

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 Mischungsreich 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

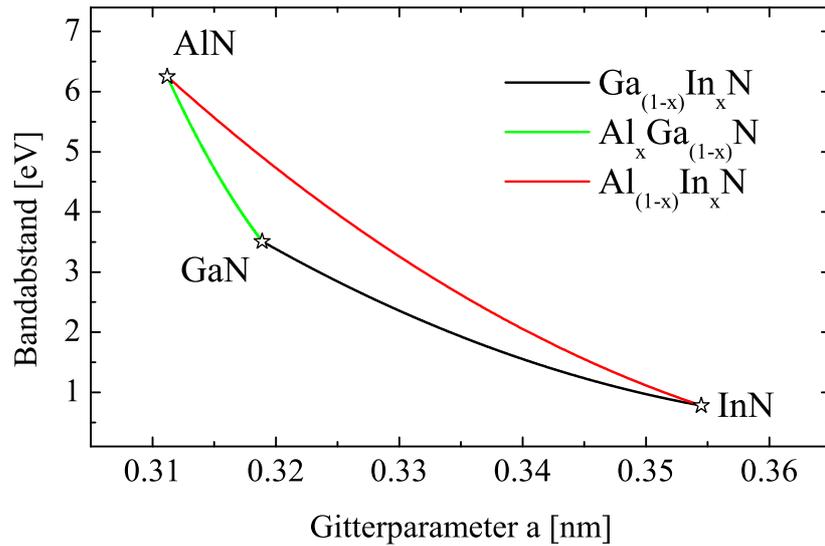


Abbildung 2.1.: Bandlückenenergie der Wurtzittyp Gruppe-III-Nitride als Funktion des Gitterparameters a .

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

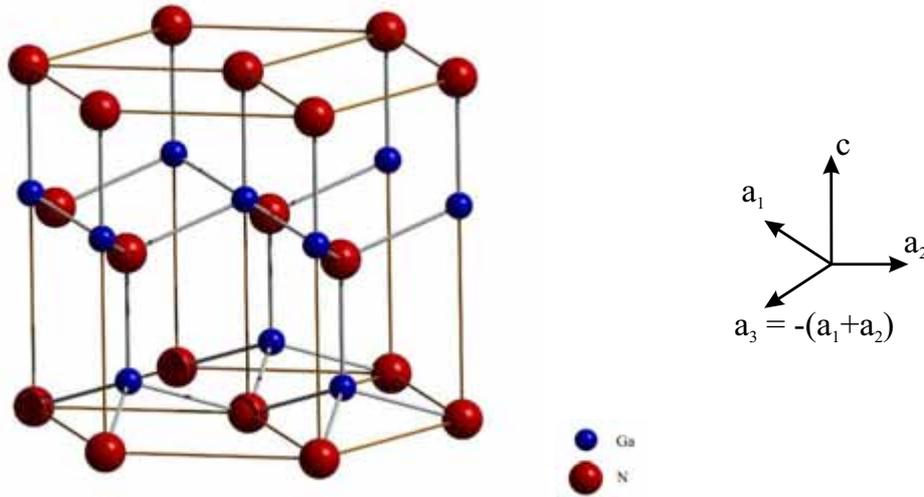


Abbildung 2.2.: Wurtzit-Einheitszelle und Koordinatensystem des hexagonalen Gitters.

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 AlGa_{*x*}N, GaIn_{*x*}N und AlIn_{*x*}N, Abbildung 2.1, können durch das Vegardsche Gesetz der Legierungen bestimmt werden. Somit gilt für GaIn_{*x*}N 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].