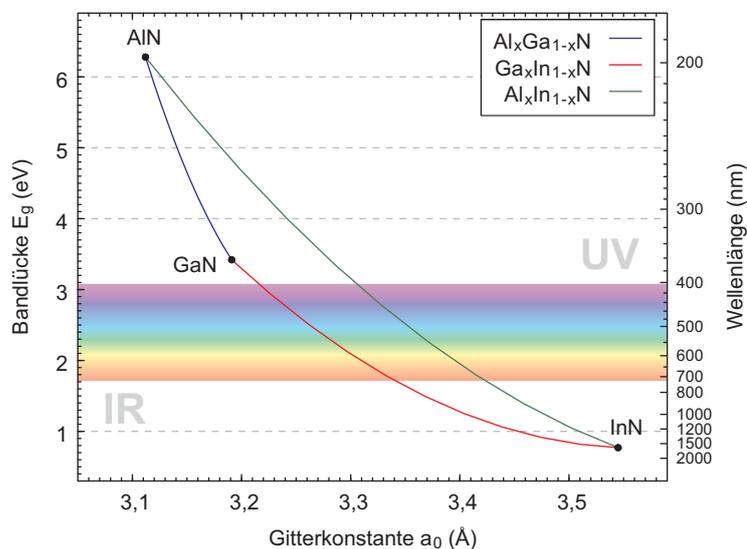


## Einleitung

Ende der 1990er Jahre bewarb ein deutscher Autohersteller die Einführung eines neuen Modells mit der Botschaft „*Blau macht glücklich*“ und spielte damit auf die Hintergrundbeleuchtung der Instrumententafel an. Diese hatte ihren blauen Schimmer den verwendeten Galliumnitrid-LEDs zu verdanken, die zu dieser Zeit noch eine Seltenheit darstellten. Inzwischen finden sich blaue Lichtemitter als Hintergrundbeleuchtung in fast jedem neueren Mobiltelefon – dann allerdings in Verbindung mit Lumineszenz-Konvertern auf Phosphorbasis, die zur Abstrahlung von weißem Licht führen – und zunehmend auch in stromsparenden Laptop-Bildschirmen und anderen mobilen Geräten. Diese Entwicklung deutet auf das Hauptanwendungsgebiet für Galliumnitrid (GaN) und seine beiden nitridischen Verwandten Aluminiumnitrid (AlN) und Indiumnitrid (InN) hin: Die Kombination dieser drei Halbleiter zu



**Abbildung 1.1:** Bandlücken  $E_g$  von GaN, AlN, InN [1, 2] und deren ternärer Legierungen AlGa<sub>x</sub>N, GaIn<sub>x</sub>N und AlIn<sub>x</sub>N über der  $a_0$ -Gitterkonstanten [3, 4, 5].

den ternären Verbindungen Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N und Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ermöglicht theoretisch jede Bandlücke zwischen  $\approx 0,7$  eV (InN) und  $6,2$  eV (AlN) und damit die Lichtemission im Wellenlängenbereich von  $1770$  nm im nahen Infrarotbereich bis  $190$  nm im Ultraviolettbereich (Abbildung 1.1). Neben Beleuchtungsanwendungen eröffnet die Verwendung nitridischer Halbleiter aber auch weitere Einsatzgebiete. Die seit fast zwei Jahrzehnten für die nahe Zukunft angekündigte Laserprojektion von Fernseh- und Video-

bildern für den Hausgebrauch kränkelt zum Beispiel vor allem an der Verfügbarkeit kompakter und leistungsfähiger Laser im blauen und grünen Spektralbereich. Entsprechende Laserdioden auf der Basis von GaN könnten diese Lücke schließen. In der optischen Datenspeicherung ermöglichen kurzwellige Laser die Vervielfachung der Speicherdichte gegenüber den herkömmlichen Verfahren: Die Kapazität einer sogenannten BluRay-Disc beträgt zum Beispiel 25 GB (Wellenlänge: 405 nm), während die Kapazität einer DVD bei gleicher Fläche nicht einmal 5 GB beträgt (Wellenlänge: 650 nm).

Weitere Anwendungen sind GaN-basierte Hochfrequenztransistoren für hohe Leistung im Mobilfunkbereich, UV-Detektoren, Solarzellen und Sensoren. Insbesondere Indiumnitrid verfügt über eine extrem hohe Elektronenbeweglichkeit, die dieses Material für die Anwendung in der Hochfrequenztechnik prädestinieren und sogar effiziente Terahertzemitter möglich machen sollen [6]. Ein Hauptproblem der Nitridhalbleiter ist allerdings die Verfügbarkeit von preiswerten und qualitativ hochwertigen Substraten für die Homoepitaxie, was sich bei der Effizienz, Lebensdauer, Verfügbarkeit und vor allem im Preis der Bauelemente bemerkbar macht.

Das Thema der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung von versetzungsarmen und freistehenden GaN-Schichten für die GaN-Homoepitaxie. Damit verbunden sind eine Reihe von Voraussetzungen, die bei der Wahl eines geeigneten Fremdsubstrats beginnt, Methoden zur Reduktion der Versetzungsdichte beinhaltet und auf der reproduzierbaren Ablösung der gewachsenen Schicht vom Ausgangssubstrat basiert. Zur Wahl eines geeigneten Substratmaterials ist zunächst die Kenntnis der speziellen Eigenschaften von Nitridhalbleitern Voraussetzung. Diese Eigenschaften und die sich daraus ergebenden möglichen Substratkandidaten sollen im folgenden Kapitel 2 kurz beschrieben werden. Kapitel 3 beschreibt die für das Wachstum der GaN-Schichten verwendete Methode der Hydridgasphasenepitaxie sowie den entsprechenden HVPE-Reaktor, die für die Abscheidung dicker Schichten vorgenommenen Modifikationen und erste Wachstumsergebnisse. Zur Verringerung der Versetzungsdichte wird in Kapitel 4 die Methode des Lateralen Epitaktischen Wachstums (ELOG) vorgestellt und ein Ansatz für die Herstellung freistehender GaN-Schichten beschrieben. Das daran anschließende Kapitel 5 widmet sich den Ergebnissen zur Herstellung freistehender Schichten und den Eigenschaften dieser Schichten, bevor das abschließende Kapitel 6 Ansätze zur Verbesserung der Schichteigenschaften zusammenfasst.

## Galliumnitrid – Eigenschaften und Substrate

Die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von GaN und dessen Legierungen mit AlN und InN stehen im Fokus zahlreicher Artikel in Fachzeitschriften, Dissertationen, Bücher und sonstiger Veröffentlichungen, in denen dieses Thema deutlich umfangreicher und detaillierter dargestellt ist, als es im Rahmen dieses einführenden Kapitels möglich ist. Daher sind hier lediglich die grundlegenden Eigenschaften zusammengefasst, die für die Motivation und das unmittelbare Verständnis der folgenden Kapitel Voraussetzung sind.

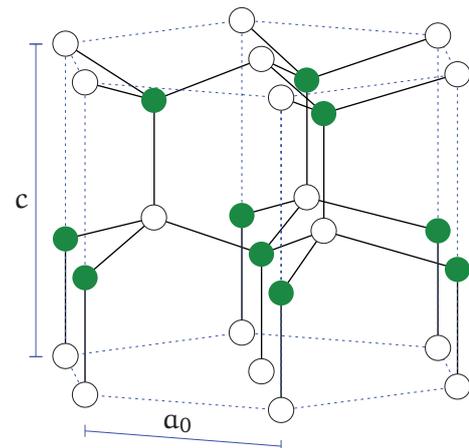
Dementsprechend kurz gehalten ist die Übersicht zu der allgemeinen kristallographischen Nomenklatur und den Eigenschaften von GaN (Abschnitt 2.1). Daran anschließend folgt in Abschnitt 2.2 die kurze Beschreibung der unterschiedlichen Wachstumsverfahren für GaN und der grundlegenden Reaktionsgleichungen bei der Abscheidung mittels HVPE. Der abschließende Teil dieses Kapitels widmet sich verschiedenen Substratmaterialien für die Heteroepitaxie von GaN (Abschnitt 2.3).

### 2.1 Kristallstruktur von GaN

GaN kann sowohl in der hexagonalen Wurtzit-Struktur als auch in der kubischen Zinkblende-Struktur synthetisiert werden, wobei die hexagonale Struktur die energetisch favorisierte Kristallstruktur darstellt und daher bevorzugt auftritt. Sofern die Ausbildung der kubischen Phase nicht gezielt durch die Wahl des Substrats und der entsprechenden Wachstumsbedingungen induziert wird [7, 8], macht sie sich vor allem als basaler Stapelfehler beim Wachstum in nichtpolaren Kristallrichtungen unangenehm bemerkbar [9]. Diese Aspekte spielen im Rahmen dieser Arbeit allerdings keine Rolle, so dass sich die folgende Beschreibung auf die hexagonale Struktur beschränkt.

Abbildung 2.1 zeigt die schematische Darstellung der hexagonalen Einheitszelle von Wurtzit-GaN, wobei die dunklen Kugeln die Positionen der Stickstoffatome anzeigen und die hellen Kugeln je nach Material Aluminium, Gallium, oder Indium repräsentieren. Die Gitterparameter für GaN betragen  $a_0 = 3,1885 \text{ \AA}$  und  $c = 5,185 \text{ \AA}$  [10, 11]. Die Stapelfolge dieser hexagonal dichtesten Kugelpackung (*hcp*-Gitter) beträgt **ABAB**, da die Lage der Ga-N-Paare entlang der *c*-Achse in der Basalebene zwischen zwei Positionen wechselt. Die Basalebene wird im trigonalen System durch die drei gleichwertigen Basisvektoren  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$  gebildet, wobei  $\vec{a}_3 = -\vec{a}_1 - \vec{a}_2$  gilt.

**Abbildung 2.1:** Hexagonale Kristallstruktur von GaN. Die dunklen Kreise repräsentieren die Positionen der Stickstoffatome (Hauptgruppe V im Periodensystem), die hellen Kreise je nach Material die der Metallatome Aluminium, Gallium oder Indium (Hauptgruppe III).



Für die Angabe von kristallographischen Ebenen und Richtungen im hexagonalen System gelten folgenden Konventionen (Bravais):

- (h k i l) definierte Fläche
- {h k i l} kristallographisch äquivalente Flächen
- [u v t w] definierte Richtung (Zone)
- ⟨u v t w⟩ kristallographisch äquivalente Richtungen (Zonen)

Durch die gleichwertigen Basisvektoren der Basalebene ist der Index  $i$  für die Bezeichnung der Flächen eindeutig über  $i = -(h + k)$  festgelegt und damit eigentlich redundant. Der Index  $l$  bezeichnet den Achsenabschnitt in  $c$ -Richtung senkrecht zur Basalebene ( $\vec{c} \perp \vec{a}_n$ ). Bei der Angabe von Richtungen wird der dritte Index  $t$  allerdings oft weggelassen und ähnelt damit der Bezeichnung nach Miller. Um die hexagonale Symmetrie mit drei gleichwertigen  $a$ -Achsen anzuzeigen, kann dieser Index bei der Angabe von Richtungen in diesem Fall durch einen Punkt ersetzt werden.

Aus der Kristallstruktur ergeben sich für die beiden  $c$ -Ebenen (senkrecht zur  $c$ -Richtung), dass eine Oberfläche mit Gallium-Atomen terminiert ist und die andere Seite mit Stickstoff-Atomen, wobei die Richtung von der Stickstoff- zur Galliumseite als  $[0001]$ -Richtung definiert ist und die Ga-terminierte Oberfläche damit der  $(0001)$ -Ebene entspricht. Sofern nicht anders angegeben, wird diese Oberfläche im Folgenden als Wachstumsoberfläche oder  $c$ -Ebene bezeichnet. Die N-terminierte Oberfläche entspricht der  $(000\bar{1})$ -Ebene und unterscheidet sich in ihren Eigenschaften – bezogen auf den Einbau von Kristalldefekten (Fehlstellen, Fremdatome) [12], Epitaxie und Ätzverhalten – deutlich von denen der Ga-Seite [13].

**Verfügbarkeit von GaN-Substraten.** Die meisten „klassischen“ Halbleiter (Si, Ge, GaAs) lassen sich als Einkristall aus der Schmelze herstellen, zum Beispiel mit den Verfahren nach Czochralski oder Bridgman. GaN allerdings zersetzt sich beim Erhitzen unter Normaldruck ab Temperaturen von  $1052^\circ\text{C}$  in Gallium und Stickstoff. Aus den Berechnungen des Phasendiagramms von GaN auf der Basis von experimentellen Daten können die Bedingungen für die Herstellung einer GaN-Schmelze abgeschätzt werden: Aufgrund der hohen Bindungsenergie von Stickstoff ist die Herstellung einer GaN-Schmelze erst bei einem stabilisierenden Stickstoffdruck von über