

# **Strukturelle Charakterisierung von Gruppe-III-Nitriden mit Hilfe der hochauflösenden Röntgenbeugung**

von  
Verena Kirchner

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -  
am Fachbereich 1  
der Universität Bremen

Bremen, den 21. Juni 2000



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Die Gruppe-III-Nitride</b>	<b>9</b>
2.1	Allgemeine Eigenschaften und Materialparameter . . . . .	9
2.2	Herstellung von Gruppe-III-Nitriden . . . . .	10
2.2.1	Geeignete Substrate . . . . .	11
2.2.2	Standardbedingungen . . . . .	11
2.3	Defekte in GaN . . . . .	12
2.3.1	Eigenschaften von Defekten in GaN . . . . .	14
2.3.2	Methoden der Defektreduzierung . . . . .	16
2.3.3	Das Mosaikblockmodell . . . . .	17
2.4	Dehnung und Spannung . . . . .	19
2.4.1	Elastizitätstheorie für (001)-GaN-Schichten . . . . .	19
2.4.2	Literaturüberblick zu Verspannungen in GaN-Schichten . . . . .	20
2.4.3	Experimentelle Bestimmung von Verspannungen . . . . .	25
2.5	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Röntgenbeugung</b>	<b>31</b>
3.1	Allgemeine Grundlagen . . . . .	32
3.2	Kristallfehler und Beugungsprofile . . . . .	35
3.2.1	Modellierung von Beugungsprofilen . . . . .	36
3.2.2	Kohärenzlängen, Dehnungen und Verkipfung der Kristallite . . . . .	36
3.2.3	Verdrehung der Kristallite . . . . .	37
3.2.4	Versetzungen . . . . .	38
3.2.5	Stapelfehler . . . . .	39
3.2.6	Implantationsschäden . . . . .	40
3.2.7	Globale Studie zu Versetzungsdichten in GaN . . . . .	41
3.3	Mehrkristalldiffraktometrie . . . . .	42
3.3.1	Grundlagen . . . . .	42
3.3.2	Bestimmung der Gitterparameter . . . . .	45
3.3.3	Reziproke Gitterkarten . . . . .	46
3.4	Experimentelle Parameter . . . . .	48
3.5	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	49

---

<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>51</b>
4.1	Vorbereitende Messungen . . . . .	51
4.2	Untersuchungen zu Verspannungen in GaN-Schichten . . . . .	54
4.2.1	Das Temperaturverhalten von Saphir . . . . .	54
4.2.2	Temperaturverhalten von Volumenkristallen . . . . .	56
4.2.3	Temperaturverhalten von heteroepitaktischen Schichten . . . . .	66
4.2.4	Einflüsse verschiedener Wachstumsparameter auf Verspannungen . . . . .	74
4.2.5	Einfluß von Pufferschichten auf Verspannungen von GaN-Schichten . . . . .	76
4.2.6	Zusammenfassung . . . . .	85
4.3	Untersuchungen zu Defekten in GaN-Schichten . . . . .	86
4.3.1	Pufferphänomene . . . . .	86
4.3.2	Beim Wachstum induzierte Ionenschäden . . . . .	96
4.3.3	Stapelfehler und Polytypen . . . . .	105
4.3.4	Thermische Ausheilung von Defekten . . . . .	109
4.3.5	Zusammenfassung . . . . .	113
4.4	Korrelationen . . . . .	114
4.4.1	Einfluß von Punktdefekten . . . . .	114
4.4.2	Reduzierung der Gesamtversetzungsdichte . . . . .	115
4.4.3	Reduzierung der Schraubenversetzungsdichte . . . . .	117
4.4.4	Einfluß von Inversionsdomänen . . . . .	120
4.4.5	Zusammenfassung . . . . .	122
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
<b>A</b>	<b>Eigene Veröffentlichungen</b>	<b>133</b>
<b>B</b>	<b>Reflexliste</b>	<b>137</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Halbleiterbauelemente sind inzwischen aus unserem täglichen Leben fast nicht mehr wegzudenken. Beispielsweise finden sie ihren Einsatz in Compact-Disc-Spielern, Videorecordern, Handies oder Computern. Ein sehr häufig verwendeter Halbleiter ist das Silizium, das aus Sand gewonnen werden kann, leicht zu dotieren ist und ein nichtleitendes Oxid bildet, das als Maske für lithographische Prozesse, die zur Chip-Herstellung notwendig sind, benutzt werden kann. Da es aber ein indirekter Halbleiter ist, kann es für optoelektronische Bauelemente nicht verwendet werden. Hierfür werden seit längerem III-V-Halbleiter eingesetzt. Beispiele sind GaAs-Leuchtdioden, die infrarotes Licht emittieren und häufig in Sicherheitssystemen zum Einsatz gebracht werden. In CD-Spielern werden rot leuchtende GaAsP-Dioden verwendet. Gelbe und grüne Leuchtdioden werden auf der Basis von GaP hergestellt. Problematisch war lange Zeit die Herstellung von blauen Lichtemittern. Die Materialqualität des im blauen Spektralbereich emittierenden III-V-Halbleiters GaN war so schlecht, daß es für die Herstellung von Bauelementen nicht in Frage kam. Anfang der 90er Jahre schienen die auf der Basis des II-VI-Halbleiters ZnSe hergestellten Lichtemitter die vielversprechendsten Kandidaten zu sein bis 1994 zum ersten Mal blaue Leuchtdioden auf der Basis von GaN vorgestellt wurden [1]. Verbesserte Herstellungsverfahren machten diesen Fortschritt möglich. Heute werden Lichtemitter vom blauen bis zum gelben Spektralbereich auf der Basis der Gruppe-III-Nitride AlN, GaN und InN produziert.

Wie die meisten anderen breitlückigen Halbleiter werden die Gruppe-III-Nitride epitaktisch mit Molekularstrahlepitaxie oder metallorganischer Gasphasenabscheidung hergestellt. In Ermangelung einer geeigneten Alternative wird als Substratmaterial dabei meist Saphir verwendet, das ein anderes thermisches Verhalten und andere Gitterparameter als das hexagonale GaN aufweist. Die immense laterale Gitterfehlانpassung zwischen den beiden Materialien von ca. 14 % führt dazu, daß die Dehnung der GaN-Einheitszelle schon nach den ersten Monolagen so groß ist, daß sie durch Versetzungen abgebaut wird und die Schicht relaxiert auf dem Substrat aufwächst. Die so entstandenen Versetzungen verlaufen teilweise von der Schicht-Substrat-Grenzfläche bis hin zur Oberfläche. Typische Versetzungsdichten für dieses Materialsystem liegen bei  $10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Zum Vergleich sind die Versetzungsdichten für ZnSe-basierende Bauelemente im Bereich von  $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-2}$ , also mehrere Größenordnungen niedriger. Trotz dieser immensen Defektdichte zeichnen sich die GaN-Leuchtdioden durch hohe Lebensdauern von bis zu  $10^6$  Stunden aus. Verschiedene Verfahren zur Defektreduzierung, wie das Wachstum von sogenannten Puffer-

Schichten aus GaN oder AlN, führten aber zu immer neuen Erfolgen bei der Herstellung von Bauelementen. Diese bei niedrigen Temperaturen abgeschiedenen Puffer begünstigen das laterale Wachstum von einzelnen Kristalliten, während die Defektdichte in den ersten 50 nm stark abnimmt. Es herrscht immer noch Uneinigkeit darüber, welchen Einfluß die verschiedenen Arten von Defekten auf die elektrischen und optische Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride haben.

Das unterschiedliche thermische Verhalten von Schicht und Substrat führt dazu, daß in der Schicht nach dem Wachstum beim Abkühlen Dehnungen induziert werden. Bislang ist das Temperaturverhalten von GaN ein noch wenig erforschtes Gebiet, was auch auf die hohen Defektdichten in den Kristallen und den starken Einfluß der diversen Wachstumsparameter auf die Dehnungssituation zurückzuführen ist. Meist sind die thermisch induzierten noch von hydrostatischen Dehnungen unbekannter Größe überlagert, wodurch eine Quantifizierung erschwert wird. So können bei optischen Untersuchungen nahe dem absoluten Nullpunkt große Fehler bei der Abschätzung der vorliegenden Dehnung gemacht werden, da zum einen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht genau bekannt sind und zum anderen der Einfluß von hydrostatischen Dehnungen kaum abgeschätzt werden kann.

Aufgrund der großen Gitterfehlpassung, der daraus resultierenden hohen Defektdichte und der thermisch induzierten und hydrostatischen Dehnungen ist GaN/Saphir ein anspruchsvoller Untersuchungsgegenstand für die strukturelle Charakterisierung mittels der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie, die sich bereits bei anderen Halbleitersystemen als nützliches Werkzeug zur strukturellen Analyse etabliert hat. Über die Röntgendiffraktometrie können unter anderem Informationen über die Verspannungssituation in den Schichten und die vorliegenden Defekttypen gewonnen werden.

In der hier vorgestellten Arbeit werden wesentliche Beiträge zur Trennung von thermisch induzierten und hydrostatischen Verspannungen geliefert. Dies wird durch temperaturabhängige Gitterparameterbestimmungen möglich, die hier in einem bislang nicht zusammenhängend untersuchten Bereich von 10 bis 600 K präsentiert werden. Zudem werden die Einflüsse verschiedener Wachstumsparameter auf die Verspannungszustände in den GaN-Schichten untersucht, über deren Auswirkung bislang keine einstimmige Meinung vorherrscht. Darüberhinaus werden genaue Defektanalysen an verschiedenen Probenserien vorgestellt, die Aufschluß darüber geben, mit welchen Wachstumsparametern, welcher Defekttyp induziert wird. Schließlich wird die Auswirkung der Defekte auf die elektrischen und optischen Eigenschaften untersucht, was zu einer Klärung der offenen Frage beiträgt, ob und welche Defekte einen Einfluß auf elektrische und optische Charakteristika von GaN haben.

Es wird zunächst eine allgemeine Einführung in die Materialeigenschaften der Gruppe-III-Nitride und ihre Herstellung gegeben. Die beiden folgenden Abschnitte widmen sich den theoretischen Grundlagen von Defekten und Dehnungen in GaN-Schichten. Anschließend wird die in dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzte Untersuchungsmethode, die Röntgenbeugung, mit ihren hier relevanten Anwendungsmöglichkeiten vorgestellt. Besondere Berücksichtigung findet dabei die Beschreibung der Auswirkungen verschiedener Kristallfehler auf die Beugungsprofile. Es werden Methoden vorgestellt, um die für GaN-Schichten charakteristischen Kristalleigenschaften zu untersuchen und zu quantifizieren. Ein unabdingbares Werkzeug zur Bestimmung der Gitterparameter und Aufnahme von reziproken Gitterkarten ist die Mehrkristalldiffraktometrie, die mit ihren Anwendungsmöglichkeiten eingeführt wird. Das Kapitel über Röntgenbeugung schließt

mit apparativen Details zu den eingesetzten Röntgendiffraktometern. Außerdem werden kurz die anderen verwendeten Untersuchungsmethoden, vor allem die Transmissionselektronenmikroskopie, vorgestellt.

In der Darstellung der experimentellen Ergebnisse werden zunächst Untersuchungen zur strukturellen Homogenität der mittels Molekularstrahlepitaxie hergestellten GaN-Schichten und zur Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse dargelegt, die für die Bewertung der folgenden Ergebnisse wichtig sind. Alle GaN-Schichten, zu denen keine weiteren Angaben gemacht werden, wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Hommel mittels Molekularstrahlepitaxie von Dr. S. Einfeldt, U. Birkle, R. Ebel, T. Böttcher und S. Figge gewachsen, denen bereits an dieser Stelle für die Zusammenarbeit gedankt sei. Der sich anschließende Abschnitt zu Verspannungen in GaN-Schichten umfaßt temperaturabhängige Gitterparameterbestimmungen am Substratmaterial Saphir, an GaN-Volumenkristallen sowie an homo- und heteroepitaktischen Schichten, die mit Molekularstrahlepitaxie oder metallorganischer Gasphasenabscheidung hergestellt wurden. Um die Einflüsse verschiedener Wachstumsparameter auf die Verspannungen in heteroepitaktischen GaN-Schichten einordnen zu können, werden Untersuchungen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, zu verschiedenen Probenreihen vorgestellt. Ein größerer Abschnitt wird den mit Molekularstrahlepitaxie auf AlN- und GaN-Puffer-Schichten abgeschiedenen GaN-Schichten gewidmet.

Im folgenden Kapitel werden einige Defekttypen, die beim Wachstum von GaN-Schichten mit der Molekularstrahlepitaxie auftreten können, genauer untersucht. In diesem Abschnitt der Arbeit werden vielfach Ergebnisse der Röntgenbeugung mit denen der Transmissionselektronenmikroskopie, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Ryder von Dr. H. Selke erzielt wurden, verknüpft, da sich die beiden Verfahren bei der Defektanalyse sehr gut ergänzen. Es werden Defekte vorgestellt, die beim Wachstum mittels Molekularstrahlepitaxie auf Puffer-Schichten gefunden wurden. Außerdem werden Ionenschäden untersucht, die bei der Molekularstrahlepitaxie mit einer Plasmaquelle zur Erzeugung des atomaren Stickstoffs induziert werden können. Um den Einfluß der Ionen, die bei der Plasmaentladung neben dem atomaren Stickstoff entstehen, genauer studieren zu können, wurde während des Wachstums eine elektrische Vorspannung am Substrat angelegt. Ein weiterer Abschnitt widmet sich Stapelfehlern und Polytypismus in den GaN-Schichten. Abschließend wird die Methode der thermischen Ausheilung zur Defektreduzierung diskutiert. Der letzte Abschnitt der Arbeit zeigt, wie sich Defekte, die zum Teil im vorangegangenen Abschnitt genau analysiert wurden, auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten auswirken. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse.



# Kapitel 2

## Die Gruppe-III-Nitride

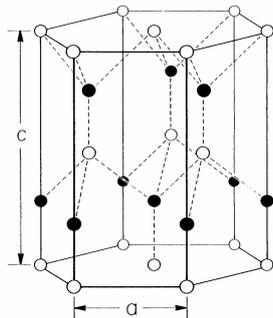
### 2.1 Allgemeine Eigenschaften und Materialparameter

Schon in den sechziger und siebziger Jahren wurden intensive Anstrengungen unternommen, Halbleiterbauelemente basierend auf den Nitriden GaN, AlN und InN herzustellen. Die Bemühungen scheiterten an der schlechten Materialqualität, die durch eine hohe n-typ Hintergrunddotierung und hohe Defektdichten geprägt war. Zudem konnte keine p-typ Dotierung erreicht werden. Erst in den achtziger Jahren wurden große Fortschritte in p-typ Dotierung [2, 3] und bei der Reduzierung der Hintergrundelektronenkonzentration erzielt, was vor allem auf die verbesserten Herstellungsverfahren zurückzuführen ist. Die folgenden Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride machen dieses Materialsystem zu einem interessanten, aber auch schwierigen Forschungsgegenstand.

Die Bandlücken der drei binären Halbleiter reichen von 1.9 eV für InN über 3.4 eV für GaN bis zu 6.2 eV für AlN. Durch Mischung der drei Systeme können optische Bauelemente für den gesamten sichtbaren bis in den ultravioletten Spektralbereich hergestellt werden. Hinzukommt die chemische und thermische Stabilität der Nitride, die sie für Anwendungen in Hochleistungsbauelementen unter extremen äußeren Bedingungen nutzbar macht.

Unter normalen Bedingungen liegen GaN, AlN und InN in der wurtzitischen Kristallstruktur (Raumgruppe  $C_{6v}^4$ ) vor. Durch epitaktisches Wachstum auf kubischen Substraten kann auch die Zinkblende-Struktur stabilisiert werden, und bei sehr hohen Drücken bildet sich die Kochsalz-Struktur aus. Die thermodynamisch stabile Wurtzit-Struktur hat eine hexagonale Einheitszelle, die je drei Atome jedes Elements enthält. Die beiden hexagonal dichtestgepackten Untergitter, die durch die beiden Elemente aufgebaut werden, durchdringen sich gegenseitig und sind entlang der Hauptachse ( $c$ -Achse) um  $\frac{5}{8}$  der Gitterkonstanten gegeneinander verschoben. Jedes Atom hat die Koordinationszahl vier und ist die andere Spezies ionisch gebunden. Die beiden Gitterparameter  $a$  und  $c$  (siehe Abb. 2.1) haben für eine ideale wurtzitische Struktur ein Verhältnis von  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ . In realen Kristallen ist dieses Verhältnis etwas kleiner.

Die mechanischen Eigenschaften, im speziellen für GaN, wurden zwar schon intensiv untersucht, aber die Ergebnisse weichen zum Teil deutlich voneinander ab [5–9]. Dies betrifft die Gitterparameter, die elastischen Konstanten und auch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten.



**Abbildung 2.1:** Die Wurtzitstruktur (aus [4]). Die gefüllten Symbole entsprechen dem Stickstoff, die offenen Ga, Al oder In.  $c$  und  $a$  sind der vertikale und der laterale Gitterparameter.

## 2.2 Herstellung von Gruppe-III-Nitriden

Die auf GaN basierenden Bauelemente werden mit epitaktischen Verfahren hergestellt. Zu diesen gehören die Molekularstrahlepitaxie (MBE von *molecular beam epitaxy*) und die metallorganische Gasphasenabscheidung (entweder MOCVD oder MOVPE von *metal-organic chemical vapor deposition* oder *metal-organic vapor-phase epitaxy*).

Die MBE ist ein Verfahren, das unter Ultrahochvakuum (UHV) bei ca.  $10^{-10}$  Torr durchgeführt wird. Für das GaN-Wachstum befinden sich die Elemente Ga, Al und In in Effusionszellen und werden aus der festen Phase thermisch verdampft und zu einem Molekularstrahl kollimiert. Über die Temperatur der Effusionszellen kann der Fluß des jeweiligen angebotenen Elements eingestellt werden. Mechanische Schließmechanismen vor den Zellen machen auch einen abrupten Wechsel zwischen den angebotenen Elementen möglich. Der atomare Stickstoff kann über eine Plasmaentladung zur Verfügung gestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schichten untersucht, für deren Herstellung eine Elektron-Zyklotron-Resonanz- (ECR von *electron cyclotron resonance*) und eine Radiofrequenz-Plasmaquelle (RF) verwendet wurden. Bei der Plasmaentladung werden neben dem atomaren Stickstoff auch Stickstoffionen erzeugt, deren Anteil bei der ECR-Quelle  $2 \cdot 10^3$  mal höher ist als bei der RF-Quelle [10]. Die so erzeugten atomaren, molekularen und ionischen Ausgangsmaterialien lagern sich auf dem geheizten Substrat ab und bilden dort die entsprechende Verbindung. Typische Wachstumstemperaturen für MBE-GaN-Schichten liegen bei  $750^\circ\text{C}$  [11]. Durch Anlegen einer Substratvorspannung kann der Einfluß der Ionen beim Wachstum gesteuert werden. Um eine gleichmäßige Temperatur- und Elementverteilung zu gewährleisten wird das Substrat während des Wachstums rotiert.

Die MOCVD ist im Gegensatz zur MBE kein UHV-Prozeß. Die nicht-metallorganischen Ausgangsstoffe werden gasförmig zur Verfügung gestellt. Zu diesen gehören beim Wachstum von III-N-Verbindungen beispielsweise  $\text{NH}_3$  und  $\text{SiH}_4$ . Die Metallorganika, wie Trimethylgallium oder Trimethylaluminium, liegen als flüssige oder feste Ausgangsmaterialien in sogenannten *Bubblern* vor. Über Trägergase, die durch die *Bubblers* geführt werden, gelangen die Metallorganika zum Substrat, wo sie mit den anderen Ausgangsstoffen zusammengeführt werden und reagieren. Als Trägergase fungieren Stickstoff bzw. Wasserstoff. Die Wachstumstemperaturen liegen typischerweise bei  $1050^\circ\text{C}$ .

GaN-Volumenkristalle mit der höchsten kristallinen Perfektion werden bei *Unipress* in Warschau hergestellt. Das Wachstum erfolgt in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren aus einer rei-

nen Galliumschmelze bei einem Stickstoff-Druck von 12 bis 20 kbar und einer Temperatur von 1400 bis 1700 °C. Die maximal  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  großen Kristallite bilden sich spontan an der Wand des Schmelztiegels in der Kühlzone. Der Prozeß dauert typischerweise 120 bis 150 Stunden [12]. Bei Mg-dotierten Proben wird der Ga-Schmelze Mg beigefügt. Die so gezüchteten Kristalle haben eine [0001]-Orientierung und weisen eine N- und eine Ga-polare Seite auf. Für das homoepitaktische Wachstum wird vorzugsweise die N-polare Seite verwendet, da sie chemisch aktiv ist und somit durch chemomechanisches Polieren einfach atomar glatte Flächen erzielt werden können [13].

### 2.2.1 Geeignete Substrate

Die Herstellung von GaN-Volumenkristallen ist bislang noch kein kommerziell anwendbares Verfahren. GaN wird folglich hauptsächlich auf Fremdsubstraten abgeschieden, die sich in der Kristallstruktur, den Gitterparametern und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten unterscheiden können. Die heute am häufigsten verwendeten Substratmaterialien sind (001)-orientiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Saphir) und 6H-SiC.

Die Nachteile des Saphir-Substrats, nämlich die große Gitterfehlpassung von ca. 14 % zum GaN, die thermische Fehlpassung und die Nicht-Leitfähigkeit, werden durch seine Verfügbarkeit sowie chemische und thermische Stabilität, aufgewogen. Durch einen sogenannten Nitridierungsprozeß wird das Saphir-Substrat vor dem Abscheiden der GaN-Schicht an der Oberfläche in AlN umgewandelt. Bei der MOCVD wird die Nitridierung durch die Zersetzung von  $\text{NH}_3$  an der Saphir-Oberfläche erreicht [14], während bei der plasmaunterstützten MBE die Oberfläche den Stickstoffradikalen, die aus der Plasmaquelle kommen, ausgesetzt wird [15, 16]. Es erfolgt ein Austausch der Sauerstoff- durch die Stickstoffatome. Die Nitridiertemperatur und -dauer haben entscheidenden Einfluß auf die Defektstruktur der darüber abgeschiedenen GaN-Schichten [15, 17].

Das SiC zeichnet sich durch eine wesentlich geringere Gitterfehlpassung von -3.4 % zum GaN aus, ist aber wegen des stark ausgeprägten Polytypismus teuer in der Herstellung. Weitere Substratmaterialien wurden und werden für das Wachstum von GaN eingesetzt, aber bislang konnte sich noch kein alternatives Material durchsetzen. Eine detaillierte Auflistung und Bewertung verschiedener Substratmaterialien findet sich in der Diplomarbeit von C. Fechtmann [18].

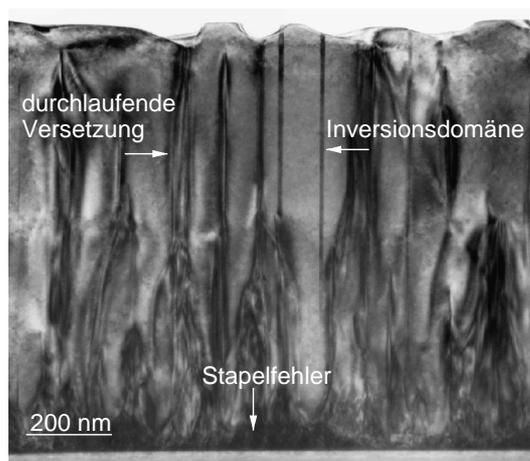
### 2.2.2 Standardbedingungen

Die im folgenden als Standardproben bezeichneten Schichten sind  $1 \mu\text{m}$  dick und wurden mit MBE auf (001)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten abgeschieden, die auf der Rückseite mit einer  $1 \mu\text{m}$  dicken Ti-Schicht bedampft wurden, um die Absorption der Wärmestrahlung der Substrateheizung zu gewährleisten. Vor dem Wachstum der GaN-Schicht wurde das Substrat zwei Minuten in  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 3 : 1$  bei 120 °C geätzt, in deionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoffgas getrocknet. Im UHV wurden die Substrate bei 600 °C ausgegast. Im Falle der ECR-Plasmaquelle erfolgte dann die zehnminütige Nitridierung bei einer Substrattemperatur von 620 °C, einem Stickstofffluß von  $4 \text{ cm}^3/\text{min}$  und einer Plasmaleistung von 100 W. Mit der RF-Plasmaquelle erfolgte bis zur Probe N566 eine achtminütige Nitridierung bei 750 °C, ab dieser Probe wurde

90 Minuten lang bei 200 °C nitridiert. Soweit nicht anders angegeben, wurden die Schichten mit einem III/V-Flußverhältnis von etwa eins gewachsen. Bei der ECR-Plasmaquelle entspricht das mit einem Stickstofffluß von 4 cm<sup>3</sup>/min und einer Plasmaleistung von 200 W, bei der RF-Quelle entsprechend 1.5 cm<sup>3</sup>/min und 500 W. Die Substrattemperatur und die Wachstumsrate betragen bei den Proben, die mit der ECR-Quelle hergestellt wurden, 830 °C und 250 nm/h, bei der RF-Quelle entsprechend 750 °C und 640 nm/h.

## 2.3 Defekte in GaN

Die durch die große Gitterfehlpassung von -13.9 % zwischen GaN und Saphir verursachte Dehnung der Schicht beim Wachstum wird in den ersten Atomlagen durch die Bildung von Fehlanpassungsversetzungen abgebaut, die im Idealfall auf die Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht beschränkt sind. Ihr Burgersvektor  $\vec{b}$  liegt parallel zur Ebene der Grenzfläche, so daß die (0001)-Ebene als Gleitebene dient und eine Ausbreitung in Wachstumsrichtung unterdrückt wird. Die nicht durch diese Versetzungen abgebaute Dehnung von ca.  $-2.1 \pm 0.9$  % in Kombination mit der durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verursachten Dehnung der Schicht beim Abkühlen nach dem Wachstum ist für die in vielen GaN-Schichten vorliegenden hohen Dichten an durchlaufenden Versetzungen in Wachstumsrichtung von etwa  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup> verantwortlich [19]. Neben den von der Grenz- bis zur Oberfläche durchlaufenden Versetzungen gibt es jedoch auch noch eine ganze Reihe anderer Defekte. Dies ist in Abb. 2.2 durch eine TEM-Querschnittsaufnahme einer unter Standardbedingungen gewachsenen GaN-RF-MBE-Schicht mit den typischen Defekten illustriert.

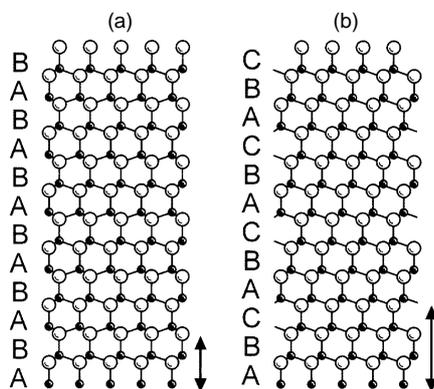


**Abbildung 2.2:** TEM-Querschnittsaufnahme einer unter Standardbedingungen gewachsenen RF-MBE-Schicht. Die auftretenden Defektypen sind durch Pfeile markiert und entsprechend bezeichnet.

Die Kristallographie der Defekte im GaN ist ähnlich wie bei hexagonalen Metallen, in denen die dichtestgepackte Ebene die (0001) Basalebene und die dichtestgepackten Richtungen die  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  Richtungen sind. Das bevorzugte Gleitsystem  $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle \{0001\}$  hat den Burgersvektor  $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , der dem kleinsten Gittervektor entlang einer dichtestgepackten Richtung entspricht. Auch andere Gleitebenen wie die  $\{1\bar{1}00\}$  oder die  $\{1\bar{1}01\}$  sind im GaN aktiv, allerdings sind die durchlaufenden Versetzungen in diesen nur begrenzt beweglich. Alle Arten von Burgersvektoren

ren, die typisch für perfekte Versetzungen in hexagonalen Kristallen sind, werden auch im GaN beobachtet. Die mit ihnen verknüpfte Dehnungsenergie ist proportional zu  $\vec{b}^2$  und entsprechend nimmt die Wahrscheinlichkeit für ihre Bildung ab, außer wenn sie durch Versetzungsreaktion entstehen [20]. Die durch die gesamte GaN-Schicht verlaufenden Versetzungen können Stufen- oder Schraubencharakter haben, sie können aber auch aus beiden Typen gemischt sein. Ihre Burgersvektoren sind  $\vec{a} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ,  $\vec{c} = [0001]$  und  $\vec{a} + \vec{c} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$  mit den Längen 0.3189 nm, 0.5185 nm bzw. 0.6087 nm [21]. Zwischen Kristalliten, die leicht gegeneinander fehlorientiert sind, bilden sich versetzungsreiche Korngrenzen aus, die je nach dem vorliegenden Versetzungstyp Verkippungs- oder Verdrehungsgrenzen sind. Im ersten Fall sind es Schraubenversetzungen, im zweiten ein Netzwerk aus Stufenversetzungen. Meist ist die Realität jedoch komplexer und es liegt eine Mischung aus beiden Korngrenzen vor [20].

Das Auftreten von Stapelfehlern in der hexagonalen GaN-Matrix entspricht in der Regel einem lokalen Übergang zum kubischen Polytyp. Im kubischen System kann jede tetraedrisch gebundene GaN-Doppelschicht drei mögliche Positionen A, B und C einnehmen, so daß eine Stapelfolge ...ABCABC... entsteht, während im hexagonalen GaN nur zwei Stapelpositionen mit der Folge ...ABABAB... möglich sind, wie es in Abb. 2.3 gezeigt ist.



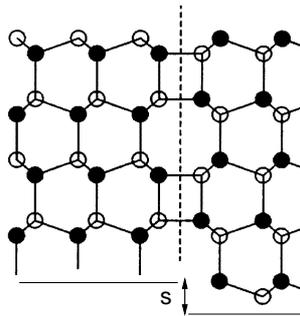
**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung des hexagonalen (a) und kubischen (b) Polytyps entlang der  $[11\bar{2}0]$  Projektion von GaN. Stickstoff wird durch die großen offenen und Gallium durch die kleinen gefüllten Symbole repräsentiert. Die möglichen Stapelpositionen für eine GaN-Doppelschicht sind mit A, B, C markiert (aus [22]).

Stapelfehler werden meist durch partielle Versetzungen mit den Burgersvektoren  $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 1\bar{1}00 \rangle$ ,  $\frac{1}{2}[0001]$  und  $\frac{1}{6}\langle 2\bar{2}03 \rangle$ <sup>1</sup> begrenzt, deren genaue Analyse Aufschluß über die Art des Stapelfehlers gibt [20]. Es gibt drei Arten von Stapelfehlern ( $I_1, I_2, E$ ), die entweder eine, zwei oder drei kubische Doppelschichten enthalten und deren Oberflächenenergien in der angeführten Reihenfolge sich wie 1:2:3 verhalten [23].

Inversionsdomänen treten nur bei Kristallen auf, die nicht zentrosymmetrisch sind, und beinhalten die Inversion eines gesamten Kristallbereichs in Bezug auf den Wirtskristall. Es gibt zwei Arten von Inversionsdomänen, die sich darin unterscheiden, ob zusätzlich eine Translation stattfindet oder nicht. Ohne diese Translation werden die Kation- und Anionplätze vertauscht, die Reihe der Gitterpunkte bleibt aber kontinuierlich. Anderenfalls wird die tetraedrische Bindung aufgebrochen [24]. Ihre Entstehung wird auf Stufen an der Substratoberfläche zurückgeführt, über deren Höhe in der Literatur Uneinigkeit herrscht [24, 25]. In Abb. 2.4 ist eine Inversions-

<sup>1</sup>Auf die in diesem Abschnitt verwendete Indizierung mit vier Millerschen Indizes (hkil) wird im folgenden nur bei Ergebnissen, die mit der Transmissionselektronenmikroskopie erzielt wurden, zurückgegriffen.

domänengrenze, die sich an einer Stufe auf dem Substrat ausgebildet hat, illustriert.



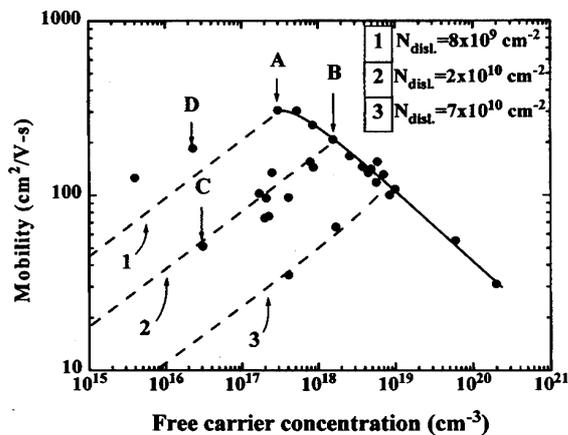
**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung einer Inversionsdomänengrenze entlang der  $[11\bar{2}0]$ -Projektion von GaN. Die Inversion wird durch eine Stufe des Saphir-Substrats der Höhe  $s$  hervorgerufen. Stickstoff wird durch die gefüllten und Gallium durch die offenen Symbole repräsentiert (aus [25]).

Eine Analyse mittels der Transmissionselektronenmikroskopie (im folgenden mit TEM abgekürzt) ermöglicht es, Defekte, deren Burgersvektoren senkrecht oder parallel zur Substrat-Schicht-Grenzfläche liegen, mit Hilfe des Sichtbarkeitskriteriums zu unterscheiden. Wenn der Beugungsvektor  $\vec{g}$  senkrecht auf den Burgersvektor des Defektes steht, so verschwindet dessen Kontrast unter diesen Beugungsbedingungen. Bei Defekten mit Burgersvektor in Wachstumsrichtung verschwindet der Kontrast für den Beugungsvektor  $\vec{g} = 110$ . Zu diesen Defekten gehören beispielsweise Schraubenversetzungen. Aber auch Stapelfehler, Mikrozwillinge und andere spezielle Arten von Korngrenzen, die an Stufen an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht gebildet werden, oder auch dreidimensionale Röhren, die hauptsächlich bei MOCVD-GaN auftreten verursachen einen ähnlichen Kontrast in den Hochauflösungsaufnahmen, so daß sie meist nur durch aufwendige Simulationen der Bilder unterschieden werden können. Für die zweite Art von Defekten mit Burgersvektor in der Wachstumsebene, wie Stufenversetzungen, verschwindet der Kontrast für  $\vec{g} = 002$ . Gemischte Versetzungen sind unter beiden Beugungsbedingungen sichtbar.

### 2.3.1 Eigenschaften von Defekten in GaN

Da es trotz der hohen Versetzungsdichten in den Gruppe-III-Nitriden möglich ist, Leucht- und Laserdioden mit langen Lebensdauern zu produzieren, wurde zunächst angenommen, daß die durchlaufenden Versetzungen im GaN keine elektronischen Zustände in der Bandlücke erzeugen und so nicht als effiziente Rekombinationszentren fungieren können. Diese Eigenschaft wurde dem ionischen Bindungscharakter in dem betrachteten Materialsystem zugeschrieben [26]. Die Lebensdauer der Bauelemente wird jedoch stetig durch Defektreduzierung verlängert, so daß es unumgänglich ist, den Einfluß der Defekte auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der GaN-Schichten zu berücksichtigen.

Die transversale Hall-Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Konzentration an freien Ladungsträgern in GaN-Schichten weist in der Regel ein Maximum auf, wie es in Abb. 2.5 zu sehen ist. Dieses Verhalten kann auf der Grundlage der Matthiessenschen Regel, derzufolge sich die gesamte reziproke transversale Hall-Beweglichkeit aus der Summe der Reziprokwerte der einzelnen Beweglichkeiten zusammensetzt, die durch verschiedene Streumechanismen zustandekom-



**Abbildung 2.5:** Transversale Hall-Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Konzentration an freien Ladungsträgern in n-typ GaN. Die gestrichelten Kurven sind theoretische Anpaßkurven mit den angegebenen Versetzungsdichten (aus [27]).

men, erklärt werden. Im Fall von GaN muß es sich folglich um eine Kombination aus der Streuung an geladenen Versetzungslinien, ionisierten Störstellen und Phononenstreuung handeln [28]. Die in Abb. 2.5 dargestellten Meßpunkte sind an GaN-Schichten aufgenommen worden, die sich in zwei Kategorien einteilen lassen. Der Ladungstransport in Proben auf der durchgezogenen Linie wird durch die Streuung an ionisierten Störstellen dominiert, während der Transport in Schichten auf den gestrichelten Linien durch die Streuung an geladenen Versetzungen bestimmt wird. Demnach werden Ladungsträger in n-typ dotiertem GaN von akzeptorartigen Zentren entlang der durchlaufenden Versetzungen, die eine Stufenkomponente aufweisen, eingefangen. Nachfolgende Elektronen erfahren an den negativ geladenen Versetzungen Coulombstreuung, wodurch die Beweglichkeit reduziert wird [27]. Gestützt wird diese Theorie durch die Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten, TEM-Ergebnisse und die Tatsache, daß MOCVD- und HVPE-Proben (von *hydride vapor phase epitaxy*), die eine geringere Versetzungsdichte als MBE-Proben aufweisen, eine höhere Hall-Beweglichkeit zeigen [29, 30]. Der Einfluß der durchlaufenden Versetzungen wird ab einer Dichte von  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  signifikant [30].

Für den Fall, daß die Streuung an ionisierten Störstellen dominant ist, zeigt die temperaturabhängige transversale Hall-Beweglichkeit für hohe Temperaturen ein  $T^{-3/2}$ -Verhalten, das auf die Phononenstreuung zurückzuführen ist. Für tiefe Temperaturen steigt die Beweglichkeit aufgrund von Streuung an ionisierten Störstellen monoton mit  $T^{3/2}$  an. Die Streuung an Versetzungen ist in diesem Fall minimal und wird durch die hohe Konzentration an freien Ladungsträgern abgeschirmt [29]. Die temperaturabhängige Beweglichkeit bei dominanter Streuung an geladenen Versetzungen ist proportional zu  $\exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right)$ , wobei  $\Delta E$  die Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration ist [29].

Ein völlig anderes Verhalten von ECR-MBE-Proben, die im Hause hergestellt wurden, wurde mit *hopping*-Leitfähigkeit an Potentialbarrieren, die sich an den Korngrenzen bilden, erklärt [31]. Die Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Konzentration an freien Ladungsträgern zeigt für diese Proben ein ausgeprägtes Minimum.

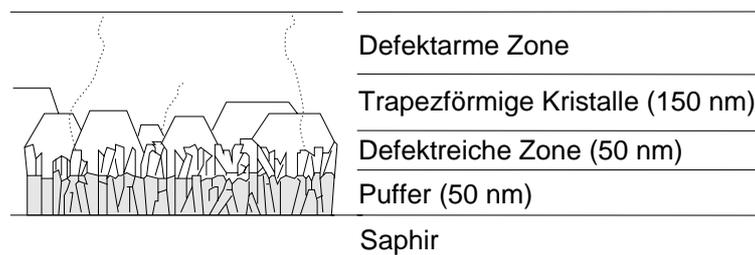
In Bezug auf Rekombinationsaktivitäten von Versetzungen und Stapelfehlern gehen Rebane und Shreter [32] davon aus, daß Elektronen und Löcher an neutralen Stufenversetzungen durch langreichweitige Verzerrungsfelder eingefangen werden. Der entscheidende Faktor für den Einfluß

auf die Effizienz eines Bauelements ist die Diffusionszeit der Ladungsträger zu den Versetzungen [32]. Der Einfluß wird erst dann bemerkbar, wenn die Stufenversetzungsdichte einen Schwellwert überschreitet, der für GaN mit einer freien Ladungsträgerkonzentration von  $n=10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei Raumtemperatur  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  beträgt. Die Rekombinationsaktivität von Schraubenversetzungen ist geringer, da die Symmetrie ihrer Verzerrungsfelder eine Wechselwirkung mit Elektronen verhindert. Allerdings haben sie einen größeren Einfangquerschnitt für Löcher und somit kann ein Elektroneneinfang als Sekundärprozeß auftreten. Stapelfehler führen zu einer räumlichen Trennung der Ladungsträger und sollten daher eine Rekombination unterdrücken [32].

Charakteristisch für die optischen Eigenschaften von GaN ist die bandkantennahe Lumineszenz. Zu dieser gehören eine im unverspannten Fall bei 3.470 eV auftretende Emission, die von der Rekombination eines an einen neutralen Donator gebundenen Exzitons ( $D^0, X$ ) herrührt. Ihre homogene Linienbreite liegt bei etwa 1 meV, während die tatsächlich bestimmten HWB in der Regel deutlich darüber liegen [33]. Die inhomogene Verbreiterung dieser Emission kann auf strukturelle Defekte in den GaN-Schichten zurückgeführt werden, so daß die HWB der ( $D^0, X$ )-Bande als Maß für die kristalline Ordnung herangezogen werden kann [34]. Auf der niederenergetischen Seite dieser Emission werden diverse andere, vermutlich defektkorrelierte Banden zwischen 3.42 und 3.12 eV beobachtet, deren Ursache zum Teil offen ist [34–36]. Eine Bande bei 3.41 bis 3.42 eV wird auf Exzitonen zurückgeführt, die an Stapelfehler gebunden sind [36, 37]. Lumineszenzlinien zwischen 3.309 und 3.365 eV werden stark lokalisierten Exzitonen zugeschrieben, die mit Defekten an der Schicht-Substrat-Grenzfläche korrelieren [34]. Häufig wird bei 2.2 eV die sogenannte gelbe Lumineszenz beobachtet, die mit Defekten in Zusammenhang gebracht wird, aber deren genauer Ursprung nicht geklärt ist [35]. An Proben, die kubische Einschlüsse enthalten, konnten kubische Donator-Akzeptor-Paar-Banden (DAP) und die kubische ( $D^0, X$ )-Bande nachgewiesen werden [38–40].

### 2.3.2 Methoden der Defektreduzierung

Die hohe Defektdichte in heteroepitaktisch hergestellten GaN-Schichten gab Anlaß dazu, Verfahren zu deren Reduzierung zu entwickeln. Bei der Verwendung von Saphir-Substraten kann durch geeignete Nitridierung der Oberfläche die Defektdichte herabgesetzt werden. Dies wurde bereits in Kapitel 2.2.1 erläutert. Ein inzwischen standardmäßig eingesetztes Verfahren ist die Abscheidung von Nukleationsschichten bei tiefen Temperaturen, sog. Tieftemperaturpuffern. Puffer werden auch bei anderen epitaktischen Systemen wie ZnSe auf GaAs eingesetzt und dienen in der Regel dazu, die Schichteigenschaften, von denen des Substrats zu entkoppeln. Hiramatsu et al. entwickelten 1991 ein Modell (siehe Abb.2.6) für das MOVPE-Wachstum von GaN-Schichten auf dünnen AlN-Pufferschichten, die bei tiefen Temperaturen abgeschieden werden [41]. Der Tieftemperaturpuffer wird bei ca. 600 °C auf das Saphir aufgewachsen. Während er bei dieser Temperatur noch amorph ist, kristallisiert er beim Hochheizen auf Wachstumstemperatur (ca. 1050 °C) in einer kolumnaren Struktur aus. Die feinen kolumnaren Kristallite des Puffers haben einen Durchmesser von etwa 10 nm und eine sehr rauhe Morphologie. In der auf dem Puffer abgeschiedenen GaN-Schicht wird diese Morphologie zunächst reproduziert, allerdings findet dann eine geometrische Selektion statt, bei der nur Kristallite übrig bleiben, die entlang der Richtung mit der größten Wachstumsrate ausgerichtet sind, d. h. entlang der Oberflächennormalen des



**Abbildung 2.6:** Modell zum Wachstum von GaN auf einem AlN-Tieftemperaturpuffer nach Hiramatsu et al. [41]. Das Wachstum auf dem Puffer wird in drei Phasen eingeteilt, in denen die Defektdichte immer geringer wird.

Substrats ( $c$ -Achse). Dieser Bereich ist sehr defektreich und erstreckt sich über etwa 50 nm. In dem darauffolgenden Gebiet, das ca. 150 nm dick ist, findet verstärkt laterales Wachstum statt. Es bilden sich trapezförmige Kristalle, die allmählich zusammenwachsen. Die sich anschließende Schicht ist relativ defektarm. Nach ca. 300 nm findet nochmals eine abrupte Defektreduzierung statt. Für GaN-Tieftemperaturpuffer wurde gezeigt, daß das gleiche Wachstumsmodell zutrifft [42]. Da beide Puffermaterialien effektiv die Defektdichte in den Schichten reduzieren, werden sie auch gleichermaßen für die Herstellung von optoelektronischen Bauelementen eingesetzt.

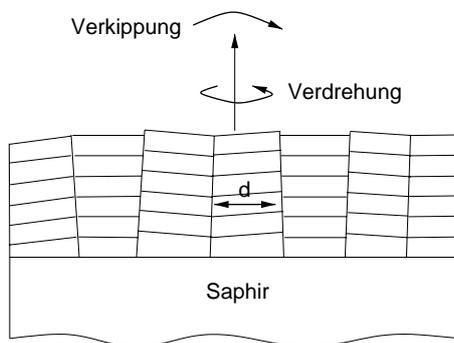
Die Weiterentwicklung dieses Verfahrens ist die sukzessive Abscheidung von mehreren Pufferschichten. Nach dem ersten Puffer wird eine GaN-Schicht aufgebracht, danach nochmals ein Puffer und wieder eine GaN-Schicht etc. Von Amano et al. [43] wurde gezeigt, daß die Dichte an durchlaufenden Versetzungen mit jeder weiteren Pufferschicht um bis zu eine Größenordnung abnimmt.

Ein Verfahren, um die Defektdichte in bestimmten Bereichen der Schicht zu reduzieren, ist das von herkömmlichen III-V-Halbleitern bekannte laterale epitaktische Wachstum auf  $\text{SiO}_2$ -Masken (ELO von *epitaxial lateral overgrowth*) [44–46]. Bei den oft streifenförmigen Masken sind das Verhältnis aus freier zu maskierter Fläche und die Kristallrichtung, in der die Streifen orientiert sind, wichtige Parameter. Das GaN-Wachstum beginnt zwischen den Streifen, oberhalb des  $\text{SiO}_2$  findet die Koaleszenz unter Ausbildung einer kleinen Kavität statt. So entstehen defektarme Bereiche oberhalb der  $\text{SiO}_2$ -Masken und defektreiche Zonen in den Bereichen dazwischen. Für das laterale epitaktische Wachstum ist gasförmiges Ga notwendig, da metallisches Ga mit  $\text{SiO}_2$  reagiert. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten MBE-GaN-Schichten wurde ELO nicht angewendet.

### 2.3.3 Das Mosaikblockmodell

Verursacht durch die hohe Defektdichte bestehen GaN-Schichten aus vielen einzelnen Kristalliten, die durch Korngrenzen voneinander getrennt werden. Eine hilfreiche Modellvorstellung zur Beschreibung derartiger Schichten ist das Mosaikblockmodell, wie es in Abb. 2.7 skizziert ist. In diesem speziellen Fall besteht der Mosaikkristall aus einzelnen perfekten Kristallitblöcken, deren

vertikale Kohärenzlänge der Schichtdicke entspricht, die aber lateral begrenzt sind. Im allgemeinen Fall kann die Ausdehnung der Kristalle in jeder Richtung eingeschränkt sein. Die für die Beschreibung von GaN-Schichten interessanten Größen sind die mittlere laterale Ausdehnung  $d$ , die Verdrehung und die Verkipfung der Mosaikblöcke. Verdrehung bedeutet eine Rotation des Mosaikblocks um die Oberflächennormale und Verkipfung eine Rotation senkrecht zu dieser. Wird ein entsprechender Verdrehungs- oder Verkipfungswinkel oder  $d$  angegeben, so handelt es sich immer um den in der statistischen Verteilung am häufigsten auftretenden Wert. Die Verdrehungen und Verkipfungen sind in den GaN-Schichten immer mit durchlaufenden Stufen- bzw. Schraubenversetzungen verknüpft, so daß man aus den entsprechenden Winkeln die mittleren Versetzungsdichten abschätzen kann.



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung einer GaN-Schicht als Mosaikblockkristall. Charakteristische Eigenschaften der Mosaikblöcke sind die mittlere laterale Ausdehnung  $d$  sowie die Verkipfung und die Verdrehung der Mosaikblöcke um die Oberflächennormale.

## 2.4 Dehnung und Spannung

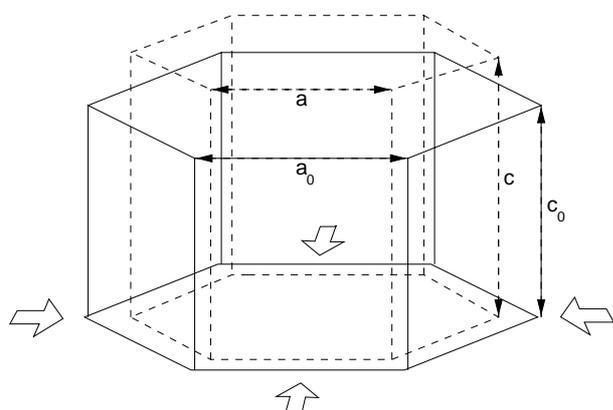
### 2.4.1 Elastizitätstheorie für (001)-GaN-Schichten

Über die Elastizitätstheorie kann für ein Material eine Verknüpfung zwischen Dehnung und Spannung hergestellt werden.<sup>2</sup> Demnach besteht ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen, der durch das Hookesche Gesetz wiedergegeben wird:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}. \quad (2.1)$$

Hierbei sind  $\sigma_{ij}$  und  $\epsilon_{kl}$  die Spannungs- bzw. Dehnungstensoren.  $C_{ijkl}$  ist der Elastizitätsmodul. Unter Berücksichtigung der Symmetrien des Elastizitätsmoduls, läßt sich Gl. 2.1 auf eine Matrixgleichung reduzieren ( $\sigma_{ij} \rightarrow \sigma_i$ ,  $C_{ijkl} \rightarrow C_{ij}$ ).

In GaN-Schichten treten im Allgemeinen biaxiale und hydrostatische Verspannungen auf. In Abb. 2.8 ist als Beispiel der Fall einer biaxialen kompressiven Dehnung der hexagonalen GaN-Einheitszelle dargestellt.



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung einer biaxialen kompressiven Dehnung in der GaN-Elementarzelle.  $a_0$  und  $c_0$  sind die Gitterparameter des relaxierten Gitters.

Im speziellen Fall der biaxialen Dehnung in der Basalebene ist die Verspannung in Wachstumsrichtung Null, und die beiden Komponenten in der Ebene sind identisch. Die Dehnung in Wachstumsrichtung ist mit derjenigen in der Ebene über folgende Gleichung verknüpft:

$$\epsilon_3 = -2 \cdot \frac{C_{13}}{C_{33}} \cdot \epsilon_1 = \frac{-2 \cdot \nu}{1 - \nu} \cdot \epsilon_1, \quad (2.2)$$

wobei  $\nu$  das häufig verwendete Poisson-Verhältnis darstellt. Die resultierende Verspannung in der Basalebene ergibt sich somit zu:

$$\sigma_1 = \epsilon_1 \cdot \left( C_{11} + C_{12} - 2 \cdot \frac{C_{13}}{C_{33}} \cdot C_{13} \right). \quad (2.3)$$

<sup>2</sup>Häufig wird für eine vorliegende Dehnung auch der Ausdruck Verspannung verwendet. Dies soll im folgenden auch so gehandhabt werden, sofern eindeutig ist, ob von Spannung oder Dehnung die Rede ist.

Im Falle der hydrostatischen Dehnung behält die Einheitszelle ihre Form bei und wird selbstständig verkleinert oder vergrößert. Eine Überlagerung von biaxialem und hydrostatischem Dehnungsfeld kann mittels der isotropen Elastizitätstheorie beschrieben werden, die voraussetzt, daß sich der Festkörper in allen Raumrichtungen gleich verhält [47]. Für substitutionelle Punktdefekte gilt nach der Vegardschen Regel:

$$\varepsilon = b \cdot C. \quad (2.4)$$

$C$  ist die Konzentration von Punktdefekten, und  $b$  ist eine Größe, welche die Ausdehnung durch eine bestimmte Art von Punktdefekten beschreibt:

$$b = \frac{1}{3} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{r_s}{r_h} \right)^3 \right] \cdot N^{-1}. \quad (2.5)$$

Hierbei ist  $N$  die Anzahl der Gitterplätze im Wirtsgitter (bei GaN sind dies  $8.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ),  $r_h$  ist der kovalente tetraedrische Radius der Wirtsatome und  $r_s$  der Radius der eingelagerten Fremdatome. Für die Gesamtdehnung ergibt sich somit in der Basalebene [47]:

$$\varepsilon_a = (1 - b \cdot C) \cdot \left[ 1 + \frac{(1 - \nu) \cdot \sigma_a}{E} \right] - 1 \quad (2.6)$$

und in Wachstumsrichtung:

$$\varepsilon_c = (1 - b \cdot C) \cdot \left[ 1 - \frac{2 \cdot \nu \cdot \sigma_a}{E} \right] - 1. \quad (2.7)$$

$E$  ist in den beiden Gleichungen der Youngsche Modul. Bei dieser Beschreibung der hydrostatischen Dehnung werden Relaxationseffekte im Gitter und die Ionizität der beteiligten Teilchen nicht berücksichtigt. Außerdem können natürlich neben substitutionell eingebauten Atomen auch interstitiell gelöste Fremdatome vorliegen, die ebenfalls eine hydrostatische Dehnung des Wirtsgitters verursachen und in der obigen Beschreibung nicht berücksichtigt werden.

## 2.4.2 Literaturüberblick zu Verspannungen in GaN-Schichten

Die in einer heteroepitaktisch abgeschiedenen Schicht vorliegenden Verspannungen können verschiedenen Ursprungs sein. Sie können z. B. durch die Gitterfehlpassung, Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Punktdefekte hervorgerufen werden. Die folgenden Überlegungen beziehen sich auf den Fall von GaN-Schichten, die auf (001)-orientiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abgeschieden wurden.

Die im betrachteten heteroepitaktischen System immense Gitterfehlpassung von -13.9 % wird bereits innerhalb der ersten Monolagen durch Fehlpasungsversetzungen abgebaut (siehe Kapitel 2.3). Folglich sollten die GaN-Schichten bei Wachstumstemperatur keiner biaxialen Verspannung unterliegen.

### Thermisch induzierte Verspannung

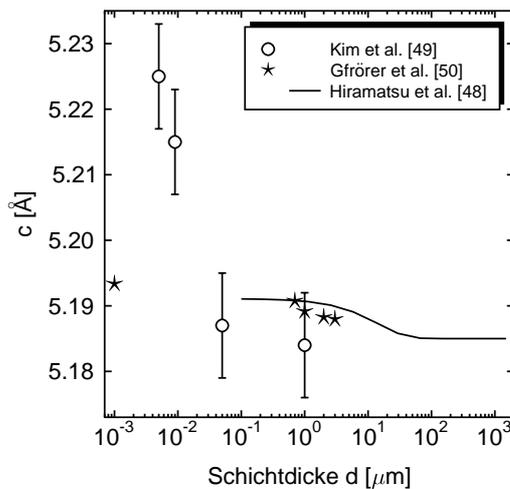
Wenn das heteroepitaktische System nach dem Wachstum auf Raumtemperatur abgekühlt wird, bewirkt der größere thermische Ausdehnungskoeffizient des Saphir-Substrats eine biaxiale kompressive Verspannung in der GaN-Schicht, wie sie in Abb. 2.8 dargestellt ist. Dabei ist der thermische Ausdehnungskoeffizient als die auf das Volumen normierte temperaturabhängige Änderung des Volumens bei konstantem Druck definiert:

$$\alpha = \frac{1}{3 \cdot V} \cdot \left( \frac{\delta V}{\delta T} \right)_P. \quad (2.8)$$

Im Falle des hexagonalen Kristalls resultieren aus den unterschiedlichen Bindungslängen in der Wachstumsebene und in  $c$ -Richtung zwei verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten. Wie groß die thermisch induzierte Verspannung ist, hängt von der Temperaturdifferenz zwischen Wachstums- und Raumtemperatur ab. Da der thermische Ausdehnungskoeffizient des Saphirs über den gesamten Temperaturbereich unterhalb der üblichen Wachstumstemperaturen größer ist als derjenige des GaN, müßten MOCVD-GaN-Schichten ( $T_{\text{Wachstum}}: 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ) bei Raumtemperatur einer größeren biaxialen Verspannung unterliegen als MBE-Schichten ( $T_{\text{Wachstum}}: 750 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Wie groß die tatsächlich vorliegende Dehnung ist, hängt aber auch von einigen anderen Faktoren ab, da die in den GaN-Schichten nach dem Wachstum induzierten thermischen Verspannungen durch verschiedene Relaxationsmechanismen teilweise oder ganz abgebaut werden können. Dies soll im folgenden anhand einer Vielzahl experimenteller Ergebnisse illustriert werden.

Ein wesentliches Kriterium beim Abbau der thermischen Verspannung ist die Dicke der epitaktisch hergestellten Schicht. Hiramatsu et al. [48] untersuchten eine große Anzahl von GaN-Schichten unterschiedlicher Dicke zwischen  $0.6 \text{ } \mu\text{m}$  und  $1200 \text{ } \mu\text{m}$ , die alle auf  $250 \text{ } \mu\text{m}$  dicken Saphir-Substraten abgeschieden wurden. Die Schichten wurden entweder mit MOCVD auf einem  $50 \text{ nm}$  dicken AlN-Puffer ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$  beim Pufferwachstum) oder mit HVPE hergestellt. Nach Hiramatsu et al. gibt es zwei kritische Schichtdicken, oberhalb derer verschiedene Relaxationsmechanismen zum Tragen kommen, die unabhängig von der Wachstumsmethode sind [48]. Oberhalb von ca.  $4 \text{ } \mu\text{m}$  kommt es zur Bildung von Mikrorissen und Versetzungen an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht. Wenn die Schichtdicke größer ist als  $20 \text{ } \mu\text{m}$ , treten sichtbare Risse im Substrat auf, und für Schichtdicken oberhalb von  $100 \text{ } \mu\text{m}$  ist die Schicht vollständig relaxiert. Parallel zur Ribbildung findet eine Verbiegung des Substrats statt. Durch Anpassen der Daten ergibt sich bei vollständiger Relaxation ein Gitterparameter  $c$  von  $5.1850 \text{ \AA}$  und bei vollständiger Verspannung  $5.1911 \text{ \AA}$  (siehe Abb. 2.9). Die aus den Daten von Hiramatsu et al. [48] resultierende maximale Dehnung in  $600 \text{ nm}$  dicken Schichten beträgt  $\frac{\Delta c}{c} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ , was einer Verspannung von  $\sigma = 1.1 \text{ GPa}$  entspricht. Auch Kim et al. [49] beobachten mit zunehmender Schichtdicke eine vollständige Relaxation für MBE-Proben auf einem  $3.2 \text{ nm}$  dicken AlN-Puffer, der bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt wurde. Die gemessenen Gitterparameter erstrecken sich über einen Bereich von  $5.225 \text{ \AA}$  für eine  $5 \text{ nm}$  dicke GaN-Schicht bis  $5.185 \text{ \AA}$  für eine  $1 \text{ } \mu\text{m}$  dicke Schicht und sind ebenfalls in Abb. 2.9 dargestellt. Folglich ist die in der dünnsten Schicht vorliegende Dehnung  $\frac{\Delta c}{c} = 7.7 \cdot 10^{-3}$  und die Verspannung  $6.8 \text{ GPa}$ .

Für den Mechanismus, welcher der Relaxation der thermischen Verspannung mit zunehmender Schichtdicke zugrunde liegt, haben Gfrörer et al. [50] das Modell der Einfriertemperatur ange-



**Abbildung 2.9:** Die von Hiramatsu et al. [48] angepaßte Kurve an experimentell bestimmte Gitterparameter  $c$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke für MOCVD- und HVPE-GaN-Schichten. Ebenfalls dargestellt sind die von Kim et al. [49] ermittelten Gitterparameter für MBE-GaN-Schichten und die aus den Dehnungen von Gfrörer et al. [50] bestimmten Gitterparameter bei RT für MOCVD-Schichten.

wendet. Demnach setzt sich die in der Schicht gespeicherte Energie zusammen aus der thermischen Energie, die von der momentanen Temperatur abhängt, und der elastischen Energie, die mit der Schichtdicke zunimmt. Beim Abkühlen nach dem Wachstum können sich Versetzungen solange vermehren und wandern, bis die Energie unter einen Grenzwert abfällt. Erst unterhalb von diesem Grenzwert wird die Schicht biaxial kompressiv verspannt. Die Temperatur, bei welcher der Grenzwert erreicht wird, ist die Einfriertemperatur, die umso tiefer liegt, je dicker die Schicht ist. Nach Gfrörer et al. [50] ist die maximal erreichbare Dehnung bei Raumtemperatur in einer bei 1300 K gewachsenen GaN-Schicht 0.16 %. Mit dem relaxierten Gitterparameter von Hiramatsu et al. [48] von  $5.1850 \text{ \AA}$  ergibt sich daraus ein nur aus der thermisch induzierten Verspannung resultierender maximaler Gitterparameter  $c$  von  $5.1933 \text{ \AA}$  für eine nicht angegebene Schichtdicke. Die aus den von Gfrörer et al. [50] angegebenen Dehnungen bei Raumtemperatur (RT) für GaN-Schichten unterschiedlicher Dicke resultierenden Gitterparameter sind ebenfalls in Abb. 2.9 zu sehen.

Neben der Schichtdicke spielt auch der Wachstumsstart eine entscheidende Rolle für den in der Probe vorliegenden Dehnungszustand. Die Nitridierparameter, das Puffermaterial und die Wachstumsparameter der Puffer sind entscheidende Faktoren. Rieger et al. [51] zeigten, daß die biaxiale Dehnung mit zunehmender AlN-Pufferschichtdicke (Temperatur beim Pufferwachstum:  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ) für  $750 \text{ nm}$  dicke MOCVD-GaN-Schichten abnimmt. Der von ihnen beobachtete Bereich an  $c$ -Gitterparametern erstreckt sich von  $5.194 \text{ \AA}$  für einen  $20 \text{ nm}$  bis  $5.187 \text{ \AA}$  für einen  $360 \text{ nm}$  dicken Puffer, was einer maximalen relativen Dehnung von  $\frac{\Delta c}{c} = 1.3 \cdot 10^{-3}$  ( $\sigma = 1.5 \text{ GPa}$ ) entspricht. Kim et al. [52] untersuchten den Einfluß der GaN-Pufferdicke bei MBE-GaN-Schichten. Vor dem Wachstum wurden die Substrate 10 Minuten lang bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  nitridiert, anschließend wurde ein GaN-Puffer bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  gewachsen und danach eine  $0.5$  bis  $1 \text{ } \mu\text{m}$  dicke GaN-Schicht bei  $725 \text{ }^\circ\text{C}$  abgeschieden. Während für GaN-Schichten auf  $3 \text{ nm}$  dicken Pufferschichten eine Spannung von  $1 \text{ GPa}$  gefunden wurde, wurde die Verspannung bei  $20 \text{ nm}$  dicken Pufferschichten durch plastische Deformation, d. h. Versetzungsbildung, fast vollständig

abgebaut.<sup>3</sup>

Seitz et al. [53] untersuchten 1300 nm dicke MOCVD-GaN-Schichten, die auf 15 nm dicken GaN- oder AlN-Puffern hergestellt wurden. Die Wachstumstemperaturen für Puffer und Schicht betragen 480 bzw. 960 °C. Die GaN-Schichten auf GaN-Puffern zeigten eine maximale biaxiale tensile Spannung von 0.63 GPa, während durch die AlN-Puffer eine maximale biaxiale kompressive Spannung von 0.56 GPa induziert wurde, was die Autoren auf die Gitterfehlانpassung zwischen AlN und GaN zurückführen. Dieser Wert wurde an einer um 1° zur *c*-Achse fehlorientierten GaN-Schicht ermittelt. Für die in den auf GaN-Puffern abgeschiedenen Schichten induzierten tensilen Verspannungen geben sie keine Erklärung an.

Hearne et al. [54] haben 1 bis 3 µm dicke MOCVD-GaN-Schichten, die auf GaN- (T=550 °C) und AlN-Puffern (T=480 °C) abgeschieden wurden, bezüglich ihrer Verspannung bei Wachstumstemperatur und bei Raumtemperatur untersucht. Die Verspannungsmessung bei Wachstumstemperatur fand *in situ* mit einem optischen Spannungssensor (MOSS von *multibeam optical stress sensor*) statt. Sie ergab, daß die GaN-Schichten unabhängig vom Puffermaterial bei Wachstumstemperatur eine tensile Spannung zwischen 0.14 und 0.29 GPa aufweisen, die nicht durch Tempern der Schicht nach dem Wachstum abgebaut werden kann und für die sie keine Ursache angeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde relativ zur Wachstumstemperatur eine biaxial kompressive Spannung von  $0.66 \pm 0.1$  GPa gemessen. Durch Abkühlen und Wiederaufheizen der Proben konnte sichergestellt werden, daß es nicht zu einer Relaxation der thermisch induzierten Spannung beim Abkühlprozeß kommt.

Kim et al. [52] fanden einen direkten Zusammenhang zwischen der Wachstumstemperatur eines GaN-Puffers und der resultierenden biaxialen kompressiven Dehnung in den darüber gewachsenen MBE-GaN-Schichten. Die Änderung der Puffer-Wachstumstemperatur von 300 auf 800 K hat eine Erhöhung der biaxialen kompressiven Spannung von 0.4 bis 0.8 GPa zur Folge. Die Ergebnisse wurden für GaN-Schichten mit unterschiedlich dicken Puffern und für verschieden dotierte GaN-Schichten durchgeführt. Kim et al. [52] schlagen zur Erklärung ein Modell vor, demzufolge der GaN-Puffer bei niedrigen Wachstumstemperaturen aufgrund der Gitterfehlانpassung zum Substrat tensil gedehnt wird. Ein Teil dieser Dehnung wird durch Fehlanpassungsversetzungen abgebaut. Die verbleibende Dehnung wird beim Hochheizen auf die Wachstumstemperatur der Schicht aufgrund der größeren thermischen Ausdehnung des Saphirs verstärkt. Diese thermisch induzierte tensile Dehnung ist umso größer, je niedriger die Wachstumstemperatur des Puffers ist. Je größer diese tensile Dehnung ist, desto geringer ist die resultierende kompressive Nettoverspannung, die durch das Abkühlen nach dem Wachstum aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat entsteht.

Le Vaillant et al. [55] untersuchten die in bei 980 °C abgeschiedenen MOCVD-GaN-Schichten vorhandenen Dehnungen in Abhängigkeit von der Ausheizzeit der ca. 50 nm dicken AlN-Puffer. Der Puffer wurde bei 800 °C gewachsen und bei 980 °C zwischen 30 s und 15 min ausgeheizt. Mit zunehmender Ausheizdauer nimmt die in der Pufferschicht vorhandene tensile Dehnung ab. Nach fünfminütiger Temperaturbehandlung wird der Volumenwert von AlN erreicht. Entspre-

---

<sup>3</sup>In der Regel werden kompressive Verspannungen mit negativem und tensile Verspannungen mit positivem Vorzeichen angegeben. Da die Nomenklatur in der Literatur nicht einheitlich ist, werden hier die Beträge der Spannungen unter Angabe der Spannungsart angegeben.

chend nimmt die biaxiale kompressive Dehnung in der darüber abgeschiedenen GaN-Schicht aufgrund der zunehmenden Gitterfehlanspassung zu AlN von -1.9 auf -2.5 % zu.

Amano et al. [43] untersuchten den Einfluß von AlN- und GaN-Mehrfachpufferschichten auf die Verspannung in jeweils 1  $\mu\text{m}$  dicken GaN-Schichten. Die Wachstumstemperatur der Tieftemperaturpuffer betrug ca. 500 °C, diejenige der GaN-Schichten 1050 °C [43]. Sie konstatierten bei Wachstumstemperatur eine Zunahme der tensilen Verspannung von 0.3 bis 0.4 GPa pro GaN-Pufferschicht. Ab drei GaN-Puffern ging die tensile Spannung in einen Sättigungswert von 1 GPa bei Wachstums- bzw. 0.4 GPa bei Raumtemperatur über. Die tensile Verspannung war hingegen unabhängig von der Anzahl der AlN-Puffer, die bei 0.19 GPa bei Wachstumstemperatur lag. Sie gaben keine Ursache für die auftretenden tensilen Verspannungen an.

Die aufgelisteten experimentellen Befunde haben gezeigt, daß die thermisch induzierte biaxiale Verspannung in den Schichten bei den verschiedenen Wachstumsmethoden durch diverse Parameter beim Pufferwachstum stark und zum Teil unterschiedlich beeinflusst wird. Welchen Einfluß ein bestimmter Parameter hat, kann momentan nicht mit Sicherheit gesagt werden, da die Ergebnisse voneinander abweichen und zu viele Parameter beim Wachstum der Puffer und der Schichten variiert wurden. Erschwerend kommt hinzu, daß häufig nicht alle Wachstumsparameter angegeben sind, was einen Vergleich zwischen den Ergebnissen sehr schwierig macht. Zusätzlich geben manche Autoren die Dehnung in ihren Schichten ohne Referenzwert oder direkt die Spannungswerte an, ohne die verwendeten Materialparameter mitaufzuführen. Um die veröffentlichten Daten miteinander vergleichen zu können, wurden die Dehnungen nach folgender Formel in Spannungen umgerechnet:

$$\sigma_1 = \frac{(C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33} - 2 \cdot C_{13}^2}{C_{33}} \cdot \epsilon_1 = -0.5 \cdot \frac{(C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33} - 2 \cdot C_{13}^2}{C_{13}} \cdot \epsilon_3. \quad (2.9)$$

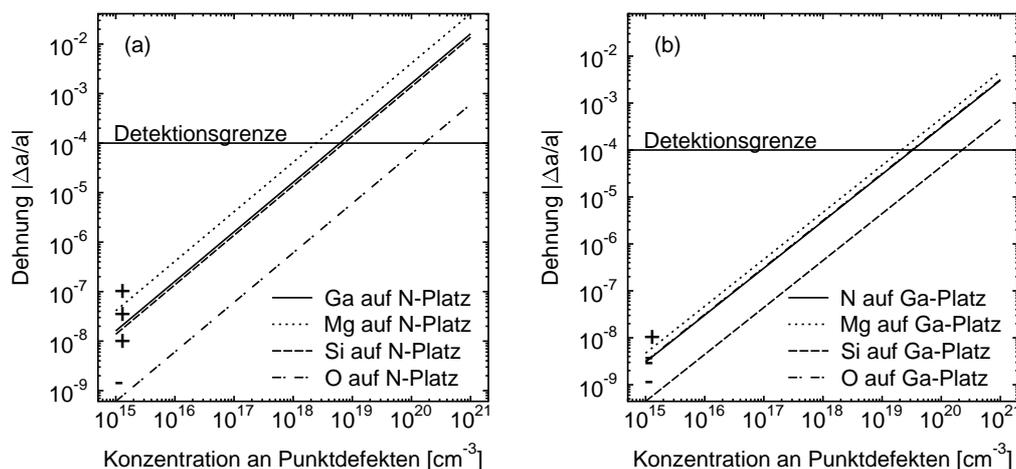
Es handelt sich hierbei um eine rein biaxiale Verspannung, und der Einfluß hydrostatischer Spannungsanteile wird vernachlässigt. Für die Berechnung wurden die von Wright [7] veröffentlichten elastischen Parameter ( $C_{11}$ : 367 GPa,  $C_{12}$ : 135 GPa,  $C_{13}$ : 103 GPa,  $C_{33}$ : 405 GPa) verwendet. Die Dehnung wurde auf den von Hiramatsu et al. [48] angegebenen relaxierten Gitterparameter von 5.1850 Å bezogen. Die entsprechenden Spannungsbereiche sind für die verschiedenen Einflußfaktoren mit den angegebenen Wachstumsparametern in Tab. 2.1 zusammengestellt.

Zusammenfassend kann man aus den zusammengestellten Literaturdaten drei Haupttendenzen ableiten: Mit zunehmender Pufferdicke wird die thermisch induzierte biaxiale kompressive Verspannung kleiner. Dieser Verspannungsabbau ist unabhängig von der Wachstumsmethode und dem Puffermaterial. MOCVD-GaN-Schichten sind bei Wachstumstemperatur biaxial tensil verspannt, egal, ob sie auf GaN- oder auf AlN-Puffern abgeschieden wurden. GaN-Puffer können nach dem Abkühlen von der Wachstumstemperatur zu einer tensilen Nettoverspannung in den Schichten führen.

### Hydrostatische Verspannungen

In den obigen Betrachtungen wurden hydrostatische Verspannungen vernachlässigt. Sie spielen aber in GaN-Schichten in der Regel eine große Rolle. Die thermisch induzierten biaxialen Verspannungen können von hydrostatischen Verspannungen überlagert werden, wodurch der Ver-

gleich zwischen verschiedenen Literaturwerten noch schwieriger wird. Hydrostatische Verspannungen werden beispielsweise durch Abweichungen von der Stöchiometrie, durch Dotierung oder Verunreinigungen hervorgerufen. Mit den Gleichungen 2.4 und 2.5 wurden für die vorliegende Arbeit die hydrostatischen Dehnungen von GaN abgeschätzt, die sich bei der Einlagerung typischer Fremdatome auf N- bzw. Ga-Plätzen ergeben. Dieser Abschätzung liegen die atomaren Radien der Elemente zugrunde (O: 0.066 nm, N: 0.070 nm, Si: 0.117 nm und Ga: 0.122 nm, Mg: 0.160 nm [56]).



**Abbildung 2.10:** Auf Gln. 2.4 und 2.5 beruhende Abschätzung der hydrostatischen Dehnung durch typische Punktdefekte im GaN-Gitter. Die Berechnung wurde für den substitutionellen Einbau auf N- (a) und auf Ga-Gitterplätze (b) durchgeführt. Es ist immer der Betrag der Dehnung dargestellt, wobei tensile Verspannung durch + und kompressive Verspannung durch – gekennzeichnet ist. Die eingezeichnete Detektionsgrenze gilt für die mit der hochauflösenden Röntgenbeugung noch nachweisbare Dehnung.

Die in Abb. 2.10 gezeigte Abhängigkeit der Dehnung von der Konzentration verschiedener Punktdefekten soll nur zur Orientierung dienen. Die tatsächlichen Dehnungen können von den Vorhersagen des einfachen Modells abweichen, da weder eine Gitterrelaxation, noch der interstitielle Einbau oder eine Überlagerung aus mehreren Arten von Punktdefekten berücksichtigt wurde. Aus der Darstellung wird deutlich, daß bei typischen Dotierkonzentrationen für Si von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  unter Annahme dieses einfachen Modells noch nicht mit einer meßbaren Gitterdehnung zu rechnen ist. Für die p-Dotierung werden hingegen Mg-Konzentrationen bis zu  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  benötigt. Die damit verknüpfte Dehnung des Gitters sollte mit Hilfe der Röntgenbeugung feststellbar sein.

### 2.4.3 Experimentelle Bestimmung von Verspannungen

Die beschriebenen Verspannungen können auf verschiedene Weise experimentell bestimmt werden. Sie können beispielsweise spektroskopisch sichtbar gemacht werden, indem die Verschie-

bung der bandkantennahen Lumineszenz oder der  $E_2$ -Ramanmode untersucht wird [50, 51, 53]. Aus diesen Messungen kann jedoch nicht direkt abgeleitet werden, ob es sich um biaxiale oder hydrostatische Dehnungen handelt. Es kann nur eine Aussage darüber getroffen werden, ob die vorliegende Spannung tensil oder kompressiv ist. Auch aus der Krümmung des Substrats kann auf die Verspannung in der Schicht geschlossen werden [57].

In dieser Arbeit werden durch Messung der absoluten Gitterparameter  $a$  und  $c$  mit der Methode der Röntgenbeugung Informationen über die Größe der Einheitszelle und ihre Verzerrung gewonnen. Das ideale  $\frac{c}{a}$ -Verhältnis für wurzitzische Materialien ist  $\sqrt{c/a} = 1.633$  [4]. In der Regel ist das Verhältnis für stabile Wurtzitstrukturen kleiner als der theoretische Wert. Es ändert sich nicht bei rein hydrostatischen Dehnungen. Im Falle einer biaxialen kompressiven Dehnung nimmt es zu und bei einer biaxialen tensilen Dehnung ab.

Die Auswertung von Dehnungen setzt die Kenntnis der Gitterparameter des unverspannten Materials voraus. Dies ist für GaN kein triviales Problem, wie sich im Laufe der Arbeit noch herausstellen wird. Eine zuverlässige Aussage über die Überlagerung von hydrostatischer und biaxialer Dehnung darf man von der temperaturabhängigen Bestimmung der Gitterparameter erwarten, da die biaxiale Dehnung vorzugsweise thermisch induziert sein sollte. Über temperaturabhängige Messungen sollten deshalb hydrostatischer und biaxialer Anteil der Dehnung von GaN-Schichten separierbar werden. Im folgenden sollen einige Methoden vorgestellt werden, über die aus den temperaturabhängigen Messungen Informationen gewonnen werden können.

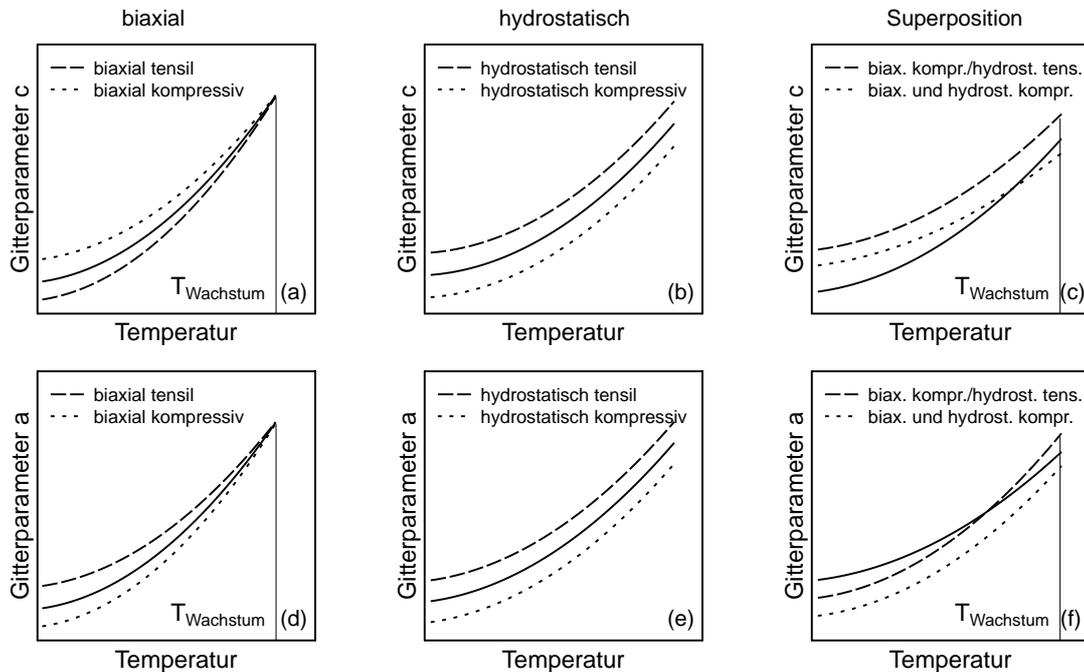
### **Auswertung temperaturabhängiger Gitterparameter**

Ausgehend von der Annahme, daß die Schicht bei Wachstumstemperatur unverspannt aufwächst und beim Abkühlen einer rein thermisch induzierten biaxialen Verspannung unterliegt, erwartet man für die temperaturabhängigen Gitterparameter einer heteroepitaktischen Schicht, daß sie mit zunehmender Meßtemperatur den Volumenwerten zustreben und diese bei Wachstumstemperatur erreichen, wie es in Abb. 2.11 (a) und (d) schematisch gezeigt ist.

Im Falle der biaxial kompressiv verspannten GaN-Schicht sollte sich folglich der  $a$ -Parameter von unten und der  $c$ -Parameter von oben den Volumenwerten nähern.

Liegen im anderen Grenzfall nur hydrostatische Verspannungen vor, dann verlaufen die temperaturabhängigen Gitterparameter der Schicht immer parallel zu denen des Volumenkristalls, wie dies in Abb. 2.11 (b) und (e) schematisch dargestellt ist.

In der Regel liegt eine Überlagerung der beiden Dehnungsarten vor. Für den Fall der thermisch induzierten biaxialen kompressiven Dehnung sind in Abb. 2.11 (c) und (f) die möglichen Temperaturverläufe der Gitterparameter für eine Überlagerung mit hydrostatischer tensiler oder kompressiver Dehnung dargestellt. Wenn eine hydrostatische kompressive Dehnung der thermisch induzierten biaxialen kompressiven Dehnung überlagert ist, dann ist die Einheitszelle bei Wachstumstemperatur kleiner als der Volumenwert. Beim Abkühlen wird die Einheitszelle in  $c$  gestreckt und in  $a$  gestaucht, so daß sich die  $c$ -Gitterparameter der Schicht und des Volumenkristalls bei einer Temperatur schneiden, die von der Größe der hydrostatischen Dehnung abhängt. Der  $a$ -Gitterparameter liegt im gesamten Temperaturbereich immer unter dem Volumenwert. Für den zweiten Fall, daß eine hydrostatische tensile zur thermisch induzierten Dehnung hinzukommt, ist die Einheitszelle der Schicht bei der Wachstumstemperatur größer als die des Volumenmaterials.



**Abbildung 2.11:** Erwartetes Verhalten der temperaturabhängigen Gitterparameter einer Epitaxieschicht in den Fällen von rein thermisch induzierter biaxialer ((a) und (d)), rein hydrostatischer Dehnung ((b) und (e)) und der Superposition aus beiden ((c) und (f)). Die durchgezogene Kurve entspricht dem Temperaturverhalten von Volumenmaterial.

Die Verläufe der  $a$ -Gitterparameter schneiden sich beim Abkühlen, während der  $c$ -Parameter der Schicht für alle Temperaturen oberhalb des Volumenwerts liegt. Über den Verlauf der temperaturabhängigen Gitterparameter einer heteroepitaktischen Schicht im Vergleich zu den Volumenwerten kann man somit eine Vorstellung davon gewinnen, welche Arten der Verspannungen in der Schicht vorliegen.

Wenn man die hydrostatischen Dehnungsanteile bei der Auswertung ausschließen möchte, kann man das  $\frac{c}{a}$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur betrachten. Nimmt man an, daß biaxiale Dehnungen ausschließlich thermisch induziert werden, d. h. durch die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat, dann sollten alle Schichten bei ihren Wachstumstemperaturen dasselbe Verhältnis wie das Volumenmaterial aufweisen. Beim Abkühlen nach dem Wachstum wird thermisch induzierte Verspannung aufgebaut, die sich im Fall von GaN auf Saphir in einer Erhöhung von  $\frac{c}{a}$  äußert. Unter Umständen tritt bei hohen Temperaturen eine plastische Relaxation dieser Verspannung durch Versetzungsbildung auf. In diesem Fall sollte das  $\frac{c}{a}$ -Verhältnis vom Volumenwert erst bei der Temperatur abweichen, bei der die plastische Relaxation durch elastisches Verhalten des Schichtmaterials abgelöst wird. Die Auswertung des  $\frac{c}{a}$ -Verhältnisses ist mit einem großen Fehler behaftet, da seine temperaturabhängige Änderung klein ist ( $\approx 0.3\%$ ) und sich die Fehler aus der Gitterparameterbestimmung fortpflan-

zen.

Eine weitere Möglichkeit, Informationen aus den temperaturabhängigen Gitterparametern zu extrahieren, ist die Betrachtung der Dehnung in Bezug auf einen Referenzwert bei der Temperatur  $T_0$  ( $\frac{\Delta c}{c(T_0)}$ ,  $\frac{\Delta a}{a(T_0)}$ ). Als Referenzwert bieten sich z. B. die bei Raumtemperatur vorliegenden Gitterparameter an. Bei Verwendung eines anderen Referenzwertes würde es im wesentlichen zu einer Parallelverschiebung der Kurven ( $\frac{\Delta c}{c(T_0)} = f(T)$ ,  $\frac{\Delta a}{a(T_0)} = f(T)$ ) kommen, da die Unterschiede im Nenner vernachlässigbar klein sind. Das bedeutet auch, daß bei unterschiedlichen hydrostatischen, aber gleichen thermisch induzierten biaxialen Verspannungen die Geraden lediglich parallel verschoben sind.

## 2.5 Zusammenfassung des Kapitels

In den vorangegangenen Abschnitten wurde zunächst eine Einführung in allgemeine Materialeigenschaften der Gruppe-III-Nitride gegeben. Eine kurze Darstellung der Herstellungsverfahren umschloß auch die Problematik der Substratwahl für das Wachstum von GaN. Zudem wurden für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten MBE-GaN-Schichten die Standardbedingungen bei Wachstum vorgestellt. Ein weiterer Abschnitt widmete sich der Problematik der Defekte in Gruppe-III-Nitriden und den Möglichkeiten die hohen Defektdichten zu reduzieren. Das Mosaikblockmodell, mit dem die defektreichen GaN-Schichten beschrieben werden können, wurde vorgestellt. Abschließend wurde ausführlich auf die möglichen Verspannungsarten, die in den GaN-Schichten vorliegen können, eingegangen. Hierzu wurde kurz die Elastizitätstheorie umrissen und ein ausführlicher Einblick in die zum Teil kontroverse Diskussion in der Literatur, die zu diesem Thema geführt wird, gegeben. Die für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zu Verspannungen wichtigen Auswertemethoden wurden am Ende des Kapitels erläutert.

**Tabelle 2.1:** Vergleich der Spannungen in GaN-Schichten, die sich aus der Veränderung verschiedener Parameter beim Pufferwachstum ergeben. Wenn die Spannungen in der Literatur nicht angegeben waren, wurden sie nach Formel (2.9) mit den elastischen Parametern aus [7] und dem relaxierten Gitterparameter  $c = 5.1850 \text{ \AA}$  berechnet. Sofern nicht anders angegeben, sind die Verspannungen Raumtemperaturwerte.

Quelle	veränderter Parameter	Wachstumsparameter	Spannung $\sigma$
[51]	$d_{\text{AlN-Puffer}}$ : 20-360 nm	MOCVD $T_{\text{AlN-Puffer}}$ : 1050 °C $T_{\text{Schicht}}$ : 950 °C $d_{\text{Schicht}}$ : 750 nm	1.5 - 0.3 GPa kompressiv
[52]	$d_{\text{GaN-Puffer}}$ : 3-20 nm	MBE, Nitridierung: 10 min, 700 °C $T_{\text{GaN-Puffer}}$ : 500 °C $T_{\text{Schicht}}$ : 725 °C $d_{\text{Schicht}}$ : 0.5 - 1 $\mu\text{m}$	1 - 0 GPa kompressiv
	$T_{\text{GaN-Puffer}}$ : 300-800 °C		0.4 - 0.8 GPa kompressiv
[54]	AlN-, GaN- Puffer	MOCVD $T_{\text{GaN-Puffer}}$ : 550 °C $T_{\text{AlN-Puffer}}$ : 480 °C $T_{\text{Schicht}}$ : 1050 °C $d_{\text{Schicht}}$ : 1 - 3 $\mu\text{m}$	0.14 - 0.29 GPa bei 1050 °C tensil, 0.66±0.1 GPa bei RT kompressiv
[53]	AlN-, GaN- Puffer	MOCVD $T_{\text{Puffer}}$ : 480 °C $d_{\text{Puffer}}$ : 15 nm $T_{\text{Schicht}}$ : 960 °C $d_{\text{Schicht}}$ : 1.3 $\mu\text{m}$	AlN: 0.56 GPa kompressiv, GaN: 0.63 GPa tensil
[55]	$t_{\text{Ausheizschritt}}$ : 30 s - 15 min	MOCVD $T_{\text{AlN-Puffer}}$ : 800 °C $d_{\text{AlN-Puffer}}$ : 50 nm $T_{\text{Schicht}}$ : 980 °C $T_{\text{Ausheizschritt}}$ : 980 °C	1.9 - 2.5 GPa kompressiv
[43]	Anzahl der Pufferschichten	MOCVD $T_{\text{Puffer}}$ : $\approx 500$ °C $T_{\text{Schicht}}$ : 1050 °C $d_{\text{Schicht}}$ : 1 $\mu\text{m}$	0.3 - 0.4 GPa pro GaN-Puffer, max. 1 GPa tensil bei 1050 °C; 0.19 GPa bei 1050 °C tensil unabh. von Anzahl der AlN-Puffer



# Kapitel 3

## Röntgenbeugung

Die Röntgendiffraktometrie wird häufig zur Charakterisierung von epitaktischen Schichten herangezogen, weil sie die zerstörungsfreie Analyse diverser integraler Eigenschaften der Schichten ermöglicht. Zu den für die Röntgenbeugung zugänglichen Schichtcharakteristika gehören beispielsweise die laterale und vertikale Gitterfehlpassung, der Relaxationsgrad, die Verkippung der kristallographischen Orientierung der gesamten Schicht gegenüber dem Substrat und die Schichtdicke. Für defektreiche Schichten, die mit dem Mosaikblockmodell (siehe Abb. 2.7) beschrieben werden können, sind außerdem die Größen laterale Kohärenz, Verkippung und Verdrehung der Mosaikblöcke sowie die Dichte an durchlaufenden Versetzungen quantifizierbar. Aufgrund der großen Gitterfehlpassung zu herkömmlichen Substraten, der hohen Defektdichte und der ausgeprägten Mosaizität von GaN-Schichten werden an die Röntgenbeugung an solchen Schichten andere Anforderungen gestellt als an die Charakterisierung von kristallin besser geordneten Halbleiterstrukturen, wie zum Beispiel ZnSe/GaAs. Zur Untersuchung von Relaxationsmechanismen steht in den meisten anderen Halbleiterstrukturen der Substratreflex als Bezugspunkt zur Verfügung. Auch zur Separation makroskopischer Verkippung und Relaxation wird normalerweise der Substratreflex zu Hilfe genommen. Dies ist für das System GaN/Saphir nicht möglich, da die Substratreflexe sehr weit entfernt von den Schichtreflexen liegen, so daß eine gleichzeitige Messung sehr zeitaufwendig und unter Umständen auch stark fehlerbehaftet wäre, da die zu vermessenden Winkelbereiche sehr groß sind. Ein weiteres Problem bei der Charakterisierung von GaN ist die aufgrund der großen Gitterfehlpassung hohe Defektdichte. Sie hat geringe Beugungsintensitäten zur Folge, die vor allem bei der Bestimmung von lateralen Schichteigenschaften wie des  $a$ -Gitterparameters zu großen Ungenauigkeiten führen können. Es hat sich herausgestellt, daß die Halbwertsbreite der (00l)-Rockingkurven, die beispielsweise für ZnSe/GaAs als Maß für die kristalline Perfektion der Schichten herangezogen wird, für GaN-Schichten oft keine direkte Korrelation mit den optischen und elektrischen Charakteristika zeigt. Dieses gegenüber den herkömmlichen heteroepitaktischen Systemen neuartige Verhalten wird vor allem mit der in GaN-Schichten ausgeprägten Verdrehung der Mosaikblöcke in der Wachstumsebene bzw. hohen Dichten an reinen Stufenversetzungen in Verbindung gebracht. Für die Charakterisierung von GaN-Schichten steht daher einerseits die Quantifizierung der Mosaizität mit Verkippung, lateraler Ausdehnung und Verdrehung der Mosaikblöcke im Vordergrund. Andererseits ist die Abschätzung der Defektdichte und die Separation von Stufen- und Schrau-

benversetzungen, gemischten Versetzungen und Stapelfehlern ein wichtiger Aspekt, der bei der Charakterisierung zu berücksichtigen ist. Um Aussagen über die thermische und hydrostatische Dehnung machen zu können, müssen andererseits die Gitterparameter in Wachstumsrichtung und senkrecht dazu bestimmt werden.

Alle im folgenden dargestellten Phänomene können mit der kinematischen Beugungstheorie hinreichend genau beschrieben werden, da Mehrfachreflexionen, die eine Beschreibung durch die dynamische Beugungstheorie erfordern, bei Mosaikkristallen vernachlässigbar sind.

### 3.1 Allgemeine Grundlagen

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen mit Wellenlängen zwischen 0.01 und 10 Å, die damit in der Größenordnung der Atomabstände in Kristallen liegen. Sie wechselwirken mit den Elektronen in den Atomhüllen und regen diese zu harmonischen Schwingungen an. Die von den in Schwingung versetzten Elektronen emittierte Strahlung hat dieselbe Wellenlänge wie die einfallende Röntgenstrahlung. Aufgrund der regelmäßigen Anordnung der Streuzentren in einem Kristall kommt es für Röntgenstrahlung zu Interferenzeffekten. Die Beschreibung dieser Interferenzeffekte soll Gegenstand des vorliegenden Kapitels sein.

Die Röntgenbeugung kann besonders anschaulich im reziproken Raum dargestellt werden, der im folgenden eingeführt und erläutert wird. Die parallelen Ebenen, auf denen die Gitterpunkte in einem Kristall angeordnet sind, nennt man Netzebenen. Ein Koordinatensystem, das durch die Gitterkonstantenvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  aufgespannt wird, wird von den Netzebenen bei  $\frac{1}{h} \cdot \vec{a}$ ,  $\frac{1}{k} \cdot \vec{b}$  und  $\frac{1}{l} \cdot \vec{c}$  geschnitten.  $h$ ,  $k$  und  $l$  sind für die Netzebene, die dem Ursprung am nächsten liegt, teilerfremde ganze Zahlen und werden Miller-Indizes für eine Netzebenenschar bezeichnet. Durch Einführen der reziproken Gitterkonstantenvektoren kann jede Netzebenenschar eindeutig durch einen reziproken Gittervektor beschrieben werden. Die reziproken sind mit den realen Gitterkonstantenvektoren über folgende Relation verknüpft:

$$\vec{a}^r = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \cdot \vec{c}} \quad (3.1)$$

$$\vec{b}^r = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \cdot \vec{c}} \quad (3.2)$$

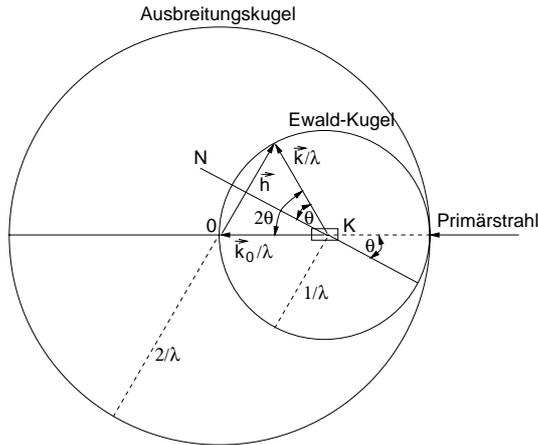
$$\vec{c}^r = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \cdot \vec{c}} \quad (3.3)$$

Für einen beliebigen reziproken Gittervektor gilt:

$$\vec{h} = h \cdot \vec{a}^r + k \cdot \vec{b}^r + l \cdot \vec{c}^r \quad (3.4)$$

Die Röntgenbeugung an Kristallen läßt sich anschaulich mit der Ewald-Konstruktion beschreiben (siehe Abb. 3.1). Der Röntgenstrahl der Wellenlänge  $\lambda$  trifft auf den Kristall  $K$ . Seine Einfallrichtung wird durch den Wellenvektor  $\vec{k}_0$  beschrieben. Um den Kristall  $K$  wird eine Kugel

(die Ewald-Kugel) mit dem Radius  $\frac{1}{\lambda}$  gelegt. Der Koordinatenursprung befindet sich dort, wo die Verlängerung des Primärstrahls durch den Kristall hindurch die Ewald-Kugel schneidet. Ein Beugungsmaximum tritt immer dann auf, wenn der reziproke Gittervektor  $\vec{h}$  einer Netzebenen-schar  $N$  vom Koordinatenursprung aus aufgetragen den Rand der Ewald-Kugel berührt. Die Richtung  $\vec{k}$  des gebeugten Strahls erhält man, indem man den Kristallmittelpunkt mit diesem Berührungspunkt verbindet. Die Ausbreitungskugel mit Radius  $\frac{2}{\lambda}$  enthält alle reziproken Gittervektoren, die für eine vorgegebene Wellenlänge die Beugungs-Bedingung erfüllen.



**Abbildung 3.1:** Die Ewald-Konstruktion umfaßt die Ewald-Kugel mit dem Radius  $\frac{1}{\lambda}$ , die Ausbreitungskugel mit dem Radius  $\frac{2}{\lambda}$ , ein- und ausfallenden Wellenvektor  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}$ , den reziproken Gittervektor  $\vec{h}$  zur Netzebenen-schar  $N$  und den Kristall  $K$ .

Die Ewald-Konstruktion läßt sich mathematisch durch die Bedingung formulieren:

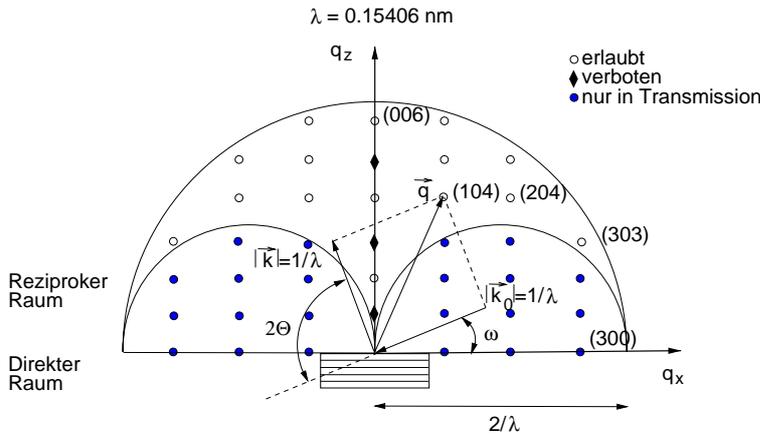
$$\vec{h} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda}. \quad (3.5)$$

Das Beugungsbild eines Kristalls besteht aus diskreten Punkten, die eindeutig einer Netzebenen-schar zugeordnet werden können. Der Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl ist der Beugungswinkel  $2\theta$ . Mit der beugenden Netzebenen-schar  $N$  bildet jeder der beiden Strahlen den halben Beugungswinkel  $\theta$ , der mit dem Netzebenenabstand  $d = \frac{1}{|\vec{h}|}$  über die Braggsche Gleichung verknüpft ist:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \quad (3.6)$$

wobei  $n$  für die Beugungsordnung steht. Einem dreidimensionalen realen Kristallgitter entspricht ein dreidimensionales reziprokes Gitter, das für einen idealen, unendlich ausgedehnten Kristall aus Punkten zusammengesetzt ist. Ein zweidimensionaler Schnitt durch den reziproken Raum für einen (001)-orientierten GaN-Kristall bei einer Wellenlänge von  $1.5406 \text{ \AA}$  ist in Abb. 3.2 zu sehen.

In die Abbildung ist zudem ein Teil der in Abb. 3.1 dargestellten Ewald-Konstruktion eingezeichnet. Die Oberflächennormale des Kristalls wird durch  $q_z$  und die Richtung parallel zur Oberfläche durch  $q_x$  definiert. Die in der Abbildung dunkel hinterlegten Punkte sind für den Bragg-Fall, d. h. der Röntgenstrahl tritt in den Kristall über die oben befindliche Fläche ein und verläßt ihn auch wieder durch diese, nicht zugänglich. Um in diese Gebiete vorzudringen, muß in durchstrahlender Geometrie oder, wie später gezeigt wird, in schiefsymmetrischer Beugungsgeometrie,



**Abbildung 3.2:** Schnitt durch den reziproken Raum für einen (001)-orientierten GaN-Kristall. Die unter der Bragg-Bedingung zugänglichen und erlaubten Gitterpunkte sind durch offene Kreise gekennzeichnet. Der Streuvektor  $\vec{q}$  wird durch die ein- und ausfallenden Wellenvektoren  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}$  definiert. Zu sehen sind außerdem der im direkten Raum befindliche Kristall, der Probenwinkel  $\omega$  (Einfallswinkel) und der Detektorwinkel  $2\theta$ .

gemessen werden. Jeder Punkt innerhalb des zugänglichen Gebietes kann durch Variation des einfallenden Wellenvektors  $\vec{k}_0$ , der gegen die Kristalloberfläche um den Winkel  $\omega$  geneigt ist, und des entsprechenden in die Richtung  $\vec{k}$  gestreuten Strahls erreicht werden. Nicht alle theoretisch ermittelten reziproken Gitterpunkte können auch tatsächlich untersucht werden, da aufgrund von Auswahlregeln, die durch die Kristallsymmetrie bestimmt werden, einige Gitterpunkte verboten, also nicht sichtbar sind. Wenn die Symmetrie des Kristalls, beispielsweise durch Stapelfehler, gebrochen wird, werden die Auswahlregeln aufgeweicht und eigentlich verbotene Reflexe können detektiert werden. Im folgenden wird zwischen symmetrischen und asymmetrischen Reflexen unterschieden. Bei ersteren erfolgt die Beugung an Netzebenen, die parallel zur Kristalloberfläche liegen. Ein- und Ausfallswinkel der Strahlung sind in diesem Fall bezüglich  $q_z$  identisch, d. h.  $\omega = \theta$ . Für das (001)-orientierte GaN gehören zu diesen Reflexen (002), (004) und (006), die alle auf der  $q_z$ -Achse liegen. Asymmetrische Reflexe gehören zu Netzebenen, die einen Neigungswinkel  $\phi$  bezüglich der Kristalloberfläche haben, so daß gilt:

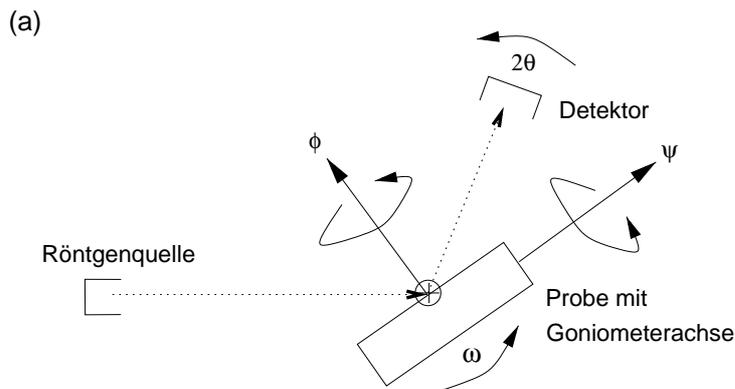
$$\omega = \theta \pm \phi, \quad (3.7)$$

wobei  $\phi$  im hexagonalen System gegeben wird durch:

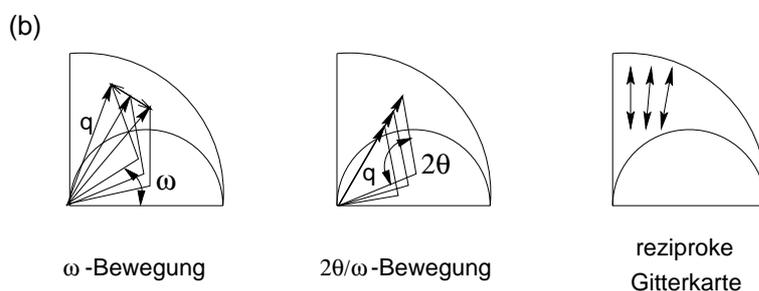
$$\phi = \arctan \left( \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{c}{a} \cdot \frac{1}{l} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + h \cdot k} \right). \quad (3.8)$$

Diese Reflexe liegen neben der  $q_z$ -Achse, und ihre Verbindungslinie mit dem Ursprung des reziproken Raumes (000) bildet mit dieser den Netzebenenneigungswinkel  $\phi$ . Laterale Eigenschaften des Kristalls tragen nicht zu den symmetrischen Reflexen bei. In den asymmetrischen Reflexen spiegeln sich dagegen sowohl die lateralen als auch die vertikalen Eigenschaften des Kristalls wider. Je größer der Netzebenenneigungswinkel des Reflexes ist, desto größer sind auch die Beiträge der lateralen Kristalleigenschaften. Auf die Bestimmung der verschiedenen Parameter und ihren Einfluß auf die reziproken Gitterpunkte wird in den Abschnitten über absolute Gitterparameterbestimmung und reziproke Gitterkarten näher eingegangen.

Verschiedene Richtungen im reziproken Raum sind durch ihre Verknüpfung mit einfachen Winkelvariationen in Röntgendiffraktometern ausgezeichnet. In Abb. 3.3 sind die vier variierbaren Winkel im Diffraktometer (a) und die am häufigsten realisierten Bewegungen<sup>1</sup> im reziproken Raum (b) schematisiert.



**Abbildung 3.3:** In (a) ist schematisch gezeigt, um welche Winkel Probe und Detektor gedreht werden können. In (b) sind die am häufigsten durchgeführten Bewegungen im reziproken Raum dargestellt.



Wenn nur die Probe um die Goniometerachse gedreht wird, d. h. nur der Winkel  $\omega$  variiert wird, bewegt man sich im reziproken Raum senkrecht zum Streuvektor  $\vec{q}$ . Die resultierende Intensitätsverteilung wird auch als Rockingkurve bezeichnet. Eine radiale Bewegung zum Ursprung des reziproken Raumes wird durch gleichzeitige Variation von Proben- und Detektorwinkel  $2\theta$  erzielt, wenn der Detektorwinkel immer doppelt so weit gedreht wird wie der Probenwinkel ( $\omega/2\theta$ - oder  $2\theta/\omega$ -Bewegung). Jede andere Bewegung durch den reziproken Raum ist prinzipiell auch möglich, kann allerdings mit sehr langen Meßzeiten verbunden sein. Durch Kombination der linearen Meßmodi können Flächen im reziproken Raum abgetastet und sogenannte reziproke Gitterkarten erstellt werden.

## 3.2 Ermittlung von Kristallfehlern mit Hilfe von Beugungsprofilen

Über die Halbwertsbreiten von Beugungsprofilen können Defektdichten, Kohärenzlängen und Verkippungen der Kristallitblöcke gegeneinander bestimmt werden. Zur Identifizierung der vor-

<sup>1</sup>Im weiteren Text werden die Bewegungen im reziproken Raum auch als Scans bezeichnet.

liegenden Defekte kann die Tatsache ausgenutzt werden, daß verschiedene Defekttypen zu unterschiedlichen, zumeist reflexabhängigen Verbreiterungen der Beugungsprofile führen. Um diese Verbreiterung quantitativ erfassen zu können, ist es notwendig, geeignete Funktionen zu finden, die eine sinnvolle Beschreibung der Beugungsprofile liefern.

### 3.2.1 Modellierung von Beugungsprofilen

Die Beugungsprofile werden am besten durch Voigt-Funktionen beschrieben, die eine Faltung aus Gauß- und Lorentzfunktion darstellen, da beispielsweise die Verbreiterung der Reflexe durch die eingeschränkte Kohärenzlänge durch eine Lorentzfunktion wiedergegeben wird, während die instrumentelle Verbreiterung mit einer Gaußfunktion beschrieben werden kann [58, 59]. Die Voigt-Funktion ermöglicht es, die Winkelabhängigkeit der Halbwertsbreiten von Gauß- und Lorentzfunktion unabhängig voneinander zu berücksichtigen, so daß verschiedene Verbreiterungsmechanismen einfach voneinander getrennt werden können. Eine der Voigt-Funktion sehr ähnliche, aber wesentlich einfachere Funktion zur Beschreibung der Profile ist die Pseudo-Voigt-Funktion, die kontinuierlich zwischen den Grenzen der Gauß- und Lorentzprofile variiert werden kann. Sie ist gegeben durch [60]:

$$PV(x) = f \cdot L(x) + (1 - f) \cdot G(x) \quad (3.9)$$

mit Lorentz- und Gaußfunktion  $L(x)$  und  $G(x)$  und dem Wichtungsfaktor  $f$ .

In den folgenden Abschnitten wird diskutiert, welche Einflüsse die für einen Mosaikkristall, wie er in Abb. 2.7 dargestellt ist, charakteristischen Größen auf die Beugungsprofile haben.

### 3.2.2 Kohärenzlängen, Dehnungen und Verkipfung der Kristallite

Eine begrenzte Kohärenzlänge  $D$  und inhomogene Dehnungen  $\varepsilon_{in}$  in Wachstumsrichtung verursachen eine Verbreiterung im reziproken Raum in  $q_z$ -Richtung und damit im  $\omega/2\theta$ -Scan der symmetrischen Reflexe. In die Halbwertsbreite (im folgenden mit HWB abgekürzt) gehen beide Effekte wie folgt ein:

$$\delta\omega = \frac{\lambda}{2 \cdot D \cdot \cos\theta} + \varepsilon_{in} \cdot \tan\theta. \quad (3.10)$$

Im reziproken Raum gilt entsprechend:

$$\delta k = \frac{2 \cdot \pi}{D} + \varepsilon_{in} \cdot q. \quad (3.11)$$

Da die Verbreiterung aufgrund der eingeschränkten Kohärenzlänge unabhängig von der Länge des Streuvektors  $\vec{q}$  ist und die durch Dehnung verursachte Verbreiterung mit dieser skaliert, lassen sich durch Messung mehrerer symmetrischer Reflexe und entsprechende Auftragung beide Effekte voneinander separieren. Analoges gilt für den Einfluß von lateraler Kohärenzlänge und Verkipfung der Mosaikblöcke auf die HWB der  $\omega$ -Scans [61].

Wenn die vertikale Kohärenzlänge in einer Schicht größer ist als die Schichtdicke, dann können

bei hinreichend glatten Grenzflächen Schichtdickenszillationen im Beugungsprofil beobachtet werden. Durch die Auswertung der Periode der Schichtdickeninterferenzen kann die Schichtdicke bestimmt werden:

$$d = \frac{\lambda \cdot \sin(\theta + \phi)}{\Delta\omega \cdot \sin 2\theta}. \quad (3.12)$$

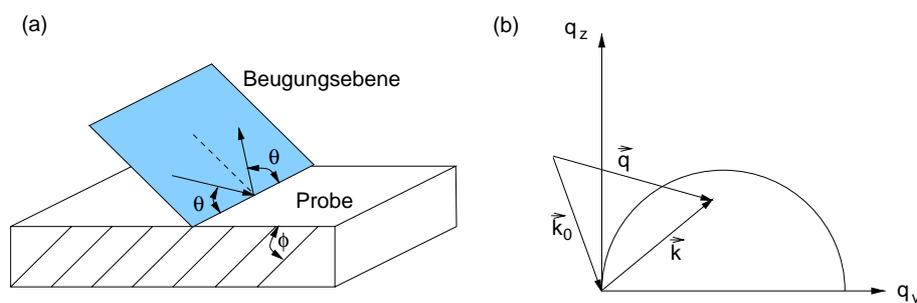
Hierbei ist  $\Delta\omega$  der Abstand zweier Nebenmaxima. Da bei GaN-Schichten die Grenzflächen in der Regel sehr rauh sind, scheidet diese Auswertemethode meist aus.

### 3.2.3 Verdrehung der Kristallite

Um die Verdrehung der Mosaikblöcke um die Oberflächennormale direkt zu bestimmen, muß an Netzebenen gebeugt werden, die senkrecht zur Wachstumsebene stehen. Diese sind nur über Messungen im streifenden Einfall zugänglich. Nachteile der Meßmethode sind die schwache Streuintensität in der benötigten Meßgeometrie bei Laborgeräten und die geringe Informationstiefe, da nur über die oberflächennahen Regionen Informationen erhalten werden.

Herkömmliche  $\omega$ -Scans, die unter Bragg-Bedingungen aufgenommen werden (siehe Abb. 3.3 (b)), geben Auskunft über die laterale Kohärenz und die Verkippung der Mosaikblöcke, es ist aber keinerlei Information über die Verdrehung enthalten. Diese wird z. B. über die HWB von  $\phi$ -Scans an asymmetrischen Reflexen, bei denen die Probe um ihre Oberflächennormale gedreht wird, zugänglich [62]. Da die Strahldivergenz senkrecht zur Beugungsebene selbst in hochauflösenden Diffraktometern (siehe Kapitel 3.3) groß ist, muß für die Durchführung solcher Messungen eine geeignete Konfiguration an Aus- und Eintrittsschlitzen nach dem Monochromator und vor dem Detektor gefunden werden [62].

Durch Messungen in schiefssymmetrischer Beugungsgeometrie kann das Problem der vertikalen Auflösung weitgehend umgangen werden. Dies geschieht, indem auch asymmetrische Reflexe in symmetrischer Geometrie, d. h.  $\omega = \theta$ , gemessen werden und der Netzebenenneigungswinkel durch entsprechende  $\psi$ -Neigung eingestellt wird, wie es in Abb. 3.4 (a) skizziert ist.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung der schiefssymmetrischen Beugungsgeometrie (a) und die in dieser Meßanordnung zugänglichen Bereiche im reziproken Raum (b).

Diese Meßgeometrie hat den Vorteil, daß auch Reflexe untersucht werden können, deren Netzebenenneigungswinkel größer als der Braggwinkel ist. Sie sind unter normaler Bragg-Bedingung

nicht zugänglich, sondern entsprechen den verbotenen Reflexen, die unter der Ewald-Kugel liegen, wie dies in Abb. 3.4 (b) schematisch dargestellt ist. Vor allem bei Beugung an Netzebenen, die einen großen Netzebenenneigungswinkel haben, muß allerdings eine Eulerwiege zur Verfügung stehen. Der reziproke Raum wird in dieser Meßgeometrie nicht mehr parallel zu  $q_x$ , sondern parallel zu  $q_y$  geschnitten. Für die so gemessenen Halbwertsbreiten der  $\omega$ -Scans wird der Einfluß der Verkippung mit zunehmendem Netzebenenneigungswinkel kleiner und derjenige der Verdrehung größer. Der Extremfall von  $\phi = 90^\circ$  entspricht dann wieder der bereits oben erwähnten Beugungsgeometrie unter streifendem Einfall mit den dargestellten Nachteilen. Diese Nachteile können umgangen werden, wenn die mittlere Verdrehung der Mosaikblöcke durch Extrapolation der experimentellen Abhängigkeit der HWB von der Neigung der reflektierenden Netzebenen bestimmt wird. Srikant et al. [60] haben hierfür einen Algorithmus vorgeschlagen, der den möglichen Einfluß der beschränkten lateralen Kohärenzlänge der Mosaikblöcke vernachlässigt. Der mathematische Formalismus basiert auf der Simulation der gemessenen Rockingkurven durch Pseudo-Voigt-Funktionen. Die gefundenen HWB werden dann auf  $\phi = 90^\circ$  extrapoliert, wobei eine mögliche direkte Korrelation zwischen der Verkippung und Verdrehung der Mosaikblöcke zusätzlich berücksichtigt wird.

### 3.2.4 Versetzungen

Nach Modellen, die bereits in den 50er und 60er Jahren für Pulverdiffraktometrie an Metallen entwickelt wurden, können auch die Dichten an durchlaufenden Versetzungen in heteroepitaktischen Schichten aus der Verbreiterung der Rockingkurven abgeschätzt werden [63, 64]. Ayers veröffentlichte 1994 entsprechende Ergebnisse für Halbleiter mit Zinkblende-Struktur [65]. In den letzten Jahren wurden die Modelle auch wiederholt auf GaN-Schichten angewendet [62, 66, 67]. Nach diesen Modellen können Versetzungen auf verschiedene Weise eine Verbreiterung der Reflexe verursachen. Zu einer direkten Verbreiterung kommt es, wenn die Versetzungen eine Rotation der Kristallite hervorrufen ( $\beta_\alpha$ ). Zudem sind Versetzungen in der Regel von einem Dehnungsfeld umgeben, in dem der Bragg-Winkel nicht konstant ist, so daß es ebenfalls zu einer Verbreiterung kommt ( $\beta_\epsilon$ ). Schließlich können sich ganze Versetzungsnetzwerke in stark gestörten Kristallen ausbilden, die zu einer Verbreiterung aufgrund der eingeschränkten Kohärenzlänge führen. Sowohl für die Orientierung der Kristallite als auch für die Dehnungsfelder werden Gauß-Verteilungen zu Grunde gelegt. Unter der Annahme eines Gauß-förmigen Beugungsprofils wird das Quadrat der Halbwertsbreite  $\beta^2$  einer Rockingkurve aus der Quadratsumme der HWB, die durch die verschiedenen Verbreiterungsmechanismen hervorgerufen werden, gebildet. Zu diesen gehören die drei oben genannten, die intrinsische Halbwertsbreite des untersuchten Kristalls, die Apparatefunktion und die Verbreiterung aufgrund der Probenkrümmung. Alle Summanden bis auf die beiden, die durch die Rotation der Kristallitblöcke und das Dehnungsfeld hervorgerufen werden, können für die Bestimmung der Versetzungsdichten in der Regel vernachlässigt werden [65]. Vor allem bei großen Versetzungsdichten, wie sie beim GaN vorliegen, spielen sie keine Rolle. Somit ergibt sich für die HWB:

$$\beta_\alpha^2 = 2 \cdot \pi \cdot \ln 2 \cdot b^2 \cdot \rho = K_\alpha \quad (3.13)$$

und

$$\beta_{\epsilon}^2 = [(8 \cdot \ln 2) \cdot \epsilon_N^2] \cdot \tan^2 \theta = K_{\epsilon} \cdot \tan^2 \theta. \quad (3.14)$$

Hierbei sind  $b$  der Burgersvektor,  $\rho$  die Versetzungsdichte und  $\epsilon_N^2$  die mittlere quadratische Dehnung um eine Versetzung in Richtung des Normalenvektors der Beugungsebene. Diese Größe ist spezifisch für einen Versetzungstyp und ist abhängig von der Versetzungsdichte  $\rho$ . Die gemessene Halbwertsbreite ergibt sich folglich zu:

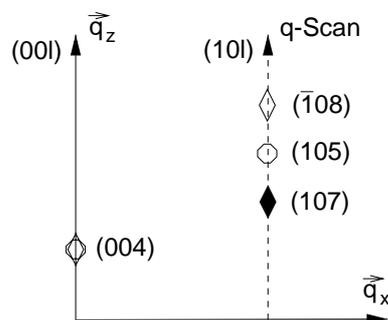
$$\beta^2 = K_{\alpha} + K_{\epsilon} \cdot \tan^2 \theta. \quad (3.15)$$

Durch Auftragung von  $\beta^2$  über  $\tan^2 \theta$  ergibt sich im Idealfall eine Gerade, deren Steigung  $K_{\epsilon}$  und deren y-Achsenabschnitt  $K_{\alpha}$  ist. In dem vorgestellten Modell werden die Einflüsse von Stapelfehlern und anderen planaren Defekten vernachlässigt, was je nach Defektstruktur zu großen Fehlern bei der Bestimmung der Versetzungsdichte führen kann.

### 3.2.5 Stapelfehler

Nicht nur die für einen Mosaikkristall charakteristischen Größen wie Kohärenzlänge und Verkipfung der Kristallitblöcke und Versetzungsdichte können mittels XRD untersucht werden, sondern auch andere Defekte, wie Stapelfehler.

Die (002)- und die (110)-Ebenen des hexagonalen und die (111)- und (220)-Ebenen des kubischen GaN-Kristallgitters haben identische Netzebenenabstände und Strukturfaktoren. Daher können die beiden Phasen durch Messungen entlang der  $q_z$ -Achse von (001)-orientiertem GaN nicht voneinander unterschieden werden. Da die Stapelfolge der beiden Polytypen aber grundsätzlich anders ist (siehe Abb. 2.3), gibt es für (001)-GaN asymmetrische Reflexe, die eindeutig einer der beiden Phasen zugeordnet werden können. Durch einen sogenannten  $q$ -Scan durch die (101)-Reflexe des Wurtzitgitters, wie er in Abb. 3.5 illustriert ist, können beide Phasen separiert werden [68]. Die Reflexe der kubischen Phase treten immer als Doppelpeak ober- und unterhalb eines hexagonalen (101)-Reflexes auf (Zwillingsbildung). Sie entsprechen den Stapelfolgen ...ABCABC... und ...CBACBA....



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung eines  $q$ -Scans durch die (101)-Reflexe des Wurtzitgitters. Die hexagonalen Symbole entsprechen den Reflexen des hexagonalen GaN. Ausgefüllte und offene Rauten entsprechen den kubischen Zwillings-Reflexen.

Prinzipiell kann die Existenz von Stapelfehlern durch ihren Einfluß auf die Halbwertsbreite bestimmter Reflexe nachgewiesen werden. Dies sind im betrachteten hexagonalen System (001)-

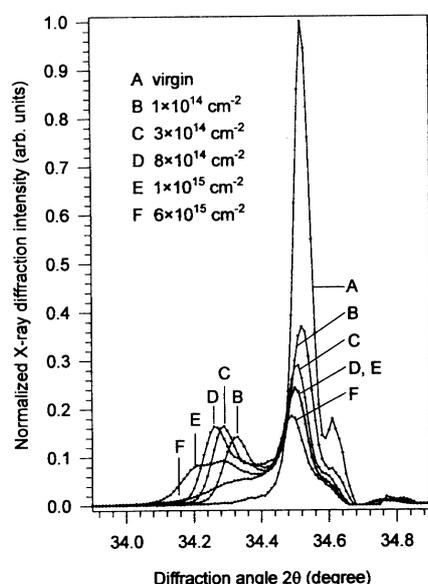
GaN nur asymmetrische Reflexe, für die gilt:

$$(h - k) \neq 3n \quad (3.16)$$

mit der ganzen Zahl  $n$ . Die  $\omega/2\theta$ -HWB der entsprechenden Reflexe aus Formel 3.10 wird um einen dritten Summanden erweitert, der von der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Stapelfehlers und dem Gitterparameter  $c$  abhängt. Außerdem unterscheiden sich die Verbreiterungen für gerade und ungerade Millersche Indizes  $l$  [69]. Folglich muß bei der Auswertung der HWB für die Bestimmung der verschiedenen oben beschriebenen Phänomene immer darauf geachtet werden, ob eine zusätzliche Verbreiterung durch Stapelfehler vorliegen könnte.

### 3.2.6 Implantationsschäden

Im Rahmen dieser Arbeit werden auch durch Ionen induzierte Schädigungen des Kristallgitters diskutiert, weshalb hier eine kurze Beschreibung von Implantationsschäden und ihren Auswirkungen auf die Röntgenprofile folgen soll.



**Abbildung 3.6:**  $(002)$ - $2\theta/\omega$ -Scans nach der Implantation von  $180 \text{ keV Ca}^+$ -Ionen mit unterschiedlichen Dosen bei  $77 \text{ K}$  (aus [70]).

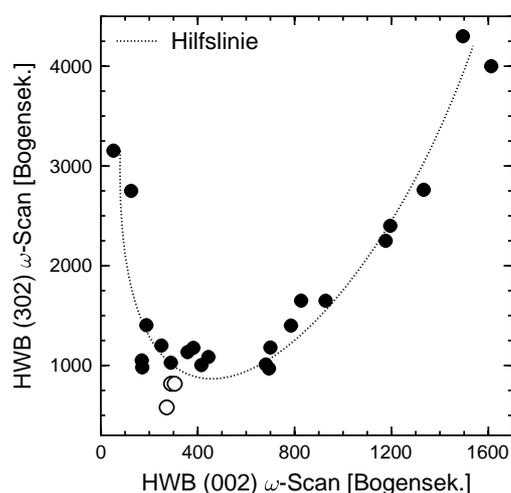
Durch Ionenimplantation werden in Einkristallen eine Vielzahl von Defekten hervorgerufen. Die eindringenden Ionen verursachen durch Stoßkaskaden typische Defekte, die eine Aufweitung des Kristallgitters in den geschädigten Bereichen verursachen. Die Aufweitung des Gitters ist vor allem auf interstitiell eingebaute Atome und Leerstellen zurückzuführen. Wenn die Schädigung des implantierten Bereichs zu groß ist, kommt es zu einer Amorphisierung. Charakteristisch für implantierte Kristalle ist das Auftreten eines Nebenmaximums bei kleineren Winkeln im  $\omega/2\theta$ -Scan, das auf die oberflächennahen, durch die Implantation geschädigten Bereiche zurückzuführen ist [70, 71]. Dieses Nebenmaximum ist in Abb. 3.6 zu sehen. Es entspricht Kristallbereichen mit einem größeren Gitterparameter. Oberhalb einer kritischen Dosis amorphisieren die geschädigten Bereiche und das Nebenmaximum verschwindet.

### 3.2.7 Globale Studie zu Versetzungsdichten in GaN

Um einen Überblick über die Versetzungsstrukturen der im Hause hergestellten MBE-Schichten zu bekommen, wurde unter Berücksichtigung der verschiedenen Verbreiterungsmechanismen von H. Heinke [72] eine ausführliche Studie an zahlreichen GaN-Schichten zur Bestimmung von Versetzungsdichten durchgeführt. Die untersuchten MBE-Proben umfassen eine Vielzahl an Probenreihen, innerhalb derer die verschiedensten Wachstumsparameter variiert wurden. Es wurden Proben aus Wachstumstemperatur-, Schichtdicken-, Puffer-, III/V-Fluß- und Dotierserien sowie Proben, die mit ECR- oder RF-Plasmaquelle hergestellt wurden, untersucht.

Der Effekt der eingeschränkten lateralen Kohärenzlänge wurde durch entsprechende Auftragung der  $\omega$ -HWB verschiedener (001)-Reflexe eliminiert, um die Verkippung der Kristallite extrahieren zu können. Die Auftragung der resultierenden Verkippungswinkel der Kristallite über die Zweiachsen-(002)-HWB ergab eine nahezu lineare Korrelation. Durch eine Reihe von Messungen an Reflexen mit unterschiedlichen Netzebenenneigungswinkeln in schiefsymmetrischer Beugungsgeometrie und entsprechende Simulationen konnte für die Verdrehung der Kristallite eine Abschätzung aus der Rockingkurvenbreite des (302)-Reflexes, gemessen in schiefsymmetrischer Beugungsgeometrie, gewonnen werden. Der (302)-Reflex hat einen Netzebenenneigungswinkel von  $\phi = 70.5^\circ$ , so daß die Verdrehung der Kristallite die  $\omega$ -HWB dominiert. Die Apparatefunktion und die intrinsische Breite des Beugungsprofils wurden hier ebenso wie der Einfluß der eingeschränkten Teilchengröße vernachlässigt. Auch ein  $\phi$ -Scan ist in dieser Meßgeometrie für den (302)-Reflex ein gutes Maß für die Linienbreite [72].

Zur Bestimmung der Versetzungsdichte aus der Verkippung bzw. Verdrehung der Kristallblöcke wurde Gleichung 3.13 herangezogen, da für die betrachteten GaN-Schichten die Verkippung mit durchlaufenden Schraubenversetzungen und die Verdrehung mit durchlaufenden Stufenversetzungen korreliert ist. Unter Berücksichtigung der von Metzger et al. [62] gemachten Annahmen ergeben sich für die Schrauben- und Stufenversetzungsdichten einfache Bestimmungsgleichungen, welche die Versetzungsdichten mit dem Quadrat der (002)- bzw. (302)-Rockingkurvenbreiten in Verbindung setzen. Diese Zusammenhänge gelten nur für zufällig verteilte Versetzungen [62].



**Abbildung 3.7:** Auftragung der Zweiachsen-Rockingkurvenbreiten der (002)- über denen der (302)-Reflexe für eine große Auswahl an MBE-Proben, die alle im Hause hergestellt wurden. Die Auswahl stellt einen Querschnitt durch alle bislang variierten Wachstumsparameter dar. Die offenen Symbole stehen für MOCVD-Proben (aus [72]).

Durch Auftragung der (302)- $\omega$ -HWB über der (002)- $\omega$ -HWB erhält man die in Abb. 3.7 dargestellte Verteilung [72]. Die eingezeichnete Hilfslinie verdeutlicht, daß alle untersuchten Proben in drei Kategorien eingeteilt werden können. Im rechten, aufsteigenden Ast wachsen Verkippung und Verdrehung der Mosaikblöcke gleichzeitig an. Im Minimum der Hilfskurve kann die (002)-HWB deutlich variieren, während sich die (302)-HWB kaum ändert. Auf dem linken Ast ist die (002)-HWB, also die Verkippung minimal, während die Verdrehung sehr groß ist.

Anhand der Auftragung wird deutlich, daß die (002)-HWB kein gutes Maß für die kristalline Perfektion in den GaN-Schichten sein muß. Nur wenn die HWB sehr groß sind (rechter Ast), reflektieren sie offenbar die insgesamt in den Schichten vorliegenden Kristallfehler. Bei Beobachtung sehr kleiner (002)-HWB kann hingegen die Verdrehung der Mosaikblöcke und damit die Stufenversetzungsdichte sehr groß sein. Scheinbar gibt es eine untere Grenze für die (302)-HWB der untersuchten MBE-Proben. Miteingetragen sind auch Meßwerte für MOCVD-Proben (offene Symbole). Sie liegen in der (302)-HWB leicht unterhalb der besten Werte für MBE-Schichten.

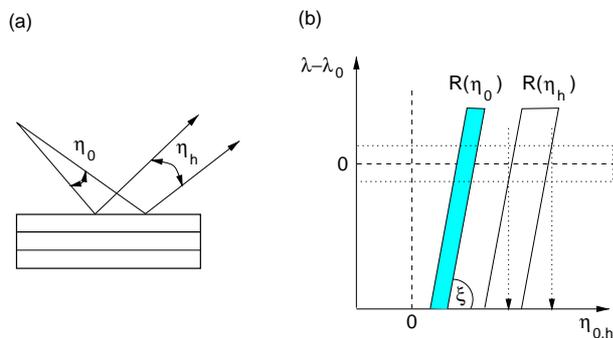
### 3.3 Mehrkristalldiffraktometrie

#### 3.3.1 Grundlagen

Die vorangegangenen Abschnitte befaßten sich mit der Auswirkung verschiedener Kristallfehler auf die Beugungsprofile, ohne die Apparatefunktion genauer zu berücksichtigen. Viele der beschriebenen Effekte werden erst durch die hochauflösende Röntgenbeugung einfach zugänglich, da durch sie verschiedene Apparateeffekte minimiert werden können. Dies soll im folgenden beschrieben werden.

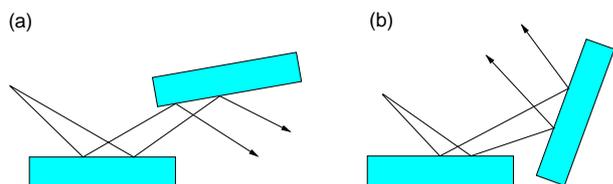
Divergente Röntgenstrahlung, die an einem perfekten Kristall gebeugt wird, hat nach der Beugung dieselbe spektrale Dichte wie zuvor, aber eine wesentlich geringere Strahldivergenz. Die Kristallreflektivität  $R(\eta_0)$  ist definiert als das Verhältnis der Energieflüsse von gebeugter und einfallender Strahlung und wird auch intrinsische Reflektionskurve des Kristalls genannt. Jeder Strahl wird durch seine Winkelabweichung vom Beugungsmaximum  $\eta_0$  und die Abweichung von der maximalen Wellenlänge der spektralen Linie  $\delta\lambda = \lambda - \lambda_0$  charakterisiert. Die Größe  $\eta_1$  gibt die Winkelabweichung der gebeugten Welle von der Richtung des Beugungsmaximums an. Der Zusammenhang zwischen  $\eta_0$ ,  $\eta_1$  und  $\lambda$  kann durch ein geometrisches Modell, den in Abb. 3.8 skizzierten DuMond-Graphen [73] wiedergegeben werden, wenn man annimmt, daß die Winkelabweichungen des ein- und ausfallenden Strahls klein sind im Vergleich zum Bragg-Winkel. Die Punkte in der  $(\eta_0, \delta\lambda)$ -Ebene, die den einfallenden Strahlen entsprechen, bilden einen Streifen der Breite  $(\Delta\eta_0)$ , der einen Winkel  $\xi = \arctan(\lambda_0 / \tan\theta)$  einschließt. Analoges gilt für die gebeugten Strahlen. Wenn die spektrale Breite der Primärstrahlung durch einen horizontalen Streifen wiedergegeben wird, dann kann die Strahldivergenz einfach aus dem Graphen abgelesen werden. In Abb. 3.8 ist sie durch vertikale Pfeile markiert. In diesem Modell wird die Abhängigkeit der Reflektivität von der Wellenlänge und die Divergenz der Strahlung senkrecht zur Beugungsebene vernachlässigt.

Wenn die Strahlung an mehreren Kristallen hintereinander gebeugt wird, kann der DuMond-Graph durch entsprechende Streifen erweitert werden. Abhängig davon, wie die beugenden Kri-



**Abbildung 3.8:** Der Einkristall als Kollimator (a).  $\eta_0$  und  $\eta_1$  sind die Strahldivergenzen der ein- und ausfallenden Wellen. In (b) ist der entsprechende DuMond-Graph zu sehen (aus [74]).

stalle zueinander orientiert sind, unterscheidet man zwischen dispersiver und nicht-dispersiver Anordnung. Diese Fälle sind in Abb. 3.9 skizziert. Für den speziellen Fall von zwei Kristallen mit identischen Bragg-Winkeln in nicht-dispersiver Anordnung sind die Streifen im DuMond-Graphen parallel und die spektrale Breite der Strahlung wird nicht beeinflusst. In der dispersiven Anordnung sind die Neigungen der den Kristalliten zugeordneten Streifen im DuMond-Diagramm entgegengesetzt. Nur, wo sich die Streifen überschneiden, reflektiert die Kristallanordnung Röntgenstrahlung. Folglich ist in der dispersiven Anordnung die spektrale Breite der Strahlung, die den zweiten Kristall verläßt, geringer als die der in die Kristallanordnung eintretenden Strahlung. Eine solche Kristallanordnung kann folglich als Monochromator eingesetzt werden [75].

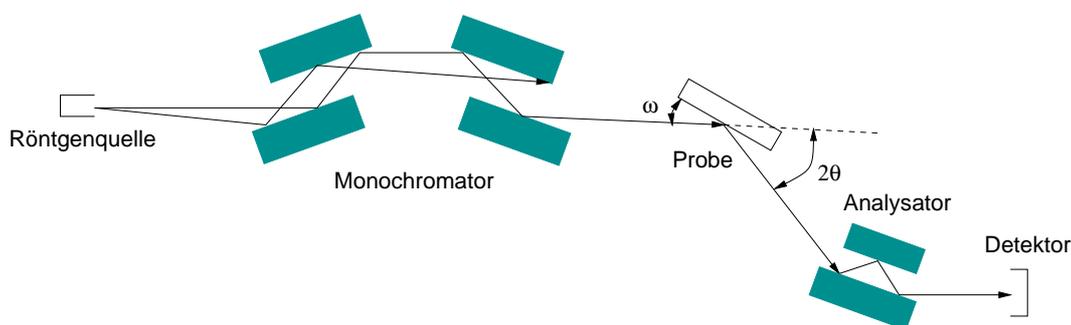


**Abbildung 3.9:** Nicht-dispersive (a) und disperse (b) Anordnung von zwei Einkristallen.

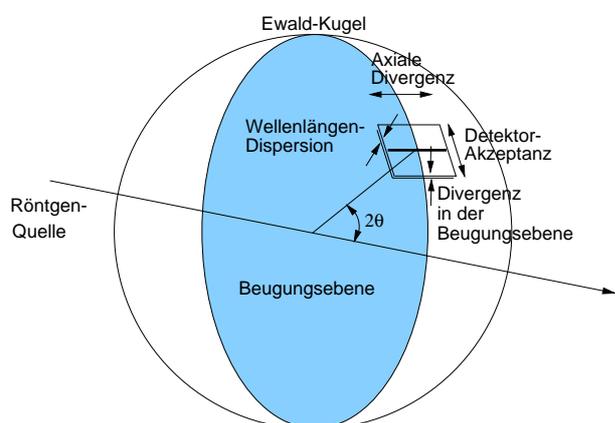
Das wird in der sogenannten hochauflösenden Röntgenbeugung (HRXRD) ausgenutzt. Herzstück eines hochauflösenden Röntgendiffraktometers ist heutzutage üblicherweise ein 4-Kristall-Monochromator, in dem speziell geschnittene Ge(220)-Kristalle (englisch: channel-cut) verwendet werden. Um eine deltaförmige Instrumentenfunktion zu erhalten, werden weitere solche Kristalle als Analysator vor dem Detektor eingesetzt [76]. Historisch bedingt wird eine solche Kristallanordnung gemeinsam mit dem Probenkristall, der sich in der Goniometerachse befindet, auch Dreiachsen-Anordnung genannt.

Sie ist in Abb. 3.10 schematisch gezeigt. Um eine Vorstellung davon zu erhalten, wie sich die Instrumentenfunktion im reziproken Raum durch die Einführung eines Analysatorkristalls verändert, ist in Abb. 3.11 das Integrationsvolumen anhand der Ewald-Konstruktion veranschaulicht.

Durch den 4-Kristall-Monochromator werden die Wellenlängen- und die Winkeldispersion minimiert, so daß ein fast zweidimensionales Integrationsvolumen im reziproken Raum entsteht, das durch die axiale Divergenz und den Akzeptanzwinkel des Detektors bestimmt wird. Beide Größen können durch entsprechende Schlitzkombinationen reduziert werden. Eine deltaförmige Detektorakzeptanz wird durch den Analysator erreicht. Das entsprechende Integrationsvolumen



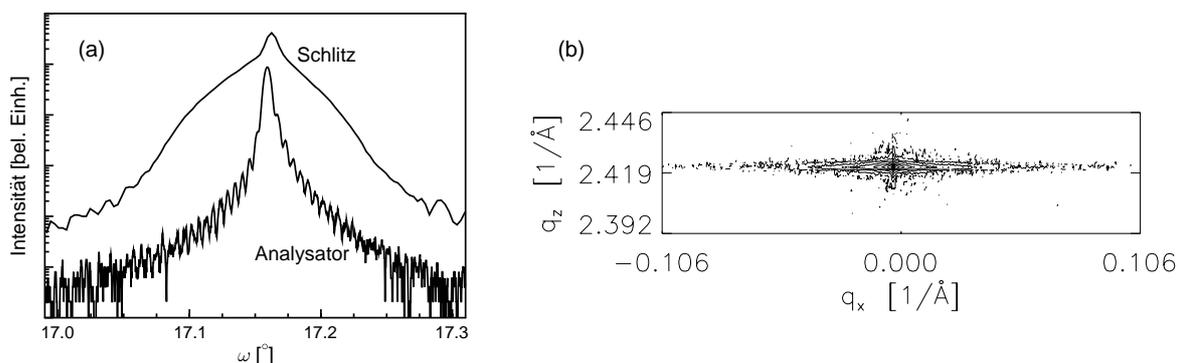
**Abbildung 3.10:** Schematische Darstellung einer Dreiachsen-Anordnung. Die drei Achsen werden durch den Monochromator, den Analysator und die zu untersuchende Probe definiert.



**Abbildung 3.11:** Schematische Darstellung des Integrationsvolumens bei einer Zweiachsenanordnung anhand der Ewald-Konstruktion. Die Detektorakzeptanz wird durch die Schlitzblende vorgegeben. Die eingezeichnete dicke Linie entspricht dem Auflösungsvermögen, das bei einer Dreiachsenmessungen mit dem Analysatorkristall erreicht werden kann.

ist in Abb. 3.11 durch eine dicken Strich markiert.

Bei der Durchführung von Linienscans haben Dreiachsen-Messungen den großen Vorteil, daß die Apparatefunktion eine vernachlässigbare Rolle spielt und die Daten deshalb ohne aufwendige Korrekturen direkt ausgewertet werden können. Oftmals erschließen auch erst diese höchstauflösenden Messungen wichtige Informationen. In Abb. 3.12 (a) sind im Vergleich (002)- $\omega/2\theta$ -Messungen mit Schlitzblende vor dem Detektor und mit Analysatorkristall gezeigt. Es handelt sich um eine 940 nm dicke GaN-Schicht, die auf einem 10 nm dicken GaN-Puffer abgeschieden wurden. Bei der Messung mit Analysator wird selektiv nur die Intensität des reziproken Gitterpunktes in  $q_z$ -Richtung vermessen. Im Gegensatz dazu wird bei der Schlitzmessung die gestreute Intensität über einen wesentlich größeren Ausschnitt der Ewaldkugel aufintegriert. Dies führt zu einer Überlagerung des radialen Beugungsprofils mit der diffus gestreuten Intensität, die sich im gewählten Beispiel vor allem entlang der  $q_x$ -Achse zeigt, wie Abb. 3.12 (b) beweist. Dies resultiert in der kompletten Ausschmierung des im Dreiachsen-Scan beobachteten Interferenzmusters und in einer Veränderung der Form des Beugungsprofils. Anhand dieses Beispiels wird deutlich, wie hoch der Informationsgewinn gemessen am Intensitätsverlust bei Messungen mit Analysatorkristall sein kann. Wenn es die gestreute Intensität erlaubt, sind folglich Messungen mit einem Analysatorkristall vorteilhaft.



**Abbildung 3.12:** XRD-Ergebnisse für eine 940 nm dicke GaN-Schicht, die auf einem 10 nm dicken GaN-Tieftemperaturpuffer abgeschieden wurde. (002)- $\omega/2\theta$ -Scans aufgenommen mit einer 0.5 mm weiten Schlitzblende vor dem Detektor und mit Analysatorkristall (a). Reziproke Gitterkarte des (002)-Reflexes, mit Analysator gemessen (b).

### 3.3.2 Bestimmung der Gitterparameter

Beim untersuchten System GaN auf Saphir ist es nicht praktikabel, die Gitterparameter der Schicht relativ zum Substrat zu messen, d. h. das Substrat als internen Standard zu verwenden, da die Gitterfehlpassung sehr groß ist. Man ist also darauf angewiesen, die Gitterparameter der Schichten direkt zu bestimmen. Für das hexagonale Gitter ist der Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand  $d$  und den beiden Gitterparametern  $c$  und  $a$  allgemein gegeben durch:

$$\left(\frac{1}{d}\right)^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + h \cdot k}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.17)$$

Der Netzebenenabstand wiederum ist über die Bragg-Gleichung mit dem Beugungswinkel  $\theta$  verknüpft. Die Bestimmung der Gitterparameter mittels Röntgenbeugung läuft damit auf die möglichst genaue Ermittlung der Beugungswinkel hinaus. Weitverbreitete Methoden hierfür wurden von Bond [77] und Fewster und Andrew [78] vorgeschlagen. Letztere macht sich die geringe Winkelakzeptanz bei der Dreiaachsenmessung zunutze, ist ebenso genau wie die Bond-Methode, aber im Gegensatz zu dieser weniger zeitaufwendig, nicht auf bestimmte kristalline Formen beschränkt und auch auf inhomogene und gebogene Proben anwendbar. Weder die Position des Analysators noch die der Probe haben einen Einfluß auf die Bestimmung der Gitterparameter. Da nur die Richtung der gebeugten Strahlung maßgeblich ist, können Probleme infolge einer exzentrischen Probenmontage weitgehend ausgeschlossen werden. Man erhält den exakten Beugungswinkel, indem man die mit dem Analysator bestimmte Primärstrahlposition von der gemessenen Winkelposition des Reflexmaximums abzieht.

Neben der Korrektur um die Primärstrahlage müssen physikalische Korrekturen vorgenommen werden. Zu diesen gehören die Brechungs-, Lorentz- und Polarisations- sowie Absorptionskorrektur. Außerdem sind Fehler aufgrund einer möglichen Verkippung der Beugungsebenen und der Ungenauigkeit bei der Positionsbestimmung der Intensitätsmaxima zu berücksichtigen. Die

Lorentz- und Polarisationskorrektur beziehen sich auf den Winkelbereich, in dem die Ewaldkugel den reziproken Gitterpunkt schneidet, und sind vernachlässigbar, da die intrinsischen Beugungsprofile der Proben sehr schmal sind. Durch Absorptionseffekte ändert sich die Form des Beugungsprofils, wodurch die Position des Intensitätsmaximums verschoben wird. Die Verschiebung ist kleiner als  $0.4''$  und ist daher für die vorliegenden Untersuchungen nicht von Bedeutung, kann aber durch Simulation der Beugungsprofile mit Hilfe der dynamischen Beugungstheorie berücksichtigt werden. Wenn der Beugungsvektor nicht in der Diffraktometerebene liegt, werden nur projizierte Bragg-Winkel gemessen, die gegenüber den tatsächlichen Winkeln verschoben sind. Dieser Effekt muß vor allem bei inhomogenen Proben mit unterschiedlich verkippten Kristallbereichen berücksichtigt werden. Durch besonders sorgfältige Justage kann dieser Fehler bei Mosaikkristallen minimiert werden.

Die Brechungskorrektur ist auch bei sehr genauen Messungen signifikant und muß bei der Beugung an Einkristallen berücksichtigt werden. Die Intensitätsmaxima werden bei Messungen in der Bragg-Geometrie gemäß folgender Gleichung zu höheren Streuwinkeln verschoben:

$$\Delta(2\theta) = \delta[\cot(\theta - \phi) + \cot(\theta + \phi) + \tan\theta], \quad (3.18)$$

wobei  $\phi$  der Netzebenenneigungswinkel und  $\delta$  mit dem Brechungsindex  $n$  über folgende Gleichung verknüpft ist:

$$\delta = 1 - n = \frac{\lambda^2 \cdot e^2}{2\pi \cdot m \cdot c^2} \sum_i (Z_i + \Delta f_i) N_i. \quad (3.19)$$

Hierbei sind  $Z_i$  die Ordnungszahl des Elements  $i$ ,  $\Delta f_i$  die dispersive Komponente und  $N_i$  die Anzahl der Atome pro Einheitszelle. Für GaN hat  $\delta$  einen Zahlenwert von  $17.1175 \cdot 10^{-6}$  und für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von  $1.7415 \cdot 10^{-6}$ . Für die Berechnung aller in der vorliegenden Arbeit angegebenen Gitterparameter wurden die Beugungswinkel mit der Primärstrahl- und der Brechungskorrektur versehen.

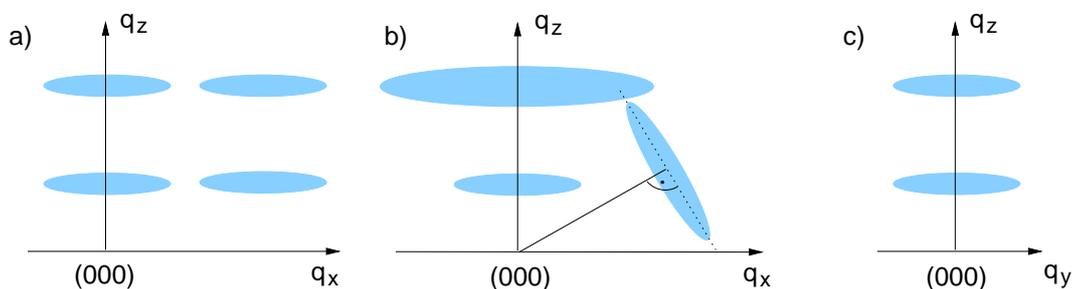
### 3.3.3 Reziproke Gitterkarten

Die Dreiachsen-Messung ermöglicht es, den reziproken Raum annähernd punktförmig abzutasten und somit die genaue Struktur der reziproken Gitterpunkte (im folgenden mit RGP abgekürzt) durch die Aufnahme von sogenannten reziproken Gitterkarten (im folgenden mit RGK abgekürzt) zu untersuchen. Ein Gitterpunkt im reziproken Raum ist natürlich nicht punktförmig, da die untersuchten Kristalle keine unendliche Ausdehnung besitzen und immer Kristallfehler vorliegen. Gestörte Epitaxieschichten weisen meist eine elliptische Form der RGP auf, zu der mehrere Faktoren, wie Verkipptungen, Dehnungen und eingeschränkte Kohärenzlängen beitragen. Die durch strukturelle Defekte verursachte diffuse Streuung, die in Linienmessungen nur schwer zu separieren ist, kann mit reziproken Gitterkarten sichtbar gemacht werden. Durch die Aufnahme von RGK von symmetrischen und asymmetrischen Reflexen können die verschiedenen Dehnungskomponenten, Gitterparameter und Verkipptungen in Wachstumsrichtung und auch senkrecht dazu getrennt und quantifiziert werden. Die genauesten Ergebnisse werden durch

Simulationen und Vergleich mit den Meßdaten erzielt, aber auch über die im Folgenden beschriebene graphische Auswertung der RGK können quantitative Resultate gewonnen werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten RGK sind alle zweidimensional, d. h. sie stellen einen Schnitt durch ein dreidimensionales Gebilde dar. Dieser Sachverhalt muß bei der Interpretation der Meßdaten immer beachtet werden, da natürlich Informationen verloren gehen können. Die Aufnahme von dreidimensionalen Gitterkarten ist prinzipiell möglich, aber ein sehr zeitaufwendiges Verfahren [79].

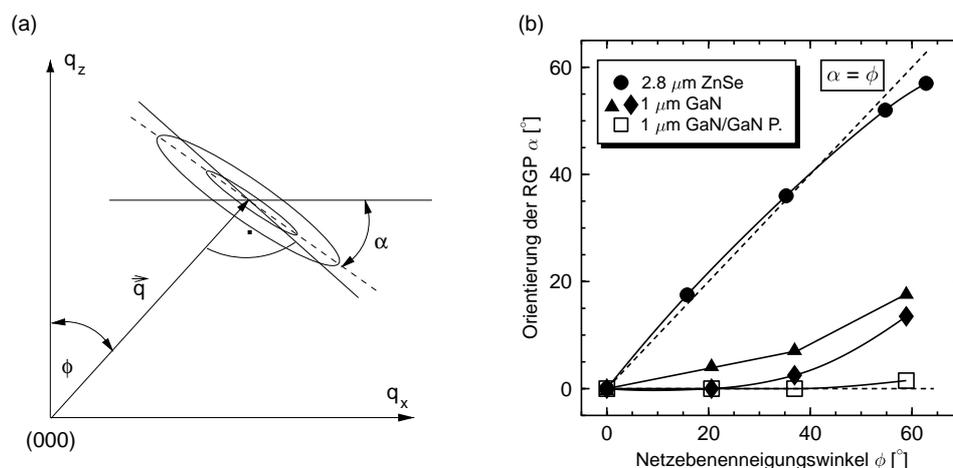
Für die folgenden Betrachtungen wird das in Abschnitt 2.3.3 vorgestellte phänomenologische Modell des Mosaikkristalls zugrundegelegt. Eine eingeschränkte laterale Kohärenz sowie mikroskopische Verkipfung und Verdrehung der Mosaikblöcke in den Schichten wirken sich auf die verschiedenen (hkl)-Reflexe unterschiedlich aus. In Abb. 3.13 (a) und (b) ist dies schematisch dargestellt. Während die eingeschränkte laterale Kohärenz eine Verbreiterung der Reflexe senkrecht zur Oberflächennormalen zur Folge hat, die unabhängig von (hkl) ist, bewirkt die Verkipfung eine Verbreiterung senkrecht zum Streuvektor  $\vec{q}$ , die mit dem Betrag des Streuvektors zunimmt.



**Abbildung 3.13:** In a) und b) sind die Extremfälle dargestellt, wenn Form und Orientierung der RGK entweder nur durch die eingeschränkte laterale Kohärenzlänge oder nur durch die Verkipfung der Mosaikblöcke beeinflusst werden. In c) ist ein möglicher Schnitt parallel zu  $\vec{q}_y$  durch den reziproken Raum zu sehen, der durch die schiefssymmetrische Beugungsgeometrie erreicht werden kann.

Bei GaN-Schichten liegt im Allgemeinen eine Mischform aus beiden Effekten vor, so daß man vor der Aufnahme einer RGK nicht sagen kann, wie der RGP orientiert ist. Dadurch wird die Aussagekraft von (hkl)-Rockingkurven, die immer senkrecht zu  $\vec{q}$  aufgenommen werden, massiv eingeschränkt. Die tatsächliche Ausdehnung des RGP wird also nur dann ermittelt, wenn die eingeschränkte Kohärenzlänge keinen Einfluß hat. Für Kristalle mit geringer Kohärenzlänge kann die ermittelte HWB sehr klein sein, obwohl der Reflex eine große Ausdehnung hat. Daß dieser Effekt für GaN-Schichten eine große Rolle spielt wird sowohl im Beispiel in Abb. 3.12 (b) als auch in Abb. 3.14 deutlich, in der der Verkipfungswinkel  $\alpha$  der RGP für verschiedene Schichten über dem Netzebenenneigungswinkel  $\phi$  verschiedener Reflexe aufgetragen ist [72].

Für eine auf GaAs abgeschiedene ZnSe-Schicht sind der Verkipfungswinkel und der Netzebenenneigungswinkel nahezu identisch für alle (hkl)-Reflexe, d. h. die RGP werden nicht durch eingeschränkte laterale Kohärenz beeinflusst und die entsprechenden  $\omega$ -Scans geben die tatsächliche Ausdehnung der RGP wieder. Für GaN-Schichten sieht die Abhängigkeit ganz anders aus. Der



**Abbildung 3.14:** In (a) ist zu sehen, wie der Verkippungswinkel  $\alpha$  eines beliebigen RGP bestimmt wird. In (b) ist  $\alpha$  über dem Netzebenenneigungswinkel  $\phi$  für verschiedene epitaktische Schichten aufgetragen. Es handelt sich um eine 2.8  $\mu\text{m}$  dicke MBE-ZnSe-Schicht auf GaAs und um 1  $\mu\text{m}$  dicke MBE-GaN-Schichten, die mit und ohne Tieftemperatur-GaN-Puffer auf Saphir abgeschieden wurden.

Winkel  $\alpha$  ändert sich kaum oder gar nicht (Wachstum auf einem Tieftemperatur-GaN-Puffer) mit zunehmendem Netzebenenneigungswinkel. Die Aussagekraft der (hkl)-Rockingkurven ist folglich gering und die Abweichung zwischen der Rockingkurvenbreite und der Ausdehnung des RGP nimmt mit zunehmendem Netzebenenneigungswinkel zu.

Der in Abb. 3.13 (c) zu sehende Schnitt durch den reziproken Raum wird durch die in Abb. 3.4 dargestellte schiefssymmetrische Beugungsgeometrie realisiert. In dieser Meßgeometrie entspricht die Rockingkurvenbreite immer der tatsächlichen Ausdehnung des Reflexes, so daß die HWB direkt ausgewertet werden können.

### 3.4 Experimentelle Parameter

Für die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, standen zwei Mehrkristalldiffraktometer von *Philips* zur Verfügung. Es wurde immer mit  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung gearbeitet. Beide Diffraktometer sind standardmäßig mit 4-Kristall-Ge(220)-Monochromatoren ausgestattet. Durch den Monochromator wird eine Winkeldivergenz des Primärstrahls von  $12''$  erreicht. Als Detektoren werden Proportionalitätszählrohre eingesetzt, vor die wahlweise eine Schlitzeblende für Zweiachsen- oder ein Analysatorkristall für Dreiachsen-Messungen geschaltet werden kann. Die standardmäßig eingesetzten Schlitzeblenden haben einen Öffnungswinkel von  $0.5^\circ$ . Im *channel-cut*-Ge-Analysator, der einen Akzeptanzwinkel von  $12''$  hat, wird der gebeugte Strahl je nach Diffraktometer zwei oder drei (022)-Reflexionen unterzogen, bevor er in den Detektor gelangt.

Durch Wechsel der Monochromatorreflexe können Divergenz und Intensität des Primärstrahls den Erfordernissen der Messung angepaßt werden. Dies ist nur an einem der beiden Diffrakto-

meter sehr leicht umsetzbar. Falls ein Monochromatorwechsel vorgenommen wurde, ist dies an der entsprechenden Messung vermerkt. Das Gerät ist standardmäßig mit einer Eulerwiege ausgerüstet, die es ermöglicht, den Winkel  $\psi$  über den gesamten Halbraum zu variieren, was für die schiefssymmetrische Beugungsgeometrie notwendig ist. Für die temperaturabhängigen Messungen muß zur Montage des Kryostaten die Eulerwiege durch einen Goniometerkopf ersetzt werden, der die Winkelwahl in  $\phi$  und  $\psi$  deutlich eingeschränkt. Bei dem eingesetzten Kryostaten handelt es sich um einen Durchflußkryostaten von *Oxford Instruments*, der mit flüssigem Helium bis auf 10 K abgekühlt werden kann. Durch eine Widerstandsheizung können Temperaturen bis 630 K erreicht werden. Die Temperaturankopplung zur Probe wurde über eine Wärmeleitpaste gewährleistet. Weitere Details finden sich in der Diplomarbeit von L. Haase [80] und der Dissertation von V. Großmann [81].

Neben den XRD-Ergebnissen werden in der Arbeit auch Resultate aus Hall-Effekt-Messungen, Photolumineszenzspektroskopie (PL) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) präsentiert. Die elektrischen Messungen wurden von M. Fehrer und S. Figge durchgeführt. Von S. Figge und S. Strauf wurden die PL-Messungen und deren Interpretation geliefert. Die ausführlichen TEM-Ergebnisse sind H. Selke zuzuschreiben. Die experimentellen Details zu den Hall- und PL-Messungen können in den Arbeiten von M. Fehrer [82] und C. Thomas [35] nachgelesen werden. Die TEM-Querschnittsaufnahmen wurden, wenn nicht anders angegeben, entweder entlang der  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ - oder  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen von GaN durchgeführt. Die Proben wurden durch mechanisches Schleifen auf  $5 \mu\text{m}$  abgedünnt und anschließend mit Ar-Ionen mit einer Energie von 4 bis 5 kV, die unter einem Winkel von  $6^\circ$  auf die Oberfläche trafen, weiterbearbeitet. Das verwendete Elektronenmikroskop von *Philips* wurde bei 200 kV betrieben.

### 3.5 Zusammenfassung des Kapitels

Die vorangegangenen Abschnitte haben eine allgemeine Einführung in die Grundlagen der Röntgenbeugung und Mehrkristalldiffraktometrie gegeben. Es wurden Modelle und Meßmethoden vorgestellt, mit Hilfe derer die für einen Mosaikkristall charakteristischen Größen erfaßt werden können. Zudem wurde die Auswirkung von Stapelfehlern und Implantationsschäden auf die Beugungsprofile diskutiert sowie eine umfassende Untersuchung zu den Versetzungsstrukturen von im Hause hergestellten MBE-Schichten präsentiert. Der Vergleich zwischen Zwei- und Dreiachsen-Messungen hat gezeigt, wie groß der Informationsgewinn durch den Einsatz eines Analysatorkristalls sein kann. Mit der Dreiachsen-Anordnung können Gitterparameter einfach bestimmt und reziproke Gitterkarten aufgenommen werden. Über die Auswertung der reziproken Gitterkarten können zusätzliche wichtige Informationen über einen Mosaikkristall gewonnen werden. Schließlich wurden experimentelle Details zu den verwendeten Diffraktometern geliefert und kurz die anderen in der Arbeit eingesetzten Untersuchungsmethoden vorgestellt.

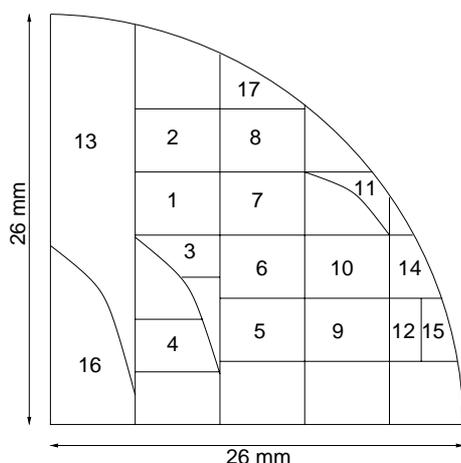


# Kapitel 4

## Experimentelle Ergebnisse

### 4.1 Vorbereitende Messungen

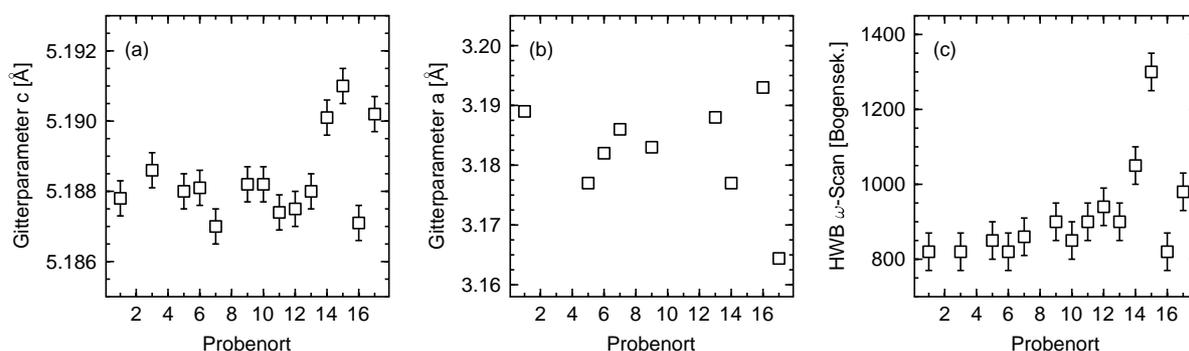
Aufgrund von lateralen Temperatur- und Flußunterschieden während des Wachstums können die Schichteigenschaften über eine Probe hinweg inhomogen sein. Zur Vermeidung von Inhomogenitäten werden die Substrate während des Wachstums rotiert. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob es trotzdem zu lateralen Schwankungen der Schichteigenschaften kommt.



**Abbildung 4.1:** Der Zerteilungsplan der Probe N519 zeigt, wo die Messungen zur Überprüfung der Homogenität der Schicht durchgeführt wurden. Die Schicht wurde mit der RF-Plasmaquelle bei 750 °C hergestellt und ist 1  $\mu\text{m}$  dick.

Hierzu wurden an einer 1  $\mu\text{m}$  dicken RF-GaN-Schicht, die unter den in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Standardbedingungen hergestellt wurde, die Gitterparameter  $c$  und  $a$  sowie die (002)-Dreiaachsen- $\omega$ -HWB in Abhängigkeit vom Probenort gemessen. In Abbildung 4.1 ist zu sehen, wie die Probe mit der ursprünglichen Größe von einem Viertel eines 2-Zoll-Wafers zerteilt wurde. An den mit Nummern versehenen Stücken wurden anschließend Messungen durchgeführt. Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Meßserie geprüft, wie reproduzierbar die Ergebnisse an den beiden eingesetzten Diffraktometern und ob die Proben lateral isotrop sind. Aus den Messungen ergab sich, daß die Ergebnisse bezüglich der (002)-Dreiaachsen- $\omega$ -HWB und des Gitterparameters  $c$  für beide Diffraktometer konsistent sind und die Probenorientierung bezüglich der Oberflächennormalen keinen Einfluß auf die Ergebnisse hat.

Die Gitterparameter wurden mit der Methode von Fewster und Andrew [78] über Dreiachsen-(002)- $2\theta/\omega$ -Scans bestimmt. In Abb. 4.2 (a) ist der Gitterparameter  $c$  in Abhängigkeit von den Probenorten dargestellt. Es wurden die Mittelwerte der Ergebnisse gebildet, wenn an einem Probenort mehrere Messungen durchgeführt wurden. Es ist deutlich zu erkennen, daß in den Randbereichen (14-17) der Gitterparameter wesentlich stärker streut als im zentralen Bereich der Probe. Dies ist wahrscheinlich auf die dort um ca. 20 K niedrigere Wachstumstemperatur zurückzuführen. Für die anderen Probenorte ergibt sich ein mittlerer Gitterparameter von  $(5.1878 \pm 0.0005)$  Å. Der Fehler entspricht der Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert im zentralen Probenbereich.



**Abbildung 4.2:** Gitterparameter  $c$  und  $a$  sowie die HWB des (002)- $\omega$ -Dreiachsen-Scans in Abhängigkeit vom Probenort für die Probe N519.

Entsprechende Ergebnisse für den Gitterparameter  $a$ , der nach derselben Methode wie  $c$  über den (105)-Reflex bestimmt wurde, sind in Abb. 4.2 (b) zu sehen. Der Gitterparameter  $a$  zeigt eine sehr starke Streuung, die auf die geringe Intensität der gemessenen (105)-Reflexe zurückzuführen ist. Um den Fehler zu reduzieren, müßte der Gitterparameter aus mehreren Reflexen bestimmt werden. Da die Streuintensität aber bei anderen asymmetrischen Reflexen meist noch geringer ist, ist auf die zusätzlichen Messungen verzichtet worden. Dieses Resultat zeigt, daß die Bestimmung des lateralen Gitterparameters zumindest für  $1 \mu\text{m}$  dicke RF-MBE-Proben mit einer Streuung von  $\pm 0.007 \text{Å}$  (0.02 %) sehr ungenau ist. Dies ist vor allem auf die hohen Defektdichten in diesen Schichten zurückzuführen, die in sehr niedrigen gebeugten Intensitäten für asymmetrische Reflexe resultieren.

Für die HWB der (002)- $\omega$ -Dreiachsen-Scans ergibt sich ein Mittelwert von  $860'' \pm 50''$  im zentralen Bereich der Probe (siehe Abb. 4.2 (c)). In den äußersten Randbereichen ist wieder eine deutliche Abweichung von diesem Mittelwert zu erkennen. Die HWB sind am Rand der Probe größer, was auf stärkere Verkipnungen der Mosaikblöcke in diesen Gebieten schließen läßt.

Aus den durchgeführten Messungen geht hervor, daß der Gitterparameter  $c$  und die (002)-Dreiachsen- $\omega$ -HWB reproduzierbar an beiden verwendeten Diffraktometern unabhängig von der Orientierung der Probe bestimmt werden können. Die Überprüfung der Homogenität einer  $1 \mu\text{m}$  dicken RF-MBE-GaN-Schicht ergab, daß die Probe über weite Bereiche konstante Gitterparame-

ter  $c$  und (002)- $\omega$ -HWB zeigt. Nur die Daten der ganz am Rand gelegenen Probenorte weichen signifikant von den Mittelwerten ab. Der Gitterparameter  $a$  kann mit den zur Verfügung stehenden Laborgeräten für RF-MBE-Proben, die nur  $1\ \mu\text{m}$  dick sind, mittels Dreiachsen-Messungen nur mit einem Fehler von  $\pm 0.007\text{\AA}$  bestimmt werden. Folglich wurden die im folgenden präsentierten Messungen immer an Probenstücken durchgeführt, die nicht aus den Randbereichen stammten. Auf die Diskussion der  $a$ -Gitterparameter von Schichten, die eine Dicke von nur  $1\ \mu\text{m}$  oder darunter haben, wird vollständig verzichtet.

## 4.2 Untersuchungen zu Verspannungen in GaN-Schichten

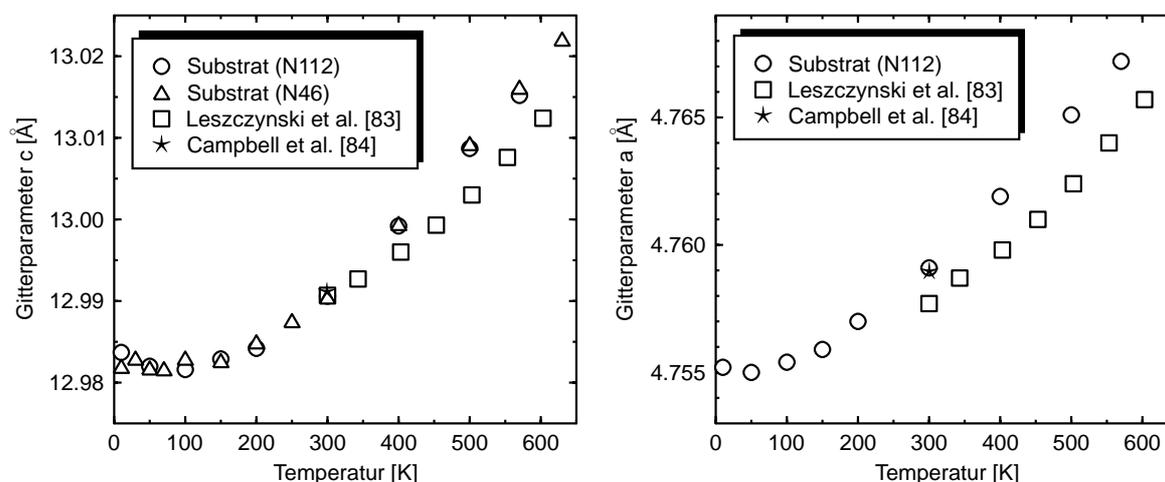
Wie bereits in Kapitel 2.4 erläutert wurde, können Verspannungen in GaN-Schichten verschiedene Ursachen haben. Zum einen kommt es beim Wachstum auf Saphir nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur oder auf tiefere Temperaturen zu einer thermisch induzierten, biaxial kompressiven Verspannung, die mit zunehmender Schichtdicke abgebaut wird und die durch die Wachstumstemperatur und die Bedingungen beim Wachstumsstart maßgeblich beeinflusst werden kann. Zum anderen können hydrostatische Verspannungen in den Schichten vorliegen, die durch Punktdefekte verursacht werden. Um den Effekt der thermischen Verspannung abschätzen zu können, ist es notwendig, das thermische Verhalten von Saphir und GaN genau zu kennen. Erst dann kann auch der Einfluß von hydrostatischen Verspannungsanteilen quantifiziert werden. Da, wie im folgenden gezeigt wird, nur wenige und zum Teil inkonsistente Daten zur thermischen Ausdehnung von GaN und Saphir existieren, wird sich der erste Teil des Kapitels hauptsächlich diesem Thema widmen. Es werden Untersuchungen der Gitterparameter von GaN-Volumenkristallen, einer homoepitaktischen Schicht und heteroepitaktisch hergestelltem GaN in Abhängigkeit von der Temperatur präsentiert. Im weiteren wird der Einfluß verschiedener Wachstumsparameter sowie AlN- und GaN-Pufferschichten auf die bei Raumtemperatur (RT) vorliegende Verspannung in GaN-MBE-Schichten untersucht.

### 4.2.1 Das Temperaturverhalten von Saphir

In Abb. 4.3 sind die Gitterparameter  $c$  und  $a$  für das Saphir-Substrat der MBE-Probe N112 in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen. Zusätzlich sind die  $c$ -Gitterparameter des Substrats der Probe N46 eingetragen. Beide Substrate wurden mit ca.  $4.5 \mu\text{m}$  dicken ECR-MBE-GaN-Schichten überwachsen. Zum Vergleich sind die von Leszczynski et al. [83] an einem mit einer  $2 \mu\text{m}$  dicken MBE-Schicht überwachsenen Substrat ermittelten temperaturabhängigen Daten sowie ein Referenzwert bei Raumtemperatur aufgetragen [84].

Während bei Raumtemperatur die  $c$ -Parameter aus allen vier Messungen übereinstimmen, liegen die Daten von Leszczynski et al. [83] für höhere Temperaturen oberhalb der hier ermittelten. Für  $a$  ist ein ähnliches Verhalten zu vermerken, allerdings liegt hier bereits der Meßwert bei Raumtemperatur oberhalb des Wertes von Leszczynski et al. [83], stimmt aber mit dem Referenzwert aus [84] gut überein. Die Ursache für die beobachteten Differenzen zwischen den eigenen Meßdaten und denen aus Ref. [83] ist derzeit noch unklar. Allerdings kann ein Fehler bei dem hier verwendeten experimentellen Aufbau aufgrund von umfangreichen Testmessungen von V. Großmann an gut bekannten Materialien wie Si und GaAs [81] ausgeschlossen werden.

Unterhalb von 100 K scheint die thermische Ausdehnung beim Substrat der Probe N112 negativ zu werden. Ein solches Verhalten wurde bereits für andere Materialien, wie Si, Ge, GaAs, CuCl, CdTe und ZnO theoretisch vorhergesagt und experimentell bestätigt [85–87]. Die negative thermische Ausdehnung bei tiefen Temperaturen ist auf negative Grüneisen-Parameter für einige Phononen-Moden zurückzuführen. Das bedeutet anschaulich, daß die zwischenatomaren Kräfte im Kristall stärker werden, wenn sich das Gitter ausdehnt. Da es aber unterhalb von 100 K nur zwei Meßpunkte gibt und das Verhalten des anderen Substrates, für das mehr Meßpunkte vorhanden sind, bezüglich der  $c$ -Gitterparameter diesen Trend nicht eindeutig wiedergibt, kann ein



**Abbildung 4.3:** Temperaturabhängige Gitterparameter  $c$  und  $a$  für die Saphir-Substrate der Proben N46 und N112. Zum Vergleich sind die Literaturdaten von Leszczynski et al. [83] und ein Referenzwert bei Raumtemperatur [84] gezeigt.

Meßartefakt nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Unter Annahme einer linearen thermischen Ausdehnung wurden aus den temperaturabhängigen Gitterparametern die thermischen Ausdehnungskoeffizienten ermittelt. Die Werte sind in Tabelle 4.1 im Vergleich mit den von Leszczynski et al. [83] bestimmten Daten aufgelistet.

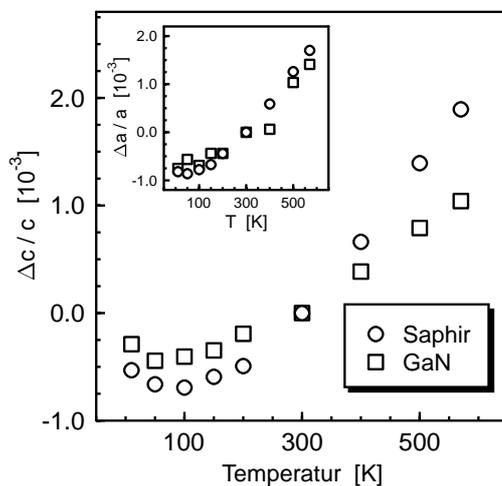
**Tabelle 4.1:** Thermische Ausdehnungskoeffizienten, die aus den temperaturabhängigen Gitterparametern  $c$  und  $a$  des Saphir-Substrats der Probe N112 durch lineare Anpassung gewonnen wurden. Zusätzlich sind experimentell ermittelte Literaturdaten angeführt.

T [K]	Quelle	$\alpha_c$ [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]	$\alpha_a$ [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]
bis 100		$-1.7 \pm 0.5$	$0.5 \pm 0.5$
100-300		$3.5 \pm 0.2$	$4.0 \pm 0.2$
300-600		$6.2 \pm 0.1$	$5.5 \pm 0.1$
	[83]	$3.9 \dots 7.4 \pm 0.3$	$4.3 \dots 7.1 \pm 0.6$

Das Temperaturverhalten der Gitterparameter von Saphir und GaN ist in Abb. 4.4 im Vergleich zu sehen. Hier ist die Änderung der Gitterparameter  $c$  in Bezug auf die Werte bei RT in Abhängigkeit von der Temperatur für eine  $4.5 \mu\text{m}$  dicke MBE-GaN-Schicht und das Saphir-Substrat dargestellt (Probe N112). Die stärkere temperaturabhängige Variation der  $c$ -Gitterparameter des Sa-

phirs ist deutlich zu erkennen, während die Unterschiede zwischen Schicht und Substrat beim lateralen Gitterparameter  $a$  geringer ausfallen. Die größere Streuung der lateralen Gitterparameter ist auf die geringere Intensität der asymmetrischen GaN-Reflexe zurückzuführen.

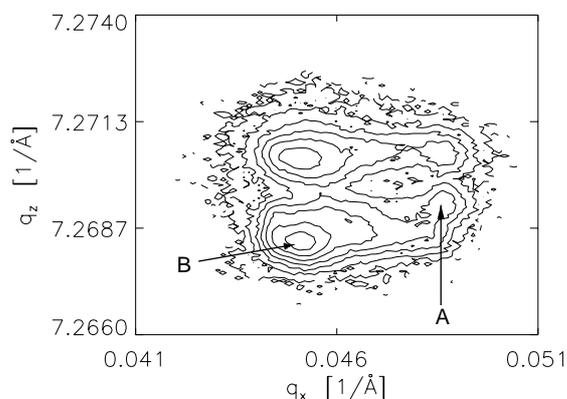
Während sich für Saphir die thermischen Ausdehnungskoeffizienten direkt aus der Steigung der Kurve bestimmen lassen, resultiert die Steigung für das GaN aus der Überlagerung der thermischen Ausdehnung der Schicht und des Temperaturverhaltens des Substrats. Folglich ist ein direkter Rückschluß auf die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von GaN aus der Messung an einer heteroepitaktisch hergestellten Schicht nicht möglich. Einen direkten Zugang zu den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von GaN erhält man aus Messungen an Volumenkristallen oder homoepitaktischen GaN-Schichten, die nicht durch das Temperaturverhalten eines anderen Materials beeinflusst werden.



**Abbildung 4.4:** Relative Änderung der Gitterparameter  $c$  einer  $4.5 \mu\text{m}$  dicken GaN-Schicht und des entsprechenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrates in Bezug auf die Werte bei RT in Abhängigkeit von der Temperatur. Eine entsprechende Darstellung für den Gitterparameter  $a$  ist in der links oben eingefügten Grafik zu sehen.

## 4.2.2 Temperaturverhalten von Volumenkristallen

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Volumenkristallen handelt es sich um einen mit Mg-dotierten und einen undotierten, mit einer  $3 \mu\text{m}$  dicken MOCVD-GaN-Schicht überwachsenen GaN-Einkristall [88, 89]. Beide Kristalle wurden bei *Unipress* in Warschau mit dem Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren hergestellt, das in Kapitel 2.2 kurz beschrieben wurde. Sie haben eine Kantenlänge von ca. 3 mm. Undotierte Volumenkristalle zeichnen sich durch eine hohe Konzentration an freien Elektronen aus, die in der Größenordnung von  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  liegt [12, 90]. Die beiden unterschiedlich polaren Seiten der Volumenkristalle unterscheiden sich in Morphologie und Konzentration an freien Ladungsträgern. Die N-polare Seite ist rau und zeigt eine  $1 - 2 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$  geringere Elektronenkonzentration als die Ga-polare, glatte Seite [90]. Durch die Mg-Dotierung werden die freien Ladungsträger weitgehend kompensiert [12]. In Abb. 4.5 ist die reziproke Gitterkarte um den (006)-Reflex für den undotierten Volumenkristall und die darauf abgeschiedene MOCVD-Schicht zu sehen. Die bei kleineren  $q_z$ -Werten liegenden Maxima sind dem Substrat zuzuordnen. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Volumenkristall



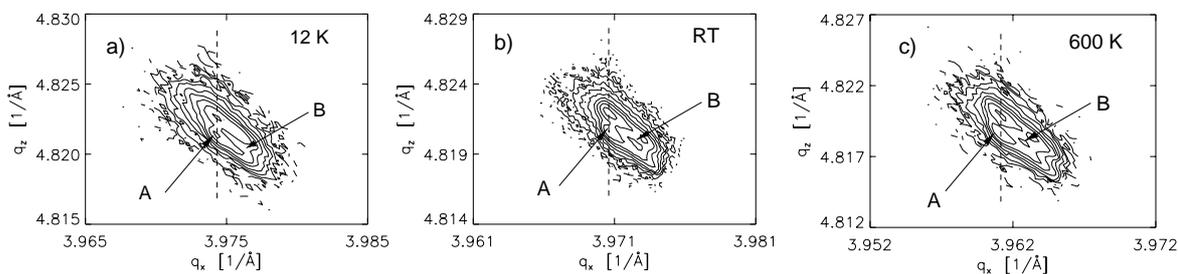
**Abbildung 4.5:** (006)-RGK des undotierten Volumenkristalls und der homoepitaktischen Schicht bei RT. Die beiden Intensitätsmaxima A und B repräsentieren zwei verschiedene Kristallite innerhalb des Volumenkristalls.

aus mehreren Kristalliten zusammengesetzt ist, die leicht gegeneinander verkippt sind und unterschiedliche Gitterparameter  $c$  aufweisen. In der Abbildung sind die Intensitätsmaxima, die von verschiedenen Kristalliten herrühren, mit A und B gekennzeichnet. In einem Bereich von etwa  $1 \text{ mm}^2$ , der von dem Röntgenstrahl ausgeleuchtet wird, sind typischerweise zwei bis drei solcher Kristallite zu finden. Die Unterschiede in den  $q_x$ -Werten lassen auf eine Verkipfung dieser Kristallite gegeneinander von einigen hundert Bogensekunden schließen, während die unterschiedlichen  $q_z$ -Werte Schwankungen des Gitterparameters  $c$  um  $8 \times 10^{-4} \text{ \AA}$  entsprechen. Eine bevorzugte Anhäufung von Verunreinigungen in einigen Körnern könnte der Grund für die unterschiedlichen  $c$ -Werte sein. Die Zusammensetzung aus kleinen Kristalliten, die durch Kleinwinkelkorngrenzen getrennt sind und sich in den Gitterparametern unterscheiden, ist ein für größere GaN-Volumenkristalle bekanntes Phänomen [91]. Beim Abscheiden der Schicht werden die Kristallite aus dem Substrat reproduziert. Die unterschiedlichen Gitterparameter  $c$  für Schicht und Substrat werden in der Literatur Unterschieden in der Defektstruktur oder der Konzentration an freien Elektronen zugeschrieben [90].

Für denselben Volumenkristall sind in Abb. 4.6 die reziproken Gitterkarten um den  $(\bar{2}14)$ -Reflex bei 12 K, RT und 600 K zu sehen. Wiederum sind mehrere Intensitätsmaxima, die verschiedenen Kristalliten zugeordnet werden können, aber auch das pseudomorphe Wachstum der homoepitaktischen Schicht zu erkennen. Der pseudomorphe Zustand der Schicht konnte damit über den gesamten untersuchten Temperaturbereich bestätigt werden.

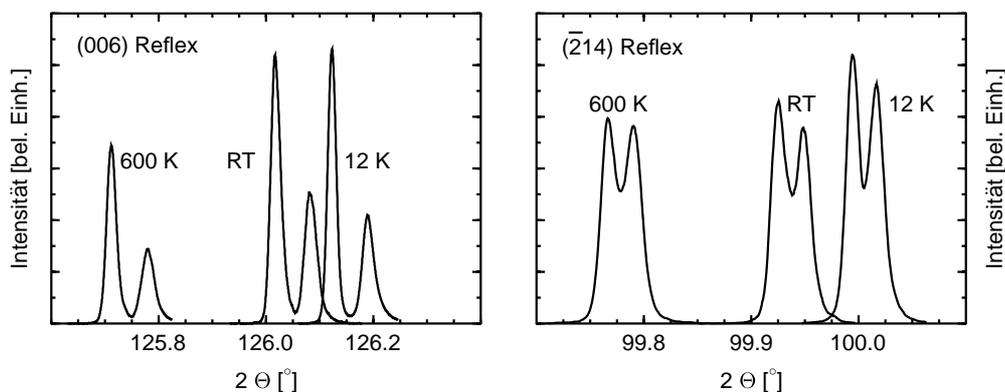
Für die Gitterparameterbestimmungen an den Volumenkristallen ist aufgrund der Zusammensetzung aus mehreren kleinen Kristalliten besondere Vorsicht geboten. Es muß darauf geachtet werden, daß alle Messungen an demselben Kristalliten durchgeführt werden, damit der Fehler möglichst klein gehalten wird. Dies konnte durch sorgfältige Justage gewährleistet werden. Zur Bestimmung der Gitterparameter  $c$  und  $a$  wurden jeweils zwei symmetrische ((004) und (006)) und asymmetrische Reflexe ( $(\bar{2}14)$  und (214)) gemessen und die Mittelwerte der resultierenden Gitterparameter gebildet.

In Abb. 4.7 sind die (006)-Dreiachsen- $2\theta/\omega$ -Scans für das homoepitaktische System bei drei Temperaturen dargestellt. Die Intensitätsmaxima für Schicht und Substrat sind deutlich voneinander getrennt und ihre Intensität nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Durch Messen ver-



**Abbildung 4.6:** Vergleich der  $(\bar{2}14)$ -RGP bei 12 K, RT und 600 K. Alle drei RGK wurden unter denselben Meßbedingungen aufgenommen. Die gestrichelten Linien verdeutlichen das pseudomorphe Verhalten des Systems im untersuchten Temperaturbereich.

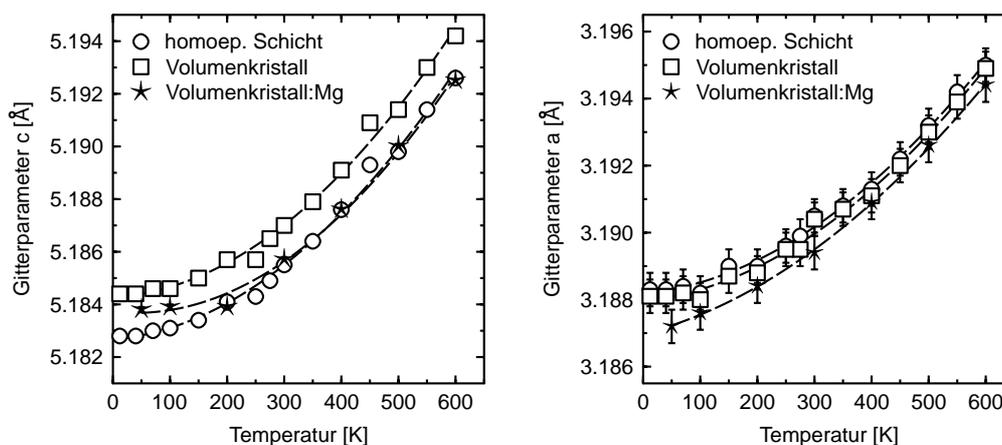
schiedener Reflexe mit unterschiedlichen Absorptionslängen konnte das bei größeren Streuwinkeln liegende Maximum der Schicht zugeordnet werden, die somit den kleineren Gitterparameter aufweist. Diese Information war zuvor schon bei der Zuordnung der Maxima in den RGK verwendet worden. Desweiteren ist zu erkennen, daß die absolute Verschiebung der Maxima mit abnehmender Temperatur kleiner wird.



**Abbildung 4.7:**  $(006)$ - und  $(\bar{2}14)$ -Dreiaachsen- $2\theta/\omega$ -Scans für das homoepitaktische System bei drei ausgewählten Temperaturen.

Derselbe Schluß kann aus der entsprechenden Darstellung für den  $(\bar{2}14)$ -Reflex gezogen werden (Abb. 4.7).

In Abb. 4.8 sind die Gitterparameter  $c$  und  $a$  für den Temperaturbereich von 10 K bis 600 K für beide Volumenkristalle und die homoepitaktische Schicht dargestellt. Sie wurden nach der in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Methode von Fewster und Andrew [78] bestimmt. Die Gitterparameter  $c$  für die homoepitaktische Schicht und den Mg-dotierten Volumenkristall sind im untersuchten Temperaturbereich fast identisch, während  $c$  des undotierten Volumenkristalls ca.  $2 \times 10^{-3}$  Å größer ist. Aus den Gitterparametern  $a$  wird nochmals deutlich, daß sich das homoepitaktische



**Abbildung 4.8:** Gitterparameter  $c$  und  $a$  in Abhängigkeit von der Temperatur für einen undotierten Volumenkristall, der mit einer  $3\ \mu\text{m}$  dicken MOCVD-Schicht bewachsen wurde, und einen Mg-dotierten GaN-Volumenkristall. An die Gitterparameter wurden quadratische Funktionen angepaßt, die ebenfalls dargestellt sind.

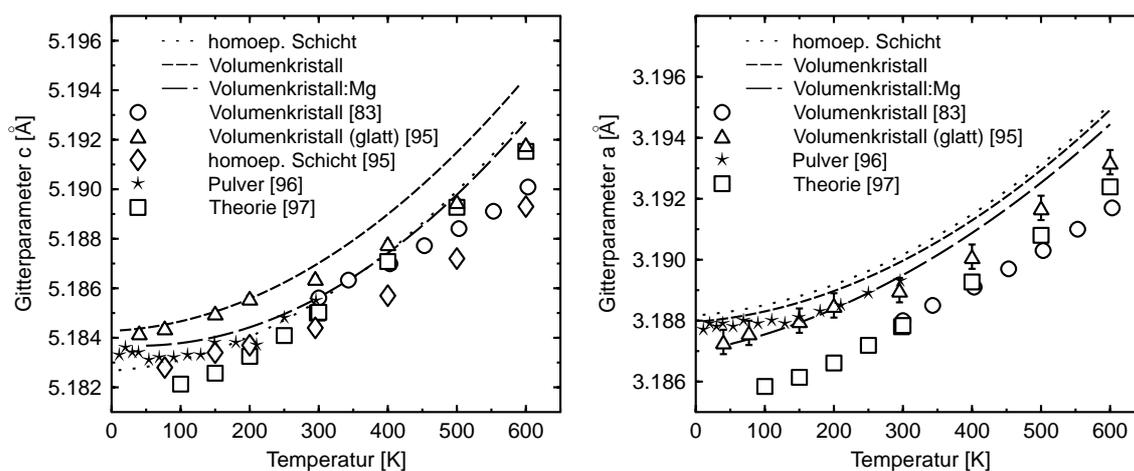
System im gesamten Temperaturbereich pseudomorph verhält. Für den Mg-dotierten Volumenkristall wurden die Gitterparameter auf Vorder- und Rückseite des Kristalls bestimmt. Die Messungen ergaben im untersuchten Temperaturbereich identische Ergebnisse.

### Gitterparameter im Vergleich mit Literaturdaten

Aus Abb. 4.8 folgt unmittelbar, daß die homoepitaktische Schicht tensil verspannt auf dem GaN-Substrat aufwächst und der Mg-dotierte Volumenkristall eine kleinere Einheitszelle als der undotierte Kristall aufweist. Das  $c/a$ -Verhältnis liegt bei Raumtemperatur für beide Volumenkristalle bei 1.626 und für die homoepitaktische Schicht bei 1.625. Folglich bewirkt die Mg-Dotierung eine hydrostatische Kontraktion des Gitters. Dies könnte entweder durch eine durch den Einbau des Magnesiums veränderte Defektstruktur, z. B. verstärkte Bildung von Stapelfehlern [92], oder durch die verringerte Konzentration an freien Ladungsträgern [90, 93, 94] hervorgerufen werden. Auch die kleinere Einheitszelle der homoepitaktischen MOCVD-Schicht, die zu der tensilen Verspannung führt, wurde von Leszczynski et al. [90] auf die geringere Konzentration an freien Ladungsträgern zurückgeführt. Allerdings scheint es fraglich, ob dieser Effekt im GaN derzeit tatsächlich vom Einfluß unterschiedlicher stöchiometrischer Verhältnisse oder anderer Defekte getrennt werden kann, zumal die Volumenkristalle in der Regel Gallium-reich hergestellt werden und daher entsprechende Defekte wie Ga-Platzwechsel-Defekte, interstitiell eingebaute Ga-Atome und N-Leerstellen zeigen [93].

Ein Vergleich der gewonnenen Daten mit den aus der Literatur bekannten temperaturabhängigen

Gitterparametern, die sowohl experimentell an Volumenkristallen und homoepitaktischem Material als auch theoretisch bestimmt wurden, ist in Abb. 4.9 zu sehen. Es sind die bereits in Abb. 4.8 dargestellten angepaßten Kurven an die gemessenen Gitterparameter mit den Literaturdaten von Leszczyński et al. [83, 95], Paszkowicz et al. [96] und Wang und Reeber [97] zusammengestellt.



**Abbildung 4.9:** Gitterparameter  $c$  und  $a$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die hier untersuchten Proben im Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Daten.

Leszczyński et al. [83] veröffentlichten 1994 mittels Röntgenbeugung bestimmte Gitterparameter eines Volumenkristalls in einem Temperaturbereich von 294 bis 735 K. Es wurden verschiedene symmetrische und asymmetrische Reflexe mit mehreren Diffraktometern untersucht, woraus Gitterparameter resultierten, die mit Fehlern von  $\Delta c = \pm 0.00005 \text{ \AA}$  und  $\Delta a = \pm 0.0001 \text{ \AA}$  behaftet sind. 1996 veröffentlichten wiederum Leszczyński et al. [95] Gitterparameter eines Volumenkristalls in einem Temperaturbereich von 40 bis 770 K und einer homoepitaktischen Schicht in einem Temperaturbereich von 77 bis 770 K. Die Messungen wurden zum Teil an Laborgeräten und zum Teil an einem Synchrotron durchgeführt. Auch hier wurden mehrere Reflexe zur Bestimmung der Gitterparameter herangezogen. Die angegebenen Fehler betragen  $\Delta c = \pm 0.0001 \text{ \AA}$  und  $\Delta a = \pm 0.0004 \text{ \AA}$ . Gitterparameter zwischen 11 und 296 K, die an einem Synchrotron an GaN-Pulver ermittelt wurden, veröffentlichten Paszkowicz et al. [96]. Bei jeder Temperatur wurden mindestens 15 Reflexe aufgenommen. Die genauen Meßparameter können in Ref. [96] nachgelesen werden. Wang und Reeber [97] berechneten mit einem semiempirischen Modell die Gitterparameter in einem Temperaturbereich von 100 bis 1500 K. Den Berechnungen lagen die Daten von Ejder [98] zugrunde.

Die bisher an Volumenkristallen ermittelten temperaturabhängigen Gitterparameter, die alle von Leszczyński et al. [83, 95] veröffentlicht wurden, unterscheiden sich bezüglich der Steigung der Kurven, d. h. bezüglich der thermischen Ausdehnung. Vermutlich sind die Schwankungen auf die unterschiedliche Qualität der untersuchten Volumenkristalle zurückzuführen. Nicht dargestellt

sind die Daten, die an der rauhen, N-polaren Seite des Volumenkristalls bestimmt wurden [95]. Sie liegen für beide Gitterparameter etwa  $0.001 \text{ \AA}$  unterhalb der Daten für die glatte Seite und unterscheiden sich kaum bezüglich der Steigung der Kurven.

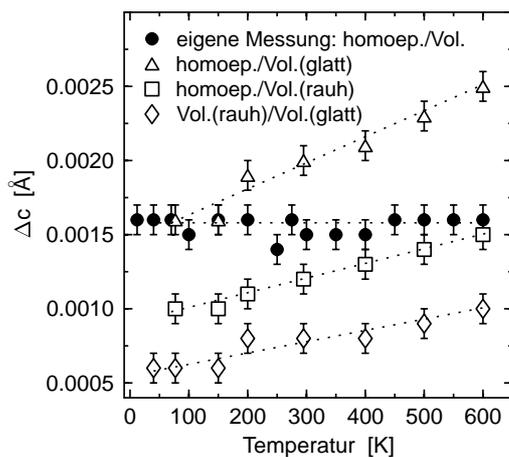
Die hier ermittelten Daten für die homoepitaktische Schicht und den undotierten Volumenkristall stimmen sehr gut mit den von Leszczyński et al. [95] bestimmten Werten von 70 bis 250 K überein. Für Temperaturen oberhalb von 250 K sind die Anstiege der Gitterparameter in den vorliegenden Messungen größer. Als Ursache hierfür kann eine mögliche fehlerhafte Temperaturmessung in den eigenen Experimenten aufgrund von Messungen an Siliziumeinkristallen, die von V. Großmann durchgeführt wurden, ausgeschlossen werden. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei den Saphir-Gitterparametern beim Vergleich mit den von Leszczyński et al. [83] veröffentlichten Daten beobachtet (siehe Abb. 4.3).

Für den Temperaturbereich von 11 bis 296 K wurden von Paszkowicz et al. [96] Daten an GaN-Pulver aufgenommen. Diese zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den hier bestimmten Werten für die homoepitaktische Schicht. Das Verhalten von  $c$  des Mg-dotierten Volumenkristalls und der homoepitaktischen Schicht wird durch die theoretischen Werte von Wang und Reeber [97] von 250 K bis 600 K gut wiedergegeben, für kleinere Temperaturen liegen die theoretischen Werte niedriger. Die theoretischen  $a$ -Werte sind systematisch kleiner als die eigenen Messungen. Die Unterschiede zwischen den theoretischen und den hier ermittelten Daten sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß die theoretischen Berechnungen auf den Werten von Ejder [98] aus dem Jahr 1974 beruhen, die mit  $5.18 \text{ \AA}$  für  $c$  und  $3.18 \text{ \AA}$  für  $a$  weit unterhalb der Gitterparameter liegen, die hier bestimmt wurden.

### **Einfluß freier Ladungsträger**

Leszczyński et al. [90] berichten von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen des GaN in Abhängigkeit von der Konzentration an freien Elektronen. Weder beim Vergleich von Schicht und Substrat noch von Vorder- und Rückseite des Mg-dotierten Volumenkristalls konnten bei den hier durchgeführten Untersuchungen Unterschiede bezüglich der thermischen Ausdehnung festgestellt werden. Das gleiche Temperaturverhalten von Vorder- und Rückseite des Mg-dotierten Kristalls entspricht den Erwartungen, zumal die Ladungsträger durch die Dotierung weitestgehend kompensiert sind und somit ohnehin keinen Einfluß auf die thermische Ausdehnung ausüben sollten. Beim Vergleich zwischen homoepitaktischer Schicht und Substrat sollte ein möglicher Einfluß der freien Elektronen deutlich werden, da ihre Konzentration mit  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  in der Schicht zwei Größenordnungen geringer ist als im Volumenmaterial. In Abb. 4.10 ist die Differenz der Gitterparameter  $c$  für die homoepitaktische Schicht und das Volumenmaterial in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Zum Vergleich sind die Differenzen zwischen homoepitaktischer Schicht und glatter und rauher Seite eines Volumenkristalls sowie zwischen den beiden Seiten des Volumenkristalls dargestellt, die von Leszczyński et al. [95] ermittelt wurden. Die Darstellung belegt nochmals, daß für das hier untersuchte homoepitaktische System kein Einfluß der freien Elektronenkonzentration nachgewiesen werden konnte. Im Gegensatz dazu ändert sich der Abstand der Gitterparameter sowohl zwischen den beiden Seiten des Volumenkristalls (mit *rauh* und *glatt* bezeichnet) als auch zwischen der homoepitaktischen Schicht und dem Volumenkristall in Abhängigkeit von der Temperatur für die von Leszczyński et al. [95]

untersuchten Kristalle. Für die raue Seite der Volumenkristalle wird von Leszczynski et al. [90] eine im Vergleich zur glatten Seite um  $1 - 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  geringere Konzentration an freien Elektronen angegeben. Somit variiert die Differenz der Gitterparameter umso deutlicher, je größer der Unterschied in der Konzentration an freien Elektronen ist, d. h. die Änderung ist zwischen der homoepitaktischen Schicht und der glatten Seite des Volumenmaterials am deutlichsten.



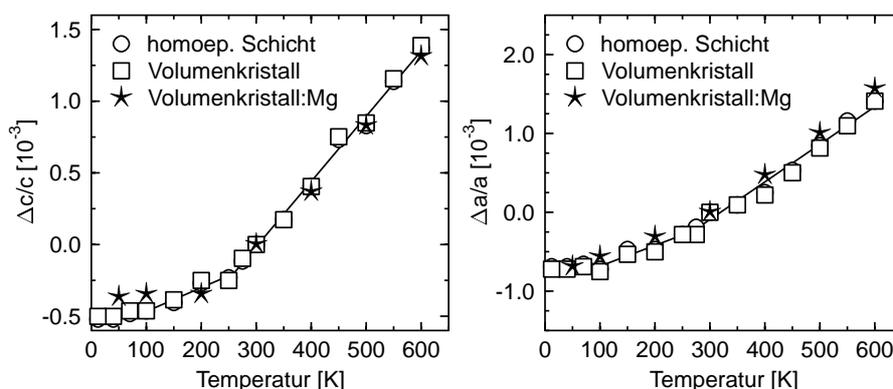
**Abbildung 4.10:** Differenz der Gitterparameter  $c$  für die homoepitaktische Schicht und das Volumenmaterial (eigene Messung) in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich mit Literaturdaten. Die gestrichelten Linien sind Hilfslinien. Die Angaben „rau“ und „glatt“ beziehen sich auf die raue und glatte Seite des von Leszczynski et al. [95] untersuchten Volumenkristalls und „homoep.“ auf die entsprechende homoepitaktische Schicht.

Eine mögliche Ursache für die abweichenden Ergebnisse kann die unterschiedliche Qualität der untersuchten Volumenkristalle sein. Die in Ref. [90] dargestellten Beugungsprofile zeigen mehrere Intensitätsmaxima für die untersuchten Volumenkristalle im  $2\theta/\omega$ -Scan, die vermutlich auf Kristallbereiche mit unterschiedlichen Gitterparametern zurückzuführen sind. Zwar sind auch bei den hier untersuchten Proben Kristallite mit unterschiedlichen Gitterparametern beobachtet worden (siehe Abb. 4.5), aber bei der Aufnahme von  $2\theta/\omega$ -Scans konnte durch die sorgfältige Justage immer an genau einem Kristalliten gemessen werden, so daß die Bestimmung der Gitterparameter eindeutig durchgeführt werden konnte. Diese Herangehensweise wird umso schwieriger, je größer die Anzahl und je kleiner die laterale Ausdehnung der Kristallite im untersuchten Probenvolumen ist.

### Ermittlung thermischer Ausdehnungskoeffizienten

Aus den temperaturabhängigen Gitterparametern können die thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf verschiedene Weise bestimmt werden. In Abb. 4.11 sind die Gitterparameteränderungen in Bezug auf den Wert bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Temperatur für die beiden im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Volumenkristalle und die homoepitaktische Schicht aufgetragen.

Die Datenpunkte für die drei GaN-Materialien sind sowohl in  $c$ - als auch in  $a$ -Richtung nahezu identisch. Die Steigungen der Kurven, auf denen die Datenpunkte liegen, entsprechen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, da kein Einfluß durch ein Fremdsustrat vorliegt. Wenn man eine lineare thermische Ausdehnung annimmt, kann man für die Temperaturbereiche von 10 bis 100 K, 100 bis 250 K und 250 bis 600 K die thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestimmen. Die Ausgleichsgeraden durch die Datenpunkte sind für die entsprechenden Temperaturbereiche



**Abbildung 4.11:** Dehnung in Bezug auf den Raumtemperaturwert in Abhängigkeit von der Temperatur in  $c$ - und  $a$ -Richtung für den Mg-dotierten und den undotierten Volumenkristall sowie die homoepitaktische Schicht. Zusätzlich sind die Ausgleichsgeraden für die Temperaturbereiche von 10 bis 100 K, 100 bis 250 K und 250 bis 600 K eingetragen.

dargestellt. Die Mittelwerte der thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in Tabelle 4.2 mit den entsprechenden Fehlern zusammengestellt.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten besteht darin, die temperaturabhängigen Gitterparameter mit einer quadratischen Funktion anzupassen. Die entsprechende Anpassung für die beiden Volumenkristalle und die homoepitaktische Schicht war bereits in Abb. 4.8 zu sehen. Die daraus resultierenden linear mit der Temperatur steigenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in Abb. 4.12 zusammen mit den aus der linearen Anpassung der temperaturabhängigen Gitterparameter gewonnenen Daten und Literaturwerten dargestellt. Die aus der linearen Anpassung resultierenden Werte werden durch die horizontalen Linien dargestellt, während die aus der quadratischen Anpassung hervorgehenden Ausdehnungskoeffizienten durch die linear ansteigenden Kurven repräsentiert werden.

Ebenfalls durch quadratische Anpassung der Gitterparameter wurden die von Paszkowicz et al. [96] vorgestellten Ausdehnungskoeffizienten ermittelt, während Leszczynski et al. [83] von einer linearen thermischen Ausdehnung zwischen jeweils zwei gemessenen Temperaturen ausgingen. Die von Wang und Reeber [97] theoretisch ermittelten thermischen Ausdehnungskoeffizienten basieren auf einem semiempirischen Modell.

Am Beispiel der hier untersuchten homoepitaktischen Schicht und der Pulverdaten von Paszkowicz et al. [96] wird deutlich, daß die thermischen Ausdehnungskoeffizienten über die quadratische Anpassung zwar scheinbar sehr genau berechnet werden können, aber die Abweichungen, die sich aus dieser Auswertung ergeben, erheblich sein können, obwohl die gemessenen temperaturabhängigen Gitterparameter nahezu identisch sind (siehe Abb. 4.9). Deshalb scheint es sinnvoll, die thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch lineare Anpassung zu berechnen. Ein weiteres Argument für eine lineare Anpassung ist das Verhalten der in der Literatur angegebenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ab etwa 300 K. Die thermische Ausdehnung scheint in Sättigung zu gehen, was bis 600 K auch durch die eigenen Resultate bestätigt werden

**Tabelle 4.2:** Thermische Ausdehnungskoeffizienten, die aus den temperaturabhängigen Gitterparametern  $c$  und  $a$  der Volumenkristalle und der homoepitaktischen Schicht durch lineare Anpassung gewonnen wurden. Zum Vergleich sind Literaturdaten angeführt.

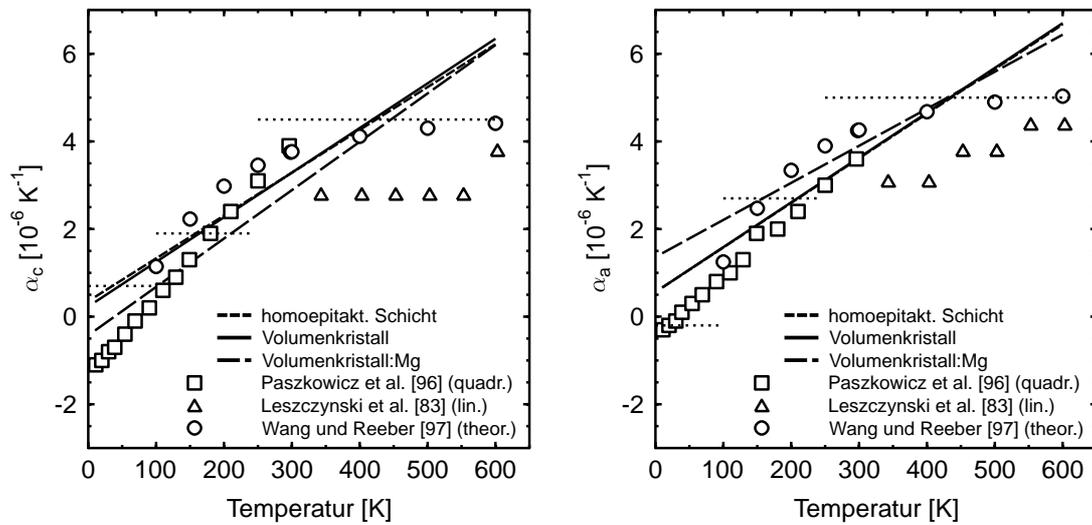
T [K]	Quelle	$\alpha_c$ [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]	$\alpha_a$ [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]
bis 100		$0.7 \pm 0.4$	$-0.2 \pm 0.6$
	[96] exp.	-1.1 ... 0.6	-0.3 ... 1.0
100-250		$1.9 \pm 0.5$	$2.7 \pm 0.6$
	[99] exp.	2.5 ... 3.15	3.5 ... 3.6
	[96] exp.	0.6 ... 3.1	1.0 ... 3.0
	[97] theor.	1.1 ... 3.5	1.2 ... 3.9
250-600		$4.5 \pm 0.4$	$5.0 \pm 0.7$
	[100] exp.	3.17	5.59
	[99] exp.	3.15 ... 4.94	3.6 ... 4.31
	[83] exp.	2.8 ... $3.8 \pm 0.3$	3.1 ... $4.4 \pm 0.6$
	[97] theor.	3.5 ... 4.4	3.9 ... 5.0

kann. Durch die quadratische Anpassung wird aber ein weiterer Anstieg der thermischen Ausdehnungskoeffizienten suggeriert, der gar nicht vorhanden ist.

Die Abweichungen, die sich zwischen den von Leszczynski et al. [83] und den hier präsentierten Daten ergeben, resultieren aus den Differenzen, die sich bei den Gitterparametern gezeigt haben (siehe Abb. 4.9). Die häufig als Referenzwerte verwendeten Daten von Maruska und Tietjen [100] sind in der Tabelle 4.2 zu finden, während sie in der Abb. 4.12 wegen der besseren Übersicht weggelassen worden sind.

Für sehr niedrige Temperaturen wird für GaN eine negative thermische Ausdehnung erwartet [97]. Dies kann mit den hier präsentierten Ergebnissen nicht mit Sicherheit bestätigt werden, da der zu erwartende Effekt sehr klein ist. Zwar wurde für  $a$  ein negativer thermischer Ausdehnungskoeffizient bestimmt, allerdings ist er mit einem relativ großen Fehler behaftet (siehe Tabelle 4.2). Um Sicherheit über das thermische Verhalten unter 100 K zu erhalten müßten in diesem Temperaturbereich deutlich mehr Meßpunkte aufgenommen werden. An Si-Kristallen, die wesentlich defektärmer sind, wurde der Effekt der negativen thermischen Ausdehnung an derselben Apparatur deutlich nachgewiesen. Er ruft bei diesem Material eine Änderung des Gitterparameters von ca.  $0.0005 \text{ \AA}$  in dem Temperaturbereich von 125 bis 10 K hervor [81].

In den vorangegangenen Abschnitten wurde das temperaturabhängige Verhalten von Saphir, GaN-Volumenkristallen und einer homoepitaktischen Schicht untersucht. Es konnten die thermischen Ausdehnungskoeffizienten in einem Temperaturbereich von 10 bis 600 K ermittelt wer-



**Abbildung 4.12:** Thermische Ausdehnungskoeffizienten der beiden Volumenkristalle und der homoepitaktischen Schicht, die sich durch quadratische Anpassung ergeben, im Vergleich mit Literaturwerten. Die gestrichelten horizontalen Linien entsprechen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die sich aus der lineare Regression der temperaturabhängigen Gitterparameter ergeben haben (siehe Tabelle 4.2).

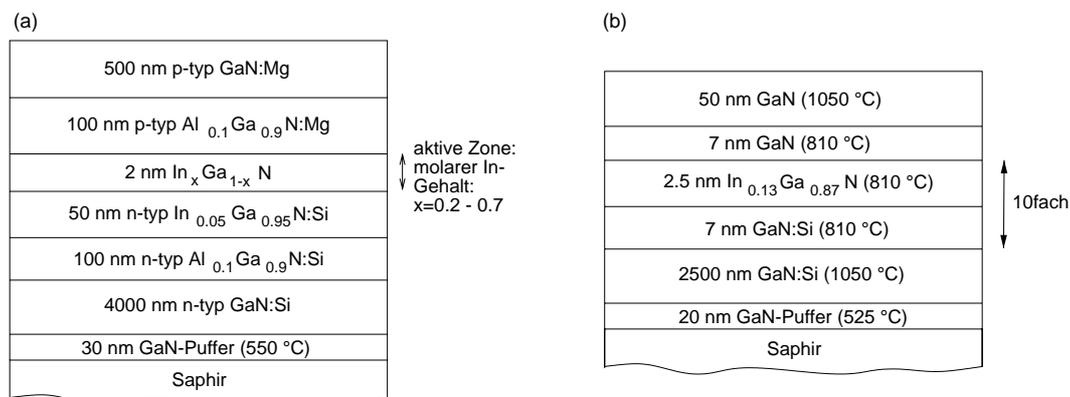
den. Diese Daten sind notwendig, um die Verspannungen in heteroepitaktisch hergestellten GaN-Schichten analysieren zu können.

### 4.2.3 Temperaturverhalten von heteroepitaktischen Schichten

Im folgenden wird das Temperaturverhalten von heteroepitaktischen MOCVD- und MBE-GaN-Schichten untersucht und mit den Ergebnissen verglichen, die an den Volumenkristallen und der homoepitaktischen Schicht erzielt wurden. Die Untersuchungen haben das Ziel, thermisch induzierte und hydrostatische Verspannungen in den Schichten zu trennen und zu analysieren.

#### Untersuchte Proben

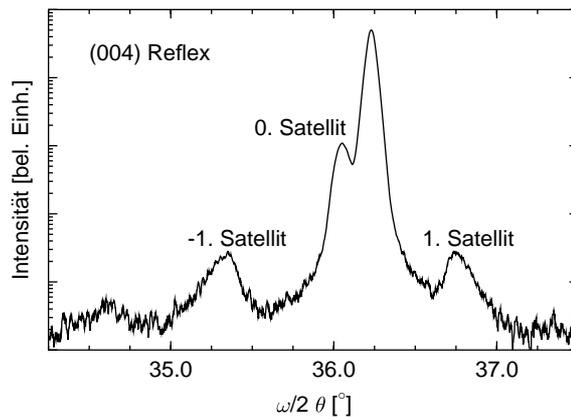
Bei den MOCVD-Schichten handelt es sich um eine Leuchtdiodenstruktur von *Nichia Chemical Industries* (MOCVD I) und eine Mehrfachquantentrogstruktur von der *University of California Santa Barbara* (MOCVD II). Die Struktur einer Leuchtdiode von *Nichia Chemical Industries* ist in Abb. 4.13 (a) zu sehen [101]. Über den In-Gehalt der aktiven Zone kann die Emissionswellenlänge zwischen 450 nm (blau) und 600 nm (gelb) variiert werden. Die vorliegende Leuchtdiode hat eine nominelle Emissionswellenlänge von 470 nm. Außer für die Puffer-Schicht sind die Wachstumstemperaturen für die einzelnen Bereiche nicht genauer bekannt, es ist aber anzunehmen, daß die GaN-Schichten, die ca. 94% der Gesamtstruktur ausmachen und somit das thermische Verhalten dominieren, bei den für MOCVD-Verfahren üblichen Temperaturen um 1050°C hergestellt wurden. Aus den angegebenen Werten ergibt sich eine Gesamtschichtdicke von 4782 nm.



**Abbildung 4.13:** Schematische Darstellung einer Leuchtdiodenstruktur von *Nichia Chemical Industries* (MOCVD I) [101] (a). Schematische Darstellung der Mehrfachquantentrogstruktur von der *University of California Santa Barbara* (MOCVD II) (b).

In Abb. 4.13 (b) ist eine Schemazeichnung der Mehrfachquantentrogstruktur von der *University of California Santa Barbara* mit den entsprechenden Wachstumstemperaturen und Schichtdicken gezeigt. Die nominelle Gesamtschichtdicke beträgt 2670 nm. Der mittels Röntgenbeugung bestimmte mittlere In-Gehalt im Mehrfachquantentrog beträgt zwischen 2 und 3 %, was dem angestrebten Wert von 3,2 % sehr nahe kommt. Die Periode des Mehrfachquantentrogs wurde mit HRXRD auf  $8,6 \pm 0,5$  nm und mit HRTEM auf  $8,7 \pm 0,5$  nm bestimmt. Beide Werte liegen unterhalb des Zielwerts von 9,5 nm. In Abb. 4.14 ist der (004)-Zweiachsen- $\omega/2\theta$ -Scan gezeigt, bei

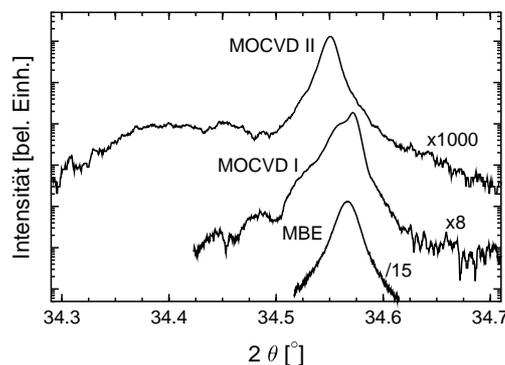
dem die durch den Mehrfachquantentrog hervorgerufenen Satellitenreflexe, aus denen die Periode bestimmt wurde, zu sehen sind. Ihre Beobachtung läßt auf relativ glatte Grenzflächen in der Mehrfachquantentrogstruktur schließen, die vermutlich durch die Si-Dotierung der Barrieren begünstigt werden [102]. RGK von asymmetrischen Reflexen haben gezeigt, daß die Struktur im Rahmen der Meßgenauigkeit vollständig verspannt ( $\gamma = 1$ ) ist.



**Abbildung 4.14:** (004)-Zweiachsen- $\omega/2\theta$ -Scan für die Probe MOCVD II. Die durch die Mehrfachquantentrogstruktur hervorgerufenen Satellitenreflexe sind indiziert.

Eine ECR-MBE-Schicht (N112) mit einer GaN-Schichtdicke von ca. 4  $\mu\text{m}$  wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Hommel unter den in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Standardbedingungen bei einer Wachstumstemperatur von 830 °C hergestellt.

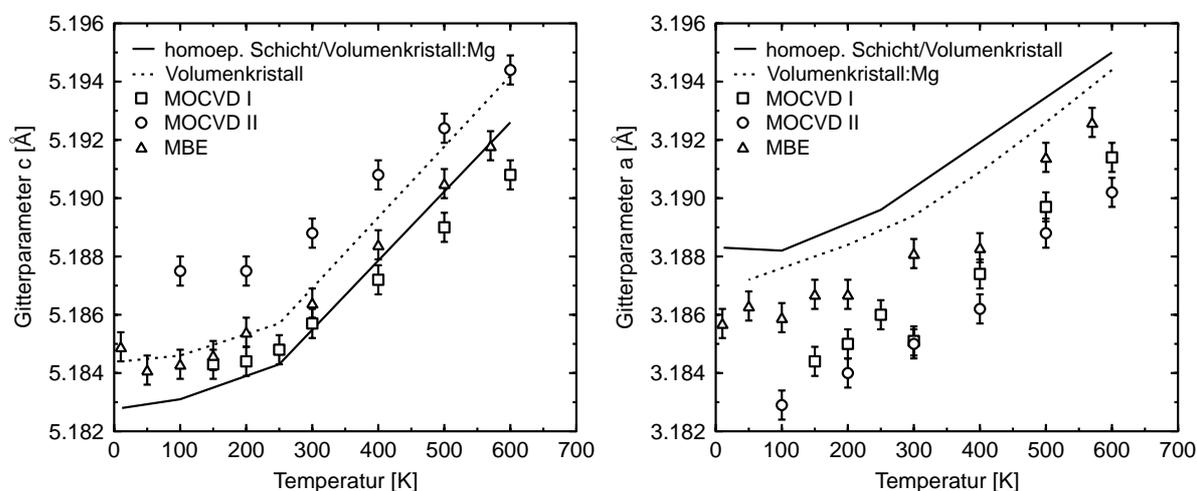
Zum Vergleich sind die (002)-Dreiachsen- $2\theta/\omega$ -Scans für alle drei vorgestellten Proben bei Raumtemperatur in Abb. 4.15 dargestellt. Die einfachste Peakstruktur zeigt erwartungsgemäß die MBE-Probe, da es sich um eine einzige GaN-Schicht handelt. Das Hauptmaximum der Probe MOCVD I, das hauptsächlich durch die 4000 nm dicke Si-dotierte GaN-Schicht hervorgerufen wird, wird von mehreren Nebenmaxima überlagert, die nicht genau zugeordnet werden können. Bei kleineren Winkeln ruft die InGaN/GaN-Mehrfachquantentrogstruktur der Probe MOCVD II ein breites Nebenmaximum hervor, das eine leichte Doppelpeakstruktur zeigt. Die im folgenden dargestellten Gitterparameter der dicken GaN-Schichten in den Strukturen wurden jedoch immer aus dem jeweiligen Hauptmaximum bestimmt.



**Abbildung 4.15:** Bei Raumtemperatur aufgenommene (002)-Dreiachsen- $2\theta/\omega$ -Scans der ECR-MBE-Probe sowie der Strukturen MOCVD I und MOCVD II.

### Temperaturabhängige Messungen

In Abb. 4.16 sind die temperaturabhängigen Gitterparameter  $c$  und  $a$  für die drei heteroepitaktischen Schichten im Vergleich mit den Daten der Volumenkristalle dargestellt. Letztere sind wegen der besseren Übersicht durch die Linien angenähert, aus denen auch die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt wurden. Bezüglich des  $c$ -Gitterparameters sind zwischen den beiden MOCVD-Proben deutliche Unterschiede zu erkennen. Während die Probe MOCVD II fast im gesamten hier untersuchten Temperaturbereich einen größeren Gitterparameter als der undotierte Volumenkristall aufweist, hat die Probe MOCVD I einen Gitterparameter  $c$  unterhalb der Daten des undotierten Volumenkristalls. Die MBE-Probe siedelt sich bezüglich dieses strukturellen Parameters zwischen den beiden MOCVD-Proben an, liegt aber im allgemeinen auch noch unterhalb der Werte des undotierten Volumenkristalls. Bei 10 K wächst der Gitterparameter  $c$  der MBE-Probe N112 wieder an. Vermutlich handelt es sich hier um ein Meßartefakt, da dieses Verhalten auch für das Saphir-Substrat dieser Probe gefunden wurde (siehe Abb. 4.3). Die Steigungen der Kurven der beiden MOCVD-Proben sind nahezu identisch, während die Steigung für die MBE-Proben oberhalb von 300 K größer ist.



**Abbildung 4.16:** Vergleich der Gitterparameter  $c$  und  $a$  in Abhängigkeit von der Temperatur für GaN als Volumenmaterial, eine homoepitaktische und verschiedene heteroepitaktische MBE- und MOCVD-Schichten. Die MBE-Schicht unterscheidet sich von den MOCVD-Schichten durch die niedrigere Wachstumstemperatur, die bei  $830^\circ\text{C}$  im Vergleich zu ca.  $1050^\circ\text{C}$  liegt. Genauere Informationen zu den Proben sind in Abschnitt 4.2.3 aufgeführt.

Alle Gitterparameter  $a$  für die heteroepitaktischen Schichten liegen im gesamten Temperaturbereich unterhalb derer der Volumenkristalle und der homoepitaktischen Schicht. Die Reihenfolge bezüglich der Größe ist allerdings ganz anders als für den Parameter  $c$ . Die MBE-Probe liegt am nächsten am Wert der Volumenkristalle, gefolgt von MOCVD I und MOCVD II. Die Steigungen der Kurven sind für den Gitterparameter  $a$  aufgrund der größeren Schwankungen schwer zu vergleichen.

### Auswertung der Meßdaten

Um zunächst eine Vorstellung von den in den heteroepitaktischen Schichten vorliegenden Verspannungssituationen zu bekommen, können die Temperaturverläufe der Gitterparameter mit den in Kapitel 2.4.3 vorgestellten theoretischen Verläufen im Vergleich zu den Volumenwerten herangezogen werden. Da sowohl für  $a$  als auch für  $c$  zwei mögliche Referenzwerte vorhanden sind (siehe Abb. 4.16), muß zunächst geklärt werden, ob einer der beiden Volumenkristalle oder die homoepitaktische Schicht für die folgende Auswertung als Referenzmaterial eingesetzt werden soll.

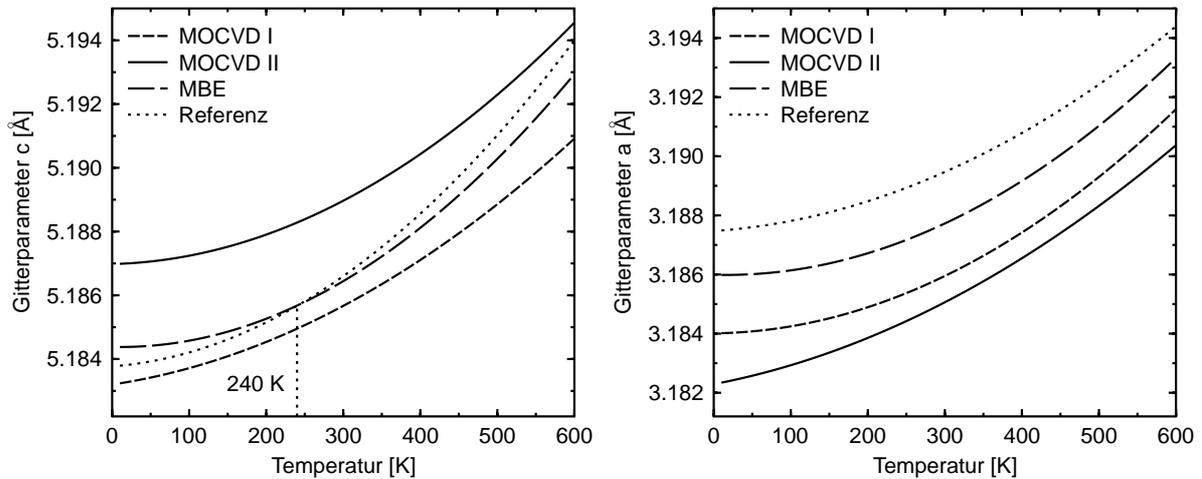
Beide untersuchten Volumenkristalle empfehlen sich nicht als Referenz für vollkommen unverspanntes GaN, da in dem einen Fall durch die Mg-Dotierung, im anderen durch das Ga-reiche Wachstum der Kristalle erhebliche hydrostatische Verspannungsanteile erwartet werden müssen. Eine biaxiale Verspannung dieser Kristalle kann hingegen weitgehend ausgeschlossen werden. Da bei einer Betrachtung des  $\frac{c}{a}$ -Verhältnisses in Abhängigkeit von der Temperatur die Einflüsse von Punktdefekten keine Rolle spielen, könnten für diese Auswertung auch die beiden Volumenkristalle herangezogen werden.

Die homoepitaktische Schicht erscheint als Vergleichsmaterial am besten geeignet, da die stöchiometrischen Verhältnisse mit denen in den heteroepitaktischen Schichten vermutlich vergleichbar sind. Auch Leszczynski et al. [93] vermuten, daß die physikalischen Eigenschaften von homoepitaktischen Schichten denen eines hypothetischen, perfekten GaN-Kristalls am nächsten kommen. Zudem sind die Herstellungsverfahren der Schichten thermodynamisch vergleichbar, während die Volumenkristalle unter völlig anderen physikalischen Bedingungen gezüchtet werden (siehe Kapitel 2.2). Da die homoepitaktische Schicht tensil verspannt auf dem Volumenkristall aufgewachsen ist, soll für die folgende Auswertung diese durch die Gitterfehlanspannung verursachte Verspannungskomponente rechnerisch eliminiert werden, damit ein verspannungsfreier Referenzwert vorliegt. Unter der Annahme eines bei Raumtemperatur idealen  $\frac{c}{a}$ -Verhältnisses von 1.626 und mit den von Wright [7] veröffentlichten elastischen Parametern konnten die temperaturabhängigen Gitterparameter der unverzerrten Einheitszelle berechnet werden.

In Abb. 4.17 sind die quadratischen Anpaßkurven für  $c$  und  $a$  für die drei untersuchten heteroepitaktischen GaN-Schichten im Vergleich mit den entsprechenden korrigierten Kurven der homoepitaktischen Schicht dargestellt. Eingetragen sind zusätzlich die Temperaturen, bei denen sich die Kurven der heteroepitaktischen Schichten mit der Referenzkurve schneiden, soweit Schnittpunkte vorhanden sind.

Der Schnittpunkt zwischen den  $c$ -Kurven der MBE- und der homoepitaktischen Schicht liegt bei ca. 240 K. Zwischen den  $c$ -Parametern der Proben MOCVD I und MOCVD II und der homoepitaktischen Schicht gibt es keine Schnittpunkte im untersuchten Temperaturbereich. Für die  $a$ -Kurven sind überhaupt keine Schnittpunkte zwischen 10 und 600 K vorhanden. Aus dieser Auftragung wird nochmals deutlich, daß die beiden MOCVD-Schichten bezüglich  $c$  nahezu identische Steigungen zeigen, während die MBE-Schicht einen steileren Verlauf aufweist. Die Temperaturverläufe der Gitterparameter  $a$  haben ähnliche Steigungen für alle drei heteroepitaktischen Schichten.

Wenn man sich eine lineare Extrapolation der Daten zu höheren Temperaturen hin vorstellt, was aufgrund des Verlaufs der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (siehe Abb. 4.12) als sinnvoll



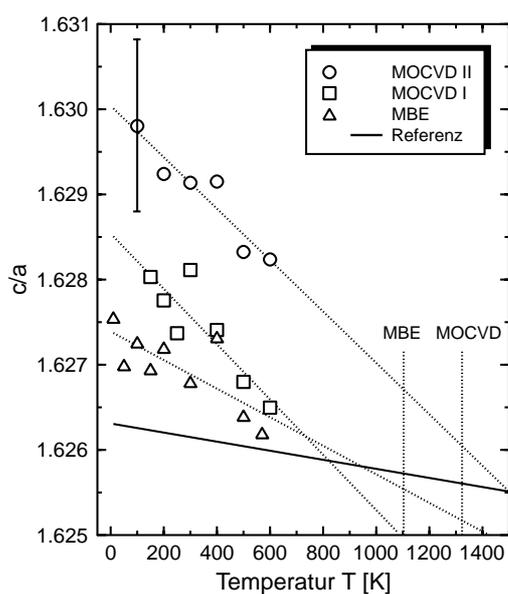
**Abbildung 4.17:** Quadratische Anpasskurven an die temperaturabhängigen Gitterparameter  $c$  und  $a$  für die Proben MOCVD I, MOCVD II, MBE und Referenz, die der virtuell unverspannten homoepitaktischen Schicht entspricht.

erscheint, so kann man einen Schnittpunkt zwischen den  $c$ -Kurven der Referenz und der Probe MOCVD II knapp oberhalb von 600 K abschätzen. Der Gitterparameter  $c$  der Probe MOCVD I liegt bis zur Wachstumstemperatur unterhalb der Referenzwerte. Für die  $a$ -Parameter ist eine eindeutige Vorhersage von Schnittpunkten nicht möglich. Lediglich für die MBE-Probe ist ein Schnittpunkt wahrscheinlich, wobei nicht sicher zu entscheiden ist, ob dieser unterhalb der Wachstumstemperatur von 830 °C liegt.

Der Vergleich mit den theoretischen Temperaturverläufen der Gitterparameter aus Abbildung 2.11 läßt folgende Annahmen zu. In allen drei heteroepitaktischen Schichten liegt neben der thermischen biaxialen eine hydrostatische kompressive Verspannung vor. Die Einheitszellen der Schichten sind folglich kleiner als die des Referenzmaterials. In diesem Fall erwartet man, daß  $a$  ab Wachstumstemperatur immer kleiner ist als der Referenzwert und  $c$  bei einer von der Größe des hydrostatischen Anteils abhängigen Temperatur die Referenzkurve schneidet. Da der Gitterparameter  $c$  der Probe MOCVD I im gesamten untersuchten Temperaturbereich unterhalb der Referenzkurve bleibt, muß der Anteil der hydrostatischen kompressiven Verspannung sehr groß sein, d. h. die GaN-Einheitszelle in dieser Probe ist die kleinste unter den hier untersuchten Schichten. Die in Probe MOCVD II vorliegende hydrostatische kompressive Verspannung ist kleiner als diejenige in der Probe MOCVD I, da der  $c$ -Parameter im untersuchten Temperaturbereich oberhalb des Referenzwertes liegt, also ein Schnittpunkt bei höheren Temperaturen vorhanden sein muß. Bezüglich der hydrostatischen kompressiven Komponente ordnet sich die MBE-Probe zwischen den beiden MOCVD-Proben ein, da hier bei 230 K ein Schnittpunkt mit der Referenzkurve auftritt.

Um die in den heteroepitaktischen Schichten vorliegenden thermisch induzierten biaxialen kompressiven Verspannungen miteinander vergleichen zu können, sind in Abb. 4.18 die  $c/a$ -Verhält-

nisse der heteroepitaktischen Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Zusätzlich sind lineare Extrapolationen der Datenpunkte zu höheren Temperaturen gezeigt. Die eingezeichneten senkrechten Linien markieren die Wachstumstemperaturen der MBE- und MOCVD-Prozesse. Die Referenzkurve ergibt sich aus den korrigierten temperaturabhängigen Gitterparametern der homoepitaktischen Schicht.



**Abbildung 4.18:** Das Verhältnis der Gitterparameter  $c/a$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die Proben MOCVD I, MOCVD II und MBE im Vergleich mit der Referenz. Die Datenpunkte wurden durch lineare Regressionen genähert. Der angegebene Fehlerbalken gilt für alle Datenpunkte. Die Wachstumstemperaturen der MBE- und MOCVD-Schichten sind durch die senkrechten Striche markiert.

Eine hydrostatische Dehnung hat wie bereits erwähnt keinen Einfluß auf dieses Verhältnis, da die Einheitszelle nur selbständig gestreckt oder gestaucht wird. Die Zunahme des Verhältnisses im Vergleich zum Referenzwert macht eine biaxiale kompressive Dehnung sichtbar. Die Temperaturabhängigkeit der Referenzkurve gründet sich darauf, daß die thermischen Ausdehnungskoeffizienten in der Wachstumsebene größer sind als senkrecht dazu, so daß der Quotient aus  $c$  und  $a$  mit zunehmender Temperatur kleiner wird.

Die Probe MOCVD II ist am stärksten biaxial kompressiv verspannt, was sich in dem über den gesamten Temperaturbereich größten Verhältnis  $c/a$  äußert. Diese kompressive Verspannung nimmt über die Probe MOCVD I hin zur MBE-Probe ab. Da die Wachstumstemperatur beim MBE-Wachstum mit 1103 K kleiner ist als bei den MOCVD-Prozessen (1323 K), ist eine geringere thermisch induzierte Verspannung in der MBE-Schicht zu erwarten. Weitere Einflußfaktoren auf die thermisch induzierte Verspannung können die Nitridierung des Substrats und die Dicke der Pufferschicht und deren Wachstumstemperatur sein (siehe Tabelle 2.1). Über die Nitridierung vor dem Wachstum der MOCVD-Schichten sind keine genaueren Daten vorhanden, weshalb dieser Parameter nicht diskutiert werden kann. Die MBE-Probe wurde ohne Puffer abgeschieden, während die beiden MOCVD-Schichten auf GaN-Tieftemperaturpuffern gewachsen wurden. Die Wachstumstemperaturen der GaN-Pufferschichten liegen mit 550 °C (MOCVD I) und 525 °C (MOCVD II) recht nahe beieinander, genauso wie die Pufferdicken, die 30 nm bzw. 20 nm betragen. Die aus der Literatur bekannten, in Tabelle 2.1 zusammengefaßten Untersuchungen zum Einfluß der verschiedenen Pufferparameter auf die thermisch induzierte

Verspannung in der darüber abgeschiedenen GaN-Schicht deuten darauf hin, daß die Verspannungszustände durch die geringe Variation von Wachstumstemperatur und Dicke der GaN-Puffer in den beiden MOCVD-Schichten nicht maßgeblich verändert werden. Die geringere thermische Verspannung von Probe MOCVD I im Vergleich zur Probe MOCVD II ist deshalb vermutlich auf die unterschiedlichen Schichtdicken zurückzuführen, die für erstere 4782 nm und für letztere 2670 nm beträgt. Wie Hiramatsu et al. [48] berichteten, werden ab einer Schichtdicke von etwa 4  $\mu\text{m}$  thermische Verspannungen abgebaut, so daß man von einer teilweisen Relaxation bei Probe MOCVD I ausgehen kann.

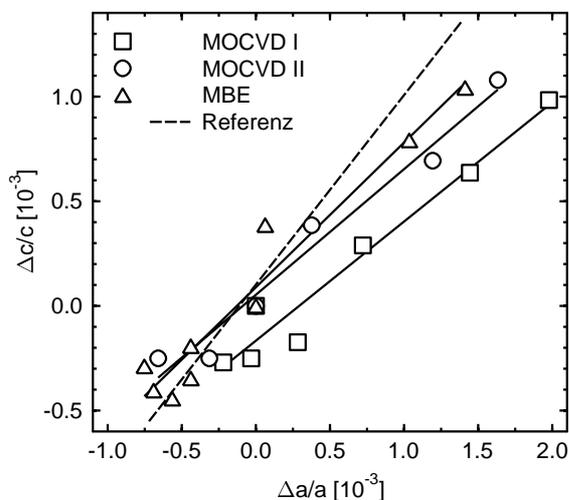
Für alle drei heteroepitaktische Systeme schneiden sich die extrapolierten  $\frac{c}{a}$ -Kurven mit der Referenzkurve bei höheren Temperaturen. Wenn man davon ausgeht, daß die Schichten bei Wachstumstemperatur biaxial unverspannt abgeschieden werden, müßten die Schnittpunkte bei den entsprechenden Substrattemperaturen liegen. Zu berücksichtigen ist der relativ große Fehler für  $\frac{c}{a}$ , der sich durch Fehlerfortpflanzung aus den in Abb. 4.16 angegebenen Fehlern für  $c$  und  $a$  ergibt. Die Tendenzen werden dennoch deutlich. Für die MBE-Schicht liegt der Schnittpunkt der Geraden bei etwa 920 K und somit relativ nahe an der Wachstumstemperatur. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die MBE-Schicht tatsächlich bei Wachstumstemperatur unverspannt aufgewachsen ist und noch keine Verspannungsrelaxation durch Versetzungsbildung stattgefunden hat.

Wie bereits erwähnt muß bei Probe MOCVD I mit Verspannungsrelaxation gerechnet werden. Aufgrund der teilweisen Relaxation ist der Schnittpunkt mit der theoretischen Referenzkurve bei einer Temperatur von 820 K zu finden, was deutlich unterhalb der Wachstumstemperatur liegt. Dieses Verhalten kann mit dem von Gfrörer et al. [50] angewendeten Modell der Einfriertemperatur erklärt werden (siehe Kapitel 2.4.2). Nach diesem Modell kann es beim Abkühlen der Schichten nach dem Wachstum zur Migration und Vervielfältigung von Versetzungen kommen und damit zum plastischen Verspannungsabbau, bis die Summe aus thermischer und elastischer Energie unter einen Grenzwert fällt, der bei der Einfriertemperatur erreicht wird. Unterhalb der Einfriertemperatur kommt es zur elastischen Verformung der Einheitszelle. Mit zunehmender Schichtdicke wird die elastische Energie größer und somit sinkt die Einfriertemperatur. Von der Wachstums- bis zur Einfriertemperatur müßte die Schicht sich demnach wie das Volumenmaterial verhalten. Für die Probe MOCVD I könnte die Einfriertemperatur folglich bei ca. 820 K zu finden sein. Zum Vergleich liegt die von Gfrörer et al. [50] bestimmte Einfriertemperatur einer 2  $\mu\text{m}$  dicken MOCVD-Schicht bei 700 K. Dieser Wert ist in Anbetracht der geringen Schichtdicke im Vergleich zu dem hier abgeschätzten niedrig. Es muß aber auch der große Fehler, der bei der Abschätzung der Einfriertemperatur aus dem  $\frac{c}{a}$ -Verhältnis gemacht wird, berücksichtigt werden.

Die Probe MOCVD II schneidet die Referenzkurve erst oberhalb der Wachstumstemperatur. Allerdings ist die Steigung der ermittelten Regressionsgeraden mit einem großen Fehler behaftet, der für dieses Verhalten verantwortlich gemacht werden kann. Aufschluß über die Richtigkeit der getroffenen Annahmen zum Einfluß der Schichtdicke und der Wachstumstemperatur auf das beobachtete Temperaturverhalten des  $c/a$ -Verhältnisses der untersuchten heteroepitaktischen Schichten kann man erst erhalten, wenn die Messungen bis zur Wachstumstemperatur fortgesetzt werden können.

In Abb. 4.19 sind die relativen Dehnungen in  $c$ - und  $a$ -Richtung in Bezug auf die jeweiligen Git-

terparameter bei Raumtemperatur gegeneinander aufgetragen. Die Steigungen, die sich für die heteroepitaktischen Schichten ergeben, sind kleiner als die der Referenz. Während die Geraden der beiden MOCVD-Schichten nur parallel gegeneinander verschoben sind, ist die Geradensteigung der MBE-Schicht größer und damit näher an der Referenzkurve. Die Steigung der Referenzgeraden von annähernd eins entspricht der nahezu selbstähnlichen Ausdehnung des GaN-Gitters bei Temperaturveränderungen. Wenn biaxiale Verspannungskomponenten hinzukommen, wie hier die thermisch induzierte Verspannung, so erwartet man, daß die Steigung entsprechend der Gl. 2.2 kleiner wird. Je größer diese biaxiale Verspannung ist, desto größer ist die Abweichung der Geradensteigung vom Idealwert. Auch aus dieser Auftragung geht folglich hervor, daß das thermische Verhalten der heteroepitaktischen Schichten durch das Substrat geprägt wird. Die beiden MOCVD-Schichten unterscheiden sich vor allem in ihren hydrostatischen Verspannungsanteilen, was sich in der Parallelverschiebung der Geraden äußert, aber die thermisch induzierte Verspannung ist ähnlich. Die größere Geradensteigung für die MBE-Probe weist auf geringere thermisch induzierte Verspannungen hin. Die Geradensteigungen sind aufgrund der geringen Änderungen bei tiefen Temperaturen stark fehlerbehaftet. Absolutaussagen können daher nur schwer gemacht werden.



**Abbildung 4.19:** Relative Gitterparameteränderung in *c*-Richtung aufgetragen über derjenigen in *a*-Richtung in Bezug auf den Raumtemperaturwert für die drei heteroepitaktischen Schichten MOCVD I, MOCVD II, MBE und die Referenz. Die Geraden resultieren aus der linearen Regression der Datenpunkte.

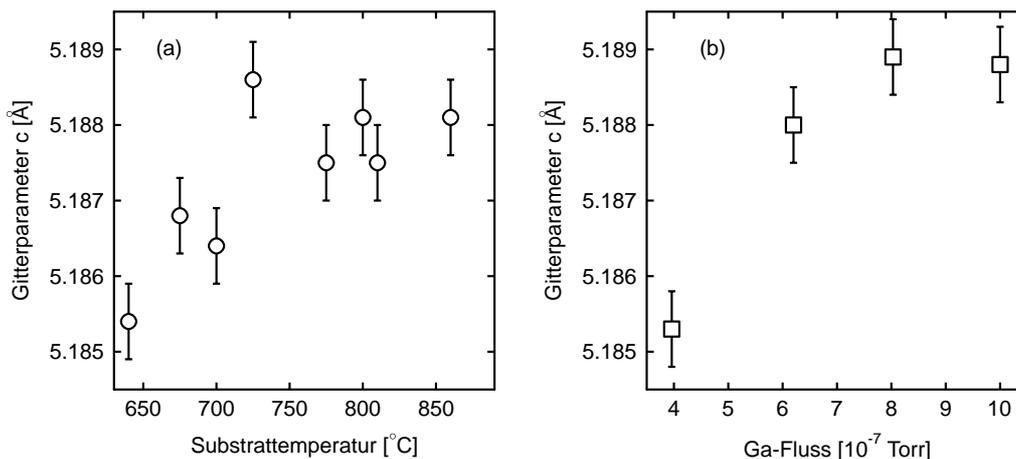
Die temperaturabhängigen Untersuchungen zu den heteroepitaktischen Schichten haben gezeigt, daß ihr thermisches Verhalten vermutlich vom Substrat geprägt wird. Die in den Schichten vorliegende Verspannung ist abhängig von der Wachstumsmethode, der Schichtdicke und den hydrostatischen Verspannungsanteilen. Zur Trennung dieser Effekte wurden verschiedene Auswertemethoden angewendet, deren Ergebnisse in sich ein konsistentes Bild ergeben. Endgültige Schlußfolgerungen könnte man aus den Daten ziehen, wenn die Messungen bis zur Wachstumstemperatur fortgeführt werden. In den nächsten Abschnitten wird gezeigt, daß auch andere Faktoren, wie Nitridierung und Pufferwachstum, eine entscheidende Rolle beim Verspannungsab- bzw. -aufbau spielen können.

#### 4.2.4 Einflüsse verschiedener Wachstumsparameter auf Verspannungen

Bereits in den vorangestellten Abschnitten wurden immer wieder die Einflüsse von Wachstumstemperatur, Punktdefekten, Schichtdicke, Nitridierung und Pufferwachstum auf den Verspannungszustand in GaN-Schichten diskutiert. Im folgenden soll gezeigt werden, welche Auswirkungen diese Parameter auf die Verspannungen von im Hause hergestellten MBE-GaN-Schichten zeigen. Hierfür wurden die Gitterparameter  $c$  mit der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Methode aus den (002)-Dreiaachsen- $2\theta/\omega$ -Scans bestimmt. Auf die Ermittlung der  $a$ -Parameter wurde aufgrund der in Kapitel 4.1 beschriebenen zu erwartenden großen Fehler verzichtet.

In Abb. 4.20 ist der Gitterparameter  $c$  über der Substrattemperatur (a) und dem Ga-Fluß (b) dargestellt. Die Daten in (a) wurden an den RF-MBE-Proben N174, N173, N172, N165, N161, N163, N177 und N178 (nach zunehmender Temperatur geordnet) aufgenommen. Die in (b) gezeigten Daten wurden an den RF-MBE-Proben N137, N134, N135, N136 (nach zunehmendem Ga-Fluß geordnet) ermittelt, die alle mit einem Stickstofffluß von  $1.5 \text{ cm}^3/\text{min}$  gewachsen wurden. Die sonstigen Wachstumsparameter entsprachen bei beiden Serien den in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Standardbedingungen.

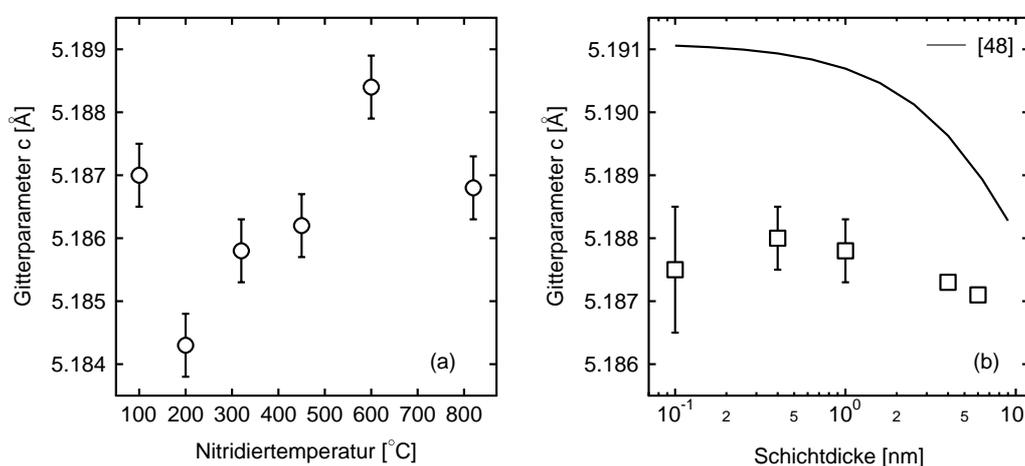
Die Zunahme von  $c$  mit der Substrattemperatur von  $5.1854$  auf ca.  $5.1880 \text{ \AA}$  bei ansonsten konstanten Wachstumsbedingungen bestätigt die Annahme, daß durch eine höhere Wachstumstemperatur eine größere thermisch induzierte biaxiale kompressive Verspannung bei Raumtemperatur hervorgerufen wird. Ab  $720 \text{ }^\circ\text{C}$  scheint die Verspannung in Sättigung zu gehen, was in einem Gitterparameter  $c$  von ca.  $5.1880 \pm 0.0005 \text{ \AA}$  resultiert. Möglicherweise wird diese biaxiale thermisch induzierte Verspannung von hydrostatischen Verspannungsanteilen überlagert, weil eine Änderung des III-V-Flußverhältnisses mit der Wachstumstemperatur nicht ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 4.20:** Einfluß der Substrattemperatur (a) und des Ga-Flusses (b) auf den Gitterparameter  $c$  in MBE-GaN-Schichten. Die Probennummern sind im Text angegeben. Der Stickstofffluß bei der Ga-Fluß-Serie betrug  $1.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Mit zunehmendem Ga-Fluß steigt der Gitterparameter  $c$  von  $5.1853 \text{ \AA}$  auf ca.  $5.1890 \text{ \AA}$  an, was aufgrund der ansonsten gleichbleibenden Wachstumstemperaturen auf die veränderte Konzentration an Punktdefekten zurückzuführen ist. Ein Ga-Fluß von  $6.2 \cdot 10^{-7}$  Torr entspricht hier nahezu stöchiometrischem Wachstum, also einem III/V-Verhältnis von eins.

Die Abhängigkeiten des Gitterparameters  $c$  von der Nitridiertemperatur bei 90minütiger Nitridierung sowie von der Schichtdicke sind in Abb. 4.21 (a) und (b) zu sehen. Wiederum handelt es sich in beiden Serien um RF-MBE-Proben. Die Nitridierserie umfaßt die Proben N671, N653, N670, N660, N656 und N654 (nach zunehmender Nitridiertemperatur geordnet). Zur Schichtdickense-rie gehören die Proben N245, N246, N240, N247 und N287 (nach zunehmender Schichtdicke geordnet).



**Abbildung 4.21:** Einfluß der Nitridiertemperatur (a) und der Schichtdicke (b) auf die Verspannung in MBE-GaN-Schichten. Die Nitridierdauer bei der in (a) dargestellten Serie betrug immer 90 Minuten. In (b) ist auch der von Hiramatsu et al. [48] ermittelte Verlauf des  $c$ -Parameters in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Die Probennummern sind im Text angegeben.

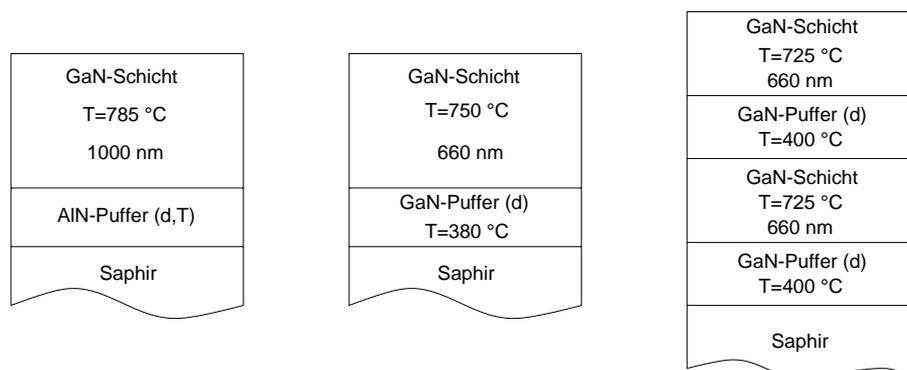
Es ist ein deutlicher, aber wenig systematischer Einfluß der Nitridiertemperatur auf den Gitterparameter  $c$  zu erkennen. Da alle anderen Wachstumsparameter innerhalb der Serie konstant gehalten wurden und man folglich davon ausgehen kann, daß die hydrostatische Verspannung in allen Schichten ähnlich ist, wird die Änderung des  $c$ -Gitterparameters einer Beeinflussung der thermisch induzierten biaxialen Verspannung durch die Nitridiertemperatur zugeschrieben. Der Gitterparameter variiert zwischen  $5.1843 \text{ \AA}$  bei einer Nitridiertemperatur von  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $5.1884 \text{ \AA}$  bei  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Dicke der GaN-Schicht zeigt in einem Schichtdickenbereich zwischen  $100 \text{ nm}$  und  $6000 \text{ nm}$  keinen signifikanten Einfluß auf den Verspannungszustand. Der mittlere Gitterparameter  $c$  beträgt etwa  $5.1875 \text{ \AA}$ .

Aus den gezeigten Abhängigkeiten des Gitterparameters  $c$  von den verschiedenen Wachstumsparametern kann man zusammenfassend für die im Hause hergestellten RF-MBE-Schichten schließen, daß mit zunehmender Wachstumstemperatur die thermisch induzierte biaxiale kompressive Verspannung zunimmt, aber oberhalb von  $720 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bis zu  $860 \text{ }^{\circ}\text{C}$  keine Änderung mehr festge-

stellt werden kann. Um den Einfluß von hydrostatischen Verspannungen vollständig ausschließen zu können, müßten die  $a$ -Gitterparameter bestimmt werden, worauf aus den oben genannten Gründen verzichtet werden mußte. Das gefundene Sättigungsverhalten für  $c$  stellt die Annahme in Frage, daß die thermisch induzierte biaxiale Verspannung einfach mit der Differenz zwischen Wachstums- und Raumtemperatur korreliert. Die Untersuchungen haben auch gezeigt, daß die thermisch induzierte Verspannung durch Nitridierung des Substrats beeinflusst werden kann. Ohne die genaue Kenntnis der Nitridierparameter bzw. ihres Einflusses bei dem jeweiligen Wachstumsprozeß können thermisch induzierte Verspannungen folglich nur schwer verglichen werden. Im Vergleich zu den an MOCVD- und HVPE-Schichten erzielten Ergebnissen von Hiramatsu et al. [48] zeigen die RF-MBE-Schichten keine signifikante Abhängigkeit der thermisch induzierten Verspannung von der Schichtdicke. Es sieht vielmehr so aus, als ob in den hier untersuchten Schichten die thermisch induzierte biaxiale Verspannung vernachlässigbar ist. Somit sind keine Relaxationseffekte mit zunehmender Schichtdicke zu erwarten. Schließlich hat die Veränderung des III/V-Verhältnisses anscheinend eine Änderung der hydrostatischen Verspannungsanteile zur Folge. Um Sicherheit darüber zu bekommen, ob sich hier nicht auch die biaxiale Verspannung ändert, müßten die  $a$ -Gitterparameter bestimmt werden.

#### 4.2.5 Einfluß von Pufferschichten auf Verspannungen von GaN-Schichten

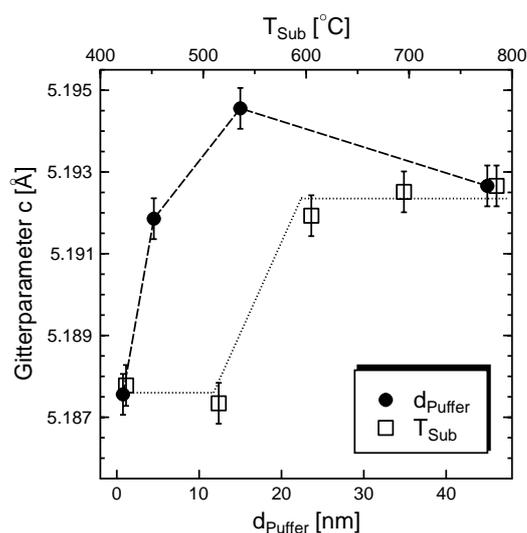
AlN- und GaN-Tiefemperaturpufferschichten dienen zum einen der Reduzierung von Defekten, zum anderen wurde schon mehrmals von einem Abbau der thermisch induzierten Verspannung mit zunehmender Pufferschichtdicke berichtet [47, 51, 52, 103]. Ob auch für die im Hause hergestellten MBE-Proben eine Verspannungsrelaxation durch Pufferschichten stattfindet wird im folgenden für AlN- und GaN-Einfachpufferschichten sowie für GaN-Doppelpufferstrukturen untersucht. In Abb. 4.22 sind der Aufbau und die wichtigsten Wachstumsparameter der in den folgenden Abschnitten analysierten Proben schematisch dargestellt.



**Abbildung 4.22:** Schematische Darstellung der untersuchten Schichtsysteme auf Pufferschichten. Die in Klammern angegebenen Größen wurden variiert, wobei  $d$  für die Schichtdicke und  $T$  für die Substrattemperatur stehen.

### AlN-Pufferschichten

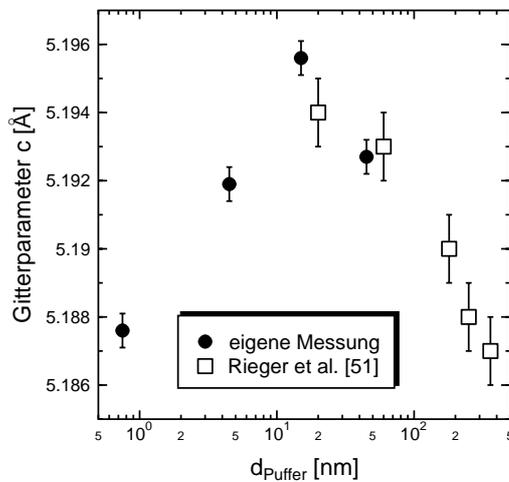
Bei einer Wachstumstemperatur von 785 °C wurden AlN-Puffer mit unterschiedlichen Dicken zwischen 0.75 und 45 nm und darüber ca. 1 µm dicke GaN-Schichten abgeschieden. Es handelt sich um die Proben N214, N213, N212, N201 in der Reihenfolge vom dünnsten bis zum dicksten Puffer. Über (002)-Dreiaachsen- $2\theta/\omega$ -Scans wurden die Gitterparameter  $c$  ermittelt. Auch hier wurde auf die Bestimmung der  $a$ -Parameter verzichtet, da diese laut Kapitel 4.1 mit einem großen Fehler behaftet sind.



**Abbildung 4.23:** Gitterparameter  $c$  von 1 µm dicken GaN-Schichten, die auf AlN-Pufferschichten mit variabler Dicke bzw. Wachstumstemperatur abgeschieden wurden. Bei der Pufferdickenserie betrug die Wachstumstemperatur für den AlN-Puffer und die GaN-Schicht 785 °C. Bei der Temperaturserie wurde die Wachstumstemperatur für 45 nm dicke AlN-Puffer variiert. Die eingezeichneten Linien sind Hilfslinien.

Wie in Abb. 4.23 zu sehen ist, steigt der Gitterparameter  $c$  mit zunehmender Pufferdicke stark an. Da die Wachstumsbedingungen konstant waren und eine Änderung der hydrostatischen Dehnung somit weitestgehend ausgeschlossen werden kann, kann man daraus schlussfolgern, daß die biaxiale kompressive Dehnung in den Schichten mit der Pufferdicke zunimmt. Eine Ursache hierfür kann der zunehmende Einfluß des Puffers auf die GaN-Schicht mit wachsender Pufferdicke sein. Die Einheitszelle des GaN wird aufgrund der Fehlanpassung zur kleineren AlN-Einheitszelle biaxial kompressiv gedehnt. Je größer der relative Anteil des Puffers an der Gesamtschichtdicke ist, desto größer ist der beobachtete Effekt.

Rieger et al. [51] veröffentlichten Daten zu 750 nm dicken GaN-Schichten, die mittels MOCVD auf AlN-Puffern abgeschieden wurden. Diese Daten belegen eine Abnahme des  $c$ -Gitterparameters mit zunehmender AlN-Pufferdicke, die der plastischen Relaxation der thermisch induzierten Verspannung zugeschrieben wird. Es muß hier berücksichtigt werden, daß diese Autoren eine Wachstumstemperatur von 1050 °C für den AlN-Puffer gewählt haben und die Pufferdicke von 20 bis 360 nm reicht. Die von Rieger et al. [51] ermittelten Gitterparameter  $c$  sind in Abb. 4.24 zusammen mit den hier bestimmten Daten in Abhängigkeit von der AlN-Pufferdicke aufgetragen. Die Darstellung legt nahe, daß die Temperaturdifferenz beim Pufferwachstum der MBE- und MOCVD-Schichten von 265 K keinen signifikanten Einfluß auf den in den GaN-Schichten vorliegenden Dehnungszustand hat, da die aus den beiden Serien resultierenden Ergebnisse nahtlos ineinander übergehen. Diese Tatsache wird den allgemein hohen Substrattemperaturen beim



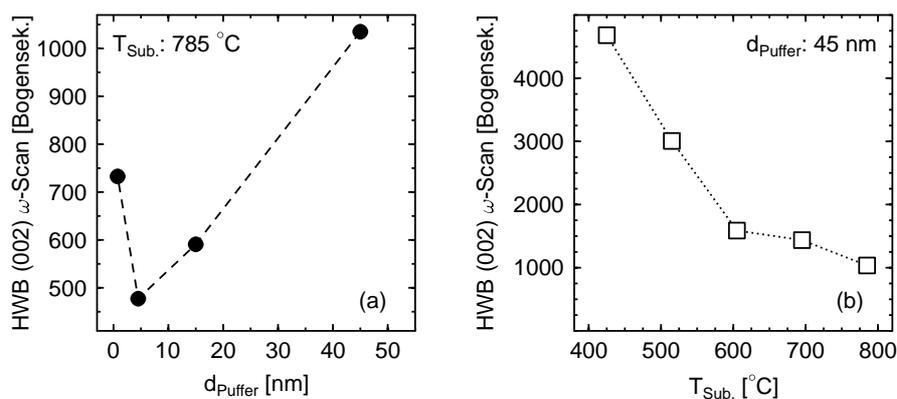
**Abbildung 4.24:** Gitterparameter  $c$  in Abhängigkeit von der AlN-Pufferschichtdicke. Die hier ermittelten Daten sind zusammen mit den von Rieger et al. [51] bestimmten Gitterparametern dargestellt. Die Wachstumstemperatur lag für die MOCVD-AlN-Puffer von Rieger et al. [51] mit  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  um  $265\text{ K}$  höher als bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten MBE-AlN-Pufferschichten.

Pufferwachstum zugeschrieben, die in beiden Fällen verwendet wurden.

Die Gitterparameter der Proben aus einer von R. Ebel in der Arbeitsgruppe von Prof. Hommel gewachsenen Serie bei der die Wachstumstemperatur des Puffers variiert wurde, sind ebenfalls in Abb. 4.23 dargestellt. Die  $1\text{ }\mu\text{m}$  dicken GaN-Schichten wurden dabei alle bei  $785\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf einem  $45\text{ nm}$  dicken AlN-Puffer abgeschieden. Es handelt sich um die Proben N193, N192, N196, N201, die mit der Pufferwachstumstemperatur aufsteigend geordnet sind. Mit zunehmender Wachstumstemperatur des Puffers ist eine deutliche Zunahme des Gitterparameters  $c$  zu erkennen. Zwischen  $515$  und  $605\text{ }^{\circ}\text{C}$  zeigt der Gitterparameter  $c$  einen Sprung von  $5.1875\text{ \AA}$  auf  $5.1925\text{ \AA}$ . Unter- und oberhalb dieser Temperaturen sind die Gitterparameter weitgehend konstant. Für das Absinken des  $c$ -Gitterparameters von GaN-Schichten auf Tieftemperaturpuffern mit sinkender Wachstumstemperatur der Pufferschicht findet sich in der Literatur eine plausible Erklärung [52]. Demnach erfährt die Pufferschicht auf dem Saphir-Substrat beim Hochheizen auf die Wachstumstemperatur der darauffolgenden GaN-Schicht eine biaxiale tensile Spannungskomponente, die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Puffer- und Substratmaterial induziert wird. Daraus resultiert eine sinkende kompressive Nettoverspannung der GaN-Schicht mit abfallender Substrattemperatur während des Pufferwachstums. Allerdings würde man bei einem solchen Szenario einen annähernd linearen Verlauf des  $c$ -Gitterparameters mit der Pufferwachstumstemperatur erwarten. Die Beobachtung einer sprunghaften Änderung bei  $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$  erfordert deshalb eine zusätzliche andere Erklärung. Vermutlich kommt es erst dann zu einer Wechselwirkung zwischen Puffer und Schicht, wenn der Puffer eine hinreichende kristalline Perfektion aufweist. Mit zunehmender Wachstumstemperatur nimmt die kristalline Ordnung im Puffer und auch in der Schicht zu, was später anhand der (002)- $\omega$ -HWB gezeigt wird. Sobald es zu einer Kopplung zwischen Schicht und Puffer kommt, wird durch die Gitterfehlpassung zwischen AlN und GaN eine biaxial kompressive Verspannung in der Schicht induziert. Wahrscheinlich spielt auch die Defektstruktur des Puffers eine große Rolle. Die beobachtete Verspannung in den GaN-Schichten wird anscheinend hauptsächlich durch die Gitterfehlpassung von  $2.4\text{ }\%$  zwischen AlN und GaN verursacht. Würde die GaN-Schicht pseudomorph auf dem AlN-Puffer aufwachsen, erwartet man aus Gl. 2.2 mit  $-2 \cdot \frac{C_{13}}{C_{33}} = 0.38$

und einem lateralen Gitterparameter von  $4.982 \text{ \AA}$  für AlN [104] einen  $c$ -Wert von  $5.235 \text{ \AA}$  für die GaN-Schicht. Da der maximal beobachtete Wert  $5.196 \text{ \AA}$  beträgt, liegt kein pseudomorphes Wachstum auf dem AlN-Puffer vor. Die Gitterfehlanpassung zwischen AlN und Saphir beträgt  $12.5 \%$ , d. h. sie sollte wie beim GaN in den ersten Monolagen abgebaut werden. Somit kann eine biaxiale tensile Dehnung der AlN-Einheitszelle durch die Gitterfehlanpassung zum Substrat vermutlich ausgeschlossen werden.

Für das beobachtete Verhalten der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Pufferdicke liefert folgendes Modell, das von Cao et al. [105] für das Wachstum von GaN auf einer Si-Zwischenschicht angewendet wurde, eine Erklärung. Hierbei wird angenommen, daß die thermisch induzierte Verspannung des Gesamtsystems konstant bleibt. Durch den AlN-Puffer, der als Substrat für die darauffolgende GaN-Schicht angesehen wird, wird aufgrund der Gitterfehlanpassung zwischen AlN und GaN eine biaxiale kompressive Dehnung in der Schicht induziert, die von der Puffer- und der Schichtdicke abhängt. Die induzierte Dehnung ergibt sich zu  $\epsilon_{\text{Schicht}} = \epsilon_{\text{GF}} \cdot d_{\text{Puffer}} / (d_{\text{Puffer}} + d_{\text{Schicht}})$ , wobei  $\epsilon_{\text{GF}}$  die durch die Gitterfehlanpassung induzierte Dehnung ist [105]. Überschreitet diese Dehnung einen Grenzwert, so wird die Verspannung über Fehlanpassungsversetzungen abgebaut. Aus diesem Modell ergeben sich für die hier vorliegenden Schichten Dehnungen von  $0.09 \cdot 10^{-3} \%$  für den  $0.75 \text{ nm}$  dicken AlN-Puffer bis zu  $0.31 \%$  für den  $360 \text{ nm}$  dicken AlN-Puffer aus [51]. Die maximale experimentell ermittelte Dehnung liegt für den  $15 \text{ nm}$  dicken Puffer bei  $0.14 \%$ , während sich aus dem Modell für diese Pufferdicke ein Wert von  $0.018 \%$  ergibt. Aus dem Modell resultieren Dehnungen, die kleiner als die experimentell ermittelten sind, was den Schluß zuläßt, daß das angenommene Modell zu einfach ist und möglicherweise thermisch induzierte Verspannungskomponenten eine Rolle spielen.

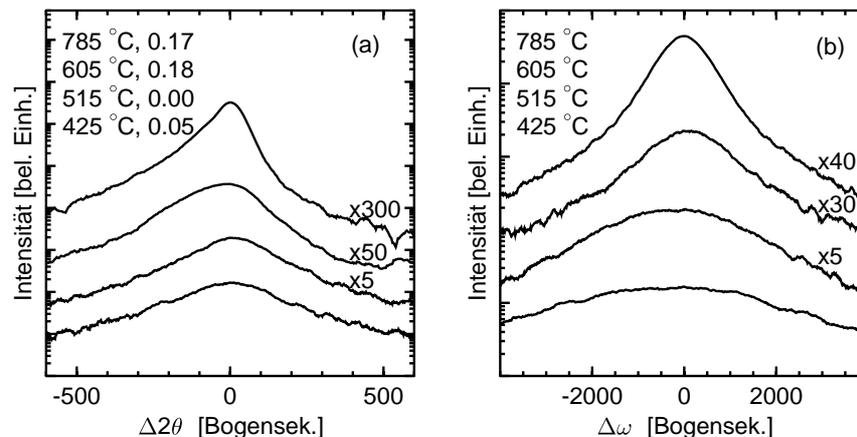


**Abbildung 4.25:** Halbwertsbreiten der GaN-(002)-Dreiaachsen- $\omega$ -Scans in Abhängigkeit von der AlN-Pufferschichtdicke (a) und der Wachstumstemperatur des Puffers (b).

Bei allen hier diskutierten Puffern kann man im eigentlichen Sinne nicht mehr von Tieftemperaturpuffern sprechen, und die von Hiramatsu et al. [41] entwickelte Modellvorstellung zum Pufferwachstum ist nicht mehr gültig, da bei der höheren Wachstumstemperatur der Puffer nicht amorph, sondern kristallin abgeschieden wird. Hierdurch wird der Einfluß des AlN-Puffers auf die darüberliegende Schicht bezüglich der biaxialen Dehnung vermutlich erst möglich.

In den Abb. 4.25 (a) und (b) sind die HWB der (002)-Dreiaachsen- $\omega$ -Scans durch den GaN-Reflex für beide AlN-Puffer-Serien zu sehen. Die Abnahme der HWB mit zunehmender Substrattemperatur beim Pufferwachstum von fast 5000'' auf 1000'' ist deutlich zu erkennen. Bei der höchsten Temperatur nimmt die Halbwertsbreite mit sinkender Pufferdicke weiter bis auf 500'' ab. Für den dünnsten Puffer von 0.75 nm steigt sie wieder auf 750'' an. Es geht folglich eine Verringerung der Verkippung der Mosaikblöcke und somit der Versetzungsdichte in den GaN-Schichten mit zunehmender Pufferwachstumstemperatur und abnehmender Pufferdicke einher.

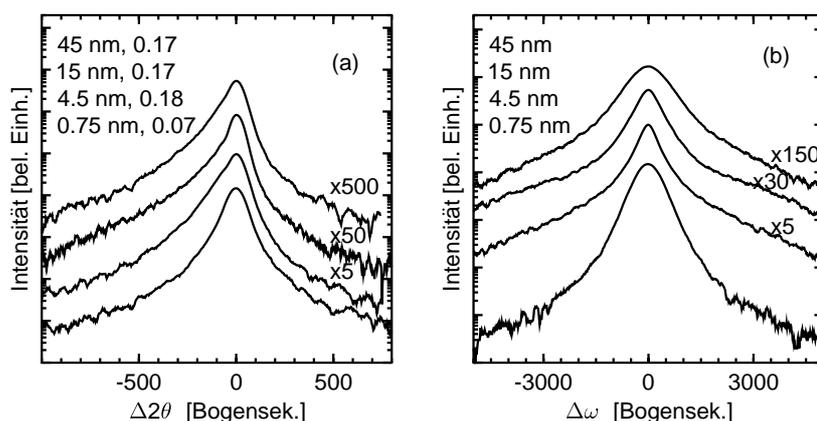
Die deutliche Veränderung der kristallinen Perfektion der GaN-Schichten bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen des AlN-Puffers wird auch bei der Betrachtung der Beugungsprofile in Abb. 4.26 sofort sichtbar. Die Änderung der HWB der Rockingkurven ist erwartungsgemäß mit drastisch unterschiedlichen Intensitäten und einer Änderung der Kurvenform verbunden. Besonders auffällig ist zudem die mit steigender Temperatur zunehmende Asymmetrie in den  $2\theta/\omega$ -Scans. Sie weist auf einen Gradienten im Gitterparameter  $c$  in der GaN-Schicht hin. Da die Intensität zu kleineren Winkeln langsamer abfällt, gibt es in der Schicht vermehrt Bereiche, die einen größeren Gitterparameter  $c$  aufweisen. Ein Maß für die in den  $2\theta/\omega$ -Scans beobachtete Asymmetrie liefert die Differenz aus den integralen Intensitäten rechts und links des Intensitätsmaximums bezogen auf die gesamte integrale Intensität. Um vergleichbare Werte zu erhalten wurden die Integrale immer über  $0.2^\circ$  in beide Richtungen berechnet. Die resultierenden, im folgenden als Asymmetrieparameter bezeichneten Werte sind in der Legende in Abb. 4.26 (a) angegeben. Demnach steigt die Asymmetrie bei einer Temperatur von  $605^\circ\text{C}$  sprunghaft an.



**Abbildung 4.26:** (002)-Dreiaachsen- $2\theta/\omega$ - (a) und  $\omega$ -Scans (b) für GaN-Schichten auf einem bei unterschiedlichen Temperaturen abgeschiedenen 45 nm dicken AlN-Puffer. Die Kurven sind gemäß der in der Legende angegebenen Temperaturen angeordnet. Zusätzlich sind in der Legende in (a) die Asymmetrieparameter angegeben.

Zur Deutung der Asymmetrie der Beugungsprofile bei hohen Wachstumstemperaturen der 45 nm dicken Puffer kann das zur Erklärung der Verspannungsrelaxation mit zunehmender Pufferdicke vorgestellte Modell herangezogen werden. Demnach setzt bei dem 45 nm dicken Puffer zwar

schon die plastische Relaxation ein, aber die GaN-Schicht ist noch teilweise kompressiv verspannt. Die einsetzende Relaxation kann von Inhomogenitäten der Verspannung begleitet sein, die zu den asymmetrischen Beugungsprofilen führen. Daß diese Beobachtung nur für die Proben mit hoher Puffer-Wachstumstemperatur zutrifft, läßt sich durch die höhere kristalline Perfektion der Puffer in diesen Fällen erklären. Sie bildet die Voraussetzung, daß der Puffer mit der daraufgewachsenen Schicht wechselwirkt.



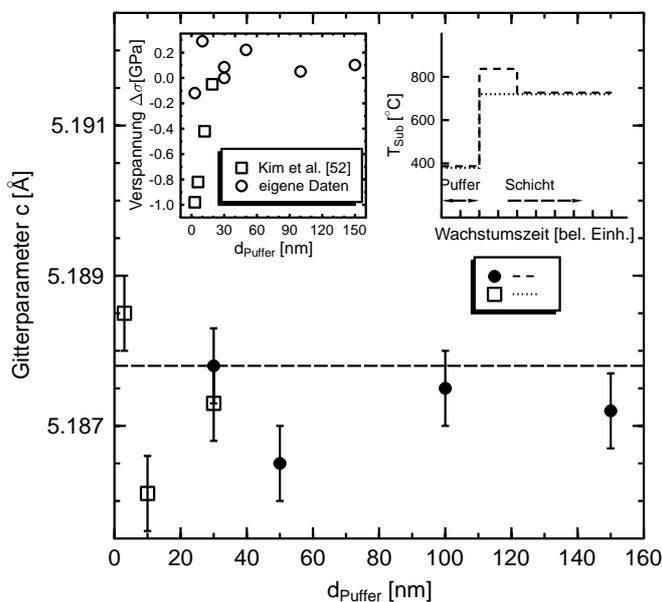
**Abbildung 4.27:** (002)-Dreiaachsen- $2\theta/\omega$ - (a) und  $\omega$ -Scans (b) für GaN-Schichten, die auf unterschiedlich dicken, bei 785 °C gewachsenen AlN-Pufferschichten abgeschieden wurden. Die Kurven sind den in der Legende angegebenen Pufferdicken zugeordnet. In der Legende in (a) sind außerdem die Asymmetrieparameter angegeben.

Die Darstellungen der Beugungsprofile für die Pufferdickenserie sind in Abb. 4.27 zu sehen. Auch hier fällt die Asymmetrie einiger der  $2\theta/\omega$ -Scans auf, die für Pufferdicken ab 4,5 nm dem Asymmetrieparameter zufolge deutlich größer ist. Ein Blick auf Abb. 4.24 verrät, daß für alle drei betroffenen Proben der mittlere  $c$ -Gitterparameter erhöht war, so daß auch hier wieder von einer inhomogenen Verspannungsverteilung in den teilweise kompressiv verspannten GaN-Schichten ausgegangen werden kann. Dieser Effekt ist für den sehr dünnen AlN-Puffer offenbar vernachlässigbar.

Auch im Falle der Pufferdickenserie wird die Änderung der Rockingkurvenbreite von einer teilweisen Änderung der Form der entsprechenden Meßkurven begleitet. Insbesondere wird der Anstieg der HWB des  $\omega$ -Scans für den dünnsten Puffer verständlich, wenn man seine Form betrachtet. Sie weicht von derjenigen der anderen Proben aus der Serie ab. Während sie durch eine Pseudo-Voigt-Funktion gut beschrieben werden kann, setzen sich die anderen Kurven aus einem relativ schmalen Hauptmaximum und einem breiten Untergrund zusammen. Dieses Phänomen wurde auch bei GaN-Schichten beobachtet, die auf GaN-Puffern gewachsen wurden und soll in Kapitel 4.3.1 näher erläutert werden.

### GaN-Pufferschichten

Die GaN-Puffer wurden bei einer Wachstumstemperatur von 380 °C mit unterschiedlichen Dicken zwischen 3 und 150 nm und die darauffolgende ca. 660 nm dicken GaN-Schichten bei einer Wachstumstemperatur von 750 °C abgeschieden. Es handelt sich um die Proben N312, N310, N311, N299, N292, N291, N293 in der Reihenfolge vom dünnsten bis zum dicksten Puffer. Über (002)-Dreiaachsen- $2\theta/\omega$ -Scans wurden die Gitterparameter  $c$  bestimmt. Im Gegensatz zu den AlN-Pufferschichten unterschiedlicher Dicke konnte für GaN-Pufferschichten mit Dicken zwischen 3 und 150 nm kein signifikanter Einfluß auf die Dehnungen in den darüber gewachsenen ca. 660 nm dicken GaN-Schichten festgestellt werden.



**Abbildung 4.28:** Die Gitterparameter  $c$  für 660 nm dicke GaN-Schichten in Abhängigkeit von der GaN-Pufferschichtdicke. Die Daten entstammen zwei Probenserien, die sich entsprechend der rechts oben eingefügten Grafik bezüglich des Ausheizschrittes vor dem Schichtwachstum unterscheiden. Die horizontale Linie markiert den Gitterparameter, der sich in Kapitel 4.1 als Mittelwert für eine 1  $\mu\text{m}$  dicke GaN-Schicht ohne Puffer ergeben hat. Im Bildeinsatz links oben sind die von Kim et al. [52] mit den hier nach Formel 2.9 bestimmten, auf die Referenzschicht bezogenen, relativen Verspannungswerten verglichen.

Dies ist in Abb. 4.28 anhand des Gitterparameters  $c$  zu sehen. Die dargestellten Daten beziehen sich auf zwei Probenserien, die sich bezüglich des Ausheizschrittes vor dem Schichtwachstum unterscheiden. Die angewendeten Ausheizschritte sind in der eingefügten Grafik rechts oben dargestellt. Als Referenzwert für den  $c$ -Gitterparameter dient hier der in Kapitel 4.1 ermittelte Wert für eine 1  $\mu\text{m}$  dicke GaN-Schicht ohne Puffer, die bei Standardbedingungen (siehe Kapitel 2.2.2) hergestellt wurde. Dieser Wert ist als horizontale Linie eingezeichnet. Durch den eingebrachten GaN-Puffer wird folglich der Dehnungszustand in den GaN-Schichten nicht signifikant verändert.

Ein anderes Resultat wurde von Kim et al. [52] berichtet. Sie beobachteten einen deutlichen Abbau der vermutlich thermisch induzierten kompressiven Verspannung von 0.5 bis 1  $\mu\text{m}$  dicken Mg- und Si-dotierten MBE-GaN-Schichten, wenn die Dicke von bei 500 °C abgeschiedenen GaN-Puffern von 3 auf 19 nm anstieg. Diese Daten sind zusammen mit Vergleichsdaten von den eigenen Proben im Bildeinsatz der Abb. 4.28 dargestellt.

Der Mechanismus des Verspannungsabbaus durch GaN-Pufferschichten ist noch nicht endgültig

geklärt. Kim et al. [52] haben das bereits oben eingeführte Konzept der thermisch induzierten tensilen Verspannung des Tieftemperaturpuffers beim Hochheizen auf die Wachstumstemperatur der Schicht vorgeschlagen. Diese tensile Verspannung reduziert die kompressive thermisch induzierte Verspannung der Schicht nach dem Abkühlen. Die Erklärung ist konsistent mit der von diesen Autoren beobachteten Abnahme der biaxialen kompressiven Dehnung der Schichten mit sinkender Substrattemperatur beim Pufferwachstum. Sie kann ebenso den Abbau der kompressiven Verspannung der Schichten bei wachsender GaN-Pufferdicke qualitativ erklären, da die Zunahme der tensil verspannten Pufferanteile am Gesamtvolumen des GaN-Systems eine abnehmende kompressive Nettoverspannung verursachen sollte.

Allerdings überrascht in beiden Fällen, daß die relativ dünnen Pufferschichten von maximal 19 nm Dicke die Nettoverspannung der GaN-Schichten zum Teil vollständig aufheben sollen. Dies kann mit den einfachen Modellvorstellungen nicht erklärt werden, sondern deutet vielmehr darauf hin, daß auch die Defektstruktur der Puffer und ihr Einfluß auf die kristallinen Eigenschaften den Verspannungsabbau in den Schichten maßgeblich beeinflussen. Puffer, die unterschiedliche Dicken aufweisen oder bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden wurden, können sich in ihrer kristallinen Struktur und Morphologie dramatisch unterscheiden [106, 107]. Darüber finden sich in Referenz [52] aber leider keinerlei Angaben.

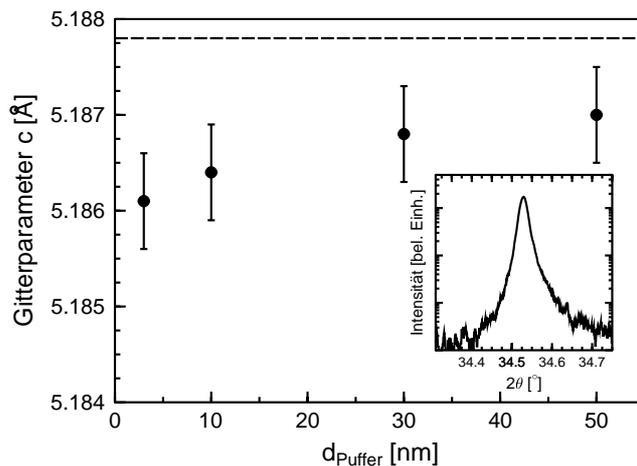
Daß die Defektstruktur der Puffer und Schichten einen Schlüsselparameter beim Verständnis der Relaxation der thermisch induzierten Verspannung darstellt, belegen auch die Resultate an den im Hause hergestellten Proben. Hier ist auf der einen Seite kein signifikanter Einfluß des Puffers auf die Dehnung der Schicht festzustellen, während andererseits eine große Dichte an Stufenversetzungen in den GaN-Schichten gefunden wurde. Dies wird in Kapitel 4.3.1 näher erläutert werden. Diese großen Stufenversetzungsdichten werden für alle verwendeten Puffer die möglichen thermisch induzierten Verspannungen sehr effektiv abbauen.

### **GaN-Doppelpufferstrukturen**

Die Struktur der GaN-Doppelpufferschichten ist in Abb. 4.22 zu sehen. Bei einer Wachstumstemperatur von 400 °C wurden je zwei GaN-Puffer mit identischer, aber von Probe zu Probe variierender Dicke unter 660 nm dicke GaN-Schichten, die bei einer Temperatur von 725 °C gewachsen wurden, abgeschieden. Es handelt sich um die Proben N398, N399, N401, N400 in der Reihenfolge von den dünnsten bis zu den dicksten Puffern. Über (002)-Dreiaachsen- $2\theta/\omega$ -Scans wurden die Gitterparameter  $c$  bestimmt. Durch Einbringen der zweiten Pufferschicht sollte nochmals die Versetzungsdichte in den Schichten herabgesetzt werden [43].

Wie in Abb. 4.29 zu sehen ist, verändert sich der Gitterparameter  $c$  nicht signifikant in Abhängigkeit von der Dicke der Puffer. Alle ermittelten Gitterparameter liegen leicht unter dem durch eine horizontale Linie gekennzeichneten Referenzwert für eine 1  $\mu\text{m}$  dicke GaN-Schicht (siehe Kapitel 4.1). Amano et al. [43] berichten von einem Umschlag von kompressiver in tensile Verspannung von ähnlichen, mit MOVPE hergestellten Strukturen, wenn mehr als ein Tieftemperatur-GaN-Puffer eingebracht wird. Bei einem Puffer beträgt die von ihnen bestimmte kompressive Verspannung -0.4 GPa und geht zu 0.1 GPa tensile Verspannung bei zwei Pufferschichten über. Leider berichten die Autoren lediglich die Wachstumstemperatur der GaN-Puffer von 500 °C, nicht jedoch ihre Dicke. Diese Information ist insofern bedeutsam, als sich bei den eigenen

Messungen ein ähnlicher Trend nur bei den 3 nm dicken Puffern findet. Hier ergibt sich eine Änderung der Verspannung um 0.4 GPa, wenn zwei statt ein Tieftemperaturpuffer in die Heterostruktur eingebracht werden. Allerdings wird in unserem Fall bei einem Puffer keine so deutliche kompressive Verspannung beobachtet wie in Referenz [43], was zuvor schon mit der Defektstruktur korreliert wurde. Für höhere Pufferdicken ist allerdings keinerlei Änderung der Dehnung durch den zweiten Puffer mehr zu beobachten - was angesichts des in Abb. 4.29 dokumentierten vernachlässigbaren Einflusses der verwendeten Puffer auf die Dehnung der Schicht nicht verwundert.



**Abbildung 4.29:** Die Gitterparameter  $c$  für die in Abb. 4.22 dargestellten Doppelpufferschichtsysteme in Abhängigkeit von den GaN-Pufferschichtdicken. Die Wachstumstemperaturen betragen  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $725\text{ }^{\circ}\text{C}$  für die Puffer bzw. die Schicht. Rechts unten ist eine Abbildung des (002)-Dreiaachsen- $2\theta/\omega$ -Scans des Schichtsystems mit 10 nm dicken GaN-Puffern zu sehen.

Auch dieses Ergebnis untermauert, daß die Defektstruktur und Morphologie der Puffer einen weitaus stärkeren Einfluß auf die Dehnung der darüberliegenden Schichten ausüben können, als einfache Betrachtungen von Gitterparametern und thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Puffermaterialien erfassen können. Einen besonders vielversprechenden Ansatz zur Klärung dieses noch offenen Problems veröffentlichten Hearne et al. [54]. Sie untersuchten die Verspannungen der Puffer *in situ* mit einem optischen Spannungssensor und stellten sowohl bei GaN- als auch bei AlN-Puffern eine tensile Verspannung bei Wachstumstemperatur fest. Als mögliche Ursachen für die beobachteten Verspannungen führen sie die Koaleszenz der Wachstumsinseln und das Wachstum von Körnern an. Um die offenen Fragen klären zu können sind noch mehr Untersuchungen in dieser Richtung notwendig.

Während für die Schichten auf AlN-Puffern zum Teil deutliche Asymmetrien der (002)- $2\theta/\omega$ -Scans gefunden wurden, die auf eine lokale Erhöhung der  $c$ -Gitterparameter schließen lassen, zeigen analoge Beugungsprofile für Schichten auf GaN-Puffern nur sehr schwache Asymmetrien von entgegengesetztem Vorzeichen. Dies ist am Beispiel der Probe mit zwei 10 nm dicken GaN-Pufferschichten in der rechts unten in Abb. 4.29 eingefügten Darstellung gezeigt. Die berechneten Asymmetrieparameter fallen bei Verwendung sowohl von GaN-Einfach- als auch Doppelpufferstrukturen mit maximal 7 % aber vergleichsweise gering aus. Die damit vernachlässigbare Asymmetrie der Beugungsprofile für GaN-Puffer-Proben stützt somit die Interpretation im vorigen Abschnitt, die die gefundenen Asymmetrien für GaN-Schichten auf AlN-Puffern mit der inhomogenen, durch Gitterfehlanspassung zwischen Puffer- und Schichtmaterial induzierten Verspannung in Verbindung brachte.

### 4.2.6 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden über temperaturabhängige Gitterparameterbestimmungen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Saphir und GaN-Volumenkristallen sowie einer homoepitaktischen GaN-Schicht bestimmt. Vor allem für tiefe Temperaturen wurden hier wichtige Ergänzungen der vorhandenen Literaturdaten geliefert. Mit Hilfe dieser Messungen konnten in den sich anschließenden temperaturabhängigen Untersuchungen zu heteroepitaktischen Schichten thermisch induzierte biaxial kompressive und hydrostatische Verspannungen separiert und interpretiert werden. Durch die an verschiedenen MBE-Probenserien erzielten Ergebnisse zu Verspannungen bei Raumtemperatur wurde gezeigt, welche Wachstumsparameter einen Einfluß auf die Verspannungssituation in den Schichten haben können. Neben der Schichtdicke und der Wachstumstemperatur spielen die Substratnitridierung, das III-V-Flußverhältnis und die Parameter beim Pufferwachstum eine Rolle. Es zeigte sich, daß die Wachstumstemperatur und die Dicke einer AlN-Pufferschicht einen signifikanten Einfluß auf die thermisch induzierte biaxiale Verspannung in den GaN-Schichten haben. Die biaxiale kompressive Verspannung nimmt mit zunehmender Wachstumstemperatur und Pufferdicke zu. Die erzielten Resultate konnten durch Ergebnisse anderer Autoren sinnvoll ergänzt und zu einem Modell zusammengefügt werden. Die verwendeten Tieftemperatur-GaN-Pufferschichten variierender Dicke zeigten dagegen keinen deutlichen systematischen Einfluß auf die in den darüber abgeschiedenen GaN-Schichten vorliegende Verspannung. Durch das Einbringen einer weiteren GaN-Pufferschicht wurden leicht tensile Verspannungen induziert, die keine signifikante Abhängigkeit von der Dicke der beiden Pufferschichten aufwiesen. Die Untersuchungen lassen einen Einfluß der Defektstrukturen in den Puffern vermuten, die in den folgenden Abschnitten genauer untersucht werden sollen.

## 4.3 Untersuchungen zu Defekten in GaN-Schichten

Neben den Verspannungen in den GaN-Schichten spielen Defekte (siehe Kapitel 2.3) eine wichtige Rolle für die elektrischen und optischen Eigenschaften der GaN-Schichten. Welche Arten von Defekten in den Schichten unter bestimmten Wachstumsbedingungen vorliegen können, soll in den folgenden Abschnitten untersucht werden. Die vorgestellten TEM-Untersuchungen, die wesentliche Informationen für die Interpretation der XRD-Daten geliefert haben, wurden von Hartmut Selke durchgeführt.

### 4.3.1 Pufferphänomene

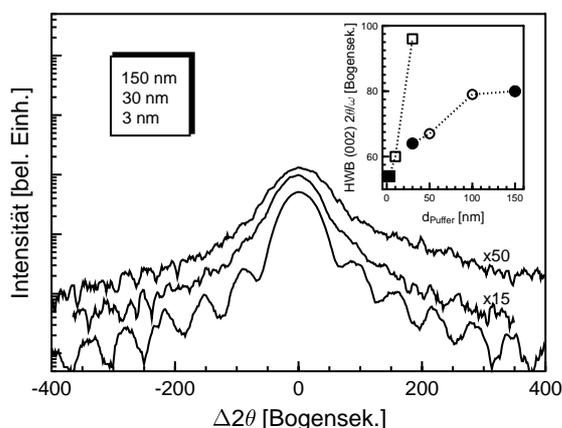
Wie bereits im Kapitel 4.2.5 erwähnt, weisen die mit MBE hergestellten GaN-Schichten auf GaN- und AlN-Pufferschichten charakteristische Merkmale in der Röntgenbeugung auf. Diese sollen an zwei Probenserien erläutert werden, bei denen entweder die GaN-Pufferdicke oder die GaN-Schichtdicke variiert wurden. Auf Puffern mit Dicken zwischen 3 und 150 nm wurden 660 nm dicke GaN-Schichten abgeschieden. Hierbei handelt es sich um die von R. Ebel in der Arbeitsgruppe von Prof. Hommel gewachsenen Proben N312, N310, N311, N299, N292, N291 und N293, in der Reihenfolge nach zunehmender Pufferdicke geordnet. Schichten zwischen 50 und 1870 nm Dicke wurden auf einem 10 nm dicken Puffer gewachsen. Mit zunehmender Schichtdicke sind das die Proben N348, N430, N422, N427, N426. Die Wachstumstemperaturen für den Puffer und die Schicht betragen 380 °C und 750 °C.

#### Die Entwicklung der radialen (00l)-Scans

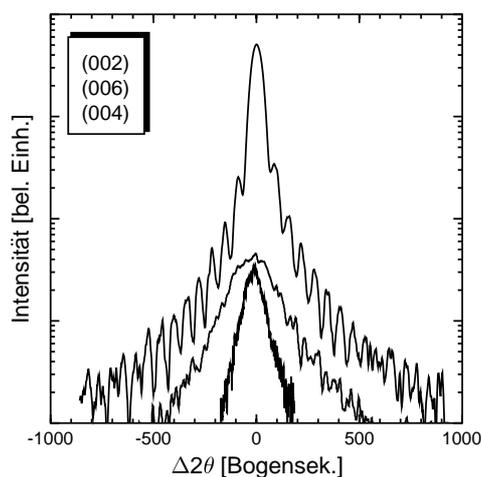
Die Veränderung der (002)- $2\theta/\omega$ -Dreiachsen-Scans mit der Pufferdicke ist in Abb. 4.30 zu sehen. In der Abbildung sind Daten aus zwei Probenserien gemeinsam dargestellt, die sich bezüglich des Ausheizschrittes vor dem Pufferwachstum unterscheiden (siehe Abb. 4.28). Die HWB dieser Beugungsprofile nimmt mit zunehmender Pufferdicke zu, wie die in Abb. 4.30 rechts oben eingefügte Grafik zeigt, was auf eine abnehmende vertikale Kohärenzlänge schließen läßt. Die bei den dünnsten Puffern von 3 bzw. 10 nm Dicke zu sehenden Schichtdickeninterferenzen können für die Proben mit dickeren Puffern nicht mehr beobachtet werden. Die Oszillationen sind ein Indiz für glatte Grenzflächen und eine große vertikale Kohärenz.

In Abb. 4.31 sind für eine Probe exemplarisch die (00l)- $2\theta/\omega$ -Dreiachsen-Scans für verschiedene Reflexe dargestellt. Erwartungsgemäß verbreitern die Beugungsprofile mit wachsender Beugungsordnung. Zudem können die Schichtdickenoszillationen bei den Reflexen höherer Ordnung nicht mehr beobachtet werden.

Schließlich sind in Abb. 4.32 die (002)- $\omega/2\theta$ -Dreiachsen-Scans für GaN-Schichten unterschiedlicher Dicke auf einem 10 nm dicken GaN-Puffer dargestellt. Aus den Oszillationen konnte für die drei dünnsten Schichten die links oben in der Legende angegebene Schichtdicke nach Formel 3.12 berechnet werden. Die dickste Schicht mit 1870 nm zeigt keine Oszillationen mehr. Einige Kurven zeigen eine Asymmetrie mit einer Tendenz zur Intensitätsüberhöhung bei größeren Winkeln. Das auffälligste Merkmal der radialen Scans durch die (00l)-Reflexe von MBE-GaN-Schichten auf GaN-Puffern sind damit die ausgeprägten Schichtdickeninterferenzen, die in den



**Abbildung 4.30:**  $(002)$ - $2\theta/\omega$ -Dreiachsen-Scans für 660 nm dicke GaN-Schichten auf GaN-Tieftemperaturpuffern für drei ausgewählte Pufferdicken. Die Wachstumstemperaturen für den Puffer und die Schicht betragen  $380^\circ\text{C}$  und  $750^\circ\text{C}$ . Im Bildeinsatz sind die Halbwertsbreiten der  $2\theta/\omega$ -Scans für zwei Probenreihen dargestellt, die sich bezüglich des Ausheizschrittes wie in Abb. 4.28 skizziert unterscheiden. Die Datenpunkte, für welche die Originaldaten dargestellt sind, sind dunkel markiert.

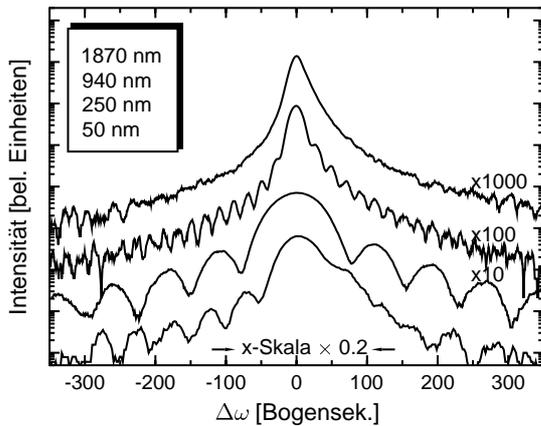


**Abbildung 4.31:**  $(001)$ - $2\theta/\omega$ -Dreiachsen-Scans für die 660 nm dicke GaN-Schicht auf einem 3 nm dicken GaN-Tieftemperaturpuffer. Die Scans sind gemäß der links oben eingefügten Legende angeordnet.

$(002)$ -Scans von bis zu  $1\ \mu\text{m}$  dicken Schichten auf sehr dünnen Puffern beobachtet werden. Diese Interferenzen mit der damit verbundenen großen vertikalen Kohärenzlänge überraschen zunächst angesichts der typischerweise sehr hohen Defektdichten in GaN-Schichten.

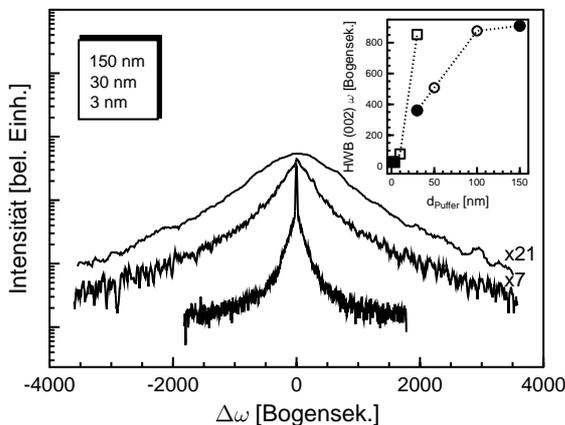
### Die Entwicklung der $(001)$ - $\omega$ -Scans

In Abb. 4.33 sind die  $(002)$ - $\omega$ -Dreiachsen-Scans in Abhängigkeit von der Pufferdicke zu sehen. Wieder sind Daten aus den zwei Serien zusammengefaßt, die sich durch den Ausheizschritt vor dem Pufferwachstum unterscheiden. Die Entwicklung der HWB ist in dem rechts oben eingefügten Bildeinsatz gezeigt. Deutlich ist die Zunahme der HWB von  $50$  bis auf  $900''$  mit der GaN-Pufferdicke zu erkennen. Wenn man auf die Form der  $\omega$ -Scans achtet, sieht man sofort den Grund für diese immense Zunahme der HWB. Während sich die Kurve für die Probe mit dem 3 nm dicken Puffer aus einem dominanten, auflösungsbegrenzten Intensitätsmaximum und einem breiten Untergrund zusammensetzt, kann der Scan für die auf dem 150 nm dicken Puffer gewachsene Schicht durch eine Pseudo-Voigt-Funktion wiedergegeben werden. Bei der Schicht



**Abbildung 4.32:**  $(002)$ - $\omega/2\theta$ -Dreiaachsen-Scans der Schichtdickenserie auf einem 10 nm dicken GaN-Puffer. Die unterste Kurve ist auf ein fünftel gestaucht worden. Die Reihenfolge der Kurven orientiert sich an der links oben eingefügten Legende.

mit dem 30 nm dicken Puffer handelt es sich um einen Übergangsfall. Es ist noch ein kleines auflösungsbegrenztes Intensitätsmaximum zu sehen, das aber nicht die gesamte Kurve dominiert.

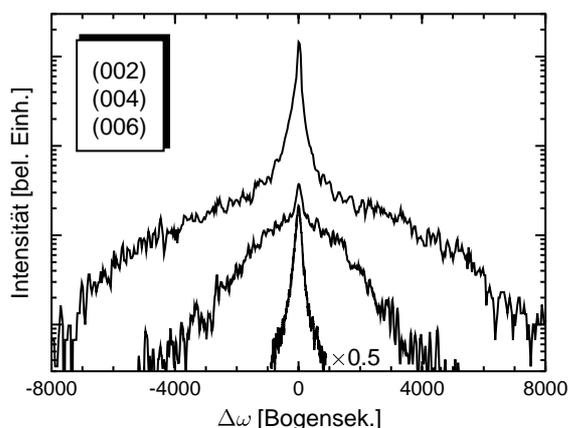


**Abbildung 4.33:**  $(002)$ - $\omega$ -Dreiaachsen-Scans für 660 nm dicke GaN-Schichten auf GaN-Tieftemperaturpuffern für drei ausgewählte Pufferdicken. Im Bildeinsatz sind die Halbwertsbreiten der  $\omega$ -Scans für zwei Probenreihen dargestellt, die sich bezüglich des Ausheizschrittes wie in Abb. 4.28 skizziert unterscheiden. Die ausgefüllten Symbole kennzeichnen die Proben, für welche die  $\omega$ -Scans dargestellt sind.

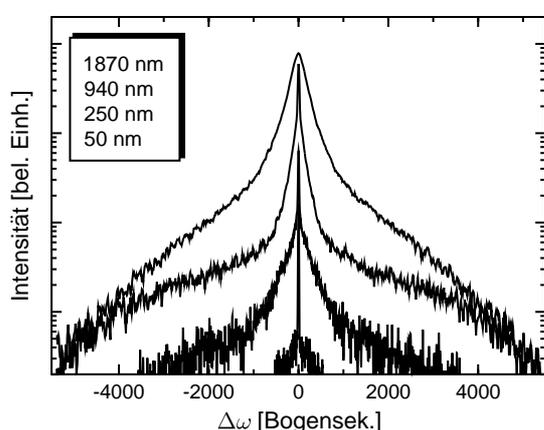
Für die auf dem 3 nm dicken Puffer abgeschiedene GaN-Schicht sind in Abb. 4.34 die  $\omega$ -Scans für verschiedene  $(00l)$ -Reflexe im Vergleich dargestellt. Das ausgeprägte auflösungsbegrenzte Maximum wird für den  $(004)$ -Reflex schwächer, während der diffuse Untergrund noch deutlich zu sehen ist. Beim  $(006)$ -Reflex ist dagegen nur noch das schmale Intensitätsmaximum vorhanden.

Auch die Schichtdicke hat einen deutlichen Einfluß auf die Form der Rockingkurven, wie in Abb. 4.35 für die auf dem 3 nm dicken GaN-Puffer gewachsenen Schichten zu sehen ist. Während bei der dünnsten Schicht von 50 nm fast nur das auflösungsbegrenzte Maximum erkennbar ist, wächst der diffuse Untergrund mit zunehmender Schichtdicke. Für die dickste Schicht von 1870 nm ist das auflösungsbegrenzte Maximum verschwunden, aber die Kurve setzt sich immer noch aus einem breiten Untergrund und einem relativ schmalen Peak zusammen. Dieser schmale Peak deutet sich auch bei den Meßkurven für die Proben mit Schichtdicken von 250 und 940 nm an.

Auch für GaN-Doppelpufferstrukturen mit unterschiedlich dicken Puffern wurden die beschriebenen Phänomene beobachtet. Bei Verwendung von Puffern mit einer Dicke von 3 nm konnten



**Abbildung 4.34:** (001)- $\omega$ -Dreiaachsen-Scans für die 660 nm dicke GaN-Schicht auf einem 3 nm dicken GaN-Tieftemperaturpuffer. Die unterste Kurve ist um den Faktor 0.5 auf der Intensitätsachse verschoben worden. Die Scans sind gemäß der links oben eingefügten Legende angeordnet.



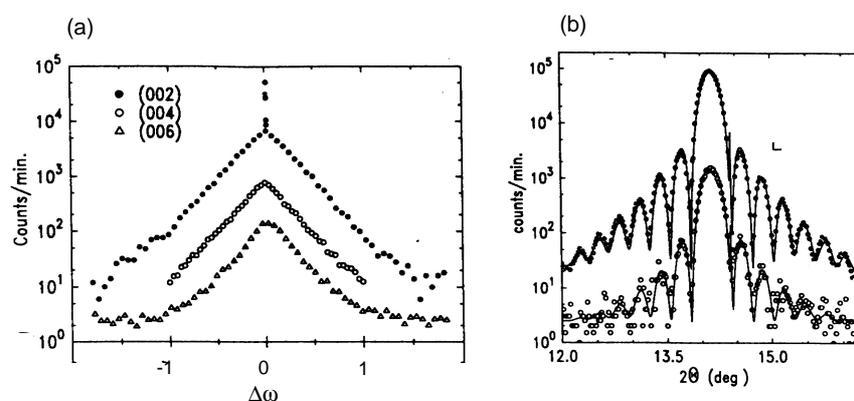
**Abbildung 4.35:** (002)- $\omega$ -Dreiaachsen-Scans der Schichtdickenserie auf einem 10 nm dicken GaN-Puffer. Die Reihenfolge der Kurven orientiert sich an der links oben eingefügten Legende.

noch Schichtdickenoszillationen festgestellt werden. Die entsprechenden  $\omega$ -Scans zeigten für 3 und 10 nm dicke Puffer noch ein auflösungsbegrenztes Maximum, während dieses für dickere Pufferschichten nicht mehr zu sehen war.

### Kohärente Streuphänomene

Bisher galt für die betrachteten GaN-Schichten das Konzept des Mosaikkristalls. Es geht von einer leichten Fehlorientierung der einzelnen Kristallite in der Schicht aus. Die Ausdehnung der Mosaikblöcke ist jedoch groß im Vergleich zur Kohärenzlänge im Streuexperiment, so daß es nicht zu Interferenzeffekten zwischen den an verschiedenen Kristalliten gestreuten Wellen kommen kann. Bei den oben betrachteten Schichten, die auf GaN-Puffern abgeschieden wurden, treten aber Phänomene auf, die mit diesem Modell nicht mehr erklärt werden können. Das schmale auflösungsbegrenzte Intensitätsmaximum, das in den  $\omega$ -Scans zu sehen ist, weist ebenso wie die ausgeprägten Schichtdickeninterferenzen in den radialen Scans auf eine langreichweitige Korrelation in den epitaktischen Schichten hin. Solche kohärenten Streuphänomene wurden bereits in anderen gitterfehlangepaßten epitaktischen Systemen gefunden. Zu diesen gehören Nb/Saphir, AlN/Saphir, Co/Saphir, ErAs/GaAs und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{SrTiO}_3$  [108–116]. Besonders hervorzuheben ist die Arbeit von Miceli und Palmstrøm, deren wesentliche experimentelle Befunde in

Abb. 4.36 dargestellt sind.



**Abbildung 4.36:** (001)- $\omega$ -Scans für eine 240 Å dicke ErAs(001)-Schicht auf (001)-GaAs (a). (002)- $2\theta/\omega$ -Scans für eine entsprechende 140 Å dicke Schicht (b). Die untere der beiden Kurven wurde neben dem auflösungsbegrenzten Peak aufgenommen (aus [117]).

Sie untersuchten maximal 24 nm dicke ErAs-Schichten, die auf (001)-GaAs abgeschieden wurden. Für die (001)- $\omega$ -Scans beobachteten sie eine diffuse Streuung gleichbleibender HWB für alle Beugungsordnungen, die im Falle des (002)-Reflexes von einem scharfen auflösungsbegrenzten Peak überlagert wird. Zudem fanden sie für radiale (002)-Scans Schichtdickeninterferenzen, die unabhängig davon sind, ob die Messung im auflösungsbegrenzten Peak oder auf dem diffusen Untergrund durchgeführt wird.

Sie schlagen für die Interpretation ihrer Meßdaten folgendes Modell vor [117]: Auf kurzen Längenskalen sind die Verrückungen der Atome korreliert und erscheinen als einfache Rotationen, durch die es zur diffusen Streuung kommt. Hingegen sind die atomaren Verschiebungen auf großen Längenskalen nicht mehr korreliert, aber in ihrer Größe durch das Substrat begrenzt, woraus die scharfe Komponente im Beugungsprofil resultiert. Wie in Abb. 4.36 zu sehen, behält der diffuse Untergrund im Falle der von Miceli und Palmstrøm [117] untersuchten Proben für alle Beugungsordnungen die gleiche HWB bei. Somit wird die diffuse Streuung hier nur durch die Fehlorientierung der Kristallite und nicht durch kleine Korrelationslängen in der Wachstumsebene hervorgerufen. Die scharfe Komponente im  $\omega$ -Scan ist bei höheren Beugungsordnungen schwächer oder gar nicht sichtbar, weil sie zunehmend durch die Streuung aufgrund der Fehlorientierung der Kristallite überdeckt wird. Dünnere Filme zeigen dabei aufgrund einer geringeren Versetzungsdichte eine stärkere auflösungsbegrenzte Komponente. Miceli und Palmstrøm [117] gehen davon aus, daß es an der Substrat-Schicht-Grenzfläche zu gleichmäßigen Verrückungen in Wachstumsrichtung aufgrund von Versetzungen kommt. Mit Hilfe dieser Annahme können sie die Beugungsprofile für alle Ordnungen in symmetrischer Beugungsgeometrie simulieren, einschließlich der ebenfalls vorhandenen Schichtdickenoszillationen für radiale Scans. Es bleibt zu erwähnen, daß die betrachteten Schichtdicken in Referenz [117] mit maximal 25 nm deutlich unter den mindestens 660 nm der hier untersuchten GaN-Schichten liegen.

Inwieweit das beschriebene Modell von Miceli und Palmstrøm auf das untersuchte epitaktische

System anwendbar ist, soll nun geprüft werden. Wie aus Abb. 4.34 deutlich wird, nimmt der diffuse Untergrund und seine HWB mit zunehmender Beugungsordnung ab und ist für den (006)-Reflex vollständig verschwunden, während das auflösungsbegrenzte Intensitätsmaximum erhalten bleibt. Dieses Verhalten ist typisch für kleine Kohärenzlängen in der Wachstumsebene (siehe Kapitel 3.3.3). Das bedeutet, daß das Modell hier modifiziert werden muß, da die kleine laterale Kristallitgröße eine dominante Rolle spielt. Mit zunehmender Schichtdicke wird die kohärente Streuung schwächer wie in Abb. 4.35 zu sehen ist. Die Dominanz des auflösungsbegrenzten Intensitätsmaximum für die Schicht mit einer Dicke von 50 nm kann allerdings nicht auf eine geringere Versetzungsdichte für dünne Schichten zurückzuführen sein, wie es bei Miceli und Palmstrøm [117] der Fall ist. Letzteres gilt nur für epitaktische Systeme, bei denen die Gitterfehlانpassung moderat und das Modell der kritischen Schichtdicke, ab der eine Relaxation durch Versetzungseinbau stattfindet, praktikabel ist [118]. Im Fall von GaN/Saphir ist die Gitterfehlانpassung dermaßen groß, daß bereits nach den ersten Monolagen ein relaxiertes Schichtwachstum zu erwarten ist. Die Versetzungsdichte für GaN/Saphir ist deshalb bereits an der Grenzfläche maximal und nimmt in der Regel mit zunehmender Schichtdicke ab. Die Entwicklung der  $\omega$ -Scans deutet darauf hin, daß die starke Kopplung zwischen Schicht und Substrat, die den kohärenten Anteil der Streuung hervorruft, mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Auch für zunehmende Pufferschichtdicken (siehe Abb. 4.33) geht der kohärente Streuanteil verloren, d. h. nur dünne GaN-Pufferschichten können eine so feste Korrelation zum Substrat herstellen, daß es zu kohärenten Streueffekten kommt.

### Defektstruktur der GaN-Puffer-Proben

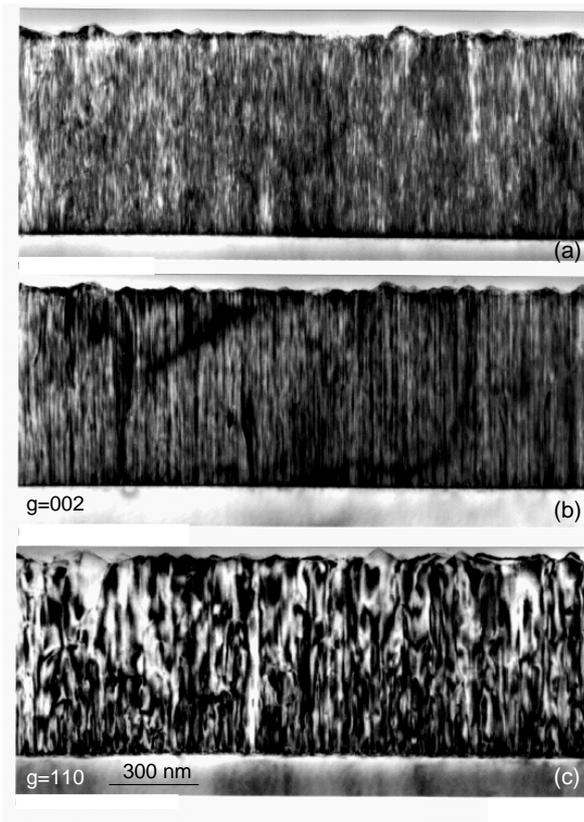
Die genauesten Informationen über die vorliegende Defektstruktur in den Kristallen erhält man über TEM-Aufnahmen. In Abb. 4.37 ist eine Querschnittsaufnahme der 1870 nm dicken GaN-Schicht auf einem 3 nm dicken GaN-Puffer zu sehen. Besonders auffällig sind die starken Kontraste, die parallel zur Wachstumsrichtung von der Substrat-Schicht-Grenzfläche bis zur Oberfläche verlaufen. Sie lassen auf eine hohe Dichte an durchlaufenden Versetzungen oder anderen ausgedehnten Defekten schließen, die sich über die gesamte Schichtdicke nicht ändert. Die Kristallite sind in lateraler Richtung sehr schmal, aber perfekt entlang der Wachstumsrichtung ausgerichtet.



**Abbildung 4.37:** TEM-Querschnittsaufnahme der 1870 nm dicken GaN-Schicht auf einem 3 nm dicken GaN-Puffer.

Anhand von Zweistrahlexperimenten können die Versetzungstypen mittels des Sichtbarkeitskriteriums voneinander unterschieden werden. Wenn der Beugungsvektor  $\vec{g}$  senkrecht auf dem

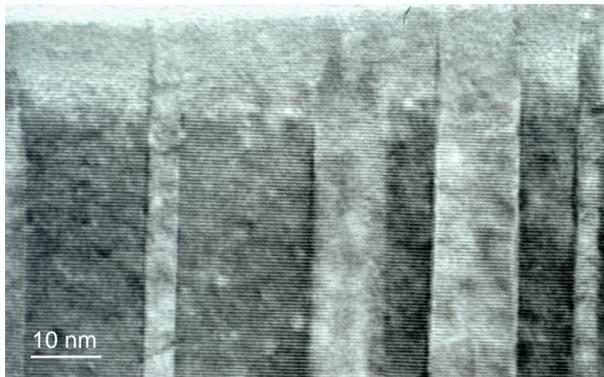
Burgersvektor  $\vec{b}$  der Versetzung steht, dann ist die Versetzung unter diesen Beugungsbedingungen unsichtbar. Folglich sind für  $\vec{g} = 110$  reine Schraubenversetzungen mit  $\vec{b} = [0001]$  und für  $\vec{g} = 002$  reine Stufenversetzungen mit  $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$  unsichtbar. Gemischte Versetzungen werden unter beiden Bedingungen erfaßt. Zweistrahllexperimente, die von H. Selke an der Probe N312 (660 nm GaN-Schicht auf 3 nm GaN-Puffer) durchgeführt und ausgewertet wurden, haben für beide Beugungsbedingungen einen deutlichen Kontrast ergeben, was in Abb. 4.38 dokumentiert ist.



**Abbildung 4.38:** An der Probe N312 (660 nm GaN-Schicht auf 3 nm GaN-Puffer) durchgeführte TEM-Untersuchungen. Aufnahme (a) wurde unter symmetrischen Beugungsbedingungen erstellt. Bei den Aufnahmen (b) und (c) handelt es sich um Zweistrahllexperimente mit den angegebenen Beugungsvektoren. Der Maßstab ist in allen drei Abbildungen gleich.

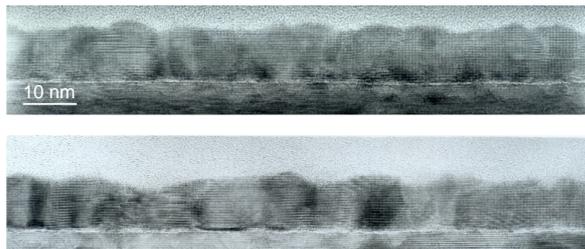
Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß in der Probe die Dichte an Stufen- und Schraubenversetzungen ähnlich hoch ist oder daß es sich überwiegend um gemischte Versetzungen handelt. Der Anteil an Versetzungen mit Stufenkomponente wurde aus den TEM-Aufnahmen auf  $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  abgeschätzt. Der aus der (302)-Rockingkurvenbreite abgeschätzte Wert für zufällig verteilte Stufenversetzungen liegt bei  $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Für diesen Versetzungstyp stimmen die aus den beiden Untersuchungsmethoden resultierenden Werte recht gut überein. Im Gegensatz hierzu sollte die Schraubenversetzungsdichte, wenn man sie aus den (002)-Rockingkurven abschätzt, in der Größenordnung von  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  liegen und somit deutlich geringer sein als die Stufenversetzungsdichte. Dieses Resultat und der deutliche Kontrast im Zweistrahllexperiment mit  $\vec{g} = 002$  können nur erklärt werden, wenn letzterer nicht durch reine Schraubenversetzungen hervorgerufen wird. Ein möglicher Verursacher dieses Kontrastes sind Inversionsdomänen, die in MBE-GaN-Schichten auf Tieftemperaturpuffern in hoher Dichte vorliegen können. Ein Beispiel zeigt die HRTEM-

Aufnahme in Abb. 4.39. Der mittlere Abstand zwischen den Inversionsdomänen beträgt hier etwa 24 nm, und ihre Dichte konnte auf  $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  abgeschätzt werden. Inversionsdomänen treten verstärkt bei Schichten auf, die mit MBE oder HVPE hergestellt werden, während in MOCVD-Filmen in der Regel keine solchen Defekte vorhanden sind [25]. Ihre Dichte wird stark durch die Substratvorbehandlung beeinflusst, und ihre Breite liegt typischerweise zwischen 3 und 20 nm in MBE-Schichten [25]. Romano et al. [25] gehen davon aus, daß sich Inversionsdomänengrenzen an Stufen des Substrats ausbilden, wie dies in Abb. 2.4 gezeigt wurde. Die Ga-Atome enthaltenden (001)-Ebenen waren dort um  $s = \pm \frac{c}{8}$  an einer Domänengrenze gegeneinander verschoben.



**Abbildung 4.39:** HRTEM-Querschnittsaufnahme der 1870 nm dicken GaN-Schicht auf einem 3 nm dicken GaN-Puffer.

Die große Dichte an Inversionsdomänen wird in den hier betrachteten Schichten durch den GaN-Puffer hervorgerufen. Wie TEM-Untersuchungen gezeigt haben, bleiben die beim Tieftemperaturwachstum entstehenden kleinen, gegeneinander verkippten Kristallite im Puffer auch nach dem Hochheizen auf Wachstumstemperatur erhalten. Dies ist in Abb. 4.40 zu sehen.



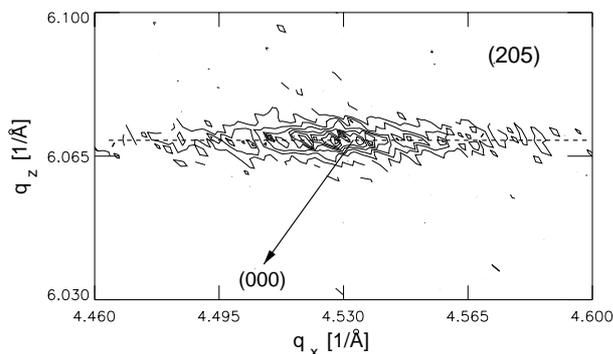
**Abbildung 4.40:** Hochauflösende TEM-Aufnahmen eines 10 nm dicken GaN-Puffers vor (oben) und nach (unten) dem Hochheizen auf Wachstumstemperatur. In beiden Aufnahmen ist der Maßstab identisch.

Die darüber gewachsene GaN-Schicht übernimmt diese vorgegebene stufige Struktur und bildet Inversionsdomänen aus, die bis zur Oberfläche der Schicht erhalten bleiben. Die Kristallite sind alle perfekt entlang der Wachstumsrichtung ausgerichtet, somit kann keine geometrische Selektion, die ein laterales Wachstum ermöglicht, stattfinden.

### Diskussion der Ergebnisse zur Defektstruktur

Diese perfekte Ordnung entlang der  $c$ -Achse schließt eine kurzreichweitige Rotation, wie im Falle von Miceli und Palmstrøm [117], als Grund für die in der Röntgenbeugung beobachtete diffuse Streuung aus. Vielmehr wies die Reflexabhängigkeit der diffusen Streuung bereits auf

eine beschränkte laterale Kohärenz als Ursache dieser Streubeiträge hin. Die TEM-Bilder legen es nahe, diese Kohärenzlänge mit der lateralen Ausdehnung der Inversionsdomänen gleichzusetzen. Aus der HWB der diffusen Streuung von ca.  $9000''$  ergibt sich eine mittlere Kohärenzlänge von etwa 20 nm, was mit der aus den TEM-Aufnahmen abgeschätzten lateralen Ausdehnung der Inversionsdomänen von 24 nm gut übereinstimmt. Diese Modellvorstellung enthält ebenfalls zwanglos die vertikal gleichmäßige atomare Verrückung, die laut Referenz [117] für die betrachteten Beugungsphänomene verantwortlich ist. Sie wäre im vorliegenden Fall gerade  $s = \pm \frac{c}{8}$ . Da sich die eingeschränkte laterale Kohärenzlänge in den betrachteten Schichten als dominanter Faktor bei der Beugung an symmetrischen Reflexen herausgestellt hat, sollte man erwarten, daß auch die asymmetrischen Reflexe durch diese Kristalleigenschaft maßgeblich beeinflußt werden. Daß dies der Fall ist wird in Abb. 4.41 deutlich, in der die RGK des (205)-Reflexes für die 660 nm dicke GaN-Schicht, die auf einem 3 nm dicken GaN-Puffer gewachsen wurde, dargestellt ist. Die Hauptachse der Ellipse, durch die der Reflex beschrieben werden kann, liegt orthogonal zur Oberflächennormale der Schicht. Ein solches Verhalten war für GaN-Schichten auf Tieftemperaturpuffern systematisch für alle untersuchten Reflexe mit Netzebenenneigungswinkeln bis zu  $59^\circ$  gefunden worden, wie Abb. 3.14 zeigte. Das ist ein eindeutiges Indiz dafür, daß die Orientierung der RGP nur durch die kleine laterale Kristallitgröße bestimmt wird (siehe Abb. 3.13).



**Abbildung 4.41:** (205)-RGP der auf einem 3 nm dicken GaN-Puffer gewachsenen 660 nm dicken GaN-Schicht. Eingezeichnet sind die Ursprungsgerade und die Lage der Hauptachse der den Reflex beschreibenden Ellipse.

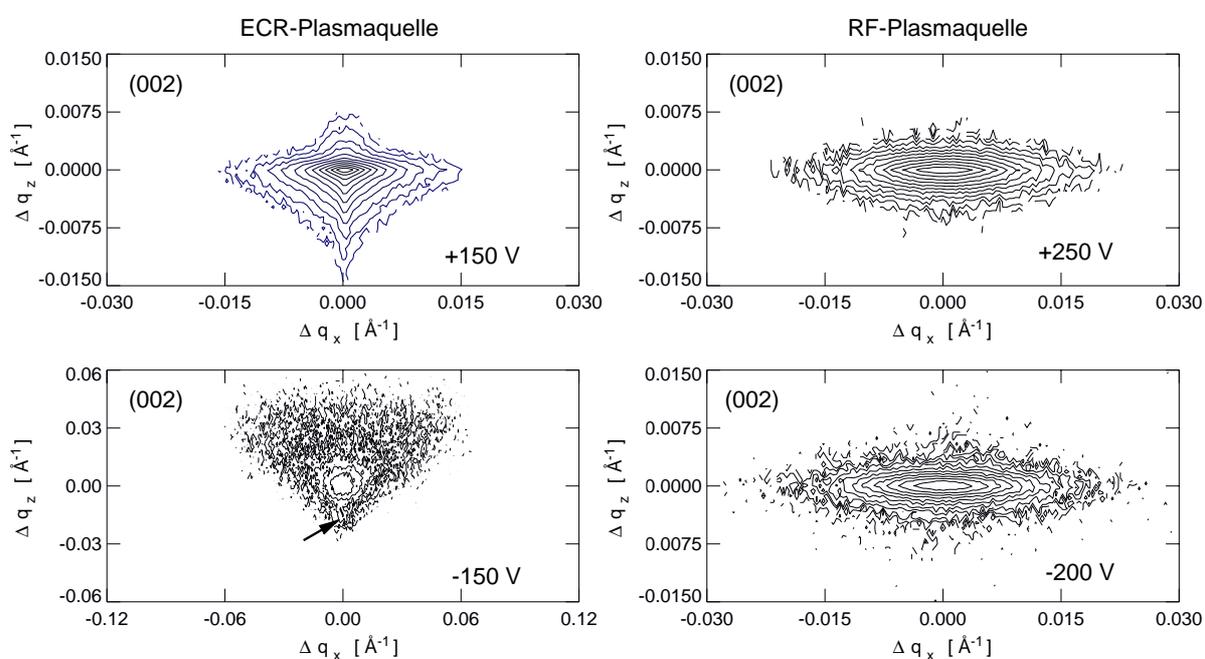
Aus den Messungen in schiefssymmetrischer Beugungsgeometrie ergab sich für den (302)- $\omega$ -Scan eine HWB von  $3300''$ , woraus eine Stufenversetzungsdichte für zufällig verteilte Versetzungen von  $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  resultiert. Die hohe Stufenversetzungsdichte, die mit einer Verdrehung der Kristallite um ihre Oberflächennormale verbunden ist, bedeutet, daß die Ordnungsphänomene nur in Wachstumsrichtung auftreten, während die Kristallite in der Wachstumsebene stark gegeneinander verdreht sind. Gleiches berichten Miceli und Palmstrøm für die von ihnen untersuchten ErAs-Schichten. Für asymmetrische Reflexe fanden sie kein auflösungsbegrenztes Intensitätsmaximum, was sie damit interpretieren, daß das Substrat kein effektives Medium für eine Ordnung in der Wachstumsebene darstellt. Die hier untersuchten GaN-Schichten auf GaN-Tieftemperaturpuffern werden folglich durch die stufige Struktur des Puffers in Wachstumsrichtung geordnet und bilden Inversionsdomänen aus. Sie bekommen aber auch die deutliche Verdrehung der Kristallite im Puffer aufgeprägt, die sich in der hohen Stufenversetzungsdichte widerspiegelt.

### **Zusammenfassung**

Im vorangegangenen Abschnitt wurden strukturelle Besonderheiten untersucht, die bei MBE-GaN-Schichten auftreten, die auf GaN-Tieftemperaturpuffern abgeschieden wurden. Hierzu gehören eine spezielle Form der (002)- $\omega$ -Dreiaachsen-Scans, Schichtdickenszillationen in den radialen Scans und große HWB für asymmetrische Reflexe. Die Entwicklung der Rockingkurvenbreiten mit der Beugungsordnung ließ darauf schließen, daß die Schichten durch geringe laterale Kohärenzlängen geprägt sind. Aus TEM-Aufnahmen war ersichtlich, daß die Schichten aus schmalen Kristalliten bestehen, die perfekt entlang der  $c$ -Achse orientiert sind. Desweiteren wurde eine hohe Dichte an Stufenversetzungen und Inversionsomänen konstatiert. Vor allem die Inversionsdomänen wurden mit den in der Röntgenbeugung beobachteten Phänomenen in Verbindung gebracht.

### 4.3.2 Beim Wachstum induzierte Ionenschäden

Wie in Kapitel 2.2 erläutert wurde, kann der atomare Stickstoff für das MBE-Wachstum durch eine Plasmaentladung erzeugt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben untersucht, bei deren Wachstum der atomare Stickstoff entweder durch eine Elektron-Zyklotron-Resonanz- oder einer Radiofrequenz-Plasmaquelle (ECR- und RF-Plasmaquelle) geliefert wurde.<sup>1</sup> Bei den Plasmaentladungen werden nicht nur Atome, sondern auch Ionen erzeugt, deren Dichte bei der ECR-Quelle  $2 \cdot 10^3$ mal größer ist als bei der RF-Quelle [10]. Der Einfluß der Ionen auf das MBE-Wachstum soll im folgenden Abschnitt an je einer Probenserie pro Plasmaquelle untersucht werden. Dabei wurde jeweils die elektrische Substratvorspannung (im folgenden kurz Vorspannung genannt) variiert. Die Vorspannung überstrich Werte von -200 V bis 250 V, womit die Stickstoffionen entweder zum Substrat hin beschleunigt oder stark abgebremst und abgestoßen wurden. Dies gestattete es, den Ionenanteil und damit induzierte Ionenschäden in den Proben gezielt zu variieren.



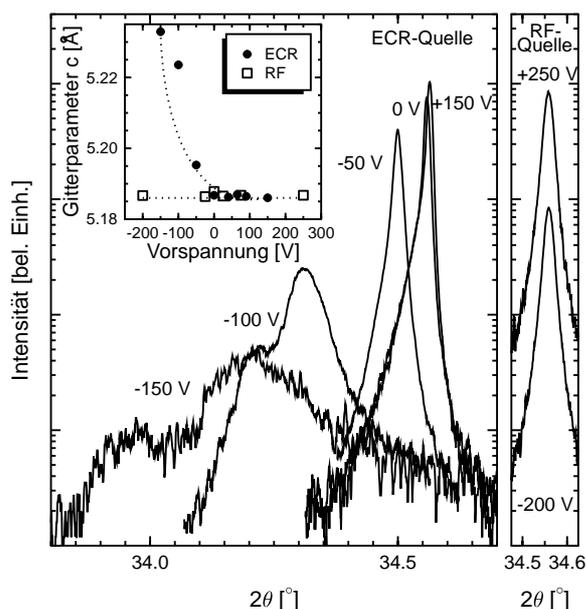
**Abbildung 4.42:** (002)-RGK für ECR- und RF-Proben, die bei den extremen verwendeten Werten der Substratvorspannung gewachsen wurden. Der Ausschnitt des reziproken Raums links unten für die bei -150 V hergestellte ECR-Probe ist in jede Richtung um den Faktor 4 größer als die anderen. Der Pfeil markiert ein Nebenmaximum in der Intensitätsverteilung.

Wie sich durch Ionenimplantation hervorgerufene Ionenschäden auf die strukturellen Eigenschaften von Einkristallen auswirken wurde kurz in Kapitel 3.2 beschrieben. Zur genauen Untersuchung der strukturellen Veränderungen in Abhängigkeit von der Vorspannung werden im

<sup>1</sup>Im folgenden wird der Einfachheit halber häufig einfach von ECR- oder RF-Proben gesprochen.

folgenden (002)-Dreiaachsen-Messungen und RGK von (002)- und (205)-Reflexen präsentiert und die Ergebnisse mit TEM-Aufnahmen verglichen. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um die ECR-Proben N97 (-150 V), N79 (-100 V), N73 (-50 V), N72 (0 V), N77 (150 V) und um die RF-Proben N220 (-200 V), N224 (-25 V), N223 (0 V), N222 (25 V), N225 (75 V), N221 (250 V). Die Schichten wurden von Dr. S. Einfeldt und U. Birkle aus der Arbeitsgruppe von Prof. Hommel hergestellt.

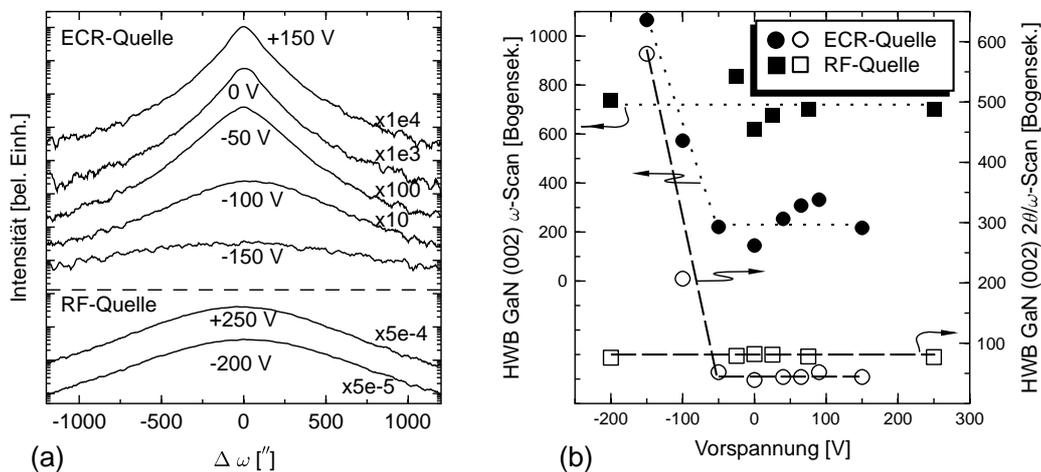
In Abb. 4.42 sind im Vergleich die RGK um den (002)-Reflex für beide Probenserien bei den Extremwerten der verwendeten Substratvorspannung gezeigt. Die RGP von ECR- und RF-Proben unterscheiden sich prinzipiell in ihrer Form. Während die RGP der ECR-Proben (links) eine annähernd dreieckige Form haben, die sich mit Variation der Vorspannung verändert, werden die RGP der RF-Proben besser durch Ellipsen beschrieben, deren Form durch die Vorspannung nicht beeinflusst wird. Im Falle der ECR-Proben sind (002)-RGP für positive Vorspannung und ohne Vorspannung asymmetrisch bezüglich  $q_z$  derart, daß die Intensität zu größeren  $q_z$ -Werten hin schneller abfällt. Bei einer Vorspannung von -50 V ist der (002)-RGP bezüglich  $q_z$  fast symmetrisch, und ab -100 V tritt ein schwaches Nebenmaximum (in der Abbildung durch einen Pfeil kenntlich gemacht) bei kleineren  $q_z$ -Werten auf. Hinzu kommt eine Aufweitung des reziproken Gitterpunktes sowohl in  $q_z$ - als auch in  $q_x$ -Richtung, die sich in den HWB und der Ausdehnung der diffusen Streuung in den Flanken bemerkbar macht. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß in der RGK der bei -150 V hergestellten Probe ein wesentlich größerer Ausschnitt des reziproken Raumes dargestellt ist.



**Abbildung 4.43:** (002)-Dreiaachsen- $2\theta/\omega$ -Scans für die ECR- (links) und RF-Proben. In der links oben eingefügten Abbildung sind die aus den Hauptmaxima bestimmten Gitterparameter  $c$  für beide Probenserien in Abhängigkeit von der Vorspannung dargestellt.

Die Betrachtung von Dreiaachsen-Linienscans durch die RGP ermöglicht es, die mit der variierenden Vorspannung einhergehenden strukturellen Veränderungen in den Schichten zu quantifizieren. In Abb. 4.43 sind im Vergleich die (002)-Dreiaachsen- $2\theta/\omega$ -Scans für die beiden Probenserien

en dargestellt. Während bei den RF-Proben (rechts) selbst für die Extremwerte der angelegten Substratvorspannung kein Einfluß auf das Profil und die Lage des Intensitätsmaximums zu sehen ist, sind deutliche Veränderungen bei den ECR-Proben zu erkennen. Das Maximum verliert mit zunehmender negativer Vorspannung an Intensität und verschiebt sich zu kleineren Winkeln. Zusätzlich tritt ab einer Vorspannung von -100 V ein Nebenmaximum bei kleineren Winkeln auf, das auch schon in den reziproken Gitterkarten beobachtet wurde. Diese Phänomene spiegeln sich in der Gitterkonstanten  $c$  wieder, die links oben in Abb. 4.43 in Abhängigkeit von der Vorspannung für beide Plasmaquellen dargestellt ist. Der Gitterparameter wurde hier immer aus dem Hauptmaximum bestimmt. Während  $c$  über den gesamten Vorspannungsbereich für die mit der RF-Plasmaquelle hergestellten Proben konstant bleibt, ist eine deutliche Zunahme für negative Vorspannungen bei den ECR-Proben zu sehen.



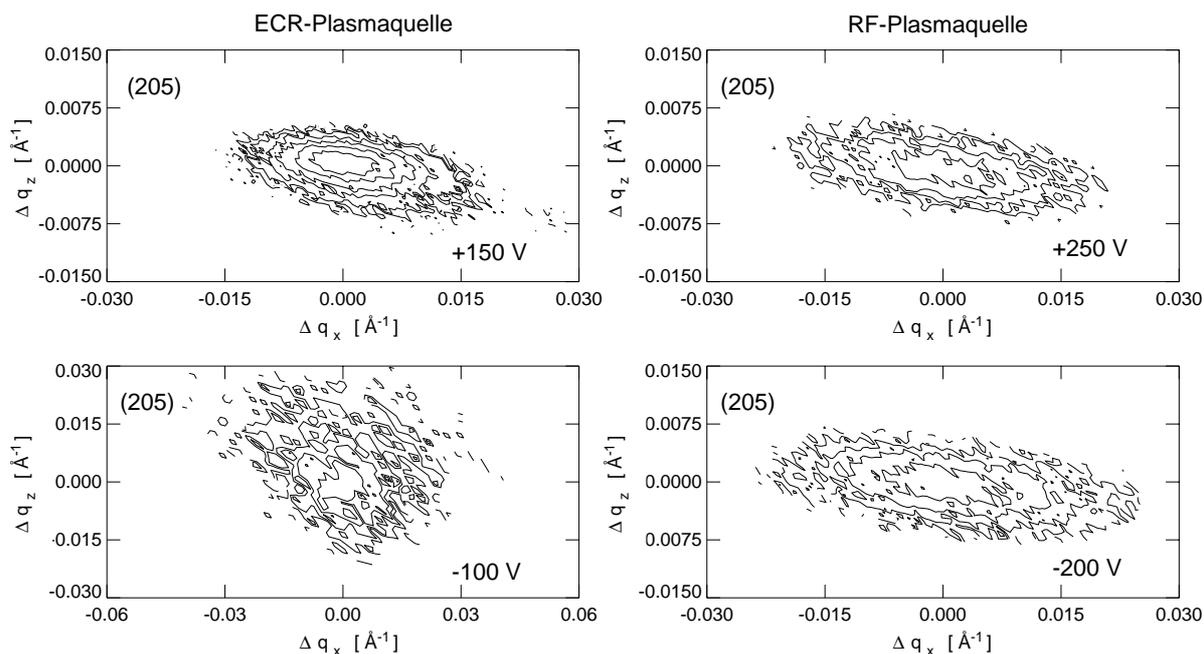
**Abbildung 4.44:** (002)-Dreiachsen- $\omega$ -Scans für die ECR- und die RF-Proben (a). HWB aller (002)- $\omega$ - und  $2\theta/\omega$ -Dreiachsen-Scans für beide Plasmaquellen in Abhängigkeit von der Vorspannung (b).

Die entsprechenden  $\omega$ -Dreiachsen-Scans sind in Abb. 4.44 (a) dargestellt. Auch hier ist keine Veränderung in Abhängigkeit von der Vorspannung für die RF-Proben zu erkennen (unten), wohingegen mit zunehmender negativer Vorspannung bei den ECR-Proben eine klare Zunahme der HWB mit einer Abnahme der maximalen Intensität verbunden ist (oben).

Die HWB in Abhängigkeit von der Vorspannung sind in Abb. 4.44 (b) nochmals zusammengefaßt, in der die Unterschiede zwischen den beiden Serien klar hervortreten. Für die mit der ECR-Plasmaquelle hergestellten Proben ist der deutliche Anstieg der HWB für beide Scanrichtungen hin zu negativen Vorspannungen zu erkennen, während kein Einfluß der Vorspannung auf die HWB der RF-Proben ersichtlich ist. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die HWB der ECR-Proben in dem Vorspannungsbereich von -50 V bis +150 V systematisch kleiner sind als die der RF-Proben, was auf eine kleinere Verkippung der Mosaikblöcke und/oder größere laterale ( $\omega$ -Scans) und vertikale ( $2\theta/\omega$ -Scans) Kohärenzlängen schließen läßt.

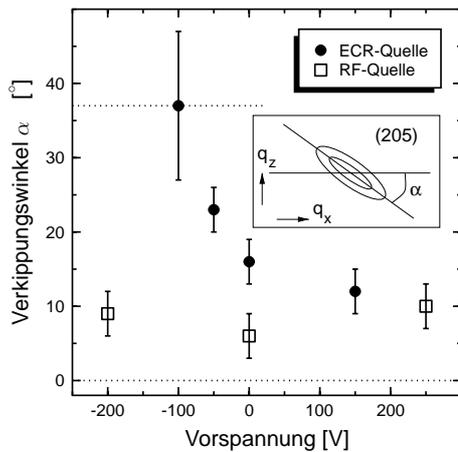
Neben dem symmetrischen (002)-Reflex wurde der asymmetrische (205)-Reflex untersucht, um

Informationen über laterale Schichteigenschaften zu erhalten. Da das Signal-Rausch-Verhältnis bei diesen Messungen sehr gering war, mußte auf die Aufnahme von Dreiaachsen-Linienscans verzichtet werden.



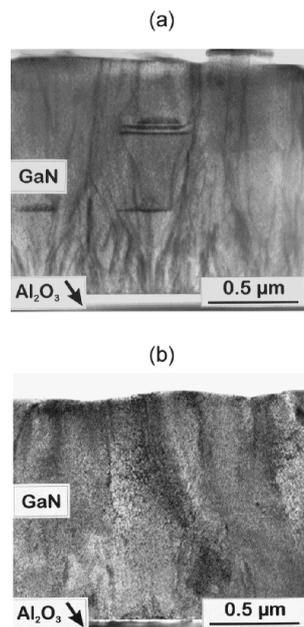
**Abbildung 4.45:** (205)-RGK für ECR-Proben, die bei 150 V und -100 V gewachsen wurden, und für die bei den extremalen Vorspannungen hergestellten RF-Proben. Der Ausschnitt des reziproken Raums links unten für die bei -100 V mit der ECR-Plasmaquelle hergestellte Probe ist in jede Richtung um den Faktor 2 größer als die anderen.

In Abb. 4.45 sind die reziproken Gitterkarten der (205)-Reflexe für die ECR-Proben, die bei 150 V und -100 V gewachsen wurden, und für die bei den angewendeten Extremwerten der Vorspannung hergestellten RF-Proben zu sehen. Für die bei einer Vorspannung von -150 V mit der ECR-Plasmaquelle hergestellte Probe war die gebeugte Intensität so gering, daß keine (205)-RGK mehr erstellt werden konnte. Stattdessen ist die RGK der bei -100 V gewachsenen Probe dargestellt. Die reziproken Gitterpunkte beider Probenserien ähneln sich in ihrer Form und Orientierung. Für die meisten Proben können sie sehr gut durch Ellipsen beschrieben werden, deren große Hauptachse leicht gegen die  $q_x$ -Achse geneigt ist. Dagegen ist für die ECR-Proben eine deutliche Aufweitung der RGP hin zu negativen Vorspannungen zu erkennen (auch hier muß die unterschiedliche Skala in den Darstellungen berücksichtigt werden). Unter Anwendung des Modells für Mosaikkristalle läßt die Orientierung der RGP den Schluß zu, daß bei beiden Serien sowohl die eingeschränkte laterale Kohärenz als auch die Verkippung der Mosaikblöcke gegeneinander wirksame Verbreiterungsmechanismen der RGP darstellen. Der (205)-Reflex der RF-Proben verändert sich mit Variation der Vorspannung weder bezüglich seiner Größe noch seiner Form.



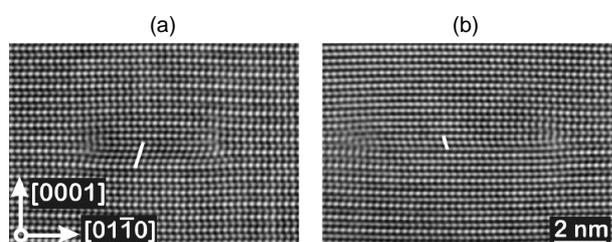
**Abbildung 4.46:** Winkel  $\alpha$  zwischen der Hauptachse der den RGP beschreibenden Ellipse und der  $q_x$ -Achse für beide Probenreihen in Abhängigkeit von der Vorspannung. In der eingefügten Skizze ist schematisch gezeigt, wie der Winkel  $\alpha$  definiert wurde. Die gestrichelten Linien geben die möglichen Extremwerte an, die  $\alpha$  für den (205)-Reflex erreichen kann.

In Abb. 4.46 wurde die Orientierung der (205)-RGP über den Winkel  $\alpha$  quantifiziert und gegen die Vorspannung für beide Serien aufgetragen. Für die ECR-Proben ist die Zunahme des Winkels bei negativen Vorspannungen deutlich zu sehen. Der Fehler für die bei -100 V hergestellte Probe ist hier sehr groß, da die Form des stark verrauschten RGP nur noch näherungsweise einer Ellipse entspricht und daher die Bestimmung der Hauptachse entsprechend ungenau wird. Dennoch kann man aus der Abbildung schließen, daß im Falle der ECR-Proben die Verbreiterung senkrecht zum Streuvektor für negative Vorspannungen dominant wird, so daß ausgehend vom Mosaikblockmodell die Verkipfung der Blöcke gegeneinander zum hauptsächlichen Verbreiterungsmechanismus wird.



**Abbildung 4.47:** TEM-Querschnittsaufnahmen der bei -50 V (a) und -100 V (b) gewachsenen ECR-Proben. Beide Bilder wurden entlang der  $\langle 2\bar{1}10 \rangle$ -Richtung aufgenommen.

Zur genaueren Analyse der Änderung der Defektstruktur in den bei negativen Vorspannungen gewachsenen ECR-Proben, die sich durch die Variation der HWB der Beugungsprofile, Gitterparameter, Form der (002)-RGP und Orientierung der (205)-RGP in der Röntgenbeugung bemerkbar macht, wurden TEM-Untersuchungen herangezogen. Proben, die ohne Vorspannung mit beiden Plasmaquellen gewachsen wurden, zeigen bei TEM-Querschnittsaufnahmen eine vergleichbare Defektstruktur, die durch eine hohe Dichte an durchlaufenden Versetzungen und Stapelfehler an der Grenzfläche zum Substrat geprägt wird. Bei negativen Vorspannungen tritt neben den genannten Defekten ein fleckiger Kontrast bei den ECR-Proben auf, der zu höheren negativen Vorspannungen hin zunimmt und in  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  oder  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ -Richtung zu sehen ist. Dies ist in Abbildung 4.47 gezeigt, in der für die ECR-Proben mit Vorspannungen von -50 V und -100 V die TEM-Bilder dargestellt sind, die entlang der  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ -Richtung aufgenommen wurden.



**Abbildung 4.48:** HRTEM-Aufnahmen eines extrinsischen (a) und eines intrinsischen  $I_1$  (b) Stapelfehlers in der Basalebene der ECR-Probe, die bei einer Vorspannung von -100 V abgeschieden wurde. Die Ebenen mit einer Zinkblende-Stapelfolge sind durch Striche kenntlich gemacht. Der Elektroneneinfall erfolgte entlang  $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{GaN}}$ . In beiden Aufnahmen ist der Maßstab identisch.

HRTEM-Aufnahmen zeigen, daß der fleckige Kontrast durch Stapelfehler in der Basalebene hervorgerufen wird. Zwei dieser Stapelfehler sind in Abbildung 4.48 zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, daß die (002)-Netzebenen eine zusätzliche Ebene enthalten, die vermutlich das Ergebnis einer Ausscheidung interstitieller Atome darstellt. Die Präzipitate sind scheibenförmig und haben einen Durchmesser von etwa 5-7 nm. Ihre Dichte wurde aus den HRTEM-Aufnahmen auf ca.  $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  für die bei -100 V hergestellte ECR-Probe abgeschätzt.

Prinzipiell gibt es zwei unterschiedliche Arten von Kristallfehlern, die an partielle Versetzungsschleifen gebunden sind. Zu ihrer Identifikation anhand von HRTEM-Aufnahmen ist es ausreichend, die Wurtzitstruktur als einfache hcp-Stapelfolge (hexagonal dichteste Kugelpackung) ...*ABABAB*... entlang der [001]-Richtung zu betrachten. *A* und *B* entsprechen identischen GaN-Doppelschichten, wobei *B* um  $\frac{1}{3}[1\bar{1}00]$  gegenüber *A* verschoben ist. Eine weitere mögliche Stapelposition *C* entsteht durch eine Verschiebung um  $\frac{1}{3}[\bar{1}100]$  bezüglich *A*. In Abb. 4.48 (a) ist die Stapelfolge quer durch den Kristallfehler ...*ABABABCABABAB*... . In dieser Sequenz sind die fünf Schichten mit Stapelfolge für die Zinkblendestruktur ...*ABC*... überstrichen. Diese Art von Kristallfehlern sind vom extrinsischen Typ und an eine partielle Versetzung vom Frank-Typ mit Burgersvektor  $-\frac{1}{2}\langle 0001 \rangle$  gebunden. Typischerweise beträgt der Durchmesser der Versetzungsschleife 5 nm. Die anderen beobachteten Stapelfehler zeigen eine Stapelfolge ...*ABABACACAC*... Sie sind mit einer Verschiebung des Gitters oberhalb des Fehlers um  $\frac{1}{3}[\bar{1}100]$  verknüpft. Dies ist gut in Abb. 4.48 (b) sehen, wenn man die (002) Netzebenen mit Zinkblende-Stapelfolge (in diesem Fall drei) zählt, oder indem man unter sehr flachem Winkel entlang der [001]-Richtung

schauf. Hierbei handelt es sich um einen intrinsischen Stapelfehler vom Typ  $I_1$ , gebunden an eine partielle Versetzung vom Frank-Shockley-Typ mit Burgersvektor  $-\frac{1}{6}\langle 2\bar{2}0\bar{3}\rangle$ . Die Dichte dieser Versetzungen mit einem Durchmesser von 7 nm scheint etwas höher zu sein als die der extrinsischen Fehler, was auf die geringere Stapelfehlerenergie der  $I_1$  Fehler im Vergleich zu den extrinsischen Fehlern zurückzuführen sein könnte.

## Diskussion

Von einem fleckigen Kontrast in TEM-Querschnittsaufnahmen wurde bereits von Powell et al. [119] und Lee et al. [120] im Zusammenhang mit GaN-Wachstum mit  $N_2^+$  und  $NH_x^+$  Ionen berichtet. Auch für die Implantation von hochenergetischen Ca und Ar Ionen in GaN ist dieses Phänomen bekannt [121]. Es kann ausgeschlossen werden, daß der Kontrast durch die Probenpräparation verursacht wird, da alle Proben unter denselben Bedingungen vorbereitet wurden und der fleckige Kontrast nur bei den mit negativer Vorspannung gewachsenen ECR-Proben auftritt. Der Kontrast wird hier auf die Ausscheidung von interstitiell eingelagerten Atomen zurückgeführt. Beide Typen von Versetzungsschleifen bewirken eine Verbiegung der (001)-Netzebenen und damit eine stärkere Verkippung der Mosaikblöcke gegeneinander. Dies spiegelt sich sowohl in der Verbreiterung der (002)- $\omega$ -Scans als auch in der Rotation der (205)-RGP wider. Obwohl einzelne Punktdefekte weder mit TEM noch mit XRD detektiert werden können, kann man dennoch davon ausgehen, daß ihre Dichte sehr hoch ist, da ansonsten keine Ausscheidung stattfinden würde.

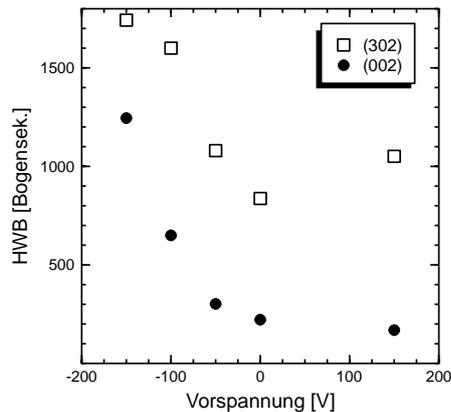
Sowohl beide Typen von Versetzungsschleifen als auch die interstitiell eingelagerten Atome bewirken eine Aufweitung des Kristallgitters [70, 121–123]. Dies wird durch die Verschiebung der Intensitätsmaxima in den  $2\theta/\omega$ -Scans und das auftretende Nebenmaximum deutlich. Das Auftreten eines Nebenmaximums im radialen Scan ist von Implantationsexperimenten bekannt, die exemplarisch in Kapitel 3.2 vorgestellt wurden. Eine andere mögliche Ursache für das Nebenmaximum könnten kubische Einschlüsse in den Schichten sein. Kurobe et al. [124] beobachteten in den radialen Scans ebenfalls ein Nebenmaximum bei kleineren Winkeln, das sie kubischen Einschlüssen zuordnen konnten. Für die hier untersuchten Proben wurde die Präsenz von kubischen Einschlüssen mittels  $q$ -Scans über die (10l)-Reflexe ausgeschlossen. Mit zunehmender Ionendosis verschiebt dieses Intensitätsmaximum zu kleineren Winkeln. Analog wird im vorliegenden Fall der GaN-Schichten der Abstand zwischen Haupt- und Nebenmaximum mit zunehmender negativer Vorspannung für die ECR-Proben größer.

Obwohl die Parallelen zwischen der Ionenimplantation und den verschiedenen Vorspannungsexperimenten deutlich sind, muß man auch auf die Unterschiede zwischen den beiden Verfahren achten. Die Energie der durch die Substratvorspannung beschleunigten Stickstoffionen beträgt nur einige zehn Elektronenvolt [119], während bei der Ionenimplantation die Energien in der Größenordnung von zehn bis hundert Kiloelektronenvolt liegen. Aufgrund dieses Energieunterschieds sind die Eindringtiefen der Ionen völlig unterschiedlich. Während die projizierte Reichweite für ein Stickstoffion mit einer Energie von 50 eV ca. 4 Å beträgt, ist sie für eine Energie von 200 keV etwa 2500 Å<sup>2</sup>. Die auftretenden Effekte sind für die GaN-Schichten trotz der geringen

---

<sup>2</sup>Die Werte wurden mit TRIM91 berechnet.

Ionenenergien nur deshalb so deutlich zu sehen, weil beim Wachstum jede neue Schicht von den auftreffenden Ionen geschädigt wird. Dies ist der Grund für die gesamte Gitteraufweitung des Kristalls, die durch die zunehmenden Gitterparameter sichtbar wird. Bei der Ionenimplantation dagegen wird nur ein geringer Teil des gesamten Kristalls gestört, so daß das Intensitätsmaximum des Volumenkristalls oder der Schicht als Bezugspunkt dienen kann. Bei den ECR-Proben gibt es kein derartiges Referenzsignal, da die gesamte Schicht geschädigt ist.



**Abbildung 4.49:** HWHB der Zweiachsen-(002)- und (302)- $\omega$ -Scans in Abhängigkeit von der Substratvorspannung für die ECR-Proben.

In Abb. 4.49 sind die HWHB der (002)- und (302)- $\omega$ -Zweiachsen-Scans in Abhängigkeit von der Substratvorspannung für die ECR-Proben dargestellt. Eine deutliche Zunahme von +150 V bis -150 V um einen Faktor 7 in der (002)- und einen Faktor 2 in der (302)-HWHB ist zu erkennen. Der Anstieg könnte als Zunahme von Schrauben- und Stufenversetzungen interpretiert werden, was aber im Widerspruch zu den Ergebnissen, die aus der Transmissionselektronenmikroskopie erzielt wurden, stehen würde. Aus den TEM-Querschnittsaufnahmen geht nämlich hervor, daß die Substratvorspannung keinen Einfluß auf die Dichte an durchlaufenden Versetzungen hat. Die Verbreiterung des (002)-Reflexes für die betrachteten Schichten wird deshalb der Verbiegung der Netzebenen durch die eingebauten Versetzungsschleifen zugeschrieben, d. h. die Zunahme in der HWHB ist in diesem speziellen Fall nicht zwingend auf eine Erhöhung der Schraubenversetzungsdichte zurückzuführen. Da der (302)-Reflex nicht auf Stapelfehler sensitiv ist (siehe Formel 3.2.5), kann die Verbreiterung nicht durch derartige Kristallfehler verursacht werden. Eine mögliche Erklärung für die Verbreiterung könnten die durch die Versetzungsschleifen hervorgerufenen Dehnungsfelder sein. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die Zunahme an durchlaufenden Versetzungen von etwa  $5 \cdot 10^9$  auf  $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  in den TEM-Untersuchungen nicht festgestellt werden kann, weil der Kontrast durch die hohe Dichte an Versetzungsschleifen dominiert wird und somit jede andere Struktur verdeckt wird.

### Zusammenfassung

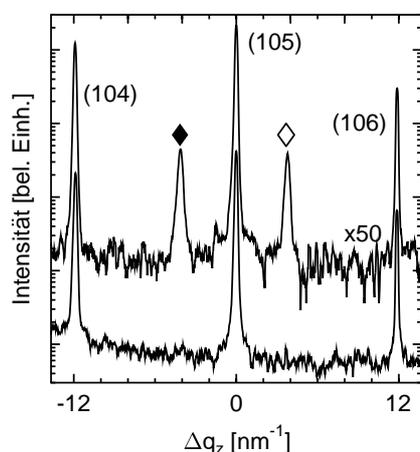
Im vorangegangenen Abschnitt wurden ECR- und RF-Proben mit XRD und TEM untersucht, deren Wachstum bei unterschiedlichen elektrischen Substratvorspannungen stattgefunden hat.

Die Vorspannungen wurden in einem Bereich zwischen -200 und 250 V variiert, was eine Änderung der Dichte und Energie der Ionen, die auf die Wachstumsoberfläche trafen, zur Folge hatte. Während für GaN-Schichten, die mit der ECR-Plasmaquelle hergestellt wurden, ein deutlicher Einfluß der Ionen bei negativen Vorspannungen zu vermerken war, konnte für die RF-Proben im gesamten Vorspannungsbereich keine Änderung der strukturellen Eigenschaften konstatiert werden. Der Ioneneinfluß machte sich durch eine Formänderung und Zunahme der HWB der (002)- und (205)-RGP bemerkbar, die im Falle der (002)-Reflexe durch Dreiachsen-Linien-Scans quantifiziert werden konnte. Über HRTEM-Aufnahmen wurden isolierte Stapelfehler in der Basalebene identifiziert, die auf die Ausscheidung von interstitiell eingelagerten Atomen zurückgeführt werden konnten. Trotz der großen Energieunterschiede wurden Parallelen zur Ionenimplantation gefunden, die aus der Schädigung jeder einzelnen Atomlage während des Wachstums resultiert. Die Zunahme der (002)- und (302)-Rockingkurvenbreiten konnte speziell für diese stark gestörten Proben nicht direkt mit einer Zunahme der durchlaufenden Schrauben- und Stufenversetzungen korreliert werden.

### 4.3.3 Stapelfehler und Polytypen

Stapelfehler, wie sie in Kapitel 2.3 beschrieben wurden, treten in der Regel in der Nähe der Grenzfläche zwischen Saphir und GaN auf [24]. Dort ist die Defektdichte insgesamt aufgrund der großen Gitterfehlpassung sehr hoch. Normalerweise stabilisiert sich die hexagonale Phase, wenn das Wachstum fortschreitet und die Defektdichte abnimmt. Das Wachstum der kubischen Phase kann unter bestimmten Wachstumsbedingungen gefördert werden, z. B. durch Wachstum auf kubischem Substratmaterial (GaAs, Si), durch niedrige Wachstumstemperaturen oder stickstoffarme Wachstumsbedingungen [125, 126].

Ob kubische Anteile in einer hexagonalen GaN-Schicht vorhanden sind, kann anhand des in Kapitel 3.2 eingeführten  $q$ -Scans über die (101)-Reflexe nachgewiesen werden (siehe Abb. 3.5). In Abb. 4.50 sind zwei Zweiachsen- $q$ -Scans zu sehen, die an einer 1  $\mu\text{m}$  dicken, C-dotierten RF-GaN-Schicht und einer 1320 nm dicken RF-Probe, die zwei 3 nm dicke GaN-Puffer enthält, aufgenommen wurden. Während bei der Doppelpufferprobe keine kubischen Reflexe zu sehen sind, treten sie bei der C-dotierten Schicht deutlich rechts und links vom hexagonalen (105)-Reflex auf.



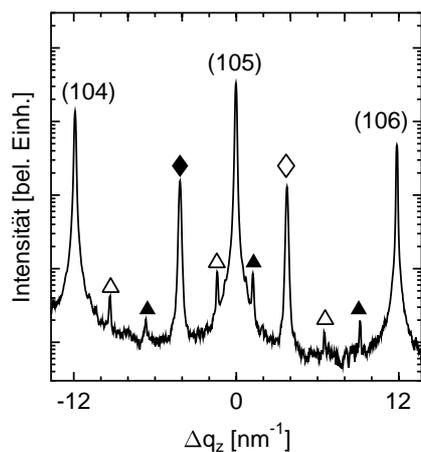
**Abbildung 4.50:** Zweiachsen- $q$ -Scans über die (101)-Reflexe, aufgenommen ohne Schlitzblenden vor dem Detektor, für die Proben N398 (unten) und N407. Probe N398 gehört zur GaN-Doppelpufferreihe (siehe Kapitel 4.2.5), Probe N407 ist C-dotiert. Die hexagonalen Reflexe sind indiziert, die kubischen durch Rauten gekennzeichnet.

Die beiden Messungen wurden aus einer Reihe von  $q$ -Scans ausgewählt, die an Proben aus verschiedenen Wachstumsserien durchgeführt wurden. Bislang konnte keine Korrelation zwischen einem bestimmten Wachstumsparameter und dem Auftreten der kubischen Phase gefunden werden. Hingegen konnte die Phasenreinheit sehr gut mit den optischen Eigenschaften der Schichten korreliert werden. Für Proben, die intensive kubische Reflexe zeigten, wurde auch eine deutliche kubische ( $D^0$ ,  $X$ )-Bande nachgewiesen. Dabei stimmen die relativen Intensitäten der den verschiedenen Phasen zugeordneten PL-Linien und XRD-Reflexe qualitativ gut überein [38].

Bei RF-MBE-Proben, die unter Standardbedingungen (siehe Kapitel 2.2.2) hergestellt wurden, wurde reproduzierbar ab einer Dicke von 4  $\mu\text{m}$  eine vermehrte Anhäufung von Stapelfehlern festgestellt [22]. Dieser Umschlag des Wachstums ist in Abb. 4.51 anhand einer TEM-Querschnittsaufnahme der Probe N472 mit einer ca. 5.4  $\mu\text{m}$  dicken GaN-Schicht zu sehen.

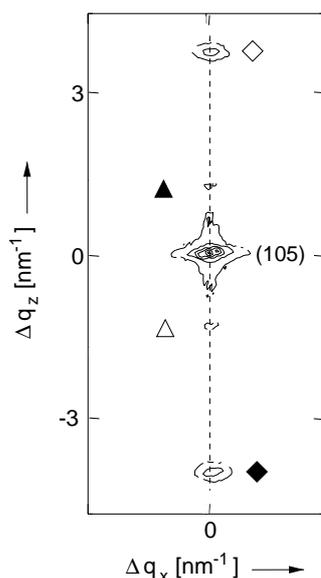


ungeraden Anzahl an beteiligten Schichten ist die Symmetrie der Struktur rhomboedrisch. Nach der Ramsdell-Notation kann sie mit  $9R$  bezeichnet werden und gehört zur Raumgruppe  $R3m$  [22].



**Abbildung 4.53:** Zweiachsen- $q$ -Scan, gemessen ohne Schlitzblende vor dem Detektor, über die (10 $l$ )-Reflexe der hexagonalen Phase für eine ca. 5.4  $\mu\text{m}$  dicke RF-MBE-Probe. Die Reflexe der kubischen Phase sind durch Rauten, die der rhomboedrischen Phase durch Dreiecke markiert. Die offenen Symbole sind den Zwillings-Reflexen zuzuordnen.

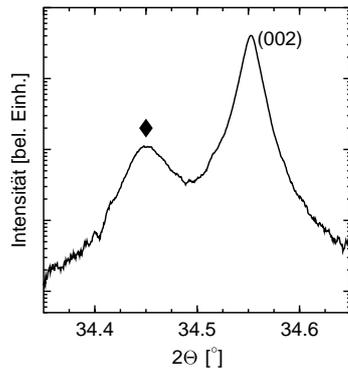
Für alle drei strukturellen Modifikationen liegen die  $a$ - und die  $c$ -Achse parallel, so daß auch die  $9R$ -Phase nicht mit einem (00 $l$ )-Scan detektiert werden kann. Ein  $q$ -Scan über die (10 $l$ )-Reflexe der wurztitischen Phase, in Abb. 4.53 dargestellt, zeigt jedoch neben den bereits in Abb. 4.50 illustrierten kubischen Reflexen, die bei Vielfachen von  $\frac{1}{3}(002)_{2H}$  auftreten, Intensitätsmaxima, die der rhomboedrischen Phase zugeordnet werden können. Sie treten bei Vielfachen von  $\frac{1}{9}(002)_{2H}$  auf. Auch die Zwillingsorientierungen sind deutlich zu erkennen.



**Abbildung 4.54:** Zweiachsen-RGK ohne Schlitzblende vor dem Detektor in der Umgebung des (105)-Reflexes des hexagonalen GaN für eine ca. 5.4  $\mu\text{m}$  dicke RF-MBE-Probe.

Anhand der RGK in der Umgebung des (105)-Reflexes des hexagonalen Polytyps in Abb. 4.54

wird deutlich, daß alle Reflexe der drei Polytypen auf einer parallel zur  $q_z$ -Achse verschobenen Linie liegen. Folglich haben alle drei Phasen innerhalb der experimentellen Genauigkeit denselben lateralen Gitterparameter  $a_{2H} = a_{3C} = a_R = 3.183 \text{ \AA}$ . Beim genaueren Betrachten der RGK fällt auf, daß der Abstand der Zwillingsreflexe vom (105)-Reflex der wurztitischen Phase sowohl für die kubische als auch für die rhomboedrische Phase variiert. Dies deutet darauf hin, daß die  $c$ -Parameter der beiden Phasen nicht exakt einem Vielfachen von  $\frac{1}{2} \cdot c_{2H}$  entsprechen, sondern etwas größer sind. Für die 9R-Phase ergibt sich ein  $c$ -Parameter von  $c_R = 23.38 \text{ \AA}$ .



**Abbildung 4.55:** (002)-  
Dreischachsen- $2\theta/\omega$ -Scan  
für eine ca.  $5.4 \mu\text{m}$  dicke  
RF-MBE-Probe.

Der (002)-Dreischachsen- $2\theta/\omega$ -Scan zeigt eine Aufspaltung des (002)-Reflexes, wie in Abb. 4.55 zu sehen ist. Neben dem (002)-Reflex der hexagonalen Phase bei  $34.556^\circ$  tritt ein Nebenmaximum bei  $34.453^\circ$  auf, das der kubischen Phase zugeordnet werden kann. Der Gitterparameter der kubischen Phase wurde anhand des kubischen (113)-Reflexes bestimmt. Er stimmt mit dem aus dem Nebenmaximum bestimmten Wert überein und beträgt  $c_{3C} = 7.804 \text{ \AA}$ . Dieses Ergebnis scheint im Widerspruch zu den in Kapitel 3.2 dargestellten Überlegungen zu Stapelfehlern in GaN-Schichten zu stehen, derzufolge die hexagonale und die kubische Phase nicht durch Scans entlang der  $q_z$ -Achse getrennt werden können. Bei anderen im Hause hergestellten MBE-GaN-Schichten, die intensive kubische Reflexe in den  $q$ -Scans über die (101)-Reflexe gezeigt haben, wurde kein entsprechendes Nebenmaximum gefunden. Kurobe et al. [124] haben bei Ga-reichem MOMBE-Wachstum (von *metal-organic molecular beam epitaxy*) einen Umschlag von hexagonaler zu kubischer Phase nach einer Stunde Wachstumszeit beobachtet. Für diese GaN-Schichten detektierten sie ebenfalls ein Maximum bei kleineren Winkeln in den radialen Zweischichten-Scans, das den gleichen Abstand zum (002)-Reflex zeigt, wie bei der in Abb. 4.55 gezeigten Messung. Sie identifizierten das Nebenmaximum als den (111)-Reflex von kubischem GaN, was sie unter anderem durch PL-Messungen belegen konnten. Inwieweit dieses dem kubischen Polytyp zugeschriebene Nebenmaximum mit dem Auftreten der 9R-Phase gekoppelt ist oder unter welchen Bedingungen der kubische (111)-Reflex detektierbar wird, muß noch geklärt werden.

Für die hier untersuchten MBE-Proben wurden neben dem hexagonalen der kubische und ein bislang unbekannter rhomboedrischer Polytyp mit TEM und HRXRD nachgewiesen. Die kubische Phase tritt in der Regel an der Substrat-Schicht-Grenzfläche auf. Die 9R-Phase wurde reproduzierbar für RF-MBE-Schichten nachgewiesen, deren Dicke größer als  $5 \mu\text{m}$  ist. In diesen Proben findet bei ca.  $4 \mu\text{m}$  ein abrupter Umschlag des Wachstumsmodus statt, dessen Ursache bislang nicht geklärt ist [22, 82].

### 4.3.4 Thermische Ausheilung von Defekten

Das thermische Ausheilen ist bei der Bearbeitung von Halbleiterstrukturen ein bekanntes Verfahren, um Defekte, die z. B. durch Ionenimplantation verursacht wurden, zu reduzieren. Aufgrund der hohen Defektdichte in den GaN-Schichten kann man erwarten, daß durch thermische Energiezufuhr Reaktionen zwischen den Defekten stattfinden und so ihre Dichte reduziert wird.

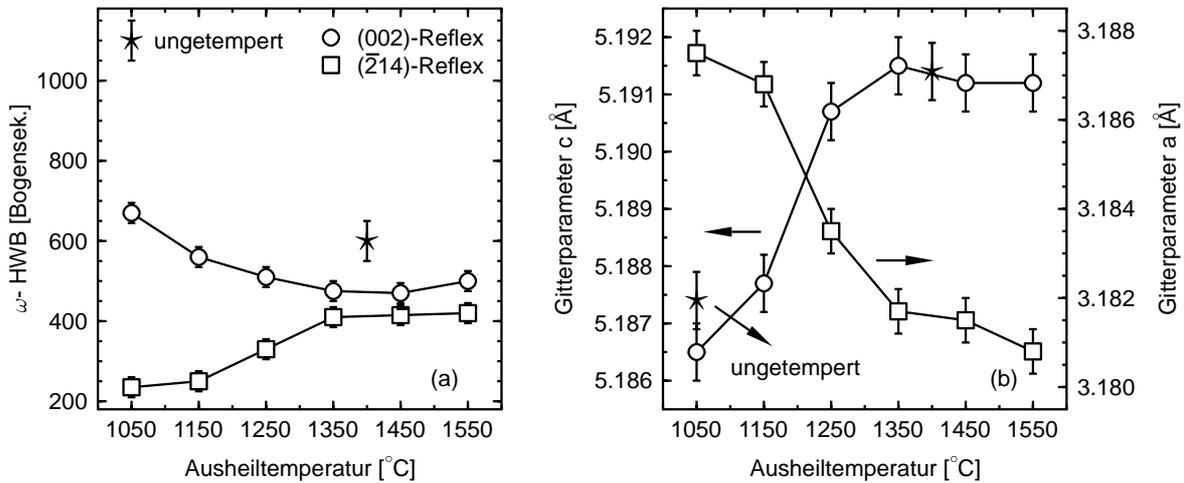
Vor diesem Hintergrund wurden von Cole et al. [127] und Domagala et al. [128] Temperexperimente an verschiedenen auf Saphir gewachsenen MOCVD-GaN-Schichten gemacht. Cole et al. [127] temperten die Proben eine Minute unter Stickstoffatmosphäre zwischen 600 und 800 °C und bestimmten die Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Distanz zur Substrat-Schicht-Grenzfläche mittels TEM-Querschnittsaufnahmen. Die Versetzungsdichte an der Grenzfläche nahm von  $1.6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  bei einer Temperatur von 600 °C um einen Faktor zwei ab, wenn die Temperaturbehandlung bei 800 °C durchgeführt wurde. Insgesamt nahm die Versetzungsdichte zwischen Substrat-Schicht-Grenzfläche und Oberfläche der 3500 nm dicken GaN-Schichten immer um ca. 60 % ab [127]. Die deutlichste Reduzierung wurde in den ersten 500 nm oberhalb der Grenzfläche gefunden, die die Autoren auf die dort stattfindende, effektive Defektannihilation zurückführen.

Domagala et al. [128] untersuchten die GaN-Schichten in Abhängigkeit von den Temperparametern bezüglich ihrer Gitterparameter und Mosaizität. Da die Zersetzungstemperatur von GaN unter Normalbedingungen bei 1000 °C liegt, wurden diese Experimente bei hohen Stickstoff-Drücken zwischen 10 und 16.5 kbar in einem Temperaturbereich von 1050 bis 1550 °C durchgeführt. Ab einer Temperdauer von etwa einer Stunde haben Domagala et al. [128] keine Änderung der HWB verschiedener Reflexe und der Gitterparameter  $a$  und  $c$  mehr festgestellt. In Abb. 4.56 sind die entsprechenden HWB der Dreiaachsen-(002)- und ( $\bar{2}$ 14)- $\omega$ -Scans und die Gitterparameter  $a$  und  $c$  in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur bei einer Temperdauer von einer Stunde dargestellt.

Die HWB des (002)-Reflexes nimmt mit zunehmender Temperatur von ca. 670'' auf 470'' ab, was einer reduzierten Verkipfung der Mosaikblöcke zugeschrieben werden kann. Für die HWB des ( $\bar{2}$ 14)-Reflexes wurde eine Zunahme von ca. 230'' auf 400'' festgestellt, woraus die Autoren eine anwachsende Verdrehung der Mosaikblöcke ableiten. Die Zunahme des  $c$ -Gitterparameters von 5.1865 Å auf 5.1915 Å und das Absinken des lateralen Gitterparameters  $a$  von 3.1875 Å auf 3.1810 Å läßt auf einen Anstieg der biaxialen kompressiven Verspannung schließen [128].

Eine unter Standardbedingungen (siehe Kapitel 2.2.2) in unserer Gruppe hergestellte 1  $\mu\text{m}$  dicke MBE-Probe (N543) wurde bei UNIPRESS in Warschau bei 1400 °C und 13 kbar Stickstoff-Druck für 15 Minuten getempert. Obwohl die Temperzeit im Vergleich zu den von Domagala et al. [128] durchgeführten Experimenten relativ kurz war, konnten deutliche Änderungen bezüglich der Gitterparameter, der Mosaizität und der Defektdichten festgestellt werden. Dies illustriert sehr anschaulich Abb. 4.57, in der die (002)- $2\theta/\omega$ -Dreiaachsen-Messungen vor und nach dem Ausheilprozeß zu sehen sind. Die Verschiebung der Maxima und eine Intensitätszunahme nach dem Tempern, die vermutlich mit einer Verringerung der Gesamtversetzungsdichte einhergeht, sind deutlich erkennbar.

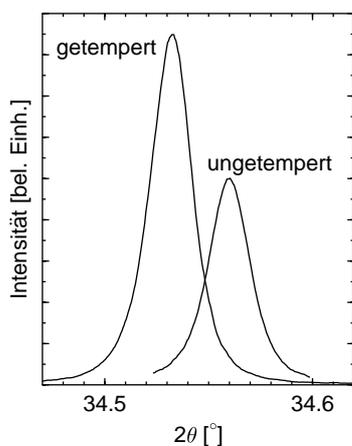
Aus der Peakverschiebung ergibt sich eine Zunahme des Gitterparameters  $c$  von 5.1874 Å auf 5.1914 Å, die sich in den Verlauf der von Domagala et al. [128] präsentierten Daten in Abb. 4.56



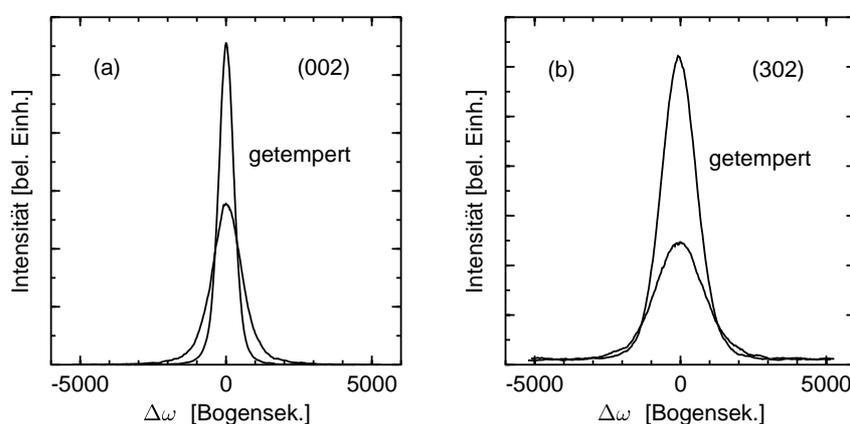
**Abbildung 4.56:** Die von Domagala et al. [128] gefundene Entwicklung der Dreiachsen-(002)- und (214)- $\omega$ -HWB (a) und der Gitterparameter c und a (b) in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur ( $t$ : 1 Stunde,  $p_N$ : 10 kbar). Als Sterne eingetragene Datenpunkte sind die hier ermittelten Zweiachsen-(002)-HWB und c-Gitterparameter für eine  $1\mu\text{m}$  dicke MBE-GaN-Schicht vor und nach dem Tempern für 15 min bei  $1400^\circ\text{C}$  und einem Stickstoff-Druck von 13 kbar.

gut einfügt. Die eigenen Werte vor der Temperaturbehandlung wurden bei  $1050^\circ\text{C}$  eingetragen, da Domagala et al. bei dieser Temperatur noch keine signifikanten Änderungen im Vergleich zum Ausgangszustand festgestellt haben. Die Verringerung der Gesamtversetzungsdichte und eine damit verknüpfte stärkere Kopplung an das Substrat könnte die Ursache für die größere Dehnung nach dem Tempern sein. Hinzu kommt, daß die Ausheiltemperatur mit  $1400^\circ\text{C}$  weit oberhalb der Wachstumstemperatur von  $830^\circ\text{C}$  lag, so daß es nach einer Veränderung der vorliegenden Defektstruktur zu größeren thermisch induzierten Dehnungen kommen kann.

Für die (002)- $\omega$ -Zweiachsen-Scans wurde eine markante Reduzierung der HWB von  $1100''$  auf  $600''$  festgestellt und genauso wie für die radialen Scans eine Erhöhung der gestreuten Intensität. Dies ist in Abb. 4.58 (a) zu sehen. Abb. 4.56 (a) zeigt, daß damit die HWB der hier untersuchten Probe vor dem Tempern nahezu doppelt so groß war wie die der Proben von Domagala et al. [128]. Nach dem Tempern liegt die HWB der MBE-Schicht nur noch ca.  $100''$  oberhalb derjenigen der getemperten MOCVD-Schichten. Der Ausgangszustand der MBE-Schicht ist folglich durch eine starke Verkippung der Mosaikblöcke bzw. hohe Dichte an Schraubenversetzungen geprägt. Die aus den HWB abgeschätzten Schraubenversetzungsdichten liegen unter der Annahme von gleichbleibender lateraler Kohärenzlänge (siehe Kapitel 3.2) vor dem Tempern bei etwa  $1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  und danach bei  $4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Das thermische Ausheilen scheint bei sehr defektreichen Schichten noch effektiver zu sein, was vermutlich auf die größere Wechselwirkungswahrscheinlichkeit zwischen den Versetzungen bei höheren Defektdichten zurückzuführen ist [129]. Für den (105)-Reflex wurden RGK erstellt, die in Abb. 4.59 zu sehen sind. Anhand der eingezeichneten Hauptachsen der ellipsenförmigen RGP und der Ursprungsgeraden wird deutlich, daß sich die Orientierung des RGP durch den Tempersschritt geändert hat. Der Winkel zwischen



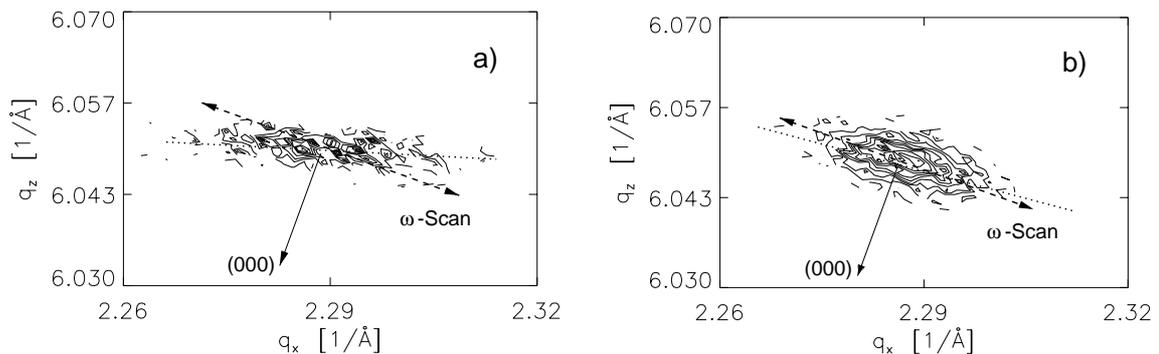
**Abbildung 4.57:**  $(002)$ - $2\theta/\omega$ -Dreischachsen-Messungen der  $1\mu\text{m}$  dicken MBE-GaN-Schicht vor und nach dem Ausheilen für 15 Minuten bei  $1400^\circ\text{C}$  und 13 kbar.



**Abbildung 4.58:**  $(002)$ - (a) und  $(302)$ - $\omega$ -Zweiachsen-Scans (b) der  $1\mu\text{m}$  dicken MBE-GaN-Schicht vor und nach dem Tempern für 15 Minuten bei  $1400^\circ\text{C}$  und 13 kbar. Die  $(302)$ -Messungen wurden in schiefssymmetrischer Beugungsgeometrie durchgeführt.

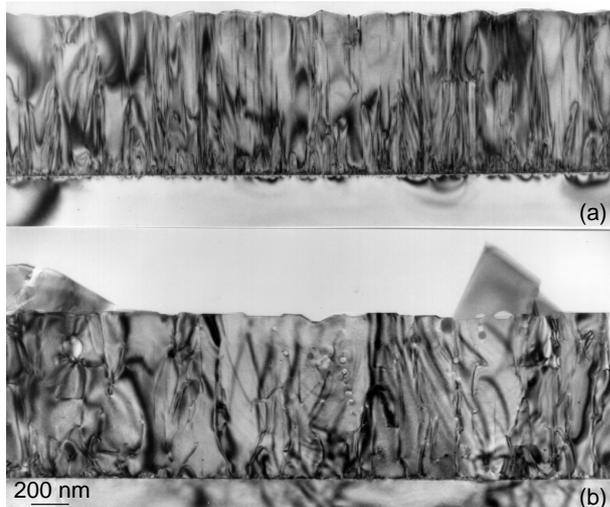
den beiden Geraden hat sich von  $17^\circ$  auf  $5^\circ$  reduziert. Die Ausrichtung des RGP wird nach dem Ausheilen von der Verkippung der Mosaikblöcke dominiert, woraus man schließen kann, daß die laterale Kohärenzlänge mit der Temperaturbehandlung zunimmt (siehe Kapitel 3.3.3). Da der  $\omega$ -Scan senkrecht zur Ursprungsgeraden verläuft, wie durch die gestrichelte Linie angedeutet wird, erhält man nach der Temperaturbehandlung bei einem in seiner Ausdehnung als unverändert angenommenen, aber gedrehten Reflex eine breitere Rockingkurve als vorher. Möglicherweise ist dieser Effekt dafür verantwortlich, daß Domagala et al. [128] eine Zunahme der HWB des  $(\bar{2}14)$  Reflexes nach dem Ausheilen gefunden haben (siehe Abb. 4.56), die sie mit einer Zunahme der Verdrehung der Mosaikblöcke interpretierten. Bei diesem Reflex wäre der beschriebene Effekt sogar noch deutlicher, da der Netzebenenneigungswinkel doppelt so groß ist wie für den  $(105)$ -Reflex.

Durch Messen der HWB des  $(302)$ -Reflexes in schiefssymmetrischer Beugungsgeometrie konnte



**Abbildung 4.59:** (105)-RGK der 1 µm dicken MBE-GaN-Schicht vor und nach dem Tempern für 15 Minuten bei 1400 °C und 13 kbar. Eingezeichnet sind die Hauptachsen der Ellipsen, die Ursprungsgeraden und die Richtung der  $\omega$ -Scans.

eindeutig bestätigt werden, daß auch die Verdrehung der Mosaikblöcke durch das Tempern abnimmt (s. Abb. 4.58 (b)). Die HWB verringerte sich von 2000'' auf 1300'', was einer Abnahme der daraus abgeschätzten Stufenversetzungsdichte von  $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  auf  $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  entspricht. In Abb. 4.60 sind die TEM-Querschnittsaufnahmen der 1 µm dicken MBE-GaN-Schicht vor (a) und nach (b) dem Tempern dargestellt. Die Versetzungsstruktur hat sich durch das Tempern deutlich verändert. Die Dichte an durchlaufenden Versetzungen ist geringer geworden, jedoch haben sich kleine Hohlräume in der Schicht und Ausscheidungen an der Oberfläche gebildet.



**Abbildung 4.60:** TEM-Querschnittsaufnahmen einer 1 µm dicken MBE-GaN-Schicht vor (a) und nach (b) dem Tempern für 15 Minuten bei 1400 °C und 13 kbar. Für beide Aufnahmen gilt der unten angegebene Maßstab.

Die TEM-Aufnahmen bestätigen die mit XRD festgestellte Abnahme der Dichte an durchlaufenden Versetzungen und die Zunahme der lateralen Kohärenz. Die Ursache für die kleinen Hohlräume und die Ausscheidungen an der Oberfläche kann im Moment nicht geklärt werden. Zusammenfassend konnte in guter Übereinstimmung mit den von Domagala et al. veröffent-

lichten Daten eine Abnahme der (002)-Rockingkurvenbreite und eine Zunahme der biaxialen kompressiven Verspannung durch die thermische Ausheilung festgestellt werden. Die Änderung der Orientierung der (105)-RGP ergab eine durch die Temperaturbehandlung induzierte Zunahme der lateralen Kohärenzlänge. Vorsicht ist allerdings bei der Interpretation von (hkl)-Rockingkurven mit  $h,k \neq 0$  geboten, die in asymmetrischer Beugungsgeometrie aufgenommen wurden. Hier kann eine Änderung der Orientierung der RGP gegenüber der  $q_z$ -Achse eine Zunahme der HWB der Rockingkurven vortäuschen. Deshalb sind zur Abschätzung der lateralen kristallinen Eigenschaften von GaN-Schichten entweder die vollständigen RGK der (hkl)-Reflexe oder Messungen in schiefsymmetrischer Beugungsgeometrie heranzuziehen. Im vorliegenden Fall der getemperten MBE-Schicht wurde auch tatsächlich eine Abnahme der (302)-Rockingkurvenbreiten gefunden, woraus ein Absinken der Verdrehung der Mosaikblöcke und somit der Stufenversetzungsdichte folgt. Durch die TEM-Untersuchungen konnten die XRD-Ergebnisse untermauert werden.

#### 4.3.5 Zusammenfassung

In den Abschnitten zur Untersuchung von Defektstrukturen in MBE-GaN-Schichten wurden zunächst Defekte untersucht, die speziell beim MBE-Wachstum auf Puffern auftreten. Über detaillierte XRD- und TEM-Untersuchungen wurden Inversionsdomänen identifiziert, die eine laterale Ausdehnung von ca. 20 nm haben. Zusammen mit einer hohen Dichte an Stufenversetzungen bestimmen sie die strukturellen Eigenschaften dieser Schichten. Im weiteren wurde gezeigt, daß Ionenschädigung beim Wachstum von ECR-MBE-Proben, induziert durch eine negative Substratvorspannung, in der Ausscheidung von Punktdefekten, die mittels TEM identifiziert wurden, resultiert. Die an diesen Proben erzielten XRD-Ergebnisse zeigen deutliche Parallelen mit Untersuchungen an ionenimplantierten Kristallen, obwohl die beim MBE-Wachstum auftretenden Energien um Größenordnungen niedriger sind. Es kommt zu einer Zunahme der Rockingkurvenbreiten. Auch die HWB der radialen Scans steigen, und zusätzlich tritt ein Nebenmaximum bei kleineren Winkeln auf. Es wurde eine Zunahme des Gitterparameters  $c$  festgestellt, die mit der Schädigung der gesamten Schicht während des Wachstums in Verbindung gebracht wurde. Aus den (205)-RGK wurde deutlich, daß die Verkipfung der Kristallite gegeneinander mit zunehmendem Ionenfluß größer wird. Bei dicken MBE-Schichten wurde eine neue rhomboedrische Phase identifiziert, die ab einer Schichtdicke von 4  $\mu\text{m}$  reproduzierbar auftritt. Schließlich ergab die Untersuchung einer thermisch ausgeheilten MBE-Schicht, daß die Temperaturbehandlung in einer Abnahme der Gesamtversetzungsdichte resultiert, sich aber gleichzeitig Löcher in der Schicht und Ausscheidungen an der Oberfläche bilden.

## 4.4 Korrelationen zwischen strukturellen, elektrischen und optischen Daten

Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben wurde, herrscht Uneinigkeit über den Einfluß der verschiedenen Defektypen auf die elektrischen und optischen Eigenschaften des GaN. Im folgenden soll anhand von zum Großteil bereits vorgestellten Probenserien untersucht werden, welche Defekte eine nachweisbare Auswirkung auf die Hall-Beweglichkeit und die Photolumineszenz-Charakteristika haben. Für die Abschätzung der Defektdichten in den GaN-Schichten werden dabei häufig die (002)- und (302)-Zweiachsen-Rockingkurvenbreiten herangezogen. Sie sollten über Gleichung 3.13 ein gutes Maß für die Dichten von durchlaufenden Schrauben- und Stufenversetzungen darstellen.

### 4.4.1 Einfluß von Punktdefekten

Für die bereits in Kapitel 4.2.5 dargestellte Probenserie mit variierendem III-V-Verhältnis wurden auch die elektrischen und optischen Eigenschaften untersucht. Der Stickstofffluß blieb bei allen Schichten konstant mit  $1.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ . In Tabelle 4.3 sind die über die (002)- und (302)-Rockingkurvenbreiten abgeschätzten Versetzungsdichten zusammen mit den maximalen und den bei 20 K aufgenommenen Tieftemperatur-Hall-Beweglichkeiten sowie der HWB der  $(D_0, X)$ -Emission aufgelistet.

**Tabelle 4.3:** Aufstellung der mit XRD abgeschätzten Versetzungsdichten und einiger optischer und elektrischer Charakteristika für die Proben N134, N135 und N136. Die Proben wurden bis auf das III-V-Verhältnis unter Standardbedingungen hergestellt.

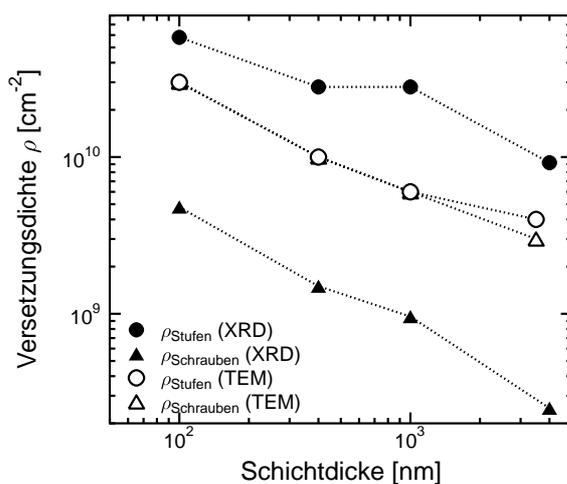
Ga-Fluß [ $10^{-7}$ Torr]	$\rho$ Schrauben [ $\text{cm}^{-2}$ ]	$\rho$ Stufen [ $\text{cm}^{-2}$ ]	$\mu_{\text{max}}$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$\mu$ (20 K) [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	HWB ( $D_0, X$ ) [meV]
6.0	$7 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^{10}$	222	62	10.3
8.0	$5 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{10}$	74	24	12.0
10.0	$5 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^9$	253	28	14.9

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß keine der betrachteten elektrischen und optischen Größen mit den Versetzungsdichten korrelieren. Aufgrund der sich ändernden stöchiometrischen Verhältnisse ist eine Variation der Punktdefektdichte zu erwarten. Diese schwer zu quantifizierende Änderung kann die Ursache für die deutlichen Unterschiede in den Hall-Beweglichkeiten und der HWB der  $(D_0, X)$ -Emission zwischen den drei Proben sein, da die Streuung an geladenen Versetzungen vernachlässigbar wird, wenn die Konzentration an freien Ladungsträgern hoch ist [29].

Folglich ist es bei Proben, deren Punktdefektdichte stark variiert, sehr schwer, Korrelationen der elektrischen und optischen Eigenschaften mit der Dichte an ausgedehnten Defekten zu finden. Für die im folgenden untersuchten Probenserien wurde daher darauf geachtet, daß die Wachstumsbedingungen auf eine gleichbleibende Dichte an Punktdefekten schließen lassen.

#### 4.4.2 Reduzierung der Gesamtversetzungsdichte

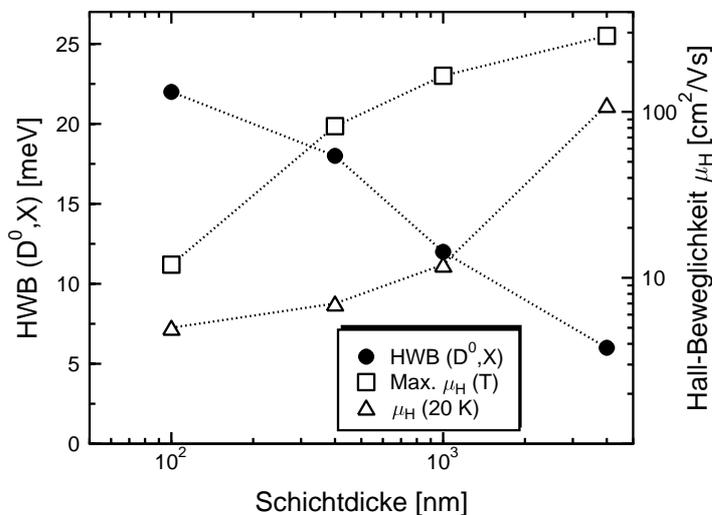
Aufgrund von Versetzungsreaktion und -annihilation nimmt mit zunehmender Schichtdicke die Dichte an durchlaufenden Versetzungen ab [129]. Dies widerspiegelt sich auch in Abb. 4.61, in der die mit XRD und TEM bestimmten Versetzungsdichten über der Dicke von RF-MBE-GaN-Schichten aufgetragen sind. Die XRD-Ergebnisse wurden an verschiedenen Proben, die unter Standardbedingungen (siehe Kapitel 2.2.2) hergestellt wurden, aus den Zweiachsen-Rockingkurvenbreiten der (002)- und (302)-Reflexe abgeschätzt. Die Schichtdicken betragen 100 nm (N245), 400 nm (N246), 1000 nm (N240) und 4000 nm (N247). Die TEM-Resultate wurden an einer ebenfalls unter Standardbedingungen hergestellten Probe (N472) erzielt, die eine Dicke von etwa 5.6  $\mu\text{m}$  hat. Die Versetzungsdichten wurden mit Hilfe von Zweistrahllexperimenten bei den entsprechenden Schichtdicken bestimmt. Bei dieser Probe wurde auch der in Kapitel 4.3.3 untersuchte Umschlag von der wurztitischen zur kubischen und rhomboedrischen Kristallstruktur gefunden. Die erhöhte Stapelfehlerdichte tritt erst oberhalb von 4  $\mu\text{m}$  auf und sollte daher keinen Einfluß auf die hier untersuchten Dichten an durchlaufenden Versetzungen haben. Da die Genauigkeit der TEM-Ergebnisse von der Dicke der untersuchten Probe abhängt, kann die Versetzungsdichte um einen Faktor zwei abweichen.



**Abbildung 4.61:** Schrauben- und Stufenversetzungsdichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die XRD-Ergebnisse wurden über (002)- und (302)-Zweiachsen- $\omega$ -HWB abgeschätzt. Mit Hilfe von TEM-Zwei-strahllexperimenten wurden an einer etwa 5.6  $\mu\text{m}$  dicken Probe die Versetzungsdichten in unterschiedlichen Schichttiefen bestimmt. Alle Proben wurden unter Standardbedingungen hergestellt.

Die beiden Untersuchungsmethoden liefern quantitativ unterschiedliche Ergebnisse, zeigen jedoch dieselbe Tendenz. Beide Arten von Versetzungen nehmen um eine Größenordnung in dem untersuchten Schichtdickenbereich ab. Die über TEM bestimmten Dichten sind für Stufen- und Schraubenversetzungen identisch, was auf einen gemischten Charakter der Versetzungen schließen läßt. Im Gegensatz dazu liegt die Dichte an Stufenversetzungen, die über XRD abgeschätzt

wurde, eine Größenordnung oberhalb der Schraubenversetzungsdichte. Eine mögliche Ursache für die Abweichungen ist die mittels TEM bestimmte hohe Dichte an Inversionsdomänen ( $8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ), die bei den XRD-Untersuchungen nicht berücksichtigt wird. Hinzu kommt der integrale Charakter der XRD-Ergebnisse. Sie spiegeln einen gemittelten Wert über die gesamte Schichtdicke wider, während die TEM-Ergebnisse einer exakten Schichtdicke zugeordnet werden können. Von einer Dominanz der Stufenversetzungen wurde in der Literatur bereits desöfteren berichtet und scheint hier die XRD-Resultate zu stützen [24, 130–132]. Eine Abnahme der Versetzungsdichte mit zunehmender Schichtdicke ist ein für GaN-Schichten bekanntes Phänomen, allerdings belegen beispielsweise die Untersuchungen von Wu et al. [24] und Kapolnek et al. [130], daß nur durchlaufende Versetzungen mit Schraubenanteil durch Versetzungsreaktionen mit zunehmender Schichtdicke reduziert werden, während die reinen Stufenversetzungen von der Substrat-Schicht-Grenzfläche bis zur Schichtoberfläche parallel zur  $c$ -Achse verlaufen ohne zu reagieren. Dieser experimentelle Befund stützt wiederum die mittels TEM erzielten Ergebnisse, die eine Abnahme von gemischten Versetzungen widerspiegeln, während die XRD-Resultate eine Abnahme der reinen Stufenversetzungen zu belegen scheinen. Eine endgültige Aufklärung dieser Diskrepanz ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

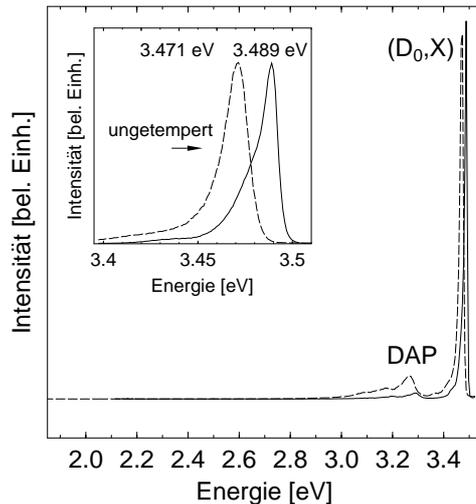


**Abbildung 4.62:** Maximale Hall-Beweglichkeiten, Hall-Beweglichkeiten bei 20 K und HWB der ( $D^0, X$ )-Emission in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

In Abb. 4.62 sind die HWB der ( $D^0, X$ )-Emission gemessen bei 4 K, die maximale Hall-Beweglichkeit und die Hall-Beweglichkeit bei 20 K über der Schichtdicke für die bereits oben mit XRD untersuchten Proben dargestellt. Beide Hall-Beweglichkeiten nehmen mit der Schichtdicke um etwa eine Größenordnung zu. Diese Verbesserung korreliert mit der abnehmenden Versetzungsdichte in Abb. 4.61. Gleiches gilt für die HWB der ( $D^0, X$ )-Emission, die mit zunehmender Schichtdicke um einen Faktor vier abnimmt. Die betrachteten optischen und elektrischen Größen korrelieren folglich mit der Gesamtversetzungsdichte, wie es nach den in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Literaturergebnissen zu erwarten war. Anhand dieser Probenserie können allerdings die Einflüsse von Stufen- und Schraubenversetzungen nicht getrennt werden, da die Dichte beider Versetzungstypen gleichermaßen mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch andere Defekte mit wachsender Schichtdicke ausheilen und

damit einen Einfluß auf die untersuchten Größen haben.

Eine Reduzierung der Gesamtversetzungsdichte geht ebenfalls mit der thermischen Ausheilung von GaN-Schichten einher. Dies wurde in Kapitel 4.3.4 nachgewiesen, in dem ein Absinken sowohl der (002)- als auch der (302)-HWB einer MBE-Schicht nach dem Tempern auf sinkende Schrauben- und Stufenversetzungsdichten hinwies. Wie sich der Temperschnitt auf das PL-Spektrum der Probe auswirkt ist in Abb. 4.63 zu sehen.



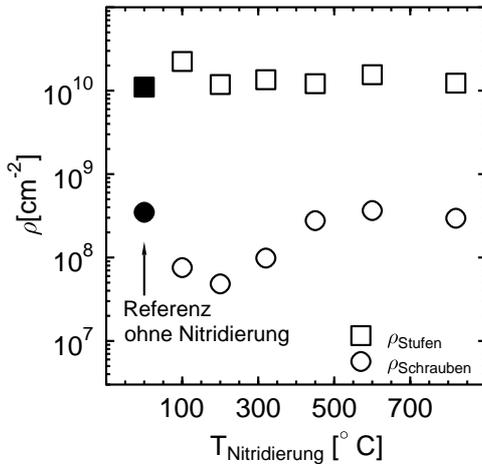
**Abbildung 4.63:** PL-Spektren einer 1 µm dicken RF-MBE-Schicht (N543) vor und nach dem Tempern bei 1400 °C und 13 kbar Stickstoffdruck für 15 Minuten. In der eingefügten Grafik ist eine Ausschnittsvergrößerung zu sehen.

Insgesamt hat die Lumineszenz der Probe durch das Tempern deutlich zugenommen, was aus den dargestellten, normierten Spektren nicht ersichtlich ist. Die HWB der  $(D_0, X)$ -Emission ist von 15 meV auf 10 meV nach dem Tempern gesunken. Zudem ist eine Abnahme der Intensität der DAP-Bande relativ zur  $(D_0, X)$ -Emission zu vermerken. Weder vor noch nach dem Tempern weist die Probe eine deutliche gelbe Lumineszenz auf (2.2 eV). Die bereits bei der Bestimmung der Gitterparameter  $c$  in Kapitel 4.3.4 beobachtete Zunahme der thermisch induzierten biaxialen Verspannung widerspiegelt sich in der Verschiebung der bandkantennahen Lumineszenz zu höheren Energien. Es findet eine Verschiebung um 0.018 eV statt. Zusammenfassend wird eine deutliche Verbesserung der PL-Charakteristika mit dem Temperschnitt, d. h. mit abnehmender Gesamtversetzungsdichte beobachtet.

#### 4.4.3 Reduzierung der Schraubenversetzungsdichte

Nicht nur der Dehnungszustand in der GaN-Schicht kann, wie in Kapitel 4.2.4 gezeigt wurde, durch die Nitridierung des Substrats beeinflusst werden, sondern auch die Versetzungsstruktur, wie beispielsweise von Wu et al. [131] eingehend untersucht wurde.

Dies ist in Abb. 4.64 zu sehen, in der die über (302)- und (002)-Zweiachsen-Rockingkurvenbreiten abgeschätzte Dichte an Stufen- und Schraubenversetzungen über der Nitridiertemperatur aufgetragen ist. Die Nitridierdauer betrug immer 90 Minuten. Untersucht wurden die Proben N671, N653, N670, N660, N656, N654, die nach zunehmender Nitridiertemperatur geordnet sind. Als Referenz wurde Probe N661 gewählt, die ohne Nitridierprozeß hergestellt wurde. Alle Proben



**Abbildung 4.64:** Stufen- und Schraubenversetzungsdichten in Abhängigkeit von der Nitridiertemperatur. Die Nitridierdauer betrug jeweils 90 Minuten. Die ausgefüllten Symbole sind Daten, die an einer Probe ohne Nitridierung ermittelt wurden. Alle Schichten sind 1  $\mu\text{m}$  dick und wurden bei einer Temperatur von 830  $^{\circ}\text{C}$  gewachsen.

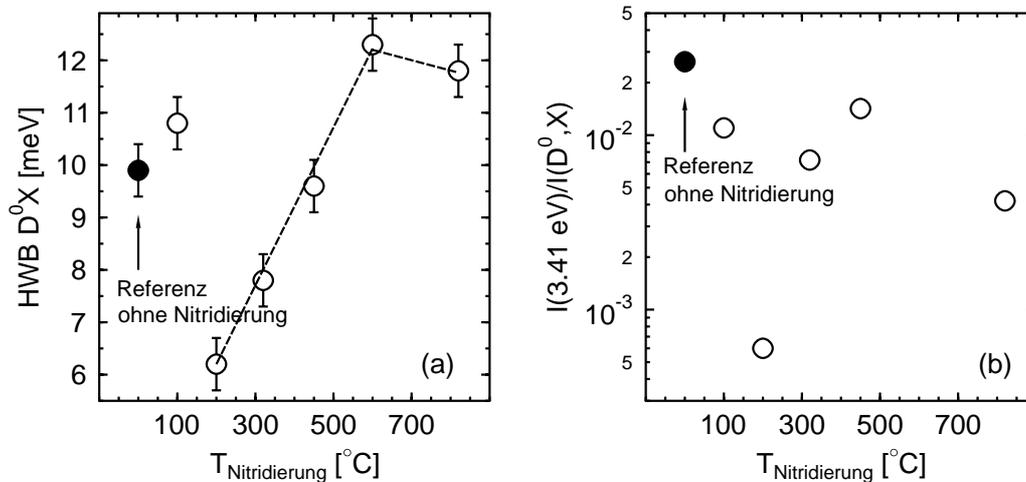
haben eine Schichtdicke von 1  $\mu\text{m}$ .

Die (302)-HWB und damit die Stufenversetzungsdichte sind in den Proben nahezu konstant. Letztere kann zu etwa  $1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  abgeschätzt werden. Eine Ausnahme bildet die bei 100  $^{\circ}\text{C}$  nitridierte Probe, deren Stufenversetzungsdichte um einen Faktor zwei größer ist. Im Gegensatz dazu variiert die Schraubenversetzungsdichte um eine Größenordnung in Abhängigkeit von der Nitridiertemperatur. Die kleinste Dichte an Schraubenversetzungen zeigt die bei 200  $^{\circ}\text{C}$  nitridierte GaN-Schicht. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Schraubenversetzungsdichte zu und erreicht ab 450  $^{\circ}\text{C}$  einen Sättigungswert. Die nicht nitridierte Probe zeigt die gleiche Stufen- und Schraubenversetzungsdichte wie die nitridierten Proben ab einer Nitridiertemperatur von 450  $^{\circ}\text{C}$ .

Für dieselbe Probenserie ist in Abb. 4.65 (a) die HWB der ( $D^0, X$ )-Emission über der Nitridiertemperatur aufgetragen. Es wird ein ausgeprägtes Minimum bei einer Temperatur von 200  $^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Der Verlauf der HWB der ( $D^0, X$ )-Emission zeigt damit die gleiche Tendenz wie die Schraubenversetzungsdichte in Abb. 4.64.

Eine weitere Größe, die über die Defektstruktur in den Schichten Auskunft gibt, ist das Verhältnis der integrierten Intensitäten aus der Emission bei 3.41 eV, die vermutlich auf ein an einen Stapelfehler gebundenes Exziton zurückzuführen ist [37], und der ( $D^0, X$ )-Emission. Das Verhältnis ist in Abb. 4.65 (b) über der Nitridiertemperatur aufgetragen. Für die Probe, die bei 600  $^{\circ}\text{C}$  nitridiert wurde, war die Linie bei 3.41 eV nicht meßbar. Auffällig ist, daß auch in dieser Auftragung die bei 200  $^{\circ}\text{C}$  nitridierte Probe den deutlich geringsten Wert aufweist.

Aus den mit XRD und PL ermittelten Ergebnissen geht hervor, daß zum einen die Schraubenversetzungsdichte durch den Nitridierprozeß stark beeinflußt wird, zum anderen aber sowohl die HWB der ( $D^0, X$ )-Emission als auch die Intensität der 3.41 eV-Bande im Vergleich zur Intensität der ( $D^0, X$ )-Emission einen sehr ähnlichen Trend zeigen. Die Probe, die bei 100  $^{\circ}\text{C}$  nitridiert wurde, fällt aus dem allgemeinen Trend der Verbesserung der PL-Charakteristika mit abnehmender Nitridiertemperatur heraus. Sie zeigt sowohl eine größere HWB der ( $D^0, X$ )-Emission, als auch ein größeres Intensitätsverhältnis aus 3.41 eV- und ( $D^0, X$ )-Emission. Möglicherweise ist dieses Verhalten auf die bei dieser Probe um einen Faktor zwei höhere Stufenversetzungsdichte zurück-



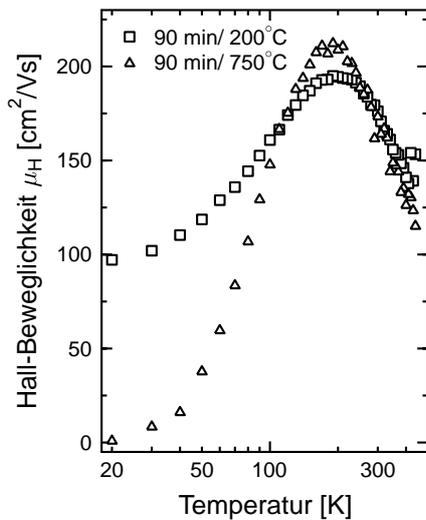
**Abbildung 4.65:** In (a) sind die HWB der  $(D^0, X)$ -Emission, in (b) das Verhältnis der integralen Intensitäten der 3.41 eV- und der  $D^0, X$ -Emission in Abhängigkeit von der Nitridiertemperatur zu sehen. Die Nitridierdauer betrug jeweils 90 Minuten. Die ausgefüllten Symbole sind Datenpunkte, die an einer nicht nitridierten Probe als Referenzwert aufgenommen wurden. Alle Schichten sind 1  $\mu\text{m}$  dick.

zuführen.

Zu dieser Probenserie liegen derzeit keine elektrischen Daten vor. Allerdings wurde die Hall-Beweglichkeit über einen Temperaturbereich von 20 bis 400 K an zwei anderen Proben, die ebenfalls 90 Minuten bei 200 bzw. 750 °C nitridiert wurden, untersucht. Die entsprechenden Daten sind in Abb. 4.66 dargestellt. Die maximale Hall-Beweglichkeit beträgt für die bei 750 °C nitridierte Probe 212  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , bei 20 K zeigt sie nur noch eine Beweglichkeit von 2  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Für die bei 200 °C nitridierte Probe ist die maximale Hall-Beweglichkeit mit 195  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  etwas niedriger, bei 20 K zeigt sie jedoch noch eine Beweglichkeit von 97  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Auch für diese beiden Proben wurden Schraubenversetzungsdichten abgeschätzt, die sich um eine Größenordnung unterscheiden ( $6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  bzw.  $2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ), während die Stufenversetzungsdichte für beide Proben bei ca.  $1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  liegt. Da die Hall-Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen hauptsächlich durch die Streuung an geladenen Versetzungen beeinflusst wird (siehe Kapitel 2.3.1), geben die Daten einen Hinweis darauf, daß die Schraubenversetzungen einen deutlichen Einfluß auf die Streuung der Elektronen haben, wenn die Stufenversetzungsdichte unverändert bleibt. Es kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, daß auch hier die Stapelfehlerdichte variiert und einen Einfluß auf die Hallbeweglichkeit hat.

Die HWB der  $(D^0, X)$ -Emission liegt für die bei 200 °C nitridierte Probe mit 10.8 meV deutlich oberhalb des Wertes für die entsprechende Probe aus der oben diskutierten Serie von 6.2 meV. Für die bei 750 °C nitridierte Probe liegt die HWB bei 13.3 meV. Die Unterschiede sind vermutlich auf die verschiedenen Wachstumstemperaturen zurückzuführen, die bei der weiter oben beschriebenen Serie bei 830 °C im Vergleich zu 750 °C bei den beiden einzelnen Proben lag.

Die Untersuchungen an den unterschiedlich nitridierten Proben haben gezeigt, daß über die Nitridiertemperatur die Schraubenversetzungsdichte systematisch beeinflusst werden kann, während

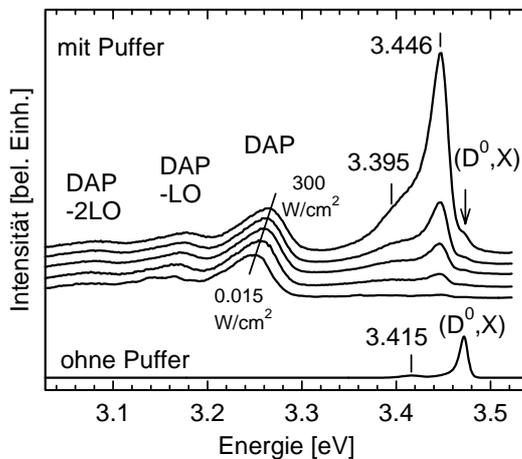


**Abbildung 4.66:** Die temperaturabhängigen Hall-Beweglichkeiten der Proben N566 und N567. Die Substrate wurden jeweils 90 Minuten bei 200 bzw. 750 °C nitriert, die GaN-Schichten wurden unter Standardbedingungen bei einer Substrattemperatur von 750 °C hergestellt und haben eine Schichtdicke von 1 μm.

die Stufenversetzungsdichte annähernd konstant bleibt. Mit abnehmender Schraubenversetzungsdichte nimmt die HWB der  $(D^0, X)$ -Emission ab. Gleichzeitig wird eine relative Intensitätsabnahme der 3.41 eV-Emission beobachtet. Folglich muß man davon ausgehen, daß nicht nur die Schraubenversetzungs-, sondern auch die Stapelfehlerdichte mit der Nitridiertemperatur sinkt. Es gibt erste Hinweise, daß die Hall-Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen maßgeblich durch Schraubenversetzungen beeinflusst wird. Eine gleichzeitige Änderung von anderen Defekten, die ebenfalls einen Einfluß auf die Hall-Beweglichkeit ausüben, kann im Moment allerdings nicht ausgeschlossen werden. Der Einfluß der Schraubenversetzungen scheint jedoch dann zweitrangig zu sein, wenn sich die Stufenversetzungsdichte ändert, wie es bei der bei 100 °C nitrierten Probe der Fall ist. Diese Beobachtungen stützen die von Rebane und Shreter [32] gemachten Aussagen, daß die Rekombinationsaktivität von Schraubenversetzungen geringer ist als diejenige von Stufenversetzungen, da sie nur dann eine Rolle spielen, wenn letztere eine konstante Dichte haben. Die von Look und Szielove [30] und Weimann et al. [28] entwickelten Modelle zur Hall-Beweglichkeit, die in Kapitel 2.3.1 kurz beschrieben wurden, bezogen sich lediglich auf Proben, deren Stufenversetzungsdichte deutlich variierte. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß auch andere Defekte, wie Schraubenversetzungen und Stapelfehler einen deutlichen Einfluß auf die transversale Hall-Beweglichkeit haben können.

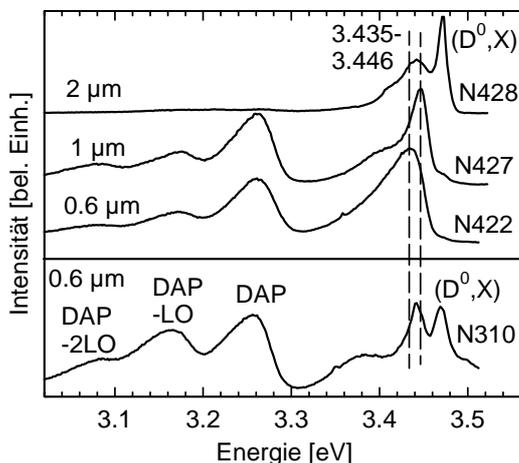
#### 4.4.4 Einfluß von Inversionsdomänen

Die Defektstruktur in den GaN-Schichten, die auf Tieftemperatur-GaN-Puffern gewachsen wurden, wird durch eine hohe Dichte an Stufenversetzungen ( $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) und Inversionsdomänen ( $8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) geprägt (siehe Kapitel 4.3.1). Die Schichten sind zum Großteil hochhohmig, was vermutlich auf einen oder beide der oben genannten Defekttypen zurückzuführen ist. Bei den dünnsten Pufferschichten von 3 nm und ab einer Schichtdicke von 2 μm auf einem 10 nm dicken GaN-Puffer werden die Widerstände kleiner, jedoch sind die elektrischen Eigenschaften nicht weiter quantifizierbar.



**Abbildung 4.67:** PL-Spektren der Proben N134 und N427 im Vergleich. Die Probe N134 (ohne Puffer) wurde unter Standardbedingungen hergestellt und ist 1  $\mu\text{m}$  dick. Die Probe N427 hat ebenfalls eine Dicke von 1  $\mu\text{m}$  und wurde auf einem 10 nm dicken GaN-Tieftemperaturpuffer abgeschieden. Die Spektren wurden bei unterschiedlichen Anregungsdichten zwischen 0.015  $\text{W}/\text{cm}^2$  und 300  $\text{W}/\text{cm}^2$  aufgenommen.

Während die PL-Spektren für MBE-GaN-Schichten ohne Puffer von der  $(D^0, X)$ -Emission dominiert werden, taucht für GaN-Schichten auf einem 10 nm dicken GaN-Puffer eine deutliche DAP-Bande und eine unbekannte Emission um 3.446 eV auf. Dies wird in Abb. 4.67 deutlich, in der die von S. Strauf analysierten PL-Spektren der Proben N427 und N134 im Vergleich zu sehen sind. Die Probe N134 ist eine 1  $\mu\text{m}$  dicke GaN-Schicht, die unter Standardbedingungen hergestellt wurde. Das Spektrum wird von der  $(D^0, X)$ -Emission dominiert, die Bande bei 3.41 eV ist vermutlich mit Stapelfehlern korreliert [37]. Für Probe N427, die auf einem 10 nm dicken GaN-Puffer abgeschieden wurde und eine Schichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  hat, sind mehrere Spektren dargestellt, die mit unterschiedlicher Anregungsdichte von 0.015  $\text{W}/\text{cm}^2$  bis 300  $\text{W}/\text{cm}^2$  aufgenommen wurden. Die Spektren sind auf die DAP-Emission normiert. Die Verschiebung der DAP-Emission zu größeren Energien mit zunehmender Anregungsdichte ist ein starkes Indiz dafür, daß es sich tatsächlich um eine DAP-Emission handelt. Die zu niedrigeren Energien verschobenen Banden, die mit DAP-2LO und DAP-LO indiziert sind, sind Phononenreplika der DAP-Emission, die durch die Ankopplung von einem bzw. zwei longitudinal optischen Phononen herrühren. Die unbekannte Emission bei 3.446 eV wird mit zunehmender Anregungsdichte intensiver und behält ihre energetische Position bei.



**Abbildung 4.68:** PL-Spektren von unterschiedlich dicken GaN-Schichten auf 10 nm dicken GaN-Tieftemperaturpuffern. Die Probennummern und Schichtdicken sind in der Abbildung angegeben.

In Abb. 4.68 sind die PL-Spektren für unterschiedlich dicke GaN-Schichten auf einem 10 nm dicken GaN-Puffer dargestellt. Die Schichtdicken und Probennummern sind in der Abbildung angegeben. Während für die 0.6  $\mu\text{m}$  und die 1  $\mu\text{m}$  dicke Schicht die Spektren sehr ähnlich sind, d.h. von der DAP-Emission und der unbekanntem Bande dominiert werden, tritt für die 2  $\mu\text{m}$  dicke Schicht die  $(D^0, X)$ -Emission in den Vordergrund und die DAP-Bande verschwindet.

Die auf GaN-Tiefemperaturpuffern gewachsenen GaN-Schichten zeichnen sich vor allem durch die hohe Dichte an Inversionsdomänen aus. Die Dichte liegt mit etwa  $8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  eine Größenordnung über dem Wert, der an anderen MBE-Schichten mit TEM ermittelt wurde. Stufenversetzungsdichten bis zu  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  wurden nicht nur in den Puffer-Proben, sondern auch in einer Reihe von MBE-Proben gefunden, die unter verschiedenen Wachstumsbedingungen hergestellt wurden [72]. Bislang wurde aber bei keiner anderen Probenserie eine PL-Emission zwischen 3.435 und 3.446 eV detektiert. Dieser Sachverhalt legt es nahe, daß diese Emission mit der hohen Inversionsdomänendichte zusammenhängt. Albrecht et al. [37] berichteten von Proben mit einer Dichte an Inversionsdomänengrenzen von  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ , die keine weitere Bande neben der  $(D^0, X)$ -Emission zeigen. Northrup et al. [133] zeigten mit Ab-Initio-Rechnungen, daß Inversionsdomänengrenzen keine Zustände in der Bandlücke erzeugen und somit die PL-Effizienz nicht beeinflussen. Aus den Ergebnissen kann man entweder schlußfolgern, daß die Inversionsdomänendichte einen Grenzwert überschreiten muß, bevor sie Zustände in der Bandlücke induziert, oder, daß mit der hohen Dichte an Inversionsdomänen andere Defekte verknüpft sind, die nicht mit TEM oder XRD detektiert wurden, aber die PL-Effizienz beeinflussen.

#### 4.4.5 Zusammenfassung

In den Abschnitten zu Korrelationen zwischen strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften konnte eine Erhöhung der maximalen und der Tieftemperatur-Hallbeweglichkeit sowie eine Reduzierung der  $(D_0, X)$ -HWB festgestellt werden, wenn die gesamte Dichte an durchlaufenden Versetzungen abnimmt. Bei konstanter Stufen- und abnehmender Schraubenversetzungsdichte wurde ebenfalls eine Abnahme der  $(D_0, X)$ -HWB und eine verbesserte Hall-Beweglichkeit bei 20 K festgestellt. Gleichzeitig nimmt in diesen Proben auch die Stapelfehlerdichte ab. Für Proben mit sehr hohen Inversionsdomänendichten wurde eine neue, bislang unbekannte Bande bei 3.446 eV gefunden. Die Korrelation von ausgedehnten strukturellen Defekten mit Änderungen in den elektrischen und optischen Schichteigenschaften ist aber nur möglich, wenn es sich um Probenserien handelt, bei denen die Wachstumsbedingungen derart sind, daß man von einer annähernd konstanten Dichte an Punktdefekten ausgehen darf.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten und Fortschritte in der Entwicklung von blauen Lichtemittern auf GaN-Basis hat eine rasante Entwicklung auf diesem Forschungsgebiet mit sich gebracht. Die Mehrzahl der GaN-Epitaxieschichten wird auf Saphir-Substraten hergestellt. Die große Gitterfehlpassung in diesem System hat hohe Defektdichten zur Folge. Hinzu kommen durch das Substrat induzierte thermische und hydrostatische Dehnungen, die nicht leicht voneinander getrennt und quantifiziert werden können. Obwohl die kommerzielle Herstellung von Bauelementen, die auf Gruppe-III-Nitriden basieren, in den letzten Jahren rasante Fortschritte gemacht hat sind viele Fragen, welche die Verspannungssituation und die Einflüsse diverser Defekte auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der GaN-Schichten betreffen, noch offen oder werden kontrovers diskutiert. Die vorliegende Arbeit will zur Klärung dieser Fragen beitragen.

Durch die Möglichkeit der temperaturabhängigen Gitterparameterbestimmung konnte das Temperaturverhalten von GaN-Schichten und -Volumenkristallen in einem Bereich von 10 bis 600 K untersucht werden. Der Vergleich der Temperaturverläufe der Gitterparameter  $c$  und  $a$  von heteroepitaktisch hergestelltem GaN mit homoepitaktischem Material und Volumenkristallen erlaubte, die durch die größere thermische Ausdehnung des Saphir-Substrats induzierten biaxialen thermischen Verspannungen und die hydrostatischen Spannungskomponenten in typischen GaN-Schichten voneinander zu separieren. Die in verschiedenen GaN-Schichten gefundenen Unterschiede in den thermisch induzierten Verspannungen wurden auf den Einfluß der Wachstumstemperatur und der Schichtdicke zurückgeführt. Aus den Messungen an den Volumenkristallen und der homoepitaktischen Schicht konnten die thermischen Ausdehnungskoeffizienten für GaN auch für den Bereich sehr tiefer Temperaturen ermittelt werden, in dem die bislang verfügbaren Daten sehr rar sind. Die Untersuchung der Einflüsse verschiedener Wachstumsparameter auf die Verspannungssituation bei Raumtemperatur in mittels Molekularstrahlepitaxie hergestellten GaN-Schichten widmete, offenbarte die Komplexität dieser Problematik. Neben der Substrattemperatur und Schichtdicke beeinflussen die Substratvorbehandlung, die III-V-Flußverhältnisse sowie die Parameter beim Pufferwachstum maßgeblich die Verspannung in den GaN-Schichten. So zeigte sich, daß sowohl die Wachstumstemperatur als auch die Dicke einer AlN-Pufferschicht die biaxiale Verspannung in den darüber abgeschiedenen GaN-Schichten deutlich verändern kann. Durch die Gitterfehlpassung zwischen AlN und GaN können in den Schichten Verspannungs-

gradienten induziert werden, die sich in einer Asymmetrie in den (002)-Dreiaachsen- $2\theta/\omega$ -Scans äußern. Im Gegensatz zu den AlN-Pufferschichten haben die hier untersuchten GaN-Einfach- und Doppelpuffer keinen signifikanten Einfluß auf die Verspannungssituation in den darüberliegenden GaN-Schichten.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß durch AlN- und GaN-Pufferschichten beim Wachstum mittels der Molekularstrahlepitaxie eine besondere Defektstruktur generiert wird, die sich in sehr schmalen (002)-Rockingkurven, Schichtdickenszillationen in den radialen (002)-Scans und breiten Rockingkurven für asymmetrische Reflexe niederschlägt. Aus der Abhängigkeit der Rockingkurvenbreite von der Beugungsordnung folgte, daß die eingeschränkte laterale Kohärenzlänge bei diesen Schichten eine dominante Rolle spielt, wobei die einzelnen schmalen Kristallite perfekt entlang der  $c$ -Achse ausgerichtet sind. Es wurden hohe Stufen-, aber geringe Schraubenversetzungsdichten aus Rockingkurvenbreiten abgeschätzt. Über transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen konnten diese Resultate bestätigt und eine weitere Besonderheit dieser Schichten, nämlich ihre hohe Dichte an Inversionsdomänen, nachgewiesen werden.

Der Einfluß von Ionen beim Wachstum mit einer Radiofrequenz- und einer Elektron-Zyklotron-Resonanz-Plasmaquelle wurde durch Anlegen einer elektrischen Substratvorspannung von -200 V bis 250 V untersucht. Mit der Elektron-Zyklotron-Resonanz-Plasmaquelle wurden bei negativen Vorspannungen Ionenschäden in den GaN-Schichten induziert. Sie führten zu einer Zunahme des  $c$ -Gitterparameters und der (002)- und (302)-Rockingkurvenbreiten sowie dem Auftauchen eines Nebenmaximums bei kleineren Winkeln im radialen (002)-Dreiaachsen-Scan. Zudem konnte über reziproke Gitterkarten von asymmetrischen Reflexen festgestellt werden, daß die Verkippung der Kristallite gegeneinander mit zunehmendem Ioneneinfluß, d. h. mit zunehmender negativer Vorspannung, wächst. Über die Transmissionselektronenmikroskopie wurde festgestellt, daß sich isolierte Stapelfehler bilden, die auf Ausscheidungen von Punktdefekten zurückzuführen sind. Sie haben eine Verbiegung der zum Substrat parallel verlaufenden Netzebenen zur Folge und verursachen damit die wachsenden (002)-Rockingkurvenbreiten und die zunehmende Verkippung der Kristallite. Das Auftauchen eines Nebenmaximums im Beugungsprofil ist ein von der Ionenimplantation bekanntes Phänomen. Die Analogie zu den hier gefundenen Resultaten war aber erstaunlich angesichts der Tatsache, daß die Ionenenergien beim Wachstum um Größenordnungen geringer sind als bei Implantationsexperimenten. Die Zunahme des Gitterparameters wurde der Schädigung der gesamten Schicht durch die Ionen zugeschrieben.

In mit Molekularstrahlepitaxie hergestellten GaN-Schichten, deren Dicke 4  $\mu\text{m}$  übersteigt, wurde reproduzierbar eine relativ abrupte Zunahme der Stapelfehlerdichte beobachtet. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenbeugung konnten neben der hexagonalen die kubische und eine neue, bislang unbekannte, rhomboedrische Phase identifiziert werden.

An einer thermisch ausgeheilten GaN-Schicht wurde eine Reduzierung der durchlaufenden Stufen- und Schraubenversetzungen konstatiert. Gleichzeitig wurden in der Transmissionselektronenmikroskopie Löcher und Ausscheidungen an der Oberfläche detektiert. Diese Untersuchungen lieferten wesentliche Beiträge zur korrekten Interpretation von Röntgenbeugungs-Ergebnissen an GaN-Schichten.

Bei der Suche nach Korrelationen zwischen den strukturellen, elektrischen und optischen Daten wurden einige wichtige Tendenzen gefunden. Wenn die Punktdefektdichten variieren, wie es in GaN-Schichten der Fall ist, die unter variierenden stöchiometrischen Verhältnissen gewachsen

wurden, können keine direkten Zusammenhänge zwischen der Dichte ausgedehnter Defekte sowie der Hall-Beweglichkeit und der Halbwertsbreite der  $(D_0, X)$ -Emission festgestellt werden. Hingegen wurde bei Probenserien, deren Punktdefektdichte aufgrund der Wachstumsbedingungen als vergleichbar angenommen werden darf, bei Abnahme der Dichte an durchlaufenden Versetzungen eine Abnahme der Halbwertsbreite der  $(D_0, X)$ -Emission und eine Zunahme der maximalen Hall-Beweglichkeit und derjenigen bei 20 K konstatiert. Für GaN-Schichten, bei denen die Rockingkurvenbreite des (302)-Reflexes und damit die daraus abgeschätzte Stufenversetzungsdichte konstant war, aber die (002)-Rockingkurvenbreite sich derart veränderte, daß die daraus abgeschätzte Schraubenversetzungsdichte um eine Größenordnung variierte, wurde eine deutliche Abnahme der Halbwertsbreite der  $(D_0, X)$ -Emission und eine Zunahme der Tieftemperatur-Hall-Beweglichkeit gefunden. Gleichzeitig nahm auch die mit Stapelfehlern korrelierte Emission bei 3.41 eV ab. Dieses Ergebnis deutet an, daß im Gegensatz zu bisherigen Annahmen nicht nur die Stufenversetzungen die elektrischen und optischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen. Für die Schichten, die auf GaN-Puffern abgeschieden wurden, wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Gutowski von S. Strauf eine neue Emission zwischen 3.435 und 3.446 eV detektiert, die mit der hohen Inversionsdomänendichte in diesen Schichten in Zusammenhang gebracht wurde. Die vorliegende Arbeit hat Wege aufgezeigt, die Verspannungssituation in heteroepitaktischen GaN-Schichten zu klären. Um genau sagen zu können, welche Relaxationsmechanismen nach dem Wachstum wirken und wie die Verspannung während des Wachstums ist, sind weitere Untersuchungen zu höheren Temperaturen wünschenswert. Desweiteren kann die Röntgenbeugung in Kombination mit der Transmissionselektronenmikroskopie, wie hier an einigen Beispielen gezeigt wurde, auch in Zukunft wichtige Beiträge zur Defektidentifizierung und zusammen mit optischen und elektrischen Untersuchungsmethoden zur Frage nach der Rekombination und Streuung von Ladungsträgern an den verschiedenen Defekten liefern.



# Literaturverzeichnis

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).
- [2] I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawak, K. Ikeda, Y. Ishii, J. Luminescence **40/41**, 121 (1988).
- [3] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, Jap. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989).
- [4] J. H. Edgar, *Group III Nitrides*, INSPEC, London, 1994.
- [5] A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory, J. Appl. Phys. **79**, 3343 (1996).
- [6] R. B. Schwarz, K. Khachatryan, E. R. Weber, Appl. Phys. Lett. **70**, 1122 (1997).
- [7] A. F. Wright, J. Appl. Phys. **82**, 2833 (1997).
- [8] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, Phys. Rev. B **53**, 16310 (1996).
- [9] M. Leszczynski, T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, J. Major, J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, A149 (1995).
- [10] U. Birkle, C. Thomas, M. Fehrer, S. Einfeldt, H. Heinke, D. Hommel, Materials Science Forum **264-268**, 1193 (1998).
- [11] S. Einfeldt, U. Birkle, C. Thomas, M. Fehrer, H. Heinke, D. Hommel, Mat. Sci. Eng. B **50**, 12 (1997).
- [12] S. Porowski, Journal of Crystal Growth **189/190**, 153 (1998).
- [13] J. L. Weyher, S. Muller, I. Grzegory, S. Porowski, J. Cryst. Growth **182**, 17 (1997).
- [14] S. Keller, B. P. Keller, Y.-F. Wu, B. Heying, D. Kapolnek, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, Appl. Phys. Lett. **68**, 1525 (1996).
- [15] C. Heinlein, J. Grepstad, T. Berge, H. Riechert, Appl. Phys. Lett. **71**, 341 (1997).
- [16] C. Heinlein, J. K. Grepstad, S. Einfeldt, D. Hommel, T. Berge, A. P. Grande, J. Appl. Phys. **83**, 6023 (1998).
- [17] F. Widmann, G. Feuillet, B. Daudin, J. L. Rouviere, J. Appl. Phys. **85**, 1550 (1999).
- [18] C. Fechtmann, *Wachstum von Galliumnitrid auf alternativen Substraten*, Diplomarbeit, Universität Bremen, Institut für Festkörperphysik, 1998.
- [19] S. Kaiser, H. Preis, W. Gebhardt, O. Ambacher, H. Angerer, M. Stutzmann, A. Rosenauer, D. Gertshen, Jap. J. Appl. Phys. **37**, 84 (1998).
- [20] Z. Liliental-Weber, S. Ruvimov, C. Kisielowski, Y. Chen, W. Swider, J. Washburn, N. Newman, A. Gassmann, X. Liu, L. Schloss, E. R. Weber, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, T. Suski, K. Pakula, J. Baranowski, S. Porowski, H. Amano, I. Akasaki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **395**, 351 (1996).
- [21] D. Cherns, W. T. Young, J. W. Steeds, F. A. Ponce, S. Nakamura, J. Cryst. Growth **178**, 201 (1997).

- [22] H. Selke, V. Kirchner, H. Heinke, S. Einfeldt, P. L. Ryder, D. Hommel, *J. Cryst. Growth* **208**, 57 (2000).
- [23] S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, H. Amano, I. Akasaki, M. Koike, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **482**, 387 (1998).
- [24] X. H. Wu, L. M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **80**, 3228 (1996).
- [25] L. T. Romano, J. E. Northrup, M. A. O'Keefe, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2394 (1996).
- [26] S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, D. A. Steigerwald, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1249 (1995).
- [27] H. M. Ng, D. Doppalapudi, D. Korakakis, R. Singh, T. D. Moustakas, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 349 (1998).
- [28] N. G. Weimann, L. F. Eastman, D. Doppalapudi, H. M. Ng, T. D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **83**, 3656 (1998).
- [29] H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G. Weimann, L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 821 (1998).
- [30] D. C. Look, J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1237 (1999).
- [31] M. Fehrer, S. Einfeldt, U. Birkle, T. Gollnik, D. Hommel, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 763 (1998).
- [32] Y. T. Rebane, Y. G. Shreter, 2nd Intern. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba, Japan, 588 (1998).
- [33] L. Eckey, J.-C. Holst, P. Maxim, R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser, B. K. Meyer, C. Wetzel, E. N. Mokhov, P. G. Baranov, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 415 (1996).
- [34] S. Strauf, *Störstellenkorrelierte Photolumineszenz von ZnSe- und GaN-Epitaxieschichten unter resonanter und nichtresonanter Anregung*, Diplomarbeit, Universität Bremen, Institut für Festkörperphysik, 1997.
- [35] C. Thomas, *Photolumineszenzspektroskopie an GaN-Halbleiterschichten*, Diplomarbeit, Universität Bremen, Institut für Festkörperphysik, 1997.
- [36] G. Salviati, M. Albrecht, C. Zanotti-Fregonara, N. Armani, M. Mayer, Y. S. an M. Guzzi, Y. V. Melnik, K. Vassilevski, V. A. Dmitriev, H. P. Strunk, *Phys. Stat. Sol. (a)* **171**, 325 (1999).
- [37] M. Albrecht, S. Christiansen, G. Salviati, C. Zanotti-Fregonara, Y. T. Rebane, Y. G. Shreter, M. Mayer, A. Pelzmann, M. Kamp, K. J. Ebeling, M. D. Bremser, R. F. Davis, H. P. Strunk, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **468**, 293 (1997).
- [38] S. Strauf, P. Michler, J. Gutowski, U. Birkle, S. Einfeldt, V. Kirchner, H. Heinke, D. Hommel, 2nd Intern. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes, 574 (1998).
- [39] S. Strauf, P. Michler, J. Gutowski, H. Selke, U. Birkle, S. Einfeldt, D. Hommel, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 682 (1998).
- [40] U. Strauss, H. Tews, H. Riechert, R. Aeverbeck, M. Schienle, B. Jobst, D. Volm, T. Streibl, B. K. Meyer, W. W. Rühle, *MRS Internet Journal* **1**, 44 (1996).
- [41] K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi, K. Oki, *J. Cryst. Growth* **115**, 628 (1991).
- [42] S. Keller, D. Kapolnek, B. P. Keller, Y. Wu, B. Heying, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, *Jap. J. Appl. Phys.* **35**, L285 (1996).
- [43] H. Amano, M. Iwaya, T. Kashima, M. Katsuragawa, I. Akasaki, J. Han, S. Hearne, J. A. Floro, E. Chason, J. Figiel, *Jap. J. Appl. Phys.* **37**, L1540 (1998).

- [44] Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **144**, 133 (1994).
- [45] S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *Jap. J. Appl. Phys.* **34**, L1184 (1995).
- [46] A. Sakai, H. Sunakawa, A. Usui, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2259 (1997).
- [47] C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, J. W. A. III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, M. D. Bremser, R. F. Davis, *Phys. Rev. B* **54**, 17745 (1996).
- [48] K. Hiramatsu, T. Detchprohm, I. Akasaki, *Jap. J. Appl. Phys.* **32**, 1528 (1993).
- [49] C. Kim, I. K. Robinson, J. Myoung, K. Shim, M.-C. Yoo, K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2358 (1996).
- [50] O. Gfrörer, T. Schlüsener, V. Härle, F. Scholz, A. Hangleiter, *Materials Science and Engineering B* **43**, 250 (1997).
- [51] W. Rieger, T. Metzger, H. Angerer, R. Dimitrov, O. Ambacher, M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 970 (1996).
- [52] Y. Kim, R. Klockenbrink, C. Kisielowski, J. Krueger, D. Corlatan, S. G. S., Y. Peyrot, Y. Cho, M. Rubin, E. R. Weber, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **482**, 217 (1998).
- [53] R. Seitz, T. Monteiro, E. Peireira, M. D. Forte-Poisson, *Phys. Stat. Sol. (a)* **176**, 661 (1999).
- [54] S. Hearne, E. Chason, J. Han, J. A. Floro, J. Figiel, J. Hunter, H. Amano, I. S. T. Tsong, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 356 (1999).
- [55] Y.-M. L. Vaillant, S. Clur, A. Andenet, O. Briot, B. Gil, R. L. Aulombard, R. Bisaro, J. Olivier, O. Durand, J.-Y. Duboz, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **468**, 173 (1997).
- [56] G. Jander, H. Spandau, *Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
- [57] B. J. Skromme, H. Zhao, D. Wang, H. S. Kong, M. T. Leonard, G. E. Bulman, R. J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 829 (1997).
- [58] W. I. F. David, J. C. Matthewman, *J. Appl. Cryst.* **18**, 461 (1985).
- [59] W. I. F. David, *J. Appl. Cryst.* **19**, 63 (1986).
- [60] V. Srikant, J. S. Speck, D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **82**, 4286 (1997).
- [61] G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metallurgica* **1**, 22 (1953).
- [62] T. Metzger, R. Höpler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stömmmer, M. Schuster, H. Göbel, S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk, *Philosophical Magazine A* **77**, 1013 (1998).
- [63] P. Gay, P. B. Hirsch, A. Kelly, *Acta Metallurgica* **1**, 315 (1953).
- [64] M. J. Hordon, B. L. Averbach, *Acta Metallurgica* **9**, 237 (1961).
- [65] J. E. Ayers, *J. Cryst. Growth* **135**, 71 (1994).
- [66] A. Pelzmann, M. Mayer, C. Kirchner, D. Sowada, T. Rotter, M. Kamp, K. J. Ebeling, S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk, B. Holländer, S. Mantl, *MRS Internet Journal NSR* **1** (1996).
- [67] J. Chaudhuri, M. H. Ng, D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **512**, 315 (1998).
- [68] T. Lei, J. K. F. Ludwig, T. D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **74**, 4430 (1993).
- [69] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, Inc., New York, 1990.
- [70] C. Liu, B. Mensching, M. Zeitler, K. Volz, B. Rauschenbach, *Phys. Rev. B* **57**, 2530 (1998).
- [71] P. Zaumseil, *Möglichkeiten der Röntgen-3-Kristall-Diffraktometrie zur Lösung diagnostischer Aufgaben im Rahmen der Silizium-Mikroelektronik*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 1990.

- [72] H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt, D. Hommel, submitted to Appl. Phys. Lett. (2000).
- [73] J. W. M. DuMond, Phys. Rev. **52**, 872 (1937).
- [74] V. Holy, P. Mikulik, *Theoretical Description of Multiple Crystal Arrangements*, NATO ASI Series, Plenum Press, 233 Spring Street, New York, N. Y. 10013, 1996.
- [75] W. J. Bartels, J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 338 (1983).
- [76] P. F. Fewster, J. Appl. Cryst. **22**, 64 (1989).
- [77] W. L. Bond, Acta Cryst. **13**, 814 (1960).
- [78] P. F. Fewster, N. L. Andrew, J. Appl. Cryst. **28**, 451 (1995).
- [79] P. F. Fewster, N. L. Andrew, J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, A97 (1995).
- [80] L. Haase, *Hochauflösende Röntgendiffraktometrie an II-VI-Epitaxieschichten bei variabler Temperatur*, Diplomarbeit, Universität Bremen, Institut für Festkörperphysik, 2000.
- [81] V. Großmann, *Anwendung der Röntgenbeugung zur Analyse der strukturellen Eigenschaften von homo- und heteroepitaktischen Halbleiterschichten auf ZnSe-Basis*, Dissertation, Universität Bremen, Institut für Festkörperphysik, 2000.
- [82] M. Fehrer, *Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften breitlückiger Halbleiterschichtstrukturen für optoelektronische Anwendungen*, Diplomarbeit, Universität Bremen, 1999.
- [83] M. Leszczyński, T. Suski, H. Teisseyre, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, T. D. Moustakas, J. Appl. Phys. **76**, 4909 (1994).
- [84] W. J. Campbell, C. Grain, *Thermal Expansion of Alpha-Alumina*, Band 5 aus *Advances in X-ray analysis*, Plenum Press, New York, 1962.
- [85] T. H. K. Barron, J. A. Birch, G. K. White, J. Phys. C **10**, 1617 (1977).
- [86] H. Ibach, Phys. Stat. Sol. **31**, 625 (1969).
- [87] C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, Phys. Rev. B **43**, 5024 (1991).
- [88] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. Götz, N. M. Johnson, H. I. Helava, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, Appl. Phys. Lett. **68**, 917 (1996).
- [89] M. Leszczyński, B. Beaumont, E. Frayssinet, W. Knap, P. Prystawko, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, Appl. Phys. Lett. **75**, 1276 (1999).
- [90] M. Leszczyński, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, J. Bak-Misiuk, J. Domagala, Il nuovo cimento **19**, 585 (1997).
- [91] M. Leszczyński, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, M. Bockowski, J. Jun, J. M. Baranowski, S. Porowski, J. Domagala, J. Cryst. Growth **169**, 235 (1996).
- [92] S.-C. Y. Tsen, D. J. Smith, K. T. Tsen, W. Kim, H. Morçoç, J. Appl. Phys. **82**, 6008 (1997).
- [93] M. Leszczyński, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Branowski, C. T. Foxon, T. S. Chen, Appl. Phys. Lett. **69**, 73 (1996).
- [94] M. Leszczyński, J. Bak-Misiuk, J. Domagala, T. Suski, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **468**, 311 (1997).
- [95] M. Leszczyński, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, B. Palosz, S. Porowski, Acta Phys. Pol. **90**, 887 (1996).
- [96] W. Paszkowicz, J. Z. Domagala, J. A. Sokolowski, G. Kamler, S. Podsiadlo, M. Knapp, Proc. 5th Nat. Symp. of Synchrotron Users, 183 (1999).
- [97] K. Wang, R. R. Reeber, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **482**, 863 (1998).
- [98] E. Ejder, Phys. Stat. Sol. (a) **23**, K87 (1974).

- [99] A. U. Sheleg, V. A. Savastenko, *Vestsi Akad. Navuk BSSR Ser. Fiz.-Mat. Navuk (USSR)*, 126 (1976).
- [100] H. P. Maruska, J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [101] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, T. Mukai, *Jap. J. Appl. Phys.* **34**, L1332 (1995).
- [102] S. Chichibu, D. A. Cohen, M. P. Mack, A. C. Abare, P. Kozodoy, M. Minsky, S. Fleischer, S. Keller, J. E. B. U. K. Mishra, L. A. Coldren, D. R. Clarke, S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 496 (1998).
- [103] J. Krüger, S. G. S., D. Corlatan, Y. Cho, Y. Kim, R. Klockenbrink, S. Rouvimov, Z. Liliental-Weber, C. Kisielowski, M. Rubin, E. R. Weber, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **482**, 447 (1998).
- [104] E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany, *Phys. Rev. B* **49**, 7115 (1994).
- [105] J. Cao, D. Pavlidis, Y. Park, J. Singh, A. Eisenbach, *J. Appl. Phys.* **83**, 3829 (1998).
- [106] M. Yeadon, W. Kim, A. E. Botchkarev, S. N. Mohammad, H. Morkoc, J. M. Gibson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **449**, 239 (1997).
- [107] R. Kimura, K. Takahashi, A. Jia, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, *2nd Intern. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes*, 492 (1998).
- [108] P. M. Reimer, H. Zabel, C. P. Flynn, J. A. Dura, *Phys. Rev. B* **45**, 11426 (1992).
- [109] P. M. Reimer, H. Zabel, C. P. Flynn, J. A. Dura, *J. Cryst. Growth* **127**, 643 (1993).
- [110] A. Gibaud, R. A. Cowley, D. F. McMorro, R. C. C. Ward, M. R. Wells, *Phys. Rev. B* **48**, 14463 (1993).
- [111] T. Metzger, R. Höppler, E. Born, S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stömmer, M. Schuster, H. Göbel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **162**, 529 (1997).
- [112] A. Stierle, A. Abromeit, N. Metoki, H. Zabel, *J. Appl. Phys.* **73**, 4808 (1993).
- [113] C. J. Palmstrøm, N. Tabatabaie, J. S. J. Allen, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2608 (1988).
- [114] P. F. Miceli, C. J. Palmstrøm, K. W. Moyers, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1602 (1991).
- [115] P. F. Miceli, C. J. Palmstrøm, K. W. Moyers, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2060 (1992).
- [116] W.-J. Lin, P. D. Hatton, F. Baudenbacher, J. Santino, (1998).
- [117] P. F. Miceli, C. J. Palmstrøm, *Phys. Rev. B* **51**, 5506 (1995).
- [118] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth* **27**, 118 (1974).
- [119] R. C. Powell, N.-E. Lee, Y.-W. Kim, J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **73**, 189 (1993).
- [120] N.-E. Lee, R. C. Powell, Y.-W. Kim, J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 2293 (1995).
- [121] C. Liu, B. Mensching, K. Volz, B. Rauschenbach, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2313 (1997).
- [122] D. Venables, K. S. Jones, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **74**, 65 (1993).
- [123] M. Servidori, R. Angelucci, F. Cembali, P. Negrini, S. Solmi, P. Zaumseil, U. Winter, *J. Appl. Phys.* **61**, 1834 (1987).
- [124] T. Kurobe, Y. Sekiguchi, J. Suda, M. Yoshimoto, H. Matsunami, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2305 (1998).
- [125] T. S. Cheng, L. C. Jenkins, S. E. Hooper, C. T. Foxon, J. W. Orton, D. E. Lacklison, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1509 (1995).
- [126] S. Oktyabrsky, K. Dovidenko, A. K. Sharma, J. Narayan, V. Joshkin, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2465 (1999).
- [127] M. W. Cole, F. Ren, S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3004 (1997).

- [128] J. Domagala, M. Leszczynski, T. Suski, J. Jun, P. Prystawko, H. Teisseyre, *Thin Sol. Films* **350**, 295 (1999).
- [129] A. E. Romanov, W. Pompe, S. Mathis, G. E. Beltz, J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **85**, 182 (1999).
- [130] D. Kapolnek, X. H. Wu, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1541 (1995).
- [131] X. H. Wu, P. Fini, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, J. S. Speck, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 231 (1998).
- [132] W. Qian, M. Skowronski, M. D. Graef, K. Doverspike, L. B. Rowland, D. K. Gaskill, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1252 (1995).
- [133] J. E. Northrup, J. Neugebauer, L. T. Romano, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 103 (1996).

# Anhang A

## Eigene Veröffentlichungen

1. H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt, D. Hommel,  
**X-ray diffraction analysis of the defect structure in epitaxial GaN**,  
submitted to Appl. Phys. Lett.
2. S. Einfeldt, V. Kirchner, H. Heinke, M. Dießelberg, S. Figge, K. Vogeler, D. Hommel,  
**Strain relaxation in AlGaIn under tensile plane stress**,  
submitted to J. Appl. Phys.
3. V. Kirchner, H. Heinke, D. Hommel, J. Z. Domagala, M. Leszczynski,  
**Thermal expansion of bulk and homoepitaxial GaN**  
submitted to Appl. Phys. Lett.
4. H. Selke, V. Kirchner, H. Heinke, S. Einfeldt, P. L. Ryder, D. Hommel,  
**Polytypism in Epitaxially Grown Gallium Nitride**  
J. Cryst. Growth **208** (2000) 57.
5. H. Heinke, V. Kirchner, V. Großmann, L. Haase, D. Hommel, J. Z. Domagala, M. Leszczynski,  
**Thermally induced strain in II-VI and III-N epitaxial layers studied by high-resolution X-ray diffraction at variable temperatures**  
submitted to 3rd Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Zeuthen, 2000.
6. V. Kirchner, H. Heinke, S. Einfeldt, D. Hommel, J. Z. Domagala, M. Leszczynski,  
**Thermal expansion of GaN at low temperatures - a comparison of bulk and homo- and heteroepitaxial layers**  
accepted for MRS Fall Meeting, Boston 1999.
7. M. Fehrer, S. Einfeldt, V. Kirchner, D. Hommel, J.-E. Döring, H.-R. Stock, P. Mayr, H. Selke, P. L. Ryder  
**Thickness dependent electronic properties of GaN grown by molecular beam epitaxy**  
submitted to J. Appl. Phys.

8. H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt, D. Hommel,  
**Analysis of the defect structure of epitaxial GaN layers,**  
phys. stat. sol. (a) **176** (1999) 391.
9. T. Böttcher, S. Einfeldt, S. Figge, V. Kirchner, H. Heinke, D. Hommel, D. Rudloff, T. Riemann, J. Christen,  
**On the impact of microstructure on luminescence of InGaN/GaN multi quantum wells grown by molecular beam epitaxy,**  
phys. stat. sol. (a) **176** (1999) 291.
10. V. Kirchner, M. Fehrer, S. Figge, H. Heinke, S. Einfeldt, D. Hommel, H. Selke, P. L. Ryder,  
**Correlation between structural, electrical and optical properties of GaN layers grown by molecular beam epitaxy,**  
phys. stat. sol. (b) **216** (1999) 659.
11. U. Birkle, M. Fehrer, V. Kirchner, S. Einfeldt, D. Hommel, S. Strauf, P. Michler, J. Gutowski  
**Studies on carbon as an alternative p-type dopant for gallium nitride**  
Mat. Res. Soc. Fall Meeting, Boston/USA, 1998.  
MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G5.6 (1999).
12. V. Kirchner, R. Ebel, H. Heinke, H. Selke, S. Einfeldt, D. Hommel,  
**Influence of buffer layers on the structural properties of molecular beam epitaxy grown GaN layers,**  
Europ. Mat. Res. Soc. Spring Meeting, Strasbourg/France, 1998,  
Mat. Sci. Eng. B **B59** (1999) 47.
13. V. Kirchner, H. Heinke, U. Birkle, S. Einfeldt, D. Hommel, H. Selke, P. Ryder,  
**Ion induced crystal damage during plasma-assisted MBE growth of GaN layers,**  
Phys. Rev. B. **58** (1998) 15749.
14. T. Böttcher, S. Einfeldt, S. Figge, V. Kirchner, D. Hommel, H. Selke, P. L. Ryder, F. Berttram, T. Riemann, J. Christen, U. Lunz, C. R. Becker  
**Optical properties and the microstructure of InGaN grown by molecular beam epitaxy**  
27th Int. School of Semicond. Comp., Jaszowiec/Polen, 1998.  
Acta Phys. Polon. A **94**, 260 (1998).
15. T. Böttcher, S. Einfeldt, V. Kirchner, S. Figge, H. Heinke, D. Hommel, H. Selke, P. L. Ryder  
**Incorporation of indium during molecular beam epitaxy of InGaN,**  
Appl. Phys. Lett. **73**, 3232, (1998).

16. H. Heinke, V. Großmann, M. Behringer, V. Kirchner, D. Hommel,  
**Nondestructive defect characterization of ZnSe based laser diodes and GaN layers by high resolution X-ray diffraction,**  
Proc. of 2nd Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba/Japan, (1998) 327.
17. S. Strauf, P. Michler, J. Gutowski, U. Birkle, S. Einfeldt, V. Kirchner, H. Heinke, D. Hommel,  
**Donor-acceptor-pair recombination for impurity identification and analysis of cubic inclusions in Mg- and C-doped MBE grown hexagonal GaN,**  
Proc. of 2nd Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba/Japan, (1998) 574.
18. C. Fechtmann, V. Kirchner, S. Einfeldt, H. Heinke, D. Hommel, T. Lukasiewicz, Z. Luczynski, J. Baranowski  
**MBE growth of GaN on NdGaO<sub>3</sub>(101),**  
Materials Research Society Fall Meeting, Boston, Dezember 1997,  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **482** (1998) 295.
19. H. Heinke, V. Kirchner, U. Birkle, D. Hommel,  
**Thermally induced strain in MBE grown GaN layers,**  
Second Int. Conf. on Nitride Semiconductors, Tokushima/Japan, 1997,  
J. Cryst. Growth **189/190** (1998) 375.

#### WEITERE TAGUNGSBEITRÄGE

20. H. Heinke, V. Kirchner, D. Hommel,  
**Analysis of the defect structure of epitaxial GaN by X-ray diffraction,**  
216. WE-Heraeus-Seminar „Nitrogen in solids and at solid surfaces: present status and future trends“ , Ilmenau, 1999.
21. H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt, D. Hommel,  
**Charakterisierung von epitaktischen GaN-Schichten - oder: Der richtige Blickpunkt im reziproken Raum,**  
9. Philips-Symposium „Röntgenbeugung“ , Velen, 1999.

22. V. Kirchner, H. Heinke, S. Einfeldt, D. Hommel,  
**Strukturelle Charakterisierung von Gruppe-III-Nitridschichten mit Hilfe von reziproken Gitterkarten,**  
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Münster, 1999.
23. H. Heinke, V. Kirchner, V. Großmann, D. Hommel,  
**Comparative HRXRD investigations of highly imperfect GaN and ZnSe epitaxial layers,**  
4th European Conference on High Resolution X-ray Diffraction and Topography, Durham/U.K., September 1998.
24. D. Hommel, U. Birkle, V. Kirchner, M. Fehrer, C. Thomas, S. Einfeldt, H. Heinke  
**Comparison of structural and electrical properties of GaN layers grown with ECR- and rf-plasma sources**  
Int. GaN Workshop at Schloss Ringberg, „Surface Morphology, Interfaces and Growth of the III-Nitrides“, 1998.
25. T. Böttcher, S. Einfeldt, C. Fechtmann, V. Kirchner, D. Hommel,  
**MBE growth of  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$**   
Int. GaN Workshop at Schloss Ringberg, „Surface Morphology, Interfaces and Growth of the III-Nitrides“, 1998.
26. T. Böttcher, S. Einfeldt, H. Selke, F. Bertram, J. Christen, S. Figge, V. Kirchner, H. Heinke, D. Hommel,  
**Compositional fluctuation in InGaN grown by molecular beam epitaxy,**  
3rd Europ. GaN-Workshop, EGW-3, Warschau/Polen, 1998.
27. R. Ebel, V. Kirchner, S. Einfeldt, H. Selke, S. Figge, C. Fechtmann, M. Fehrer, H. Heinke, D. Hommel,  
**Pufferschichten für das Wachstum von GaN auf Saphir mittels Molekularstrahlepitaxie,**  
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Regensburg, 1998.
28. V. Kirchner, R. Ebel, H. Heinke, S. Einfeldt, D. Hommel,  
**Verspannungen von GaN-Schichten auf Saphir-Substraten,**  
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Regensburg, 1998.

# Anhang B

## Reflexliste

**Tabelle B.1:** Röntgenreflexe für (001)-orientiertes hexagonales und (111)-orientiertes kubisches GaN. Die Bragg-Winkel gelten für Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.  $\phi$  ist der Netzebenenneigungswinkel, und  $N$  gibt die Anzahl äquivalenter Netzebenen an.

$d_{hkl}$ [nm]	$2\theta$ [°]	hex. Reflex	$\phi$ [°]	N	kub. Reflex	$\phi$ [°]	N
0.2763	32.38	100	90	6			
0.2593	34.56	002	0	1	111	0	1
						70.53	3
0.2438	36.83	101	61.96	6			
0.2246	40.12				200	54.74	3
0.1891	48.09	102	43.19	6			
0.1595	57.76	110	90	6	220	35.26	3
						90	6
0.1465	63.42	103	32.04	6			
0.1381	67.69	200	90	6			
0.1359	69.08	112	58.40	6	311	29.50	3
						58.40	6
						79.98	3
0.1335	70.49	201	75.09	6			
0.1297	72.90	004	0	1	222	0	1
						70.53	3
0.1219	78.37	202	61.96	6			
0.1174	82.04	104	25.14	6			

$d_{hkl}$ [nm]	$2\theta$ [°]	hex. Reflex	$\phi$ [°]	N	kub. Reflex	$\phi$ [°]	N
0.1123	86.62				400	54.74	3
0.1079	91.09	203	51.37	6			
0.1044	95.07	201	0	6			
0.1030	96.77				331	22.00	3
						48.53	6
						82.39	3
0.1024	97.62	211	78.62	12			
0.1006	99.93	114	39.11	6	420	39.11	6
						75.04	6
0.0971	104.99	105	20.58	6			
0.0969	105.36	212	68.07	12			
0.0945	109.15	204	43.19	6			
0.0921	113.54	300	90	6	422	19.47	3
						61.87	6
						90	6
0.0894	119.05	213	58.87	6			
0.0864	126.05	006	0	1	333	0	1
		302	70.53	6		70.53	3
					511	38.94	3
						56.25	6
						70.53	3

## Danksagung

Besonderer Dank gilt natürlich meinem Doktorvater Prof. D. Hommel, der mich bereits durch meine Diplomarbeit geführt und mir anschließend die Möglichkeit eröffnet hat, ein vielschichtiges und interessantes Thema im Rahmen meiner Promotion zu bearbeiten.

Danke auch an Prof. P. L. Ryder, der sich sofort bereit erklärt hat, diese Arbeit als Zweitgutachter zu begleiten.

Heidrun hat mich sanft an die Röntgenbeugung herangeführt, mir durch unermüdliche Korrekturarbeiten, zu der einen oder anderen Veröffentlichung verholfen und mir auch bei meinen klügsten Fragen bezüglich mathematischer Probleme immer bereitwillig geholfen, obwohl man natürlich alles ganz leicht herleiten kann. Ihre Betreuung beschränkte sich nie auf die nur fachlichen Probleme, so daß sie in jeder Hinsicht wesentliche Beiträge dazu geliefert hat, daß diese Arbeit zu einem Ende gekommen ist.

Volker hat mir immer sehr geduldig im Labor geholfen, und meine Hektik ist meist einfach an ihm abgeprallt. Er trug die Euler-Waage hin und her und hat mit mir gemeinsam den Super-Gau im letzten Herbst *hervorragend* in den Griff bekommen. In den letzten Monaten war ich immer sehr froh, daß wir gemeinsam an den Abenden und den Wochenenden die schöne Zeit an der Uni erleben konnten.

In besonderer Erinnerung werden die Elefantenrunden am Freitag nachmittag mit Heidrun, Sven und Hartmut bleiben, in denen wir endlos die Problematik der BIAS-Serie durchgekaut haben. Aber es hat sich gelohnt.

Sven war bei Wachstumsfragen und anderen kleinen Problemen stets hilfsbereit, auch wenn er sich nicht ganz sicher war, ob ich die Fragen, die ich stellte, immer ernst gemeint habe. Ansonsten hatte Sven immer ein *sehr nettes* Kompliment für mich auf den Lippen.

Hartmut hatte, nachdem ich sein kühles, norddeutsches Herz erwärmt hatte, immer ein offenes Ohr für meine Fragen zu strukturellen Problemen. Die Diskussionen mit ihm waren stets fruchtbar und haben viel zu dieser Arbeit beigetragen.

Michael und ich haben uns beim Rotwein solidarisiert und gemeinsam das Leid der Charakterisierer getragen. Nur bei der Zimmerbeleuchtung und der Altpapierentsorgung hat er sich mit Helmut zusammengetan.

Renate, über ein Jahr meine Lebensgefährtin im Büro und beim Sport, hat mit ihren Streichholzstrukturen für Verwirrung gesorgt. Ihre Puffer-Proben haben von Anfang an mein Interesse geweckt und in dieser Arbeit einen großen Raum eingenommen. Unvergessen wird wohl unsere gemeinsame Woche in Regensburg bleiben.

Stefan und Stephan lieferten die PL-Ergebnisse und beantworteten bereitwillig immer wieder die gleichen Fragen.

Die Wachser Sven, Udo, Renate, Tim, Stephan, Carsten und Karsten wuchsen und wuchsen ... Ihre Wege im n-dimensionalen Parameterraum blieben mir bis heute verschlossen.

Rosa hat mit viel Geduld die Endphase meiner Promotion ertragen und mich durch ihre ruhige Art sehr unterstützt.

Mit Sonja, Gisela, Erich, Kalle, Bernhard, Martin, Helmut, Karlheinz, Thorsten, Matthias, Lutz, Marc, ... und all denen, die schon erwähnt wurden, habe ich eine schöne Zeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Hommel erlebt, in der wir zusammen viel gearbeitet, aber auch viel gelacht und manchmal auch gelitten haben.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Verena Christiane Karin Kirchner  
Geburtsdatum: 30. September 1971 in Coburg  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Konfession: römisch-katholisch  
Familienstand: ledig  
Vater: Franz Kirchner  
Forstdirektor, gestorben am 04.10.1991  
Mutter: Rosa Kirchner, geb. Appl

## Schulbildung

1978 – 1982      Grundschule Ebern  
1982 – 1991      Friedrich-Rückert-Gymnasium, Ebern  
10.07.1991      Abitur, Allgemeine Hochschulreife

## Studium

1991 – 1997      Physikstudium an der Universität Bremen  
21.10.1993      Vordiplom  
22.04.1997      Diplom  
Thema der Diplomarbeit: „*Implantationsverhalten von Stickstoff in Diamant*“  
01.05.1997 – Juni 2000      Promotionsstudium im Institut für Festkörperphysik,  
Universität Bremen