Energieminimierung binden sich Exzitonen bei tiefen Temperaturen meist an geladene Störstellen [24]. Da nominell undotiertes Galliumnitrid meist eine natürliche n-Dotierung durch Verunreinigungen von Silizium und Sauerstoff aufweist und intrinsische Akzeptoren (Stickstofffehlstellen) [25] eine höhere Lokalisierungsenergie als Donatoren aufweisen, kommt es bei tiefen Temperaturen zur dominierenden Lumineszenz von Donator-gebundene Exzitonen [17]. Bei guter Materialqualität und einer geringen Hintergrunddotierung ist es möglich, beide meist vorhandenen Donatoren, Silizium und Sauerstoff, die Halbwertsbreite der Linien voneinander getrennt zu bestimmen. Die Halbwertsbreite der beiden Donator-gebundenen Exzitonen ist ein Maß für die Qualität und somit ein Indiz für eine geringe Versetzungsdichte. Die Auswirkungen der Verspannung auf die Lumineszenz wird in Abschnitt 2.3 näher beschrieben.

2. Grundlagen

Es können ebenfalls ungebundene Elektronen und Löcher von neutralen Donatoren und Akzeptoren eingefangen werden, bevor sie rekombinieren, welches zu einer weiteren Energieminimierung führt. Dieser Bereich schließt sich unterhalb der bandkantennahen Lumineszenz an. In diesem Bereich kommt es zur Rekombination von freien Elektronen mit an neutralen Akzeptoren gebundenen Löchern sowie zur Rekombination von freien Löchern mit an neutrale Donatoren gebundenen Elektronen. Hierbei können auch beide Partner gebunden sein, dann wird vom Donator-Akzeptor-Paar-Übergang gesprochen. Da hierbei Elektronen und Löcher auf festen Positionen sitzen, hat dieses System bei der Rekombination eine gute Ankopplung an Longitudinal-Optische Phononen (LO). Ein Teil der Rekombinationsenergie kann somit auch von LO-Phononen aufgenommen werden. Da diese Phononen für GaN eine definierte Energie von etwa 92 meV besitzen, können die DAP-Linien mehrmals im Spektrum mit einem Abstand hin zu geringeren Energien von 92 meV erscheinen. Die so erzeugten Linien werden Phononenreplika genannt.

2.2. Substratproblematik

Im folgenden Abschnitt wird die Substratproblematik bei der Heteroepitaxie von Galliumnitrid und deren ternären Verbindungen, die durch fehlende Galliumnitridsubstrate verursacht wird, beschrieben. Es werden mögliche Fremdsubstrate und deren Eigenschaften sowie die dadurch entstehenden Probleme aufgezeigt.

2.2.1. Nutzbare Substrate und Eigenschaften

Das Substrat bestimmt maßgeblich die strukturellen Eigenschaften der darauf epitaktisch erzeugten dünnen Schicht, wie beispielsweise die Kristallorientierung, Polarität, Polytyp, Oberflächenmorphologie, Verspannung und Defektkonzentration. Um epitaktisches Schichtwachstum zu ermöglichen, muss das Substrat zusätzlich die Prozessbedingungen beim Wachstum von Galliumnitrid überstehen. Es darf sich nicht zersetzen und keine Fremdelemente aus dem Substrat in die Schicht einbauen.

Bestenfalls werden epitaktische Schichtstrukturen auf demselben Material abgeschieden wie die Schichtstruktur selbst – Homoepitaxie. Dieses Substrat würde die im oberen Abschnitt genannten Eigenschaften erfüllen und kristallines Wachstum ohne die Bildung zusätzlicher Defekte ermöglichen. Dies ist bei Galliumnitrid nicht ohne weiteres möglich. Der Grund hierfür liegt darin, dass Galliumnitrid nicht wie andere Halbleiter in großen Stückzahlen in einem einfachen zu kontrollierenden Verfahren, wie z.B. dem Czochralski-Verfahren in der Siliziumtechnologie, hergestellt werden kann. Dies liegt vor allem in der hohen Dissoziationsenergie von Stickstoff. Somit muss für die Herstellung von Bauelementstrukturen auf

Fremdsubstrate zurückgegriffen werden.

In den folgenden Abschnitten werden wichtige technisch relevante Substrate beschrieben und auf eine mögliche Verwendung zur Herstellung von freistehenden Galliumnitridschichten bewertet. Eine Übersicht über die gebräuchlichsten Substrate und deren wichtigsten Eigenschaften wird in Tabelle 2.2 gegeben.

Saphir – Al_2O_3

Saphir ist das am häufigsten eingesetzte Fremdsubstrat für die Epitaxie von Galliumnitrid, da es im Vergleich zu anderen Fremdsubstraten kostengünstig und in großen Stückzahlen zur Verfügung steht. Auf Saphir als Substrat ist es von Maruska und Tietjen et al. 1969 erstmals gelungen [2], Galliumnitrid abzuscheiden.

In seiner reinen Form wird $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Korund bezeichnet. Wegen der Stöchiometrie kristallisiert Saphir nicht in einer Wurtzitstruktur, sondern in einer rhomboedrischen Kristallstruktur mit dem Gitterparameter $a = 0.4578 \text{ nm}$. Diese Struktur kann auch durch eine hexagonale Symmetrie beschrieben werden. Die Diskrepanz der Gitter in der Basalebene von GaN und Saphir beträgt mehr als 30%. Bei der Epitaxie von Galliumnitrid auf Saphir werden jedoch in der Basalebene Sauerstoffplätze durch Stickstoff eingenommen. Durch diese Nitridierung wird die Gitterfehlانpassung effektiv verkleinert [26]:

$$\frac{\Delta a_{\text{eff}}}{a_{\text{GaN}}} = \frac{a_{\text{GaN}} - \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\sqrt{3}}}{a_{\text{GaN}}} \approx 13.9 \quad (2.12)$$

Durch eine Verdrehung in der Grundebene um $\pi/6$ wird dies möglich. Werden jetzt die Kristallebenen verglichen, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} (0001)_{\text{GaN}} & \parallel (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3} \\ [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{GaN}} & \parallel [01\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \\ [01\bar{1}0]_{\text{GaN}} & \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \end{aligned}$$

Dieser immer noch große Unterschied in den Gitterkonstanten führt zu einer hohen Versetzungsdichte im Bereich von 10^{10} cm^{-2} [27], welche jedoch durch eine geeignete Nukleation reduziert werden kann, siehe dazu Abschnitt 2.2.2 und 4.2.1.

Der Vorteil von Saphir für optoelektronische Bauelemente gegenüber Si oder GaAs besteht darin, dass es im sichtbaren Spektralbereich transparent ist. Dies ermöglicht, generiertes Licht durch das Substrat effektiv auszukoppeln. Nachteile, die gegen den Einsatz von Saphir als Substrat sprechen, sind die unterschiedlichen Spaltebenen gegenüber Galliumnitrid und eine schlechte Wärmeleitfähigkeit. Die Eigenschaft als elektrischer Isolator macht Rückseitenkontakte unmöglich. Bei Hochfrequenzbauelementen sind die Isolationseigenschaften positiv, da dadurch parasitäre Koppelverluste in das Substrat vermieden werden können.

2. Grundlagen

Durch den größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrates im Vergleich zu Galliumnitrid kommt es in der Regel zu einer starken biaxial kompressiven Verspannung einer dünnen Galliumnitridschicht. Eine genauere Betrachtung der thermischen Verspannung wird in Abschnitt 2.3 gegeben. Diese starke thermische Verspannung kann jedoch auch zur Erzeugung selbstabgelöster freistehender Galliumnitridsubstrate genutzt werden (Abschnitt 6.2).

Siliziumkarbid – SiC

Siliziumkarbid findet als Substratmaterial für die Epitaxie von Galliumnitrid basierenden Bauelementen häufig Verwendung. Bei diesem Substrat kommt es bei den industriell relevanten Substraten zu der geringsten Gitterfehlanpassung von nur 3.4%. Bei Aluminiumnitrid beträgt die Fehlanpassung sogar nur etwa 1%. AlGaN-Schichten eignen sich deshalb besonders gut zur Nukleation, damit mit einer möglichst geringen Fehlanpassung und somit geringer Defektdichte gestartet werden kann.

Siliziumkarbid kann in über 200 verschiedenen Modifikationen kristallisieren [28], wobei nur wenige technisch relevant für die Epitaxie von Galliumnitrid sind. 4H-SiC-Substrate werden meist für die Epitaxie von Hochfrequenztransistoren und Bauelementen verwendet, da sie mit einem Bandabstand von 3.2 eV und einer geringen Hintergrunddotierung die geringsten Verluste verursachen. Für die Epitaxie von optoelektronischen Bauelementen wird meist die 6H-SiC-Modifikation eingesetzt. Durch die halbleitenden Eigenschaften werden zusätzlich Rückseitenkontakte ermöglicht.

Das Wachstum von Galliumnitrid auf SiC erfolgt in derselben Kristallorientierung ohne Drehung in der Basalebene, wie dies der Fall von Wachstum auf Saphir ist. Die Kristallorientierungen sind wie folgt:

$$\begin{array}{l} (0001)_{\text{GaN}} \parallel (0001)_{\text{SiC}} \\ [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{GaN}} \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{SiC}} \\ [01\bar{1}0]_{\text{GaN}} \parallel [01\bar{1}0]_{\text{SiC}} \end{array}$$

Die identische Spaltebenen zu Galliumnitrid machen die Herstellung von Fabry-Perot-Lasern auf diesem Substrat interessant. Hinzu kommt eine hohe Wärmeleitfähigkeit von 4.9 W/cmK [29], die die von Galliumnitrid mit 1.3 W/cmK [30] übertrifft.

Im Gegensatz zu den anderen verwendeten Substraten besitzt Siliziumkarbid einen geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als die darauf abgesetzene Galliumnitridschicht. Dies hat zur Folge, dass Schichten auf SiC beim Abkühlen tensil verspannt werden und daher zur Bildung von Rissen neigen.

Die angesprochene hohe thermische Leitfähigkeit von Siliziumkarbid gegenüber anderen industriell eingesetzten Substraten und die bessere Spaltbarkeit machen es trotz des um ca. Faktor 10 höheren Preises im Vergleich zu Saphir interessant für die Herstellung von Bauelementen. Für die Erzeugung freistehender Substrate eignet sich SiC wegen der höheren Kosten und der tensilen Verspannung der darauf gewachsenen Schicht nur bedingt.

Silizium – Si

Silizium ist der am meisten verwendete und etablierteste Halbleiter und kann in hochreiner Form und im Durchmesser von 300 mm hergestellt werden. Silizium ist deshalb als Fremdsupstrat für die Epitaxie von Galliumnitrid interessant. Silizium besitzt eine kubische Kristallstruktur mit einem Gitterabstand von $a_{\text{Si}} = 0.543 \text{ nm}$. Auf (100)-Substraten ist es möglich, die hexagonale Phase von Galliumnitrid abzuscheiden [31]. Allerdings ist hierzu eine Fehlorientierung des Substrates notwendig. Durch die Verkippung wird bei kubischen Substraten die Symmetrie der Ebene aufgehoben und somit nur eine Kristallorientierung bevorzugt. Meist wird Galliumnitrid auf (111)-Siliziumsubstraten abgeschieden [32], da diese Ebene eine hexagonale Struktur mit einer effektiven Gitterkonstante von $a_{\text{eff}} = 0.384 \text{ nm}$ aufweist. Die Kristallorientierungen sind hierbei:

$$\begin{aligned} (0001)_{\text{GaN}} & \parallel (111)_{\text{Si}} \\ [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{GaN}} & \parallel [1\bar{1}0]_{\text{Si}} \\ [01\bar{1}0]_{\text{GaN}} & \parallel [11\bar{2}]_{\text{Si}} \end{aligned}$$

Wegen der hohen Fehlanpassung von 18.9% und zum Schutz des Substrat von den Prozessbedingungen während des MOVPE-Wachstums müssen passivierende Pufferschichten [32] genutzt werden, um eine Zersetzung des Substrates zu vermeiden. Vor allem muss durch die geeignete Wahl der Pufferschichten der große Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen GaN und Silizium aufgenommen werden.

Der entscheidende Vorteil von Silizium ist, dass er mit Abstand der am häufigsten verwendete Halbleiter ist. Außerdem ist auf diese Weise die monolithische Integration von elektronischen und optoelektronischen Bauelementen auf einem Wafer möglich bzw. denkbar. Ein Vorteil ist auch die nasschemische Ätzbarkeit des Substrates, welches die Herstellung freistehender Substrate ermöglicht (Abschnitt 6.1.1). Die Nachteile dieses Substrates sind die noch relativ schlechte Materialqualität der darauf abgeschiedenen Nitridschichten und die Gefahr einer ungewollten n-Dotierung aus dem Substrat.

2. Grundlagen

Tabelle 2.2.: Ausgewählte Eigenschaften verschiedener Substrate für die Epitaxie von Galliumnitrid [34]

	GaN	Al ₂ O ₃	SiC	Si	GaAs
System	Wurtzit	Korund	Wurtzit	Kubisch	Kubisch
a	0.3189 nm	0.4758 nm	0.308 nm	0.5430 nm	0.5653 nm
c	0.5185 nm	1.2990 nm	1.512 nm		
$\frac{a}{a_{\text{GaN}}}$	0	0.139	0.034	0.20	0.25
$\alpha_a [\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	5.59	7.5	4.2	3.56	6
$\alpha_c [\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	3.17	8.5	4.68		
Spaltebenen	(1100) (1120) (0001)	(1102)	(1100) (1120) (0001)	(111)	(111) (110)
Wärmeleitfähigkeit [W/cmK]	1.3	0.3	4.9	1.56	0.45
Leitfähigkeit	n,p	Isolator	n,p	n,p	n,p

Galliumarsenid – GaAs

Galliumarsenid weist wie Silizium eine kubische Kristallstruktur auf. Es werden ebenfalls (111) orientierte Substrate verwendet, um eine hexagonale Basalebene zur Verfügung zu stellen. Die effektive Gitterkonstante liegt in diesem Fall bei 0.399 nm, was zu einer Fehlanpassung von 25 % führt. Verschiedene Gruppen, beispielsweise Motoki et al. [33], benutzen dieses Substrat beim Wachstum dicker Schichten. Der größte Vorteil hierbei ist der geringe Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, welches zu einer sehr geringen thermischen Verspannung der gewachsenen Schicht führt. Nach Wachstum einer dicken Schicht kann das Substrat nasschemisch entfernt werden.

2.2.2. Versetzungen – Folge der Fremdsubstrate

Bei der Heteroepitaxie von GaN auf Fremdsubstraten kommt es zu Kristalldefekten bzw. Versetzungen, die die Fehlanpassung aufnehmen. Versetzungen sind Bereiche, in der die periodische Anordnung der Einheitszellen gestört ist. Diese Versetzungen, Punktdefekte ausgenommen, lassen sich mit Hilfe zweier Vektoren beschreiben. Zum einen ist dies die Versetzungslinie selbst und zum anderen der Burgersvektor \vec{b} . Der Burgersvektor wird durch einen Umlauf im Uhrzeiger-

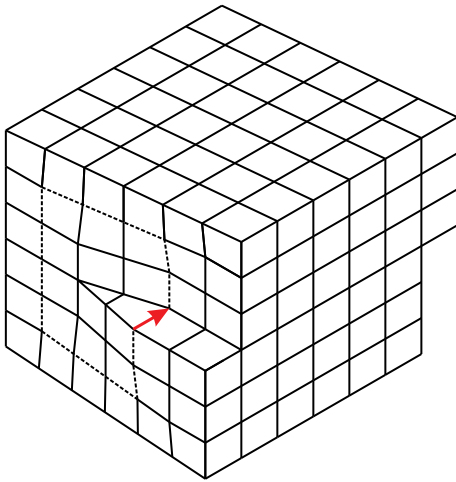


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung einer Schraubenversetzung. Der Burgersvektor verläuft parallel zur Versetzungslinie.

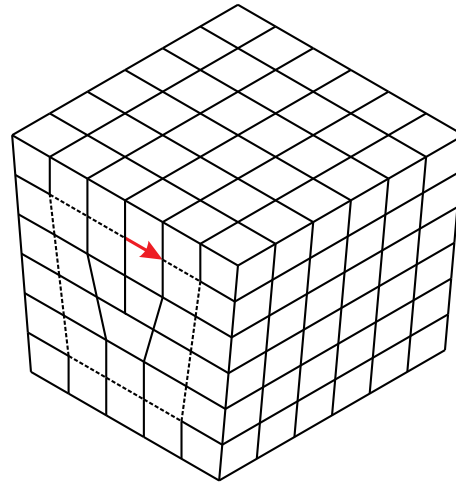


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung einer Stufenversetzung. Der Burgersvektor verläuft senkrecht zur Versetzungslinie.

sinn senkrecht zur Versetzungslinie bestimmt. In einem versetzungsfreien Kristall erhält man einen geschlossenen Umlauf. Im Vergleich zum ungestörten Kristall sind im gestörten Kristall zusätzliche Schritte notwendig, um an den Ausgangspunkt zu gelangen. Dieser Unterschied, sozusagen die zusätzlichen Schritte zum Endpunkt, definiert den Burgersvektor. Anhand dieses Vektors können Versetzungen unterschieden werden.

Bei Schraubenversetzungen (Abbildung 2.4) ist der Burgersvektor \vec{b} parallel zur Versetzungslinie ausgerichtet. Der Burgersvektor bei einer Stufenversetzung hingegen (Abbildung 2.5) steht senkrecht zur Versetzungslinie. Es ist auch eine Kombination beider Versetzungstypen (Mischversetzung) möglich. Diese Versetzungen sind sogenannte vollständige Versetzungen, da der Burgersvektor von einem kompletten Gittervektor beschrieben wird. Dementsprechend gibt es auch Versetzungen mit einem Burgersvektor kleiner als ein Gitterabstand. Diese Versetzungen sind Stapelfehler, bei denen ein Übergang zwischen der kubischen und hexagonalen Phase des Galliumnitrid beschrieben werden kann.

Bei der Heteroepitaxie werden Materialien mit verschiedenen Gitterkonstanten aufeinander abgeschieden. Geringe Fehlanpassungen können durch eine Deformation des Kristalls kompensiert werden. Übersteigt die Deformation des Kristalls einen kritischen Wert, werden Versetzungen gebildet, um die Deformationsenergie zu minimieren. Die Schichtdicke, bei der die Deformation zu groß wird und es zur Bildung von Versetzungen kommt, wird kritische Schichtdicke genannt. Ab dieser Schichtdicke kommt es zur Relaxation des Kristalls, in welchem Verset-

2. Grundlagen

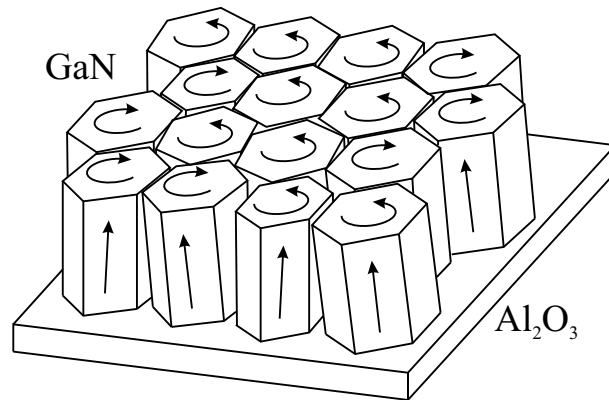


Abbildung 2.6.: Kolumnares Modell des Wachstums von Galliumnitrid auf Saphir. Die einzelnen Inseln sind zueinander leicht verdreht und verkippt [37].

zungen die Deformation und Verspannung des Kristalls aufnehmen. Im Falle von Galliumnitrid auf Saphir ist diese Schichtdicke geringer als eine Monolage GaN, und es bilden sich bereits in der ersten Monolage eine hohe Anzahl von Defekten.

Amano et al. [3] entwickelten eine Tieftemperatur-Aluminiumnitrid-Nukleationsschicht, um die beschriebenen Probleme zu reduzieren. Diese Nukleationsschicht nimmt einen Großteil der Fehlanpassung durch die Bildung von Versetzungen auf, um die anschließend gewachsene Galliumnitridschicht zu verbessern. Eine weitere Verbesserung konnte durch Nakamura et al. [35] erzielt werden. Nakamura et al. benutzten eine Tieftemperatur-Galliumnitridschicht, um beim Wachstumsstart die Defektdichte zu reduzieren. Exzellente Materialdaten können ebenfalls mit einer Hochtemperatur-Aluminiumnitrid-Nukleationsschicht erreicht werden [36].

Zu Beginn der Nukleation kommt es zur Bildung kleinerer Inseln im Bereich von $0.3\ \mu\text{m}$ bis $0.5\ \mu\text{m}$ auf der Substratoberfläche, die leicht verkippt (tilt) und verdreht (twist) zueinander entstehen. Größe und Orientierung dieser Inseln wird durch die Art der Nukleation und die Prozessparameter beeinflusst. Bei weiterem Wachstum kommt es zu einer Vergrößerung dieser Inseln und der Bildung einer geschlossenen Oberfläche. An den Grenzflächen dieser zusammengewachsenen Inseln (Abbildung 2.6) wird nun die Fehlanpassung durch Bildung der oben genannten Versetzungen kompensiert. Ziel jeder Nukleation ist es, eine Startschicht mit einer möglichst gleichen Orientierung aller Kristallkeime zu erzeugen mit dem Ziel einer geringen Defektdichte. Eine genaue Beschreibung der in dieser Arbeit genutzten Nukleationsschichten und deren Eigenschaften wird in Abschnitt 4.2.1 gegeben.

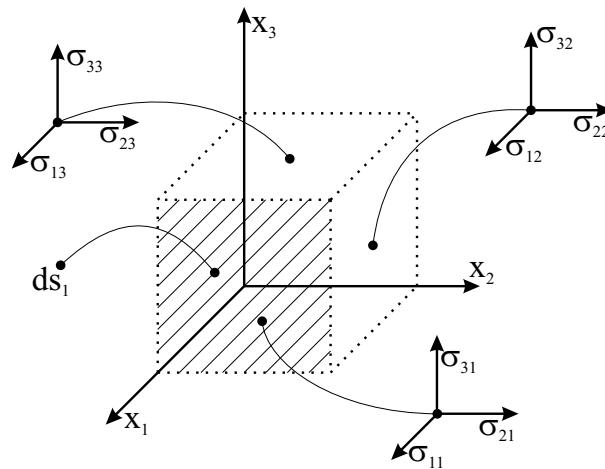


Abbildung 2.7.: Verdeutlichung der Indizierung der Spannungskomponenten σ_{ij} des Spannungstensors.

2.3. Verspannung

2.3.1. Elastizitätstheorie

Greift auf einer Fläche eines Körpers mit dem Volumen dV eine Kraft an, so verspannt er sich mit einer Verspannung von σ_{ij} . Um die Verspannungskomponenten in einem orthogonalen kartesischen Koordinatensystem besser beschreiben zu können, wird die i -te Komponente als die Kraftrichtung mit den Einheitsvektoren \vec{x}_i ($i = 1, 2, 3$) auf die Einheitsfläche ds_j mit den Normalvektoren in x_i -Richtung bezeichnet. Abbildung 2.7 verdeutlicht die Indizierung der Verspannungskomponenten. Die Gesamtkraft auf ein Volumenelement beträgt dann:

$$F_i = \sum_j \sigma_{ij} ds_j \quad (2.13)$$

Jede Kraft bzw. jede Spannung, die auf das Volumen dV wirkt, führt zu einer Verformung des betrachteten Volumens. Diese Verformung lässt sich mit Hilfe von Verschiebevektoren \vec{u}_i (entlang der Einheitsvektoren $i=1,2,3$) beschreiben. Der Verzerrungstensor lautet somit nach der Berücksichtigung der Symmetrie:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x_j} u_i + \frac{\partial}{\partial x_i} u_j \right) \quad (2.14)$$

Das Hooksche Gesetz beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen der Spannung σ und der Deformation/Dehnung ε . Somit gilt:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (2.15)$$

2. Grundlagen

mit c_{ijkl} als Steifigkeitskoeffizienten. Mit Hilfe der Voigt-Notation, bei der ij -Paare in einfache L -Werte überführt werden, aus $11 \rightarrow 1$, aus $22 \rightarrow 2$, aus $33 \rightarrow 3$, aus 23 und $32 \rightarrow 4$, usw. lässt sich die Indizierung vereinfachen. Durch Symmetrieeigenschaften der Zelle kann das Hooksche Gesetz wie folgt dargestellt werden:

$$\sigma_L = c_{LM} \cdot \varepsilon_M \quad (2.16)$$

Durch weitere Vereinfachungen unabhängiger Konstanten durch Invarianz gegenüber der Drehung des Kristalls, die bei einem Wurtzitgitter gegeben sind, bleiben nur noch 5 unabhängige Koeffizienten der Steifigkeitsmatrix übrig. Diese Vereinfachungen führen zu:

$$c_{LM} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

In den Ingenieurwissenschaften sind das Elastizitätsmodul E , das Schubmodul G und die Poissonzahl ν gebräuchliche mechanische bzw. physikalische Materialparameter, die die Eigenschaften des isotropen Festkörpers beschreiben. Diese Moduln können alle mit c_{LM} beschrieben werden. So beschreibt das Elastizitätsmodul E , auch Youngs Modulus genannt, die Proportionalitätskonstante des Hookschen Gesetztes auf uniaxialen Druck/Zug.

$$\sigma_{ii} = E\varepsilon_{ii} \quad (2.18)$$

Das Schubmodul G beschreibt die Scherbelastung im Hookschen Gesetz

$$\tau_{ij} = G\gamma_{ij} \quad (2.19)$$

gleichbedeutend mit

$$\sigma_{ij} = E_{ij}\varepsilon_{ij} \quad (2.20)$$

Einer der wichtigsten Parameter hierbei ist die Poissonzahl. Sie wird auch Querkontraktionszahl genannt und beschreibt die relative Längen- und Dickenänderung bei Belastung des Körpers. Sie ist wie folgt definiert:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_i} \quad (2.21)$$

In Kristallen muss jedoch die Poissonzahl je nach Belastungsfall unterschiedlich behandelt werden. Bei uniaxialer Belastung in c -Achsen-Orientierung beträgt sie

$$\nu_{\text{uniaxial}} = \frac{c_{13}}{c_{11} + c_{12}} \quad (2.22)$$

Tabelle 2.3.: Elastische Konstanten der Steifigkeitsmatrix für die Nitride [13] unter der Annahme eines isotropen Festkörpers. Diese Konstanten werden beispielsweise zur numerischen Berechnung in FLEXPDE genutzt.

	GaN	AlN	InN
c_{11} [GPa]	390	396	223
c_{12} [GPa]	145	137	115
c_{13} [GPa]	106	108	92
c_{33} [GPa]	398	373	224
c_{44} [GPa]	105	116	48
ν_{uniaxial}	0.20	0.20	0.27
ν_{biaxial}	0.53	0.58	0.82

Bei biaxialer Verspannung, wie sie bei normalem c-Achsen-Wachstum vorkommt, wird die Poissonzahl wie folgt beschrieben:

$$\nu_{\text{biaxial}} = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} = -2\frac{c_{13}}{c_{33}} \quad (2.23)$$

Die hier beschriebene Elastizitätstheorie für ein isotropes Material lässt sich sehr einfach in eine Finite-Elemente-Rechnung (FLEXPDE) implementieren, um so komplexe mechanische Beanspruchungen theoretisch untersuchen zu können. Diese Theorie wird benutzt, um in Abschnitt 2.4.2 die Krümmung des Wafers genauer beschreiben zu können. Die verwendeten Konstanten für die Steifigkeitsmatrix sind für die Nitride in Tabelle 2.3 gezeigt.

2.3.2. Einflüsse auf die Verspannung

Dünne, heteroepitaktische Schichten aus Galliumnitrid, wie sie in modernen Bauelementen wie z.B. Leuchtdioden und Laser genutzt werden, sind aufgrund ihrer unterschiedlichen Gitterkonstanten (Tabelle 2.1) je nach Komposition der ternären oder quarternären Verbindung unterschiedlich verspannt.

In Abbildung 2.8 sind die verschiedenen Möglichkeiten des heteroepitaktischen pseudomorphen Wachstums gezeigt. Es wird jeweils von einem unendlich dicken Substrat ausgegangen, damit die Verspannung komplett von der dünnen Schicht aufgenommen wird. Im Falle, dass die Gitterkonstante in der Basalebene senkrecht zur Wachstumsrichtung des Substrates kleiner ist als die Gitterkonstante der aufzuwachsenden Schicht ($a_{\text{Schicht}} > a_{\text{Sub.}}$, Abbildung 2.8 (a)), wird von einer biaxial kompressiv verspannten Schicht gesprochen. Im Gegensatz dazu ist bei einer biaxial tensil verspannten Schichten die Gitterkonstante der aufgewachsenen Schicht kleiner ist als die des Substrates ($a_{\text{Schicht}} < a_{\text{Sub.}}$, Abbildung 2.8 (c)). Identische Gitterkonstanten führen zu gitterangepasstem Wachstum.

2. Grundlagen

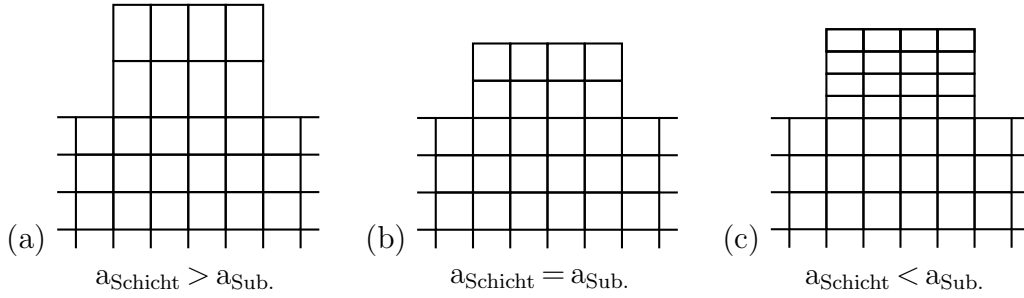


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung unterschiedlich verspannter heteroepitaktischer Schichten. (a) kompressiv, (b) gitterangepasst, (c) tensil.

Ist die Fehlanpassung an das Substrat der darunter liegenden Schicht gering genug, so nimmt die gewachsene Schicht die Gitterkonstante in der Ebene senkrecht zur Wachstumsrichtung der darunter liegenden Schicht an – kohärentes bzw. pseudomorphes Wachstum (Abbildung 2.8). Im Falle von c -Achsen orientiertem Wachstum einer InGaN-Schicht auf einer dicken Galliumnitridschicht reduziert sich die a -Gitterkonstante des InGaN auf den Wert für GaN. Die c -Gitterkonstante ändert sich dem Poissonverhältnis entsprechend (Gleichung 2.23).

Unter der Annahme eines unendlich ausgedehnten Substrates, lässt sich der Verspannungszustand durch die Angabe der Verzerrung angeben:

$$\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \frac{a_{\text{Schicht}} - a_{\text{Sub.}}}{a_{\text{Sub.}}} \quad (2.24)$$

Das Substrat wird unendlich ausgedehnt beschrieben, damit die Deformation und Verspannung komplett in der dünnen aufgewachsenen Schicht aufgenommen wird. Somit lässt sich die Deformation in c -Richtung beschreiben.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{33} &= \frac{c_{\text{verspannt}} - c_{\text{unverspannt}}}{c_{\text{unverspannt}}} \\ &= -\nu \varepsilon_{\parallel} = -2 \frac{c_{13}}{c_{33}} \varepsilon_{\parallel} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Die beiden Deformationen werden mit Hilfe des Poissonverhältnisses miteinander verknüpft (Gleichung 2.23).

Bei der Epitaxie von Halbleitern der Gruppe III-Nitride kommt es wegen der teils hohen Wachstumstemperaturen und aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\text{therm.}}$ der verwendeten Materialien zusätzlich zu einer thermischen Fehlanpassung $f_{\text{therm.}}$.

$$f_{\text{therm}} = \frac{\alpha_{\text{Sub.}} - \alpha_{\text{Schicht}}}{\alpha_{\text{Substrat}}} = \frac{\Delta\alpha}{\alpha_{\text{Sub.}}} \quad (2.26)$$

Dieser Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten führt bei einer Veränderung der Temperatur, beispielsweise beim Abkühlen von der Wachstumstemperatur, zu einer Verspannung zwischen Substrat und Schicht. Bei dünnen Schichten wird die thermische Ausdehnung durch das Substrat bestimmt und die Verspannung wird komplett von der dünneren Schicht aufgenommen. Steigt jedoch die Schichtdicke, so kommt es zu großen Verspannungen, die für Effekte wie die Waferkrümmung und Rissbildung beim Abkühlen verantwortlich sind.

Die durch die Temperaturveränderung ΔT induzierte Verspannung wird wie folgt beschrieben:

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{\int_T^{T+\Delta T} a \cdot \Delta\alpha(T) dT}{a} = \int_T^{T+\Delta T} \Delta\alpha(T) dT \quad (2.27)$$

$$(2.28)$$

Beispielsweise ergeben sich durch den Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und GaN folgende Deformationswerte bei Raumtemperatur.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\parallel} &= -1.3 \cdot 10^{-3} && \text{SiC(tensil)} \\ \varepsilon_{\parallel} &= 2.0 \cdot 10^{-3} && \text{Al}_2\text{O}_3(\text{kompresiv}) \end{aligned}$$

Dies gilt unter der Annahme, dass die Struktur bei 1000 °C unverspannt ist. Diese große Verspannung kann zu einer zur Erzeugung von Rissen führen, insbesondere bei tensiler Verspannung im Fall von SiC. Zum anderen kann sie auch für Selbstablöseprozesse genutzt werden (Abschnitt 6.2).

2.3.3. Experimentelle Methoden zur Messung der Verspannung

Wird ein Kristall deformiert, ändern sich seine Eigenschaften. Diese Deformation kann zum einen durch mikroskopische Kräfte entstehen. Beispielsweise kommt es im Bereich um Versetzungen zu einer lokalen Variation der Gitterkonstante [38]. Zum anderen kann diese Deformation des Kristalls auch durch äußere, makroskopische Kräfte, wie beispielsweise die thermische Verspannung zwischen Substrat und Schicht, verursacht werden. Diese Auswirkungen können experimentell ermittelt werden, um die Verspannung des Kristalls zu bestimmen.

Eine direkte Möglichkeit, die Verspannung eines Kristalls zu messen, ist die hochauflösende Röntgendiffraktometrie. Hierbei wird das Beugungsbild eines Kristalls untersucht, welches durch die Bestrahlung mittels monochromatischen Röntgenlichtes λ entstanden ist. Aus der Position ω der Beugungsordnung n zusammen mit der bekannten Bragg-Bedingung:

$$2 \cdot d \cdot \sin(\omega) = n \cdot \lambda \quad (2.29)$$

2. Grundlagen

lässt sich der Netzebenenabstand d bestimmen. Durch die Messung zweier unabhängiger Netzebenen lassen sich die Gitterparameter a und c des realen, bzw. des verspannten Kristallgitters bestimmen. Zusammen mit den Gitterparametern des unverspannten Kristalls und Gleichung 2.26 wird die Verspannung des Kristalls ermittelt.

Mit dieser Methode lassen sich einfach und schnell Gitterparameter verschiedener Kristalle und Schichten bestimmen und mit dem Vergleich zu unverspannten Volumenkristallen Rückschlüsse auf die Verspannung ziehen. Die Limitierung dieser Methode liegt zum einen darin, dass die Messgenauigkeit stark von der Beschaffenheit der Probe abhängt. Eine hohe Defektdichte führt zu einer Verbreiterung der gemessenen Beugungsordnung, welches die genaue Bestimmung der Peakposition erschwert und damit zu einer erhöhten Unsicherheit führt. Viel mehr wird die Messung der Verspannung von stark gekrümmten Proben erschwert, da die Krümmung der Probe innerhalb des Messstrahls das Maximum der Beugungsordnung verbreitert und somit eine genaue Bestimmung der Peakposition für eine Verspannungsmessung unmöglich macht. Des Weiteren können nur oberflächen-nahe Bereiche untersucht werden, da der Röntgenstrahl in Galliumnitrid nur eine Eindringtiefe von wenigen μm besitzt und so keine Informationen über tiefere Bereiche gewonnen werden können.

Dadurch, dass sich die Deformation des Kristallgitters auch auf die Bandstruktur auswirkt, und sich so die optischen Eigenschaften ändern, kann durch den Vergleich mit den unverspannten idealen Eigenschaften (Abbildung 2.3) auf die Verspannung geschlossen werden. Der Zusammenhang zwischen der Verzerrung des Gitters ε_{\perp} und der energetischen Verschiebung ΔE des Photolumineszenzspektrums, lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$\Delta E = -D \cdot \varepsilon_{\perp} \quad (2.30)$$

Werte für das Deformationspotentials D variieren in der Literatur von 4.85 eV bis 15 eV [39].

Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass sich das Photolumineszenzspektrum relativ einfach und genau bestimmen lässt, um so Informationen über die Verspannung des Kristalls zu erhalten. Es lassen sich damit sogar lokale Verspannungen an der Oberfläche im μm -Bereich um Versetzungen herum bestimmen [38]. Mit dieser Methode ist es jedoch nur möglich, Verspannungen an der Oberfläche des Kristalls zu messen, da die Eindringtiefe der Messung noch geringer ist als bei der Röntgendiffraktometrie. Diese Messmethode wurde dennoch in dieser Arbeit eingesetzt, damit die Verspannung der Oberfläche bestimmt werden kann, da sie im Gegensatz zur Diffraktometermessung von der Krümmung der Probe unabhängig ist.

2.4. Krümmung der Wafer

Mit zunehmender Schichtdicke wird die Verspannung nicht ausschließlich von der dünnen epitaktischen Schicht aufgenommen. Es kommt vielmehr zur Verspannung und Deformation beider Schichten. Die Verspannung, die durch den epitaktischen Prozess je nach Parametern (Schichtdicke, Material, Prozesstemperatur und Prozessparameter) beeinflusst werden kann, hat einen direkten Einfluss auf die Krümmung des Wafers. Dieses Verhalten ist dem eines Bimetalls ähnlich und soll im Folgenden kurz erläutert werden.

2.4.1. Analytische Beschreibung der Waferkrümmung

Etzkorn et al. [40] beschreiben einen analytischen Ausdruck der Krümmung des Wafers durch den Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Zunächst wird das mit der Schichtdicke h gewichtete Verhältnis der Materialparameter beider Schichten definiert (Abbildung 2.9).

$$r = \frac{E_{\text{Schicht}}}{1 - \nu_{\text{Schicht}}} \cdot \frac{1 - \nu_{\text{Sub.}}}{E_{\text{Sub.}}} \cdot \frac{h_{\text{Schicht}}}{h_{\text{Sub.}}} \quad (2.31)$$

Ebenfalls wird, analog zum Bimetallstreifen, der Abstand t zur neutralen Faser wie folgt beschrieben:

$$t = \frac{h_{\text{Sub.}} - r \cdot h_{\text{Schicht}}}{2(1 + r)} \quad (2.32)$$

Bei Vernachlässigung der Grundverspannung der Schicht, die durch heteroepitaktisches Wachstum und Versetzungen erzeugt wird, erhält man für den Krümmungsradius folgenden Ausdruck:

$$R = \frac{1}{\Delta\alpha\Delta T} \left(\frac{h_{\text{Sub.}}^2}{6(h_{\text{Sub.}} - 2t)} + \frac{h_{\text{Schicht}}^2}{6(h_{\text{Schicht}} + 2t)} + \frac{1}{2}(h_{\text{Sub.}} + h_{\text{Schicht}}) \right) \quad (2.33)$$

Abbildung 2.10 zeigt das dazugehörige Diagramm zum Verhalten der Krümmung des Wafers mit zunehmender Galliumnitridschichtdicke bei konstanter Saphir-Substratdicke und einer Temperaturveränderung von 1000 °C. Mit zunehmender GaN-Schichtdicke steigt der Krümmungsradius an. Der minimale Krümmungsradius wird bei einer GaN-Schichtdicke von ca. 60 % der Substratdicke erreicht. Der Grund hierfür liegt im Verhältnis der Materialparameter zwischen Saphir und GaN. Wie zu erwarten, reduziert sich die Krümmung bei weiterer Zunahme der Schichtdicke. Es wird festgestellt, dass die Substratdicke nicht nur die Schichtdicke bei Erreichen der maximalen Krümmung, sondern auch die maximale Krümmung selbst beeinflusst. So ergibt sich auf einem 100 µm dicken Saphirsubstrat ein minimaler Krümmungsradius von 8.6 cm bei einer Galliumnitridschichtdicke von 60 µm. Beim Wachstum auf einer Substratdicke von 430 µm (industriell eingesetzte Standarddicke) ergibt sich ein minimaler Krümmungsradius von 37.2 cm bei einer Schichtdicke von 260 µm.

2. Grundlagen

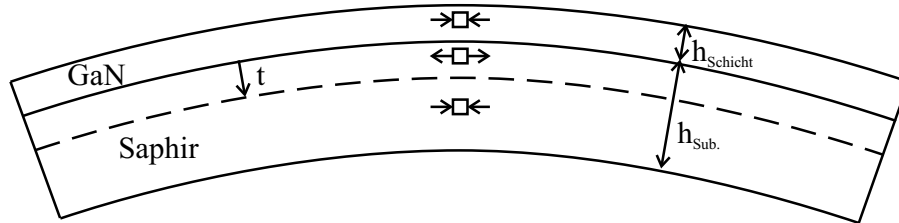


Abbildung 2.9.: Epitaktisch gewachsene Galliumnitridschicht mit einer Dicke von h_{Schicht} auf einem Saphirsubstrat mit der Dicke $h_{\text{Sub.}}$. Abstand zwischen der Grenzfläche beider Materialien und der neutralen Faser wird mit t bestimmt [40].

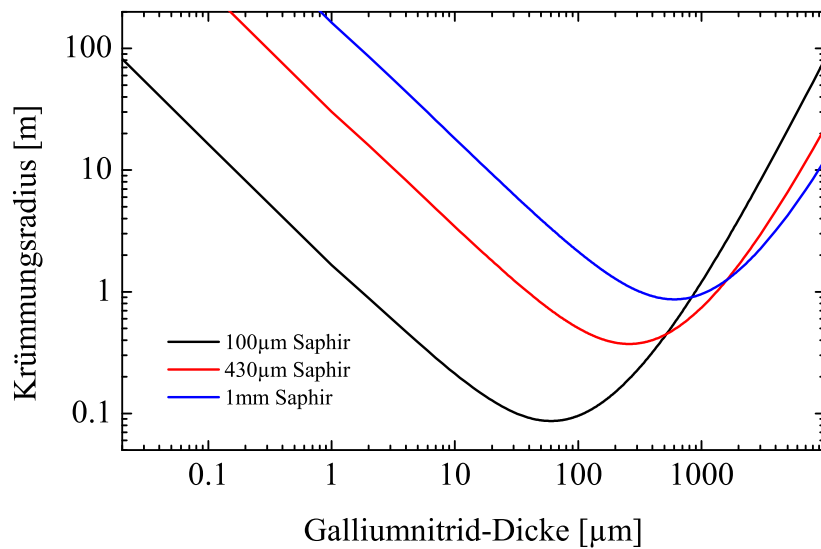


Abbildung 2.10.: Einfluss der Galliumnitridschichtdicke auf den Krümmungsradius des Wafers. Es sind die Krümmungsradien für Saphirsubstratdicken von 100 μm , 430 μm und 1 mm gezeigt.

2.4. Krümmung der Wafer

Bei kleinen Krümmungsradien der Wafer wird anstelle des Krümmungsradius auch der inverse Radius genannt. Ein weiterer, vor allem bei Substratherstellern gebräuchlicher Wert, ist der Bow-Wert. Dieser kann mit Hilfe des Sehnensatzes aus der Krümmung errechnet werden. Der Bow-Wert gibt den maximalen Höhenunterschied über den Wafer an.

$$\text{Bow} = R - \sqrt{R^2 - \frac{d_{\text{Wafer}}^2}{4}} \quad (2.34)$$

R ist der Krümmungsradius und d_{Wafer} der Durchmesser des Wafers. Hersteller von Bauelementen fordern eine Bow-Wert von weniger als $30 \mu\text{m}$ für einen 2-Zoll Wafer.

2.4.2. Numerischer Ansatz mit FLEXPDE

Für eine analytische Beschreibung der Waferkrümmung entsprechend Gleichung 2.33 sind Näherungen notwendig. So muss das Substrat im Verhältnis zur darüber liegenden Schicht dick sein und die Probe sphärisch mit großen Radien gekrümmt sein. Diese Annahmen gelten für dickes GaN auf Saphir nicht mehr. Die GaN-Schichtdicke ist in derselben Größenordnung wie das Substrat und es kommt zu einer starken Verkrümmung der Probe.

Mit Hilfe einer Finiten-Elemente-Rechnung kann die analytische Rechnung ersetzt werden und so die Beschreibung der Krümmung besser erfolgen. Mit FLEXPDE ist es auf einfache Weise möglich, die mechanische Verformung der Probe zu beschreiben und zu berechnen. In Abbildung 2.11 ist die Verformung beispielhaft an einer $50 \mu\text{m}$ dicken GaN-Schicht auf Saphir gezeigt. Bei dieser Rechnung wird direkt der Verzerrungstensor aus Abschnitt 2.3 angegeben. Es müssen dann nur die Materialparameter und Geometrien definiert werden. Beim Vergleich der Krümmungswerte aus der Simulation mit der analytischen Beschreibung von Etzkorn et al. sind nur kleine Abweichungen festzustellen, die für die Größe der Proben und erreichten Krümmungen keine großen Abweichungen bewirken. Der große Vorteil des numerischen Ansatzes liegt darin, dass hiermit direkt die Verspannungen an der Oberfläche und den Grenzflächen betrachtet werden können. Es können außerdem leicht geometrische Abweichungen vom Idealfall zweier dünner Schichten oder aber auch eventuelle Zwischenschichten betrachtet werden.

Ein weiterer großer Vorteil der numerischen Rechnung liegt darin, dass die Verspannung in jedem Punkt der Probe einfach zu bestimmen ist. Abbildung 2.12 zeigt Verspannungsprofile von der Unterseite des Substrates, durch die Probe, bis zur Oberseite der GaN-Schicht. Die Profile zeigen Proben mit Galliumnitridschichtdicken von $2 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$ und $500 \mu\text{m}$ bei einer Saphirdicke von $430 \mu\text{m}$. Es wurde hierbei nur die thermische Verspannung berücksichtigt, die beim Abkühlen von einer unverspannten Wachstumstemperatur von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ entsteht. Weiterhin

2. Grundlagen

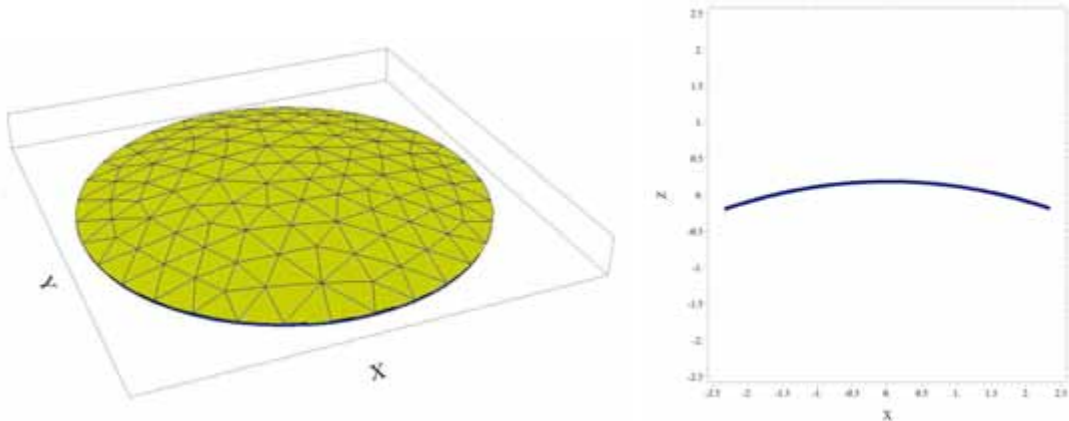


Abbildung 2.11.: Mit FLEXPDE gerechnete Verformung einer 50 μm dicken GaN-Schicht auf Saphir beim Abkühlen um 1000 K. Zur besseren Darstellung und Erkennbarkeit der Krümmung wurde sie um den Faktor 10 vergrößert. Rechts 3-D Ansicht, Links: Schnitt durch die Probe.

kann ausgehend von dem Verspannungsprofil einfach die zu erwartende Oberflächenverspannung in Abhängigkeit der GaN-Schichtdicke bestimmt werden (Abbildung 2.13). Diese oberflächennahe Verspannung kann mit Hilfe der Photolumineszenz (Abschnitt 2.3.3) ebenfalls leicht bestimmt werden. Diese Rechnung zeigt, dass ab einer Schichtdicke von ca. 270 μm der GaN-Schicht bei einer Substratdicke von 430 μm eine tensile Verspannung der Oberfläche zu erwarten ist.

Diagramm 2.12 zeigt, dass bei dünnen Schichten die Verspannung hauptsächlich von der dünneren Schicht aufgenommen wird und das Substrat weiterhin als unverspannt angenommen werden kann, wie dies auch in der Theorie beschrieben wird (Abschnitt 2.3.1). Bei steigender Schichtdicke darf diese Annahme jedoch nicht mehr gemacht werden. Die Verspannungsenergie wird nicht mehr nur von der aufgewachsenen Schicht aufgenommen, sondern auch von der darunter liegenden Schicht. Bei einer 50 μm dicken Schicht ist die Verspannung des Substrates deutlich zu erkennen. Bei einer weiteren deutlichen Steigerung der Schichtdicke auf 500 μm wird die thermische Verspannung nahezu gleich verteilt in beiden Schichten aufgenommen. Es kommt zu der Bildung einer weiteren neutralen Faser im Galliumnitrid ab einer Schichtdicke von ca. 300 μm , wie dies aus Abbildung 2.13 zu entnehmen ist.

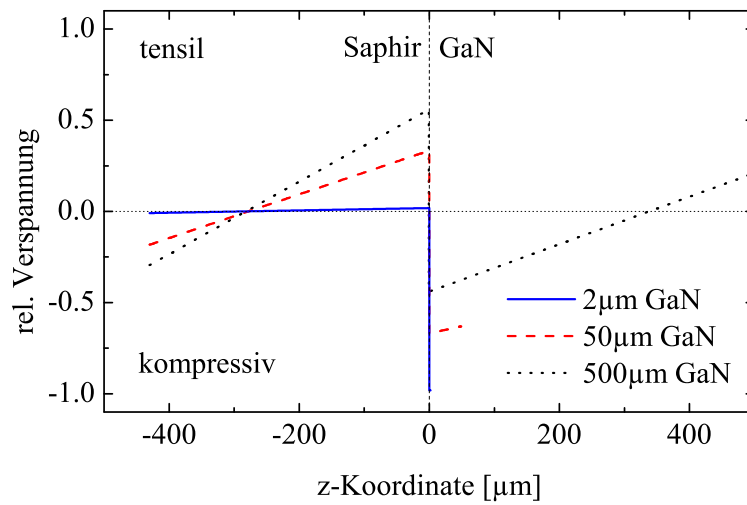


Abbildung 2.12.: Verspannungsprofil unterschiedlich dicker Schichten auf identisch dickem Substrat. $z=0$ ist die Grenzfläche zwischen GaN ($z>0$) und Saphir ($z<0$). Es ist gut zu erkennen, dass bei dünnen Schichten das Galliumnitrid zum großen Teil die Verspannung aufnimmt. In dieser Rechnung ist nur die thermische Verspannung beim Abkühlen um 1000 K berücksichtigt.

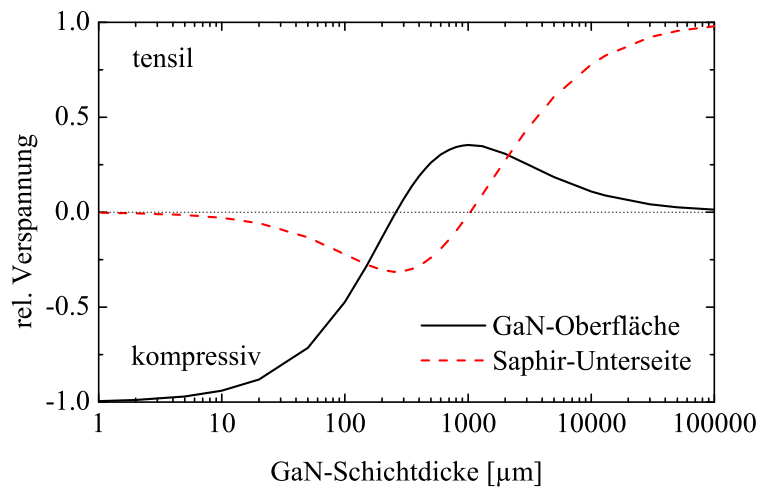


Abbildung 2.13.: Verspannung der GaN-Oberfläche in Abhängigkeit der GaN-Schichtdicke bei konstanter Substratdicke. Bei einer GaN-Schichtdicke von ca. 270 μm ist die Oberfläche unverspannt. In dieser Rechnung ist nur die thermische Verspannung beim Abkühlen um 1000 K berücksichtigt.

3. GaN-Züchtungsmethoden

Große, qualitativ hochwertige GaN können nicht einfach, wie z.B. Silizium mit dem Czochralski-Verfahren gewonnen werden. Der Grund hierfür liegt vor allem in der hohen Dissoziationsenergie von 945 kJ/mol [41] und dem hohen Gleichgewichtsdampfdruck [42], die eine Zerlegung des Stickstoffmoleküls für die folgende Reaktionsgleichung erschwert:



Über diesen direkten Weg kann GaN nur mit hohen Temperaturen und Drücken erzeugt werden.

Zur Herstellung von GaN wurden verschiedene Methoden entwickelt, die durch andere chemische Reaktionen und physikalische Prozesse die hohe Dissoziationsenergie des molekularen Stickstoffes umgehen. Diese verschiedenen Methoden werden in den folgenden Abschnitten beschrieben und hinsichtlich des in dieser Arbeit eingesetzten Hydridgasphasenzüchtungsverfahrens (genaue Beschreibung in Kapitel 5) verglichen und bewertet. Diese unterschiedlichen Verfahren zur Herstellung von Galliumnitrid bzw. von Gruppe III-Nitriden können grob in zwei wichtige Gruppen aufgeteilt werden. Dies sind Verfahren zur Herstellung von Volumenkristallen im ersten Teil und Verfahren zur Herstellung von Bauelementstrukturen im zweiten Teil dieses Kapitels.

3.1. Volumenkristallzüchtung

Das Ziel bei Volumenkristallzüchtungsmethoden von GaN ist es, einen möglichst großen Kristall herzustellen, der als Substrat bzw. aus dem ein Substrat präpariert werden kann. Wichtige Kriterien sind hierbei nicht nur die erzielbare Kristallqualität, sondern auch die Menge der erzeugten Substrate und der Preis, um sie industriell einsetzen zu können.

3. GaN-Züchtungsmethoden

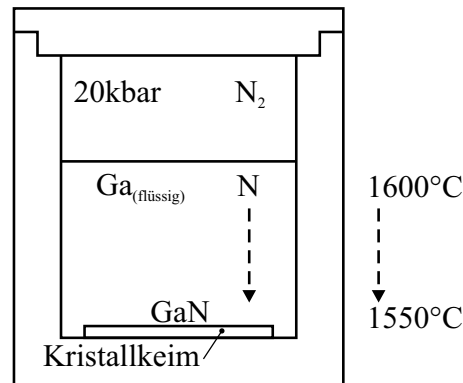


Abbildung 3.1.: Schematische Zeichnung des HPHTSG-Reaktors [11].

3.1.1. Hochdruck Hochtemperatur Züchtung

Bei der Hochdruck-Hochtemperatur-Züchtungsmethode (HPHTSG - *High Pressure High Temperature Solution Growth*) wird GaN in einer Galliumschmelze unter hohem Stickstoffdruck direkt hergestellt. Die bekannteste und erfolgreichste Gruppe, die GaN mit dieser Methode herstellt, ist die um den polnischen Forscher Porowski [43].

Die Züchtung erfolgt in flüssigem Gallium bei einer Temperatur von $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Stickstoffüberdruck von 20 kbar [44]. Der Kern des Reaktors ist in Abbildung 3.1 skizziert. Alleine einen Reaktor zu konstruieren, der diesen Bedingungen standhält und den Prozess nicht beeinflusst, ist schon eine hohe technische Herausforderung, die gelöst werden konnte. Der Kristallkeim bzw. der Bereich, in dem das Kristallwachstum stattfindet, ist der etwas kältere Reaktorboden.

Beim Wachstumsprozess selbst diffundiert der atomare Stickstoff zum Keim. Der temperaturabhängige Löslichkeitsgradient ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Um atomaren Stickstoff zu erhalten, wird die starke Dreifachbindung des N_2 -Moleküls zunächst an der Oberfläche aufgebrochen. Diese hohe Dissoziationsenergie ist der Grund für die geringe Löslichkeit von Stickstoff in Gallium von nur wenigen $10^{-3}\%$ und das ausschließlich bei sehr hohen Temperaturen. Dies erklärt auch die geringe Wachstumsrate von nur wenigen $\mu\text{m}/\text{h}$. Durch die Variation der Temperatur und des Drucks kann die Form des entstehenden Kristalls und somit die Hauptwachstumsrichtung beeinflusst werden [45]. Des Weiteren können auch durch eine Übersättigung der Schmelze spontan nukleierte Kristallkeime in der Schmelze erzeugt werden.

Durch die Nähe zum thermodynamischen Gleichgewicht der Reaktion war es möglich, unter idealen Wachstumsbedingungen hexagonale Plättchen mit einer Größe von ca. $10 \times 10 \times 0.05\text{ mm}$ herzustellen [46, 45]. Diese hexagonalen Plättchen zeigen einen nur $23\text{-}32\text{ arcsec}$ breiten (0004)-Reflex [11, 45]. Die Defektdichte wird mit weniger als 10^4 cm^{-2} angegeben. In $\{10\bar{1}0\}$ -Richtung wurde eine

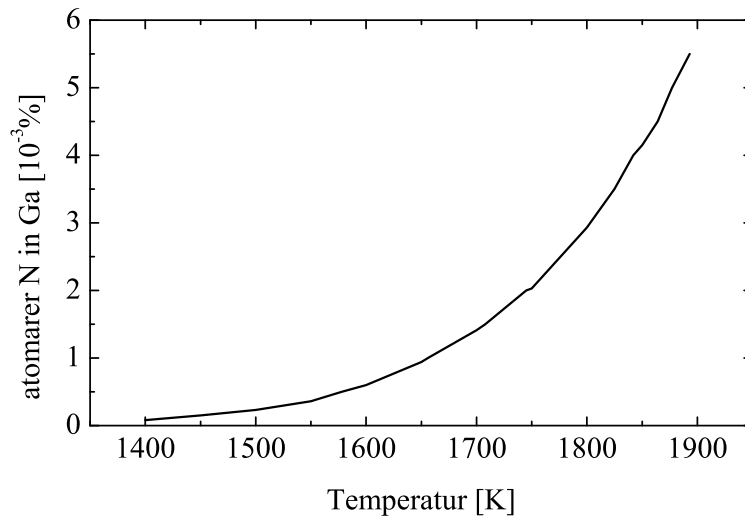


Abbildung 3.2.: Löslichkeit von Stickstoff in Gallium [42].

Wachstumsrate von $100 \mu\text{m}/\text{h}$ erreicht [43]. Auf ca. 1 cm^2 grosse Proben konnten bereits erfolgreich GaN-Laser mit guten elektrischen und optischen Daten epitaxiert werden [47]. Größere spontan nukleierte Proben konnten bis jetzt noch nicht gezeigt werden [48]. Um größere Proben zu realisieren, muss auf einen größeren Keim aufgewachsen werden. Dazu muss aber über die gesamte Wachstumszone ein gleichmäßiger Temperaturgradient eingestellt sein, damit homogenes Schichtwachstum erreicht wird [49]. Diese zuletzt genannten Gründe machen eine wirtschaftlich sinnvolle Nutzung des Verfahrens bisher unrentabel und schwierig, für Forschungszwecke jedoch kann hiermit die beste Materialqualität erzeugt werden.

3.1.2. Sublimationszüchtung

Die Sublimationszüchtung, auch *vapor phase transport* – *VPT* genanntes Verfahren, wird vor allem bei der Herstellung von SiC [50] und AlN [51] erfolgreich eingesetzt. Dort ist es gelungen, spontan nukleierte Keime gezielt zu vergrößern, indem ausgewählte Kristalle wiederholt überwachsen und vergrößert wurden. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung verschiedener Kristallmodifikationen und Kristallorientierungen von Siliziumkarbid. Ein schematischer Aufbau eines Sublimationsreaktors ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Das Quellmaterial, beispielsweise SiC-Pulver, befindet sich im unteren heißeren Teil des Reaktors – der Keim, bzw. die Wachstumszone befindet sich im kälteren Bereich oberhalb der Quelle. Der Transport erfolgt über den Dampfdruck des Quellmaterials und durch Diffusion in den kälteren Bereich hin zum Kristallkeim.

3. GaN-Züchtungsmethoden

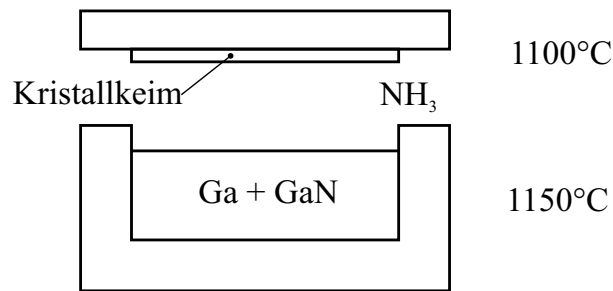


Abbildung 3.3.: Schematischer Aufbau eines Sublimationsreaktors. Der Transport des Quellmaterials erfolgt durch Diffusion in der Gasphase von der Quelle zum Kristallkeim [52].

Das hier erzeugte GaN wird bei einer Temperatur von 1000 °C bis 1200 °C abgeschieden. Als Quellmaterial kann GaN-Pulver [53] oder auch elementares Gallium verwendet werden. Um die hohe Dissoziationsenergie von molekularem Stickstoff zu umgehen, wird bei diesem Verfahren, wie auch bei vielen anderen, Ammoniak als Stickstoffquelle genutzt. Dieses Verfahren hat jedoch mit unterschiedlichen Schwierigkeiten zu kämpfen. Zum einen kommt es wegen der großen Oberfläche des GaN-Quellpulvers zu unerwünschten Nebenreaktionen auf der Quelle [52], die die Reproduzierbarkeit erschweren. Bei der Verwendung der elementaren Galliumquelle kommt es zum anderen zu unerwünschtem Wachstum von GaN direkt auf der Oberfläche der Quelle, welches zusätzlich die geringe Wachstumsrate reduziert. Zusätzlich kann durch die Benetzung der Quelle und des Quelltiegels Gallium aus dem Quellbehälter in den restlichen Reaktor fließen und ihn beschädigen.

Durch die geeignete Wahl der Prozessparameter, wie auch bei der HPHTSG, kann die Kristallform entscheidend beeinflusst werden. Bis jetzt konnten jedoch nur Galliumnitridnadeln in akzeptabler Qualität hergestellt werden [54]. Im Gegensatz dazu ist es möglich, Aluminiumnitrid in guter Materialqualität und Größe mit dem Sublimationsverfahren herzustellen [55].

3.1.3. Ammonothermales Wachstum

Die Ursprünge des ammonothermalen Wachstums liegen in der hydrothermalen Züchtung von Quarz. Hierbei findet das Wachstum in einer leicht alkalischen Lösung unter einem Druck von bis zu 120 bar und Temperaturen von 350 bis 400 °C, nahe den kritischen Werten von Wasser (Tabelle 3.1) statt. Im heißeren Reaktorbereich wird das Nährsubstrat, gebrochenes Quarz, durch die alkalische Lösung, die die Löslichkeit zusätzlich erhöht, gelöst und durch das Temperaturgefälle zum Keim transportiert und auskristallisiert. Durch diese Reaktion vergrößert sich der Keim um ca. 1 mm pro Tag. Der Vorteil ist hierbei, dass der

Tabelle 3.1.: Oberhalb des kritischen Punktes von Wasser und Ammoniak [58] im Phasendiagramm kann nicht mehr zwischen Gas und Flüssigkeit unterschieden werden.

	H ₂ O	NH ₃
kritische Temperatur	374 °C	132 °C
kritischer Druck	220 bar	110 bar

Reaktor in der Größe leicht skaliert werden kann, um somit große Mengen an Quarz gleichzeitig herstellen zu können. Mit diesem Verfahren lassen sich auch viele oxidische Kristalle herstellen, wie beispielsweise Zinkoxid [56], Turmalin, Beryll und andere [57].

Beim ammonothermalen Wachstum wird das Wasser durch Ammoniak ersetzt. Neben der geringeren Polarität von Wasser dissoziiert Ammoniak schlechter, weil die Bindungsenergie der Wasserstoffatome größer ist. Diese Eigenschaft reduziert die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich. Ammoniak befindet sich ebenfalls während des Prozesses, wie Wasser beim hydrothermalen Wachstum, im überkritischen Zustand, Tabelle 3.1.

Die ersten Arbeiten zum ammonothermalen Wachstum wurden von Juza und Jacobus 1996 [59] bei der Züchtung von BeN₂ bei 400 °C und einem Druck von 272 bar durchgeführt. Beim ammonothermalen Wachstum von Galliumnitrid sind jedoch Temperaturen von 600 °C und Drücke bis 2000 bar notwendig. Im Gegensatz zum hydrothermalen Wachstum wird das Nährsubstrat oder elementares Gallium unter Zuhilfenahme eines Zusatzes in Lösung gebracht [60]. Die Kristallisation am Keim findet in der wärmeren Wachstumszone statt, siehe Skizze des Reaktors in Abbildung 3.4. Durch die Skalierung des Reaktors muss, wie auch bei der hydrothermalen Züchtung von Quarzglas, die geringe Wachstumsrate von wenigen µm pro Stunde ausgeglichen werden, um eine wirtschaftliche Produktion zu gewährleisten. Dieses Züchtungsverfahren wird momentan nur für Forschungszwecke untersucht, da grundlegende Parameter wie das Lösungsmittel [61] oder Reaktormaterialien [62] noch nicht geklärt sind.

3.1.4. Hydridgasphasenepitaxie

Zur Vollständigkeit wird hier nur kurz die HVPE-Methode erwähnt, die genauere Beschreibung ist in Kapitel 5 zu finden. Bei diesem Züchtungsverfahren handelt es sich um einen Gasphasenprozess bei dem die Ausgangsspezies in Form von Galliumchlorid und Ammoniak zum Substrat geführt werden. Mit diesem Verfahren ist es möglich, wie diese Arbeit zeigt, große freistehende und qualitativ hochwertige Galliumnitridkristalle zu erzeugen. Hiermit lassen sich große

3. GaN-Züchtungsmethoden

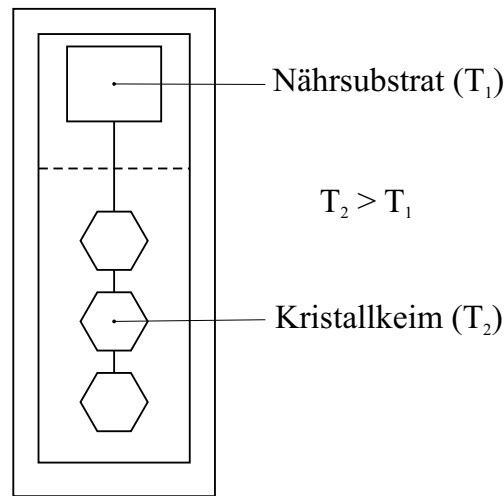


Abbildung 3.4.: Schematischer Aufbau eines ammonothermalen Reaktors. Der Transport der Quellmaterialien erfolgt durch Diffusion vom kälteren Nährsubstrat T_1 zum heißeren Kristallkeim T_2 . [63].

homogene dicke Schichten herstellen, die mit Hilfe von Trennverfahren vom Ausgangssubstrat getrennt werden können. Kapitel 6 zeigt, wie mit unterschiedlichen Verfahren freistehende Substrate gewonnen werden.

Für den Einsatz der Hydridgasphasenepitaxie gegenüber den anderen dargestellten Volumenherstellungsprozessen sprechen mehrere Vorteile. Dadurch, dass dieses Verfahren bereits sehr früh entwickelt wurde, ist der Wachstumsprozess sehr gut untersucht und es können hohe Wachstumsraten erreicht werden. Besonders der Transport der Ausgangsspezies zum Kristallkeim kann gezielt beeinflusst und gesteuert werden, im Gegensatz zur Ammonothermal- oder der Sublimationszüchtung. Die Hydridgasphasenzüchtung benötigt jedoch eine Startschicht (Fremdsubstrat), auf die dickes GaN abgeschieden werden kann. Aus diesem Grund kann nicht von Beginn an die Materialqualität der HPHTSG-Methode erreicht werden, aber mit steigender Schichtdicke wird die Materialqualität verbessert. Der Vorteil liegt vor allem darin, dass der Wachstumsprozess und auch die Anlagentechnik leichter zu größeren Proben skaliert werden kann, welches beim Hochdruckzüchtungsverfahren nur unter hohem Aufwand möglich ist.

Da sich die alternativen Züchtungsverfahren zur HVPE erst im Forschungsstadium befinden und noch viele Fragen offen sind, wird in dieser Arbeit zur Erzeugung freistehender Substrate auf die HVPE-Methode zurückgegriffen.

3.2. Bauelementherstellung

Im Gegensatz zur Volumenkristallherstellung, bei der möglichst schnell viel Material erzeugt werden soll, kommt es bei der Epitaxie von modernen Bauelementstrukturen auf eine exakte Abfolge und Zusammensetzung ternärer Verbindungen sowie deren Dotierung an. Dies kann nur durch geringe Wachstumsraten und mit atomgenauer Deposition der Halbleiterschichten erfolgen. Zusätzlich werden in den meisten Bauelementen Heterostrukturen eingesetzt, die sich nur durch Epitaxie herstellen lassen. Ein weiterer kritischer Parameter ist sowohl die n- als auch die p-Dotierung die je nach Bauelement über weite Bereiche variiert werden muss. Im folgenden werden die wichtigsten Epitaxieverfahren kurz erläutert, mit denen es möglich ist, Schichten für die Epitaxie von elektronischen und optoelektronischen Bauelementen herzustellen.

3.2.1. Molekularstrahlepitaxie

Die direkteste Möglichkeit, die Abfolge und Charakteristika der Schicht zu bestimmen, ist die Molekularstrahlepitaxie (MBE). Hierbei werden die benötigten Elemente für die Bauelementstrukturen im Ultrahochvakuum in einem Molekularstrahl, bestenfalls aus Atomen bestehend, auf das Substrat gebracht. Das Hochvakuum ermöglicht eine freie Wegstrecke der Atome von der Quelle bis zum Substrat, ohne dass sie vorher miteinander kollidieren. Eine Kollision würde bei den Atomen unter Umständen zu einer Verbindung führen, welche auf der nur moderat geheizten Substratoberfläche nicht mehr rückgängig gemacht werden kann, da das Wachstum nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet.

Für das Wachstum von elektronischen Bauelementen ist die Epitaxie im Ultrahochvakuum sehr interessant, da hierfür die Schichtdicke und Materialkomposition sehr gut eingestellt werden kann. Feldeffekttransistoren können mit exzellenten Bauelementeigenschaften, vor allem hohen Beweglichkeiten und Ladungsträgerdichten im 2-dimensionalen Elektronengas, hergestellt werden [64]. Ebenfalls ist das Wachstum von InN mittels Molekularstrahlepitaxie einfacher [65], da bei geringeren Temperaturen gearbeitet werden kann. Durch die zuletzt genannten Gründe ist es ebenso möglich, auf Pufferschichten zu epitaxieren, die in anderen Verfahren leicht durch die Prozessführung desorbieren [66]. Ein Beispiel hierfür ist Zinkoxid, welches als Trennschicht für die Erzeugung von freistehendem Galliumnitrid dienen kann [67].

3.2.2. Gasphasenzüchtung

Gasphasenzüchtungsmethoden haben in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen, nicht zuletzt dass sie für die industrielle Produktion eingesetzt werden. Der Grund hierfür liegt in einer im Vergleich zu Ultrahochvakuumanlagen (UHV-Anlagen) einfachen und kostengünstigen Technik, die unkompliziert zu

3. GaN-Züchtungsmethoden

warten ist. So können hier beispielsweise einfache und robuste Drehschieberpumpen eingesetzt werden. Bei UHV-Anlagen hingegen müssen empfindliche Turbopumpen eingesetzt werden, um das Vakuum aufrecht zu erhalten.

Der grundlegendste Unterschied der Gasphasenzüchtung zur MBE ist, wie die Namensgebung es vorweg nimmt, dass die am Wachstum teilnehmenden Elemente über die Gasphase zum Substrat geführt werden. Da hier die Elemente nicht als Atome zum Substrat geführt werden können, wird eine Verbindung benötigt, die die Wachstumsspezies in der Gasphase zum Substrat transportieren kann. Erst auf dem bzw. kurz vor dem Substrat werden Ausgangsstoffe (Precursor) zerlegt und das bereitgestellte Element kann sich in den Festkörper einbauen. Die restlichen Reaktionsprodukte reagieren im Idealfall zu gasförmigen Verbindungen, die nicht mehr zur Reaktion beitragen. Für die Herstellung nitridischer Verbindungshalbleiter hat sich die metallorganische Gasphasenepitaxie als Verfahren etabliert, und wird auch in dieser Arbeit für die Herstellung von Startschichten für das anschließende Überwachsen in der HVPE eingesetzt. Vor allem durch ihre Skalierbarkeit hin zu großen Reaktoren hat diese Methode für die industrielle Massenfertigung an Bedeutung gewonnen. Eine nähere Beschreibung dieses Verfahrens und der eingesetzten Anlage wird in Kapitel 4 gegeben, da hiermit ideale Startschichten für das HVPE-Wachstum erzeugt werden können.

4. Wachstum von Startschichten

Mit der metallorganischen Gasphasenabscheidung (MOVPE) können einfach kontrolliert dünne Schichten abgeschieden werden. Die exakte Kontrolle dieser Schichten ist vor allem für das Wachstum auf Fremdsubstraten notwendig, da hier die meist große Gitterfehlanpassung kompensiert werden muss und somit wichtige Schichteigenschaften festgelegt werden. Durch Variationen der ersten Schicht auf dem Fremdsubstrat, auch Nukleationsschicht genannt, werden wichtige Parameter, wie die Defektdichte und auch die Verspannung der anschließend erzeugten dünnen Galliumnitridschicht, festgelegt. Diese veränderten Schichteigenschaften, beispielsweise die der Nukleationsschicht, wirken sich auch auf den anschließenden Wachstumsprozess in der HVPE aus (Kapitel 5).

Mit Hilfe der HVPE ist es ebenfalls möglich, Startschichten zu erzeugen. In dieser Arbeit wurde jedoch für Startschichten die MOVPE bevorzugt, da sie systembedingt mehrere Vorteile besitzt. Durch die Verwendung unterschiedlicher Quellmaterialien und Prozesse, die hier nur in der MOVPE zur Verfügung stehen, kann die Startschicht gezielt beeinflusst und der Einfluss auf das anschließende HVPE-Wachstum besser untersucht werden. Desweiteren wurde die Qualität der Startschichten kontinuierlich durch ein in-situ-Reflektometer während des Wachstums und auch durch parallel laufende Experimente überprüft, so dass immer exzellente Startschichten zur Verfügung standen.

Zu Beginn dieses Kapitels wird der eingesetzte MOVPE-Reaktor zur Erzeugung der Startschichten für das HVPE-Wachstum vorgestellt. Neben den allgemeinen Wachstumsvorgängen wird anschließend der Prozess für das Wachstum von Startschichten beschrieben, die durch Unterschiede in der Nukleationsschicht das Überwachsen in der HVPE beeinflussen. Es werden auch Verfahren erläutert, mit denen es möglich ist, die Defektdichte zu reduzieren oder die zur Definition von Sollbruchstellen für freistehenden Proben dienen können.

4.1. Aufbau der Anlage

Für die Erzeugung der Startschichten stand eine kommerzielle MOVPE-Anlage zur Verfügung. Es handelte sich hierbei um eine AIXTRON 200/4 RFS-Anlage für die Epitaxie auf einem 2 Zoll großen Substrat. In dieser Anlage sind verschiedene metallorganische Verbindungen vorhanden, um nitridische Verbindungshalbleiter herstellen zu können. Trimethylaluminium wird für das Wachstum von AlN bzw. AlGa₂N verwendet, Trimethylgallium und Triethylgallium für das Wachstum von

4. Wachstum von Startschichten

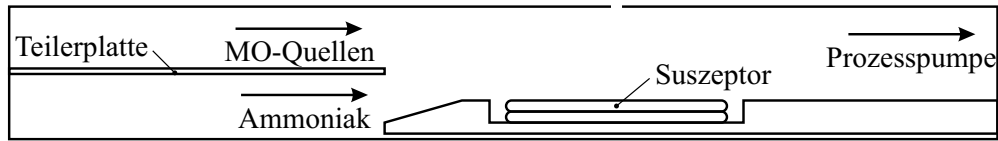


Abbildung 4.1.: Schematische Zeichnung mit den wichtigsten Elementen des eingesetzten MOVPE-Reaktors [68].

GaN. Letzteres wird meistens für das Wachstum von GaInN verwendet, wobei Trimethylindium als Indiumquelle genutzt wird. Für die p-Dotierung wird Magnesium in Form von Biscyclopentadienylmagnesium und für die n-Dotierung Silizium in Form von hochverdünntem Silan bereitgestellt. Als Gruppe-V-Precursor wird Ammoniak verwendet.

In Abbildung 4.1 ist der innere Teil des Reaktors der verwendeten MOVPE-Anlage skizziert. Der hier skizzierte Liner ist ein quadratisches Quarzglasrohr, welches sich im Inneren des wassergekühlten Stahlmantels des Reaktors befindet. Die Strömung der Prozessgase findet, wie skizziert, von links, dem Gaseinlass nach rechts über den Suszeptor zur Prozesspumpe statt. Der Kern des Reaktors ist der RF-geheizte Suszeptor, auf dem sich das Substrat befindet. Der Suszeptor ist aus SiC-beschichtetem Graphit gefertigt und besteht aus zwei Elementen, Drehteller und Satellit. Durch spiralförmige Einkerbungen und mit Hilfe einer geringen Gasströmung wird der Satellit in Rotation versetzt. Dadurch wird die Inhomogenität des Wachstumsprofils, welches durch die Gasströmung von links nach rechts entsteht, ausgeglichen und es entsteht ein rotationssymmetrisches Wachstumsprofil.

Die für den Prozess wichtige Temperatur des Suszeptors wird mit Hilfe eines Pyrometers durch eine Öffnung unterhalb des Drehtellers gemessen. Hierbei ist zu erwähnen, dass die gemessene Temperatur nicht der Oberflächentemperatur der Probe, sondern der des Drehtellers entspricht. Dies liegt vor allem daran, dass ein Großteil der eingekoppelten Leistung im Drehteller absorbiert wird und der Satellit nur über Konvektion und Strahlungswärme geheizt wird, da der sich drehende Satellit durch ein Gaspolster vom Drehteller getrennt ist, welches eine effektive Heizung reduziert. Weitere Faktoren für die Reduzierung der Oberflächentemperatur gegenüber der gemessenen Pyrometertemperatur sind die Prozessbedingungen selbst. So kommt es beispielsweise in einer Wasserstoffatmosphäre zu einer effektiveren Kühlung des Satelliten und somit einer geringeren Oberflächentemperatur der Probe, als es in einer Stickstoffatmosphäre zu erwarten ist. Der Grund liegt vor allem in der ca. 14-fachen größeren spezifischen Wärmekapazität von Wasserstoff gegenüber Stickstoff [58].

Dadurch, dass der geheizte Suszeptor aus nur 2 Graphitscheiben mit einem Durchmesser von ca. 65 mm und einer Stärke von jeweils 4 mm besteht ist die geheizte Masse klein. Dies fällt besonders im Vergleich zum HVPE-Reaktor auf,

da hier der gesamte 1.4m lange Reaktor geheizt wird. Näheres hierzu wird in Kapitel 5 beschrieben. Der Vorteil einer geringen thermischen Masse zeigt sich vor allem in kürzeren Aufheiz- und Abkühlzeiten, welches bei der kontrollierten Abscheidung dünner Schichten von Vorteil ist. Dadurch lassen sich auch temperatursensitive Prozesse, wie die Nukleationsschicht, besser kontrollieren.

Eine Öffnung direkt oberhalb des Suszeptors wird für ein in-situ-Reflexionsverfahren genutzt. Hierbei wird die Probe mit einer Weißlichtquelle bestrahlt und das reflektierte Signal mit Hilfe eines Gitterspektrometers und einer CCD-Zeile aufgenommen. Je nach Schichtdicke und Wellenlänge kommt es hierbei zu Interferenzen, aus denen die aktuelle Schichtdicke bestimmt wird. Bei einer Auftragung über die Zeit kann somit auch die Wachstumsrate bestimmt werden. Zusätzlich kann auch über den zeitlichen Verlauf des Reflexionssignals auf die Oberflächengüte geschlossen werden. Wie ebenfalls in Abbildung 4.1 zu erkennen ist, befindet sich zwischen den Gaseinlässen für die metallorganischen Verbindungen und Ammoniak die Teilerplatte, um ein frühes Mischen der Ausgangspezies zu vermeiden.

Die metallorganischen Verbindungen werden mit Hilfe von Trägergasen, wahlweise Wasserstoff oder Stickstoff, oberhalb der Teilerplatte in den Reaktor geleitet. Die metallorganischen Verbindungen befinden sich in Behältern (Bubbler), die sich wiederum in temperaturgesteuerten Bädern befinden. Über diese Temperatur kann der spezifische Dampfdruck eingestellt werden. Durch das Trägergas, welches den Bubbler durchströmt, wird eine spezifische Menge des Quellmaterials entnommen. Diese Materialmenge bestimmt sich durch den Partialdruck, einstellbar durch die Temperatur, den Bubblerdruck und die Menge des Trägergases. Die entnommene Stoffmenge kann wie folgt bestimmt werden:

$$Q_{MO} = Q_B \cdot \frac{p_{MO}}{p_B - p_{MO}} \quad (4.1)$$

Q_{MO} ist der Massenfluss des Quellmaterials, Q_B der Massenfluss des Trägergases, welches den Bubbler durchströmt, p_B der Druck im Bubbler und p_{MO} der Partialdruck der metallorganischen Verbindung. Da der Massenfluss durch die metallorganischen Quellen meist sehr gering ist, können sie durch zusätzliche Trägergasbeimengungen unterstützt werden, um so schneller in den Reaktor transportiert zu werden.

Unterhalb der Teilerplatte befindet sich der Gaseinlass für Ammoniak. Da die verwendeten Ammoniakmengen meist groß sind, führt dies dazu, dass sich der komplette Suszeptor und somit auch die Probe in einer Ammoniakatmosphäre befindet. Durch dieses Überangebot an Ammoniak bzw. durch das daraus resultierende Überangebot an Stickstoff wird die Probe während der hohen Temperaturen, die während des Wachstums herrschen, stabilisiert. Die metallorganischen Verbindungen diffundieren durch diese Ammoniakströmung zum Substrat. Aufgrund der kleinen beheizten Fläche des Suszeptors ist ebenfalls ein hoher Ammoniakfluss notwendig, da nur ein kleiner Teil thermisch zerlegt werden kann.

4. Wachstum von Startschichten

Nach dem Verlassen der Wachstumszone werden die Abgase des Reaktors durch einen Partikelfilter gereinigt, bevor sie über die Prozesspumpe dem Gaswäscher (Scrubber) zugeführt werden. Im Scrubber werden alle restlichen metallorganischen Verbindungen und der verbleibende Ammoniak absorbiert, so dass nur noch unschädliche Gase wie Stickstoff und Wasserstoff der Abluft zugeführt werden.

4.2. Einfacher Templatprozess

Für die Herstellung einer guten Startschicht auf einem Saphirsubstrat eignet sich die MOVPE sehr gut, da hier nur wenige μm Schichtdicke ausreichen, um sie in der HVPE überwachsen zu können. Durch die hohe Prozessstabilität und gute Reproduzierbarkeit der Prozesse in der MOVPE können die Eigenschaften der Startschicht gezielt variiert werden, um für das anschließende HVPE-Wachstum eine ideale Startschicht zu erzeugen.

Abbildung 4.2 zeigt die notwendigen Temperaturen für die Epitaxie einer einfachen Startschicht auf Saphir. Anhand dieses Temperaturverlaufs kann die Herstellung in unterschiedliche Abschnitte unterteilt werden. Abschnitte, die großen Einfluss auf die Eigenschaften der Startschicht besitzen, werden zudem in den folgenden Unterkapiteln näher beschrieben.

Der Prozess für das Wachstum einer Startschicht auf Saphir beginnt mit der thermischen Reinigung des Substrates bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Er findet in einer Wasserstoffatmosphäre statt, um eventuell noch vorhandene Verunreinigungen vom Substrat zu entfernen. Oberhalb einer Temperatur von $1150\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zusätzlich zu einer Rekristallisation der Saphiroberfläche und zur Bildung der γ -Phase des Saphirs. Dies führt zu einer Verbesserung der Oberflächenrauigkeit, welche das Anwachsen verbessert [69].

4.2.1. Nukleation

In der zweiten Phase erfolgt die Abscheidung der Kristallkeime auf der Substratoberfläche (Nukleation), die das Substrat und die anschließend gewachsene Schicht verbinden. Hierbei werden durch die Wahl der Nukleationsart und durch die Prozessparameter während der Nukleation grundlegende Schichteigenschaften festgelegt (Abschnitt 4.2.1). Die hier beschriebenen Nukleationen haben einen direkten Einfluss auf die Verspannung der Startschicht und somit auch auf das Wachstumsverhalten in der HVPE (Kapitel 5.5). Wu et al. [70] veröffentlichten grundlegende Untersuchungen zur Nukleation. Sie untersuchten Nukleationsschichten, um den Ursprung der hohen Defektdichte zu klären.

Beim anschließenden Ausheizen bzw. beim Hochheizen auf Wachstumstemperatur veränderte sich die kubische Phase zu hexagonalem Galliumnitrid mit einer immer noch hohen Dichte an Stapelfehlern. Munkholm et al. [71] bestätigte dies durch Röntgenuntersuchungen. Durch das Zusammenwachsen dieser Inseln

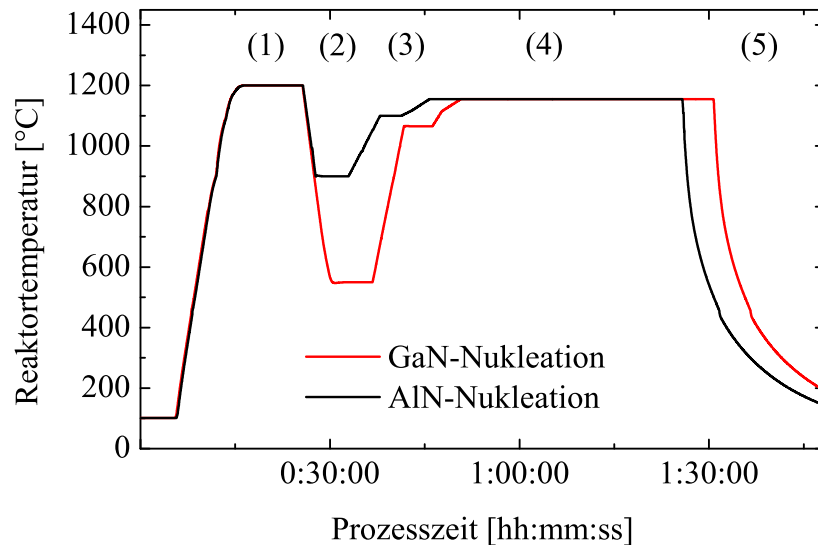


Abbildung 4.2.: Suszeptortemperatur im Verlauf der Zeit bei der Herstellung einer Galliumnitrid-Startschicht auf Saphir. Es sind zwei verschiedene Nukleationen gezeigt – AlN-Nukleation (schwarz), GaN-Nukleation (rot). Durch die kürzere AlN-Nukleation findet ein früheres Schichtwachstum statt. Die Phasen des Wachstums wurden entsprechend der Nummerierung zu Beginn gekennzeichnet.

entstehen Korngrenzen, die wiederum zu Versetzungen führen. Durch sorgfältig gewählte Prozessparameter kann die Größe der Inseln und somit die Defektdichte und Verspannung der gewachsenen Schicht beeinflusst werden [27]. Zuletzt erfolgt das eigentliche Wachstum der Galliumnitridschicht.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwei sehr unterschiedliche Nukleationen vergleichend untersucht werden. Zum einen eine Tief-Temperatur-GaN-Nukleation, welche von der Forschergruppe von Nakamura et al. [72] eingesetzt wurde, um erfolgreich die p-Dotierung [6] zu entwickeln. Zum anderen die Aluminiumnitrid-Nukleation die vor allem in der Gruppe von Akasaki et al. [73, 74] eingesetzt wurde, um erste hochwertige GaN-Schichten herzustellen, aber auch immer noch erfolgreich eingesetzt wird. Beide Arten der Nukleation erfüllen das Ziel, die große Gitterfehlانpassung von GaN zum Substrat zu reduzieren. Kapitel 5.5 zeigt, dass die zwei Nukleationen, die sich nur in der Verspannung der darauf gewachsenen Schicht unterscheiden, Auswirkungen auf eine später gewachsene dicke Schicht in der HVPE besitzen. Durch sie wird die Bruchempfindlichkeit von dicken Schichten (größer 40 μm) beeinflusst. In diesem Kapitel sollen zunächst nur die Prozesse der beiden Nukleationen beschrieben werden.

4. Wachstum von Startschichten

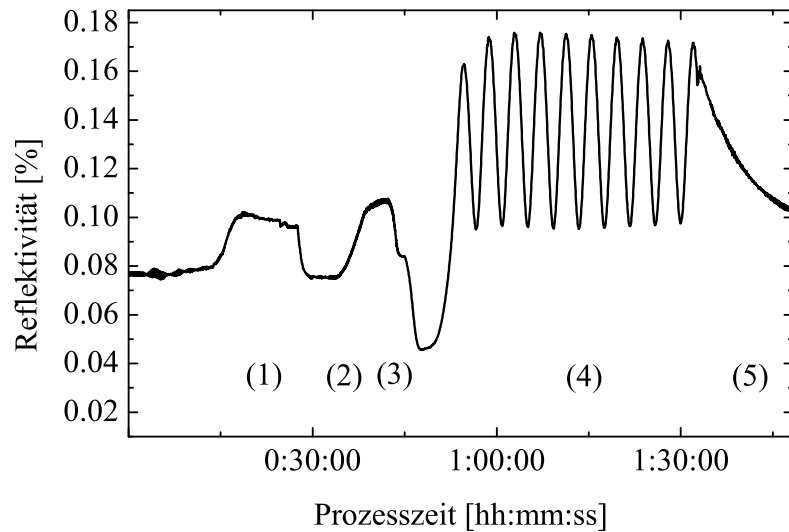


Abbildung 4.3.: Verlauf der Reflektivität des in-situ Messsystems der reflektierten Lichtwellenlänge von 600nm und der Low-Temperature-Nukleation. Die unterschiedlichen Phasen des Wachstums sind entsprechend markiert (1: thermische Reinigung; 2: Nukleation; 3: Rekristallisation; 4: Schichtwachstum; 5: Abkühlen).

Tieftemperatur-GaN-Nukleation

Eine oft eingesetzte Art der Nukleation ist die Tieftemperatur-GaN-Nukleation (LT-GaN-Nukleation), deren Temperaturverlauf im Diagramm 4.2 zu erkennen ist. Hierbei wird die Temperatur des Suszeptors nach der thermischen Reinigung auf 540 °C reduziert, um mit der Abscheidung der Nukleationsschicht beginnen zu können. Nach einer kurzen Stabilisierung der Temperatur wird mit der Abscheidung einer polykristallinen Galliumnitridschicht begonnen. Nach Erreichen einer ca. 30 nm dicken Schicht wird das Wachstum unterbrochen und in einer Ammoniakatmosphäre bis zum Erreichen der Ausheiltemperatur geheizt. Erst mit der Ausheiltemperatur, bei der es zur Rekristallisation der Galliumnitridschicht kommt, beginnt das Schichtwachstum (Abschnitt 4.2.2) bei einer Reaktortemperatur von 1150 °C.

In Abbildung 4.3 und 4.4 befinden sich die gleichen Markierung wie auch in Abbildung 4.2, um die verschiedenen Abschnitte des Wachstums im Reflektometersignal besser erkennen zu können. Zu Beginn (1) steigt das Reflektometersignal aufgrund der thermischen Strahlung des Suszeptors bei 1200 °C deutlich an. Während der thermischen Reinigung des Substrates fällt die Reflektivität auch aufgrund der Rekristallisation der Oberfläche leicht ab. Der starke Abfall des Si-

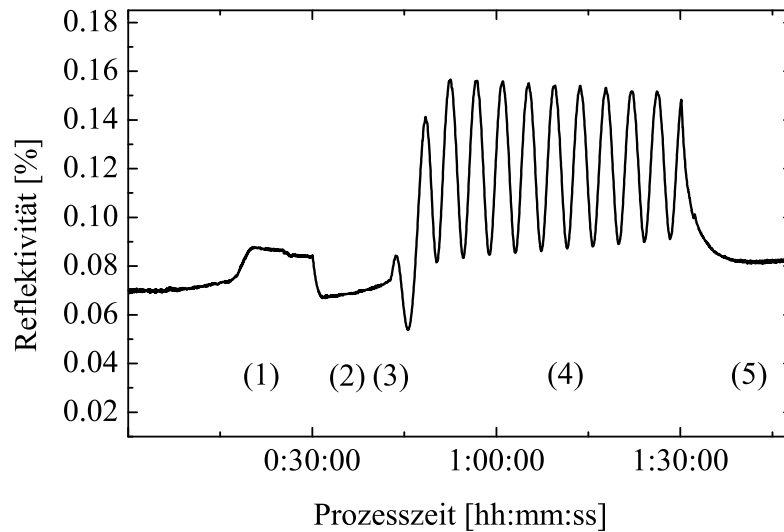


Abbildung 4.4.: Verlauf der Reflektivität des in-situ Messsystems bei 600nm und der AlN-Nukleation. Die unterschiedlichen Phasen des Wachstums sind entsprechend markiert (1: thermische Reinigung; 2: Nukleation; 3: Rekristallisation; 4: Schichtwachstum; 5: Abkühlen).

gnals vor dem Abscheiden der GaN-Nukleationsschicht ist auf die reduzierte thermische Strahlung des Suszeptors bei 540 °C zurückzuführen. Bei der Abscheidung der Nukleationsschicht (2) steigt das Reflektometersignal an und wird durch eine Aufräuhung der Oberfläche während der Rekristallisation (3) wieder reduziert. Beim Schichtwachstum (4) wird zunächst die raue Oberfläche geglättet und beim weiteren Wachstum sind Schichtdickensoszillationen zu erkennen, aus denen leicht die Wachstumsrate errechnet werden kann. Das Ende des Wachstumsprozesses (5) ist durch den exponentielle Abfall des Reflektometersignals zu erkennen.

AlN-Nukleation

Die hauptsächlich in dieser Arbeit eingesetzte Nukleation ist eine Sauerstoff-dotierte Aluminiumnitrid-Nukleationsschicht [22], die bei einer Temperatur von 900 °C abgeschieden wird. Der Unterschied beider Nukleationen ist beim anschließenden Überwachen in der HVPE (Kapitel 5.5) und im Reflektometersignal in Abbildung 4.4 deutlich zu erkennen. Die Phasen der Nukleation und des Ausheilens sind weitaus weniger deutlich ausgeprägt, als es bei der LT-Nukleation zu erkennen ist. So kommt es bei der Abscheidung der Nukleation (2) nur zu einem geringen Anstieg des Reflektometersignals, im Gegensatz zur GaN-Nukleation. Desweiteren ist der Übergang der Rekristallisation (3) zum Schichtwachstum (4)

4. Wachstum von Startschichten

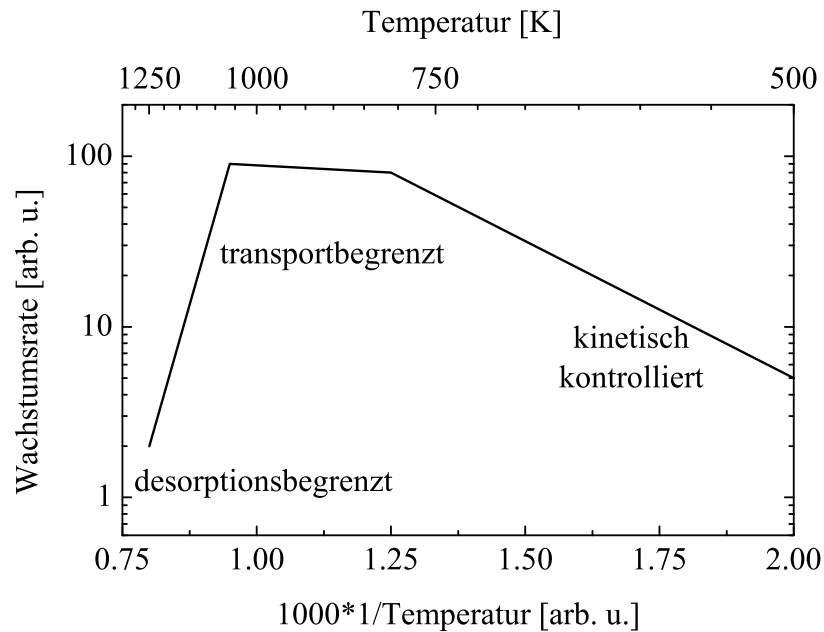


Abbildung 4.5.: Allgemeine Abhängigkeit der Wachstumsrate in MOVPE-Prozessen bei Veränderung der Temperatur. Die verschiedenen Bereiche des Wachstums sind markiert.

kaum zu erkennen und die erkennbaren Schichtdickenszillationen sind früher zu erkennen als dies bei der LT-GaN-Nukleation der Fall ist.

4.2.2. Schichtwachstum

Anschließend an das Ausheilen der Nukleationsschicht erfolgt das Schichtwachstum bzw. das Wachstum von Heterostrukturen für elektronische und optoelektronische Bauelemente. Ein wichtiger Zusammenhang vor allem bei der Epitaxie von ternären Verbindungshalbleitern ist, dass die Mischung der Gasphase der Gruppe III-Komponenten, beispielsweise Trimethylgallium und Trimethylaluminium, die Komposition des Festkörpers bestimmt.

Die sich in der Gasphase befindlichen Ausgangsstoffe diffundieren aufgrund des Konzentrationsgradienten zum Substrat, um dort in den Kristall eingebaut zu werden. Die Prozesse, die zum Wachstum auf der Probenoberfläche führen, sind stark temperaturabhängig und können in drei Bereiche unterteilt werden, die für die Epitaxie von Bedeutung sind (Abbildung 4.5). Diese drei unterschiedlichen Bereiche werden von speziellen physikalischen Prozessen dominiert, die unterschiedlich genutzt werden.

Der kinetisch kontrollierte Bereich: Bei geringen Probertemperaturen wird nur ein geringer Anteil an Ausgangsstoffen zerlegt. Die Immobilität der Ausgangsstoffe, die durch die geringen Temperaturen entstehen, wird speziell bei der Tieftemperatur nukleation auf Saphir genutzt, um einen dünnen polykristallinen Bereich zu erzeugen. So kann die große Fehlanpassung von GaN zu Saphir aufgenommen werden. Die Wachstumsrate (WR) wird durch die Aktivierungsenergie (E_A) der chemischen Reaktionen begrenzt.

$$WR \sim e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (4.2)$$

Der transportbegrenzte Bereich: In diesem Bereich werden Ausgangsstoffe komplett zerlegt und in den Kristall eingebaut. Das Verhältnis der Gruppe-III-Elemente in der Gasphase spiegelt sich im Festkörper wider. In diesem Bereich wird die Wachstumsrate nur vom Angebot an Gruppe III-Elementen begrenzt und ist nur schwach von der Temperatur abhängig.

Der desorptionsbegrenzte Bereich: Aufgrund der hohen thermischen Energie kommt es in diesem Bereich zu einer erhöhten Desorption der Ausgangsstoffe auf der Oberfläche. Des Weiteren können die Ausgangsstoffe bereits vor der Probe, in der Gasphase zerlegt werden und stehen somit dem Wachstum nicht mehr zur Verfügung. Die Folge ist, dass mit steigender Temperatur die Wachstumsrate sinkt.

4.3. Selektive Epitaxie

Durch sorgfältige Optimierung der Nukleationsschicht kann die Defektdichte reduziert werden. Sie ist für effiziente langlebige optoelektronische Bauelemente wie Laser dennoch zu hoch. Aus diesem Grund wurde schon früh andere Wege gesucht, um die Defektdichte zu reduzieren. Ein möglicher Weg hierfür ist die selektive Epitaxie, bei der GaN nur in definierten Bereichen (selektiv) abgeschieden wird (Abbildung 4.6). Durch laterales Wachstum über den maskierten Bereich entstehen defektfreie Bereiche, in den beispielsweise der aktive Bereich eines Lasers platziert werden kann [35].

Durch die Diffusion der Wachstumskomponenten in der Gasphase und durch die Beweglichkeit der Adsorbate auf der Waferoberfläche ist es möglich, in vorher definierten Bereichen GaN abzuscheiden. Der limitierende Faktor ist hierbei der Transport der Ausgangsstoffe in der Gasphase zum Substrat (transportlimitiertes Wachstum). Bei der selektiven Epitaxie definiert eine dielektrische Maske Bereiche, in denen das Wachstum unterdrückt wird bzw. das Wachstum stattfinden kann. Dadurch müssen die Ausgangsstoffe über die Maske, auf der kein Wachstum stattfinden kann, zu Bereichen diffundieren, in denen Wachstum möglich ist. Abbildung 4.6 zeigt schematisch die Diffusion der Ausgangsmaterialien zu Öffnungen in der Maske, in der das Wachstum stattfindet.

4. Wachstum von Startschichten

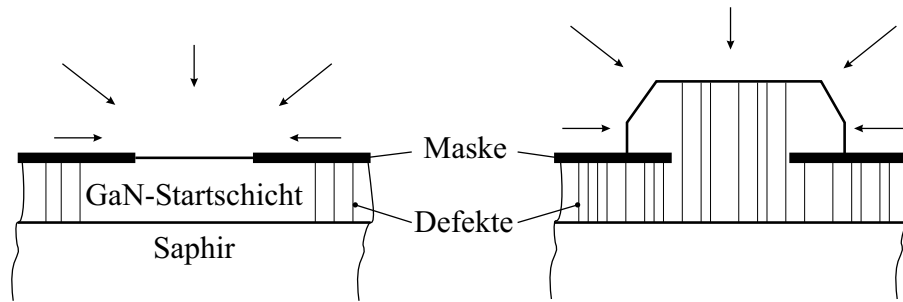


Abbildung 4.6.: Schematische Darstellung der Diffusion der Ausgangsstoffe über die Maske zu den Öffnungen, in denen das Wachstum stattfindet. Links: Zu Beginn des selektiven Wachstums, rechts: Während des Wachstums mit bereits ausgebildeten Facetten [75]. Ebenfalls ist das Stoppen der Versetzungen an der Maske skizziert.

Die Form der bei der selektiven Epitaxie entstehenden Strukturen wird durch die Wahl der Wachstumsparameter gesteuert [68]. Die wichtigsten Einflussparameter sind hierbei die Wachstumstemperatur, der Reaktordruck, das V/III-Verhältnis sowie die Zusammensetzung des Trägergases. Für die Defektreduktion durch laterales Überwachsen von maskierten Bereichen (ELO) werden meist Streifen bzw. Öffnungen in $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ -Richtung eingesetzt, da sich hier die Querschnittsform und das laterale Wachstum über die Maske leicht steuern lässt. Bei Streifen in diese Richtung entstehen, je nach Parametern $\{11\bar{2}0\}$ - und $\{11\bar{2}2\}$ -Facetten [75], bei Streifen in $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Richtung meist nur $\{10\bar{1}0\}$ -Facetten [75].

Auf Facetten mit einer semi- oder unpolaren Kristallebene wurden Bauelementstrukturen epitaxial gewachsen, deren Eigenschaften sich durch die reduzierten piezoelektrischen Felder verbessern lassen. Dies ist möglich, indem auf die n-dotiert selektiv gewachsenen Streifen mit den gewünschten semipolaren Ebenen beispielsweise InGaN-Quantumwells mit darauf liegendem p-Bereich gewachsen wird. An solchen Bauelementstrukturen konnte bereits das reduzierte piezoelektrische Feld und verbesserte Lumineszenzeigenschaften nachgewiesen werden [76, 77].

Maskengeometrie

Wie eigene Untersuchungen zeigen [68], muss bei der selektiven Epitaxie die Maskengeometrie selbst berücksichtigt werden. Durch die Geometrie und Anordnung der Öffnungen in der Maske wird die Verteilung der Versetzungen und Gesamtdéfektdichte der Probe maßgeblich bestimmt. Bei einem einfachen ELO-Prozess sind die lateral über die Maske gewachsenen Bereiche defektfrei. Es kommt nur im Bereich der Maskenöffnung und in den Koaleszenzgebieten zu Defekten, die die Oberfläche erreichen. Im allgemeinen ließe sich daraus schließen, dass ein großer maskierter Bereich ideal für eine geringe Defektdichte ist.

Bei großen maskierten Bereichen muss jedoch beachtet werden, dass das Verhältnis zwischen dem vertikalen Wachstum und dem lateralen Wachstum über der Maske so gewählt wird, dass eine genügend hohe laterale Wachstumsrate erreicht wird. Die hierfür notwendigen hohen Wachstumsraten haben jedoch auch negative Auswirkungen auf die erzeugte Schicht. Mit steigendem lateralen zu vertikalen Wachstumsratenverhältnis sind die über die Maske gewachsenen Bereiche verkippt [68]. Diese Verkipfung wird auch Wing-Tilt genannt. Es handelt sich hierbei um eine Verkipfung parallel zu den Öffnungen in der Maske und parallel zur c-Achse des Kristalls. Bei der Wahl der Maskengeometrie muss somit ein Kompromiss aus der Gesamtschichtdicke, der defektfreien Fläche und dem maximal erlaubten Wing-Tilt getroffen werden.

Maskenmaterialien

Neben der Maskengeometrie spielt bei der selektiven Epitaxie auch die Wahl des Maskenmaterials und deren Herstellung eine entscheidende Rolle. Das am häufigsten eingesetzte Maskenmaterial ist SiO_2 . Es ist bei Prozessbedingungen in der MOVPE für GaN chemisch und physikalisch stabil. Tomiya et al. [78] beschreiben, dass sich durch den Einsatz von Siliziumnitrid als Maskenmaterial der Wing-Tilt reduzieren lässt. Sie begründen dies mit einer geringeren Wechselwirkung zwischen Maskenoberfläche und lateral gewachsenem Wing. Eigene Untersuchungen hierzu zeigten und bestätigten, dass SiO_2 -Masken (3.5 nm RMS) eine 2...3-fach höhere Rauigkeit als SiN-Masken (1...2.3 nm RMS) aufweisen. In der Tat beobachten wir eine Reduzierung des Wing-Tilt mit abnehmender Oberflächenrauigkeit des Maskenmaterials (Abbildung 4.7). Durch die Epitaxie auf solch strukturierten SiN-Masken kann eine weitere Verbesserung der Materialqualität erzielt werden.

Bei Wachstumsversuchen auf SiN-Masken zeigte sich jedoch, dass es bei einigen Proben zu einer Zersetzung der SiN-Schicht und der Startschicht kommen kann. Dies ist deutlich in der Rasterelektronenmikroskopaufnahme aus Abbildung 4.8 zu erkennen. Hier spielen vor allem die Herstellungsbedingungen der SiN-Maske eine entscheidende Rolle. So kann durch geeignete Variation der Prozessparameter im PECVD-Prozess die Stöchiometrie der SiN-Maske verändert werden. Ein siliziumärmeres Nitrid ($\text{Si}_{<3}\text{N}_4$) übersteht den MOVPE-Prozess ohne eine solche Zersetzung.

Trotz der teils starken Zersetzung der SiN-Maske und der dadurch verursachten schlechten Oberflächenstruktur eignen sich solche Schichten zum Überwachsen in der HVPE (Kapitel 6.2.2). Durch die hohe Wachstumsraten und hohen Schichtdicken können solche strukturelle Defekte teilweise ausgeglichen werden. Diese Strukturen aus Abbildung 4.8 eignen sich besonders für einen Selbstablöseprozess, da die Maskengeometrie die Kontaktfläche zwischen der dicken GaN-Schicht und dem Substrat definiert und durch eine zersetzte SiN-Schicht die Haftkraft zusätzlich reduziert bzw. die Perforation verbessert wird (siehe Kapitel 6.2.2).

4. Wachstum von Startschichten

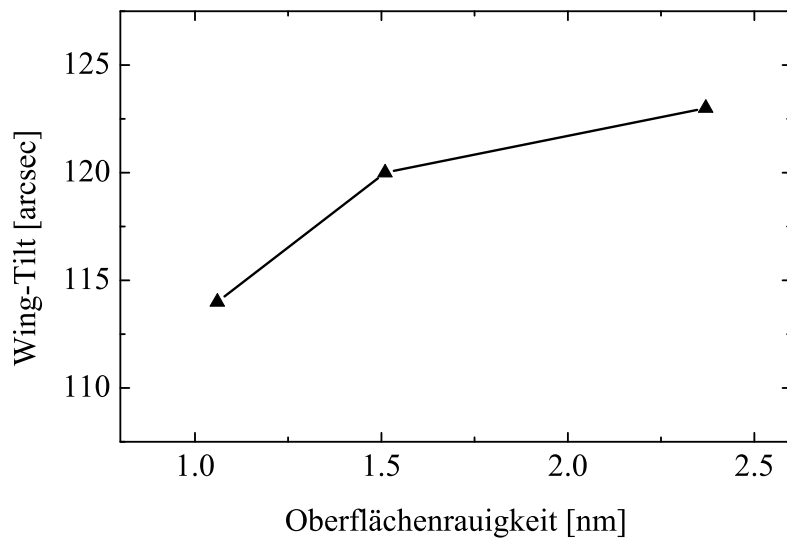
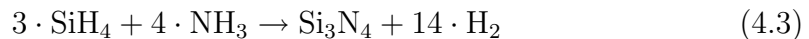


Abbildung 4.7.: Zusammenhang zwischen der Oberflächenrauigkeit von SiN und dem entstandenen Wing-Tilt. Mit der Zunahme der Oberflächenrauigkeit steigt der Wert des Wing-Tilt. Vergleichbare Siliziumoxidmasken weisen eine Rauigkeit von 3.5 nm mit einem Wing-Tilt von 800 arcsec auf.

4.4. SiN-Interlayer

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Maskenmaterialien werden in einem ex-situ Schritt aufgebracht und strukturiert. Dünnere SiN-Schichten können jedoch direkt in der MOVPE-Anlage abgeschieden werden, um sie zur Defektreduktion [79] und zur Herstellung von Sollbruchstellen einzusetzen. Als Siliziumquelle wird hierbei die Dotierquelle Silan genutzt. Die zugrundeliegende Reaktion wird in folgender Gleichung beschrieben.



Die Depositionseigenschaften von Siliziumnitrid sind in der MOVPE stark prozessabhängig [80]. Des Weiteren kann wegen der geringen Deposition keine exakte Rate bestimmt werden. Um dennoch eine Depositionsrate bzw. einen Bedeckungsgrad bestimmen zu können, wurde die Einbaurate von Silizium in dotierten Schichten berechnet. Bei einer mit Silizium dotierten Probe konnte eine Ladungsträgerkonzentration von $1.5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ bestimmt werden. Aus dieser Ladungsträgerkonzentration lässt sich ein Siliziumeinbau von $6 \cdot 10^{12}$ Atomen pro Minute und cm^2 bestimmen. Wird nun der maximal mögliche Silanfluss in den Reaktor eingestellt, so ergibt sich ein maximale Siliziumeinbaurate von $2 \cdot 10^{14}$ Siliziumatome pro Minute. Zusammen mit den physikalischen Eigenschaften für

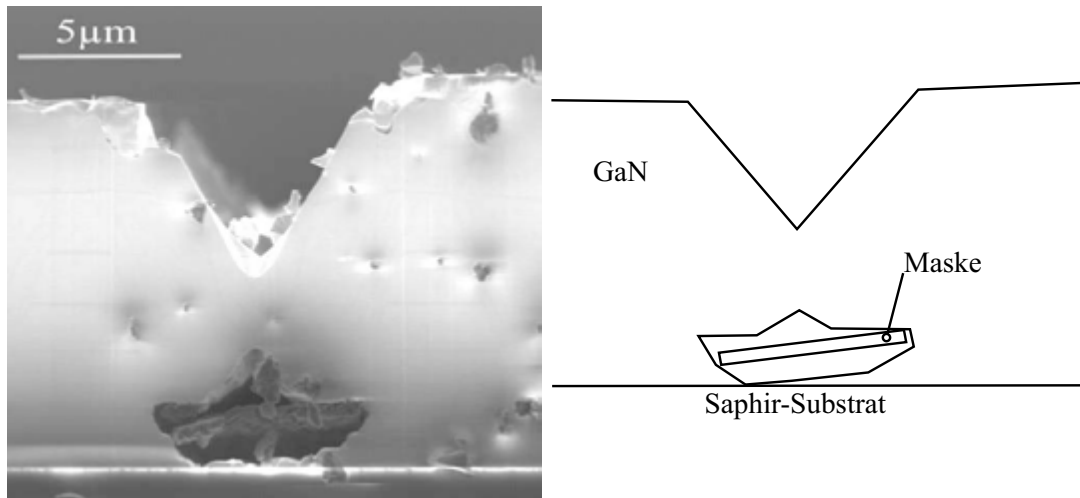


Abbildung 4.8.: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines im MOVPE-Prozess zersetzten Maskenelementes. Das angrenzende GaN wurde zerstört. Im rechten Bild sind die verschiedenen Bereiche beschrieben.

Tabelle 4.1.: Physikalische Eigenschaften von Siliziumnitrid

Summenformel	Si_3N_4
molare Masse	140.28 g/mol
Dichte	3.44 g/cm ³
Schmelzpunkt	1750..1900 °C

Siliziumnitrid erhält man eine Depositionsrate von 0.0465 nm/min, dies entspricht einem Bedeckungsgrad von ca. 12 %/min.

Durch die Auswertung von nur kurz überwachsenen SiN-Schichten mit Hilfe eines optischen Mikroskopes wird zusätzlich der Bedeckungsgrad bestimmt. Hierbei entspricht der Bedeckungsgrad dem Quotienten zwischen bewachsener Fläche und maskierter bzw. unbewachsener Fläche. In Abbildung 4.9 wurde hierzu eine optische Mikroskopaufnahme aufbereitet. Auf der teilweise SiN-bedeckten Schicht wurde kurz weiter gewachsen, um kleinere Pyramiden mit c-orientierter Topfacette erkennen zu können. Es wurde zusätzlich angenommen, dass nur in den Öffnungen der Maske Wachstum in c-Richtung stattfindet. Aus dem Anteil dieser c-Flächen lässt sich somit einfach die Maskenfläche bestimmen. Vergleicht man den so gewonnenen Wert mit den berechneten Werten der Depositionsrate aus dem vorherigen Abschnitt, so wurde Übereinstimmung mit einem Fehler von weniger als 10 % gefunden. Auch hier konnte die Erwartung bestätigt werden, dass mit steigender Depositionszeit der maskierte Flächenanteil steigt.

4. Wachstum von Startschichten

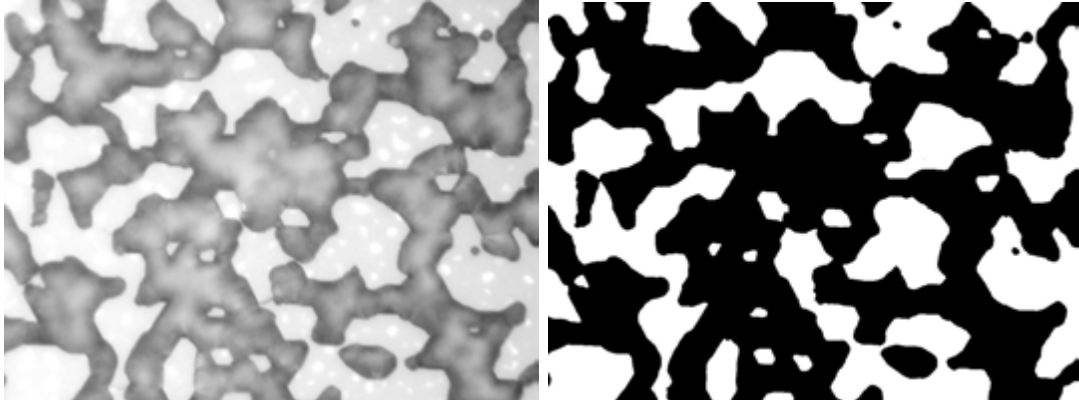


Abbildung 4.9.: Mikroskopaufnahme einer Schicht mit SiN-Zwischenschicht, die nur teilweise überwachsen wurde (links). Im rechten Bild sind dabei Gebiete geschwärzt, in denen kein weiteres Wachstum stattgefunden hat. Aus dem Verhältnis der schwarzen und weißen Flächen lässt sich ein relativer Bedeckungsgrad bestimmen, in diesem Fall beträgt er ca. 61 %.

4.4.1. Reduktion der Defektdichte

Mit in-situ abgeschiedenen Siliziumnitridschichten kann die Defektdichte der Startschicht reduziert werden [79]. Diagramm 4.10 zeigt hierzu die Defektdichte über die Abscheidezeit einer einzelnen SiN-Zwischenschicht. Diese Zwischenschicht hat gegenüber der herkömmlichen selektiven Epitaxie zur Defektreduktion den Vorteil, dass sie ohne aufwendige ex-situ Prozessschritte die Defektdichte homogen über den Wafer reduzieren kann. Die Reduzierung der Defektdichte bei SiN-Zwischenschichten beruht wie auch bei dem klassischen ELO-Verfahren darauf, dass die Defekte an der Maske gestoppt werden.

Diagramm 4.10 zeigt deutlich, dass die Defektdichte mit steigender Siliziumnitrid-Depositionszeit bzw. Siliziumnitridbedeckung sinkt. Durch diese Nanomaskierung werden zum großen Teil Stufenversetzungen reduziert, wohingegen die Schraubenversetzungsdichte nur gering verbessert werden kann [79]. Eine weitere Erhöhung der maskierten Fläche führt zu großen maskierten Flächen, die nicht mehr ohne weiteres in der MOVPE zu überwachsen sind. Betrachtet man hierzu die Literatur, so ist ein Limit der Reduzierung der Defektdichte auf 10^8cm^{-2} zu erkennen [82, 83]. Es ist also offenbar nicht möglich, wie beim klassischen ELO-Verfahren, komplett defektfreie Bereiche z.B. für einen Laser-Ridge zu erzeugen.

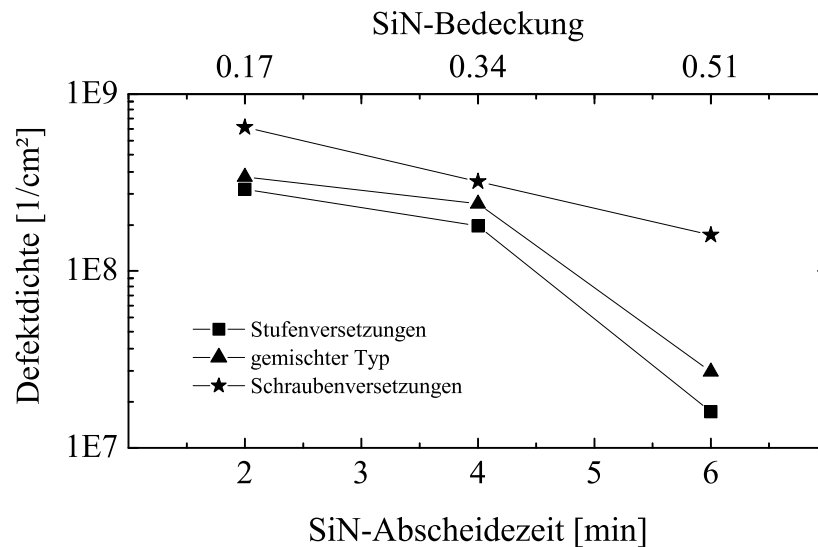


Abbildung 4.10.: Diagramm der Defektdichte über die Depositionszeit bzw. dem berechneten Bedeckungsgrad der Siliziumnitridschicht. Die Defektdichteanalyse wurde mittels HCl-Ätzens markiert und durch AFM-Analysen ausgewertet [81].

Messung der Versetzungsdichte

Durch die Verwendung von Fremdsubstraten bei der Epitaxie von Galliumnitrid entsteht eine hohe Versetzungsdichte (Abschnitt 2.2.2), die die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schicht maßgeblich beeinflussen. Die Messung der Defektdichte kann hierbei auf grundsätzlich verschiedene Arten vorgenommen werden: Zum einen kann eine zerstörungsfreie Charakterisierung mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie [84] erfolgen und zum anderen ist das Anätzen der Defekte und Auszählen mittels AFM [85] oder mit Hilfe der TEM-Analyse möglich.

Bei der Auswertung der Defektdichte mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie wird der Effekt ausgenutzt, dass Versetzungen neue Gitterebenen erzeugen beziehungsweise diese im Bereich um die Versetzung verzerren. Dies führt zu einer Verbreiterung des gemessenen Peaks [86]. Dadurch, dass der Burgersvektor in einer reinen Stufenversetzung in der Wachstumsebene liegt, führt dies bei c-Achsen-orientiertem Wachstum zu keiner Verbreiterung eines symmetrischen Reflexes [87]. Bei Schraubenversetzungen und Versetzungen gemischten Typs kommt es zu einer Verbreiterung des asymmetrischen Reflexes.

Die Transmissions-Elektronenmikroskopie ist das bekannteste Verfahren für die

4. Wachstum von Startschichten

Analyse von Kristallen und Versetzungen. Hierbei können Versetzungen und Kristalldefekte atomar aufgelöst und analysiert werden [87]. Bei dieser Untersuchung wird ein dünner Streifen analysiert und so auf die Versetzungsdichte gerechnet. Aufgrund der aufwendigen Probenpräparation wird dieses Verfahren nur an wenigen Proben durchgeführt.

Eine sehr einfache und genaue Möglichkeit, die Versetzungsdichte zu messen, ist das chemische Anätzen von Versetzungen, wie dies bei der industriellen Fertigung von GaAs oder InP der Fall ist [88]. Mit geeigneten Chemikalien wird der Halbleiter im Bereich der Versetzung stärker angegriffen und geätzt als in den versetzungsfreien Bereichen. Die entstandenen Ätzgruben können mittels Mikroskopie analysiert werden. Für Galliumnitrid sind die Ätzbedingungen allerdings schwieriger zu kontrollieren, und die entstandenen Ätzkrater müssen mittels Atomkraftmikroskopie (AFM) ausgewertet werden. Als nasschemische Lösungsmittel eignen sich heiße Phosphorsäure oder geschmolzenes Kaliumhydroxid [89]. Eine andere, weitaus elegantere Möglichkeit ist, die Defekte mittels Chlorwasserstoff anzuätzen. Dieser Prozess wurde von Habel et al. [90] auf die vorhandene HVPE-Anlage adaptiert. Hierbei werden die Versetzungen mittels HCl angeätzt und mit Hilfe des AFM ausgewertet. Durch eine Analyse der Ätzkratertiefe ist es zusätzlich möglich, die Art der Versetzungen zu bestimmen.

4.5. Herstellung einer Sollbruchstelle für einen Selbstseparationsprozess

Um einen kontrollierten Selbstablöseprozess zu entwickeln, ist es notwendig, eine Schicht zu definieren, an der es oder durch die es zur Trennung zwischen der dicken GaN-Schicht und dem Substrat kommt. Diese Schicht kann durch verschiedene Verfahren und Materialien hergestellt werden. Diese Schicht darf jedoch nicht das weitere Wachstum von GaN behindern. Im Idealfall ermöglicht diese Trennschicht das Wachstum von GaN in exzellenter Qualität.

Durch die große Flexibilität der MOVPE lassen sich hier verschiedene Separationsschichten auf einfache und schnelle Weise realisieren. Einige von diesen Separationsschichten, die mit Hilfe der MOVPE hergestellt werden und auch in dieser Arbeit untersucht wurden, werden kurz in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

4.5.1. Tieftemperaturschicht

Zhilyaev et al. [91] nutzten eine Tieftemperatur-GaN-Zwischenschicht als Trennschicht, um freistehendes GaN zu erzeugen. Hierbei wurde zunächst auf einer Startschicht, oder direkt auf das Substrat, eine relativ dicke Zwischenschicht bei geringer Temperatur abgeschieden, anschließend eine 1 mm dicke GaN-Schicht bei hoher Temperatur. Durch die schlechteren mechanischen Eigenschaften der

4.5. Herstellung einer Sollbruchstelle für einen Selbstseparationsprozess

Tieftemperatur-Zwischenschicht kommt es in ihr zur Trennung aufgrund der thermischen Verspannung während des Abkühlens zwischen Substrat und dicker GaN-Schicht. Diese Schichten von Zhilyaev und auch die Tieftemperaturschicht, wie sie in dieser Arbeit (Kapitel 6.2.3) untersucht wurde, wurden direkt im HVPE-Prozess abgeschieden, um die notwendigen Schichtdicken zu erreichen. Mit der MOVPE kann eine solche Dicke nur durch extrem lange Prozesszeiten erzielt werden, da die Wachstumsrate bei ca. 250 nm pro Stunde liegt.

Bei den beschriebenen eigenen Experimenten aus Kapitel 6.2.3 wurde auch auf Startschichten mit einer Tieftemperatur-GaN-Nukleation epitaxiert. Die Dicke dieser Nukleationsschichten beträgt ca. 40 nm und damit weit weniger als die direkt in der HVPE abgeschiedenen Tieftemperatur-Schichten. Wie auch Kapitel 5.5 zeigt, konnte auf diesen in der MOVPE abgeschiedenen Nukleationsschichten keine Ablösung beobachtet werden. Durch ihre Eigenschaften entstanden bereits während des HVPE-Wachstums Risse, die eine Untersuchung der Ablöseigenschaften unmöglich gemacht hat. Dickere Tieftemperatur-Schichten zeigten ein besseres Verhalten, wie dies auch Kapitel 6.2.3 zeigt.

4.5.2. InGaN- oder AlGaN-Schichten

Mit Hilfe ternärer Verbindungen sind ebenfalls Trennschichten für einen Selbstablöseprozess denkbar. So können hierfür sowohl die unterschiedlichen mechanischen Festigkeiten als auch die unterschiedliche Verspannung der ternären Schicht für einen Selbstablöseprozess genutzt werden. Hierbei kommt es, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, bei InGaN zu einer kompressiveren Verspannung und bei AlGaN zu einer tensileren Verspannung der Schicht. Zusätzlich kommt es an der Grenzfläche beider Materialien zu einem Sprung in der Verspannung, die für einen Selbstablöseprozess hilfreich sein kann.

Speziell eine InGaN- oder InN-Schicht bietet sich auf Grund verschiedener Wege der Ablösung als Trennschicht an. Durch eine geringere mechanische Steifigkeit [13] zusammen mit der erhöhten kompressiven Verspannung kann diese Schicht als Sollbruchstelle dienen. Ein weiterer möglicher Separationsweg ist, dass sich die InGaN-Schicht während des Epitaxieprozesses der dicken GaN-Schicht thermisch zerlegt und es so zur Ablösung der dann freistehenden Schicht kommen kann. Mit Hilfe eines photochemischen Ätzprozesses [92], bei der selektiv die InGaN-Schicht entfernt wird, ist es möglich, nicht selbstabgelöste Proben zu separieren. Diese speziellen Ansätze wurden jedoch in dieser Arbeit nicht untersucht.

4.5.3. Strukturierte Substrate

Strukturierte Substrate bzw. strukturierte dielektrische Zwischenschichten, wie sie auch bei der selektiven Epitaxie eingesetzt (Abschnitt 4.3) werden, eignen sich ebenfalls als Trennschicht. Hennig et al. [93] untersuchten strukturierte Substrate auf deren Eigenschaften als Trennschicht für einen Selbstablöseprozess.

4. Wachstum von Startschichten

Der Vorteil liegt hierbei in einer direkten Kontrolle der Kontaktstellen zwischen dicker GaN-Schicht und Startschicht. Durch die Vergrößerung der Maskenfläche und somit einer Verkleinerung des Füllfaktors kann der Separationsprozess vereinfacht werden, wie dies auch an eigenen Untersuchungen in Kapitel 6.2.2 gezeigt wird. Zusätzlich kann durch die Wahl des Maskenmaterials die Hafteigenschaft der dicken GaN-Schicht beeinflusst werden.

Ein Einfluss durch das Maskenmaterial zeigt sich besonders durch die teils starke Zersetzung der SiN-Maske aus Abbildung 4.8 und der dadurch verursachten schlechten Oberflächenstruktur. Diese jedoch eignet sich zum Überwachsen in der HVPE, wie dies in Kapitel 6.2.2 gezeigt wird. Durch die hohen Wachstumsraten und hohen Schichtdicken können solche strukturellen Defekte teilweise ausgeglichen werden. Die Struktur aus Abbildung 4.8 eignet sich besonders für einen Selbstablöseprozess, da zum einen die Maskengeometrie die Kontaktfläche zwischen der dicken GaN-Schicht und dem Substrat definiert und zum anderen durch eine zersetzte SiN-Schicht die Haftkraft zusätzlich reduziert wird.

4.5.4. In-situ SiN-Schichten

Ziel der in-situ abgeschiedenen SiN-Schichten ist es, auf möglichst einfache Art und Weise eine Trennschicht zu erzeugen, ohne dass zusätzliche und aufwendige Prozessschritte, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, notwendig sind, um freistehende GaN-Substrate zu erzeugen. Der größte Unterschied zu strukturierten Substraten hierbei ist, dass die SiN-Schicht stochastisch verteilte kleine Löcher aufweist und nur wenige nm dick ist.

In der HVPE können auch, im Gegensatz zur MOVPE, größere Maskenbereiche überwachsen werden, da die Wachstumsrate um mehr als den Faktor 50 größer ist. Erste Wachstumsexperimente zeigten zudem, dass einzelne Siliziumnitridzwischen-schichten den Verspannungshaushalt der gewachsenen Schicht positiv beeinflussen, d.h. das Wachstum dickerer Schichten ohne Risse möglich ist. Es konnte jedoch keine gesteuerte Separation beobachtet werden, wenn nur eine SiN-Schicht vorhanden ist.

Eine bessere Separationsschicht verspricht das Abscheiden mehrerer aufeinander folgender SiN- und GaN-Schichten. Die Probe aus Abbildung 4.11 besteht aus sechs Siliziumnitridschichten mit einem Bedeckungsgrad von je 23%. Bei dieser Probe konnte durch die Aufeinanderfolge mehrerer Schichten Hohlräume direkt in der MOVPE erzeugt werden, die wie bei einer Briefmarke als Perforationsschicht dienen können, vgl. Oshima et al. [94]. Es ist auch möglich, durch eine erhöhte SiN-Bedeckung nur einzelne GaN-Pyramiden zu erzeugen, die durch große maskierte Bereiche getrennt sind. Durch die zur Verfügung stehende hohe Wachstumsrate in der HVPE ist es ebenfalls möglich, solche Strukturen zu überwachsen, selbst wenn eine komplett geschlossene Startschicht in der MOVPE nicht entstand. Dies führt somit nur im Bereich der Pyramiden zu einer Verbindung zwischen Startschicht und dick gewachsener HVPE-Schicht.

4.5. Herstellung einer Sollbruchstelle für einen Selbstseparationsprozess

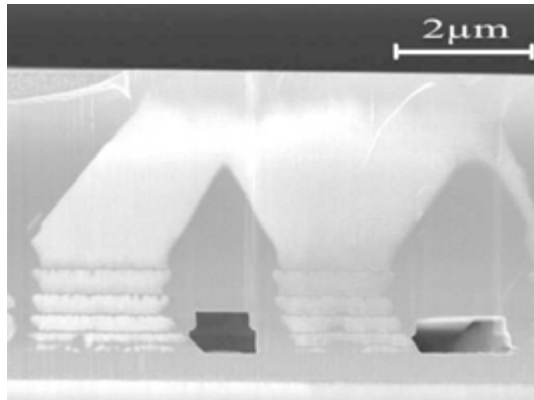


Abbildung 4.11.: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer möglichen Trennschicht. Durch die Mehrfachstruktur aus SiN und GaN entstehen Löcher, die wie bei Oshima et al. [95] zur Separation genutzt werden können.

Weitere Experimente zu unterschiedlichen Separationsschichten werden in Kapitel 6.2 beschrieben. Ähnlich wie in den Veröffentlichungen von Y. Oshima et al. [95] mit der Hohlraum-unterstützten Separation (VAS) oder beim Abscheiden einer Niedertemperaturschicht wie bei Yu. V. Zhilyaev et al. [91] soll eine geschwächte Schicht erzeugt werden. In dieser geschwächten Schicht soll es zur Trennung zwischen der dick gewachsenen Galliumnitridschicht und der Startschicht kommen. Die notwendige Verspannung wird durch den Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten beim Abkühlen von der Wachstumstemperatur zwischen Saphir und Galliumnitrid erzeugt bzw. verursacht.

5. HVPE-Wachstum

Die Hydridgasphasenepitaxie ist momentan die Methode der Wahl und wird in dieser Arbeit eingesetzt, um dicke freistehende Galliumnitridschichten zu erzeugen, vgl. Kapitel 3. In diesem Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften des HVPE-Prozesses beschrieben. Zu Beginn wird die vorhandene Anlagentechnik beschrieben, um so später auf technische Schwierigkeiten und Limitierungen des Prozesses eingehen zu können. Es werden grundlegende Untersuchungen der wichtigsten Prozessparameter gezeigt, die in Abschnitt 5.4.1 verwendet werden, um die makroskopische Oberflächenrauigkeit zu reduzieren. Die Auswirkungen einer leichten Fehlorientierung des Startsubstrates auf die Oberflächenmorphologie der gewachsenen HVPE-Schicht wird gezeigt. Das Wachstum auf unterschiedlichen Startschichten wird ebenfalls beschrieben, da dadurch die Grundlage für das Wachstum dicker Schichten gelegt wird.

5.1. Aufbau der Anlage

Im Gegensatz zur MOVPE handelt es sich bei der HVPE um einen Heißwandreaktor. Wie aus der schematischen Zeichnung in Abbildung 5.1 ersichtlich, handelt es sich bei uns um einen horizontalen Reaktor mit einer 5-Zonenheizung. Der eigentliche Reaktor besteht aus einem ca. 1400 mm langen Quarzrohr mit einem Außendurchmesser von 140 mm und einer Wandstärke von 3 mm. Das Reaktorrohr ist mittels dreier Dichtungsringe an wassergekühlten Flanschen befestigt, um die Temperaturbelastung der Flansche zu reduzieren.

Das Kernstück des Reaktors, der beheizte Teil, hat eine Länge von 1000 mm und ist in fünf unabhängig voneinander einstellbare Temperaturzonen unterteilt. Durch die Wechselwirkung zweier benachbarter Zonen kann die Temperatur jedoch nicht komplett frei eingestellt werden. Die erste Zone besitzt eine Länge von 150 mm und sorgt dafür, dass die in den Reaktor strömenden Gase vorgewärmt werden, bevor sie an Reaktionen beteiligt werden. Zusätzlich schirmt diese Zone und auch Zone 5 den heißen Reaktorbereich gegenüber Raumtemperatur ab. In der Mitte der zweiten Zone mit einer Länge von 200 mm befindet sich die Galliumquelle mit einer Länge von 135 mm und 23 mm Breite. Die Oberfläche der Galliumquelle bestimmt unter anderem die Konversionseffizienz der Quelle. Die dritte Zone mit einer Länge von 150 mm ist die Verbindung zwischen der Quellzone und der Substratzone. In dieser Zone befindet sich die Gasleitkammer für Am-

5. HVPE-Wachstum

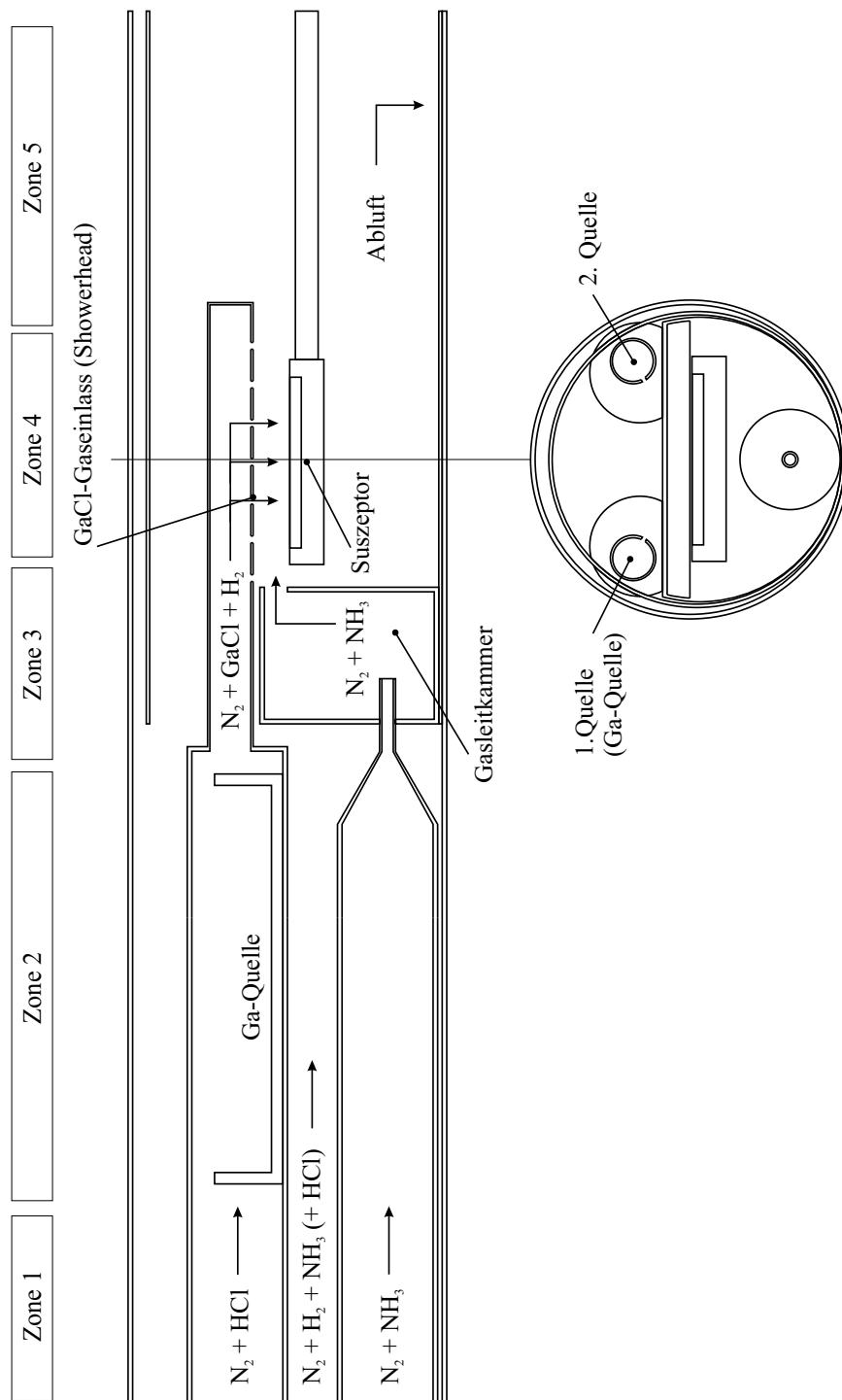


Abbildung 5.1.: Schematische Zeichnung des HVPE-Reaktors mit Querschnitt durch die Probenposition.

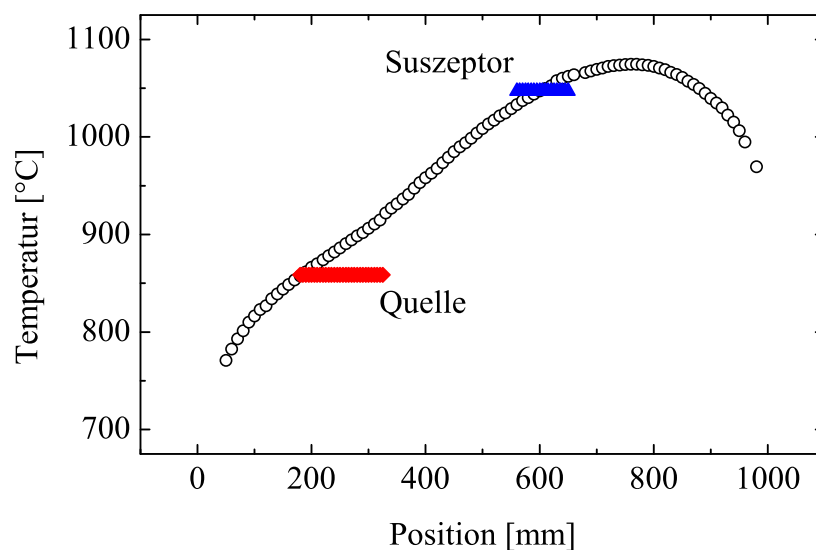


Abbildung 5.2.: Gemessenes Temperaturprofil im HVPE-Reaktor. Die Positionen des Suszeptors und der Quelle sind entsprechend markiert.

moniak, um eine homogenere Verteilung des Gruppe-V-Elements über der Probe zu erreichen (Abbildung 5.1). Diese Zone muss auf eine höhere Temperatur als die Quelltemperatur eingestellt sein, um eine mögliche Kondensation des Galliumchlorides vor dem Substrat zu vermeiden. Abbildung 5.2 zeigt das gemessene Temperaturprofil des Reaktors, welches eine stetig ansteigende Temperatur zwischen Quelle und Suszeptor zeigt.

Die für das Wachstum wichtige Zone ist die Substratzone (Zone 4), in der, wie der Name schon sagt, sich das Substrat und somit die Wachstumszone befindet. Diese Zone hat eine Länge von 200 mm, in der sich nach 50 mm in Richtung der Gasströmung der Suszeptor befindet. Der Suszeptor besitzt einen 3 Zoll großen Drehteller, der über eine Gasströmung in Rotation gebracht wird. Direkt oberhalb des Suszeptors befinden sich die Showerheads. Es handelt sich hierbei um Rohre, in denen sich seitlich Löcher befinden, woraus das GaCl-Gas direkt auf den Suszeptor geleitet wird. Die Position des Suszeptors gegenüber den Showerheads spielt für die Homogenität der Probe eine entscheidende Rolle. Die letzte Zone mit einer Länge von 300 mm dient zur Stabilisierung der Substratzone und dafür, dass sich nicht Restprodukte der Reaktion im Reaktor niederschlagen. Im HVPE-Prozess ist dies Ammoniumchlorid, das sich durch die Reaktion von Ammoniak und Chlorwasserstoff bei Temperaturen unterhalb von 350 °C bildet. Zusätzlich wird das Abgassystem geheizt, um die Bildung von Ammoniumchlorid zu vermeiden.

5. HVPE-Wachstum

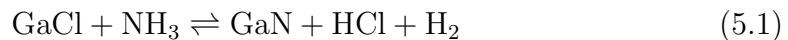
Durch diese fünf Zonen lässt sich ein Temperaturprofil einstellen, wie es in Abbildung 5.2 zu sehen ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Temperatur zwischen Quelle und Suszeptor stetig steigt, um die Kondensation von Galliumchlorid vor der Wachstumszone zu vermeiden. Dieses Temperaturprofil zeigt auch einen Temperaturanstieg entlang der Quelle von 855 °C auf 920 °C. Die dadurch erreichte mittlere Temperatur von ca. 890 °C reicht für eine gute Quelleffizienz (Umsetzung von HCl zu GaCl) von mehr als 0.95 aus, wie dies von S.S. Liu et al. [96] experimentell nachgewiesen wurde.

Dieser Temperaturgradient verursacht auch eine inhomogene Temperaturverteilung entlang des Suszeptors von 1033 °C bis 1062 °C. Diese wird jedoch durch die Rotation der Probe ausgeglichen zu einer mittleren Suszeptortemperatur von 1046 °C. Des Weiteren zeigten Untersuchungen, dass eine Veränderung der Wachstumstemperatur nur einen geringen Einfluss auf die Wachstumsraten und somit die Homogenität hat. Dadurch, dass der Wachstumsprozess, wie im Fall der MOVPE, im transportlimitierten Bereich stattfindet, besitzt die Geometrie des Reaktors einen größeren Einfluss, wie dies in Abschnitt 5.2.1 beschrieben wird.

In Abbildung 5.1 sind ebenfalls die möglichen Reaktions- und Trägergase eingezeichnet. So kann beispielsweise Wasserstoff als Trägergas nur im gesamten Querschnitt in den Reaktor geleitet werden. Die Anlage besitzt zwei Quellen, die unabhängig voneinander gesteuert werden können, siehe dazu den Querschnitt des Reaktors in Abbildung 5.1.

5.2. Prozess des Wachstums

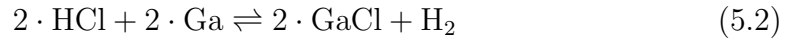
Der HVPE-Wachstumsprozess findet in einem Heißwandreaktor mit den Ausgangsmaterialien GaCl und NH₃ statt. Um Vorreaktionen zwischen den Ausgangssubstanzen zu vermeiden, werden die Substanzen direkt auf dem Substrat bzw. kurz davor gemischt. Die wichtigste Reaktionsgleichung für das Wachstum von GaN lautet dann wie folgt:



Im Gegensatz zu anderen Gruppe-V-Komponenten bei der Epitaxie anderer III-V-Halbleiter, wie beispielsweise Arsen oder Phosphor, können N₂-Moleküle, die aus der Dissoziation von Ammoniak gebildet werden, sich nicht mehr am Wachstum beteiligen, da die Stickstoff-Dreifachbindung eine thermische Zerlegung bei Wachstumstemperatur nicht ermöglicht. Um die Verfügbarkeit von atomarem Stickstoff zu gewährleisten, wird Ammoniak als Precursor verwendet. Ammoniak wird schon ab einer Temperatur von 200 °C thermisch zerlegt. Aufgrund der noch relativ hohen Aktivierungsenergie für die Dissoziation wird Ammoniak in der Gasphase bei Wachstumstemperatur für GaN jedoch nur zu 2% bis 10% zerlegt [96]. Dies ist der Grund für das notwendig hohe V/III-Verhältnis von bis zu 100, um stöchiometrisch korrektes Galliumnitrid in der HVPE zu erzeugen.

5.2. Prozess des Wachstums

Galliumchlorid (GaCl) wird im Gegensatz zu den anderen Ausgangssubstanzen direkt im Reaktor erzeugt, da die physikalischen und chemischen Eigenschaften von GaCl keine Lagerung ermöglichen bzw. GaCl bei Raumtemperatur nicht stabil ist. GaCl wird im HVPE-Prozess somit aus Gallium und Chlorwasserstoff mit folgender chemischen Gleichung gewonnen [97]:



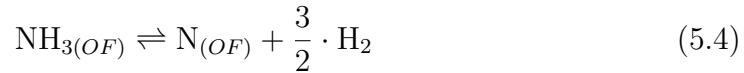
Diese Reaktion findet bei einer Temperatur von 800 °C bis 900 °C statt, indem gasförmiger Chlorwasserstoff gemischt mit dem Trägergas über ein Boot mit flüssigem Gallium geleitet wird, siehe dazu Abbildung 5.1 und 5.2. Die Effizienz dieser Reaktion beträgt je nach Temperatur und Gasströmungen 70 % bis 99 % [96, 98].

Die in Gleichung 5.1 beschriebene Wachstumsreaktion von Galliumnitrid ist nur die übergeordnete Gleichung, die das Wachstum aus den Ausgangsmaterialien zum Endprodukt beschreibt. Im einzelnen finden Adsorptionsprozesse und Desorptionsprozesse auf der Oberfläche statt, die nun im einzelnen beschrieben werden. Im ersten Ansatz wird davon ausgegangen, dass es sich bei der Oberfläche des Substrates um eine rein Gallium terminierte Oberfläche handelt, auf der es zur Adsorption und Dissoziation der beteiligten Spezies kommen kann.

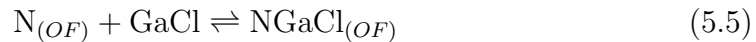
Zunächst wird Ammoniak auf der Oberfläche (OF) aus der Gasphase (G) adsorbiert [99, 100]:



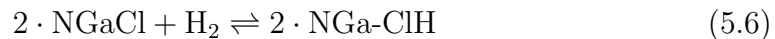
und anschließend dissoziiert:



Um die Bildung eines Galliumnitridkristalls zu ermöglichen, muss zusätzlich ein GaCl-Molekül auf der Oberfläche in der Nähe des N-Atoms adsorbiert werden.



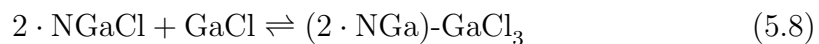
Anschließend wird das Chloratom durch die Bildung von GaCl₃ oder mit Hilfe einer Wasserstoffreaktion von der Oberfläche wie folgt entfernt:



und



Bei der Desorption von GaCl₃ sind zwei freie, nebeneinanderliegende Galliumatome auf der Oberfläche notwendig um die Verbindung zu bilden. Die Reaktionsgleichungen hierzu sind:



5. HVPE-Wachstum

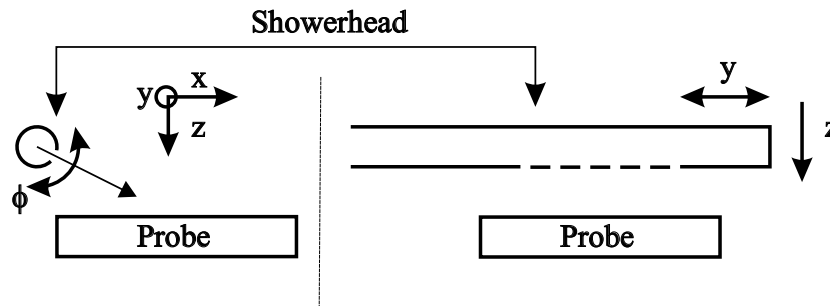
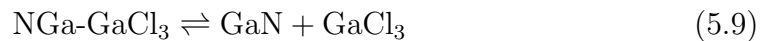


Abbildung 5.3.: Verschiedene geometrische Einflussfaktoren zwischen Showerhead und Suszeptor. Neben der x,y,z-Verschiebung spielt auch der Winkel Φ eine entscheidende Rolle.

und die anschließende Desorption



Die GaCl-Adsorption ist durch die Oberflächenschicht bzw. den Sticking-Koeffizienten auf der Substratoberfläche limitiert. Die Adsorption kann unter Verwendung von Indium als Surfactant beeinflusst werden. Hierbei unterstützt Indium die Adsorption und Oberflächenbeweglichkeit der Ausgangsmaterialien auf der Substratoberfläche, ohne selbst in den Kristall eingebaut zu werden [101, 102]. Bei geringeren Temperaturen wird die Wachstumsrate speziell durch die geringe Desorption von HCl und GaCl₃ von der Substratoberfläche limitiert.

5.2.1. Homogenität

Die Homogenität der abgeschiedenen Schichten wird von den eingestellten Gasströmungen und hauptsächlich durch die Geometrie zwischen Showerhead und Suszeptor beeinflusst. Abbildung 5.3 zeigt die wichtigsten Faktoren, die sich auf die Schichtdickenhomogenität auswirken. Diese sind die räumliche Position der Öffnungen im Showerhead relativ zum Suszeptor, als auch der Winkel Φ , mit dem die Gasströmung auf den Suszeptor trifft.

Das Diagramm in Abbildung 5.4 zeigt ein Dickenprofil eines Zwei-Zoll-Wafers. Die Schicht weist eine Inhomogenität von mehr als 130 μm auf. Die beiden rotationssymmetrischen Maxima besitzen einen Abstand von 17 mm. Dies entspricht genau dem Abstand zwischen zwei Löchern im Showerhead. Durch die Rotation der Probe, die geometrischen Gegebenheiten und die gewählten Gasströmungen werden die Gaseinlässe für GaCl auf der Probe abgebildet. Einfache Rechnungen unter der Annahme eines gaußverteilten Wachstumsprofils eines Loches und unter Berücksichtigung der Rotation zeigten, dass eine relative Verschiebung des Suszeptors um 4.5 mm ausreicht, um eine Homogenisierung der Schichtdicke zu

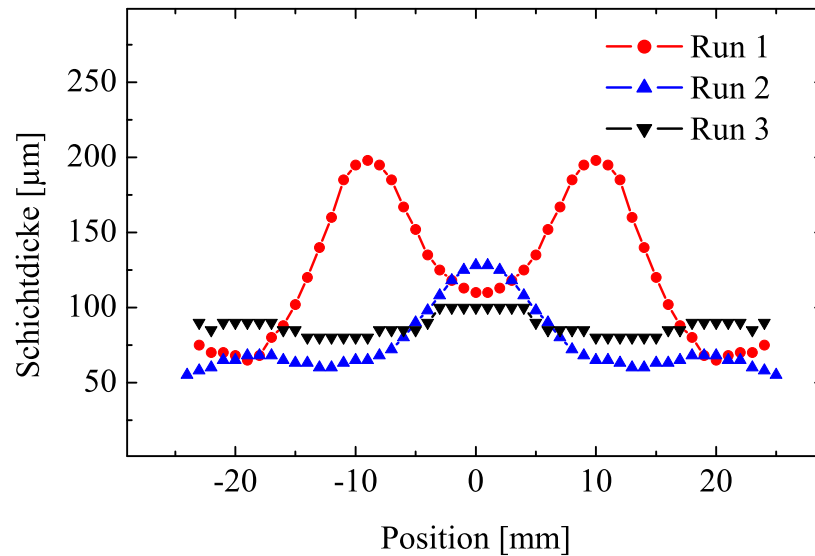


Abbildung 5.4.: Das Diagramm zeigt die Homogenität verschiedener Versuche mit einem 6-Loch Showerhead. Der Abstand zwischen den Löchern beträgt 17 mm. In Run 2 wurde die Position des Suszeptors um 4 mm verschoben, um die Homogenität zu verbessern. Run 3 wurde mit veränderten Strömungsverhältnissen gegenüber Run 2 erreicht.

erreichen. Run 2 in Diagramm 5.4 zeigt das Ergebnis der Homogenitätsmessung nach dem Verschieben des Suszeptors um ca. 5 mm.

Um eine weitere Verbesserung der Homogenität zu erzielen, ohne die Geometrie des Reaktors zu verändern, müssen die Gasströmungen optimiert werden. Dies kann z.B. durch Einstellen der Gegenströmung des zweiten Showerheads (Abbildung 5.1) geschehen. Durch eine Erhöhung der Gegenströmung des zweiten Showerheads zeigt das Homogenitätsprofil eine weitere Verbesserung, siehe Run 3 in Abbildung 5.4. Verursacht wird dies durch verstärkte Strömung oberhalb des Suszeptors. Dadurch kann die Inhomogenität auf weniger als 15% der maximalen Schichtdicke bei einem Showerhead mit 6 Löchern reduziert werden. Diese Maßnahmen führen allerdings zu einer Reduzierung der Wachstumsrate.

5.2.2. Parasitäres Wachstum von Galliumnitrid

Die Wachstumsreaktionen, die in Abschnitt 5.2 beschrieben wurden, finden in allen Reaktorbereichen statt, in denen die Ausgangsspezies in ausreichender Konzentration vorhanden sind und die nötige hohe Temperatur für eine Reaktion

5. HVPE-Wachstum

gegeben ist. Die am stärksten betroffenen Bereiche sind hierbei vor allem der Suszeptor, Suszeptorhalter und der Gaseinlass für GaCl oberhalb des Suszeptors (Showerheads). Des Weiteren kann es auch zum parasitären Wachstum von Galliumchlorid auf Reaktorwänden kommen, vor allem bei einer ungünstigen Wahl der Gasströmungen.

Teile, die sich in den heißen Reaktorbereichen befinden, sind aus Quarzglas gefertigt. Quarzglas ist bei den vorhandenen Temperaturen mechanisch stabil und gegen chemische Reaktionen inert. Allerdings kann Galliumnitrid auf Quarzglasoberflächen nukleieren und haftet sehr gut. Hinzu kommt, dass Galliumnitrid einen ca. 10-fach größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt als Quarzglas [103]. Dies führt dazu, dass mit zunehmender Schichtdicke bzw. parasitären Depositionen die Verspannung zwischen den beiden Materialien immer größer wird und Teile des Quarzglases ausbrechen können. Diese Muschelausbrüche führen somit zu einer Degradation und geometrischen Veränderungen der Quarzteile im Reaktor. Nicht nur um die parasitären Depositionen zu entfernen, sondern auch um die Muschelausbrüche zu minimieren, muss nach jedem Wachstumsrun ein Ätzrun gestartet werden, damit der Reaktor für das nächste Wachstum gereinigt ist und ein Memoryeffekt verhindert wird.

Die meisten parasitär gewachsenen Depositionen finden sich am Gaseinlass für Galliumchlorid direkt oberhalb des Wafers (Showerhead) wieder. Diese Depositionen verursachen durch Muschelausbrüche im Quarzglas eine allmähliche Vergrößerung der Öffnungen im Showerhead (Abb. 5.5 und 5.6). Bei einem neuen Showerhead beträgt der Durchmesser der Gaseinlässe für Galliumchlorid ca. 2 mm. Durch die oben genannten Muschelausbrüche wird hierbei zunächst nur die Materialstärke reduziert. Mit der Zeit kommt es jedoch auch wegen der reduzierten Materialstärke zu einer Vergrößerung der Öffnungen. Diese Löcher können sich auf mehr als das 50-fache vergrößern (Abbildung 5.6), bevor sie letztendlich zur kompletten Zerstörung des Showerheads führen. Dieser Zustand sollte letztlich wegen einer besseren Reproduzierbarkeit vermieden werden und die Quarzteile regelmäßig durch neue ersetzt werden.

Reaktorteile, an denen es ebenfalls zur Deposition parasitär gewachsenen GaN kommt, werden in ähnlicher Weise stetig durch Muschelausbrüche im Quarzglas beschädigt und müssen somit in regelmäßigen Abständen erneuert werden. Sie sind meist jedoch nicht in dem Maße betroffen, wie dies für den Showerhead der Fall ist, da die Materialstärke für andere Bauteile größer ist und es zu geringerem Wachstum parasitärer Abscheidungen kommt.

Um die Auswirkungen der unerwünschten Depositionen zu reduzieren, wurden verschiedene Ansätze untersucht. Des Weiteren können so aufwendige und teure Wartungsarbeiten am Reaktor minimiert werden.

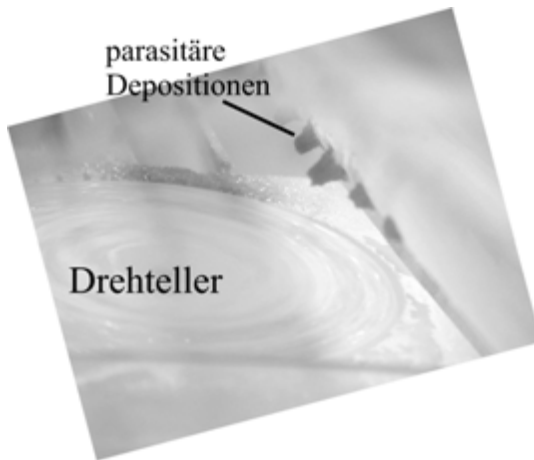


Abbildung 5.5.: Parasitäre Depositionen an den Öffnungen des Showerheads.

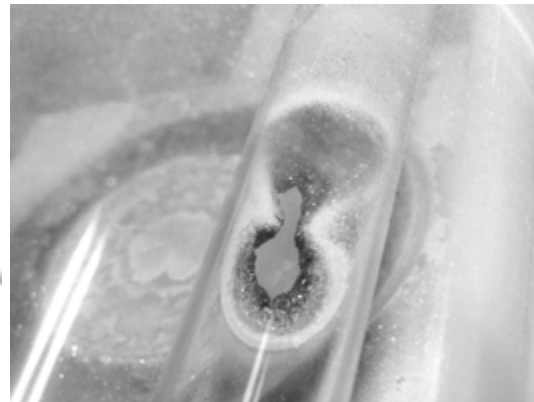


Abbildung 5.6.: Showerhead nach mehreren Experimenten. Die Löcher haben sich durch Muschelausbrüche bereits stark vergrößert.

Schutz des Showerheads durch eine Abdeckung

Ziel bei dieser Abdeckung ist es, den Reaktor zu verbessern und die Auswirkungen des parasitär gewachsenen Galliumnitrids zu reduzieren, um reproduzierbar dicke Schichten erzeugen zu können. Bei der Epitaxie ist es von essentieller Bedeutung, dass die verwendeten Materialien im Reaktor, auch die im Gasmischsystem, von den beteiligten Ausgangsmaterialien, hier vor allem Ammoniak und Chlorwasserstoff, nicht angegriffen bzw. die Ausgangsstoffe nicht verändert werden. Des Weiteren ist es wichtig, dass die verwendeten Materialien die Temperaturen während des Abscheidens unbeschadet überstehen. Dass keine Fremdstoffe aus dem verwendeten Material in die gewachsene Schicht eingebaut werden, ist ebenfalls ein wichtiger Aspekt.

Schutz durch eine pBN-Abdeckung Bei der Epitaxie von III-V-Halbleitern hat sich pyrolytisches Bornitrid als ideal inertes Material herausgestellt. Dieses Material wird nicht nur wegen der guten thermischen Beständigkeit in Tiegeln für Effusionszellen in der Molekularstrahlepitaxie eingesetzt, sondern auch wegen der geringen Ausgasung bei hohen Temperaturen.

Bornitrid ist eine Bor-Stickstoff-Verbindung, die hauptsächlich in zwei Modifikationen vorkommt. Zum einen liegt die kubische Modifikation in einer Zinkblende-Struktur vor und zum anderen in hexagonaler Form. Pyrolytisches Bornitrid (pBN) wird durch die pyrolytische Reaktion von Bortrichlorid und Ammoniak in einem CVD-Prozess über einem Graphitkörper hergestellt. Durch die-

5. HVPE-Wachstum



Abbildung 5.7.: Fotografie der pBN-Löcher nach dem Wachstum. Es ist zu erkennen, dass die Löcher teilweise verschlossen sind (Loch ganz links). An den freien Löchern ist das parasitär gewachsene Galliumnitrid bereits abgefallen.

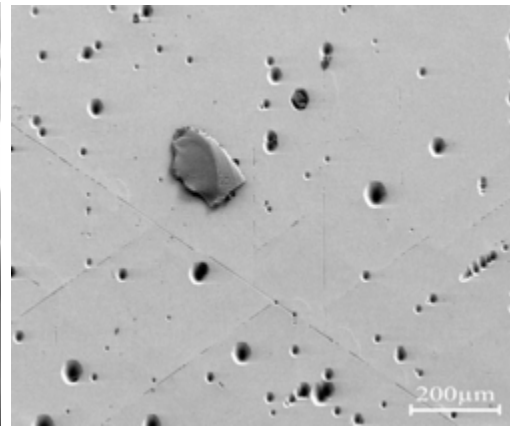


Abbildung 5.8.: REM-Aufnahme einer HVPE-Probe, die mit pBN-Showerheadschutz epitaxiiert wurde. Es sind Cracks und eine Vielzahl unterschiedlich großer Pyramiden sichtbar.

ses Verfahren können fast alle beliebige Formen realisiert werden. Durch die Verwendung hochreiner Ausgangsstoffe wird eine Kontaminierung des Reaktors über pBN vermieden. Des Weiteren besitzt Bornitrid einen Schmelzpunkt, der laut Datenblatt mit 2700 °C weit oberhalb der Wachstumstemperaturen von Galliumnitrid liegt. Durch die Härte von pBN ist es auch stabil gegenüber Ausbrüchen, die von parasitär gewachsenem Galliumnitrid verursacht werden. Diese Eigenschaften des Materials können ausgenutzt werden, um daraus einen Schutz für den Showerhead zu realisieren.

Der Schutz aus pBN wurde über den eigentlichen Showerhead geklemmt, so dass die Gaseinlässe für GaCl von einem Loch im pBN abgedeckt werden. Bei der Konzeption der Abdeckung als Klemmröhre über dem Showerhead wurde darauf geachtet, dass durch den Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Glas und pBN), der Schutz auch bei Wachstumstemperaturen für Galliumnitrid nicht verrutschen kann. Bei der Verwendung dieses Showerheadsches wurde jedoch festgestellt, dass die Löcher in ähnlicher Weise zuwachsen, Abbildung 5.7, wie es auch bei einem gewöhnlichen Quarzglas-Showerhead der Fall ist. Erst beim Abkühlen lösen sich die parasitären Abscheidungen teilweise.

Die Proben, die mit einem pBN-Showerheadschutz erzeugt wurden, zeigten zudem eine hohe Dichte inverser Pyramiden – lochartige Defekte in Abbildung 5.8. Ursache hierfür sind offenbar vor allem Partikel bzw. Kristallkeime, die sich in der Gasphase auf der Oberfläche des pBN bilden, sich auf der Probenoberfläche

5.3. Einflüsse wichtiger Wachstumsparameter

niederschlagen und so Keime für die stabilen Kristallfacetten der Löcher bilden. Die erhöhte Anzahl an Kristallkeimen auf der Probenoberfläche kann teilweise auf eine geringere Haftung von Galliumnitrid auf pBN zurück geführt werden. Dadurch ist es möglich, dass sich die Keime während des Wachstumsprozesses von der Oberfläche des Schutzes lösen und sich auf der Probenoberfläche wieder niederschlagen. Mehrmaliges Ausheizen und eine Veränderung der Prozessparameter reduzierte die Bildung der inversen Pyramiden. Die Bildung konnte aber nicht komplett unterdrückt werden.

Die Entstehung dieser Pyramiden scheint eher ein grundlegendes Problem zu sein, da bei der Verwendung von pBN als Suszeptorabdeckung ähnliche Beobachtungen gemacht wurden. Da diese Abdeckung von einem anderen pBN-Hersteller angefertigt wurde, kann eine systematische Verunreinigung ausgeschlossen werden. Diese Aussage kann zusätzlich bekräftigt werden, da sofort nach dem Ausbau aller pBN-Teile, mit identischen Prozessparametern, riss- und pitfreie Schichten gewachsen werden konnten.

Schutz durch eine Molybdänabdeckung Anstelle der Abdeckung aus Bornitrid kann auch eine Blende aus dünnem Molybdänblech genutzt werden. Es besitzt einen hohen Schmelzpunkt von 2623 °C und wird von reduzierenden Säuren, wie HF und HCl, nicht angegriffen. Durch die katalytische Wirkung von Molybdän auf Ammoniak wird die Nukleation von parasitär gewachsenem Galliumnitrid verhindert. Somit ist es im Prinzip mit diesem Schutz möglich, zeitlich unbegrenzte Wachstumsversuche durchzuführen, um dicke Schichten mit der vorhandenen HVPE herzustellen. Mit spektroskopischen Untersuchungen konnte bestätigt werden, dass kein Molybdän in die Schicht eingebaut wird.

5.3. Einflüsse wichtiger Wachstumsparameter

In diesem Abschnitt werden kurz die wichtigsten Epitaxieparameter und deren Einflüsse auf die Oberfläche und Rissbildung diskutiert. Aus diesen Parametern können Prozesse entwickelt werden, die zum einen eine hohe Wachstumsrate und zum anderen eine optimierte Oberfläche aufweisen (Kapitel 5.4.1). Bei Veränderungen der Prozessparameter sollte darauf geachtet werden, dass Veränderungen der Gasmenge durch Trägergas kompensiert werden, um Veränderungen des Strömungsbildes im Reaktor so gering wie möglich zu halten. Dies ist jedoch nicht immer möglich und muss bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

5. HVPE-Wachstum

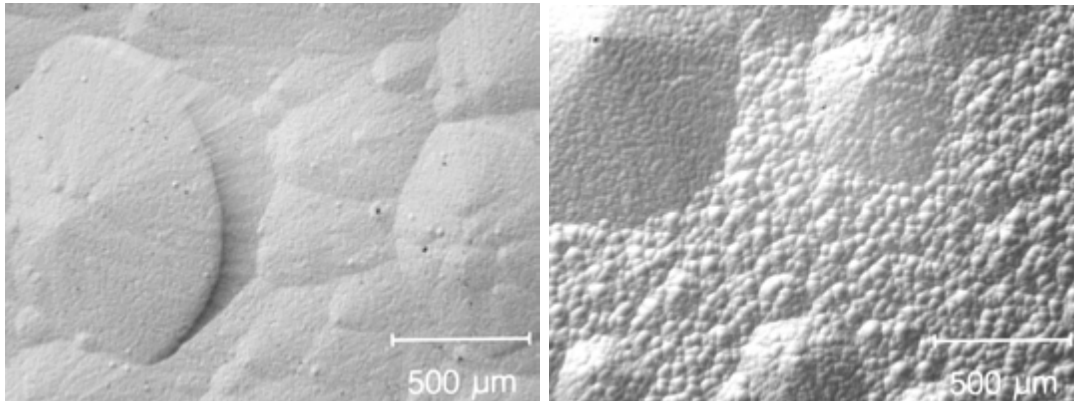


Abbildung 5.9.: Oberflächenmorphologie HVPE gewachsener Schichten bei unterschiedlichem V/III-Verhältnis: (links) 15; (rechts) 100.

5.3.1. Ga-Fluss

Das HVPE-Wachstum wird wie auch das MOVPE-Wachstum im massentransportlimitierten Wachstumsregime durchgeführt. Die Wachstumsrate wird durch das Angebot des Gruppe III-Elements bestimmt, hier das Angebot von Galliumchlorid. Wird das Galliumangebot verdoppelt, verdoppelt sich auch die Wachstumsrate. Durch eine Veränderung des Galliumangebots ohne eine Veränderung anderer Parameter wird auch das V/III-Verhältnis verändert, was wiederum Auswirkungen auf die Oberfläche und Schichteigenschaften haben kann (Abschnitt 5.3.2).

5.3.2. V/III-Verhältnis

Das V/III-Verhältnis kann entweder durch das Angebot des Gruppe III-Elements, hier GaCl, oder durch das Angebot des Gruppe V-Elements, hier Ammoniak, eingestellt werden. Da zu erwarten ist, dass sich die Veränderungen des Gallium-Angebots direkt auf die Wachstumsrate auswirken (massentransportlimitiertes Wachstum in Abschnitt 4.2.2), wurden diese Experimente durch die Veränderung des Ammoniakflusses durchgeführt. Die Aufnahmen der Oberflächenstruktur in Abbildung 5.9 zeigen, dass sich bei einem reduzierten V/III-Verhältnis eine sehr grobe schuppenartige Struktur entwickelt. Auf den Schuppen entsteht wiederum eine glatte Oberfläche, wie sie auch in ähnlicher Weise bei reduziertem Druck im folgenden Abschnitt beobachtet werden.

Da das Wachstum immer bei einem Stickstoff- bzw. Ammoniaküberangebot stattfindet, ist keine direkte Abhängigkeit der Wachstumsrate vom Ammoniakfluss zu erwarten. Diagramm 5.10 zeigt jedoch, dass sich die Wachstumsrate mit

5.3. Einflüsse wichtiger Wachstumsparameter

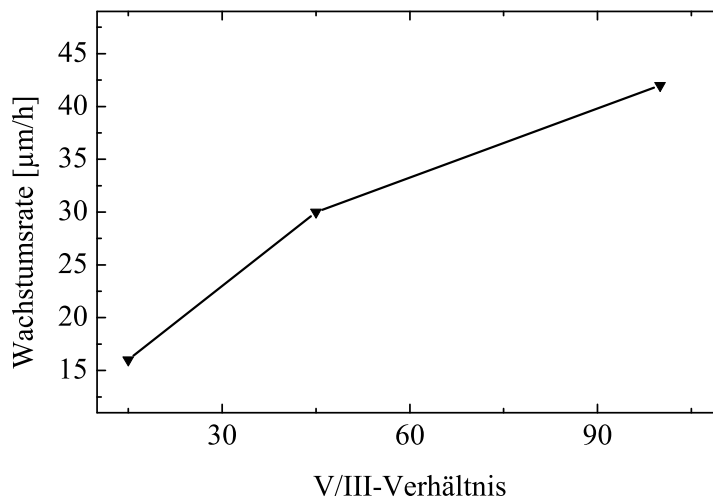


Abbildung 5.10.: Diagramm zur Wachstumsrate in Abhängigkeit des V/III-Verhältnisses.

reduziertem Ammoniakfluss verringert. Ein möglicher Grund hierfür liegt in einer geringeren Zerlegung des Ammoniak von nur 6..10 % [96], wodurch auch die Wachstumsrate begrenzt werden kann. Bei höheren Ammoniakangeboten kommt es allerdings zu einem Sättigungsverhalten, d.h. es steht mehr Stickstoff zur Verfügung, als in den Kristall eingebaut wird.

Ein Problem, welches bei der Heteroepitaxie vor allem beim Wachstum von dicken GaN-Schichten auf Saphir auftritt, ist die Bildung von Rissen während des Wachstums. Durch diese Risse ist es nicht möglich, eine geschlossene Oberfläche zu erreichen. Oft verursachen diese Risse auch den Bruch der Probe bei Erreichen einer kritischen Schichtdicke. Bei den in diesen Experimenten erzielten Schichtdicken von ca. 40 μm zeigt sich kein Zusammenhang zwischen der Rissbildung und dem V/III-Verhältnis. Erst bei Schichtdicken von mehr als 70 μm spielt das Ammoniakangebot eine entscheidende Rolle für rissfreie Schichten. Hierbei kommt es entlang der Risse zur verstärkten Bildung von Galliumeinschlüssen. Ob nun die Galliumeinschlüsse die Risse verursachen oder ob es an den Rissen zu einer vergrößerten Galliumkondensation kommt, konnte nicht geklärt werden. Denn mit einer Erhöhung des Ammoniakangebots und somit Vergrößerung des V/III-Verhältnisses konnte die Bildung von Rissen unterdrückt werden.

5.3.3. Druck

Bei einer Veränderung des Reaktordruckes konnte eine Veränderung der Oberflächenmorphologie (Abbildung 5.11) und der Wachstumsraten (Abbildung 5.12)

5. HVPE-Wachstum

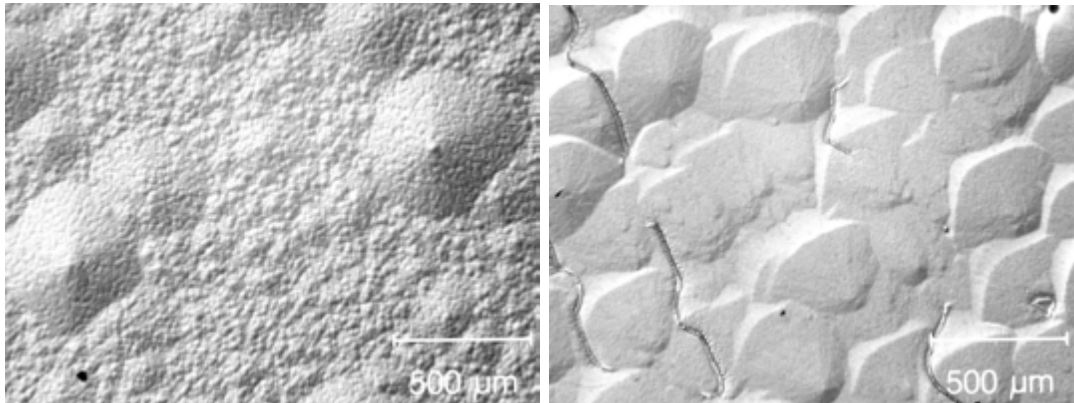


Abbildung 5.11.: Oberflächenmorphologie HVPE gewachsener Schichten bei unterschiedlichen Reaktordrücken: (links) 900 mbar; (rechts) 200 mbar.

beobachtet werden. Bei 900 mbar ist eine deutliche Strukturierung der Oberfläche zu erkennen. Sie ist mit teilweise großen rauen pyramidenartigen Strukturen überzogen. Bei reduziertem Reaktordruck ändert sich diese Morphologie zu einer groben schuppenartigen Struktur. Die Schuppen mit einer mittleren Größe von $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ zeigen eine sehr glatte Oberfläche. Diese Eigenschaft in Kombination mit anderen kann genutzt werden, um die typisch raue HVPE-Oberfläche in eine glatte MOVPE-ähnliche Oberfläche zu verbessern (Abschnitt 5.4.1).

Bei diesem Experiment konnte keine Auswirkung auf die Rissempfindlichkeit der Proben beobachtet werden. Die reduzierte Wachstumsrate bei geringerem Druck führte zu einer geringeren Schichtdicke, welches sich positiv auf die Rissempfindlichkeit auswirkt. Jedoch auch bei Steigerung der Schichtdicke durch eine längere Wachstumszeit konnte kein Einfluss auf die Rissempfindlichkeit beobachtet werden. Die reduzierte Wachstumsrate kann durch eine erhöhte Gasgeschwindigkeit im Reaktor erklärt werden. Durch die kürzere Verweildauer der Ausgangsspezies im Reaktor kommt es zu einer geringeren Wachstumsrate. Für das Wachstum dicker Schichten und einer damit verbundenen hohen Wachstumsrate ist ein hoher Reaktordruck vorteilhaft. Wie Abschnitt 5.4.1 zeigt, ist es für eine glatte Oberfläche der Schicht ausreichend, wenn nur das Ende des Wachstumsprozesses hinsichtlich einer glatten Oberfläche optimiert wird.

5.3.4. N_2/H_2 -Verhältnis

Diagramm 5.13 zeigt den Zusammenhang zwischen der Wachstumsrate und der Trägergaszusammensetzung. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmendem Wasserstoffanteil im Trägergas die Wachstumsrate reduziert wird. Offenbar findet unter Wasserstoff eine erhöhte Desorption von GaN statt. Des Weiteren darf

5.3. Einflüsse wichtiger Wachstumsparameter

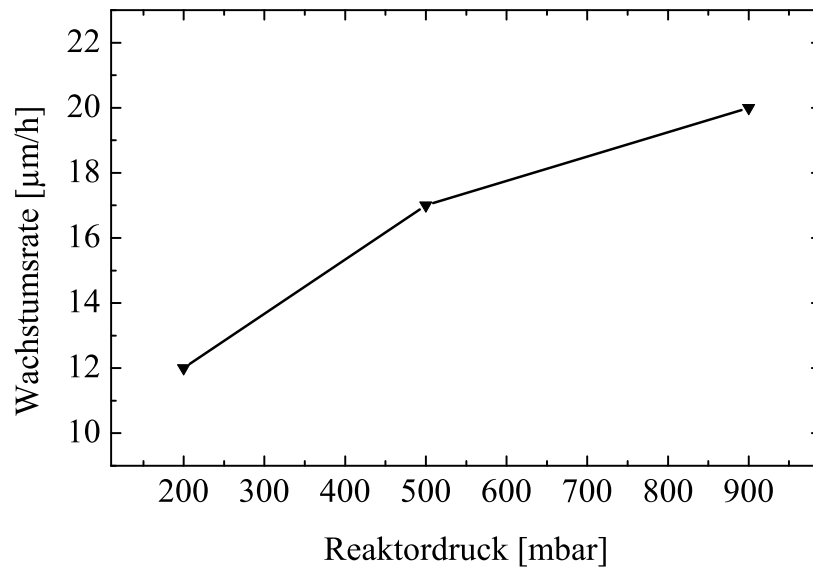


Abbildung 5.12.: Diagramm zur Wachstumsrate in Abhängigkeit des Reaktordruckes bei einem V/III-Verhältnis von 15.

Wasserstoff nicht als inertes Trägergas betrachtet werden, da, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, Wasserstoff direkt an der Wachstumschemie beteiligt ist und somit die Reaktionsgleichgewichte beeinflussen kann.

Der Einfluss des Wasserstoffs als Trägergas zeigt sich durch eine hohe Rissdichte bei einem zu geringen oder zu hohem Wasserstoffanteil im Trägergas. Proben, die in einer reinen Stickstoffatmosphäre abgeschieden wurden, zeigten eine deutliche Rissbildung. Proben die in einer reinen Wasserstoffatmosphäre erzeugt werden, sind technisch nicht möglich, da die Anlage nur über einen Wasserstoffkanal für den Reaktor verfügt, siehe Abbildung 5.1 und beispielsweise die Galliumquelle nur mit Stickstoff betrieben werden kann. Der höchste erreichbare Wasserstoffanteil, ohne die Strömungsverhältnisse im Reaktor zu stark zu beeinflussen, beträgt ca. 80%. Das Rissverhalten ist bei dieser Probe ähnlich wie bei einem Wasserstoffanteil von 25%. Die Risse sind deutlich unter einem optischen Mikroskop zu erkennen. Proben mit einer Trägergasmischung von ca. 50% weisen keine Risse auf. Dieses Verhalten wurde bereits von Li et al. [104] beobachtet und stellt einen wichtigen Parameter für die Epitaxie rissfreier Schichten dar.

5. HVPE-Wachstum

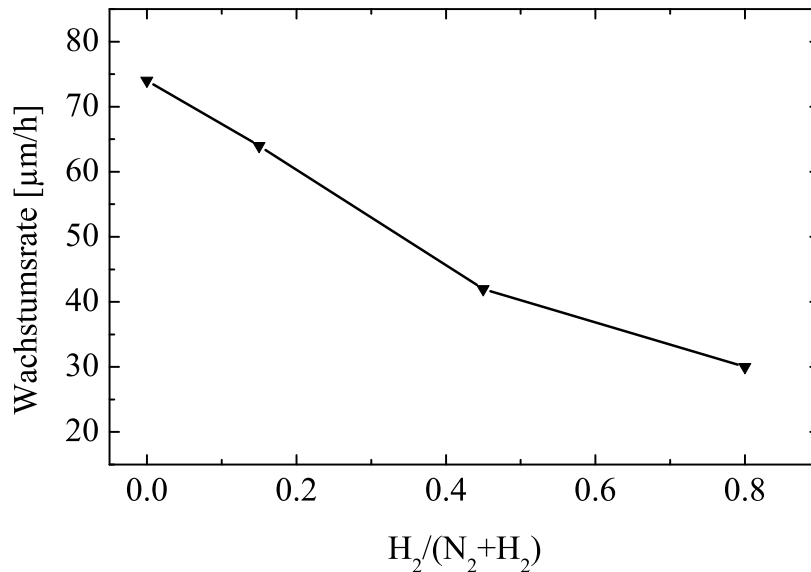


Abbildung 5.13.: Zusammenhang zwischen der Wachstumsrate und der Zusammensetzung des Trägergases.

5.4. Fehlorientierung der Startschicht

Für die Eigenschaften der gewachsenen HVPE-Schicht spielen nicht nur die Wachstumsparameter eine entscheidende Rolle, sondern auch die Eigenschaften der Startschicht. Zum einen ist dies die Verspannung der Startschicht (Abschnitt 5.5) und zum anderen die Fehlorientierung, die sich auf die Oberflächenmorphologie auswirkt.

Bei Galliumarsenid ist bekannt, dass eine leichte Verkippung der Wachstumsoberfläche gegenüber dem Kristallgitter zu einer Verbesserung des Wachstums und der Epitaxieschicht führt. Die dazu gemachten Experimente zeigten, dass eine relativ große Fehlorientierung von ca. 3° ideal ist, um gute Ergebnisse zu erzielen. Die passenden Experimente zur Epitaxie von Galliumnitrid erbrachten keine Verbesserungen [105]. Im Gegenteil, hohe Fehlorientierungen führten sogar zur Verschlechterung der Oberflächenmorphologie [10]. Neue Untersuchungen bei der Epitaxie von GaN mittels MOVPE zeigten, dass eine geringe Fehlorientierung von nur 0.3° ausreichend ist [106, 107, 108], um die Oberflächenmorphologie der gewachsenen GaN-Schicht zu verbessern. Es erhebt sich die Frage, ob der Einfluss der Fehlorientierung auch bei der Epitaxie von GaN mittels der HVPE zu nutzen und so die Oberflächenmorphologie der erzeugten Schichten zu verbessern ist.

5.4.1. Optimierung der Oberflächenmorphologie

In Abbildung 5.14 sind Normarski-Kontrast-Mikroskopaufnahmen von 80 µm dicken HVPE-Schichten dargestellt, welche auf Startschichten mit unterschiedlichen Fehlorientierungen abgeschieden wurden. Die gezeigten Fehlorientierungen betragen 0.3° und 0.6° und sind jeweils in einer Spalte aufgeführt. Zur Vergleichbarkeit ist ebenfalls das Wachstum auf einer exakt orientierten Startschicht gezeigt, linke Spalte. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die verschiedenen 2-Zoll großen Startschichten geviertelt, um die unterschiedlichen Startschichten in einem HVPE-Wachstumsrun gemeinsam überwachsen werden zu können. Es sind ebenfalls unterschiedliche Prozesse gezeigt (1, 2 und 3), die sich durch die Wachstumsparameter in den letzten 10 % der Wachstumszeit unterscheiden.

Oberflächenmorphologie

Bei den Experimenten zur Verbesserung der Oberflächenmorphologie auf fehlorientierten Startschichten wurde ein Standard-6-Loch Showerhead verwendet. Die hier beschriebenen Schichten wurden mit einer Wachstumszeit von zwei Stunden epitaxiert. Dies ergibt bei einer Wachstumsrate von 40 µm/h eine Schichtdicke von 80 µm. Die Prozessparameter wurden so weit optimiert, dass alle Schichten bei dieser Schichtdicke keine Risse und Bruchstellen aufweisen.

Bei einem Vergleich unterschiedlicher Fehlorientierungen ist ein deutlicher Einfluss auf die Oberflächenmorphologie zu erkennen (Abbildung 5.14 Prozess 1). In diesem Prozess wurden die unterschiedlichen Startschichten in einem Wachstumsrun ohne spezielle Optimierungen am Prozessende epitaxiert, d.h. es wurden für das Wachstum nur die optimierten Parameter für eine hohe Wachstumsrate genutzt. Es ist deutlich zu erkennen, dass exakt orientierte Startschichten eine raue Oberfläche mit teils großen pyramidalen Strukturen aufweisen. Bei einer Fehlorientierung von 0.3° konnten keine pyramidenartigen Strukturen festgestellt werden, jedoch ist die Oberfläche rau. Die Probe mit der hier im Vergleich größten Fehlorientierung zeigt eine relativ glatte Oberfläche. Sie zeigt nicht die HVPE-typischen Oberflächenstrukturen.

In den Abbildungen 5.11 und 5.9 ist zu erkennen, dass es durch die Reduzierung des V/III-Verhältnisses oder durch eine Reduktion des Reaktordruckes zu einer Veränderung der Oberflächenmorphologie kommt. Die Oberflächen werden durch die Veränderungen glatter, jedoch nimmt auch die Wachstumsrate ab. Aus diesem Grund wurde zunächst die dicke Schicht, ohne auf die Oberflächenmorphologie zu achten, mit hoher Wachstumsrate epitaxiert. Erst in den letzten 10..15 min wurden die Prozessparameter verändert, um die Oberflächenrauigkeit zu reduzieren.

5. HVPE-Wachstum

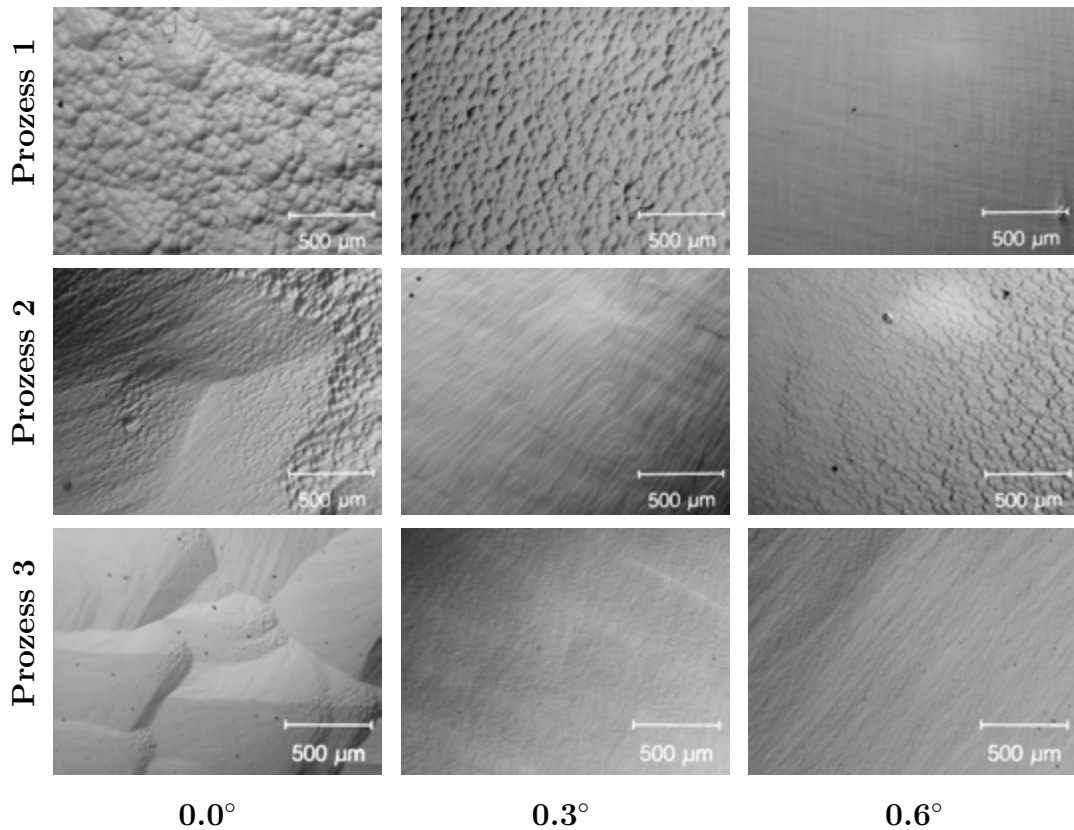


Abbildung 5.14.: Oberflächenaufnahmen mittels Normarski-Kontrast-Mikroskopie. Es handelt sich um jeweils 80 µm dickes Galliumnitrid auf unterschiedlich fehlorientierten Startschichten (Spalte). Die Zeilen zeigen die Ergebnisse unterschiedlicher Prozessparameter am Ende des HVPE-Wachstums. Prozess 1 zeigt die Oberfläche der Schichten ohne einen Schritt am Ende des Wachstums. Bei Prozess 2 wurde am Ende das V/III-Verhältnis reduziert. Die besten Ergebnisse wurden mit Prozess 3 erzielt, wobei am Ende zusätzlich zu Prozess 2 der Reaktordruck reduziert wurde.

5.4. Fehlorientierung der Startschicht

Zuerst wurden die Auswirkungen einer Reduzierung des V/III-Verhältnisses am Prozessende auf die Oberflächenmorphologie unterschiedlich verkippter Schichten untersucht, Prozess 2 in Abbildung 5.14. Wie zu erkennen ist, kommt es zu einer Veränderung der Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit der Fehlorientierung. Bei exakt orientierten Startschichten kommt es zu einer leichten Verbesserung der Feinstrukturierung, die großen pyramidenartigen Strukturen bleiben erhalten. Bei 0.3° fehlorientierten Startschichten reduziert sich die sichtbare makroskopische Oberflächenrauigkeit komplett, im Gegensatz zu Prozess 1 ohne Optimierungsschritt. Auf 0.6° fehlorientierten Startschichten kam es zu einer leichten Verschlechterung der Oberflächenmorphologie (Abbildung 5.14 Prozess 2 rechts).

Bei Prozess 3 wurden für die Verbesserung der Oberflächenmorphologie beide Schritte, Reduktion des Druckes und V/III-Verhältnisses, zur Verbesserung eingefügt. Bei exakt orientierten Startschichten konnte wiederum keine entscheidende Verbesserung der Morphologie beobachtet werden. Die Feinstruktur wurde verbessert, aber große pyramidenartige Strukturen konnten immer noch festgestellt werden, Abbildung 5.14 links unten. Bei Schichten, die auf 0.3° und 0.6° fehlorientierten Startsubstraten epitaxiert wurden, konnte keine Oberflächenstrukturierung erkannt werden.

Wie schon mehrfach erwähnt, wurden Proben mit unterschiedlicher Fehlorientierung jeweils in einem Epitaxierun überwachsen, um Prozessschwankungen bei einem Vergleich ausschließen zu können (Abschnitt 5.2.2). Bei allen Versuchen zeigten exakt orientierte Substrate nach dem HVPE-Wachstum die schlechteste Oberflächenmorphologie im Vergleich zu fehlorientierten. Substrate mit einer leichten Fehlorientierung von 0.3° zeigten bei den meisten Versuchen und Variationen des Prozesses die besten Oberflächen, d.h., dass für eine glatte Oberfläche ein breiteres Prozessfenster zur Verfügung steht. Röntgenmessungen zeigten bis auf die Fehlorientierung keinen Unterschied an Proben mit unterschiedlicher Fehlorientierung, ebenso die Photolumineszenzmessungen (Abbildung 5.15). Proben mit größerer Fehlorientierung zeigen, wie auch in den Veröffentlichungen von Parrillaud et al. [105], eine deutliche Oberflächenstrukturierung in Vorzugsrichtung der Verkipfung (Abbildung 5.16).

Stufenflusswachstum - Stepflow

Ein möglicher Grund für solch glatte Oberflächen ist, dass es auf der Probenoberfläche zu einem Stufenflusswachstum kommt, wie dies auch schon für andere Materialsysteme beobachtet werden konnte [109]. Durch die Fehlorientierung der Schicht entsteht eine Oberflächenstruktur mit vielen Kristallstufen, an denen sich die Ausgangsmaterialien leichter in den Kristall einbauen können. Beispielsweise ergibt sich für eine 0.3° fehlorientierte Schicht ein mittlerer Stufenabstand von ca. 100 nm (Diagramm 5.17). Unter der Annahme einer homogenen Verteilung von Versetzungen bei einer Dichte von 10^9 cm^{-2} ergibt sich ein mittlerer Abstand der Versetzungen von 340 nm. Dies lässt vermuten, dass die durch die Fehlorientie-

5. HVPE-Wachstum

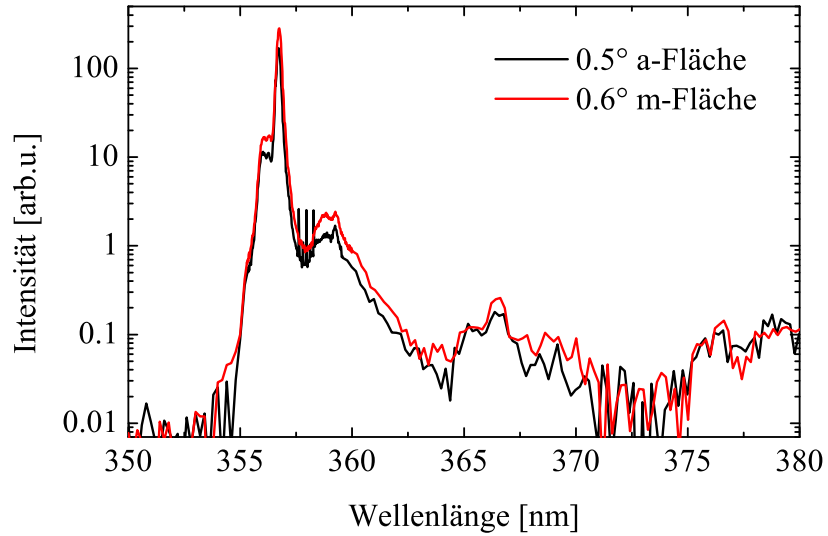


Abbildung 5.15.: Tieftemperatur-Photolumineszenzmessungen an HVPE-Schichten mit unterschiedlich verkippten HVPE-Schichten.

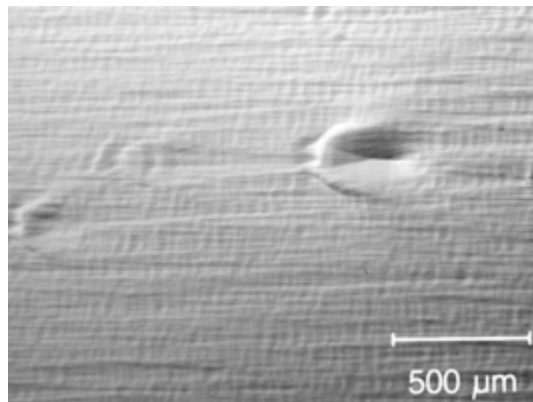


Abbildung 5.16.: Normalkontrast-Mikroskopaufnahme einer 80 μm dicken HVPE-Schicht auf einem 1° Richtung m-Fläche fehlorientierten Substrat.

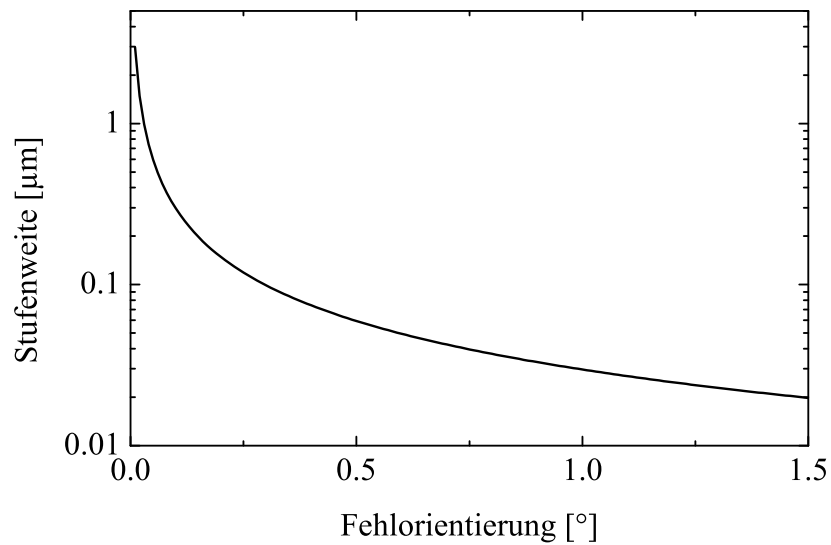


Abbildung 5.17.: Diagramm der Stufenweite in Abhängigkeit der Fehlorientierung des Galliumnitridkristalls zur Oberfläche.

ung erzeugten Stufen das Wachstum dominieren und nicht Stufen, die durch die Versetzungen erzeugt wurden. Durch diese regelmäßigen Stufen ist es möglich, glatte Oberflächen in der HVPE zu erzeugen.

Einfluss der Richtung der Fehlorientierung

Wegen den Symmetrieeigenschaften des hexagonalen Kristalls stehen grundsätzlich zwei unterschiedliche Richtungen zur Verfügung, in die eine Fehlorientierung ausprägt sein kann. Durch die 6-zählige Symmetrie kommt es bei einer Rotation um die *c*-Achse alle 30° zu einem Wechsel zwischen *a*- und *m*-Flächen.

Die Gegenüberstellung der Oberflächenmorphologie verschiedener Richtungen der Fehlorientierungen ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Die Oberfläche der zur *a*-Fläche des Substrates verkippten Schicht besitzt eine etwas geringere Rauigkeit als die Verkipfung senkrecht dazu. Der Unterschied in den Richtungen scheint keine bedeutende Rolle zu spielen, da dieser Unterschied erst bei größeren Fehlorientierungen zu erkennen ist. Bei geringeren Fehlorientierungen konnte kein Unterschied festgestellt werden.

5. HVPE-Wachstum

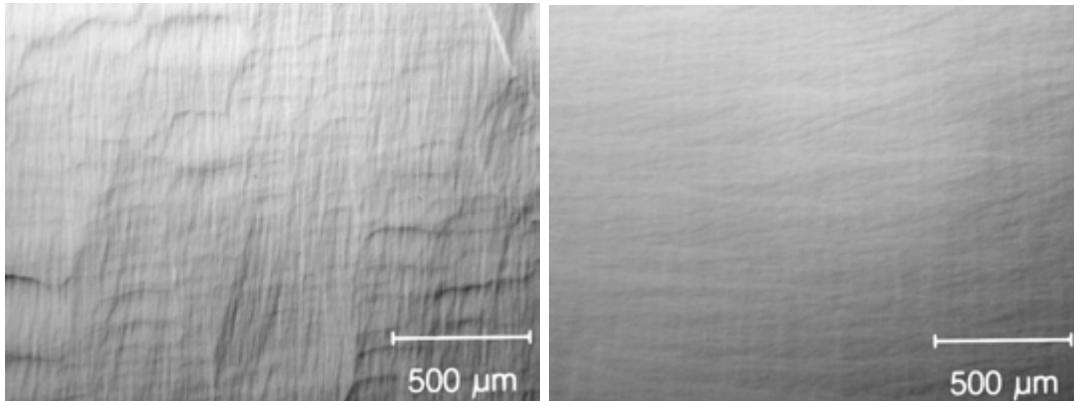


Abbildung 5.18.: Normarski-Kontrast-Mikroskopaufnahme von 80 µm dicken HVPE-Schichten mit unterschiedlichen Richtungen der Fehlorientierung. Links: Saphir Fehlorientierung 0.5° Richtung der m-Fläche; Rechts: Saphir-Fehlorientierung 0.6° in Richtung zur a-Fläche des hexagonalen Kristalls.

Eigenschaften der Oberfläche

Makroskopische Oberflächenrauigkeiten von HVPE-Schichten lassen sich schwer bestimmen. Man kann die deutliche Strukturierung der Oberfläche in Normarski-Kontrast-Mikroskopaufnahme erkennen, jedoch kann damit kein Wert für die Oberflächenrauigkeit bestimmt werden. AFM-Aufnahmen, mit denen oft Oberflächenrauigkeiten bestimmt werden, besitzen einen zu geringen Messbereich, um diese makroskopische Rauigkeit bestimmen zu können. Die bestimmten Rauigkeiten zeigen keine signifikanten Unterschiede, die in Zusammenhang mit der beobachteten Oberflächenmorphologie gebracht werden können. In Abbildung 5.19 sind zwei Profilometermessungen gezeigt, mit denen es möglich ist, einen Wert für die Oberflächenrauigkeit zu ermitteln. Hiermit ist es möglich, eine Korrelation zwischen der Oberflächenmorphologie und Rauigkeit herzustellen. Die Auswertung des Oberflächenprofils ergibt eine Rauigkeit von 29.2 nm RMS für die Schicht auf exakt orientiertem Substrat. Der Wert für das 0.3° fehlorientierte Substrat beträgt 10.7 nm RMS und ist vergleichbar mit MOVPE-Startschichten, die eine Rauigkeit von 9.0 nm RMS aufweisen. Dies zeigt, dass auf diesen Schichten direkt Bauelemente epitaxiert werden können, ohne dass die Oberfläche durch eine Politur vorbereitet werden muss. Ein weiteres Indiz für die hohe Oberflächengüte fehlorientierter Schichten ist das Reflexionsspektrum (Abbildung 5.20). Aus der Tatsache, dass Interferenzen bei einer Schichtdicke von 76 µm bis zu einer Wellenlänge von 700 nm deutlich zu erkennen sind, kann der Wert für die Oberflächenrauigkeit auf weniger als 100 nm bestimmt werden.

5.4. Fehlorientierung der Startschicht

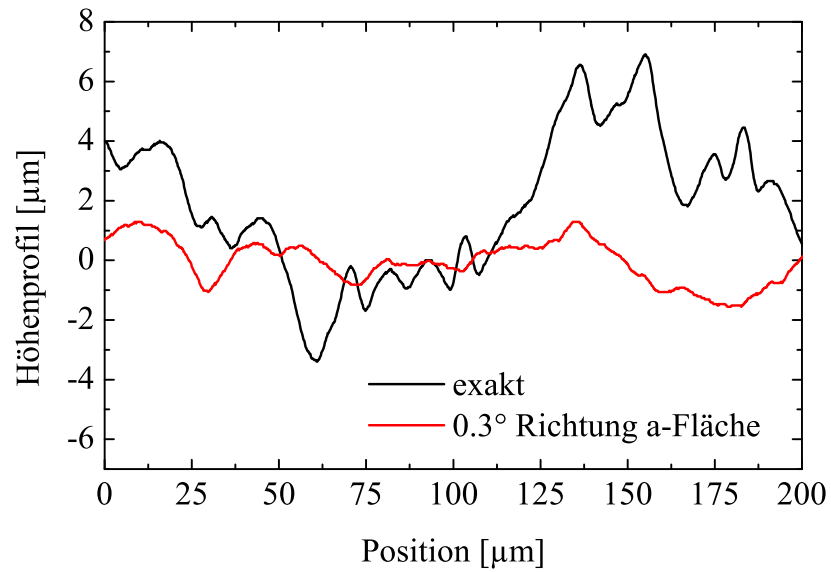


Abbildung 5.19.: Oberflächenprofilometermessungen unterschiedlich verkippter HVPE Schichten.

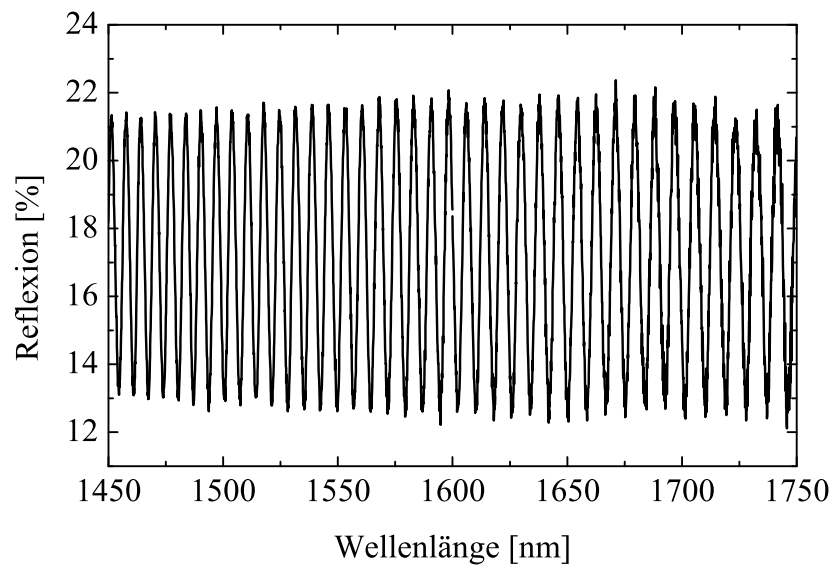


Abbildung 5.20.: Reflexionsspektrum einer 76 µm dicken HVPE-Schicht auf 0.3° fehlorientiertem Substrat.

5.5. Einfluss der Startschicht

Die Verkippung der Startschicht selbst hat keinen direkten Einfluss auf das Wachstum dicker HVPE-Schichten. Sie beeinflusst hauptsächlich die Oberflächenmorphologie, im Gegensatz zum Aufbau der Startschicht, die direkten Einfluss auf die Rissbildung der HVPE-Schichten nimmt. In diesem Abschnitt sollen daher einige Strukturen vorgestellt und verglichen werden, die es ermöglichen, dicke GaN-Schichten auf Saphir zu erzeugen.

Verspannung

Für die Untersuchung des Einflusses der Nukleation standen verschiedene Strukturen aus unterschiedlichsten Labors zur Verfügung. Die Untersuchungen an diesen Schichten zeigten, dass die Verspannung der Startschicht und deren Qualität einen nicht zu vernachlässigbaren Parameter darstellt und meist verantwortlich für die Bildung von Rissen während des HVPE-Wachstums ist. Wie schon in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, kann die Nukleation auf Saphir mit unterschiedlichen Verfahren erfolgen (Abschnitt 4.2.1). Unsere MOVPE-Schichten auf diesen Nukleationsschichten zeigen keine morphologischen Unterschiede [110]. Sie besitzen eine identische Defektdichte, bestimmt durch chemisches Ätzen mit HCl [81] und auch gleiche Halbwertsbreiten der untersuchten Reflexe im Röntgendiffraktometer. Ein Unterschied besteht jedoch bei der Position der Donator-gebundenen Exzitonen in der Photolumineszenz (Abbildung 5.21) und somit dem Verspannungszustand der auf der Nukleation gewachsenen Schicht.

MOVPE-Schichten, welche auf einer AlN-Nukleation abgeschieden wurden, besitzen den Übergang des Donator-gebundenen Exzitons (D_0, X) bei einer Position von 3.492 eV (Abbildung 5.21). Diese Position entspricht einer relativen Dehnung der c Gitterkonstante von $\varepsilon_{\perp} = \Delta c/c = 1.3 \cdot 10^{-3}$ (siehe auch Abschnitt 2.3) als Konsequenz der kompressiv biaxialen Verspannung in der c -Ebene. Hauptsächlich wird diese Verspannung durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen GaN und Saphir verursacht. Somit ist anzunehmen, dass diese Proben während des Wachstums nahezu unverspannt sind. Im Gegensatz dazu weisen Startschichten mit einer Galliumnitridnukleation einen erheblich geringeren Verspannungswert von nur $\varepsilon_{\perp} = \Delta c/c = 7 \cdot 10^{-4}$ auf, welcher einer Peakposition von 3.482 eV entspricht. Wird hier wieder die thermische Verspannung bei Wachstumstemperatur hinzugerechnet, so ist anzunehmen, dass Proben auf einer Tieftemperatur-GaN-Nukleation während des Wachstums eine tensile Verspannung aufweisen [111].

Bei einer Schichtdicke von nur 10 μm kann kein signifikante Unterschied (Abbildung 5.22 oben) beider Proben festgestellt werden. Beide Oberflächen zeigen eine nahezu identisch glatte Morphologie ohne Risse. Ab einer kritischen Schichtdicke kommt es jedoch auf Schichten mit einer Galliumnitrid-Nukleation zur

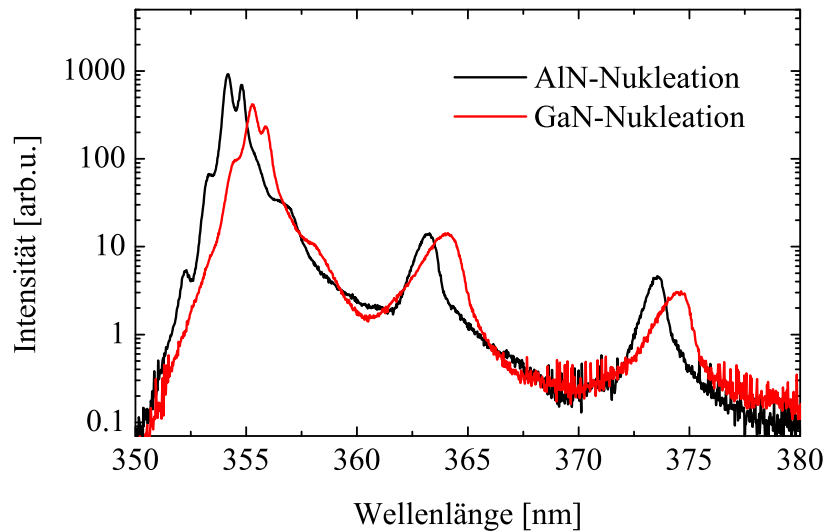


Abbildung 5.21.: Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren der MOVPE-Startschichten auf AlN- und GaN-Nukleation.

Ausbildung von Rissen. In Abbildung 5.22 sind Aufnahmen von 40 μm dicken Schicht gezeigt. Bei der rechten Aufnahme (Tieftemperatur-GaN-Nukleation) ist eine deutliche Rissstruktur zu erkennen. Eine nähere Untersuchung der Proben ergibt, dass sich die Rissstruktur bereits während des Wachstums ausbildet, da bereits ein Teil der entstanden Risse überwachsen wurde. Ansonsten zeigen beide Schichten identische Eigenschaften.

Die Photolumineszenzmessungen (Abbildung 5.23) an diesen Schichten zeigen immer noch eine deutlich messbare Verspannung, wenngleich auch diese wesentlich geringer und schon nahe an der unverspannten Position (D^0, X) von 3.472 eV ist. Hierbei ist zu beachten, dass der Wert der Verspannung nur an der Oberfläche angegeben werden kann (Kapitel 2, Verspannungsprofil). Die verstärkte Rissbildung von Proben auf einer Galliumnitrid-Nukleation weist darauf hin, dass diese bei Wachstumstemperatur eher tensil verspannt sind. Diese tensile Verspannung begünstigt die Rissbildung, während das eher unverspannte Wachstum auf einer AlN-Nukleationsschicht diese verhindert.

Auf Templates mit einer Aluminiumnitridnukleation ist es möglich, mehr als 140 μm dickes Galliumnitrid direkt rissfrei abzuschneiden, ohne dass Zwischenschichten eingefügt werden, die die Rissbildung unterdrücken [110, 112]. Aufgrund des Unterschieds der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Galliumnitrid und Saphir kommt es zu einer starken Verkrümmung des Wafers. In Abbildung 5.24 ist die Peakposition des (0002)-Reflexes gegenüber der Verschiebung

5. HVPE-Wachstum

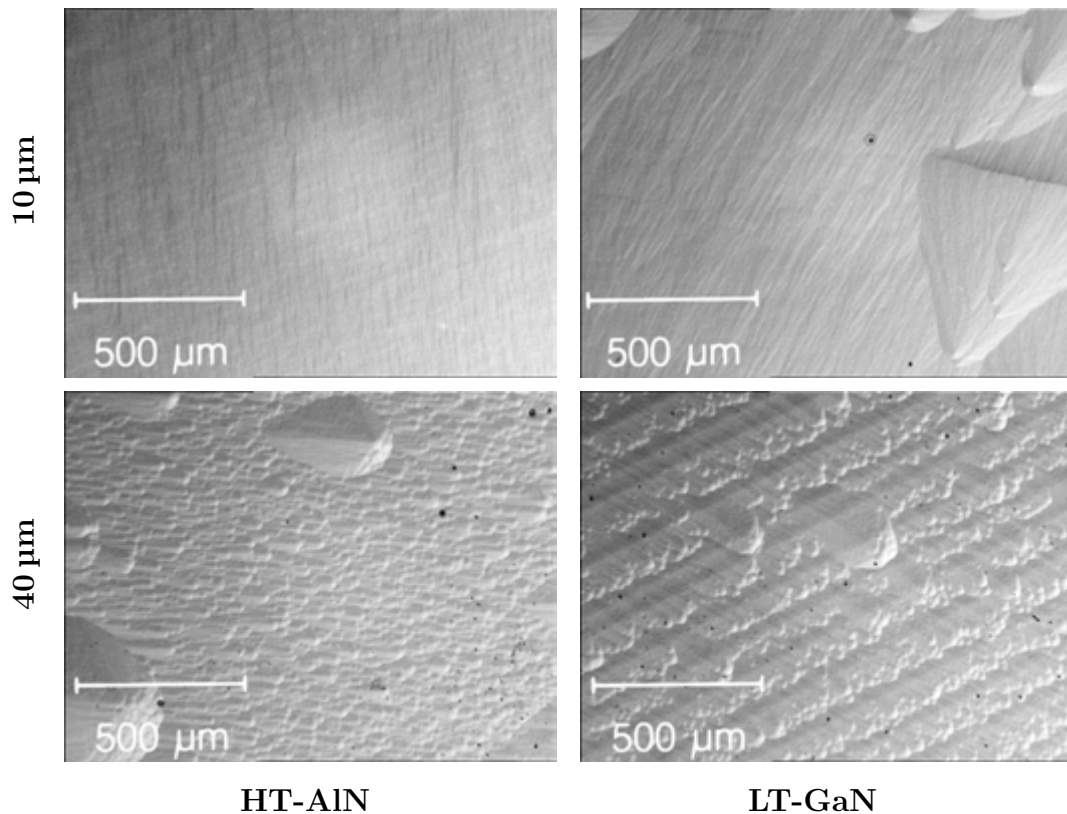


Abbildung 5.22.: Normarski-Kontrast-Mikroskopie von HVPE-Oberflächen unterschiedlicher Schichtdicke und Nukleation. Bei dickeren Schichten sind deutliche Risse auf der Startschicht mit LT-GaN-Nukleation (unten rechts) zu erkennen.

der Probe aufgetragen. Aus dieser Verschiebung lässt sich der Krümmungsradius der Probe zu einem Wert von 68 cm bestimmen. Durch die zwei orthogonalen Messungen kann, wie erwartet, die sphärische Krümmung bestätigt werden. Vergleicht man diese gemessene Krümmung mit dem theoretisch zu erwarteten Wert aus dem einfachen Modell in Abschnitt 2.4 in dieser Arbeit, so kann zunächst eine relativ gute Übereinstimmung gefunden werden. Aus Abbildung 2.10 kann für eine Substratdicke von 430 μm und eine GaN-Schichtdicke von 80 μm eine Krümmungsradius von ca. 60 cm entnommen werden.

Die Abweichung des Modells um ca. 8 cm kann auf verschiedene Einflussfaktoren zurückgeführt werden. Im einfachsten Fall kann der Unterschied in den Krümmungswerten über einen Fehler in der Bestimmung der Schichtdicke bzw. durch die inhomogene Abscheidung der GaN-Schicht erklären werden - die Inhomogenität von Mitte des Wafers zum Rand beträgt bei dieser Probe ca. 15 % der GaN-Schichtdicke, siehe auch Abschnitt 5.2.1. Allein diese Annahme ist jedoch nicht ausreichend, um den Fehler im einfachen Modell zu erklären. Ein weiterer

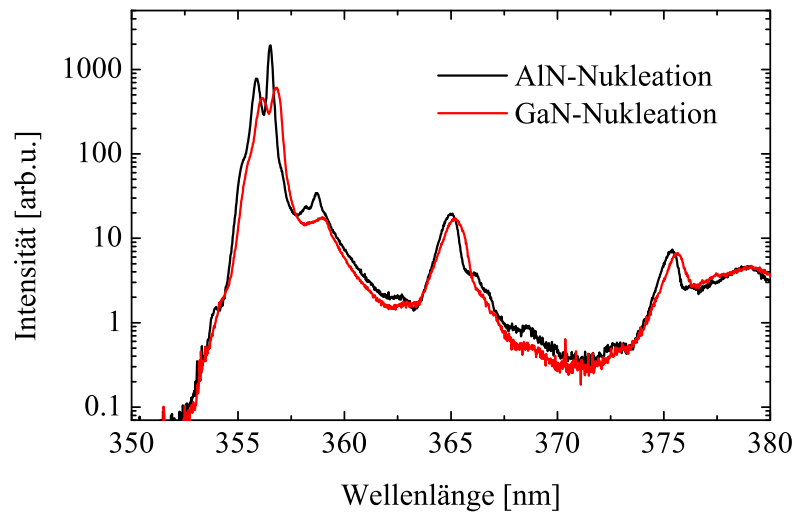


Abbildung 5.23.: Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren 40 μm dicker HVPE-Schichten auf Startschichten mit AlN- und GaN-Nukleation

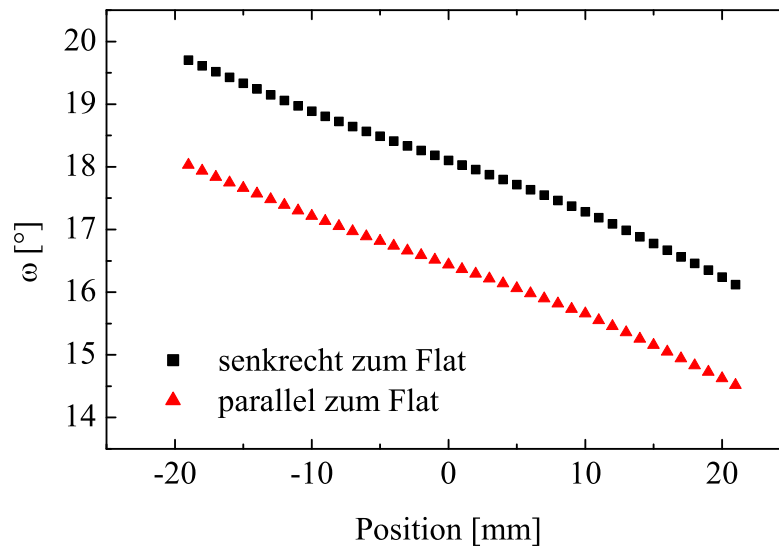


Abbildung 5.24.: Krümmungsmessung einer ca. 80 μm dicken HVPE-Schicht auf einem 430 μm dicken Saphir-Substrat. Es wurden die ω -Werte des (0002)-Reflexes über die Verschiebung parallel und senkrecht zum Flat aufgetragen, um die Verkrümmung der Probe bestimmen zu können.

5. HVPE-Wachstum

Einflussfaktor ist die Temperatur, für die unverspanntes Wachstum vorliegt. In der theoretischen Beschreibung muss die angenommene Temperatur, für die unverspannten Wachstum vorliegt, reduziert werden, um eine geringere Krümmung zu erhalten. Desweiteren können sich die Materialparameter für Saphir und vor allem GaN durch eine hohe Defektdichte und Dotierungen verändern und so weiter die reale Krümmung der Probe beeinflussen. Diese Messung zeigt, dass das einfache Modell aus Abschnitt 2.4 sich für die entstehende Verformung und Verspannung der Probe während des Abkühlens von der Wachstumstemperatur eignet, jedoch müssen die Parameter und das Modell besser angepasst werden, um auch beispielsweise auf die Reduzierung der Defektdichte mit steigender GaN-Schichtdicke zu reagieren.

6. Freistehendes Galliumnitrid

Im vorherigen Kapitel wurde die HVPE und die Abscheidung dicker Schichten (ca. 80 μm) beschrieben. Es konnten dicke GaN-Schichten rissfrei in exzellenter Materialqualität abgeschieden werden. GaN dieser Qualität ist eine wichtige Grundlage für die Herstellung freistehender Schichten. Ziel dieses Kapitels ist es nun, Konzepte aufzuzeigen, diese Schichten abzulösen und als freistehende Substrate zu nutzen.

In dieser Arbeit konnten verschiedene Ansätze untersucht werden, freistehendes GaN zu erzeugen. Zum einen besteht die Möglichkeit, das Substrat zu entfernen, oder aber auch aufgrund der thermischen Verspannung die Selbstablösung einer dicken Schicht zu erreichen. Einige der so erzeugten freistehenden Proben und deren exzellenten Eigenschaften werden zum Abschluss des Kapitels vorgestellt.

6.1. Substratentfernung

Die prinzipiell einfachste Methode, freistehendes GaN zu erzeugen, ist, das Substrat zu entfernen, auf dem die Schicht abgeschieden wurde. Hierbei wird das Substrat über einen chemischen Prozess oder über mechanische Verfahren abgelöst. Zwei Ansätze werden in diesem Abschnitt beschrieben. Dies ist zum einen das Wachstum auf Silizium, welches sich in einem nasschemischen Ätzprozess entfernen lässt, und zum anderen der mechanische Ansatz, die Entfernung des Saphirsubstrates mittels Laser-Lift-Off.

6.1.1. Chemisches Entfernen des Substrates

Damit nach dem Wachstum einer dicken GaN-Schicht das Substrat chemisch entfernt werden kann, muss sich das Substrat leicht, vornehmlich in einer nasschemischen Lösung entfernen lassen, ohne dass dabei auch die GaN-Schicht beschädigt wird. Neben der Anforderung, Galliumnitrid in guter Qualität abscheiden zu können, muss auch die Beständigkeit gegen die im HVPE-Prozess herrschenden Bedingungen gegeben sein, welches bei vielen zur Verfügung stehenden Substraten nicht ohne weiteres gewährleistet ist.

Substrate, die sich für die Epitaxie von GaN verwenden lassen, wurden bereits in Abschnitt 2.2.1 genannt. (111) Silizium ist ein kostengünstiges Startsubstrat,

6. Freistehendes Galliumnitrid

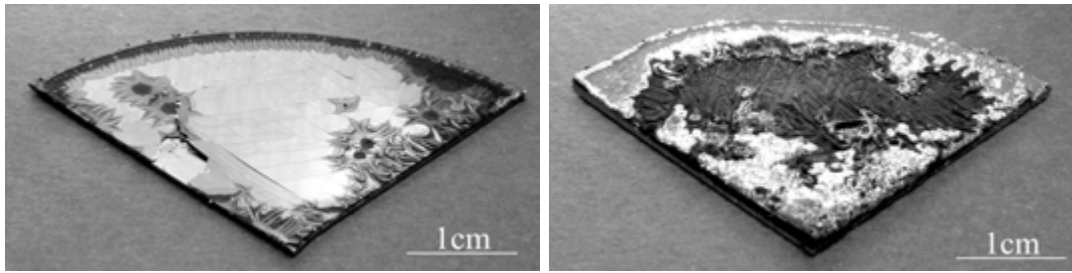


Abbildung 6.1.: Aufnahmen von 1/4 Si-Wafern mit 90 μm (links) und nominell 360 μm HVPE-Schichtdicke (rechts).

auf dem es möglich ist, GaN-Schichten und Bauelemente in guter Qualität abzuscheiden [32]. Die Nukleation der Startschicht ist beim Wachstum auf Silizium kritisch, da sich hier leicht eine hohe Defektdichte bildet. Um dies zu lösen und um den großen Unterschied der Gitterkonstanten zu überwinden, wurden verschiedene passivierende Schichten wie z.B. AlAs [113, 114], GaAs [115], LT-GaN [116] oder ZnO [116] untersucht, die auch das weitere Wachstum von GaN ermöglichen. Die größte Herausforderung besteht jedoch darin, den Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, siehe dazu auch Tabelle 2.2, zu überwinden. Der kleinere thermische Ausdehnungskoeffizient von Silizium im Vergleich zu Galliumnitrid führt beim Abkühlen von Wachstumstemperatur zu einer tensilen Verspannung der Schicht und somit zu einer erhöhten Rissempfindlichkeit in Richtung der Spaltebenen [117]. Dieses Rissverhalten verstärkt sich beim Wachstum dicker Schichten.

Als Startschichten dienten 2 Zoll große Siliziumsubstrate mit einer 1.5 μm dicken GaN-Schicht, die von A. Dadgar (AZZURO) zur Verfügung gestellt wurden. Auf dieser Schicht wurde zunächst eine 90 μm dicke HVPE-Schicht abgeschieden, siehe Abbildung 6.1 (links). Diese Schicht zeigt deutliche Risse der GaN-Schicht, die durch die thermische Verspannung während des Abkühlens entstanden sind. Es sind auch die Anzeichen für eine Zersetzung des Siliziumsubstrates durch den HVPE-Prozess zu erkennen. Dies ist besonders gut am Rand und an Stellen, an denen die Startschicht nicht geschlossen ist, zu erkennen. Dort kommt es zu einer Verschlechterung der Morphologie bzw. zu einer möglichen SiN-Bildung. Dieses Verhalten verstärkt sich mit zunehmender Depositionszeit, siehe Abbildung 6.1 (rechts). Diese Schicht wurde auf das gleiche Startsubstrat abgeschieden mit einer nominellen Dicke von 360 μm .

Durch die längere Depositionszeit kommt es verstärkt zu einer Siliziumnitridbildung und zur Legierungsbildung zwischen Silizium und Gallium. Die Legierungsbildung zeigt sich deutlich durch die metallischen Strukturen an der Oberfläche. Trotz der starken Bildung metallischer Ablagerungen auf der Oberfläche wurden weniger Risse festgestellt als auf der Schicht mit geringerer Dicke.

6.1. Substratentfernung

Um die Bildung einer Si-Ga-Legierung und der damit verbundenen Zerstörung der Wachstumsebene zu vermeiden, muss die freie Siliziumoberfläche passiviert werden. Durch die Verwendung der 1.5 μm dicken GaN-Startschicht sollte dies erreicht werden. Wie jedoch die Versuche zeigten, reicht eine einfache Startschicht nicht aus, um das Siliziumsubstrat vor den Prozessbedingungen in der HVPE zu schützen. Durch kleine Defekte in der GaN-Schicht und durch Risse, die durch die tensile Verspannung der GaN-Schicht auf Silizium entstehen, können freie Siliziumflächen entstehen. Es besteht die Möglichkeit, die freien Siliziumoberflächen in einem thermischen Oxidationsprozess [118] zu maskieren oder zu nitridieren [119]. Dieser Vorgang reduziert auch eine mögliche Dotierung der gewachsenen Schicht durch Si-Atome aus dem Substrat.

Abbildung 6.1 zeigt, dass es prinzipiell möglich ist, dickes GaN auf Silizium abzuscheiden, um so freistehende GaN-Schichten zu erzeugen. Es muss jedoch die Zersetzung des Substrates während dem Prozess durch eine zusätzliche Passivierung vermieden werden, um eine ausreichend dicke GaN-Schicht erzeugen zu können.

Dieses Kriterium ist auch für andere Substrate entscheidend z.B. Zinkoxid. Der Vorteil von Zinkoxid liegt darin, dass es ebenfalls eine Wurtzit-Struktur aufweist und nahezu dieselben Gitterparameter wie Galliumnitrid besitzt. Dies reduziert die Verspannung und Defektdichte der darauf gewachsenen GaN-Schicht. Ein weiterer Vorteil ist, dass Zinkoxid sehr leicht durch eine wässrige Lösung von HCl geätzt werden kann. Hierin liegt jedoch auch der Nachteil, dass Zinkoxid während des HVPE-Prozesses stark angegriffen wird. Um dennoch Zinkoxid nutzen zu können muss vor dem HVPE-Wachstum die freie Zinkoxidoberfläche geschützt werden. Eine Möglichkeit besteht darin, eine ZnO-Schicht mittels einer dünnen MOVPE-Tieftemperatur-Galliumnitridschicht zu schützen. Die Problematik besteht dabei, dass die kristalline Qualität schlecht ist und dies Auswirkungen auf die darauf gewachsene GaN-Schicht hat. Es müssen viele Prozessparameter, wie beispielsweise der Ammoniakfluss, Wasserstofffluss und die notwendigen Temperaturen, angepasst werden, um die ZnO-Schicht nicht anzugreifen [66]. Lee et al. [67] erzeugten mittels Molekularstrahlepitaxie eine Schutzschicht. Beim anschließenden Überwachsen mittels HVPE wurde die ZnO-Schicht bereits zu Beginn aufgelöst und es kam zum verspannungsfreiem Wachstum auf der entstandenen dünnen Galliumnitridschicht.

Wegen der komplexen Prozessführung wurde dieser Ansatz nicht weiter untersucht, um die Ablösung großer qualitativ hochwertiger GaN-Schichten zu realisieren.

6. Freistehendes Galliumnitrid

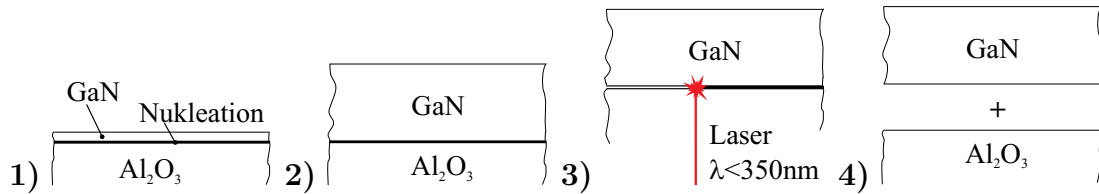


Abbildung 6.2.: Schematische Herstellung einer freistehenden Galliumnitridschicht mittels Laser-Lift-Off. Auf eine Startschicht (1) wird zunächst eine dicke Galliumnitridschicht gewachsen (2) um dann die Schicht mittels einem Hochleistungslaser vom Startsubstrat zu trennen (3) um daraus eine freistehende Probe (4) zu erhalten.

6.1.2. Substratentfernung mittels Laser-Lift-Off

Eine Methode, dicke freistehende Galliumnitrid-Substrate zu erzeugen, ist die Laser-unterstützte Ablösung (LLO). Wie in der schematischen Zeichnung aus Abbildung 6.2 zu entnehmen ist, wird die Galliumnitridschicht mit Hilfe eines Lasers vom transparenten Substrat entfernt [120].

Vorteil dieses Verfahrens ist, dass Saphir als Substrat verwendet werden kann [120]. SiC kann nicht verwendet werden, da das Substrat für die nötige Wellenlänge des Exzimer-Lasers, mindestens 350 nm, nicht transparent ist. Im Idealfall könnte das Saphir-Substrat wieder genutzt werden, da prinzipiell das Substrat nicht beschädigt wird. Ausgenommen sind durch die thermische Verspannung zwischen der Galliumnitridschicht und dem Saphirsubstrat [40] entstandene Mikrorisse. Es müssen während des Wachstums keine besonderen Opferschichten eingebaut werden, im Gegenteil, die qualitativ schlechte Nukleationsschicht wird durch den Prozess entfernt. Kommerziell erhältliche Laser reichen aus, um in kurzer Zeit komplette 2-Zoll-Wafer abzulösen [120].

Die hochenergetischen Laserpulse werden in einer dünnen Schicht im Galliumnitrid absorbiert. Die absorbierte Leistung führt zu einer thermischen Zersetzung in metallisches Gallium und in gasförmigen molekularen Stickstoff, wie folgende Reaktionsgleichung zeigt:



Diese Dekomposition des Halbleiters führt zur Trennung zwischen Substrat und der darüberliegenden Galliumnitridschicht. Die lokal begrenzte Trennung zwischen Substrat und gewachsener Schicht führt zu starken Spannungen im abgelösten Bereich. Damit komplette 2-Zoll-Proben abgelöst werden können, muss der Ablöseprozess optimiert werden, um so die bei der Ablösung entstehenden Spannungen zu reduzieren. Zum einen kann auch durch den Einsatz einer sehr hohen Laserleistung die abgelöste Fläche pro Laserimpuls vergrößert werden, um die Prozesszeit für die Ablösung zu reduzieren. Zum anderen wird zur Reduzie-

rung der thermischen Verspannung zwischen Substrat und Schicht die Probe auf einen Träger montiert, der während des Ablöseprozesses auf mehr als 600 °C erhitzt wird. Durch diese Maßnahmen konnte die Ablösung kompletter 2-Zoll-Wafer erreicht werden [34, 120, 121].

Ablöseversuche an eigenen Proben mittels Laser unterstützter Separation zeigten, dass die Dicke eine entscheidende Rolle für die Stabilität der abgelösten Schicht ist. Die zu diesem Zeitpunkt zur Verfügung stehenden Proben wiesen eine Schichtdicke von 80 bis 130 µm auf. Die größten abgelösten Proben mit einer Größe von ca. 5×15 mm zeigten nach dem Ablösen eine konkave Krümmung, die auf eine starke Restverspannung der abgelösten Schicht schließen lässt.

Eine Steigerung der GaN-Schichtdicke kann die Stabilität der Probe für den LLO-Prozess entscheidend verbessern [120]. Jedoch steigt mit der Filmdicke auch die Bruchgefahr der Probe beim Abkühlen und Transport. Ein in-situ Prozess knapp unterhalb der Wachstumstemperatur würde den Prozess stabilisieren, ist jedoch wegen der hohen Leistung und der nötigen Fokussierung der Lasers schwer zu realisieren. Für einzelnen Bauelemente, beispielsweise Dünnfilm-LEDs, konnte durch das Entfernen des Substrates die Leistung und Lebensdauer gesteigert werden [122]. Dies zeigt, dass der LLO-Prozess für die Herstellung einzelner Bauelemente von Bedeutung ist. Für die Herstellung freistehender Substrate sind die genannten Probleme für einen industriellen Prozess abzuwägen, da er sehr aufwendig und teuer erscheint.

6.2. Selbstseparation

Bisher wurden Verfahren beschrieben, die die Erzeugung freistehender Galliumnitridschichten durch das Entfernen des Substrates ermöglichen. Diese Prozesse benötigen zusätzliche Prozesszeit nach dem Wachstum der Schicht und sind zum Teil schwer zu kontrollieren. Bei den chemischen Verfahren entstehen Verunreinigungen der Schicht, verursacht durch das ätzbare Substrat. Bei mechanischen Verfahren besteht eine höhere Gefahr, dass die freistehende Schicht durch den Separationsprozess bricht. In den folgenden Abschnitten sollen Verfahren beschrieben werden, bei denen die Trennung zwischen Substrat bzw. Startschicht und der dick gewachsenen Galliumnitridschicht während des Wachstumsprozesses, bzw. beim Abkühlen erfolgen soll – Selbstseparation.

6.2.1. Prinzipielles Vorgehen

Bei der Selbstseparation wird der Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat genutzt, um die Trennung zu erreichen. Abbildung 6.3 soll die Vorgehensweise verdeutlichen. Zunächst wird auf das Substrat oder auf eine dünne Startschicht die Separationsschicht aufgebracht, in der die Trennung/Bruch erfolgen soll. Nach dem anschließenden Wachstum einer

6. Freistehendes Galliumnitrid

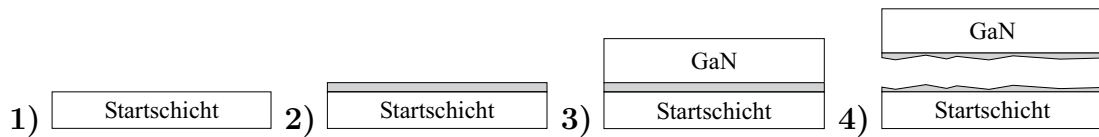


Abbildung 6.3.: Schematische Herstellung einer freistehenden Galliumnitridschicht durch Selbstablösung. Auf die Startschicht (1) wird eine leicht reißende Schicht (2), wie die Perforation einer Briefmarke, aufgebracht. Durch das Wachstum einer dicken Schicht (3) kommt es zu Spannungen zwischen der Startschicht und der dicken Galliumnitridschicht. Diese Verspannungen führen im Idealfall zu einem horizontalen Riss in der leicht reißenden Schicht und man erhält freistehende Galliumnitridsubstrate (4).

dicken Schicht und dem dann folgenden Abkühlen auf Raumtemperatur kommt es zu einer thermischen Verspannung zwischen Schicht und Substrat. Diese Verspannung soll zum horizontalen Bruch in der Trennschichten führen, um so freistehendes GaN zu erzeugen.

Voraussetzung für diese Methode ist ein möglichst großer Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und gewachsener Schicht. Kompressiv verspannte Schichten zeigen eine geringere Rissbildung als tensil verspannte Schichten. Aus diesem Grund sind Substrate mit höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten wünschenswert, da sie die gewachsene Schicht kompressiv beim Abkühlen verspannen und so die Rissbildung in der gewachsenen Schicht minimieren.

Die Trennschicht, in der der horizontale Bruch bzw. die Ablösung erfolgen soll, sollte folgende Eigenschaften aufweisen. Zum einen muss sie das Wachstum von Galliumnitrid in hoher Qualität zulassen, zum anderen muss sie schwach sein, damit sich der horizontale Bruch in ihr ausbreitet. Diese Eigenschaften können durch verschiedene Ansätze gelöst werden.

6.2.2. Ex-Situ-Trennschichten

Ex-situ Trennschichten müssen vor dem Wachstum einer dicken Schicht außerhalb des Reaktors aufgebracht bzw. erstellt werden. Sie können direkt auf das Substrat selbst als auch auf eine GaN-Startschicht aufgebracht werden.

TiN-Zwischenschicht

Oshima et al. [95] entwickelten eine poröse TiN-Trennschicht. Auf einer dünnen Startschicht mit einer Dicke von ca. 300 nm wird eine 20 nm dicke Titanschicht aufgedampft. Diese wird dann zu Beginn des HVPE-Prozesses in einer Ammoniakatmosphäre nitridiert. Je nach Mischung des Trägergases aus Wasserstoff und Stickstoff entstehen unterschiedlich große, lochartige Strukturen an der GaN/TiN/GaN-Grenzfläche. An dieser Grenzfläche entstehen teils große Lücken im Material, die als Bruchstelle für einen Ablöseprozess dienen können. Die Entstehung der Hohlräume wird durch eine katalytische Reaktion an der TiN-Schicht verursacht. Miyake et al. [123] beobachteten ähnliche Phänomene an einer Wolfram-Galliumnitrid-Grenzfläche [93].

Wie in Abschnitt 5.3.4 beschrieben, beeinflusst die Trägergasmischung aus Stickstoff und Wasserstoff beim HVPE-Wachstum hauptsächlich die Rissbildung und Wachstumsrate [124]. Es zeigte sich, dass es bei hohem Wasserstoffanteil und reinem Stickstoff im Trägergas verstärkt zur Rissbildung kommt. Oshima et al. [95] beobachtete ein ähnliches Verhalten, weshalb sie auf eine Trägergasmischung aus Stickstoff und Wasserstoff zurückgreifen mussten, um große rissfreie Proben ablösen zu können, obwohl die Schicht in einer reinen Stickstoffatmosphäre eine noch geringere Verbindung zwischen Startschicht und HVPE-Schicht verspricht. Dieser Prozess konnte so weit optimiert werden, dass es Hitachi Cable gelungen ist, bereits 3 Zoll große freistehende Substrate mittels TiN-Zwischenschicht herzustellen [125].

Lithographisch strukturierte dielektrische Maske

Als Trennschicht dient hier eine ex-situ strukturierte dielektrische Maske, wie sie auch für die Defektreduktion mittels ELO (*Epitaxial Lateral Overgrowth*) eingesetzt wird [126, 127]. In Abbildung 6.4 ist der Querschnitt einer Startschicht mit ELO-Unterbau im Elektronenmikroskop zu sehen. Auf dem Ausgangssubstrat wurde eine ca. 1.5 μm dicke Galliumnitrid-Startschicht aufgewachsen, die anschließend mit einer ca. 200 nm dicken dielektrischen Maske aus SiN beschichtet wurde. In diese Maske wurden periodisch Öffnungen geätzt, um dann von dort aus mit dem lateralen epitaktischen Wachstum (ELO) eine geschlossene Schicht zu erzeugen. Beim anschließenden Überwachsen dieser Startschicht mit einer dicken HVPE-Schicht kann die dielektrische Maske mit ihrer periodischen Abfolge wie die Perforation an einer Briefmarke zur Trennung während des Abkühlens führen.

Durch die lithographische Strukturierung der Maske ist es möglich, direkt auf die Separationseigenschaften Einfluss zu nehmen, indem der Füllfaktor gezielt variiert wird. Der Füllfaktor ist der Quotient aus der freien Maskenfläche, in der es zum Anwachsen während des epitaktischen lateralen Überwachsens kommt, und der Periodenweite. Bei fester Öffnung in der Maske mit steigender Periodenweite

6. Freistehendes Galliumnitrid

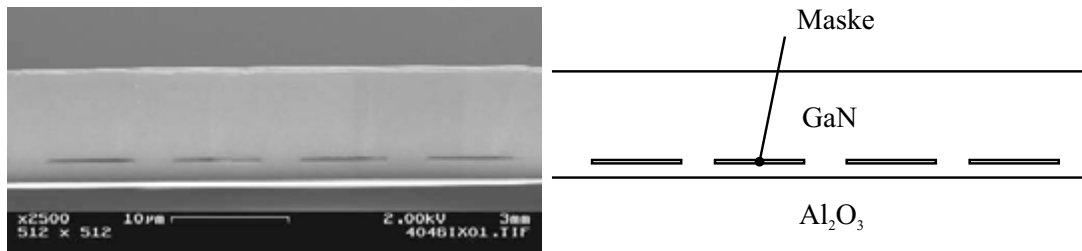


Abbildung 6.4.: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Querschnitts einer ELO-Startschicht (links). Zur Verdeutlichung der Geometrien ist der Querschnitt schematisch gezeichnet (rechts).

sinkt erwartungsgemäß der Füllfaktor. Mit geringerem Füllfaktor sind bessere Separationseigenschaften zu erwarten, da die Kontaktfläche zwischen Substrat und dicker Schicht geringer ist und so die thermische Verspannung leichter zur Trennung führen kann.

Für die ersten Versuche stand eine Streifenmaske mit einer Öffnungsbreite von $3\ \mu\text{m}$ und einer Periode von $11\ \mu\text{m}$ zur Verfügung. Diese Geometrie ergibt einen Füllfaktor von 0.27. Grundlegende Wachstumsexperimente auf solchen Startschichten zeigten, dass durch das laterale Überwachsen der Schicht eine Veränderung bei der Rissbildungsempfindlichkeit erreicht wurde. So konnten auf diesen Schichten stabile dicke Schichten epitaxiert werden, die auf einer Standardstartschicht zu Rissen führt. Mit steigender Schichtdicke ergab sich ein Effekt, der durch die Asymmetrie der Streifenmaske verursacht wurde. Bei einer Schichtdicke von $80\ \mu\text{m}$ zeigten Proben auf dieser Streifenmaske eine asymmetrische Krümmung. Die Krümmungsmessung entlang der Streifen ergab einen Krümmungsradius von $80\ \text{cm}$. Vergleichbare Krümmungsradien wurden auch auf Proben mit derselben Dicke von Substrat und HVPE-Schicht ohne ELO-Unterbau direkt auf einer Startschicht gefunden. Senkrecht zu den Streifen wurde ein Krümmungsradius von nur $26\ \text{cm}$ gemessen. Die Asymmetrie und enorm große Krümmung, die sich auf solchen Startschichten ergibt, zeigt, dass sich durch die Trennschicht die Krümmung des Wafers und somit auch die Verspannung des Schichtaufbaus beeinflussen lässt.

Die für die Selbstseparation nötige Schichtdicke konnte zu diesem Zeitpunkt nur durch mehrmaliges Überwachsen ein und derselben Schicht erreicht werden, da parasitäre Depositionen am Showerhead das Wachstum begrenzte. Zusätzlich musste darauf geachtet werden, dass die thermische Verspannung nach jedem Epitaxieren nicht zum Bruch der Probe führt. Es konnte durch das Wachstum auf ELO-Strukturen eine Schichtdicken von mehr als $150\ \mu\text{m}$ erreicht werden, ohne dass während des Abkühlens auf Raumtemperatur Risse beobachtet wurden. Ergänzend wurden die Proben zwischen den Wachstumsruns – während der Reinigung des Reaktors zur Entfernung der parasitär gewachsenen Depositionen –

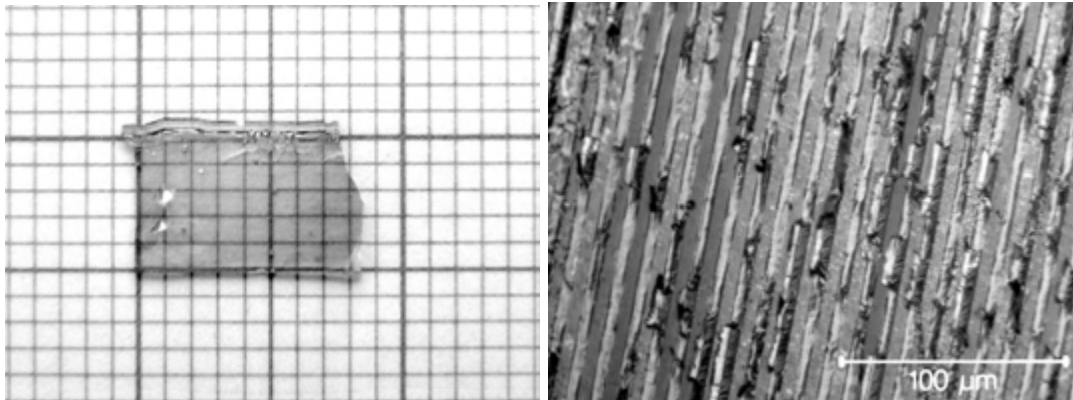


Abbildung 6.5.: Fotografie einer selbstabgelösten Probe auf einer ELO-Startschicht (links). Mikroskopaufnahmen der Rückseite der freistehenden Probe (rechts). Es ist deutlich die Streifenstruktur der Trennschicht zu erkennen.

auf einer Heizplatte mit einer Temperatur von ca. 400 °C gelagert, um die thermischen Verspannungen zu reduzieren. Ab einer Schichtdicke von 300 µm konnte so eine Ablösung während des Abkühlens beobachtet werden (Abbildung 6.5).

Diese ersten Experimente zeigten, dass durch den Einsatz einer dielektrischen Maske eine Selbstablösung induziert werden kann. Um diese Ablösung weiter zu verbessern und größere freistehende Proben zu erzeugen, müssen jedoch verschiedene Parameter optimiert werden. Es muss zum einen die maximal mögliche Schichtdicke, die in einem Run abgeschieden werden kann, erhöht werden, um thermische Zyklen für die Probe zu vermeiden. Dies konnte durch Verbesserungen am Showerhead, speziell durch den Schutz mittel einer Molybdänabdeckung, realisiert werden. Zum anderen muss die Ablösung durch Veränderung der Maskengeometrie vereinfacht werden.

Um die Asymmetrie der Streifenmaske zu reduzieren, wurde eine Maske mit einer hexagonalen Streifenanordnung entwickelt, die eine symmetrische Verspannung der Probe erzeugen soll. Es handelt sich um eine Wabenstruktur mit 3 µm breiten offenen Stegen und unterschiedlichem Durchmesser der maskierten Hexagone, um auch den Einfluss des Füllfaktors zu untersuchen. Die Durchmesser der Waben und der daraus resultierende Füllfaktor sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. In Abbildung 6.6 (links) ist der 2-Zoll-Wafer nach dem Wachstum einer dicken Schicht abgebildet. Es sind deutlich die Quadranten mit unterschiedlichem Füllfaktor zu erkennen.

Diese Proben wurden ebenfalls in mehreren HVPE-Runs hintereinander überwachsen. Nach Erreichen einer Schichtdicke von 600 µm konnte das Ablösen von bis zu 10×8 mm großen Proben beobachtet werden. Wie in Abbildung 6.6 (links) zu erkennen ist, kam es beim Abkühlen zu einer unvollständigen Ablösung im

6. Freistehendes Galliumnitrid

Tabelle 6.1.: Wabendurchmesser und der daraus resultierende Füllfaktor bei einer Öffnungsbreite von 3 μm .

Struktur	Wabenbreite	Füllfaktor
HEX15	15 μm	36 %
HEX30	30 μm	19 %
HEX60	60 μm	9.8 %
HEX100	100 μm	5.9 %

Maskenbereich mit dem höchsten Füllfaktor (3. Quadrant), während es bei den anderen Maskenbereichen zur vollständigen Ablösung kam. Es ist jedoch zu beachten, dass bei einem kleinen Füllfaktor mehr Material lateral über die Maske wachsen muss, um eine geschlossene Schicht zu erhalten. Dies führt vor allem bei sehr kleinen Füllfaktoren (HEX100 mit 5.9%) zu Schwierigkeiten.

Unter der Annahme eines lateralen zu vertikalen Wachstumsverhältnisses von 1 wird im Idealfall eine 50 μm dicke Schicht benötigt, um eine Maskenbreite von 100 μm zu überwachen. Durch eine Vergrößerung des lateralen zu vertikalen Wachstumsverhältnisses kann die nötige Schichtdicke reduziert werden. Es entsteht dadurch eine Vergrößerung des Wing-Tilts [68]. Bei der Koaleszenz kommt es durch das Aufeinandertreffen unterschiedlich verkippter Kristalle zusätzlich zu Defekten (Korngrenzen). Dies führt meist zur Bildung inverser Pyramiden, die die Stabilität der gewachsenen Schicht reduziert. Dieses Verhalten ist in den Normarski-Kontrast-Aufnahmen in Abbildung 6.6 (Mitte) und (rechts) zu erkennen. Es handelt sich hierbei um freistehende Proben, die auf einer HEX30 bzw. HEX100 Maske gewachsen wurden. Die freistehende Probe mit geringerem Füllfaktor besitzt eine glatte Oberfläche. Schichten, die sich vom HEX60-Bereich gelöst haben, zeigen eine Verkippung der Oberfläche, welches auf einen deutlichen Wing-Tilt schließen lässt. Wegen der Rotations-Symmetrie und der kleinen Abmessungen kann hier mittels XRD keine Aussage über die Größe der Verkippung gemacht werden. Vereinzelt zeigen sich inverse Pyramiden, die auf eine schlechte Koaleszenz hinweisen. Bei größeren Maskenbereichen verstärkt sich dieses Problem, wie in Abbildung 6.6 zu sehen ist. Hierin liegt auch die schlechte Stabilität der Probe, die beim Ablöseprozess in kleine Stücke zerbrochen ist. Strukturen, die auf HEX30 abgeschieden wurden, zeigten die besten Eigenschaften. Dies sind größere abgelöste Proben mit geringem Wing-Tilt.

Das Maskenmaterial beeinflusst ebenfalls die Ablöseeigenschaften. Wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, zersetzt siliziumreiches Siliziumnitrid das umliegend abgeschiedene GaN, wodurch große Hohlräume entstehen. Diese Eigenschaft kann für die Selbstablösung genutzt werden, da hier eine ideal perforierte Schicht entsteht. Die aus der Zersetzung des Maskenmaterials resultierende schlechte Oberfläche kann durch das HVPE-Wachstum verbessert werden, wobei die hohe Wachstums-

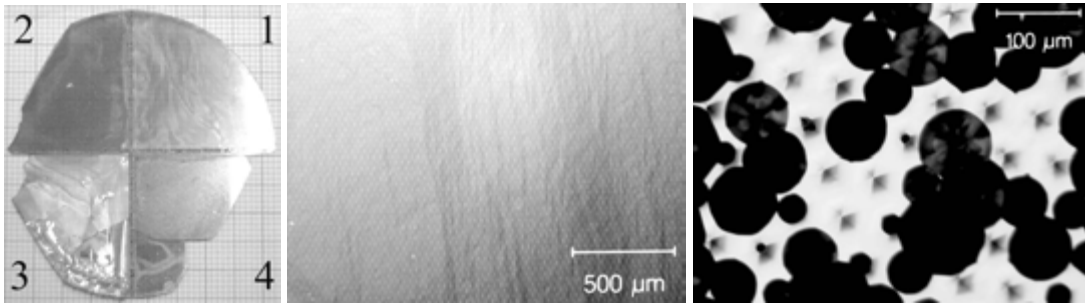


Abbildung 6.6.: Fotografie des 2 Zoll-Wafers nach dem HVPE Wachstumsprozess mit unterschiedlichen Füllfaktoren der Hex-Maske (links). Es ist zu erkennen, dass es im dritten Quadranten zu einer unvollständigen Ablösung gekommen ist. Normarski-Kontrast-Aufnahme der freistehenden Probe mit einer Hex-Periode von $30\ \mu\text{m}$ (Bild Mitte) und $60\ \mu\text{m}$ (Bild rechts) mit vielen Wachstumsdefekten, die durch eine schlechte Koaleszenz verursacht wurden.

rate Unebenheiten in der Startschicht ausgleicht. Dies ist deutlich in Abbildung 6.7 (links) und (rechts) zu sehen.

Die Schichtdicke konnte bei diesen Experimenten nur jeweils bis knapp oberhalb der Separationsdicke gesteigert werden, was dazu führte, dass die HVPE-Schichten nicht stabil genug für einen Separationsprozess der gesamten Waferfläche waren. Es konnten so nur Proben mit einer Größe von $5 \times 8\ \text{mm}$ gewonnen werden. Die freistehenden Proben zeigen jedoch eine exzellente Materialqualität. So konnte, bedingt durch die ELO-Startschicht, eine Defektdichte von nur $3 \cdot 10^6\ \text{cm}^{-2}$ bei einer Schichtdicke von $330\ \mu\text{m}$ nachgewiesen werden. Die optische Spektroskopie zeigt eine Linienbreite der Donator-gebundenen Exzitonen für Silizium und Sauerstoff von weniger als $670\ \mu\text{eV}$. Bei diesen Proben konnten erstmals beide Donatoren im Spektrum getrennt aufgelöst werden. Diese geringe Konzentration an Fremdatomen wird auch durch elektrische Messungen bestätigt. Diese ergaben eine Beweglichkeit von $720\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Ladungsträgerdichte von $7.2 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur und $1780\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Ladungsträgerdichte von $2.8 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ bei $77\ \text{K}$.

Durch das Wachstum auf strukturierten Substraten konnte die Erzeugung freistehender GaN-Proben erstmals untersucht werden. Wie die ersten Versuche jedoch zeigten, sind viele aufwendige Prozessschritte notwendig, die die Herstellung von freistehenden Substraten erschweren und verteuern. Um die aufwendige Präparation der Zwischenschicht zu umgehen, konzentrieren sich die folgenden Abschnitte auf die Erzeugung der Trennschicht im Wachstumsprozess selbst. Ein solcher in-situ Prozess erzeugt die Sollbruchstelle und die dicke freistehende GaN-Probe im Idealfall in einem Wachstumsprozess und verkürzt somit die Herstellungszeit des freistehenden Substrates.

6. Freistehendes Galliumnitrid

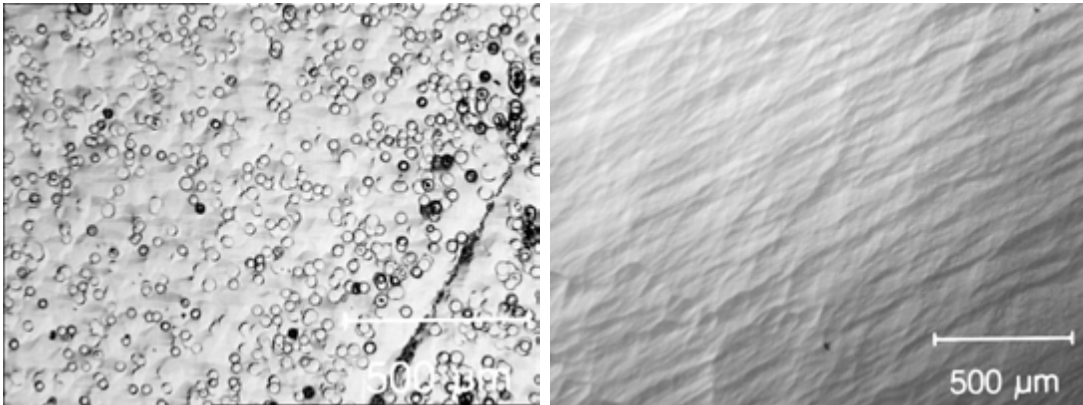


Abbildung 6.7.: Normarski-Kontrast-Aufnahme der Oberfläche einer ELO überwachsenen MOVPE Schicht mit zerstörter SiN-Schicht, wie aus Abbildung 4.8 (links). Oberfläche der Schicht nach dem HVPE Wachstum von 130 μm (rechts).

6.2.3. In-Situ-Trennschichten

Ziel der in-situ Trennschichten ist es, dass sie direkt im Wachstumsprozess erzeugt werden können, um so die aufwendige Präparation einer dielektrischen Maske, wie sie in Abschnitt 6.2.2 beschrieben wird, zu vermeiden. Im Idealfall kann somit die Nukleation auf dem Fremdsubstrat, die Erzeugung der Trennschicht und das anschließende Ablösen der freistehenden GaN-Schicht in einem Epitaxieprozess erfolgen. Durch die in-situ-Abscheidung kann außerdem die optimale Position und Dicke der Trennschicht leichter kontrolliert werden.

Tieftemperatur-Zwischenschicht

Bei diesen Experimenten wird eine bei tiefen Temperaturen abgeschiedene GaN-Schicht als Trennschicht genutzt, in Analogie zu den Experimenten von Zhilyaev et al. [91]. Diese Schichten lassen sich auf einfache Weise während des Prozesses realisieren und würden die Herstellung freistehender GaN-Substrate erheblich vereinfachen.

Die physikalischen und chemischen Probleme, die sich beim Abscheiden von Galliumnitrid bei tiefen Temperaturen ergeben, sind zum einen die geringe Dissoziation von Ammoniak bei Temperaturen kleiner als 900 °C [96], wie auch schon in Abschnitt 4.2.2 und in Abschnitt 5.2 beschrieben. Bei geringerer Quelltemperatur verändern sich zum anderen auch die Reaktionseffizienzen der Quelle zu Galliumchlorid [128] in der HVPE. Zusammen mit der geringen Ammoniakspaltung führt dies zu einer sehr kleinen Depositionsrate. Um dies zu vermeiden, wurde die Quelltemperatur in den eigenen Experimenten auf 850 °C gehalten.

Bei ersten eigenen Versuchen zu einer Tieftemperatur-Zwischenschicht wurde

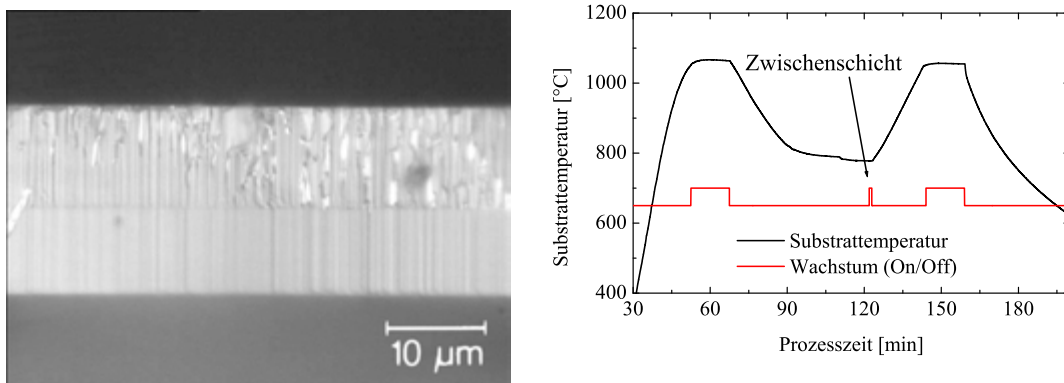


Abbildung 6.8.: Aufnahme der Bruchfläche einer Schicht mit Tieftemperatur-Zwischenschicht und Temperaturprofil während des Wachstums der Schicht.

diese, wie das Temperaturprofil in Abbildung 6.8 rechts deutlich zeigt, während des HVPE-Wachstums eingefügt. Die Bruchfläche der dazugehörigen Probe (Abbildung 6.8 links) weist deutlich zwei von der Tieftemperatur-Zwischenschicht getrennte Bereiche mit identischer Schichtdicke auf. Bereits bei diesen geringen GaN-Schichtdicken von $20\ \mu\text{m}$ und der dünnen Tieftemperatur-Zwischenschicht, lassen sich teilweise horizontale Brüche in der Zwischenschicht erkennen, die für die Selbstseparation genutzt werden können.

Um Veränderungen der Probe, vor allem der Oberfläche, während der langen Abkühlphasen des Reaktors (Abbildung 6.8 rechts), zu vermeiden, wurden die weiteren untersuchten Tieftemperatur-Zwischenschichten direkt beim Hochheizen des Reaktors auf das MOVPE-Template abgeschieden (Abbildung 6.9), bevor die Wachstumstemperatur für GaN erreicht wurde.

Die Analyse der Bruchfläche aus Abbildung 6.9 zeigt eine Zwischenschicht mit nicht *c*-Achsen orientierten Kristalliten. Dieser Bereich zeichnet sich besonders durch einen höheren Kontrast aus, welcher aufgrund der höheren Leitfähigkeit des bei tiefer Temperatur abgeschiedenen GaN verursacht wird. In diesem Bereich kommt es so zu einer Reduzierung der Materialqualität, die jedoch noch nicht ausreicht um zu einem horizontalen Bruch bzw. zur Ablösung dicker GaN-Proben zu führen. Erst bei einer weiteren Reduzierung der Abscheidetemperatur der Zwischenschicht auf $700\ \text{°C}$ (Abbildung 6.10) konnte eine Ablösung beobachtet werden.

Eine Schwierigkeit, die bei der Nutzung dieser Zwischenschicht auftritt, ist die große Inhomogenität bei der Abscheidung der Tieftemperatur-Zwischenschicht. Abbildung 6.10 zeigt Aufnahmen der Bruchfläche ein und derselben Probe. Diese Zwischenschicht wurde bei einer Temperatur von $700\ \text{°C}$ abgeschieden. Beide Aufnahmen entstanden nur wenige $100\ \mu\text{m}$ voneinander entfernt. Obwohl es

6. Freistehendes Galliumnitrid

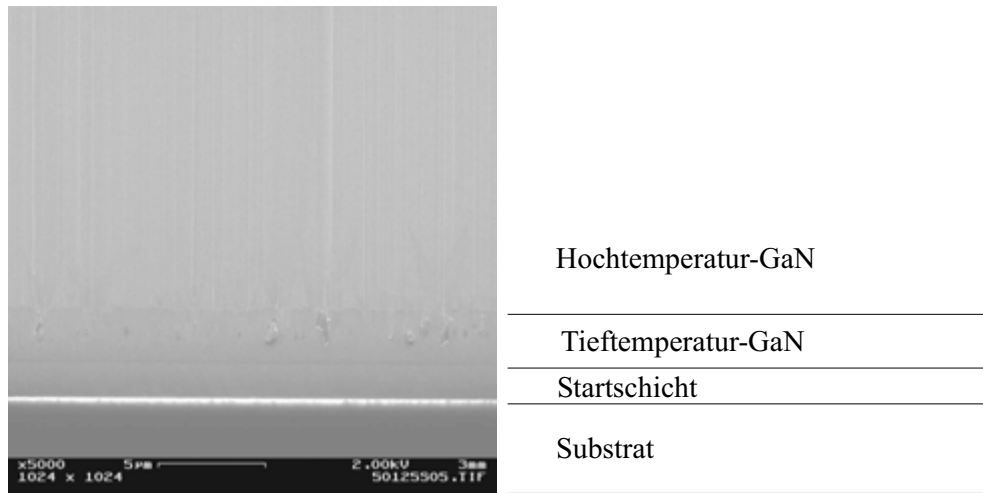


Abbildung 6.9.: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Bruchfläche einer Proben mit Tieftemperatur-Zwischenschicht direkt auf der MOVPE-Startschicht. Die Zwischenschicht wurde bei einer Temperatur von 800 °C abgeschieden.

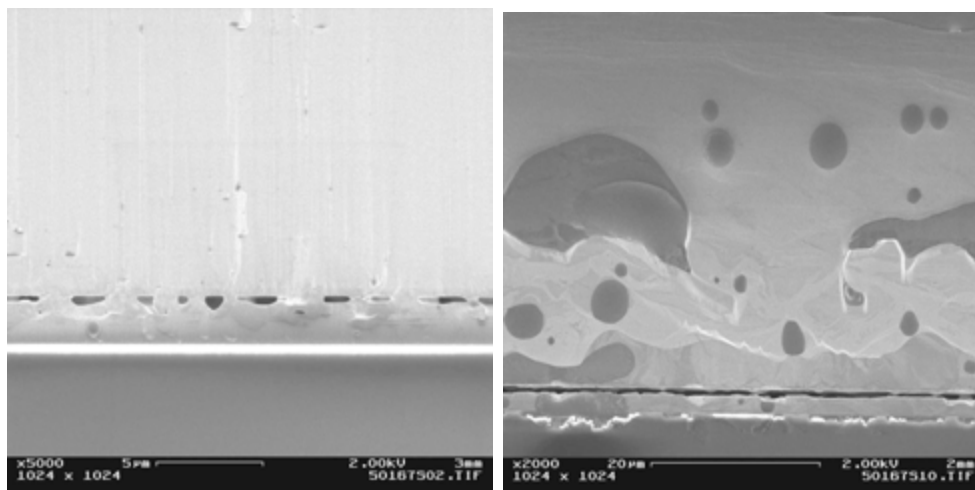


Abbildung 6.10.: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Bruchflächen einer Proben mit einer bei 700 °C abgeschiedenen Tieftemperatur-Zwischenschicht. Beide Aufnahmen wurden im Abstand von wenigen 100 µm gemacht.

an diesen Stellen nur noch punktuell zum Kontakt zwischen Startschicht und dicker Galliumnitridschicht kommt, konnten nur kleine Proben im Bereich von 5 mm^2 abgelöst werden - größere Proben konnten hiermit nicht realisiert werden. Die Bruchfläche in Abbildung 6.10 rechts zeigt einen Bereich der Probe, in der es bereits zur Trennung von Substrat und dicker GaN-Schicht in der Tieftemperatur-GaN-Schicht gekommen ist. Der Grund für die kleinen freistehenden Probenstücke liegt zum einen in der Inhomogenität und zum anderen auch in einer limitierten Schichtdicke des gewachsenen HVPE-Materials. Die Limitierung wird hierbei durch parasitäre Depositionen am Showerhead durch das kalt gewachsene Galliumnitrid verursacht und verstärkt. Diese Depositionen verhindern längere Prozesszeiten in der HVPE und begrenzen so die Prozesszeit. Das dazugehörige Tieftemperatur-Photolumineszenzspektrum zeigt ein relativ unverspanntes Donator-gebundenes Exziton bei 3.472 eV der abgelösten Probe mit einer Halbwertsbreite von 2.6 meV . Die Verbreiterung des Peaks ist auf die schlechte Materialqualität der Zwischenschicht zurückzuführen.

Um größere Proben mittels Tieftemperatur-Zwischenschichten abzulösen, ist eine sorgfältige Optimierung der Abscheideparameter notwendig. Neueste Veröffentlichungen berichten von der Ablösung einer ca. 4 cm^2 großen Probe [129]. Über die Ablösung von ganzen Wafern wurde noch nicht berichtet. Dies wird wegen den hier angesprochenen Probleme nur durch sorgfältige Optimierung der Depositionsparameter zu erreichen sein, damit auch die Reproduzierbarkeit gewährleistet ist.

SiN-Zwischenschichten

Um dem Ziel einer leicht in den Prozess zu integrierenden Zwischenschicht für die Selbstablösung näher zu kommen und um die bei der Tieftemperatur-GaN-Schicht angesprochenen Probleme der schlechteren Materialqualität zu umgehen, wurden in-situ SiN-Schichten als Sollbruchstelle untersucht. Diese Zwischenschichten sollen analog zu Abschnitt 6.2.2 zur Ablösung der darauf gewachsenen Schicht führen. Wie bereits in Abschnitt 4.4 beschrieben, kann SiN einfach während der Epitaxie von GaN in-situ abgeschieden werden. Silan, welches bei der Epitaxie als Dotierelement-Precursor genutzt wird, wird zusammen mit Ammoniak in den Reaktor eingeleitet, um Siliziumnitrid zu bilden. Für die ersten, grundlegenden Studien wurden die Zwischenschichten während des MOVPE-Wachstums der Startschicht abgeschieden, da hier die Kontrolle der Prozessparameter besser erfolgen kann. Wie beschrieben entsteht dadurch eine Netzstruktur, die analog wie bei der selektiven Epitaxie (Abschnitt 4.3) überwachsen werden kann.

Wie bereits erwähnt, nutzen viele Gruppen diese Zwischenschichten zur Reduzierung der Defektdichte. Beim Wachstum auf dieser Schicht und anschließender Ablösung könnte dies zu einer Steigerung der Materialqualität aufgrund der geringeren Defektdichte führen. Erste Experimente auf einfachen SiN-Zwischenschichten, die für eine Defektreduktion in der MOVPE genutzt wur-

6. Freistehendes Galliumnitrid

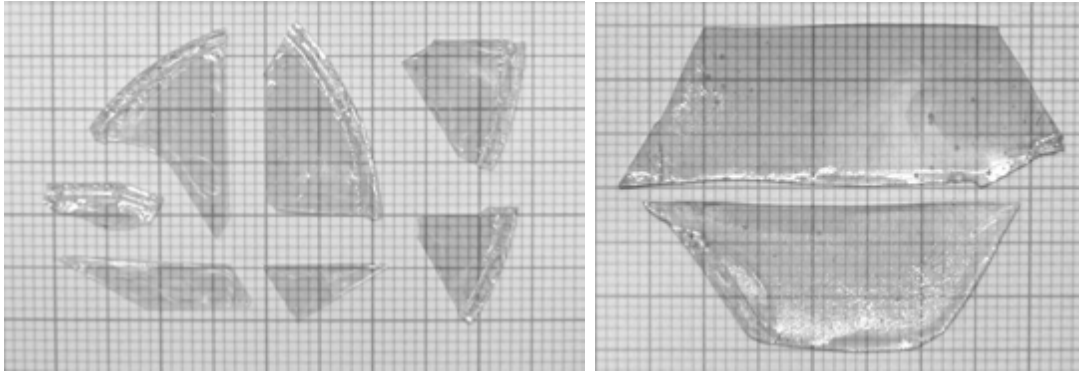


Abbildung 6.11.: Aufnahme separierter Proben: (links) 400 μm , (rechts) 600 μm gewachsene HVPE-Schichtdicke. Durch die Steigerung der Schichtdicke vergrößern sich die separierten Probenstücke.

den, zeigten eine geringere Rissempfindlichkeit der Proben. Im direkten Vergleich zu Proben ohne SiN-Zwischenschicht konnten dickere GaN-Schichten abgeschieden werden, bevor es zur Ausbildung von Rissen kommt. Dies zeigt sich auch darin, dass rissfreies Abscheiden von GaN mit nicht optimierten HVPE-Parametern (Abschnitt 5.3) möglich ist. Offenbar ist die Parameterwahl für rissfreies Wachstum selbst auf Startschichten mit einfachen SiN-Zwischenschichten erheblich größer.

Durch zeitgleiche Verbesserungen der Geometrie und Haltbarkeit des Showerhead (Abschnitt 5.2.2), konnten nun erstmals dickere Schichten in einem Epitaxierun ohne Unterbrechung erzeugt werden. Ab hier konnten erstmals die Auswirkungen dicker GaN-Schichten (größer 200 μm) untersucht werden, ohne dass ein Abkühlvorgang die Verspannung der Schicht ändert und so das Ergebnis beeinflusst. Abbildung 6.11 zeigt freistehende GaN-Proben, die sich während des Abkühlvorgangs nach Wachstumsende spontan gelöst haben. Beim Vergleich mit den Proben aus Abbildung 6.4 und 6.6 zeigt sich, dass mit steigender GaN-Schichtdicke auch die Größe der freistehenden Proben zunimmt. So konnten mit einer gewachsenen Schichtdicke von 600 μm freistehende Proben mit einer Fläche von 5 cm^2 erzeugt werden. Dies entspricht der Fläche eines Viertel 2 Zoll-Wafers oder der Fläche eines 1 Zoll-Wafers.

Bei genauerer Untersuchung dieser freistehenden GaN-Proben zeigte sich, dass die Ablösung nicht in der SiN-Zwischenschicht erfolgt ist, sondern oberhalb dieser Schicht. Um die schlechten Separationseigenschaften der Einzelschicht zu verbessern, wurden mehrere SiN-Schichten in das MOVPE-Wachstum der Startschicht eingeführt, um so eine kontrollierte Ablösung der Schicht zu ermöglichen. Der Grund für die Wahl einer Mehrfachstruktur liegt darin, dass es bei Erhöhen des Bedeckungsgrades der Einzelschicht nur sehr punktuell zum weiteren GaN-Wachstum kommt und es nicht mehr möglich ist, eine geschlossene

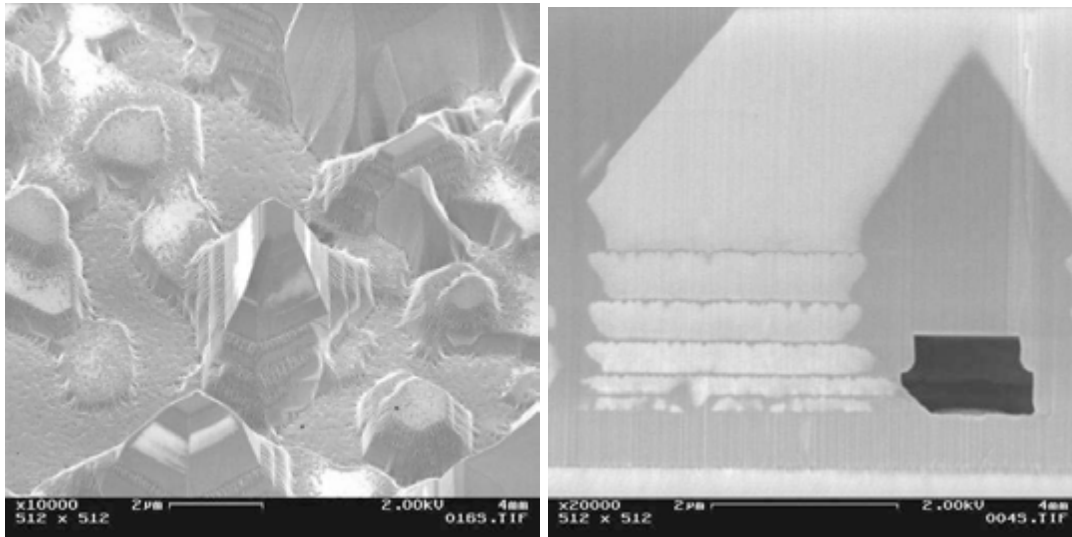


Abbildung 6.12.: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen verschiedener Startschichten mit in-situ SiN-Zwischenschichten. (links): Oberfläche einer Mehrfach-Zwischenschichtstruktur mit hohem Bedeckungsgrad; (rechts) Bruchfläche einer Zwischenschichtstruktur mit geringerem Bedeckungsgrad der einzelnen SiN-Schicht.

Schicht zu erzeugen (vgl. Abbildung 6.2.2). Zusätzlich wird bei guter Haftung der dünnen SiN-Zwischenschicht die Ablösung weiter erschwert. Bei der Abscheidung der Mehrfachstruktur wird die Dicke der Separationsschicht erhöht, und es entsteht ein breiterer Bereich in der es zur Ablösung kommen kann. Bei geeigneter Wahl der Depositionsparameter der SiN-Zwischenschichten können zusätzlich Hohlräume in die Schicht eingebaut werden, die eine bessere Ablösung erwarten lassen (Abbildung 6.12).

Um den Einfluss mehrerer SiN-Zwischenschichten zu untersuchen, wurden zunächst Startschichten mit 4, 5, 6 und 7 SiN-Zwischenschichten in der MOVPE hergestellt. Diese wurden geviertelt, um dann in einem HVPE-Run überwachsen werden zu können. Die Ergebnisse des HVPE-Wachstums sind in Abbildung 6.13 zu sehen. Die Interpretation der Ergebnisse ist jedoch schwierig, da verschiedene Faktoren das Ergebnis verfälschen. Zum einen ist das Vierteln der Proben nach dem MOVPE-Wachstum der Startschicht problematisch, da durch das Spalten Mikrorisse entstehen können. Diese Risse führen dann, aufgrund der thermischen Verspannung der Probe, zum Bruch. Zum anderen erschwert die geringe Schichtdicke bei diesen Experimenten die Interpretation, da sie die Stabilität der freistehenden Probe verringert. Dennoch zeigen die Ergebnisse die Limitierungen, die auftreten können. Es zeigt sich, dass sich mit steigender Zahl der Zwischenschichten größere Proben ablösen können. Auf Proben mit 7 Zwischenschichten wurde eine signifikant höhere Dichte an inversen Pyramiden festgestellt. Der

6. Freistehendes Galliumnitrid

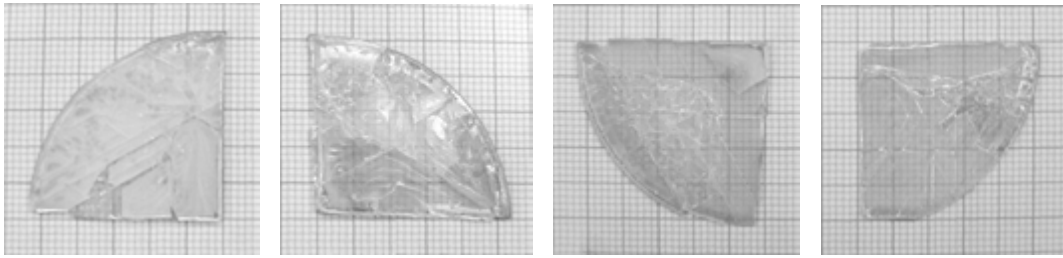


Abbildung 6.13.: HVPE-überwachsene Proben mit unterschiedlich vielen SiN-Zwischenschichten, von links nach rechts 4 bis 7 Zwischenschichten.

Grund hierfür liegt in einer zu großen Maskierung der Startschicht – die Prozessparameter der HVPE erlauben es nicht, diese Lücken zu überwachsen. Um die Rissproblematik zu reduzieren, wurden alle weiteren Experimenten auf ganzen 2 Zoll-Proben durchgeführt und die maximal mögliche abscheidbare Schichtdicke der HVPE-Anlage genutzt.

In Abbildung 6.12 sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Proben mit modifizierter SiN-Zwischenschicht abgebildet, um die Ablöseigenschaften weiter zu verbessern. Zwischen den einzelnen SiN-Zwischenschichten wurden jeweils ca. 100 nm GaN abgeschieden, um die Ablöseschicht zu verstärken und um mehrere horizontale Sollbruchstellen zu erzeugen. Die beide Schichten unterscheiden sich im Bedeckungsgrad der einzelnen SiN-Zwischenschichten und lassen sich gut in der HVPE überwachsen.

Die Startschicht mit einer 6-fachen SiN-Zwischenschicht und einem Bedeckungsgrad von 37% zeigt eine teils hohe Maskierung (Abbildung 6.12 (rechts)). Kleinere pyramidale Strukturen, die nach dem Wachstum einer SiN-Zwischenschicht entstanden sind, wurden von einer folgenden SiN-Zwischenschicht teils komplett maskiert. An größeren Strukturen hingegen kam es nur zur Maskierung des unteren Bereichs der pyramidalen Struktur. Diese Pyramiden dienen im anschließenden HVPE-Überwachsen als Ausgangspunkt des weiteren Wachstums. Die großen maskierten Bereiche lassen eine bessere Selbstablösung erwarten, wie dies auch für ex-situ aufgebraute SiN-Schichten gezeigt wurde (Abschnitt 6.2.2).

Bei einem Bedeckungsgrad von 23% ändert sich die durch die Zwischenschichten entstandene Struktur (Abbildung 6.12 (links)). Durch die Abfolge von in-situ SiN-Schichten und anschließendem Galliumnitridwachstum entstehen Hohlräume, die während des Wachstums der MOVPE-Startschicht wieder komplett überwachsen werden konnten. Diese entstandenen Hohlräume wurden in Analogie zu den entstandenen Strukturen der VAS von Oshima et al. [95] entwickelt, um sie zur Separation zu nutzen. Der Vorteil gegenüber der TiN-Zwischenschicht besteht darin, dass die Hohlräume unabhängig von den Prozessparametern in der HVPE entstehen und nicht katalytisch den Prozess beeinflussen

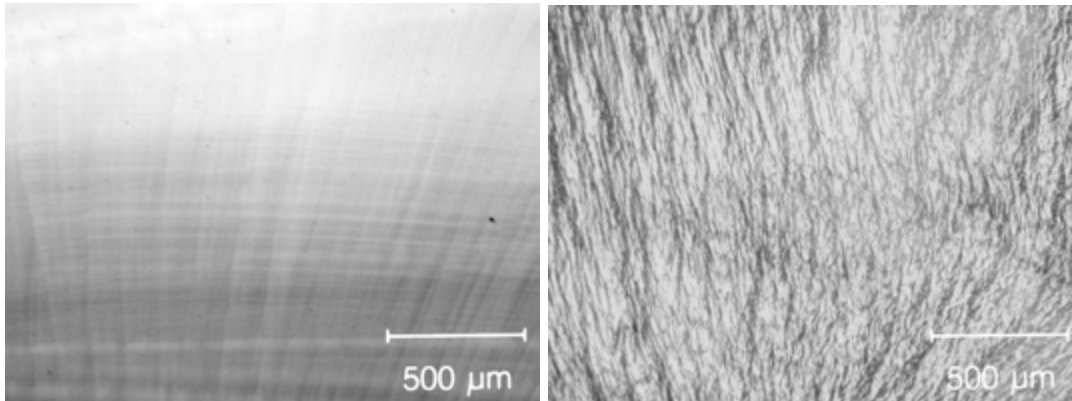


Abbildung 6.14.: Normarski-Kontrast-Aufnahmen der Oberfläche (links) und Separationsfläche (rechts).

und außerdem in-situ abgeschieden werden können.

Wie schon bei einzelnen SiN-Zwischenschichten, zeigt die Analyse der Oberflächenmorphologien aus Abbildung 6.14 und Untersuchungen der Bruchflächen der abgelösten Proben, dass die Separation nicht direkt in der Trennschicht erfolgt. Die gewachsene Oberfläche zeigt eine glatte Oberfläche, wie dies von leicht fehlorientierten Startschichten erwartet wird (Abschnitt 5.4.1). Im rechten Bild hingegen ist die raue Oberflächenmorphologie der spontan abgelösten Schicht der freistehenden Probe zu erkennen. Die Trennung von der Startschicht findet ca. 50..80 µm oberhalb der SiN-Zwischenschichten statt und wird nicht direkt durch sie ausgelöst. Selbst bei einer Veränderung der Position der SiN-Zwischenschichten um 50 µm findet die Trennung oberhalb statt. Punktuell kommt es auch zu Rissen im Bereich der SiN-Zwischenschichten. Diese Experimente konnten aber nicht klären, ob der Ablöseprozess durch die Risse in der SiN-Schicht ausgelöst wurde oder ob der Riss nur zufällig auch im Bereich der SiN-Schicht entstanden ist.

Diese Experimente auf Startschichten mit SiN-Zwischenschichten zeigten ebenfalls, dass es möglich ist, dickes und qualitativ hochwertiges GaN mit der HVPE auf einem Fremdsubstrat abzuschneiden. Es zeigt sich sogar, dass SiN-Zwischenschichten notwendig sind, da auf einfachen Startschichten ab einer Schichtdicke von ca. 120 µm Risse während des Wachstums entstehen. Entsteht der Riss zur Ablösung der Startschicht relativ konstant oberhalb der SiN-Zwischenschicht, kann dies ausgenutzt werden, um ein freistehendes GaN-Substrat zu erzeugen. Zur Realisierung und zur weiteren Stabilisation abgelöster Schichten muss die Schichtdicke zusätzlich gesteigert werden. In der Literatur wird dieser Weg ebenfalls von Hanser et al. [130] (Kyma Technologies, Inc.) diskutiert, die durch das Abschneiden sehr dicker GaN-Schichten auf Saphir und deren spontanen Ablösung freistehende GaN-Substrate erzeugen.

6. Freistehendes Galliumnitrid

Bei einer weiteren Steigerung der HVPE-Schichtdicke gegenüber der Proben aus Abbildung 6.11, die durch Verbesserungen an der Showerheadgeometrie möglich waren, konnten in der Tat große, spontan abgelöste Proben erzeugt werden. Im ersten Schritt konnte durch die Veränderung der Gaseinlassgeometrie des GaCl-Einlasses die Wachstumsrate auf über 250 $\mu\text{m}/\text{h}$ verbessert werden. Dadurch war es möglich, über 1.4 mm in einem 6-Stunden-Run abzuschneiden, ohne dass zwischenzeitlich der Reaktor abgekühlt und gereinigt werden musste. Diese Experimente wurden auf ganzen 2 Zoll Wafern durchgeführt, um eine eventuelle Vorschädigung der Proben durch Spalten zu vermeiden. Diese führte zu einer Ablösung eines fast kompletten 2 Zoll-Wafers (Abbildung 6.15 (links)).

Bei der Probe aus Abbildung 6.15 verursachte die hohe Dichte an inversen Pyramiden einen Bruch der Probe im Bereich der höchsten Dichte. Diese Pyramiden weisen eine unterschiedliche Größe bzw. Tiefe auf, was auf einen unterschiedlichen Entstehungszeitpunkt schließen lässt. Dies wurde auch von Lucznik et al. [131] beobachtet. Durch veränderte Prozessparameter, um die Oberfläche zu verbessern (Abschnitt 5.4.1), lassen sich die Depositionen am Showerhead und die Dichte der inversen Pyramiden reduzieren (Abbildung 6.15). Verursacht wurden die Änderungen im Prozess hauptsächlich durch Muschelausbrüche am Showerhead und die Anpassung der Wachstumsparameter, die die Strömung im Reaktor und damit verbunden auch die Homogenität der Wachstumsrate auf der Probe verändern. Zusammen mit der Anpassung der Prozessparameter, um auf die geometrischen Veränderungen zu reagieren, führte dies allerdings zu einer Reduzierung der Wachstumsrate und zur Verschlechterung der Homogenität. Dadurch konnte sich nur eine hexagonale, freistehende Probe aus der Mitte des Wafers separieren.

Leider war eine weitere Steigerung der Schichtdicke im Rahmen der Arbeit mit der vorhandenen HVPE-Anlage nicht möglich. Durch die Verbesserungen am Showerhead kann dieser vor parasitären Depositionen geschützt werden, wie dies Abschnitt 5.2.2 verdeutlicht. Jedoch sind auch das Abgassystem der Anlage, vor allem ein kleiner Partikelfilter, sowie der Abstand zwischen Showerhead und Suszeptor limitierende Faktoren, die eine weitere Steigerung der Schichtdicke erschweren bzw. nicht ermöglichen. Um das Ziel ganzer 2 Zoll großer GaN-Substrate durch Selbstseparation in einem in-situ Prozess zu realisieren, muss die Separationsschicht weiter verändert werden, so dass es bereits bei einer geringeren Schichtdicke zur Separation der dick gewachsenen Schicht kommt.

6.3. Eigenschaften des freistehenden Materials

Die Analyse der Proben in dieser Arbeit ergab eine exzellente Materialqualität. Schichten die noch auf Saphir charakterisiert wurden, zeigten sehr gute Materialeigenschaften, die von freistehenden Proben, wie sie beispielsweise in Abbildung 6.16 zu sehen sind, bei weitem übertroffen wurden. In diesem Abschnitt sollen

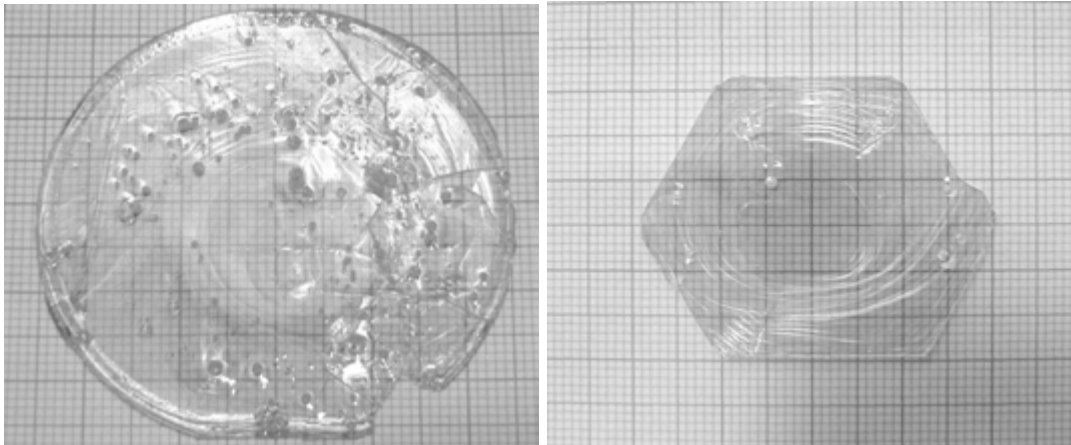


Abbildung 6.15.: Aufnahmen freistehender, spontan im Galliumnitrid abgelöster Proben. (links) Eine fast 2 Zoll große Probe mit vielen inversen Pyramiden, die zum Bruch der Probe geführt haben. (rechts) Dünner freistehende Probe, an der die inverse Pyramidendichte durch verbesserte Prozessführung reduziert wurde.

nun exemplarisch einige Materialeigenschaften der freistehenden Proben, die in dieser Arbeit erstellt wurden, vorgestellt werden.

6.3.1. Mechanische und strukturelle Eigenschaften der freistehenden Proben

Bei Proben, die mit sehr hohen Wachstumsraten von mehr als $200\ \mu\text{m}$ pro Stunde erzeugt wurden, traten vermehrt inverse Pyramiden auf, beschrieben im vorherigen Abschnitt und auch in Abbildung 6.16 zu sehen. Analysen zeigten, dass diese Art der Defekte durch nicht c-Achsen orientierte Kristallite entstehen. Diese Kristallite entstehen durch die hohe Wachstumsrate am Showerhead und in der Gasphase und werden über die Gasströmung auf die Oberfläche der Substrate geführt, an der sie dann das Wachstum stören [131].

Durch die Reduzierung der Wachstumsrate und verbunden mit der Reduzierung der parasitären Depositionen und der Bildung der Kristallite in der Gasphase konnte die Anzahl der inversen Pyramiden reduziert werden. Durch die Entwicklung des Showerheadschatzes aus Molybdän (Abschnitt 5.2.2) konnten parasitäre Depositionen auf ein Minimum reduziert werden. Dadurch gelang es, die inversen Pyramiden komplett zu unterdrücken und eine exzellent spiegelnde Oberfläche zu erzeugen (Abbildung 6.17).

Alle untersuchten dicken GaN-Schichten auf einem Saphir-Substrat weisen, wie zu erwarten und in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, eine der GaN- und Substratdicke entsprechende konvexe Krümmung auf. Im Gegensatz dazu konnte an frei-

6. Freistehendes Galliumnitrid

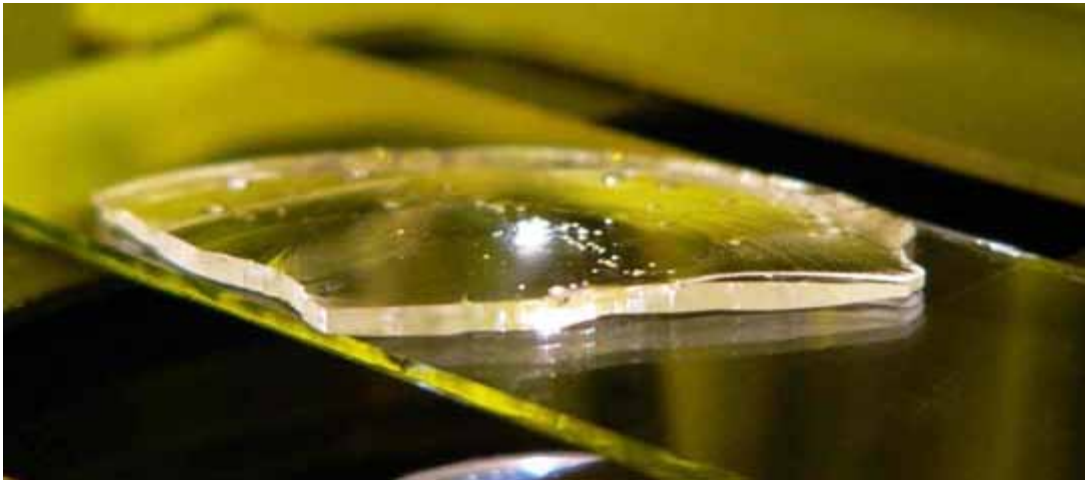


Abbildung 6.16.: Spontan abgelöste, 1.2 mm dicke freistehende Galliumnitridprobe.



Abbildung 6.17.: Spontan abgelöste, 800 µm dicke freistehende Galliumnitridprobe. Durch den Showerheadschutz aus Mo, siehe Abschnitt 5.2.2, konnte die Bildung inverser Pyramiden komplett unterdrückt werden. Die exzellente Oberfläche ist gut an der Spiegelung des Universitätslogos zu erkennen.

6.3. Eigenschaften des freistehenden Materials

stehenden Proben jeweils eine konkave Krümmung festgestellt werden. Eine genaue Bestimmung der Krümmungsradien ist jedoch aufgrund der Probengeometrie nur schwer zu realisieren. Die in dieser Arbeit spontan abgelösten Proben sind in ihrer Schichtdicke inhomogen, weshalb bei der Bestimmung des Krümmungsradius keine sphärische Näherung gültig ist. Andere abgelöste Proben sind zu klein, um den Krümmungswert korrekt bestimmen zu können.

Die Röntgenuntersuchungen bestätigten jedoch bei allen Proben die konkave Krümmung, welche sich mit dem Modell aus Abschnitt 2.4.2 nicht ohne weiteres erklären lässt. Ausgehend von diesem Modell ist keine Krümmung, vor allem keine konvexe Krümmung zu erwarten, da von einer unverspannten Wachstumstemperatur bzw. von einem homogenen Zweischichtsystem ausgegangen wird. Mögliche Ursachen für die konkave Krümmung der freistehenden Proben liegt möglicherweise in der Veränderung des Materials bzw. der Materialqualität mit steigender Schichtdicke. Dieser Unterschied im freistehenden Material zwischen unten (nahe dem ehemaligen Substrat) und oben (fern dem ehemaligen Substrat) führt im einfachsten Fall wiederum zu einem Zweischichtsystem (wie in Abschnitt 2.4.2) und so zur Krümmung der freistehenden GaN-Probe. Untersuchungen von Lee et al. [132] zeigten, dass mit steigender Schichtdicke die Anzahl von Versetzungen reduziert werden. Bei Schichtdicken von mehr als 1000 μm kann die Versetzungsdichte um mehr als 3 Größenordnungen reduziert werden. Ob allein dieser Effekt mit dem Gradienten der Defektdichte von unten nach oben in der freistehenden Schicht die Krümmung erklären kann oder ob weitere Effekte einen Unterschied in den Materialparametern erzeugen, muss noch geklärt werden.

Auf freistehenden Proben mit einer Dicke von mehr als 1000 μm wurde eine Defektdichte von weniger als 10^6cm^{-2} festgestellt. Verantwortlich ist hierbei hauptsächlich die Abnahme der Defektdichte mit steigender Schichtdicke [132] aufgrund der Möglichkeit, dass Defekte stoppen, sich vereinen oder gegenseitig auslöschen. Bei der Bestimmung der geringen Defektdichte mittels Anätzen [81] treten Schwierigkeiten auf. Damit die Defektdichte statistisch korrekt ermittelt werden kann, muss eine Mindestanzahl von Versetzungen gemessen werden. Der Durchmesser der angeätzten Defekte liegt im Bereich von wenigen 30 nm. Dies begrenzt die maximale Scanfeldgröße im AFM, um noch erkannt zu werden. Beispielsweise wurden zur Bestimmung der Defektdichte an den Proben in Abbildung 6.16 und 6.17 mehrere $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ große Flächen analysiert. Dadurch, dass auf großen Flächen keine Defekte gefunden wurden, kann nur ein oberer Wert für die Defektdichte angegeben werden. Bei diesen Proben muss also die statistisch bestimmte Defektdichte kleiner sein als 10^6cm^{-2} .

6.3.2. Elektrische Eigenschaften der freistehenden Proben

Mit Hilfe der Hall-Messung lassen sich auf einfache Art und Weise die elektrischen Eigenschaften bestimmen. In Abbildung 6.18 ist die temperaturabhängige Messung einer 600 μm dicken freistehenden Probe, die mittels Selbstsepara-

6. Freistehendes Galliumnitrid

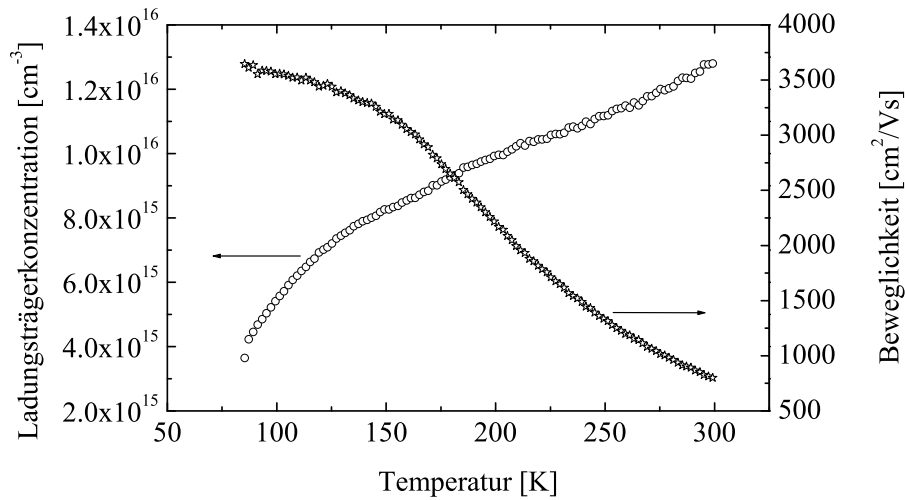


Abbildung 6.18.: Temperaturabhängige Hall-Messung einer 600 μm dicken freistehenden Galliumnitridprobe mit einer Versetzungsdichte von weniger als $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$.

tion auf einer strukturierten Startschicht (Abschnitt 6.2.2) erzeugt wurde, gezeigt. Diese Probe besitzt bei Raumtemperatur eine Ladungsträgerkonzentration von $1.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ sowie eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $810 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Bei tiefen Temperaturen von 85K konnte eine Ladungsträgerkonzentration von $3.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Beweglichkeit von $3646 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt werden. Diese Werte übertreffen die elektrischen Daten von den eingesetzten MOVPE-Startschichten mit einer Beweglichkeit von $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einer Ladungsträgerkonzentration von $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Dies zeigt die gesteigerte Materialqualität der freistehenden GaN-Schicht.

Im Gegensatz zu den eigenen Werten beschreiben F. Yun et al. [133] bei ihrer 200 μm dicken freistehenden Probe eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $1100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur und $6800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 50K, welches den theoretisch maximalen Beweglichkeiten von Look et al. [23] sehr nahe kommt. Diese Probe wurde mit Hilfe der Laser-unterstützten Ablösung und anschließendem Polieren beider Seiten erzeugt. Durch dies wurde vor allem der defektreiche Bereich in Templatnähe entfernt, welcher bei der Probe aus Abbildung 6.18 noch vorhanden war. Durch diese Schicht werden die Werte im Vergleich zu Yun et al. [133] verschlechtert.

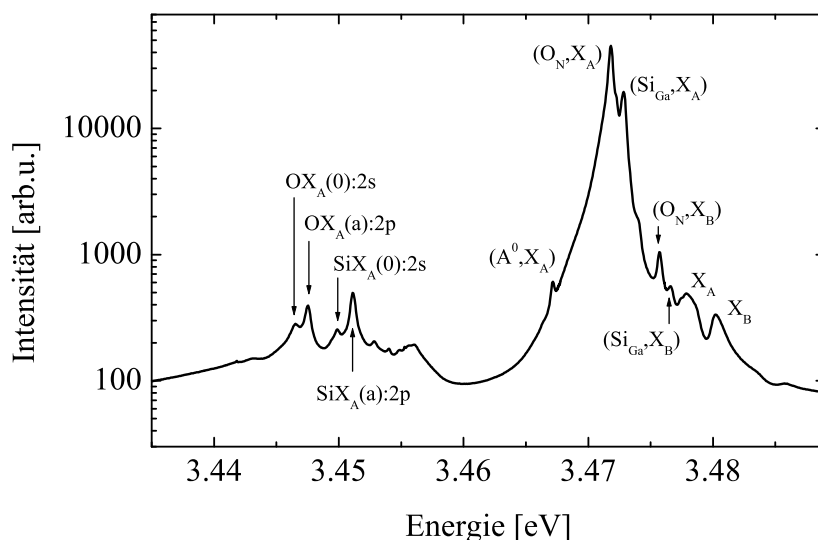


Abbildung 6.19.: Tieftemperatur Photolumineszenzmessungen einer 1.2 mm dicken, freistehenden Probe bei 10 K. Die Zuordnung der Übergänge erfolgte nach Kornitzer et al. [17].

6.3.3. Optische Eigenschaften freistehender Proben

Durch Photolumineszenzmessungen lassen sich die optischen Eigenschaften dicker freistehender Proben untersuchen und bewerten. In Abbildung 6.19 ist das bandkanten nahe Lumineszenzspektrum einer 800 μm dicken freistehenden Probe bei einer Temperatur von 10 K dargestellt. Durch die Position und Breite der sichtbaren Übergänge lassen sich die Eigenschaften der Probe und deren Qualität bewerten. Besonders die Position der Übergänge (Abschnitt 2.3.3) gibt Auskunft über die Restverspannung der Probe. Beispielsweise gibt die gelbe bzw. grüne/blau Lumineszenz einen Anhaltspunkt über die Defektdichte der untersuchten Probe [133].

Das Spektrum der Probe aus Abbildung 6.19 wird von den Übergängen der Donator-gebundenen Exzitonen dominiert, die den Übergängen von Si_{Ga} (X_A) bei 3.4726 eV und O_N (X_A) bei 3.4718 eV mit jeweils einer Halbwertsbreite von weniger als 360 μeV zugeordnet werden. Im Vergleich zu Werten aus der Literatur ist die Halbwertsbreite größer, beispielsweise fanden Kornitzer et al. [17] einen Wert von ca. 100 μeV . Die gelbe Lumineszenz der Probe (außerhalb des gezeigten Spektrums) ist nicht erkennbar, welches ebenfalls auf eine exzellente Materialqualität schließen lässt. Wie der Vergleich mit Yun et al. [133] zeigt, ist das Nicht-vorhanden-sein dieser Lumineszenz ein Zeichen von guter Materialqualität für HVPE-Proben.

6. Freistehendes Galliumnitrid

Vergleicht man die Übergangsenergien der freien Exzitonen des Spektrums mit Werten von Monemar et al. [134], so ist ein Energieunterschied von ca. 5 meV zu kleineren Energien der freistehenden Probe festzustellen. Beachtet man nun die konkave Krümmung der Probe und Ergebnisse aus dem einfachen Modell in Abschnitt 2.4.2 (besonders Abbildung 2.13 und 2.12), so ist eine tensile Verspannung der Probenoberfläche zu erwarten. Ebenso lässt sich auch ein Teil des Unterschieds auf leicht unterschiedliche Messbedingungen wie beispielsweise die Temperatur zurückführen. Für die optische Qualität der Probe sprechen die ebenso gut erkennbaren Übergänge der Exzitonen am B-Valenzband (Si_{Ga} , X_B) und (O_N , X_B) und die übrigen Übergänge, die im Spektrum noch gut zu erkennen sind.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasst sich mit der Herstellung von freistehenden Galliumnitrid-Schichten mit Hilfe der Hydridgasphasenepitaxie (HVPE). Der Schwerpunkt liegt hierbei bei der Steigerung der Qualität und Schichtdicke in der vorhandenen HVPE-Anlage und bei der Entwicklung eines Ablöseprozesses, vornehmlich durch Selbstseparation mit Hilfe von Zwischenschichten. Zuerst wurden die notwendigen MOVPE-Startschichten und deren Eigenschaften analysiert und für ein optimales weiteres Wachstum in der HVPE selektiert. Für den HVPE-Prozess selbst wurden die MOVPE-Startschichten sowie der Einfluss der Prozessparameter für das Wachstum dicker Schichten optimiert, bevor mit der Entwicklung eines Selbstseparationsprozesses begonnen wurde. Ziel ist die Herstellung großer freistehender GaN-Schichten, welche als Substrate für die GaN-Epitaxie verwendet werden können.

Für die Steigerung der Qualität, Effizienz und Ausbeute bei der Herstellung moderner elektronischer und optoelektronischer Bauelemente aus GaN ist die Verfügbarkeit von defektarmen GaN-Schichten wichtig. Moderne Methoden zur Erzeugung defektarmer Schichten auf Fremdsubstraten stoßen an ihre Grenzen, die durch die große Fehlanpassung zwischen Fremdsubstrat und GaN gegeben sind. Ein Ausweg ist das Wachstum auf GaN-Substraten (Homoepitaxie). Deshalb sollen in dieser Arbeit mögliche Wege und Prozesse untersucht werden, um freistehende GaN-Substrate zu erzeugen. Hierzu wurde auch ein einfaches Modell erstellt, um die thermische Verspannung zwischen GaN und Fremdsubstrat zu verstehen und deren Auswirkungen, z.B. Krümmung und Verspannung, besser analysieren zu können und für einen Selbstseparationsprozess zu nutzen.

Ein wichtiger Schritt für die Herstellung freistehender GaN-Schichten ist das Wachstum bzw. die Erzeugung der Startschicht, auf die eine dicke GaN-Schicht abgeschieden werden kann. Mit der zur Verfügung stehenden MOVPE-Anlage konnten gezielt die Eigenschaften der Startschicht kontrolliert und beeinflusst werden. Die Art der Nukleation stellte sich hierbei als Schlüsselfaktor heraus, vor allem die daraus resultierende Verspannung des Templates, um darauf Schichten von mehr als 120 μm Dicke in hoher Qualität abscheiden zu können. Auf Basis der Startschichten wurden defektreduzierende Techniken, wie beispielsweise laterales Überwachsen maskierter Bereiche oder SiN-Zwischenschichten, eingesetzt um die Defektdichte zu reduzieren. Mittels einer einfachen SiN-Zwischenschicht konnte so die Defektdichte um 1.5 Größenordnungen reduziert werden. Wie später in dieser Arbeit gezeigt wurde, eignen sich solche Schichten bzw. Variationen dieser Schichten als Trennschicht für einen Selbstseparationsprozess.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die HVPE-Wachstumsparameter und Anlageneigenschaften zur Erzeugung freistehender GaN-Substrate wurden sorgfältig optimiert, da sonst die Schichtdicke für den Selbstseparationsprozess nicht erreicht werden kann. Für dicke Schichten ist es notwendig, eine hohe Wachstumsrate mit guter Materialqualität zu erzeugen. Entscheidend ist hierbei das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Stickstoff, welches bei ca. 50% liegen sollte, um in der vorhandenen Konfiguration der HVPE-Anlage rissfreies Wachstum zu ermöglichen. Speziell durch eine geeignete Wahl der Wachstumsparameter am Ende des Wachstumsprozesses und leicht fehlorientierte Startschichten konnte die raue Oberflächenstruktur von HVPE-Schichten verbessert werden. Die so optimierten Oberflächen sind vergleichbar mit glatten MOVPE-Schichten und benötigen keine weitere Oberflächenpolitur, um sie als Quasisubstrat für einen folgenden Epitaxieprozess einzusetzen. Auf Seiten der Anlagentechnik konnte durch gezielte Veränderungen an der Showerheadgeometrie die Wachstumsrate auf bis zu 250 $\mu\text{m}/\text{h}$ gesteigert werden. Parallel dazu konnten parasitäre Depositionen am Showerhead, die den Wachstumsprozess und die maximale Abscheidezeit beeinflussen, durch eine Abdeckung aus Molybdän stark reduziert werden. Durch diese Änderungen war es möglich Schichtdicken von mehr als 1.4 mm in einem Wachstumsexperiment auf einem 2-Zoll-Wafer zu realisieren.

Die in dieser Arbeit untersuchten und angesprochenen Methoden zur Herstellung freistehender GaN-Proben lassen sich grob in zwei Gruppen unterteilen. Zum einen sind dies Prozesse, die ex-situ Schritte benötigen und zum anderen Prozesse, die sich komplett in einer Anlage realisieren lassen, ohne die Probe ausbauen zu müssen. Ex-situ Prozesse sind die Laser-unterstützte Ablösung von GaN-Schichten, sowie das Wachstum auf Silizium, welches sich in einer nasschemischen Ätzlösung leicht entfernen lässt. Die Schwierigkeit beim Wachstum auf Silizium ist jedoch genau die Ätzbarkeit, da sich das Substrat schon während des HVPE-Prozesses zersetzt und die gewachsene Schicht zerstört. Ein weiterer Weg freistehende Proben mit einem ex-situ Prozess zu realisieren, die Ablösung aber in-situ während des Abkühlens geschieht, ist das Wachstum auf lithographisch strukturierten dielektrischen Masken (ELO). Hierbei definiert die Maske die Trennschicht zwischen dickem GaN und der Startschicht, wie die Perforation einer Briefmarke. Die so erzeugten, wenn auch 5x8 mm kleinen und 600 μm dicken Proben zeigten exzellente Materialeigenschaften. So konnte eine Ladungsträgerbeweglichkeit von 810 cm^2/Vs mit einer Ladungsträgerdichte von $1.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Die Defektdichte wurde bei dieser Probe im unteren 10^6 cm^{-2} -Bereich bestimmt.

Die eleganteste Möglichkeit, freistehende GaN-Schichten zu erzeugen, ist, die Trennschicht zur Selbstseparation in einem Wachstumsrun mit der dicken GaN-Schicht zu realisieren. Hierzu wurde eine Tieftemperatur-Zwischenschicht abgeschieden, die zur Ablösung der dicken GaN-Schicht führt. Es zeigte sich allerdings, dass eine homogenere Schicht notwendig bzw. schwer zu realisieren ist, um große Proben abzulösen. SiN-Schichten können ebenfalls einfach in-situ abgeschieden

werden. Mit einer SiN-Schicht konnte die Defektdichte reduziert werden und es ist möglich dickere Schichten direkt auf Saphir abzuscheiden, bevor es zur Bildung von Rissen kommt. Um die Separationseigenschaften zu verbessern, wurden Mehrfachstrukturen aus SiN und GaN erzeugt. Auf solchen Schichten konnte die spontane Ablösung von bis zu 1.2mm dicken GaN-Schichten einer Größe von fast 2-Zoll beobachtet werden. Durch die zeitgleiche Verbesserung der Showerheadgeometrie und Vermeidung parasitärer Depositionen konnten glatte und in ihren elektrischen und optischen Daten exzellente Proben mit einer geringen nicht messbaren Defektdichte erzeugt werden.

Mit SiN-Zwischenschichten konnten die größten und dicksten freistehenden GaN-Proben erzeugt werden. Nach genauer Untersuchung der Trennschichten zeigte sich jedoch, dass die Trennung nicht exakt in der SiN-Zwischenschicht stattgefunden hat und die Trennung oberhalb erfolgte. Die Probengröße spricht jedoch dafür, dass mit Hilfe dieser Zwischenschichten freistehende GaN-Substrate erzeugt werden können. Um nun die kontrollierte Ablösung ganzer 2-Zoll großer Substrate zu realisieren, müssen die Parameter der Zwischenschicht optimiert werden. Beispielsweise durch eine Steigerung der Schichtdicken in der SiN-Zwischenschicht oder durch eine veränderte Position der Zwischenschicht verbunden mit verbesserten Perforationseigenschaften kann dies gelingen. Durch weitere Arbeiten muss auch die Ursache der konkaven Krümmung freistehender Proben zusätzlich geklärt und Methoden entwickelt werden, um diese Krümmung zu reduzieren. Gelingt dies, können diese Substrate erfolgreich für die Herstellung hoch-effizienter elektronischer und optoelektronischer Bauelemente eingesetzt werden.

A. Formelzeichen und Abkürzungen

A.1. Verwendete Formelzeichen

a	Gitterkonstante in eine \vec{a} -Richtung
a_{eff}	effektive Gitterkonstante
$\alpha_{\text{therm.}}$	thermischer Ausdehnungskoeffizient
α_a	therm. Ausdehnungskoeffizient in eine \vec{a} -Richtung
α_c	therm. Ausdehnungskoeffizient in eine \vec{c} -Richtung
$\Delta\alpha$	Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten
α_H	horizontaler Verkipfungswinkel einer Kristallebene
α_V	vertikaler Verkipfungswinkel einer Kristallebene
b	Bowingparameter
\vec{b}	Burgersvektor
c	Gitterkonstante in eine \vec{c} -Richtung
c_{LM}	Element der Steifigkeitsmatrix
d	Netzebenenabstand
D	Deformationspotential
ds	Flächenelement
dV	Volumenelement
d_{Wafer}	Waferdurchmesser
E	Elastizitätsmodul
E_g	Bandabstand
ε	Deformation
F_i	Kraft auf eine Fläche i
$f_{\text{therm.}}$	rel. Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten
G	Schubmodul
h_{Schicht}	Schichtdicke
(hkl)	Millersche Indizes für eine kubische Struktur
$(hkil)$	Millersche Indizes für eine hexagonale Struktur
k_B	Boltzmann-Konstante
L_D	Ladungsträgerdiffusionslänge
M	Molekulargewicht

A. Formelzeichen und Abkürzungen

m^*	effektive Masse
μ	Ladusträgerbeweglichkeit
N	Teilchenmenge
$N_{L,N}$	Zustandsdichte im Leitungsband, Valenzband
ν	Poissonzahl
N_A	Avogadro-Konstante
R	Krümmungsradius
p	Partialdruck
Q	Massenfluss
σ_{ij}	Verspannung (i -Komponente wirkt auf Fläche j)
t	Abstand zur neutralen Faser
T	Temperatur
\vec{u}	Verschiebevektor

A.2. Verwendete Abkürzungen

AFM	atomic force microscope – Atomkraftmikroskop
DAP	Donator-Akzeptor-Paarbande
ELO	epitaxial lateral overgrowth – laterales epitaktisches Überwachsen
FET	field effect transistor – Feldeffektransistor
HPHTSG	high pressure high temperature solution growth – Hochdruck-Hochtemperatur-Lösungszüchtung
HVPE	hydride vapor phase epitaxy – Hydridgasphasenepitaxie
LEEBI	low-energy electron-beam irradiation
LLO	laser lift off
LO	longitudinal optisch
LT	low temperature – Tieftemperatur
MBE	molecular beam epitaxy – Molekularstrahlepitaxie
MOVPE	metal organic vapor phase epitaxy – metallorganische Gasphasenepitaxie
REM	Raster-Elektronenmikroskop
RHEED	Reflection high energy electron diffraction
SIMS	secondary ion mass spectroscopy – Sekundär-Ionen Spektroskopie
TEM	transmission electron microscope – Transmissionselektronenmikroskop
TES	two electron satellite
VPT	vapor phase transport – Gasphasentransport

B. Eigene Veröffentlichungen

B.1. Publikationen

1. P.L. Bonanno, S.M. O'Malley, A.A. Sirenko, A. Kazimirov, Z.-H. Cai, T. Wunderer, P. Brückner und F. Scholz; Intrafacet migration effects in In-GaN/GaN structures grown on triangular GaN ridges studied by submicron beam x-ray diffraction; *Applied Physics Letters*, vol. 92, art. no. 123106 (2008).
2. T. Wunderer, J. Hertkorn, F. Lipski, P. Brückner, M. Feneberg, M. Schirra, K. Thonke, I. Knoke, E. Meissner, A. Chuvilin, U. Kaiser und F. Scholz; Optimization of semipolar GaInN/GaN blue/green light emitting diodes structures on (1-101) GaN side facets; *Gallium Nitride Materials and Devices III*, ed. by H. Morcoc et al., *Proc. of SPIE*, vol. 6894, art. no. 68940V-1 (2008).
3. J. Hertkorn, P. Brückner, S.B. Thapa, T. Wunderer, F. Scholz, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, M. Beer und J. Zweck; Optimization of nucleation and buffer layer growth for improved GaN quality; *Journal of Crystal Growth*, vol. 308, pp. 30-36, (2007).
4. T. Wunderer, P. Brückner, J. Hertkorn, F. Scholz, G.J. Beirne, M. Jetter, P. Michler, M. Feneberg und K. Thonke; Time and locally resolved photoluminescence of semipolar GaInN/GaN facet light emitting diodes; *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 17, art. no. 171123 (2007). And in *Virtual Journal of Ultrafast Science*, vol. 6, no. 5 (2007).
5. M. Feneberg, F. Lipski, R. Sauer, K. Thonke, P. Brückner, B. Neubert, T. Wunderer und F. Scholz; Polarized light emission from semipolar GaInN quantum wells on (1-101) GaN facets; *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 5, art. no. 053530 (2007).
6. M. Feneberg, F. Lipski, R. Sauer, K. Thonke, T. Wunderer, B. Neubert, P. Brückner und F. Scholz; Piezoelectric fields in GaInN/GaN quantum wells on different crystal facets; *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 24, art. no. 242112 (2006);
7. A.A. Sirenko, A. Kazimirov, S. Cornaby, D.H. Bilderback, B. Neubert, P. Brückner, F. Scholz, V. Shneidman und A. Ougazzaden; Microbeam high

B. Eigene Veröffentlichungen

- angular resolution x-ray diffraction in InGaN/GaN selective-area-grown ridge structures; *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 18, art. no. 181929 (2006).
8. T. Wunderer, P. Brückner, B. Neubert, F. Scholz, M. Feneberg, F. Lipski, M. Schirra und K. Thonke; Bright semipolar GaInN/GaN blue light emitting diode on side facets of selectively grown GaN stripes; *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 4, art. no. 041121 (2006).
 9. E. Müller, D. Gerthsen, P. Brückner, F. Scholz, Th. Gruber und A. Waag; Probing the electrostatic potential of charged dislocations in n-GaN and n-ZnO epilayers by transmission electron holography; *Physical Review B*, vol. 73, no. 24, art. no. 245316 (2006).
 10. E. Müller, D. Gerthsen, P. Brückner, F. Scholz, C. Kirchner und A. Waag; Electrical activity of dislocations in epitaxial ZnO- and GaN-layers analyzed by holography in transmission electron microscopy; *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 9, no. 1-3, pp. 127-131 (2006).
 11. B. Neubert, P. Brückner, F. Habel, F. Scholz, T. Riemann, J. Christen, M. Beer und J. Zweck; GaInN quantum wells grown on facets of selectively grown GaN stripes; *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 18, art. no. 182111 (2005).
 12. F. Scholz, P. Brückner, F. Habel, M. Peter und K. Köhler; Improved GaN layer morphology by hydride vapor phase epitaxy on misoriented Al₂O₃ wafers; *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 18, art. no. 181902 (2005).
 13. E. Richter, Ch. Hennig, M. Weyers, F. Habel, J.-D. Tsay, W.-Y. Liu, P. Brückner, F. Scholz, Y. Makarov, A. Segal und J. Kaeppler; Reactor and growth process optimization for growth of thick GaN layers on sapphire substrates by HVPE; *Journal of Crystal Growth*, vol. 277, no. 1-4, pp. 6-12 (2005).

B.2. Tagungsbeiträge

1. A.A. Sirenko, P. Bonanno, S. O'Malley, A. Kazimirov, Z.-H. Cai, T. Wunderer, B. Neubert, P. Brückner und F. Scholz; X-ray diffraction studies of selective area grown InGaN/GaN multiple quantum wells on multi-facet GaN ridges; *physica status solidi (c)*, vol. 5, pp. 1655-1658 (2008). Proc. 7th International Conference on Nitride Semiconductors, ICNS 7, Las Vegas, USA, 2007.
2. M. Feneberg, F. Lipski, M. Schirra, R. Sauer, K. Thonke, T. Wunderer, P. Brückner und F. Scholz; High Quantum Efficiency of Semipolar

- GaNN/GaN Quantum Wells; *physica status solidi (c)*, vol. 5, pp. 2089-2091 (2008). Proc. 7th International Conference on Nitride Semiconductors, ICNS 7, Las Vegas, USA, 2007.
3. T. Wunderer, F. Lipski, J. Hertkorn, P. Brückner, F. Scholz, M. Feneberg, M. Schirra, K. Thonke, A. Chuvilin und U. Kaiser; Bluish-Green Semipolar GaInN/GaN Light Emitting Diode on {1-101} GaN Side Facets; *physica status solidi (c)*, vol. 5, pp. 2059-2062 (2008). Proc. 7th International Conference on Nitride Semiconductors, ICNS 7, Las Vegas, USA, 2007.
 4. J. Hertkorn, P. Brückner, Chong Gao und F. Scholz; Transport Properties in n-Type AlGaN/GaN-Superlattices; *physica status solidi (c)*, vol. 5, pp. 1950-1952 (2008). Proc. 7th International Conference on Nitride Semiconductors, ICNS 7, Las Vegas, USA, 2007.
 5. B. Neubert, T. Wunderer, P. Brückner, F. Scholz, M. Feneberg, F. Lipski, M. Schirra und K. Thonke; Semipolar GaN/GaInN LEDs with more than 1mW optical output power; *Journal of Crystal Growth*, vol. 298, pp. 706-709 (2007). Proc. 13th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, ICMOVPE XIII, Miyazaki, Japan.
 6. M. Feneberg, F. Lipski, F. Sauer, K. Thonke, T. Wunderer, P. Brückner und F. Scholz; Piezoelectric Fields in Tilted GaInN Quantum Wells; *Material Research Society Symposium Proceedings*, vol. 922, pp. I12.02 (2007). MRS Fall Meeting 2006, Boston, MA, USA.
 7. J. Hertkorn, P. Brückner, S.B. Thapa, T. Wunderer, F. Scholz, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, M. Beer und J. Zweck; Optimization of Nucleation and Buffer Layer Growth for improved GaN Quality and Device Performance; *in Extended Abstract Booklet, EWMOVPE XII*, pp. 33-36, (2007). European Workshop for Metalorganic Vapor Phase Epitaxy EWMOVPE XII, Bratislava, Slovenia.
 8. B. Neubert, F. Habel, P. Brückner, F. Scholz, M. Schirra, M. Feneberg, K. Thonke, T. Riemann, J. Christen, M. Beer, J. Zweck, G. Moutchnik und M. Jetter; Investigations on local Ga and In incorporation of GaInN quantum wells on facets of selectively grown GaN-stripes; *physica status solidi (c)*, vol. 3, no. 6, pp. 1587-1590 (2006). Proc. 6th International Conference on Nitride Semiconductors, ICNS 6, Bremen, Germany, 2005.
 9. P. Brückner, F. Habel und F. Scholz; HVPE growth of high quality GaN layers; *physica status solidi (c)*, vol. 3, no. 6, pp. 1471-1474 (2006). Proc. 6th International Conference on Nitride Semiconductors, ICNS 6, Bremen, Germany, 2005.

B. Eigene Veröffentlichungen

10. M. Feneberg, M. Schirra, B. Neubert, P. Brückner, F. Scholz, R. Sauer und K. Thonke; Spatially resolved cathodoluminescence, photoluminescence, electroluminescence and reflectance of GaInN quantum wells on non-(0001) GaN facets; *physica status solidi (b)*, vol. 243, no. 7, pp. 1619-1624 (2006). Proc. 6th International Conference on Nitride Semiconductors, ICNS 6, Bremen, Germany, 2005.
11. P. Brückner, M. Feneberg, K. Thonke, F. Habel und F. Scholz; High quality GaN layers grown on slightly miscut sapphire wafer; *Material Research Society Symposium Proceedings*, vol. 892, pp. 511-516 (2005). MRS Fall Meeting 2005, Boston, MA, USA.
12. B. Neubert, F. Habel, P. Brückner, F. Scholz, M. Schirra, M. Feneberg, K. Thonke, T. Riemann, J. Christen, M. Beer, J. Zweck, G. Moutchnik und M. Jetter; Characteristics of GaInN quantum wells grown on non-(0001) facets of selectively grown GaN stripes; in *Extended Abstract Booklet, EWMOVPE XI*, pp. 375-377 (2005). European Workshop for Metalorganic Vapor Phase Epitaxy EWMOVPE XI, Lausanne, Switzerland.
13. Ch. Kirchner, P. Brückner, F. Scholz, G. Prinz, K. Thonke und D. Hofstetter; MOVPE growth of high aluminium containing AlGaIn and AlN epitaxial layers; in *Extended Abstract Booklet, EWMOVPE XI*, pp. 439-441, (2005). European Workshop for Metalorganic Vapor Phase Epitaxy EWMOVPE XI, Lausanne, Switzerland.
14. F. Habel, P. Brückner, J.-D. Tsay, W.-Y. Liu, F. Scholz, D. Schmitz und M. Heuken; Hydride vapor phase epitaxial growth of thick GaN layers with improved surface flatness; *physica status solidi (c)*, vol. 2, no. 7, pp. 2049-2052, (2005). Proc International Workshop on Nitride Semiconductors, IWN 2004, Pittsburgh, PA, USA.
15. U. Haboeck, A. Hoffmann, T. Riemann, J. Christen, F. Habel, P. Brückner und F. Scholz; Evolution of the optical properties in thick HVPE GaN on sapphire, in *Extended Abstract Booklet, IWN 2004*, Proc International Workshop on Nitride Semiconductors, IWN 2004, Pittsburgh, PA, USA.
16. B. Neubert, F. Habel, P. Brückner, F. Scholz, T. Riemann und J. Christen; Electroluminescence from GaInN quantum wells grown on non-(0001) facets on selectively grown GaN stripes, *Material Research Society Symposium Proceedings*, vol. 831, pp. 691-695 (2005). MRS Fall Meeting 2004, Boston, MA, USA.
17. F. Habel, P. Brückner und F. Scholz; Marker layers for the development of a multistep GaN FACELO process, *Journal of Crystal Growth*, vol. 272,

no. 1-4, pp. 515-519, (2004). Proc. 12th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, ICMOVPE XII, Lahaina, Hawaii, USA.

B.3. Beiträge zur DGKK

1. P. Brückner und F. Scholz; Erzeugung von freistehenden GaN-Substraten mit Hilfe von SiN-Zwischenschichten, *21. DGKK-Workshop – Epitaxie von III/V-Halbleitern*, Ulm, 2006.
2. P. Brückner, M. Feneberg, K. Thonke, F. Habel und F. Scholz; Selbstablösung von dicken HVPE-GaN-Schichten, *20. DGKK-Workshop – Epitaxie von III/V-Halbleitern*, Duisburg, 2005.
3. P. Brückner, F. Habel und F. Scholz; Epitaxie von defektreduzierten GaN-Schichten, *19. DGKK-Workshop – Epitaxie von III/V-Halbleitern*, Freiburg, 2004.
4. P. Brückner, F. Habel und F. Scholz; Ausbildung unterschiedlicher Kristallfacetten bei der selektiven Epitaxie von GaN, *18. DGKK-Workshop – Epitaxie von III/V-Halbleitern*, Bremen, 2003.

B.4. Sonstige Beiträge

1. M. Feneberg, F. Lipski, K. Thonke, R. Sauer, T. Wunderer, P. Brückner und F. Scholz; Piezoelectric Fields in Semipolar GaInN/GaN Quantum Wells, *HL51.10, DPG-Tagung*, Regensburg, 2007.
2. M. Feneberg, F. Lipski, R. Sauer, K. Thonke, T. Wunderer, P. Brückner und F. Scholz; Bestimmung der Piezofelder von semipolaren GaInN/GaN-Quantenfilmen, *21. DGKK-Workshop – Epitaxie von III/V-Halbleitern*, Ulm, 2006.
3. T. Wunderer, P. Brückner, J. Hertkorn, F. Scholz, G. Beirne, M. Jetter, P. Michler, M. Feneberg und K. Thonke; Zeitaufgelöste Photolumineszenz an semipolaren GaInN/GaN-Leuchtdioden, *21. DGKK-Workshop – Epitaxie von III/V-Halbleitern*, Ulm, 2006.
4. J. Hertkorn, P. Brückner, T. Wunderer, S. Thapa und F. Scholz; AlN-Nukleation auf Saphir-Fremdsubstraten für das Wachstum von hochqualitativen GaN-Schichten, *21. DGKK-Workshop – Epitaxie von III/V-Halbleitern*, Ulm, 2006.
5. M. Feneberg, F. Lipski, K. Thonke, R. Sauer, B. Neubert, P. Brückner, T. Wunderer und F. Scholz; Polarization properties of InGaN quantum wells

B. Eigene Veröffentlichungen

- grown on semipolar GaN $\{1\bar{1}01\}$ facets, *HL50.19, DPG-Tagung*, Dresden, 2006.
6. T. Wunderer, B. Neubert, P. Brückner und F. Scholz; Elektrolumineszenz von GaInN-Facettenquantenfilmen, *20. DGKK-Workshop – Epitaxie von III/V-Halbleitern*, Duisburg, 2005.
 7. J. Hertkorn, P. Brückner, K. Spöttle und F. Scholz; Laterale Leitfähigkeit der n-Seite bei GaN-Leuchtdioden, *20. DGKK-Workshop – Epitaxie von III/V-Halbleitern*, Duisburg, 2005.
 8. B. Neubert, F. Habel, P. Brückner, F. Scholz, T. Riemann und J. Christen; Elektrolumineszenz von GaInN-Quantenfilmen auf Facetten von selektiv gewachsenen GaN-Streifen *19. DGKK-Workshop – Epitaxie von III/V-Halbleitern*, Freiburg, 2004.
 9. Ch. Kirchner, P. Brückner und F. Scholz; Wachstum hoch Al-haltiger AlGaIn- und AlN-Schichten mit MOVPE, *19. DGKK-Workshop – Epitaxie von III/V-Halbleitern*, Freiburg, 2004.

C. Patent-Anmeldungen

1. F. Habel, F. Scholz, B. Neubert, P. Brückner und T. Wunderer; "Processes for selective masking of III-N layers and for the preparation of free-standing III-N layers or of devices, and products obtained thereby" *European Patent Office*,
EP 1 801 855 A1
2. F. Habel, F. Scholz, B. Neubert, P. Brückner und T. Wunderer; "Processes for selective masking of III-N layers and for the preparation of free-standing III-N layers or of devices, and products obtained thereby" *United States Patent and Trademark Office*,
US 2007/0163490 A1
3. F. Habel, F. Scholz, B. Neubert, P. Brückner und T. Wunderer; "Selective masking method of III-N layer, manufacturing method of self-sustained III-N layer of device, and product obtained by its method" *Japanese Patent office*,
JP 2007243152 A
4. F. Habel, F. Scholz, B. Neubert, P. Brückner und T. Wunderer; "Processes for selective masking of III-N layers and for the preparation of free-standing III-N layers or of devices, and products obtained thereby" *Chinese Patent Office*,
CN 000001988113 A
5. F. Scholz, P. Brückner, F. Habel, M. Peter und K. Köhler; "GaN-Schichten", *Deutsches Patent- und Markenamt*,
DE 10 2005 021 099 A1
6. F. Scholz, P. Brückner, F. Habel, M. Peter und K. Köhler; "Method for producing III-N layers, and III-N layers or III-N substrates, and devices based thereon" *European Patent Office*,
EP 1 871 928 A1
7. F. Scholz, P. Brückner, F. Habel, M. Peter und K. Köhler; "Method for producing III-N layers, and III-N layers or III-N substrates, and devices based thereon", *World Intellectual Property Organization*,
WO 2006/119927 A1

C. Patent-Anmeldungen

8. P. Brückner, F. Scholz, B. Neubert und F. Habel; "Strahlungsemitterendes optoelektronisches Bauelement mit einer Quantentopfstruktur und Verfahren zu dessen Herstellung", *Deutsches Patent- und Markenamt*, DE 10 2005 005 635 A1
9. P. Brückner, F. Scholz, B. Neubert und F. Habel; "Strahlungsemitterendes optoelektronisches Bauelement mit einer Quantentopfstruktur und Verfahren zu dessen Herstellung", *Europäisches Patentamt*, EP 1 630 915 A2
10. P. Brückner, F. Scholz, B. Neubert und F. Habel; "Radiation-emitting optoelectronic component with a quantum well structure and method for producing it", *United States Patent and Trademark Office*, US 2006/0060833 A1
11. P. Brückner, F. Scholz, B. Neubert und F. Habel; "Radiation-emitting optoelectronic component with a quantum well structure and method for producing it", *Japanese Patent Office*, JP 00 2006-74050 AA
12. P. Brückner, F. Scholz, B. Neubert und F. Habel; "Optoelectronic component with a quantum well structure and fabrication method thereon to improve uniformity of quantum well structure", *Korean Intellectual Property Office*, KR 10 2006 050 820 AA
13. F. Scholz, P. Brückner, F. Habel und G. Leibiger; "Prozess for the manufacture of a doped III-N bulk crystal and a freestanding III-N substrate and doped III-N bulk crystal and freestanding substrate as such", *United States Patent and Trademark Office*, US 2008/0083910 A1
14. F. Scholz, P. Brückner, F. Habel und G. Leibiger; "Method for producing a doped III-N solid crystal and a free-standing doped III-N substrate, and doped III-N solid crystal and free-standing doped III-N substrate", *World Intellectual Property Organization*, WO 2008/017320 A1

Literaturverzeichnis

- [1] W.C. Johnson, J.B. Parson, and M.C. Crew. Nitrogen Compounds of Gallium. *The Journal of Physical Chemistry*, 36:2651, 1932.
- [2] H.P. Maruska and J.J. Tietjen. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN. *Applied Physics Letters*, 15:327, 1969.
- [3] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. *Applied Physics Letters*, 48:353, 1986.
- [4] H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki. Heteroepitaxial Growth and the Effect of Strain on the Luminescent Properties of GaN Films on (11 $\bar{2}$ 0) and (0001) Sapphire Substrates. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27:L1384, 1988.
- [5] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki. P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI). *Japanese Journal of Applied Physics*, 28:L2112, 1989.
- [6] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Mukai. Hole Compensation Mechanism of p-type GaN Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31:1258, 1992.
- [7] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh. High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30:L1998, 1991.
- [8] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto. InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35:L74, 1996.
- [9] S. Nakamura. InGaN-based violet laser diodes. *Semiconductor Science and Technology*, 14:R27, 1999.
- [10] K. Hiramatsu, H. Amano, and I. Akasaki. MOVPE growth of GaN on a misoriented sapphire substrate. *Journal of Crystal Growth*, 107:509, 1991.

Literaturverzeichnis

- [11] S. Porowski. Bulk and homoepitaxial GaN-growth and characterisation. *Journal of Crystal Growth*, 189/190:153, 1998.
- [12] Bundesministerium für Bildung und Forschung. <http://www.pt-it.pt-dlr.de/de/1743.php>. BMBF, August 2007.
- [13] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, and L.R. Ram-Mohan. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, 89:5815, 2001.
- [14] J.L. Rouviere, J.L. Weyher, M. Seelmann-Eggebert, and S. Porowski. Polarity determination for GaN films grown on (0001) sapphire and high-pressure-grown GaN single crystals. *Applied Physics Letters*, 73:668, 1998.
- [15] O. Ambacher, R. Dimitrov, M. Stutzmann, B.E. Foutz, M.J. Murphy, J.A. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Chumbes, B. Green, A.J. Sierakowski, W.J. Schaff, and L.F. Eastman. Role of Spontaneous and Piezoelectric Polarization Induced Effects in Group-III Nitride Based Heterostructures and Devices. *physica status solidi (b)*, 216:381, 1999.
- [16] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A.J. Sierakowski, W.J. Schaff, L.F. Eastman, R. Dimitrov, A. Mitchell, and M. Stutzmann. Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGa_N/Ga_N heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 87:334–344, 2000.
- [17] K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski. Photoluminescence and reflectance spectroscopy of excitonic transitions in high-quality homoepitaxial GaN films. *Physical Review B*, 60:1471, 1999.
- [18] J.F. Muth, J.H. Lee, I.K. Shmagin, R.M. Kolbas, Jr. H.C. Casey, B.P. Keller, U.K. Mishra, and S.P. DenBaars. Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements. *Applied Physics Letters*, 71:2572–2574, 1997.
- [19] B. Monemar. Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra. *Physical Review B*, 10:676, 1974.
- [20] J. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, and C. Wetzel. *Properties of Group III Nitrides*. INSPEC, 1994.
- [21] I.M. Abdel-Motaleb and R.Y. Korotkov. Modeling of electron mobility in GaN materials. *Journal of Applied Physics*, 97:093715, 2005.
- [22] Bertram Kuhn. *AlGa_N/Ga_N-Heterostrukturen: Epitaxie und elektrische Eigenschaften*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2002.

- [23] D.C. Look and J.R. Sizelove. Predicted maximum mobility in bulk GaN. *Applied Physics Letters*, 79(8):1133–1135, 2001.
- [24] Juha Oila. *Characterization of native vacancies in epitaxial GaN and Zn-Se semiconductor layers by positron annihilation spectroscopy*. Dissertation, Helsinki University of Technology, 2002.
- [25] C.G. Van de Walle and J. Neugebauer. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides. *Journal of Applied Physics*, 95:3851, 2004.
- [26] R.C. Powell, N.-E. Lee, Y.-W. Kim, and J.E. Greene. Heteroepitaxial wurtzite and zinc-blende structure GaN grown by reactive-ion molecular-beam epitaxy: Growth kinetics, microstructure, and properties. *Journal of Applied Physics*, 73:189–204, 1993.
- [27] T. Hashimoto, M. Yuri, M. Ishida, Y. Terakoshi, O. Imafuji, T. Sugino, and K. Itoh. Reduction of Threading Dislocation in GaN on Sapphire by Buffer Layer Annealing in Low-Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38:6605, 1999.
- [28] J.B. Casady and R.W. Johnson. Status of silicon carbide as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review. *Solid-State Electronics*, 39:1409, 1996.
- [29] G.A. Slack. Thermal Conductivity of Pure and Impure Silicon, Silicon Carbide, and Diamond. *Journal of Applied Physics*, 35:3460, 1964.
- [30] J. Zou, D. Kotchetkov, A.A. Balandin, D.I. Florescu, and F.H. Pollak. Thermal conductivity of GaN films: Effects of impurities and dislocations. *Journal of Applied Physics*, 92:2534, 2002.
- [31] L. Liu and J.H. Edgar. Substrates for gallium nitride epitaxy. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 37:61–127, 2002.
- [32] A. Dadgar, M. Poschenrieder, I. Daumiller, M. Kunze, A. Strittmatter, T. Riemann, F. Bertram, J. Bläsing, F. Schulze, A. Reiher, A. Krtschil, O. Contreras, A. Kaluza, A. Modlich, M. Kamp, L. Reissmann, A. Diez, J. Christen, F.A. Ponce, D. Bimberg, E. Kohn, and A. Krost. Gallium-nitride-based devices on silicon. *physica status solidi (c)*, 0:1940, 2003.
- [33] K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushima, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu, and H. Seki. Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40:L140, 2001.

Literaturverzeichnis

- [34] Claudio Ronald Miskys. *New Substrates for Epitaxy of Group III Nitride Semiconductors: Challenges and Potential*. Dissertation, Technische Universität München, 2004.
- [35] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho. InGaN/GaN/AlGaIn-Based Laser Diodes with Modulation-Doped Strained-Layer Superlattices. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36:L1568, 1997.
- [36] J. Hertkorn, P. Brückner S.B. Thapa, T. Wunderer, F. Scholz, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, M. Beer, and J. Zweck. Optimization of nucleation and buffer layer growth for improved GaN quality. *Journal of Crystal Growth*, 308:30, 2007.
- [37] Z. Yu, M.A.L. Johnson, T. McNulty, J.D. Brown, J.W. Cook, and J.F. Schetzina. Study of the Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO) Process for GaN on Sapphire Using Scanning Electron Microscopy and Monochromatic Cathodoluminescence. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 3:6, 1998.
- [38] N. Gmeinwieser, K. Engl, P. Gottfriedsen, U.T. Schwarz, J. Zweck, W. Wegscheider, S. Miller, H.-J. Lugauer, A. Leber, A. Weimar, A. Lell, and V. Härle. Correlation of strain, wing tilt, dislocation density, and photoluminescence in epitaxial lateral overgrown GaN on SiC substrates. *Journal of Applied Physics*, 96:3666, 2004.
- [39] J.-M. Wagner and F. Bechstedt. Properties of strained wurtzite GaN and AlN: Ab initio studies. *Physical Review B*, 66:115202, 2003.
- [40] E.V. Etzkorn and D.R. Clarke. Cracking of GaN films. *Journal of Applied Physics*, 89:1025, 2001.
- [41] O. Ambacher. Growth and applications of Group III-nitrides. *Journal of Physics D*, 31:2653, 1998.
- [42] I. Grzegory. High pressure growth of bulk GaN from solutions in gallium. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13:6875, 2001.
- [43] S. Porowski. Near Defect Free GaN Substrates. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 4S1:G1.3, 1999.
- [44] J. Karpinski, J. Jun, and S. Porowski. Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN. *Journal of Crystal Growth*, 66:1, 1984.

- [45] M. Bockowski, I. Grzegory, G. Kamler, B. Lucznik, S. Krukowski, M. Wroblewski, P. Kwiatkowski, K. Jasik, and S. Porowski. Platelets and needles: Two habits of pressure-grown GaN crystals. *Journal of Crystal Growth*, 305:414, 2007.
- [46] I. Grzegory, M. Bockowski, B. Lucznik, S. Krukowski, M. Wroblewski, and S. Porowski. Recent Results in the Crystal Growth of GaN at High N₂ Pressure. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 1:20, 1996.
- [47] G. Franssen, S. Grzanka, R. Czernecki, T. Suski, L. Marona, T. Riemann, J. Christen, H. Teisseyre, P. Valvin, P. Lefebvre, P. Perlin, M. Leszczynski, and I. Grzegory. Efficient radiative recombination and potential profile fluctuations in low-dislocation InGaN/GaN multiple quantum wells on bulk GaN substrates. *Journal of Applied Physics*, 97:103507, 2005.
- [48] I. Grzegory, B. Lucznik, M. Bockowski, and S. Porowski. Crystallization of low dislocation density GaN by high-pressure solution and HVPE methods. *Journal of Crystal Growth*, 300:17, 2007.
- [49] M. Bockowski, P. Strak, P. Kempisty, I. Grzegory, S. Krukowski, B. Lucznik, and S. Porowski. High pressure high temperature seeded growth of GaN on 1 in sapphire/GaN templates: Analysis of convective transport. *Journal of Crystal Growth*, 307:259, 2007.
- [50] M.A. Fanton, R.L. Cavaleiro, B.E. Weiland, R.G. Ray, D.W. Snyder, R.D. Gamble, E.J. Oslosky, and W.J. Everson. Growth of 6H-SiC crystals with low boron concentration. *Journal of Crystal Growth*, 287:363, 2006.
- [51] Z. Gu, L. Du, J.H. Edgar, N. Nepal, J.Y. Lin, H.X. Jiang, and R. Witt. Sublimation growth of aluminum nitride crystals. *Journal of Crystal Growth*, 297:105, 2006.
- [52] 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. Saporin, S.Yu. Karpov, D.V. Zimina, Yu.N. Makarov, and H. Juergensen. Current status of GaN crystal growth by sublimation sandwich technique. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 3:50, 1998.
- [53] G. Kamler, J. Zachara, S. Podsiadlo, L. Adamowicz, and W. Gebicki. Bulk GaN single-crystals growth. *Journal of Crystal Growth*, 212:39, 2000.
- [54] H.-J. Rost, D. Siche, R. Müller, D. Gogova, T. Schulz, M. Albrecht, and R. Fornari. Investigations of the growth conditions for GaN-bulk crystals grown by the sublimation technique. *physica status solidi (c)*, 4:2219, 2007.

Literaturverzeichnis

- [55] L.J. Schowalter, G.A. Slack, J.B. Whitlock, K. Morgan, S.B. Schujman, B. Raghathamachar, M. Dudley, and K.R. Evans. Fabrication of native, single-crystal AlN substrates. *physica status solidi (c)*, 0:1997, 2003.
- [56] E.V. Lavrov, F. Borrnert, and J. Weber. Dominant hydrogen-oxygen complex in hydrothermally grown ZnO. *Physical Review B*, 71:035205, 2005.
- [57] B. Wang and M.J. Callahan. Ammonothermal Synthesis of III-Nitride Crystals. *Crystal Growth and Design*, 6:1227, 2006.
- [58] Horst Kuchling. *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 1996.
- [59] R. Juza and H. Jacobs. Ammonothermal synthesis of magnesium and beryllium amides. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 5:247, 1966.
- [60] J.A. Jegier, S. McKernan, A.P. Purdy, and W.L. Gladfelter. Ammonothermal Conversion of Cyclotrigallazane to GaN: Synthesis of Nanocrystalline and Cubic GaN from $(\text{H}_2\text{GaNH}_2)_2$. *Chemical Materials*, 12:1003, 2000.
- [61] Y. Kagamitani, D. Ehrentraut, A. Yoshikawa, N. Hoshino, T. Fukuda, S. Kawabata, and K. Inaba. Ammonothermal Epitaxy of Thick GaN Film Using NH_4Cl Mineralizer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45:4018, 2006.
- [62] A.P. Purdy, R.J. Jouet, and C.F. George. Ammonothermal Recrystallization of Gallium Nitride with Acidic Mineralizers. *Crystal Growth and Design*, 2:141, 2002.
- [63] Q.-S. Chen, V. Prasad, and W.R. Hu. Modeling of ammonothermal growth of nitrides. *Journal of Crystal Growth*, 258:181, 2003.
- [64] S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, and F. Ren. GaN: Processing, defects, and devices. *Journal of Applied Physics*, 86:1, 1999.
- [65] Y. Nanishi, Y. Saito, and T. Yamaguchi. RF-Molecular Beam Epitaxy Growth and Properties of InN and Related Alloys. *Japanese Journal of Applied Physics Vol.*, 42:2549, 2003.
- [66] E. Angelopoulos. Heteroepitaxial Growth of GaN on ZnO by MOVPE. Diplomarbeit, Universität Ulm, 2007.
- [67] S.W. Lee, T. Minegishi, W.H. Lee, H. Goto, H.J. Lee, S.H. Lee, H.-J. Lee, J.S. Ha, T. Goto, T. Hanada, M.W. Cho, and T. Yao. Strain-free GaN thick films grown on single crystalline ZnO buffer layer with in situ lift-off technique. *Applied Physics Letters*, 90:061907, 2007.

- [68] Peter Brückner. Einfluss der Prozessparameter beim eptiktischen Äeberwachsen von strukturierten GaN-Schichten mittels MOVPE. Diplomarbeit, Universität Ulm, 2004.
- [69] J.-H. Kim, S.C. Choi, J.Y. Choi, K.S. Kim, G.M. Yang, C.-H. Hong, K.Y. Lim, and H.L. Lee. Effect of Initial Thermal Cleaning Treatment of a Sapphire Substrate Surface on the GaN Epilayer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38:2721, 1999.
- [70] X.H. Wu, L.M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S.P. DenBaars, and J.S. Speck. Defect structure of metal-organic chemical vapor deposition-grown epitaxial (0001) GaN/Al₂O₃. *Journal of Applied Physics*, 80:3228, 1996.
- [71] A. Munkholm, C. Thompson, C.M. Foster, J.A. Eastman, O. Auciello, G.B. Stephenson, P. Fini, S.P. DenBaars, and J.S. Speck. Determination of the cubic to hexagonal fraction in GaN nucleation layers using grazing incidence x-ray scattering. *Applied Physics Letters*, 72:2972, 1998.
- [72] S. Nakamura. GaN Growth Using GaN Buffer Layer. *Journal of Applied Physics*, 30:L1705, 1991.
- [73] Y. Koide, N. Itoh, K. Itoh, N. Sawaki, and I. Akasaki. Effect of AlN Buffer layer on AlGaIn/Al₂O₃ Heteroepitaxial Growth by Metallorganic Vapor Phase Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(7):1156–1161, 1988.
- [74] M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, C. Wetzel, H. Amano, and I. Akasaki. Reduction of Etch Pit Density in Organometallic Vapor Phase Epitaxy-Grown GaN on Sapphire by Insertion of a Low-Temperature-Deposited Buffer Layer between High-Temperature-Grown GaN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37:L316–L318, 1998.
- [75] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda. Recent Progress in Selective Area Growth and Epitaxial Lateral Overgrowth of III-Nitrides: Effects of Reactor Pressure in MOVPE Growth. *physica status solidi (a)*, 176:535, 1999.
- [76] M. Feneberg, F. Lipski, R. Sauer, K. Thonke, T. Wunderer, B. Neubert, P. Brückner, and F. Scholz. Piezoelectric fields in GaInN/GaN quantum wells on different crystal facets. *Applied Physics Letters*, 89:242112, 2006.
- [77] Thomas Wunderer. Elektrolumineszenz-Untersuchungen an GaInN-Facetten-Quantenfilmen. Diplomarbeit, Universität Ulm, 2004.

Literaturverzeichnis

- [78] S. Tomiya, K. Funato, T. Asatsuma, T. Hino, S. Kijima, T. Asano, and M. Ikeda. Dependence of crystallographic tilt and defect distribution on mask material in epitaxial lateral overgrown GaN layers. *Applied Physics Letters*, 77:636, 2000.
- [79] K. Engl, M. Beer, N. Gmeinwieser, U.T. Schwarz, J. Zweck, W. Wegscheider, S. Miller, A. Miler, H.-J. Lugauer, G. Brüderl, A. Lell, and V. Härle. Influence of an in situ-deposited SiN_x intermediate layer inside GaN and AlGaN layers on SiC substrates. *Journal of Crystal Growth*, 289:6, 2006.
- [80] T. Böttcher, J. Dennemarck, R. Kröger, S. Figge, and D. Hommel. The role of growth temperature for the SiN interlayer deposition in GaN. *physica status solidi (c)*, 0:2039, 2003.
- [81] Frank Habel. Optimierung und Skalierung von HVPE-Prozessen zur Herstellung von GaN-Substraten und Quasisubstraten. Diplomarbeit, Universität Ulm, 2000.
- [82] F. Yun, Y. T. Moon, Y. Fu, K. Zhu, U. Ozgur, H. Morkoc, C.K. Inoki, T.S. Kuan, A. Sagar, and R.M. Feenstra. Efficiency of single and double SiN_x interlayers on defect reduction in GaN overlayers grown by organometallic vapor-phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 98(12):123502, 2005.
- [83] M.J. Kappers, M.A. Moram, Y. Zhang, M.E. Vickers, Z.H. Barber, and C.J. Humphreys. Interlayer methods for reducing the dislocation density in gallium nitride. *Physica B*, 401-402:296, 2007.
- [84] A. Pelzmann, M. Mayer, C. Kirchner, D. Sowada, T. Rotter, M. Kamp, K.J. Ebeling, S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, B. Holländer, and S. Mantl. Determination of the dislocation densities in GaN on c-oriented sapphire. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 1:40, 1996.
- [85] T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, and M. Ikeda. Characterization of threading dislocations in GaN epitaxial layers. *Applied Physics Letters*, 76:3421, 2000.
- [86] E. Schaffler, M. Zehetbauer, and T. Ungar. Measurement of screw and edge dislocation density by means of X-ray Bragg profile analysis. *Materials Science and Engineering A*, 319:220, 2001.
- [87] B. Heying, X.H. Wu, S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B.P. Keller, S.P. DenBaars, and J.S. Speck. Role of threading dislocation structure on the x-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films. *Applied Physics Letters*, 68:643, 1996.

- [88] D.J. Stirland and B.W. Straughan. Review of Etching and Defect Characterization in GaAs Substrate Material. *Thin Solid Films*, 31:139, 1976.
- [89] P. Visconti, K.M. Jones, M.A. Reshchikov, R. Cingolani, H. Morkoc, and R.J. Molnar. Dislocation density in GaN determined by photoelectrochemical and hot-wet etching. *Applied Physics Letters*, 77:3532, 2000.
- [90] F. Habel and M. Seyboth. Determination of dislocation density in epitaxially grown GaN using an HCl etching process. *physica status solidi (c)*, 0:2448, 2003.
- [91] Yu.V. Zhilyaev, A.V. Nasonov, S.D. Raebiski, S.N. Roding, M.P. Shcheglov, and V.Yu. Davydov. Bulk gallium nitride: preparation and study of properties. *physica status solidi (a)*, 195:122, 2003.
- [92] E.D. Haberer, R. Sharma, A.R. Stonas, S. Nakamura, S.P. DenBaars, and E.L. Hu. Removal of thick (100 nm) InGaN layers for optical devices using band-gap-selective photoelectrochemical etching. *Applied Physics Letters*, 85(5):762–764, 2004.
- [93] Ch. Hennig, E. Richter, M. Weyers, and G. Tränkle. Self-separation of thick two inch GaN layers grown by HVPE on sapphire using epitaxial lateral overgrowth with masks containing tungsten. *physica status solidi (c)*, 4:2638, 2007.
- [94] Y. Oshima, T. Suzuki, T. Eri, Y. Kawaguchi, K. Watanabe, M. Shibata, and T. Mishima. Thermal and optical properties of bulk GaN crystals fabricated through hydride vapor phase epitaxy with void-assisted separation. *Journal of Applied Physics*, 98:103509, 2005.
- [95] Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi, and A. Usui. Preparation of Freestanding GaN Wafers by Hydride Vapor Phase Epitaxy with Void-Assisted Separation. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43:L1, 2003.
- [96] S.S. Liu and D.A. Stevenson. Growth Kinetics and Catalytic Effects in the Vapor Phase Epitaxy of Gallium Nitride. *Journal of the Electrochemical Society*, 125:1161, 1978.
- [97] S.Yu. Karpov, A.S. Segal, D.V. Zimina, S.A. Smirnow, A.P. Sidko, A.V. Kondratyev, Y.N. Makarov, V. Wagner, and M. Ilegems. Transport and Chemical Mechanisms in GaN Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 743:L3.40.1, 2003.
- [98] P. Kempisty, I. Grzegory, M. Bockoski, S. Krukowski, B. Lucznik, B. Pastuszka, and S. Porowski. Mass flow and reaction analysis of the growth of GaN by HVPE. *physica status solidi (a)*, 203:131, 2006.

Literaturverzeichnis

- [99] R. Cadoret and A. Trassoudaine. Growth of gallium nitride by HVPE. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13:6893–6905, 2001.
- [100] A. Trassoudaine, R. Cadoret, and E. Gil-Lafon. Temperature influence on the growth of gallium nitride by HVPE in a mixed H₂/N₂ carrier gas. *Journal of Crystal Growth*, 260:7–12, 2004.
- [101] J. Neugebauer. Surfactants and antisurfactants on group-III-nitrides surfaces. *physica status solidi (c)*, 0:1651, 2003.
- [102] C. Kruse, S. Einfeldt, T. Böttcher, and D. Hommel. In as a surfactant for the growth of GaN (0001) by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 79:3425, 2001.
- [103] Heraeus. www.heraeus-quarzglas.com. Webpage, August 2007.
- [104] D. Li, H. Chen, H.B. Yu, Y.J. Han, X.H. Zheng, Q. Huang, and J.M. Zhou. Effects of carrier gas on the stress of a-plane GaN films grown on r-plane sapphire substrates by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 263:76, 2004.
- [105] O. Parillaud, V. Wagner, H.-J. Bühlmann, F. Lelage, and M. Ilegems. HVPE and MOVPE GaN growth on slightly misoriented sapphire substrates. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 595:W3131, 2000.
- [106] T. Yuasa, Y. Ueta, Y. Tsuda, A. Ogawa, M. Taneya, and K. Takao. Effect of Slight Misorientation of Sapphire Substrate on Metalorganic Chemical Vapor Deposition Growth of GaN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38:L703, 1999.
- [107] D. Lu, D.I. Florescu, D.S. Lee, V. Merai, J.C. Ramer, A. Parekh, and E.A. Armour. Sapphire substrate misorientation effects on GaN nucleation layer properties. *Journal of Crystal Growth*, 272:353, 2004.
- [108] Yu.N. Drozdov, N.V. Vostokov, D.M. Gaponova, V.M. Daniltev, M.N. Drozdov, O.I. Khrykin, A.S. Filimonov, and V.I. Shashkin. Effect of the Parameters of Sapphire Substrates on the Crystalline Quality of GaN Layers. *Semiconductors*, 39:1, 2005.
- [109] J. Heinonen, I. Bukharev, T. Ala-Nissila, and J.M. Kosterlitz. Simple model for anisotropic step growth. *Physical Review E*, 57:6851, 1998.
- [110] F. Habel, P. Brückner, J.-D. Tsay, W.-Y. Liu, F. Scholz, D. Schmitz, A. Alam, and M. Heuken. Hydride vapor phase epitaxial growth of thick GaN layers with improved surface flatness. *physica status solidi (c)*, 2:2049, 2005.

- [111] C. Roder, T. Böttcher, T. Paskova, B. Monemar, and D. Hommel. Curvature and strain in thick HVPE-GaN for quasi-substrate application. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 798*, 2001.
- [112] E. Richter, Ch. Hennig, M. Weyers, F. Habel, J.-D. Tsay, W.-Y. Liu, P. Brückner, F. Scholz, Yu. Makarow, A. Segal, and J. Kaeppler. Reactor and growth process optimization for growth of thick GaN layers on sapphire substrates by HVPE. *Journal of Crystal Growth*, 277:6, 2005.
- [113] A. Strittmatter, A. Krost, M. Strassburg, V. Türck, D. Bimberg, J. Bläsing, and J. Christen. Low-pressure metal organic chemical vapor deposition of GaN on silicon(111) substrates using an AlAs nucleation layer. *Applied Physics Letters*, 74:1242, 1999.
- [114] A. Strittmatter, A. Krost, J. Bläsing, and D. Bimberg. High quality GaN layers grown by metalorganic chemical vapor deposition on Si(111) substrates. *physica status solidi (a)*, 176:611, 1999.
- [115] S.A. Nikishin, N.N. Faleev, V.G. Antipov, S. Francoeur, L. Grave de Peralta, G.A. Seryogin, H. Temkin, T.I. Prokofyeva, M. Holtz, and S.N.G. Chu. High quality GaN grown on Si(111) by gas source molecular beam epitaxy with ammonia. *Applied Physics Letter*, 75:2073, 1999.
- [116] W. Lee, S.W. Park, and J.B. Yoo. The Application of a Low Temperature GaN Buffer Layer to Thick GaN Film Growth on ZnO/Si Substrate. *physica status solidi (a)*, 176:583, 1999.
- [117] D.M. Follstaedt, J. Han, P. Provencio, and J.G. Fleming. Microstructure of GaN grown on (111) Si by MOCVD. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 4S1:G3.72, 1999.
- [118] B.E. Deal and A.S. Grove. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *Journal of Applied Physics*, 36:3770, 1965.
- [119] E.P. Gusev, H.-C. Lu, E.L. Garfunkel, T. Gustafsson, and M.L. Green. Growth and characterization of ultrathin nitrided silicon oxide films. *IBM Journal of Research and Development*, 43:265, 1999.
- [120] C.R. Miskys, M.K. Kelly, O. Ambacher, and M. Stutzmann. Freestanding GaN-Substrates and Devices. *physica status solidi (c)*, 0:1627, 2003.
- [121] M.K. Kelly, R.P. Vaudo, V.M. Phanse, L. Görgensen, O. Ambacher, and M. Stutzmann. Large Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy and Laser-Induced Liftoff. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38:L217, 1999.

Literaturverzeichnis

- [122] O.B. Shchekin, J.E. Epler, T.A. Trottier, T. Margalith, D.A. Steigerwald, M.O. Holcomb, P.S. Martin, and M.R. Krames. High performance thin-film flip-chip InGaN–GaN light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 89:071109, 2006.
- [123] H. Miyake, M. Yamaguchi, M. Haino, A. Motogaito, K. Hiramatsu, S. Nambu, Y. Kawaguchi, N. Sawaki, Y. Iyechika, T. Maeda, and I. Akasaki. Fabrication of GaN With Buried Tungsten (W) Structures Using Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO) via LP-MOVPE. *MRS Internet J. Nitride Semiconductors*, 5S1:W2.3, 2000.
- [124] S. Yamaguchi, M. Kariya, M. Kosaki, Y. Yukawa, S. Nitta, H. Amano, and I. Akasaki. Control of strain in GaN by a combination of H₂ and N₂ carrier gases. *Journal of Applied Physics*, 89:7820, 2001.
- [125] A. Extance. Hitachi confirms GaN wafer progress. *Compound Semiconductor*, 13:11, 2007.
- [126] K. Hiramatsu. Epitaxial lateral overgrowth techniques used in group III nitride epitaxy. *Journal of Physics*, 13:6961, 2001.
- [127] B. Beaumont, Ph. Vennegues, and P. Gibart. Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN. *physica status solidi (b)*, 227:1, 2001.
- [128] C. Bernard, C. Chatillon, A. Ait-Hou, R. Hillel, Y. Monteil, and J. Bouix. Thermodynamics of (gallium + chlorine)(g) I. Vapour-pressure measurements and thermodynamic stability of GaCl(g), GaC₂(g), GaCl₃(g), Ga₂Cl₂(g), Ga₂Cl₄(g), and Ga₂Cl₆(g). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 20:129, 1988.
- [129] A.D. Williams and T.D. Moustakas. Formation of large-area freestanding gallium nitride substrates by natural stress-induced separation of GaN and Sapphire. *Journal of Crystal Growth*, 300:37, 2007.
- [130] D. Hanser, L. Liu, E.A. Preble, D. Thomas, and M. Williams. Growth and Fabrication of 2 inch Free-standing GaN Substrates via the Boule Growth Method. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 798:257, 2004.
- [131] B. Lucznik, B. Pastuszka, I. Grzegory, M. Bockowski, G. Kamler, E. Litwin-Staszewska, and S. Porowski. Deposition of thick GaN layers by HVPE on the pressure grown GaN substrates. *Journal of Crystal Growth*, 281:38, 2005.
- [132] K. Lee and K. Auh. Dislocation Density of GaN Grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 6:9, 2001.

- [133] F. Yun, M.A. Reshchikov, K. Jones, P. Visconti, H. Morkoc, S.S. Park, and K.Y. Lee. Electrical, structural and optical characterization of free-standing GaN template grown by hydride vapor phase epitaxy. *Solid-State Electronics*, 44:2225, 2000.
- [134] B. Monemar, P.P. Paskov, J.P. Bergman, A.A. Toropov, and T.V. Shubina. Recent developments in the III-nitride materials. *physica status solidi (b)*, 244:1759, 2007.

Danksagung

Für das Gelingen der Arbeit während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Instituts für Optoelektronik der Universität Ulm wurde ich von Vielen unterstützt, wofür ich mich an dieser Stelle bedanken möchte:

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ferdinand Scholz, der mir die Arbeit an diesem interessanten und komplexen Thema ermöglicht hat und für Fragen stets ein offenes Ohr hatte.

Herrn Prof. Dr. habil. Detlef Hommel danke ich für seine Bereitschaft, freundlicherweise das Zweitgutachten zu übernehmen.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei apl. Prof. Dr. Klaus Thonke, Dr. Martin Feneberg und den Mitarbeitern der Abteilung für Halbleiterphysik der Universität Ulm, für die selbstverständliche Zusammenarbeit über Fakultäts- und Institutsgrenzen hinweg. Speziell optische Messungen an erstellten Proben, sowie der unbürokratische Austausch von Messdaten, haben die Arbeit sehr erleichtert. Vielen Dank!

Mein Dank gilt auch meinen Kollegen Andrea Kroner, Ihab Kardosh, Fernando Rinaldi, Manfred Mundbrot, Steffen Lorch und Dietmar Wahl die mich stets im Reinraum, auch bei Rückschlägen, aufgemuntert haben.

Rudolf Rösch möchte ich für sein offenes Ohr bei technischen Problemen im Reinraum danken, sowie die technische Umsetzung einiger Ideen, die alleine schwer umzusetzen waren. Susanne Menzel danke ich für Reinigung von Reaktorteilen und der Quellmaterialien.

Danken möchte ich auch Dr.-Ing. Jürgen Mähns und Dieter Kienzler für die Organisation des Reinraums und der Versorgungsmedien, ohne die manche Experimente nicht geclückt wären.

Besonderer Dank gilt auch meinen Kollegen Thomas Wunderer, Frank Lipski und Joachim Hertkorn für das hervorragende Arbeitsklima und die Bereitschaft offene Fragen zu klären. Ihnen habe ich auch die beiden Anlagen übergeben.

Literaturverzeichnis

Bei meinen Studienkollegen Thorsten Weiss, Heiko Paul, Andreas Leger möchte ich mich für die unvergessliche Zeit in Ulm besonders danken

In allen meinen Entscheidungen haben mich meine Eltern stets unterstützt und bestärkt, nicht nur dafür danke ich ihnen sehr herzlich.

Lebenslauf

Persönliche Daten

29.03.1978 Geboren in Tettngang, Baden-Württemberg

Ausbildung

09/1984–07/1985 Grundschule, Neukirch
09/1985–07/1988 Grundschule, Tettngang
09/1988–07/1994 Realschule, Tettngang
Abschluss: mittlere Reife
09/1994–06/1997 Technisches Gymnasium, Friedrichshafen
Abschluss: allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

07/1997–04/1998 4. Instandsetzungsbattalion 210, Sigmaringen
Ausbildung zum KFZ-/Panzerschlosser

Studium

10/1998–01/2004 Studium der Elektrotechnik, Universität Ulm
Fachrichtung Festkörperelektronik
Vordiplom: 09/2000
Diplom: 01/2004

Beruflicher Werdegang

02/2004–12-2007 Promotion im
Institut für Optoelektronik, Unversität Ulm
seit 01/2008 Entwicklungsingenieur bei
united monolithic semiconductors

