

Sputterepitaxie von Gruppe III-Nitriden

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigt durch die Fakultät für Naturwissenschaften
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

von Dipl. Phys. Florian Hörich
geb. am 05.04.1988 in Halberstadt

Gutachter: Prof. Dr. André Strittmatter
Prof. Dr. Norbert Esser

eingereicht am: 24.04.2023
verteidigt am: 22.11.2023

An meinem ersten Tag im Labor sagte mir
Prof. Dr. Martin Feneberg:

„Experimentalphysik findet in dem kurzen Zeitraum statt, in dem
alle Geräte genau das machen, was sie sollen.“

Kurzfassung

Für epitaktisches Wachstum von nitridischen Halbleiterschichten sind nur wenige Verfahren bekannt, bei denen eine hinreichend gute Materialqualität erzielt wird, um aktive Bauelemente herzustellen. Die zwei industriell wichtigsten sind die metallorganische Gasphasenepitaxie und die Molekularstrahlepitaxie. In dieser Arbeit wird die Einsetzbarkeit einer weiteren Methode, der reaktiven Sputterepitaxie, untersucht. Im Unterschied zu den vorgenannten Verfahren werden hierbei die für das Wachstum benötigten reaktiven Spezies durch ein hochenergetisches Plasma erzeugt.

Das Sputtern ist vorrangig als Abscheidenvorgang für amorphe oder texturierte Schichten bekannt, bei dem die Kristallqualität nur eine untergeordnete Rolle einnimmt. Um leistungsfähige elektronische und optoelektronische Halbleiterbauelemente herzustellen, ist eine hochwertige Kristallqualität jedoch essentiell. Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Anwendbarkeit der reaktiven Sputterepitaxie zur Herstellung einkristalliner und elektronisch sowie optisch hochwertiger Nitridhalbleiterschichten. Dabei wird auf die Kompatibilität mit den für Nitride gängigen Substraten, Saphir und Silizium, fokussiert. Deshalb wird zuerst das epitaktische Wachstum von Aluminiumnitrid (AlN) betrachtet, das sich als Grundlage für den Beginn des heteroepitaktischen Wachstums auf beiden Substraten geeignet ist. Aus der Kombination der Betrachtungsweisen der konventionellen Epitaxie und des Magnetronsputterns können neue Erkenntnisse und Einblicke in den Wachstumsprozess beim reaktiven Sputtern von Nitriden gewonnen werden. Die Verwendung der in-situ Metrologie und der optischen Plasmaanalyse hilft bei der Identifikation der für die Kristallinität der Schicht relevanten Parameter. Vor allem die Wachstumstemperatur, die Plasmazusammensetzung und das Anwachsen an das Substrat sind ausschlaggebend. Durch die verschiedenen nachfolgenden Untersuchungsmethoden können für die Sputterepitaxie erstmals atomar glatte Schichten mit sehr guter kristalliner Qualität nachgewiesen werden.

Für das Wachstum von Galliumnitrid (GaN) finden sich in der Sputterepitaxie signifikante Unterschiede zum AlN-Wachstum. Die Sputterepitaxie von GaN erfordert sowohl hinsichtlich einer stabilen Plasmakontrolle als auch einer Wachstumskontrolle andere Bedingungen als für das AlN. Bei zu hohen Wachstumstemperaturen setzen Desorptionseffekte an der Substratoberfläche ein. Aus diesem Grund kann das GaN-Wachstum nur in einem begrenzten Parameterraum untersucht werden. Die Grenzen werden aufgezeigt und innerhalb dieser ein Prozess definiert, in dem auch hier glatte Oberflächen mit sehr guter Kristallqualität erreichbar sind.

Auf der Grundlage des AlN- und des GaN-Wachstums kann die Epitaxie von ternären Aluminiumgalliumnitrid-Schichten (AlGaN) demonstriert werden. Die Zusammensetzung und Qualität dieser Schichten werden durch die Plasmaleistungen, die Temperatur und die Gaszusammensetzung bestimmt.

Durch kontinuierliches Aufeinanderwachsen der verschiedenen Schichten können bauelementnahe Pufferstrukturen erzeugt werden, mit denen insbesondere die Versetzungsdichten reduziert werden können. Gleichzeitig sind die gesputterten Schichten intrinsisch hochisolierend und können damit als Grundbaustein für Transistoren genutzt werden.

Abstract

There are only few techniques known for epitaxial growth of nitride semiconductors where a sufficient material quality is achieved to produce active devices. The most common ones are metalorganic vapour phase epitaxy and molecular beam epitaxy. This work deals with a different method, sputter epitaxy, where a high energetic plasma generates the necessary reactive species for growth.

Sputtering is typically used for deposition processes where crystal quality is irrelevant. For active devices, this material parameter is an essential criterion. Aim of this work is to evaluate the possible application of this technique to achieve nitride semiconductors, which are single crystalline as well as electrically and optically of high quality. The focus is on compatibility with the substrates commonly used for nitrides, sapphire and silicon.

As basis for hetero-epitaxial growth, the start with aluminium nitride (AlN) is well established. A combination of considerations from the classical epitaxial methods and sputter deposition is used to gain new insights at the reactive sputter process for nitrides. The use of in-situ metrology and optical plasma analysis enables the determination of critical process parameters for crystallinity during growth. Especially growth temperature, gas mixture and nucleation on the substrate are decisive. In association with the post growth characterisation, atomically flat surfaces with high crystal qualities are achieved for the first time with sputter epitaxy.

There are significant differences for the growth of Galliumnitride (GaN) compared to AlN growth. With regard to plasma stability and growth control, the sputter epitaxy of GaN requires different conditions than for AlN. High growth temperatures induce desorption effects at the substrate surface. Thus, the parameter window is limited. The boundaries will be depicted and a process will be defined, in which smooth surfaces and high crystal qualities are obtained.

Through the conjunction of the prior investigated processes, Aluminiumgalliumnitride (AlGaIn) will be grown. The plasma powers, the temperature and the gas mixture will set the composition and quality of these layers. Continuous stacking of the different layers will lead to device ready buffers structures, where the dislocation densities are reduced. Simultaneously, the sputtered layers are intrinsically highly insulating and can be used as substructure for transistors.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Wissenschaftliche Fachzeitschriften:

- F.Hörich, R. Borgmann, J. Bläsing, G. Schmidt, P. Veit, F. Bertram, J. Christen, A. Strittmatter, und A. Dadgar, *Demonstration of lateral epitaxial growth of AlN on Si (111) at low temperatures by pulsed reactive sputter epitaxy*, Journal of Crystal Growth **521**, 126250 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2021.126250>
- A. Dadgar, F.Hörich, R. Borgmann, J. Bläsing, G. Schmidt, P. Veit, F. Bertram, J. Christen, und A. Strittmatter, *Sputter epitaxy of AlN and GaN on Si (111)*, physica status solidi a **220**, 2200609 (2022), <https://doi.org/10.1002/pssa.202200609>

Ausgewählte internationale Konferenzbeiträge:

- F. Hörich, J. Bläsing, M. Wieneke, A. Dadgar, und A. Strittmatter, *Nucleation and growth of epitaxial AlN via pulsed sputter deposition*, IWUMD 2017, Fukuoka (Japan)
- F. Hörich, C. Kahrman, J. Bläsing, M. Wieneke, A. Dadgar, und A. Strittmatter, *GaN and AlN grown by reactive pulsed sputtering*, IWN 2018, Kanazawa (Japan)
- F. Hörich, C. Kahrman, J. Bläsing, M. Wieneke, A. Dadgar, und A. Strittmatter, *Pulsed sputter deposition of AlN and GaN*, ICNS 2019, Seattle (USA)
- F.Hörich, R. Borgmann, J. Bläsing, G. Schmidt, P. Veit, F. Bertram, J. Christen, A. Strittmatter, und A. Dadgar, *Epitaxial Growth of GaN based HEMTs by reactive sputtering*, PSE 2022, Erfurt
- F.Hörich, R. Borgmann, J. Bläsing, G. Schmidt, P. Veit, F. Bertram, J. Christen, A. Strittmatter, und A. Dadgar, *Epitaxy of high quality AlN and AlGaIn layers on Si (111) by reactive pulsed sputtering*, IWN 2022, Berlin

1. Einleitung	3
2. Grundlagen	9
2.1 Gruppe III-Nitride	9
2.1.1 Kristallstruktur	9
2.1.2 Verspannung	11
2.1.3 Thermodynamische Eigenschaften	12
2.2 Konventionelle Epitaxiemethoden	15
2.2.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie	15
2.2.2 Molekularstrahlepitaxie	15
2.3 Sputterepitaxie	16
2.3.1 Grundlagen des Magnetronsputterns	16
2.3.2 Arten der Plasmaerzeugung	18
2.3.3 Sputterrate für Metalle	20
2.3.4 Reaktives Sputtern	22
2.4 Erzeugung glatter Halbleiteroberflächen	24
2.4.1 In der konventionellen Epitaxie	24
2.4.2 Zonendiagramm für Sputterprozesse	27
3. Anlagentechnik und Untersuchungsmethoden	31
3.1 Sputterepitaxieanlage	31
3.2 In-situ Reflektometrie und Plasmaspektroskopie	32
3.3 Röntgendiffraktometrie und -reflektometrie	33
3.4 Weitere Untersuchungsmethoden	35
4. Wachstum von AlN	37
4.1 Voruntersuchungen an einfachen Sputteranlagen	37
4.2 Einfluss der Wachstumsparameter auf das Plasma	41
4.3 Einfluss der Wachstumsparameter auf die Kristallqualität	47
4.4 Keimschichtuntersuchungen	51
4.5 Prozessparametereinfluss auf Oberflächenmorphologie	55
5. Wachstum von GaN	65
5.1 Optimale Bedingungen für das Ga-Target	65
5.2 GaN-Wachstum mit Stickstoff	67
5.3 GaN-Wachstum mit Ammoniak	70
5.4 Einfluss der Wachstumsparameter auf die GaN-Oberfläche	75
6. Wachstum von AlGaIn	83
6.1 Einstellen der Komposition	83
6.2 Einfluss der Wachstumsparameter auf Kristallqualität und Oberfläche	87
7. Pufferstrukturen	91
7.1 Verspannung und Defektreduktion	91
7.2 Photolumineszenzuntersuchungen	95
7.3 Durchbruchspannungsmessung	97
8. Zusammenfassung	99
Literaturverzeichnis	103

1. Einleitung

Lichtemittierende Bauelemente werden in der heutigen Zeit in Beleuchtungsanwendungen, Handydisplays, Fernsehern und vielen weiteren Geräten verwendet. Das zur Erzeugung von weißem Licht verwendete blaue Licht als primäre Emissionsquelle wird durch GaN-basierte Leuchtdiode (engl. light emitting diode – LED) erzeugt. Die ersten GaN-LEDs wurden bereits in den frühen 1990er Jahren in der Literatur veröffentlicht [1], [2]. Einer der wichtigsten Grundsteine für die Realisierung einer Diode war die erfolgreiche p-Dotierung von GaN [3]. Durch die Zugabe von Indium zu GaN kann die Emissionswellenlänge und dadurch das gesamte sichtbare Spektrum abgedeckt werden. Besonders effizient sind InGaN-LED im blauen Farbspektrum. Dadurch kann kostensparend blaues Licht erzeugt werden, was durch optische Konversion [4] in weißes Licht umgewandelt wird und heutzutage in so gut wie allen gängigen Beleuchtungsmitteln verbaut ist. Diese Entwicklungen waren Grundlage für die heutige massenhafte Verbreitung von LED und wurden 2014 durch den Physik-Nobelpreis zurecht gewürdigt. Durch die Zugabe von Aluminium kann Lichtemission im UV-Bereich erzeugt werden. Sogenannte UV-LEDs [5] haben ebenfalls großes ökonomisches Potential, z.B. wegen der energieeffizienten Desinfektion von Wasser. Die BluRay-Technologie zur dauerhaften Datenspeicherung basiert auf der Verwendung von GaN-Laserdioden im blauen Spektralbereich [6]. Gegenüber den vorher verwendeten roten Laserdioden der DVD kann hier durch die kleinere Wellenlänge von 405 nm eine größere Datenmenge auf gleicher Fläche gespeichert bzw. ausgelesen werden. Auch in der Sensorik, also der Detektion von Licht [7], Röntgenstrahlen [8] oder Gasen [9], werden bereits GaN-basierte Bauelemente verwendet.

Mit der Verwendung von GaN-basierten Bauelementen kann eine weitere Vielzahl von elektronischen Anwendungen auf eine höhere Effizienz und Leistungsstufe gehoben werden. Gegenüber der aktuell noch dominierenden Siliziumtechnologie haben GaN-Bauelemente eine Reihe von Vorteilen:

Durch die größere Bandlücke und Durchbruchfeldstärke [10] können Bauelemente mit höheren Spannungen und Strömen geschaltet werden als das für Silizium (bei gleicher Bauelementgröße) möglich wäre. Zusätzlich können durch die im Vergleich höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten wesentlich höhere Schaltfrequenzen im GHz-Bereich erzielt werden. In der Folge erschließen diese Bauelemente neue Anwendungsbereiche, die mit Silizium nicht erreichbar sind. Gerade im Hinblick auf die Leistungselektronik im Bereich der Fahrzeugtechnik sind GaN-basierte Bauelemente nicht durch Silizium in ökonomisch vertretbarer Weise ersetzbar. Insbesondere beim Aufladen von Elektrofahrzeugen werden Lademodule benötigt, die die Wechselspannung aus dem Netz verlustarm in eine hohe Gleichspannung umwandeln. Diese Wandler können durch die GaN-basierte Elektronik als On-Board-Geräte [11] verbaut werden. Für Schaltspannungen von 400 – 800 V können bereits GaN-Bauelemente verwendet werden [12] weil sie kostengünstiger herzustellen und effizienter als aktuell verwendete Siliziumkarbid Bauelemente sind [13].

Die GaN-basierte Elektronik ist auch Treiber der Miniaturisierung von sonstigen Spannungswandlern für das Laden mobiler Geräte wie z.B. Mobiltelefonen. Die Verringerung der Größe bei gleichzeitig geringeren Wandlungsverlusten erlaubt ein schnelleres Aufladen als mit konventionellen Silizium-basierten Geräten [14].

Autonom steuernde Fahrzeuge sind auf die Echtzeiterfassung der Umgebung angewiesen für die sogenannte *light detection and ranging*, kurz LiDAR-Systeme entwickelt werden. Der zur Abstandsmessung erzeugte intensive Lichtpuls erfordert elektronische Treiber mit kurzen Schaltzeiten bei großen Strompulsen, die durch GaN-basierte Transistoren erreichbar sind [15].

Weiterhin können GaN-Bauelemente durch ihre größere Strahlungsresistenz gegenüber hochenergetischen Teilchen [16] als z.B. Galliumarsenid (GaAs) in Anwendungen im Weltraum [17] eingesetzt werden.

Dieser kurze Überblick über das derzeitige Anwendungsspektrum verdeutlicht die Bedeutung des Halbleitermaterials GaN und seiner Verbindungen. Für weitere Anwendungsmöglichkeiten ist es dennoch essentiell, die bestehenden Grenzen bei der Herstellung der Schichtstrukturen zu überwinden.

Aktuell werden die Bauelemente zumeist mit der metallorganischen Gasphasen-epitaxie (engl. metalorganic vapor phase epitaxy - MOVPE) oder, in deutlich geringerem Ausmaß, der Molekularstrahlepitaxie (engl. molecular beam epitaxy - MBE) hergestellt. In beiden Verfahren existieren grundlegende Probleme bzw. Nachteile, die aus dem Aufbau der Reaktoren bzw. den verwendeten Ausgangsstoffen resultieren.

In der MOVPE sind durch die Verwendung von metallorganischen Verbindungen wie Trimethylgallium im Wachstumsprozess auch Kohlenwasserstoffverbindungen beteiligt. Typisch ist eine nicht beabsichtigte Dotierung mit Kohlenstoff [18]. Generell beeinträchtigen Verunreinigungen in den Ausgangsstoffen die Reinheit der Schichten, wenn man die MOVPE mit MBE vergleicht.

Ein zusätzliches Problem ist mit der Reaktorgeometrie verbunden. Durch die meist kleinen Abstände zwischen dem Substrat und den Reaktorwänden kann es zu Ablagerungen auf den Reaktorwänden kommen, welche zu Veränderungen des Wachstums führen, z.B. durch unbeabsichtigten Einbau von Gallium-Atomen [19, 20]. Zusätzlich auftretende Anström-, Ablagerungs- oder Diffusionseffekte beeinflussen Dotierstoffkonzentrationen bzw. Dotierstoffprofile führen. Ein prominentes Beispiel ist die Dotierung mit Magnesium¹ zur Erzeugung von p-Typ GaN-Schichten [21]. Darüber hinaus wird Magnesium in der MOVPE nicht als Atom, sondern als Magnesium-Wasserstoff-Komplex eingebaut, der in der Regel durch eine zusätzliche Wärmebehandlung aufgebrochen werden muss, um die gewünschte p-Leitung zu aktivieren.

Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Nitride gegenüber den gängigen Substraten Saphir und Si verursachen beim Abkühlen von Wachstums- auf Raumtemperatur thermische Verspannungen. Bei Zugverspannung kann die

¹ Magnesium wird in GaN durch die Verwendung der Verbindung Magnescen (bis-cyclopentadienylmagnesium) eingebaut

mechanische Festigkeit der GaN-Schicht überschritten werden und es wird eine plastische Deformation durch Ausbildung von Rissen beobachtet. Die MOVPE von GaN mit ihren hohen Wachstumstemperaturen von $>1000^{\circ}\text{C}$ erfordert insbesondere für Si-Substrate eine komplexe Schichtreihenfolge, um das Aufreißen der Schicht nach dem Abkühlen zu vermeiden [22, 23].

Zusätzlich sind die metallorganischen Ausgangsstoffe zumeist hochentzündlich, explosiv und giftig, weshalb besondere Sicherheitsanforderungen an den Betrieb von MOVPE-Anlagen gestellt werden.

Das für die MBE erforderliche Ultrahochvakuum bedingt einen im Vergleich zur MOVPE relativ niedrigen Partialdruck für Stickstoff bzw. Ammoniak, so dass sich GaN nur bei niedrigeren Temperaturen ausreichend gegen thermische Dekomposition stabilisieren lässt. Somit findet auch das GaN-Wachstum bei niedrigeren Temperaturen, was mit wesentlich geringeren Beweglichkeiten der Ad-Atome auf der Halbleiteroberfläche verbunden ist. Infolgedessen ist die laterale Wachstumsrate sehr gering, wodurch das epitaktische Wachstum auf Fremdsubstraten und strukturierten Substraten bisher nicht zu einer ausreichend guten Schichtqualität führt [24].

Für die derzeitige Produktion von nitridischen Halbleiterbauelementen ist der größte Kostenfaktor bislang immer noch der Epitaxievorgang². Modellrechnungen für eine idealisierte Sputteranlage und Vergleich mit dem aktuellen Produktionsvolumen einer industriell eingesetzten MOVPE ergeben eine potentielle Kostenreduzierung der Verbrauchsmaterialien um 50 %³.

Seit der ersten Beschreibung der Kathodenzerstäubung, auch als Sputtern bezeichnet, durch F.M. Penning 1936 wird die Entwicklung vorangetrieben. Insbesondere die Bauart der verwendeten Magnetrons für den Plasmaprozess steht im Fokus der Entwicklungsarbeit [25].

Aufgrund der hohen Qualitätsanforderungen an die Halbleiterbauelemente und die jahrzehntelange Entwicklungszeit der konventionellen Epitaxieverfahren, wurde das epitaktische Wachstum von Gruppe III-Nitriden mit Sputterprozessen nur spärlich untersucht. Dabei könnte die Sputterepitaxie viele Vorteile gegenüber der konventionellen Epitaxie aufbieten.

Die Ausgangsmetalle liegen in ihrer rein metallischen Form vor, weshalb sie ungefährlich an Luft zu transportieren, nicht entzündlich und dementsprechend weniger gefährlich sind. Der Verbrauch der eingesetzten Ausgangsstoffe kann durch eine geeignete Konfiguration der Magnetrons und durch den weitaus geringeren Gasfluss optimiert werden. Aus der MBE ist bekannt, dass der Einsatz hochreiner metallischer Ausgangsstoffe zu deutlich weniger Verunreinigungen als in der MOVPE führt.

Auch beim Sputterprozess wird die Wachstumstemperatur deutlich niedriger als in MOVPE-Prozessen sein, wobei durch die Plasmaabscheidung im Vergleich zur MBE eine höhere Beweglichkeit der Ad-Atome und damit laterale Wachstumsrate erwartet

² Aus einem Gespräch mit M. Straßburg, ams OSRAM GmbH

³ Modellrechnung von H. Bartzsch, Fraunhofer FEP

werden kann. Die geringere Wachstumstemperatur könnte auch die thermische Verspannung der Schichten während des Wachstums reduzieren.

Ähnlich zur MBE sind reaktorbedingte Querkontaminationen unterdrückt, wodurch eine hohe Reproduzierbarkeit und wahrscheinlich auch abrupte Dotierprofile gewährleistet werden können.

Aktuell werden Sputterverfahren benutzt, um AlN-Schichten reproduzierbar auf Fremdsubstraten wie Saphir und Si abzuschneiden. Die erzielten Schichten dienen nachfolgend häufig als Ausgangssubstrate für MOVPE Prozesse, da in dieser Weise die Reaktorkonditionierung für MOVPE-Prozesse vereinfacht wird [26, 27]. Besonders relevant sind gesputterte AlN-Schichten auf Saphirsubstraten, weil durch Erhitzung auf bis zu 1700 °C die Schichtqualität erheblich gesteigert werden kann [28 - 30]. Allerdings kann ein solches Verfahren nicht genutzt werden, wenn Siliziumsubstrate verwendet werden sollen, da Silizium eine Schmelztemperatur von 1414 °C besitzt. Versuche bei niedrigerer Temperatur erzielten bislang jedoch nicht die gleichen Erfolge [31]. Grund dafür scheint eine Reaktion an der Grenzfläche zwischen Si und AlN zu sein. Gelänge es aber, die Schichtqualität durch das Wachstum selbst, also ohne nachträgliches Erhitzen, in vergleichbarem Maße zu steigern, wären kostengünstigere MOVPE-Prozesse auf Si-Substraten möglich.

Auch für das Sputtern von GaN wurden bereits Ergebnisse veröffentlicht. Vor allem die Arbeitsgruppe um Hiroshi Fujioka berichtet von großen Fortschritten hinsichtlich der Herstellung von Bauelementen. Die Sputtern von GaN mit sowohl n- [32] als auch p-Dotierung [33, 34] mit hoher Qualität und sogar LEDs [35, 36] können hergestellt werden. Allerdings sind in keiner dieser Veröffentlichungen Details zum Verfahren bzw. zu den genutzten Parametern zu finden. Es werden weder Wachstumstemperaturen, Gasflüsse, Arbeitsdruck usw. angegeben. Daher sind die Ergebnisse mangels anderer Arbeitsgruppen, die Ähnliches berichten, schwer zu beurteilen.

Es finden sich weitere Arbeiten wie die Dissertation von M. Juniad [37], in der erste Untersuchungen und auch mögliche Probleme diskutiert werden. Die Behandlung des Galliums in seiner flüssigen Form erweist sich als problematisch. Im Wachstumsprozess kam hier Stickstoff zum Einsatz. Beobachtet wird die Bildung einer dünnen GaN-Schicht oberhalb des flüssigen Galliums. Durch Bildung von Gasblasen und deren Aufbrechen landen Galliumtröpfchen in der Prozesskammer und auf den Wafern, was nur in einem kleinen Prozessfenster vermieden werden kann. Die resultierenden GaN-Schichten sind qualitativ noch nicht so gut wie mittels MOVPE gewachsenes Material.

Aufgrund der noch nicht äquivalenten Qualität und vor allem wegen der teils fehlenden Dokumentation der notwendigen Parameter ist eine tiefgreifendere Untersuchung der Epitaxie hochreiner Gruppe III-Nitrid-Schichten hergestellt mittels Sputtern notwendig.

Diese Arbeit verfolgt das Ziel, die grundlegenden Parameter bei der Sputterepitaxie systematisch zu untersuchen und im Vergleich mit anderen Arbeiten zu qualifizieren, um die benötigte Materialqualität für Bauelemente zu erzielen. Die kristallographische

Qualität, die Morphologie der Oberfläche, die Komposition ternärer Halbleiter und deren Einfluss auf die Verspannung der einzelnen Schichten sind von besonderer Bedeutung.

Zuerst werden in Kapitel 2 die Eigenschaften von AlN und GaN diskutiert, wobei vor allem die kristallographischen und thermodynamischen Eigenschaften der Materialien betrachtet werden. Weiterhin wird hier auch auf die Grundlagen des Sputterns eingegangen. Um die Schichten herzustellen und zu charakterisieren, wird im Kapitel 3 die verwendete Sputteranlage und Untersuchungsmethoden vorgestellt und erläutert.

Als Kontakt- bzw. Keimschicht zum Siliziumsubstrat wird in Kapitel 4 das Wachstum von AlN diskutiert. Hinsichtlich des Einflusses der Wachstumsparameter auf das Plasma, den Wachstumsprozess, die Kristallqualität und die Oberfläche des AlN wird zuerst das Wachstum auf MOVPE gewachsenem AlN untersucht. Für das Wachstum mittels Sputtern von AlN auf Silizium wird auch die Problematik einer Aluminiumkeimschicht betrachtet.

Das in Kapitel 5 untersuchte Wachstum von GaN wird analog zum Wachstum von AlN gestaltet. Der Einfluss der Wachstumsparameter unterscheidet sich signifikant vom Wachstum des AlN. Die Problematik der Gallium-tröpfchenbildung wird untersucht und erfolgreich unterbunden.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen kann dann in Kapitel 6 AlGaIn gewachsen werden. Die unterschiedlichen Wachstumsparameter von AlN und GaN erfordern einen Kompromiss für die Legierung von GaN und AlN. Der Einfluss der AlGaIn-Schichten auf die Qualität des darauf gewachsenen GaN und der Nutzbarkeit aller Schichten für Bauelemente wird durch verschiedene Messmethoden verifiziert.

2. Grundlagen

2.1 Gruppe III-Nitride

Die kristallographischen Eigenschaften der Gruppe III-Nitride wurden bereits in zahlreichen Veröffentlichungen diskutiert. Da in dieser Arbeit nur ein kleiner Auszug daraus behandelt wird, wird für das weiterführende Studium auf [38] und [39] verwiesen.

2.1.1 Kristallstruktur

AlN, GaN und deren Mischform AlGaN kristallisieren in zwei verschiedenen Gitterstrukturen. Die hexagonale Wurtzitstruktur ist die thermodynamisch stabilere Phase. Die metastabile, kubische Zinkblendestruktur kann jedoch beim Wachstum auf geeigneten Heterosubstraten erzeugt werden ([40 - 43]).

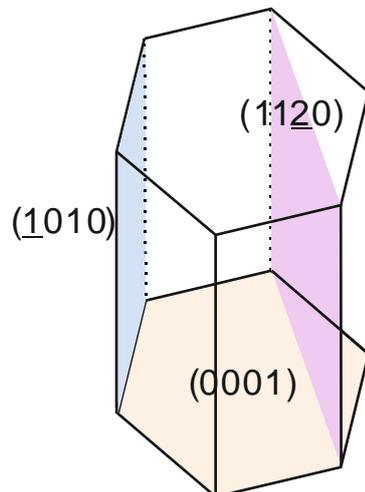


Abbildung 2.1: Visualisierung der Netzebenen im hexagonalen Wurtzitgitter. Netzebenen mit hervorgehobener Bedeutung sind farblich markiert und beschriftet

In Abbildung 2.1 ist die Ausrichtung verschiedener Gitternetzebenen im hexagonalen Gitter schematisch dargestellt. Jede Netzebene besteht aus einer Doppellage von Metall- und Stickstoffatomen. Die Gitterkonstanten entsprechen den Abständen der zugehörigen Netzebenen zueinander. Besonders hervorzuhebende Netzebenen sind die (0001), die (1120), und die (1010), worauf die c-, a- und m-Achsen jeweils senkrecht stehen. Durch die Messung des Abstands der Netzebenen zu

gleich orientierten Netzebenen, kann die Verspannung der Schicht ermittelt werden. Außerdem kann durch die messbare Verteilung der Gitterabstände die Qualität des Kristalls bestimmt werden.

Tabelle 2.1: Gitterparameter und thermische Ausdehnungskoeffizienten für GaN, AlN und das Substrat Si (111) nach [44 - 46]

	GaN	AlN	Si (111)
Kristallstruktur	Wurtzit (Zinkblende)	Wurtzit (Zinkblende)	Kubisch
Gitterkonstante a [Å]	3.189 (4,52)	3.112 (4.38)	5.430
Gitterkonstante c [Å]	5.185	4.982	-
Gemittelte Bindungslänge [Å]	1.979	1.887	2.351
Ausdehnungskoeffizient α_a [$10^{-6}K^{-1}$]	5.59	4.2	2.59
Ausdehnungskoeffizient α_c [$10^{-6}K^{-1}$]	3.17	5.3	-

Die Gitterkonstante von AlGaN lässt sich nach dem Vegard'schen Gesetz [47] aus den Endpunkten von AlN und GaN ermitteln:

$$a(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x \cdot a(\text{AlN}) + (1 - x) \cdot a(\text{GaN}) \quad 1$$

In [0002] Richtung kann die Doppellage aus Metall- und Stickstoffatomen sowohl mit

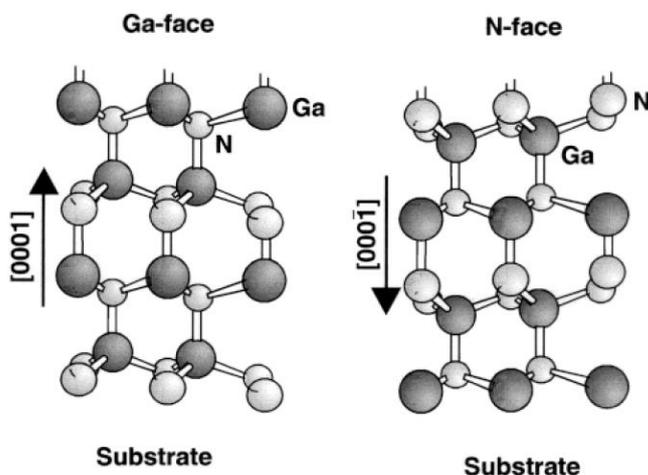


Abbildung 2.2: Veranschaulichung der Metall- und Stickstoffpolarität am Beispiel von GaN, [39].

Metall- als auch mit Stickstoffatomen enden. Man spricht dann entsprechend Abbildung 2.2 von einer Metall- bzw. Stickstoffpolarität, wobei die Metallpolarität immer als positiv in der Kristallrichtung dargestellt wird. Es existiert eine starke Abhängigkeit der Polarität von der Wachstumsmethode und den Wachstumsparametern. So werden mittels MOVPE gewachsene Schichten zumeist als metallpolar und mit MBE gewachsene Schichten als stickstoffpolar hergestellt [48]. Die Polarität des Kristalls ist nicht mit der Oberflächenterminierung korreliert. Durch die unterschiedliche Oberflächenrekonstruktion [49] zeigen die beiden Polaritäten verschiedene Eigenschaften [50], z.B. in Bezug auf die chemische Resistenz oder die Reaktivität mit Wasserstoff. Auch die Ausbildung von Gitterfehlern wie Stickstoffvakancen und der Einbau von Fremdatomen ändert sich mit der Polarität des Kristalls [51].

2.1.2 Verspannung

Werden zwei Materialien mit unterschiedlichen Kristallgittern und/oder Gitterkonstanten aufeinander gewachsen, kann es in den Kristallen zu mechanischen Spannungen kommen, die abhängig vom Wachstum grundsätzlich drei Varianten aufweisen können.

Wenn der aufwachsende Kristall keine Relation zum Substratkristall hat, ist die Gitterkonstante des wachsenden Kristallgitters nicht eingeschränkt und nimmt den materialtypischen Wert an.

Wird im wachsenden Material die Gitterkonstante des Substrats übernommen, wächst die Schicht voll verspannt bzw. pseudomorph auf. Da die Gitterkonstanten der Materialien nicht gleich sind, wird das Gitter der wachsenden Schicht verzerrt. Je größer der Unterschied der Gitterkonstante ist, desto größer wird die mechanische Spannung im Material. Die Gitterkonstante der wachsenden Schicht, im Fall der Abbildung 2.3 b) der $[11\bar{2}0]$ oder a-Richtung, kann kleiner oder größer sein als die des Substrats. Ist sie kleiner, wird das Gitter auseinandergezerrt. Man spricht von einer tensilen Verspannung. Ist die Gitterkonstante größer als die des Substrats, wird das Gitter zusammengedrückt, es wird kompressiv verspannt. Die Verspannung kann innerhalb der Grenzflächenebene zwischen den Materialien anisotrop sein. Zusätzlich kommt es bei einer Verzerrung des Gitters in der Grenzflächenebene auch zu einer Verzerrung in der Kristallrichtung senkrecht dazu. Im Fall der partiell relaxierten Schicht in Abbildung 2.3 c) wird an der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien eine Versetzung gebildet. Die entstandene Gitterfehlerstellung ist energetisch günstiger als eine weitere senkrechte Netzebene einzufügen.

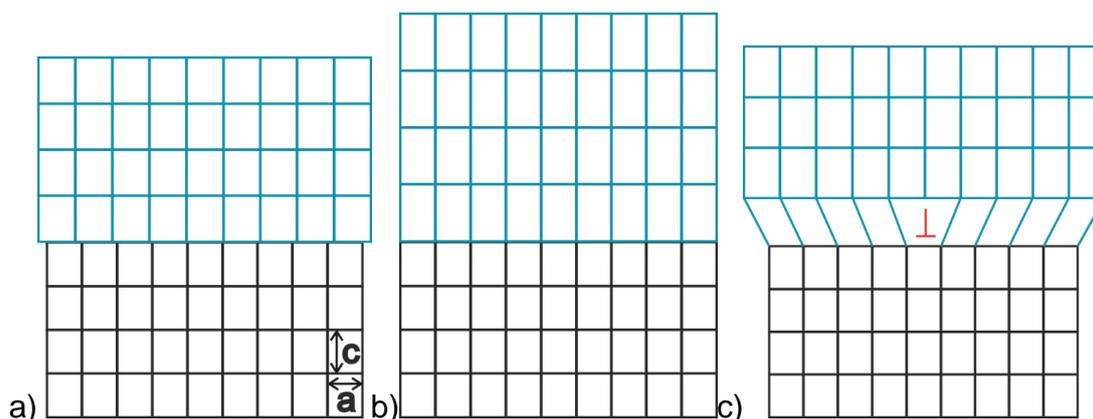


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Kristallverzerrung auf Grund unterschiedlicher Gitterkonstanten zwischen Substrat (schwarz) und aufwachsendem Kristall (blau). a) vollständig relaxierte Schicht, b) pseudomorphes Wachstum einer verspannten Schicht mit Übernahme der a-Gitterkonstante des Substrates und c) partiell relaxierte Schicht mit Übergangsbereich der Gitterkonstanten und entstandener Versetzung (rot)

Zusätzlich zu der rein aus den Gitterfehlanspannungen auftretenden Spannungen entstehen weitere Spannungen, die aus den unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien resultieren. Während des Wachstums sind Substrat und wachsende Schicht im idealisierten Fall bei gleicher Temperatur. Durch das Abkühlen und das unterschiedliche starke Zusammenziehen der Materialien zwischen Wachstumstemperatur und Raumtemperatur entstehen im Material mechanische Spannungen. Im einfachsten Fall kann die entstandene relative Verspannung ε durch den Temperaturunterschied und die beiden Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien beschrieben werden.

$$\varepsilon = \Delta T \cdot (\alpha_1 - \alpha_2) \quad 2$$

Da die Ausdehnungskoeffizienten in wurztitischen Kristallen für die verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedlich sind, ist auch die thermische Verspannung anisotrop.

2.1.3 Thermodynamische Eigenschaften

Während des Wachstumsprozesses gelangen die Metall- und Stickstoffatome auf die Oberfläche des Substrats. Ein Atom kann auf der Oberfläche drei verschiedene Wege beschreiten. Zum einen kann es auf der Oberfläche verbleiben, also zur Zunahme der Schichtdicke beitragen. Es kann desorbieren oder sich auf der Oberfläche bewegen, diffundieren, und zu einem späteren Zeitpunkt ad- oder desorbiert werden. Die Desorption ist temperaturabhängig und es ergeben sich unterschiedliche Raten für Metall- und Stickstoffatome, wie z.B. für Gallium und Stickstoff [49]. Stickstoff desorbiert bei hohen Temperaturen schneller als Gallium.

Der zurückgelegte mittlere Weg, den ein Atom auf der Halbleiteroberfläche diffundieren kann bis es in den Kristall eingebaut wird bzw. wieder desorbiert, wird als Diffusionslänge bezeichnet. Die Diffusionslänge ist sowohl von der Temperatur [52], der Kristallrichtung [53], vom Prozessdruck [53] und der Wachstumsgeschwindigkeit [52] abhängig. Da in den folgenden Versuchen nur c-planare Proben untersucht werden, wird die Abhängigkeit der Kristallrichtung nicht weiter betrachtet.

In Abbildung 2.4 wird die Diffusionslänge von Galliumatomen bis zum Einbau in den Kristall bzw. bis zur Desorption in Abhängigkeit der Temperatur verdeutlicht. Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die Diffusionslänge bis zum Einbau von Galliumatomen auf der GaN-Oberfläche zu. Eine erhöhte Dichte von Ad-Atomen verringerte den mittleren Abstand zu einer Wachstumsstufe, weshalb die Zeitdauer bis zu Einbau abnimmt. Effektiv entspricht dies einer Reduktion der Diffusionslänge mit steigender Wachstumsrate. Da die Diffusionslänge bis zur Desorption relativ konstant

über der Temperatur ist, entstehen zwei Bereiche:

Im ersten Bereich niedriger Temperaturen ist die Diffusionslänge bis zum Einbau des Galliumatoms geringer als die bis zur Desorption. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Galliumatom in den Kristall eingebaut wird, ist damit größer als das das Galliumatom desorbiert. Über dem Kreuzungspunkt fällt die Abhängigkeit von der Wachstumsrate stärker ins Gewicht. Je geringer das Angebot an Ga und je höher die Temperatur, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ga-Atom von der Oberfläche desorbiert anstatt eingebaut zu werden. Im Extremfall findet kein Kristallwachstum mehr statt, da die Desorption durch die kleine Diffusionslänge sehr viel wahrscheinlicher wird, als der Einbau des Galliumatoms in den Kristall.

Die Druckabhängigkeit wurde bislang nur bei Wachstumsversuchen mit der MOVPE untersucht. Da die Sputterepitaxie in einem sehr viel niedrigeren Druckbereich betrieben wird als die MOVPE, kann der Einfluss des Prozessdruckes vernachlässigt werden. Durch den sehr viel geringeren Druck ist die mittlere freie Weglänge des desorbierten Galliums so groß, dass es nicht zu einer erneuten Adsorption des Galliums kommen kann.

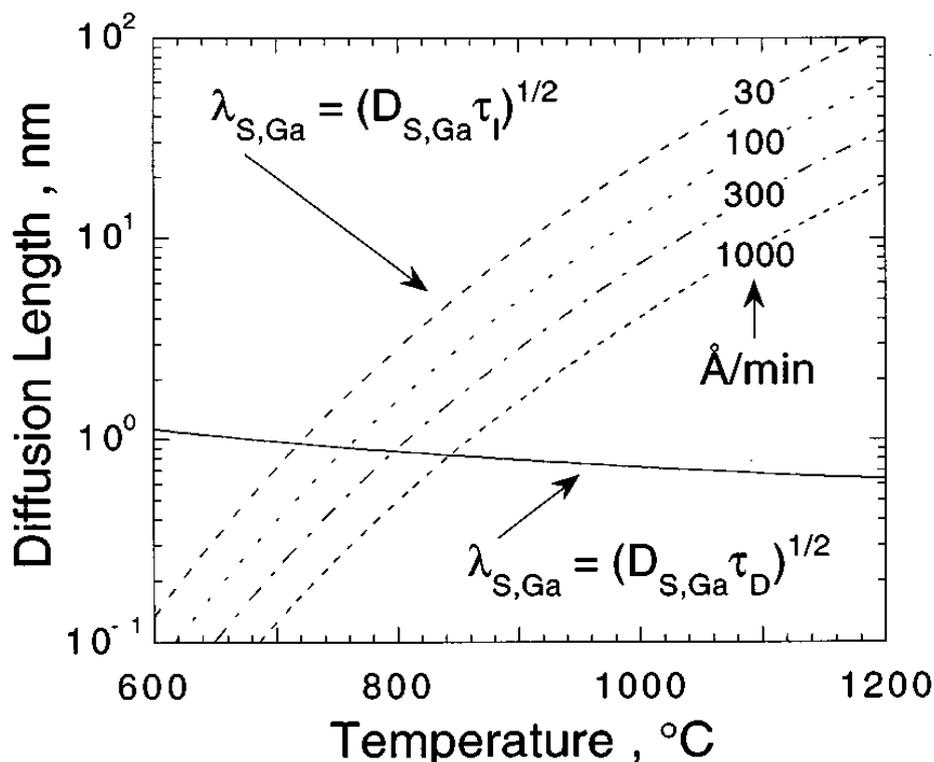


Abbildung 2.4: Temperaturabhängigkeit der Diffusionslänge von Galliumatomen auf einer *c*-planaren GaN Oberfläche. Die durchgezogene Linie entspricht der Diffusionslänge bis zur Desorption des Galliumatoms, die gestrichelten Linien sind die Diffusionslängen bis zum Einbau in den GaN-Kristall bei verschiedenen Wachstumsraten für GaN, aus [52]

Es wird angenommen, dass die Diffusionslängen für Aluminiumatome auf einer AlN-Oberfläche qualitativ ähnliche Abhängigkeiten aufweisen wie die Diffusionslängen für

Gallium auf GaN-Oberflächen. Bei gleicher Temperatur sind jedoch die absoluten Diffusionslängen für Aluminium kleiner als für Gallium auf den entsprechenden Materialien [54].

Während des Wachstums können nicht nur die Ad-Atome desorbieren, es kann auch eine Dekomposition der bereits gewachsenen Schicht auftreten. Das Zerfallen wird durch ein Auflösen der Bindung einzelner Atome im Verbund realisiert. Dies ist durch reaktive Gase, durch thermische Zersetzung oder eine Kombination beider Prozesse realisierbar. Da die Halbleiter hier als funktionale Schicht hergestellt werden sollen, muss betrachtet werden, unter welchen Bedingungen eine Dekomposition vermieden werden kann. Die in Abbildung 2.5 dargestellte Dekompositionsrate von GaN wurde durch Erhitzen im Vakuum ermittelt. Da die Sputterepitaxie in einem sehr viel niedrigeren Druckbereich arbeitet als die MOVPE könnte die Dekomposition einen Einfluss auf die nutzbaren Wachstumsparameter bzw. die erzielten Schichteigenschaften haben. Der nutzbare Temperaturbereich wird so eingeschränkt, dass am Punkt gleicher Raten für Wachstum und Dekomposition kein Wachstum mehr stattfindet. Während des Wachstumsprozesses kann die Dekomposition durch geeignete Prozessbedingungen reduziert (z.B. durch Zugabe von Ammoniak) oder erhöht werden (z.B. durch Zugabe von Wasserstoff). Für AlN ist eine Dekomposition erst ab Temperaturen von über 1000 °C beobachtet worden [55 - 57].

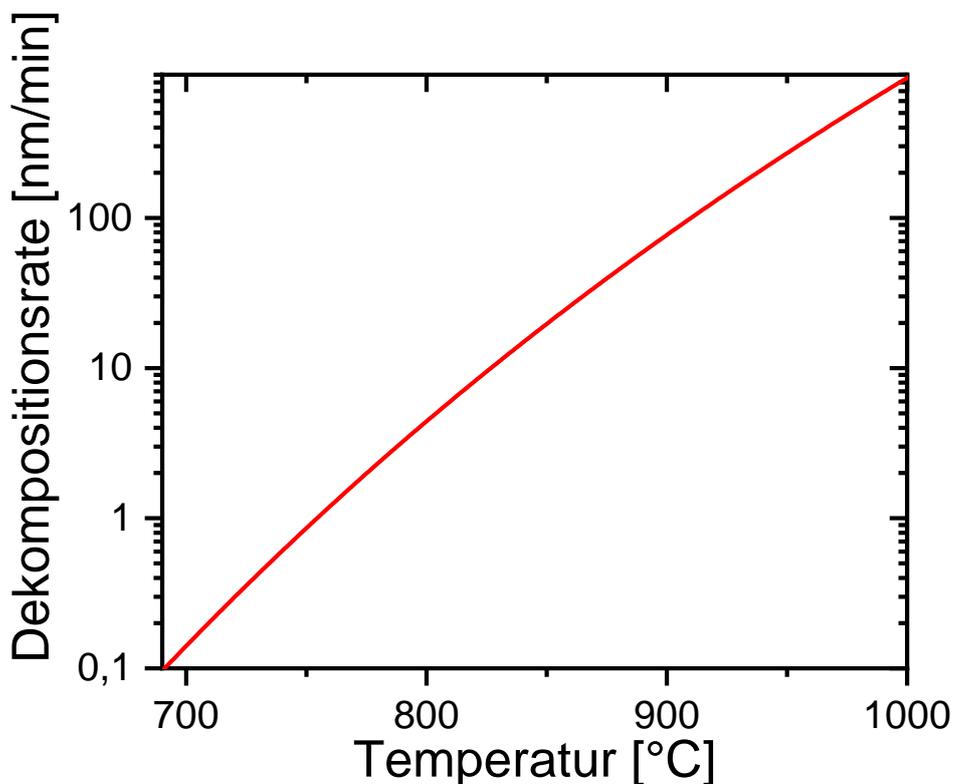


Abbildung 2.5: Dekompositionsrate von GaN in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur im Vakuum nach [58]

2.2 Konventionelle Epitaxiemethoden

2.2.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Die metallorganische Gasphasenepitaxie ist die kommerziell am häufigsten verwendete Wachstumsmethode für III-V Halbleiter. Hier werden metallorganische Verbindungen als Ausgangsstoffe verwendet. In den bei konstanter Temperatur gehaltenen Quellen, sogenannten Bublern, besteht ein konstanter Dampfdruck über dem Quellenmaterial. Durch Einleiten eines Trägergases wie Wasserstoff oder Stickstoff, wird der gesättigte Dampf in den Reaktor transportiert. Über dem geheizten Substrat werden die Ausgangsstoffe über mehrere Reaktionsschritte zerlegt und letztendlich adsorbiert und in den Kristall eingebaut. Als Lieferant für die Stickstoffkomponente wird Ammoniak verwendet. Die einfachste Beschreibung in einer Reaktionsgleichung kann wie folgt dargestellt werden:



Die einzelnen Reaktionsschritte sind weitaus komplexer als hier dargestellt. Für die genauere Betrachtung der Reaktionskinetik und der Komplexität der möglichen Vorreaktionen wird auf weiterführende Literatur wie [59] verwiesen. Typische Wachstumstemperaturen für AlN und GaN sind 1000 °C oder höher [60, 61], da bei erhöhter Temperatur sowie höherem V/III Verhältnis die Diffusionslängen größer sind und es vornehmlich zum Stufenflusswachstum kommt. Bei geringen Temperaturen und V/III Verhältnissen ist dagegen eher ein dreidimensionales Wachstum zu erwarten. Weiterhin lässt sich durch das V/III-Verhältnis und die Temperatur auch die Hintergrunddotierung z.B. mit Kohlenstoff steuern, wobei höhere V/III-Verhältnisse und Temperaturen zu niedrigeren Hintergrunddotierungen führen.

2.2.2 Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie und die MOVPE unterscheiden sich vor allem durch den Zustand der verwendeten Ausgangsstoffe, den Prozessdruck und die Prozess-temperatur. Um Verunreinigungen zu reduzieren findet der Wachstumsprozess hier in einer Ultrahochvakuumkammer statt. Der Prozessdruck liegt meist im Bereich von 10^{-7} - 10^{-6} mbar, deutlich niedriger als bei der MOVPE.

Die Ausgangsstoffe befinden sich in Effusions- oder Plasmazellen, wodurch die Metalle als Atome bereitgestellt werden. Die reinen Metalle verdampfen in den Effusionszellen und werden durch geometrische Begrenzungen zu einem Atomstrahl fokussiert. Stickstoff wird aus einer Ionenstrahlquelle bereitgestellt. Es existieren weitere Stickstoffquellen, wie z.B. die Verwendung von Ammoniak [62]. Durch die geringen Wachstumsraten lassen sich sehr scharfe Grenzfläche realisieren.

Durch den niedrigen Druck in der Prozesskammer, ist die Wachstumstemperatur, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, limitiert. Ein Vorteil des niedrigen Drucks ist die Möglichkeit das Wachstum im Bereich von Monolagen beobachten zu können, was durch die Analyse von an der Oberfläche gestreuten hochenergetischen Elektronen (RHEED, [63]) erfolgt.

Daneben wird auch die Hydridgasphasenepitaxie verwendet, in der sehr hohe Wachstumsraten erzielt werden können [64]. Deswegen ist es eher für das homoepitaktische Wachstum von dickem Volumenhalbleitermaterial geeignet, welches als Substrat für die Herstellung von Bauelementstrukturen genutzt werden kann.

2.3 Sputterepitaxie

In diesem Abschnitt werden Grundlagen der Sputterepitaxie eingeführt soweit sie zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse notwendig sind. Für die weitreichende Historie und mathematisch vollständige Beschreibung der Gasentladung, des nicht-reaktiven und reaktiven Sputterns wird auf weitere Literatur verwiesen [65 - 67].

2.3.1 Grundlagen des Magnetronspüterns

Grundlegend funktioniert das Sputtern nach dem Prinzip der Gasentladung, bei der in einer Vakuumkammer bei kontrollierten Gaseinlass zwischen der Anode und der Kathode, dem Target, eine elektrische Spannung angelegt wird, wodurch zunächst ein Gasatom und dessen Elektron getrennt werden. In Folge der Spannungsdifferenz wird das Elektron beschleunigt und stößt mit weiteren Atomen zusammen und regt sie an bzw. erzeugt weitere Ionen und Elektronen. Zwischen Anode und Kathode bilden sich mehrere Bereiche aus, in denen die Ladungsmenge sich unterscheidet und sich deswegen andere Charakteristika ausbilden.

An der Kathode ist die elektrische Feldstärke am größten, weshalb sich hier vornehmlich Elektronen aufhalten. Die spannungsgetriebene Beschleunigung der Elektronen erreicht noch nicht die Energie, um neutrale Gasatome anzuregen, wodurch in diesem Gebiet keine Ionisation und in deren Folge auch keine Emission angeregter Teilchen stattfindet. Anschließend entsteht ein positiv geladenes Gebiet, in dem die Gasatome durch die nun höhere Elektronenenergie angeregt werden, wodurch die Feldstärke stark abfällt. Dabei werden sie ionisiert und geben Elektronen ab und/oder werden angeregt und emittieren Atom charakteristische Strahlung. Der sich weiter anschließenden Dunkelraum entsteht, da die Elektronen bereits inelastische Stöße ausgeführt haben und in Folge dessen deren Energie zu gering ist, um weitere Atome anzuregen. Anschließend würde sich ein weiterer Entladungsbereich anschließen, der für die nachfolgenden Betrachtungen keine Rolle spielt, da dessen Ausbildung durch die verwendeten Magnetrons unterdrückt wird.

Wird als Kathode ein Target, z.B. ein Metall, eingesetzt, kann es zur Kathodenzerstäubung genutzt werden. Die angelegte Spannung sorgt dafür, dass die positiven Gasionen zur Kathode beschleunigt werden und dadurch Targetatome herauslösen. Der Impulsübertrag von Sputterionen zu Targetatomen ist inelastisch. Durch die Stöße wird Targetmaterial abgetragen und bewegt sich auf das gegenüberliegende Substrat zu. Die Sputterquellen sind mit Magneten im plasmafreien Raum hinter dem Target ausgestattet und werden daher auch Magnetrons genannt. Durch das Magnetfeld wird die Verweildauer der Elektronen in Targetnähe erhöht, was zu einer größeren Ionisierung des Sputtergases führt. Das radialsymmetrische Magnetfeld fokussiert sowohl die Ionen als auch Elektronen auf Zykloidenbahnen. Es entsteht ein radialsymmetrisches Gebiet auf dem Target, in dem der Großteil der Stoßprozesse stattfindet. Der sich durch den Targetmaterialabtrag bildende Graben wird als Sputtergraben bezeichnet.

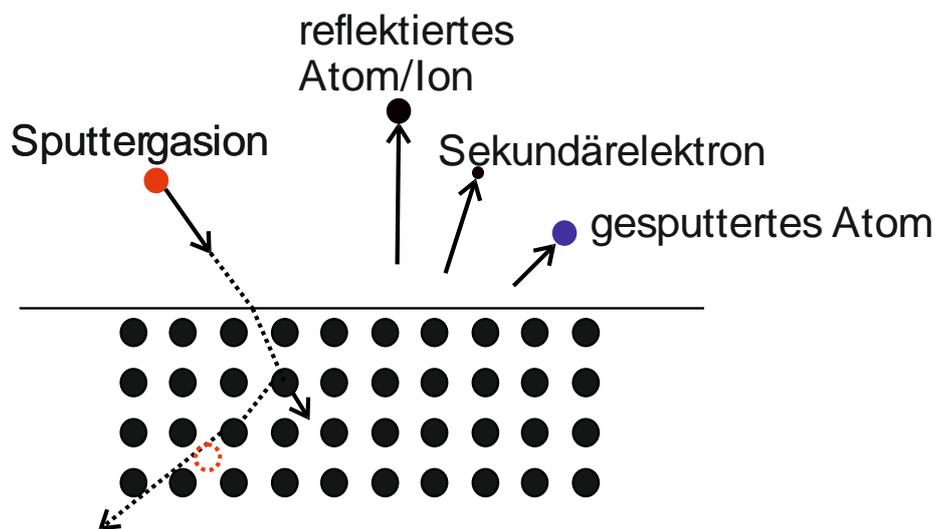


Abbildung 2.6: Visualisierung des Sputtervorgangs. Auftretende Teilchen sind beschriftet, ein möglicher Verbleib des Sputtergasions nach dem Stoßvorgang im Target ist als gestrichelter Kreis dargestellt.

Das Sputtergasion kann wie in Abbildung 2.6 durch die Beschleunigung in Richtung des Targets verschiedene Prozesse durchlaufen. Es kann einen Stoßprozess mit einem Targetatom durchführen und ein Atom aus dem Target herauslösen. Weiterhin kann das Sputtergasion ohne nachhaltige Wechselwirkung mit dem Target reflektiert und meist wieder neutral werden. In den meisten Fällen, bei ausreichend hohen Ionenenergien, ist der Stoßvorgang kaskadiert und das in das Target eindringende Sputtergasion wird durch seine hohe kinetische Energie mehrere Stoßprozesse durchführen, die wiederum Targetatome herauslösen. Es können zusätzliche Elektronen aus dem Target herausgelöst werden, das Sputtergasion dann als neutrales Teilchen im Target verbleiben oder wieder in die Gasphase übergehen.

Durch die inelastischen Stöße zwischen Sputtergas und Target kommt es zu einem Energieaustausch, der nicht nur zum Materialabtrag, sondern auch zu einer Erwärmung des Targets führt. Um die Wärme abzuführen, erfolgt eine rückseitige Kühlung.

2.3.2 Arten der Plasmaerzeugung

Die angelegte Spannung entscheidet maßgeblich welche Targets für den Sputterprozess verwendet werden können. Im Folgenden werden verschiedene Anregungsarten und deren Anwendbarkeit für die genutzten Targets beschrieben.

Die einfachste Plasmaanregung erfolgt durch ein Gleichspannungsplasma, das DC-Plasma. Hier ist die Spannung, wie in Abbildung 2.7 a), zeitlich konstant, wodurch auch die Sputterrate und damit die Wachstumsrate auf dem Substrat konstant sind. Beim DC-Plasma wird der größte Stromfluss durch das Target realisiert, wodurch hier nur elektrisch leitfähige Materialien genutzt werden können. Wird z.B. ein Aluminiumtarget mit Stickstoff gesputtert, entsteht auf dem Target eine AlN-Schicht, die elektrisch isolierend ist, wodurch der Stromfluss unterbrochen wird und das Plasma erlischt.

Nur durch eine zeitliche Modulation des Plasmas kann die Nitridbildung hinreichend gut vermieden werden. Das Radiofrequenz-Plasma, das RF-Plasma, arbeitet mit einer Wechselspannung mit einer Frequenz von 13,56 MHz oder höheren ganzzahligen Vielfachen. Hier ist die Spannung zeitlich moduliert, wodurch die Spannung, die die Ionen beschleunigt, nicht mehr gleich der angelegten Spannung ist. Die ionisierten Gasatome können im Gegensatz zu den Elektronen dem schnellen Spannungswechsel nicht folgen, da sie eine wesentlich größere Masse als die Elektronen besitzen. Die Ionen bilden dadurch über dem Target eine positiv geladene Zone. Der Spannungsunterschied zwischen der Raumladungszone und dem Target wird Self-Bias genannt, in Abbildung 2.7 b) als rote Linie eingezeichnet, und bewirkt die Beschleunigung der Ionen zum Target. Die Self-Bias-Spannung ist niedriger als das Amplitudenmaximum der angelegten Targetspannung, wodurch die Sputterrate beim RF-Sputtern gegenüber dem DC-Sputtern verringert ist. Während das Target beim DC-Sputtern elektrisch leitfähig sein muss, können beim RF-Sputtern auch elektrisch isolierende Materialien, wie AlN oder Keramiken, gesputtert werden. Um die Sputterrate beim RF-Sputtern zu erhöhen, können DC- und RF-Spannungen überlagert werden [68].

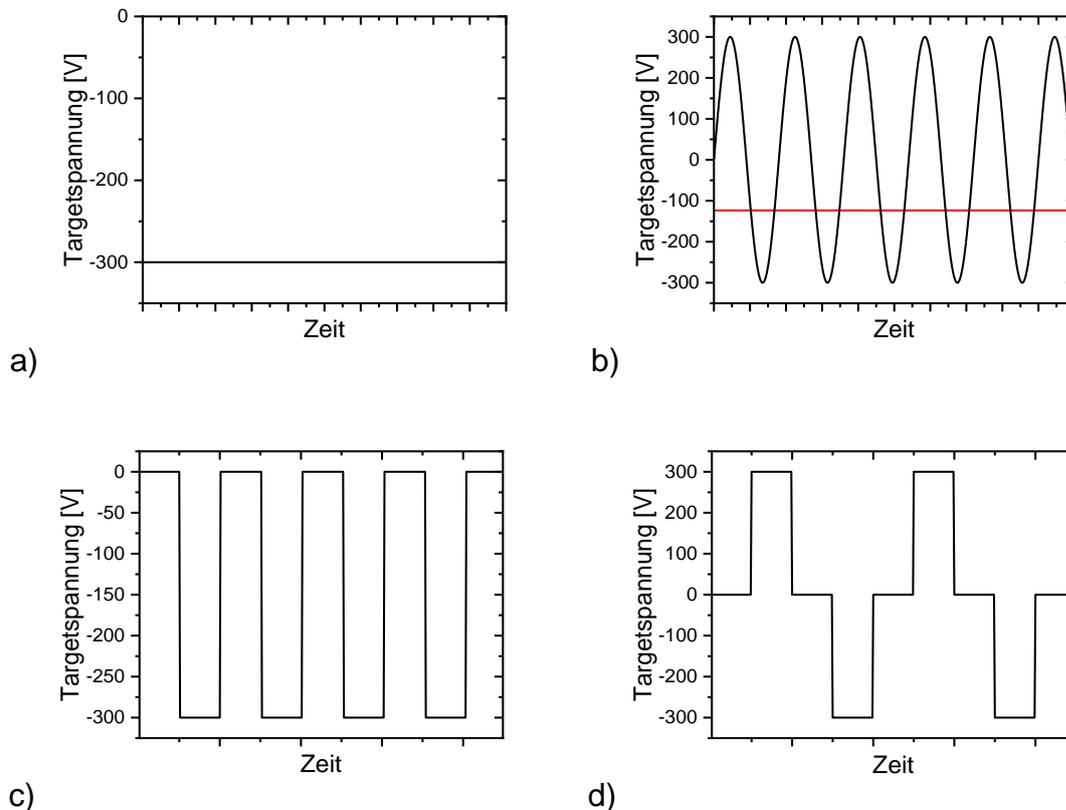


Abbildung 2.7: Zeitlicher Verlauf für idealisierte Targetspannungen für a) DC-Plasma, b) RF-Plasma mit ausgebildetem Self-Bias (in rot), c) unipolar gepulstes DC-Plasma und d) bipolar gepulstes DC-Plasma

Ein weiterer möglicher Spannungsverlauf ist, die Gleichspannung in Pulse aufzuteilen. Sind die Spannungspulse nur in eine Spannungsrichtung orientiert, wird es als unipolar bezeichnet, in beide Spannungsrichtungen als bipolar. Die maximale Spannung kann für beide Richtungen variieren. Der zeitliche Verlauf für idealisierte Targetspannungen ist in Abbildung 2.7 c, d dargestellt. Bei den gepulsten DC Plasmen können zumeist nur elektrisch leitfähige Targets verwendet werden. Allerdings kann durch eine geeignete Wahl der Pulsdauern und -pausen eine übermäßige Nitridbildung auf dem Aluminiumtarget unterbunden werden. Die resultierende Sputterrate ist größer als im RF-Modus. Es ist hervorzuheben, dass die Spannungsverläufe nur der Veranschaulichung dienen. Reale Spannungspulse weichen in der Regel vom idealisierten Kurvenverlauf ab [69]. Der resultierende Strom am Target hängt von der Pulsform ab und kann zeitlich versetzt zum Spannungsverlauf sein [70].

Ab einem Wert von 1 A/cm^2 für den Strom im Sputtergraben kann der Übergang zum High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) angenommen werden [71, 72]. Typischerweise werden dafür sehr kurze Pulszeiten von weniger als $50 \mu\text{s}$ benötigt.

2.82 eV [78] genannt. Obwohl Aluminium eine kleinere Atommasse besitzt als Gallium, trägt maßgeblich die geringere Oberflächenbindungsenergie dazu bei, dass für Gallium eine höhere Sputterrate erzielt werden kann. Im weiteren Verlauf werden die experimentellen Ergebnisse in dieser Arbeit den Unterschied in der Sputterrate verdeutlichen.

Des Weiteren kann die Sputterrate durch die Wahl des Sputtergases beeinflusst werden. Als Sputtergas wird meist ein Gas aus der VIII. Hauptgruppe genommen, da diese keine Verbindungen mit den gesputterten Materialien eingehen und somit nicht verunreinigen. Die verwendeten Edelgase weisen unterschiedliche Ionisierungsenergien auf. Daraus resultiert, dass bei gleicher angelegter Leistung an das Plasma die Sputterrate nicht direkt mit der Atommasse zusammenhängen muss [79, 80]. Gase wie Stickstoff oder Sauerstoff bilden reaktive Komponenten, die mit den Targetoberflächen reagieren und deren Eigenschaften ändern.

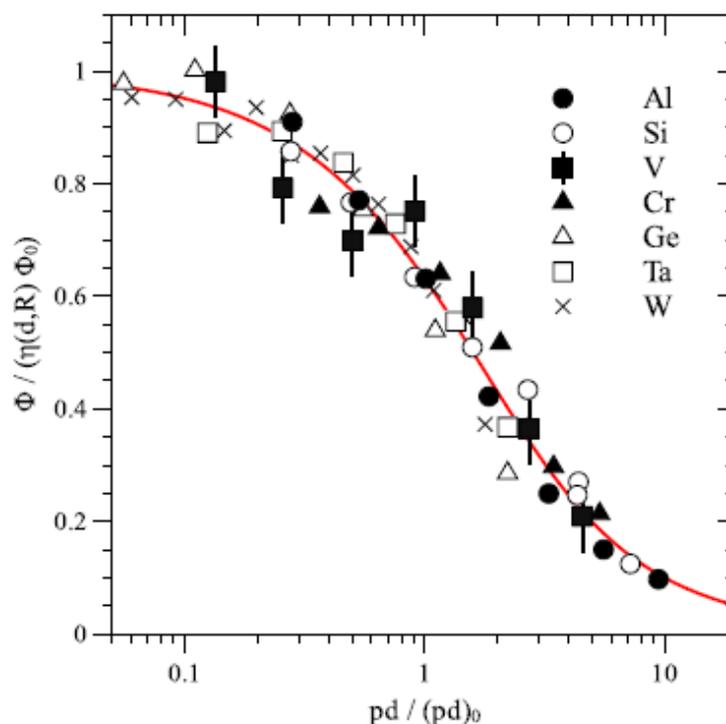


Abbildung 2.9: Normierte Druckabhängigkeit der Depositionsrates für verschiedene Metalle. Die Depositionsrates Φ und das Druckabstandsprodukt $p \cdot d$ sind normiert, um den Abhängigkeitsverlauf übersichtlicher darzustellen, aus [81]

Unabhängig vom Targetmaterial ist die Veränderung der Sputterrate mit dem Prozessdruck. In Abbildung 2.9 ist sowohl die Sputterrate Φ als auch das Produkt zwischen Prozessdruck p und Target-Substrat-Abstand d normiert worden. η ist ein

Geometriefaktor, in dem der Target-Substrat-Abstand und der Targetradius R eingehen. Die verschiedenen Targetmaterialien weisen zwar verschiedene Sputterraten auf, aber deren Abhängigkeit vom Prozessdruck ist gleich.

Die Druckabhängigkeit wird nur durch die mittlere freie Weglänge der gesputterten Atome im Gas definiert. Die Stoßwahrscheinlichkeit eines gesputterten Atoms nimmt sowohl mit dem Prozessdruck als auch mit dem Abstand zwischen Target und Substrat zu. Daraus ergibt sich im Mittel eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass das Atom auf dem Weg zum Substrat abgebremst, abgelenkt oder reflektiert wird, was letztendlich zu einer Reduzierung der Teilchenrate am Substrat führt.

Der Sputterprozess wird immer durch einen Stromfluss zum Target aufrechterhalten, welcher durch die angelegte Spannung bzw. die Leistung definiert wird. Zumeist sind Plasmageneratoren darauf ausgelegt die Regelung des Plasmas über der Leistung zu realisieren. Wenn die Leistung verändert wird, können sich sowohl die Stromstärke als auch die Spannung ändern. Um das Plasma zu charakterisieren, wird daher meist die Leistung angegeben, da die Spannung von vielen Parametern abhängt. Sie wird durch die Geometrie des Targets und des Magnetfeldes, die magnetische Feldstärke, den Abstand zwischen Target und Masse, den Prozessdruck und das Prozessgas definiert. Auch die Oberflächenbelegung des Targets kann die Spannung verändern.

Es zeigt sich, dass mit zunehmender Leistung die Sputterrate ansteigt, was für alle Targetmaterialien und Plasmaanregungsarten gleich ist und mehrfach in [82 - 84] nachgewiesen wurde.

2.3.4 Reaktives Sputtern

Um nitridische Halbleiterschichten zu wachsen, müssen die gesputterten Metallatome eine Verbindung mit Stickstoffatomen auf der Substratoberfläche eingehen, was entweder durch einen reaktiven Vorgang mittels eines sogenannten Reaktivgases im Sputterprozess oder durch Sputtern von Metallnitridtargets erreicht werden kann. Im reaktiven Prozessschema kommen als Gase Stickstoff und/oder Ammoniak für den Wachstumsprozess in Betracht. Im Sputterprozess werden sowohl das Plasma als auch das Target durch das Reaktivgas beeinflusst. Durch den geringen Prozessdruck verteilen sich die Gase in sehr kurzer Zeit in der Kammer und gelangen nicht nur zum Substrat, sondern auch zum Target.

Durch die Zugabe eines reaktiven Gases bildet sich nicht nur auf dem Substrat eine Metall-Reaktivgasschicht, sondern auch auf dem Target und verändert dadurch die Targetoberfläche und damit auch die Targetspannung. In Abbildung 2.10 ist die Änderung der Spannung in Abhängigkeit des Reaktivgasanteils im Gasgemisch schematisch dargestellt und lässt sich in drei Bereiche einteilen: den metallischen Modus, den reaktiven Modus und den Übergangsbereich der Hysterese.

Im metallischen Modus ist der Reaktivgasfluss so gering, dass die Spannungsänderung bei geringer Zugabe von Reaktivgas vernachlässigbar ist. Die Spannung ist

am höchsten, wodurch die Sputterrate und somit die Depositionsrate am Substrat am größten ist. Generell sind die resultierenden Halbleiterschichten, die in diesem Bereich entstehen, nicht stöchiometrisch.

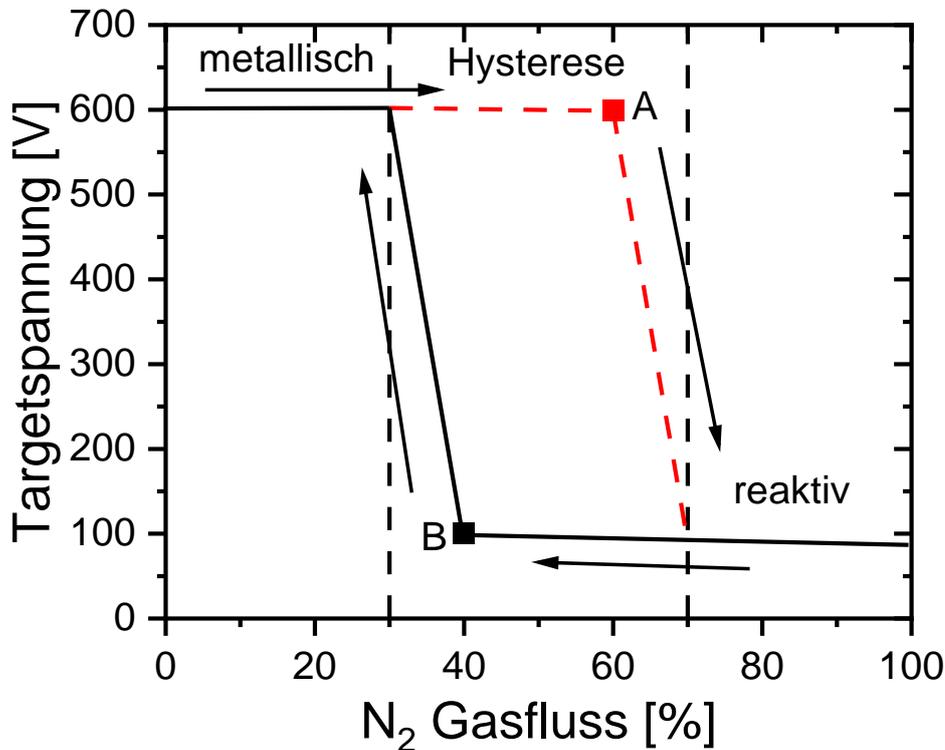


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Hysterese von reaktiven Sputterprozessen analog zu [85]. Beispielhaft dargestellt ist der Spannungsverlauf an einem Aluminiumtarget in Abhängigkeit der Stickstoffkonzentration im Gasgemisch bei RF-Sputtern. Die Pfeile geben dabei startend im metallischen Modus die Prozessrichtung an.

Bei größeren Reaktivgasflüssen ergibt sich eine Spannungsänderung aus der höheren Anzahl verfügbarer Elektronen für das Plasma, welche aus dem leichter zu ionisierenden Reaktivgas zur Verfügung gestellt werden. Bei zunehmendem Stickstoffanteil wird die Targetoberfläche stärker mit Reaktivgas belastet. Außerhalb und am Rand des Sputtergrabens bildet sich auf dem Target eine Schicht der Halbleiterverbindung, was langsam zu einer Reduzierung der Breite des „freien“ bzw. rein metallischen Sputtergrabens führt. Die Spannung auch die Sputterrate nehmen leicht ab. Der Verbrauch an Reaktivgas sinkt und der Partialdruck des Reaktivgases nimmt bei konstantem Reaktivgasfluss zu, was im Übergangsbereich reversibel bis zum Punkt A durchgeführt werden kann.

Danach kippt das System unkontrollierbar in der Hysterese in den reaktiven Bereich. Hier sind die Breite des Sputtergrabens, die Spannung und dadurch auch die

Sputterrate und Depositionsrates am geringsten. Die Stöchiometrie der abgeschiedenen Halbleiterverbindung ist nur ab dem Punkt A bis hin zu höheren Reaktivgasanteilen gegeben. Selbst bei einer Reduzierung des Reaktivgasflusses ist die Spannung weiterhin gering. Obwohl der Reaktivgasanteil im Gasgemisch geringer wird, nimmt der Partialdruck des Reaktivgases nicht ab, weil Reaktivgasatome wieder aus der sich auf dem Target gebildeten Halbleiterverbindung herausgelöst werden können und zum konstanten Reaktivgasdruck beitragen. Die Sputterrate ist weiterhin gering und die Verbreiterung des Sputtergrabens durch Abtragen der Halbleiterschicht nahe des Grabens findet sehr langsam statt. Die Reduzierung muss bis zum Punkt B durchgeführt werden bei dem der Reaktivgaspartialdruck deutlich geringer ist und sich wieder ein metallischer Sputtermodus einstellt. Die Sputterrate steigt dann wieder mit der Spannung an.

Beim Durchlaufen der Hysterese kann durch die unterschiedliche Bedeckung des Targets mit Reaktivgasatomen davon ausgegangen werden, dass die Sputterprodukte sich unterscheiden. Im metallischen Modus wird ein Großteil der gesputterten Atome metallisch sein. Im Hysteresebereich erfolgt eine zunehmende Bedeckung des Targets mit Reaktivgasatomen wodurch die Wahrscheinlichkeit des Sputterns von Metall-Reaktivgas-Verbindungen ansteigt, welche im reaktiven Modus am größten ist [86].

Das Auftreten und die Ausbildung der Hysterese werden durch viele Faktoren bestimmt. Sie ist vom Targetmaterial [87], dem Prozessdruck [88], der Targetgröße [89], der Pumpleistung der Vakuumpumpen [90], dem verwendeten Reaktivgas [91], der Plasmaleistung [92], der Plasmaart und der Pulsgestaltung [93] abhängig. Es können zudem die Targetgeometrie und Magnetfeldstärke an den Magnetrons einen Einfluss haben.

Durch den teils sehr starken Einfluss vieler Parameter auf die Spannung am Target ist sie ein wichtiger Indikator für den Zustand des Targets und die Stabilität des Prozesses.

2.4 Erzeugung glatter Halbleiteroberflächen

Die Oberflächenmorphologie spielt neben der Kristallinität eine entscheidende Rolle bei der Verwendbarkeit der Halbleiterschichten. Deswegen werden Wachstumsmodi für die Heteroepitaxie wie Frank-Van-der-Merwe, Volmer-Weber und Stranski-Krastanov nicht erläutert. Es sollen grundsätzliche Möglichkeiten aufgezeigt werden die Oberflächenmorphologie durch die Wachstumsparameter zu beeinflussen. Da die Arbeit hauptsächlich darauf ausgerichtet ist, qualitativ hochwertige GaN-Schichten als Pufferstrukturen auf Silizium herzustellen, werden im Folgenden vorrangig die Möglichkeiten der Herstellung glatter GaN-Schichten diskutiert.

2.4.1 In der konventionellen Epitaxie

Für das Wachstum von III-N Halbleitern im industriellen Maßstab wird meist die MOVPE eingesetzt. In der MOVPE ist die kinetische Energie der Adatome ausschließlich thermisch durch die Substrattemperatur definiert und die Oberflächendiffusion ist maßgeblich von Temperatur und Reaktordruck abhängig.

Wie in Abbildung 2.11 gezeigt, wird die Morphologie der Halbleiteroberfläche durch die Wachstumstemperatur und die Wachstumsrate bestimmt. In diesem Modell ist die Ehrlich-Schwöbel-Barriere miteinbezogen, die eine energetische Barriere an Korngrenzen bzw. Wachstumsstufen darstellt. Trifft ein Atom auf die Halbleiteroberfläche kann es auf der Oberfläche diffundieren und eingebaut werden. Es ergeben sich drei Möglichkeiten für den Einbau in den Kristall. Zum einen kann das Atom sich auf der freien Oberfläche anlagern. Energetisch bevorzugt ist jedoch der Einbau an einer Wachstumsstufe, bei der nicht nur nach unten eine Bindung entsteht, sondern auch zur Seite. Die energetisch ungünstigste Variante ist der Einbau oben auf der Stufe, was durch die Ehrlich-Schwöbel-Barriere beschrieben wird. Welche der drei Möglichkeiten für den Atomeinbau zum Tragen kommt, hängt maßgeblich von den Prozessbedingungen ab.

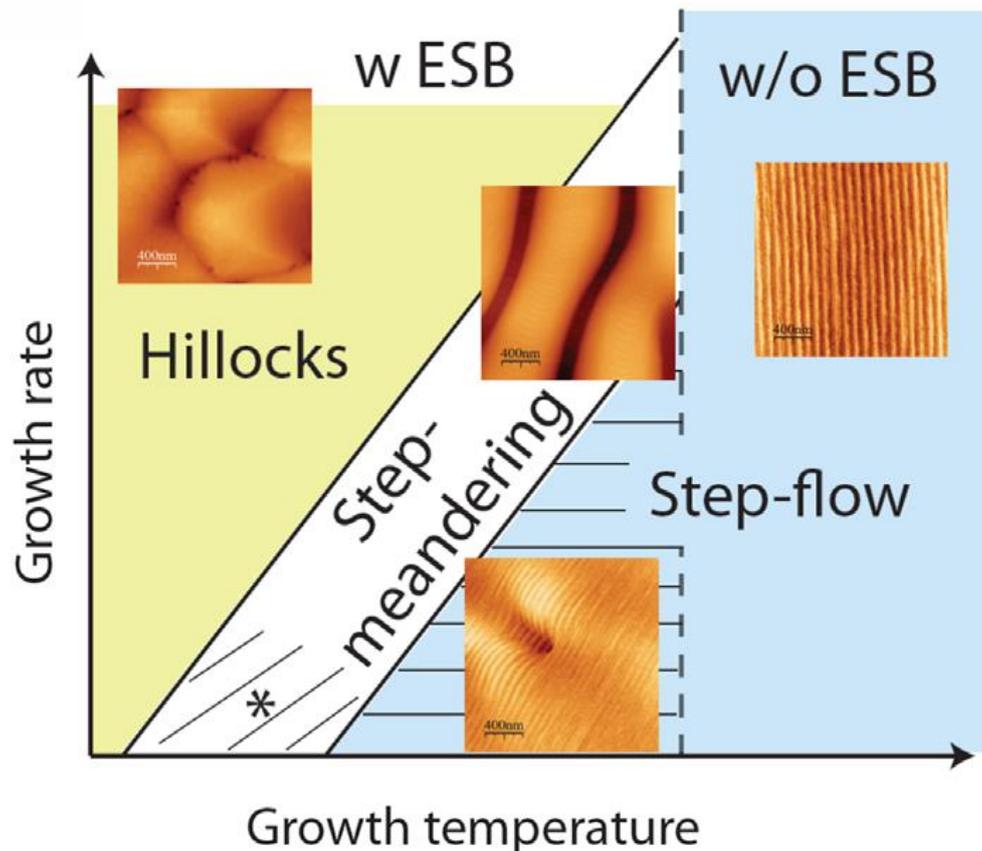


Abbildung 2.11: Vereinfachtes Wachstumsmodell aus [94] für epitaktisches Wachstum von III-N Halbleitern am Beispiel des GaN. In Abhängigkeit der Wachstumstemperatur und der Wachstumsgeschwindigkeit ergeben sich Bereiche verschiedener Oberflächenmorphologien, mit einbezogen ist die Ehrlich-Schwöbel-Barriere.

Es ergeben sich drei Bereiche. Im ersten Bereich ist die Wachstumsgeschwindigkeit sehr hoch und die Temperatur gering, was eine geringe kinetische Energie der Ad-Atome und mit dem, durch die hohe Wachstumsgeschwindigkeit, sehr hohen Angebot an Ad-Atomen zur Folge hat, dass nur eine geringe Diffusion auftritt. Der Einbau findet vornehmlich auf den Wachstumsebenen statt, da die kinetische Energie der Atome zu gering ist, um an und über die energetische Barriere an den Wachstumsstufen zu gelangen, was in einer körnigen Oberflächenstruktur resultiert. Die Größe der Körner kann durch die Temperatur beeinflusst werden.

Ist dagegen die Wachstumsgeschwindigkeit klein und die Temperatur entsprechend höher kommt es zum gewünschten Stufenflusswachstum. Die Atome haben durch die hohe Temperatur eine ausreichende Diffusionslänge und durch einen im Verhältnis dazu geringen Zustrom von Atomen ausreichend Zeit bis an die energetisch günstigste Position zu diffundieren und eingebaut zu werden anstatt neue Inseln auf der Oberfläche zu bilden. Die kinetische Energie ist so groß, dass auch die Stufenkante überwunden werden kann, was Voraussetzung für das Stufenflusswachstum ist.

Wenn dagegen sowohl Wachstumsgeschwindigkeit als auch –temperatur groß sind, tritt ein Stufenmeandern auf. Die Energie der Ad-Atome ist groß genug, um die

Stufenkanten zu überwinden, jedoch bilden sich auf Grund der hohen Ad-Atome-Dichte größere Plateaus. Die Stufen sind sehr viel breiter als beim Stufenfluss. Die Abstände zwischen den Stufen und die Höhe der einzelnen Stufen nimmt drastisch zu, sodass die Oberfläche sehr stark aufraut.

Auch beim MBE-Prozess kann eine Verbesserung der Oberflächenmorphologie mit steigender Temperatur festgestellt werden [95]. Da durch den sehr viel geringeren Druck die Dekomposition von GaN bei niedrigeren Temperaturen als in der MOVPE einsetzt, ist der nutzbare Temperaturbereich kleiner.

Ein weiterer Parameter, der starken Einfluss auf die Morphologie der Schichtoberfläche hat, ist das V/III-Verhältnis. Es beschreibt in der MOVPE das Partialdruckverhältnis von Ammoniak und z.B. Trimethylgallium (TMGa). Im MBE-Prozess sind es die Partialdrücke in den Effusionszellen der jeweiligen Elemente. Beim Wachstum in der MOVPE werden sehr hohe Verhältnisse [56] genutzt, um glatte Oberflächen zu erzeugen. Es wird also viel mehr Ammoniak (100 bis 5000-fach) in den Reaktor eingelassen als TMGa. Im MBE-Prozess dagegen ist das Verhältnis geringer [96]. In beiden Fällen lassen sich die Verhältnisse einfach bilden, da die Molmengen bzw. die dazu proportionalen Partialdrücke miteinander verglichen werden, was beim Sputterprozess nicht gegeben ist.

Das Verhältnis aus z.B. Metallatom und Stickstoffatom lässt sich hier nur abschätzen. Metallatome werden durch den Sputterprozess bereitgestellt. Die Abscheiderate des Metalls definiert sich, wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, über verschiedene Parameter. Direkt messbar ist die Rate nur über die Abscheidung von reinen Metallschichten. Der Gasfluss von Ammoniak ist dagegen einstellbar. Aber sobald das Reaktivgas im Prozess beteiligt ist, ändert sich, wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben, die Spannung am Target und somit wiederum die Sputterrate. Deswegen kann auch die vorher bestimmte Sputterrate des reinen Metalltargets nicht als Vergleich herangezogen werden. Um das Verhältnis analysieren zu können, muss es entweder über Massenspektroskopie [97] oder optische Spektroskopie [99] ermittelt werden.

2.4.2 Zonendiagramm für Sputterprozesse

Da Sputterprozesse meist nicht hinsichtlich der resultierenden Kristallqualität bzw. deren Oberfläche im Nanometerbereich betrachtet werden, gibt es sehr wenige Modelle für das Wachstum durch Sputterprozesse.

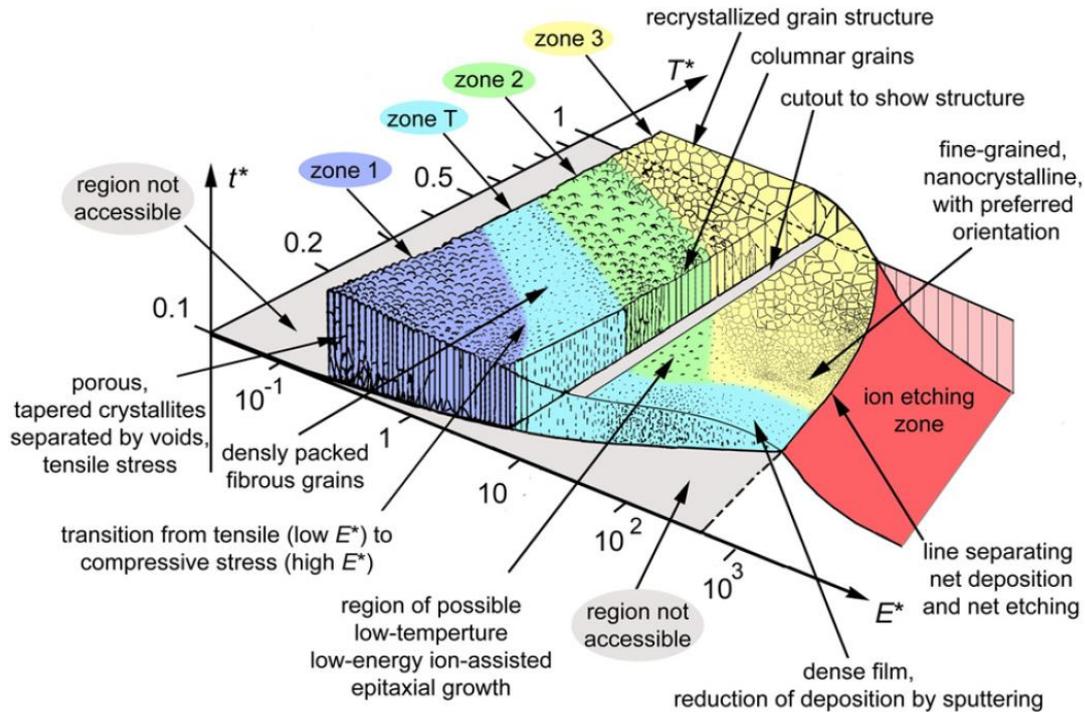


Abbildung 2.12: Strukturzonendiagramm für Sputterprozesse aus [100]. Die Oberflächenmorphologie ist in Abhängigkeit des Energieeintrags und der relativen Temperatur aufgetragen. Die vertikale Achse entspricht der Schichtdicke. Die Zahlenwerte dienen nur der Orientierung und sind sehr stark mit der zu wachsenden Schicht und dem Sputterprozess verbunden.

Eines der ersten Modelle wurde von J.A. Thornton [99] erstellt. Eine modifizierte Version wurde in Abbildung 2.12 dargestellt. Das dreidimensionale Diagramm ist in drei Achsen eingeteilt. Das Temperaturverhältnis T^* ist das Verhältnis von Oberflächentemperatur T und Schmelztemperatur T_M . Die Erweiterung bezieht hier weitere thermische Effekte mit ein, wie z.B. ein zusätzliches Aufheizen durch lokal auftreffende Atome/Ionen. Die relative Energie E^* repräsentiert hier die Energie der auftreffenden Atome/Ionen und wird maßgeblich durch den Sputterprozess bestimmt. Darin enthalten sind Art des Sputterprozesses, Leistung bzw. Spannung und Prozessdruck. Die Energie der eintreffenden Atome kann unterhalb einer energetischen Grenze, der Oberflächenbindungsenergie, die Oberflächenbeweglichkeit beeinflussen. Ist die Energie der eintreffenden Atome auf der wachsenden Schicht zu groß, kann die wachsende Schicht wiederum zerstört werden. Die letzte Achse t^* ist die relative Schichtdicke.

Das Strukturzonenmodell ist in vier Zonen unterteilt. In Zone 1 ist die Temperatur niedrig, sodass keine Oberflächendiffusion stattfindet. Dadurch findet die Nukleation neuer Kristallite dauerhaft statt. Es bilden sich kleine Kristallite, woraus eine hohe Dichte an Gitterfehlern und Korngrenzen resultiert. Die Ausrichtung der Kristalle kann vom Winkel zwischen Target und Substrat abhängen.

In Zone 2 ist die Temperatur höher, wodurch die Oberflächendiffusion zunehmend größer und die Oberflächenmorphologie und Kristallitgröße werden positiv beeinflusst

wird. Es entstehen größere Kristallite und damit weniger Korngrenzen. Die laterale Größe der Kristalle lässt sich durch die Wachstumstemperatur verändern.

In Zone 3 kommt auf Grund der Temperatur bereits zu Rekristallisationsprozessen, wodurch mit zunehmender Schichtdicke die Oberflächenrauigkeit zunimmt.

In der Übergangszone T zwischen Zone 1 und 2 ist die Oberflächendiffusion zu begrenzt um die Diffusion von Korngrenzen zu begünstigen. Es bilden sich vorzugsweise V-förmige Defekte, die eine inhomogene Schichtstruktur hervorrufen. Im Rahmen des Modells kann alleine die Änderung bzw. Anpassung der Teilchenenergie und Oberflächentemperatur dazu führen, dass der Wachstumsprozess durch eine vorteilhafte Diffusion an der Oberfläche zu einer glatten Schicht führt. Das Zonenmodell gilt jedoch nur für rein metallische Schichten. Ob es auch für reaktive Sputterprozesse und das Wachstum von Halbleiterschichten anzuwenden ist, konnte mithilfe der Literatur nicht geklärt werden. Es gibt aber erste Ansätze, die darauf hinweisen, dass weitere Modifikation mit einbezogen werden müssen [101].

3. Anlagentechnik und Untersuchungsmethoden

3.1 Sputterepitaxieanlage

Für die Herstellung der Proben wurde die in Abbildung 3.1 schematisch dargestellte Sputteranlage verwendet, welche von der Firma Creavac gebaut und im Verlauf der Arbeit weiterentwickelt wurde. Die Anlage besteht aus einer Hauptkammer mit angeschlossener Transferschleuse zur Vermeidung von Reaktorverunreinigungen. Die Hauptkammer wird kontinuierlich evakuiert und erreicht einen Basisdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Zur Desorption von Adsorbaten an den Reaktorwänden kann die Kammer bei einer Temperatur von 120 °C ausgeheizt werden.

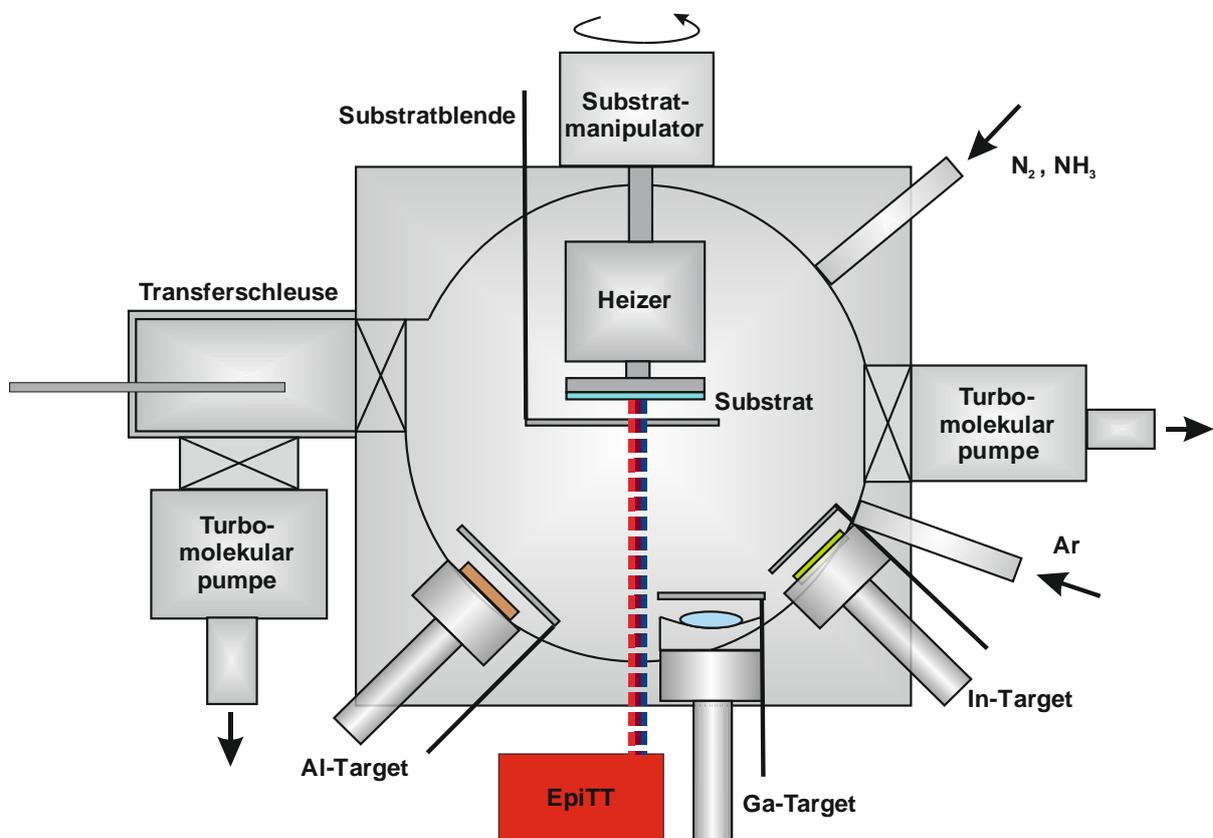


Abbildung 3.1: Schemazeichnung der verwendeten Sputteranlage mit Transferschleuse. Ein Laytec EpiTT senkrecht unter dem Substrat dient der in-situ-Messung der Reflektivität und Substrattemperatur. Maße nicht maßstabsgetreu

Die Substratheizung besteht aus einem in Keramik eingebetteten Widerstandsheizer aus Wolfram, der Temperaturen bis 1200 °C ermöglicht. Zur Homogenisierung der Wachstumsraten kann das Substrat rotiert werden. Insgesamt befinden sich sechs Magnetrons mit Targets in der Kammer. Davon weisen zwei einen Durchmesser von 100 mm und vier einen Durchmesser von 50 mm auf. Die größeren Magnetrons

werden für Gallium und Aluminium eingesetzt, um hohe Wachstumsraten zu erreichen. Aluminium und Gallium besitzen eine sehr große Reinheit von 6N5 bzw. 7N, um Verunreinigungen in den hergestellten Schichten bestmöglich zu unterbinden. Die kleineren Magnetrons sind für andere Metalle vorgesehen, die unter anderem zur Dotierung genutzt werden können.

Die für das Sputtern benötigten Gase können direkt am Target oder zentral in die Kammer eingelassen werden. Die für die Nitridbildung benötigten reaktiven Gase, wie Stickstoff und Ammoniak, werden zentral in die Kammer eingelassen. Der Gasfluss wird für jedes Gas einzeln über Mass Flow Controller (MFC) reguliert. Um den Prozessdruck konstant zu halten, wird ein Schieberventil vor der Pumpe verwendet. An der Kammer befinden sich zusätzlich mehrere Sichtfenster über die der Prozess beobachtet werden kann. Auch die in-situ Messung und die Plasmaspektroskopie erfolgen über Sichtfenster.

3.2 In-situ Reflektometrie und Plasmaspektroskopie

In-situ Reflektometrie

Als eines der wichtigsten Hilfsmittel bei der Beurteilung des Wachstumsprozesses hat sich die in-situ-Metrologie herausgestellt. An der verwendeten Anlage ist ein EpiCurveTT Gerät der Firma LayTec installiert.

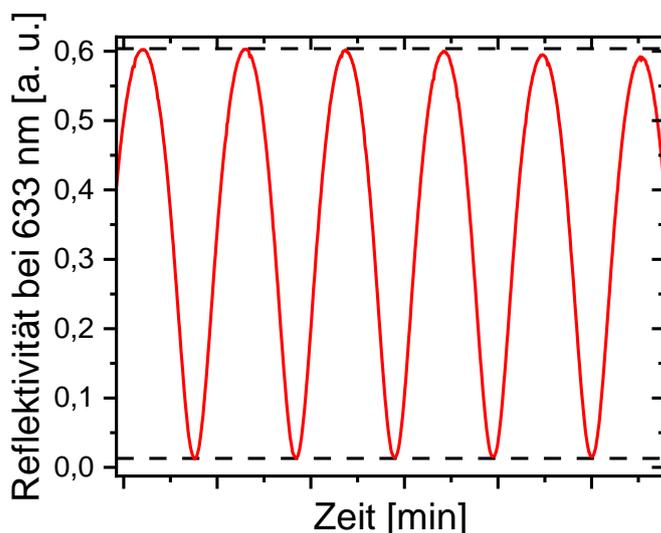


Abbildung 3.2: Beispiel für eine in-situ Transiente der 633 nm Linie beim Wachstum von GaN. Abfall des Amplitudenmaximums deutet auf Aufrauung der Oberfläche hin. Gestrichelte Linien sollen die Positionen der Amplitudenmaxima und -minima veranschaulichen.

Das Substrat wird während des gesamten Prozesses durch Licht bei drei verschiedenen Wellenlängen (405 nm, 633 nm und 950 nm) bestrahlt und deren Reflektionssignal aufgenommen. Die so gewonnenen Reflektionskurven bzw. Transienten können schon während des Prozesses Aufschluss über die Qualität der hergestellten Schichten liefern.

In Abbildung 3.2 ist beispielhaft für die 633 nm Linie gezeigt, wie das Wachstum des GaN beobachtet werden kann. Aus den entstehenden

Fabry-Pérot-Oszillationen können die Schichtdicke und Wachstumsrate ermittelt werden. Die maximale Amplitude nimmt im Wachstumsverlauf ab, was darauf hindeutet, dass die Oberfläche aufraut. Entsprechend kann auch das Glätten oder Stabilisieren der Oberfläche abgeschätzt werden.

Ein wichtiger Aspekt beim Wachstum ist die Oberflächentemperatur der wachsenden Schicht bzw. des Substrates. Da die Substrate über die Rückseite beheizt werden, wird die eingestellte Temperatur des Heizers von der Oberflächentemperatur des Substrates abweichen. Um die Oberflächentemperatur zu ermitteln, wird eine pyrometrische Messung parallel zu der Reflektivitätsmessung durchgeführt.

Ergänzend dazu kann die Krümmung des Substrats bestimmt werden, welche über die Abstandsmessung der Reflexion zweier räumlich separierter Laserpunkte erfolgt, die von der Substratoberfläche reflektiert werden. Aus dem Abstand der reflektierten Punkte auf dem Detektor kann die Krümmung ermittelt werden.

Plasmaspektroskopie

Im Plasma werden Atome, Ionen und Moleküle im neutralen und angeregten Zustand vorliegen. Im angeregten Zustand können die Teilchen den Anregungszustand durch Emission von Strahlung wieder abbauen. Die Wellenlänge ist charakteristisch für die Atomsorte und dessen Bindungs- und Ladungszustandes. Zur Klassifikation werden elektrisch neutrale Atome/Moleküle wie z.B. ungeladene Galliumatome mit Ga I und das einfach geladene Galliumatome mit Ga II nummeriert. Um die charakteristische Strahlung der Plasmen zu vermessen, wurde ein Emicon SA der Firma Plasus verwendet.

3.3 Röntgendiffraktometrie und -reflektometrie

Röntgendiffraktometrie

Um die kristallographische Qualität von epitaktisch gewachsenen Halbleiterschichten zu analysieren, ist die Röntgendiffraktometrie das wichtigste Verfahren. Es wurden verschiedene Anlagen verwendet, um die hergestellten Proben zu untersuchen. Für die Pulverdiffraktometrie wurde ein Siemens URD 5000 verwendet. Des Weiteren wurden für die $\theta/2\theta$ - Messungen und die Halbwertsbreitenbestimmung ein XRD 3003 HR und ein URD6/GIID Gerät der Fa. Seifert, ein Smart Lab μ -HR der Fa. Rigaku sowie ein D8 Gerät der Fa. Bruker verwendet, um die kristallographische Orientierung und Qualität der Nitrid-Schichten zu bestimmen.

In der Röntgendiffraktometrie wird die auf einem Goniometer montierte Halbleiterprobe unter dem Einfallswinkel ω mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt und die gebeugte Strahlungsintensität unter dem Winkel 2θ detektiert. Einfallender und

reflektierter Strahl lassen sich im reziproken Raum mit den jeweiligen Wellenvektoren \vec{k} und \vec{k}' beschreiben. Deren Differenz wird als Streuvektor \vec{S} bezeichnet. Wenn der Streuvektor gerade so groß wie ein reziproker Gittervektor \vec{G} , ist die Intensität am Detektor ungleich Null.

$$\vec{G} = \vec{S} = \vec{k} - \vec{k}' \quad 4$$

Durch die Winkeleinstellung des Goniometers lassen sich nun die Länge und Winkel des Streuvektors verändern, wobei über den Einfallswinkel ω der Winkel des Streuvektors und über den Detektorwinkel 2θ die Länge des Streuvektors geändert wird. Bei der sogenannten 2θ -Messung kann die Länge des Streuvektors geändert und somit die Abstände der Netzebenen zueinander ermittelt werden. Im Fall einer ω -Messung wird der Winkel des Streuvektors verändert und man erhält eine statistische Verteilung der Gitterabstände, was als Qualitätsanalyse genutzt werden kann. Man erhält dann eine gaußähnliche Verteilung deren Halbwertsbreite (FWHM) als Maß für die Qualität der Schichten dient. Je kleiner die Halbwertsbreite ist, umso geringer ist die Fehlorientierung der Gitterebenen zueinander.

Der Streuvektor kann in eine der Wachstumsrichtung parallele q_z und senkrechte q_x Komponente zerlegt werden.

$$q_z = \frac{2}{\lambda} \sin(\theta) \cos(\omega - \theta) \quad 5$$

$$q_x = \frac{2}{\lambda} \sin(\theta) \sin(\omega - \theta) \quad 6$$

Steht der Streuvektor senkrecht auf der Netzebenenschar, kommt es zur Beugung der Röntgenstrahlung nach Bragg [102] an den Gitterebenen des Kristalls und zur Intensitätsanalyse der gebeugten Strahlen am Detektor.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(90 - \omega) \quad 7$$

Wobei n die Ordnung, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und d den Abstand der Gitterebenen beschreiben

Um die Verspannung von Schichten zu analysieren, können reziproke Gitterkarten (reciprocal space maps - RSMs) durch Kombination von $\theta/2\theta$ und ω -Messung erstellt werden, bei der der Streuvektor auf eine Netzebenenschar ausgerichtet wird. In der reziproken Gitterkarte wird in den Koordinaten q_x und q_z dargestellt. Die Koordinate q_x ist invers proportional zur a-Gitterkonstante, q_z entsprechend der c-Gitterkonstante. Die a-Gitterkonstante wird bei relaxierten, ternären Schichten dem Vegard'schen Gesetz folgen, was durch eine Gerade dargestellt werden kann. Alle Maxima, die auf dieser Linie liegen, werden relaxierten Schichten zugeordnet. Bei Schichten, die vollständig verspannt zu der darunterliegenden Schicht sind, liegen die Maxima bei gleichen q_x -Werten. Der Abstand zu der Geraden kann als Verspannung interpretiert

und ausgewertet werden. Durch die endliche Ausdehnung des Röntgenstrahls und des Kristallgitters werden die Punkte als Verteilungen sichtbar. Es können auch gleichzeitig mehrere Schichten vermessen und deren Verspannung zueinander analysiert werden. Die Messung und Erstellung der reziproken Gitterkarten wurde mit einer Seifert URD6/RSM durchgeführt.

Zusätzlich kann bei ternären Materialien wie AlGaIn aus den $\theta/2\theta$ Messungen die Komposition bestimmt werden. Aus der Winkellage des Reflexes wird die Komposition bestimmt. Hier anhand des Galliumanteils im AlGaIn.

$$x_{Ga} = \frac{\theta_{AlN} - \theta_x}{\theta_{AlN} - \theta_{GaIn}} \quad 8$$

Es ist zu beachten, dass dies nur für vollständig relaxierte Schichten gilt. Sobald die Schichten verspannt sind, muss die Berechnung angepasst werden.

Für weiterführende Informationen und ein genaueres Studium der Röntgenanalyse wird auf Fachbücher [103, 104] verwiesen. Für eine Zusammenfassung der Röntgenuntersuchungsmethoden hinsichtlich des Wachstums von Gruppe III-Nitriden wird die Veröffentlichung von M.A. Moram und V.E. Vickers [105] empfohlen.

Röntgenreflektometrie

Bei der Röntgenreflektometrie wird die zu untersuchende Schicht unter sehr geringem Einfallswinkel im Bereich von $0.3 - 3^\circ$ betrachtet. Der Röntgenstrahl dringt in die Probe ein und wird durch die unterschiedlichen Elektronendichten der einzelnen Schicht reflektiert. Die so entstehenden Oszillationen (Kiessing fringes) können genutzt werden, um die Schichtdicken und Rauigkeiten der Schichten zu ermitteln. Dies funktioniert nur, wenn die Schichtdicken kleiner als 200 nm sind, da sonst die Oszillationsfrequenz zu klein wird. Auch hier kann zum weiteren Studium die Veröffentlichung von M.A. Moram und V.E. Vickers [105] herangezogen werden.

3.4 Weitere Untersuchungsmethoden

Rasterkraftmikroskopie

Ein weiteres wichtiges Hilfsmittel, um die Qualität der Schichten und den Einfluss von Prozessparametern auf die gewachsene Schicht zu beurteilen, ist die Rasterkraftmikroskopie (AFM). Beim AFM Verfahren wird eine Nadel in kontrollierter Schwingung versetzt und über der Probeoberfläche verfahren. Durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche ändert sich die Schwingungsamplitude, welche durch eine optische

Messung mit Hilfe eines Lasers bestimmt und in ein Höhenprofil umgerechnet wird. Es können kleinste Höhendifferenzen, bis hin zu monoatomare Stufen, gemessen werden. Die so bestimmbare Oberflächenmorphologie und -rauigkeit lassen sich dann mit den Wachstumsparametern korrelieren, woraus der Wachstumsmodus und die Versetzungsdichte abgeleitet werden können. Hier wurde das Gerät Nanowizard 4 von JPK verwendet.

Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden Elektronen mit einer Beschleunigungsspannung im kV-Bereich beschleunigt und auf eine gedünnte Probe gelenkt. Die ca. 100 nm dicke Probe wird von den Elektronen durchstrahlt, wobei es zu Streuprozessen kommt. Die Detektion von gestreuten und nicht gestreuten Elektronen kann zur Kontrastbildung genutzt werden, wodurch sowohl Materialunterschiede durch einen Massenkontrast als auch Defekte im Kristallgitter sichtbar gemacht werden können. Die Erkenntnisse können unter anderem Aufschluss über die Versetzungsdichte, deren Entwicklung mit zunehmender Schichtdicke oder die Qualität der Grenzfläche zweier Schichten geben. Wird der Elektronenstrahl über eine definierte Fläche gerastert und die Informationen aufgesammelt, wird es Scanning TEM, bzw. STEM genannt. Die Messung in dieser Arbeit wurde an einem Tecnai F20 in der Arbeitsgruppe von Prof. J. Christen durchgeführt.

Photolumineszenzuntersuchungen

Um die optischen Eigenschaften der Halbleiterschichten zu charakterisieren, werden sie mit einem Laser bekannter Wellenlänge, der 325 nm Linie eines He-Cd Lasers, bestrahlt. Wird das Laserlicht absorbiert, werden im Halbleiter Elektron-Loch-Paare erzeugt, die strahlend rekombinieren können. Die Strahlung wird von einem Monochromator energetisch zerlegt und detektiert. Die verwendete Laserwellenlänge erlaubt nur die Anregung der GaN-Schichten. Da die AlN- und AlGaN-Schichten eine zu große Bandlücke besitzen, absorbieren sie das Laserlicht nicht. Zusätzlich ist die Eindringtiefe des Laserlichtes indirekt proportional zum Absorptionskoeffizienten [106] von GaN. Somit kann das Laserlicht nur ca. 64 nm tief in das GaN eindringen. Bei den hergestellten Proben werden vor allem die bandkantennahe Lumineszenz, Donator gebundenes Exziton und eventueller Phononenrepliken, die gelbe Lumineszenz und deren Intensitätsverhältnisse untersucht werden.

4. Wachstum von AlN

Um AlN mittels der Sputterepitaxie herzustellen, wird ein Al-Target in einem Plasma aus Ar und zusätzlichem Reaktivgas (N_2 oder NH_3) gesputtert. Der Einfluss des Reaktivgases auf den Wachstumsprozess, die resultierende Kristallqualität und die Oberflächenmorphologie der Schichten werden im Folgenden diskutiert. Um die Ergebnisse zwischen den Anlagen vergleichen zu können, wurden die AlN-Schichten immer bei einem Prozessdruck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar hergestellt.

4.1 Voruntersuchungen an einfachen Sputteranlagen

In den Voruntersuchungen wurde versucht, AlN an verschiedenen, bereits vorhandenen Sputteranlagen herzustellen. Die Anlagen unterschieden sich im Wesentlichen durch den erreichbaren Enddruck des Vakuums vor dem Sputterprozess. Andere Prozessparameter wie Temperatur, Gasflüsse und Wachstumstemperatur wurden weitestgehend konstant gehalten. Abbildung 4.1 vergleicht die $\Theta/2\Theta$ -Messungen von charakteristischen Proben, hergestellt an zwei verschiedenen Anlagen. Der Enddruck der Anlagen vor der Schichtabscheidung bestimmte maßgeblich die Qualität der erzielten Schichten. Es ist deutlich erkennbar, dass bei dem höchsten Enddruck kein Reflex erkennbar ist, also konnte kein kristallines AlN abgeschieden werden. Mit geringer werdendem Enddruck kann zuerst polykristallines und dann einkristallines AlN abgeschieden werden. Der 2Θ -Winkel des mit $Cu-K\alpha$ -Strahlung gemessenen $[0002]$ Reflexes von relaxiertem AlN liegt bei $36,1^\circ$. Im Röntgenspektrum treten mehrere zusätzliche Reflexe auf, die polykristalline Schichteigenschaften bedeuten.

Beim niedrigsten Enddruck des Beispiels in Abbildung 4.1 ist nur noch eine Orientierung vorhanden, d.h. die gewachsenen Kristalle sind mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet. Dennoch wurde keine epitaktische Beziehung zwischen Substrat und der gesputterten AlN-Schicht festgestellt, sondern nur eine Texturierung in Richtung der c-Achse des Wurtzitkristalls. Die Untersuchung der Orientierung der Gitterebenen senkrecht zur Oberfläche ergab keine für einkristallines AlN normale sechszählige Verteilung, d.h. die Verdrehung der Kristallite in der m-Richtung ist sehr groß. Das gezielte Aufbringen einer Keimschicht zur Verbesserung der epitaktischen Relation konnte hier noch nicht erfolgen, da eine zeitliche Prozeßsteuerung nur manuell und damit schwer reproduzierbar hätte erfolgen können.

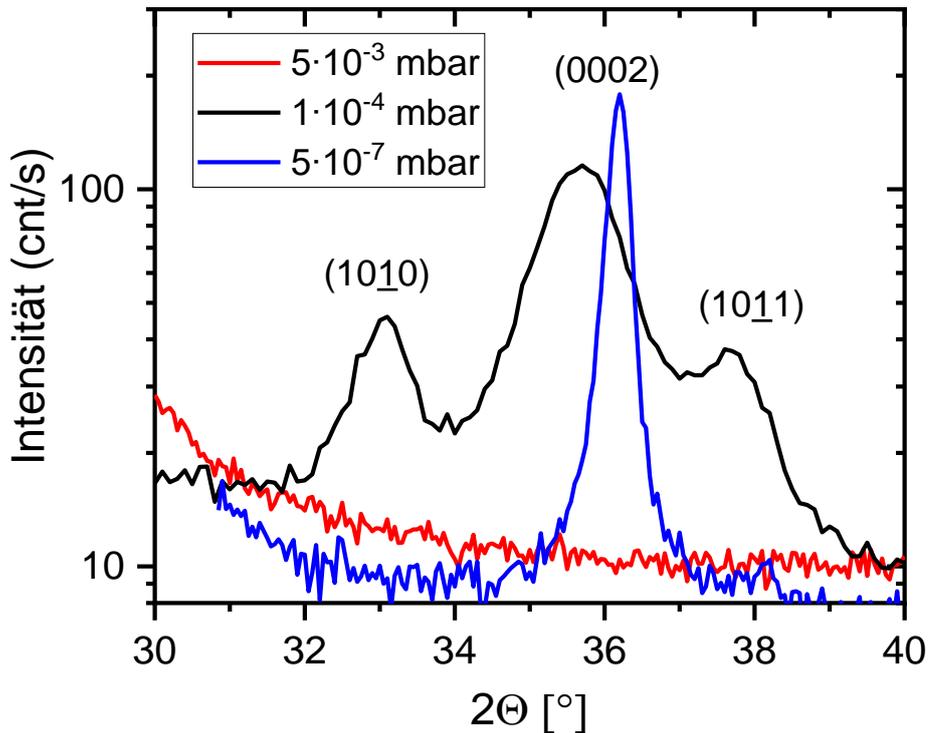


Abbildung 4.1: $\Theta/2\Theta$ -Messungen von AlN-Schichten auf Si (111), die an verschiedenen Prozessanlagen unter gleichen Prozessbedingungen hergestellt wurden. Zur Unterscheidung ist der Vakuumendruck vor der Schichtabscheidung angegeben. Die XRD-Reflexe an den entsprechenden Positionen sind angegeben.

Hinsichtlich des Betriebs und der Einsatzdauer eines Metalltargets ist die Bauform des Magnetrons entscheidend. In den Voruntersuchungen wurden wie in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt zwei verschiedene Designs untersucht bei denen sich die Magnetrons nur in einem Punkt unterschieden.

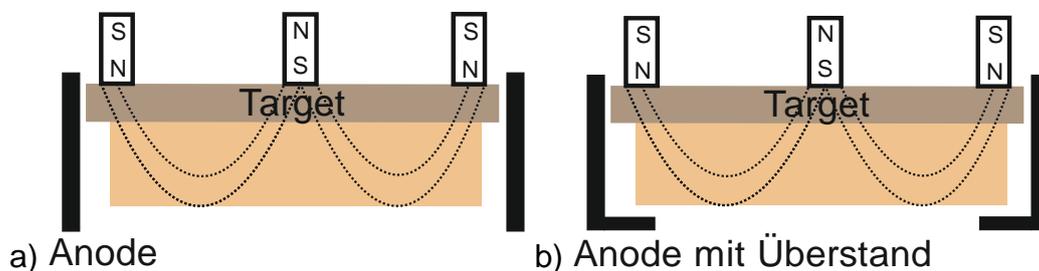


Abbildung 4.2: Schematischer Querschnitt von rotationssymmetrischen Magnetrons mit unterschiedlicher Anodenanordnung, a) ohne Anodenüberstand und b) mit Anodenüberstand, gestrichelte Linien deuten Magnetfeldlinien auf der Vorderseite an, rückseitige Feldlinien hier nicht dargestellt

Im Fall a) ist die Anode nur neben dem Target angeordnet. Im Fall b) reicht die Anode auch über das Target. Beim Sputtern kann es in beiden Konfigurationen dazu kommen, dass sich Targetatome auf der Anode anlagern, was vor allem im Fall von b) durch den Überstand begünstigt wird. Beim reaktiven Sputtern werden sich an der Anode auch Reaktivgasatome, die im Plasma aufgespalten werden, anlagern. Wenn die Verbindungen nicht leitfähig bzw. isolierend wirken, kann ein kontinuierlicher Betrieb nicht gewährleistet werden. Besonders bei der Verwendung von Aluminium als Target wurden Spannungsänderungen beobachtet, da AlN hochisolierend ist. Zusätzlich können beim längerem Sputtern von Metall- und Halbleiterschichten elektrisch leitfähige Schichten auf der Anode entstehen, die im weiteren Verlauf dann abblättern und einen Kurzschluss zwischen Anode und Kathode verursachen. In Abbildung 4.3 ist ein Aluminiumtarget in einem Magnetron mit Anodenüberstand zu sehen, in dem sich am Rand des Targets deutliche Ablagerungen gebildet haben. Während des Sputterprozess verändert sich die Targetspannung in Folge der veränderten Oberflächenbelegung des Targets, hier als dunkle Färbung außerhalb des Sputtergrabens, und der Belegung der Anode, was durch den in Abbildung 4.4 dargestellten Spannungsverlauf verdeutlicht wird.

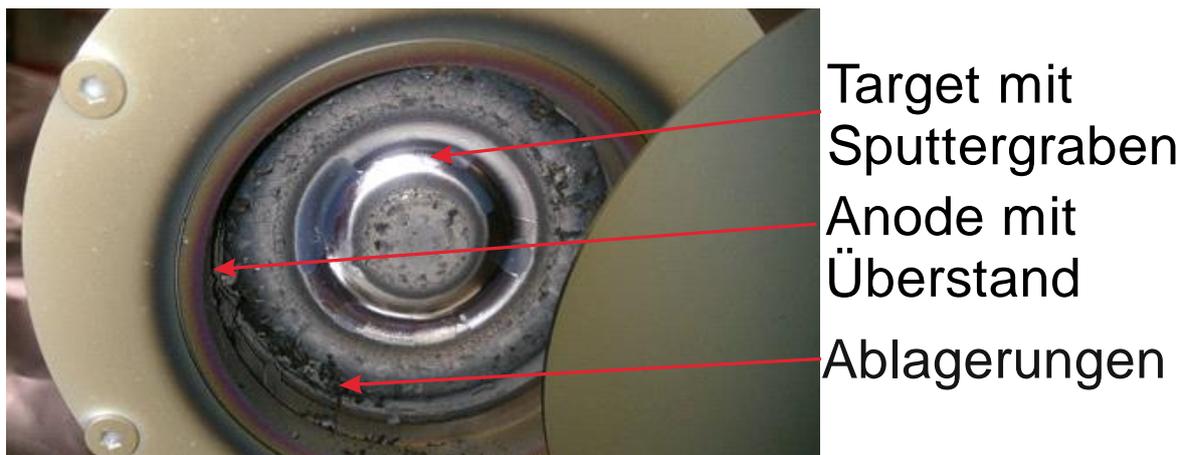


Abbildung 4.3: Foto von einem Al-Target in einem Magnetron mit Anodenüberstand und durch das Sputtern entstandene Ablagerungen.

Es werden beim Wachstum von AlN zwei verschiedene Spannungsverläufe, der unipolare und bipolare Modus, am Al-Target miteinander verglichen. Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, unterscheiden sich die Anregungsarten des Plasmas durch ihren Spannungsverlauf am Target, was durch die Magnetronbauform besonders hervorgehoben wird.

Die Spannung beim unipolaren Modus steigt mit fortlaufender Prozesszeit an, wobei beim bipolaren Modus die Spannung am Target konstant bleibt. Durch den großen Anodenüberstand wird die Anode fortlaufend mit AlN belegt und dadurch die leitfähige Oberfläche der Anode verringert was zu einem stetigen Anstieg der Spannung zur Plasmaerzeugung führt. Im ungünstigsten Fall lässt sich das Plasma nicht mehr zünden und die Kammer muss für eine Reinigung geöffnet werden.

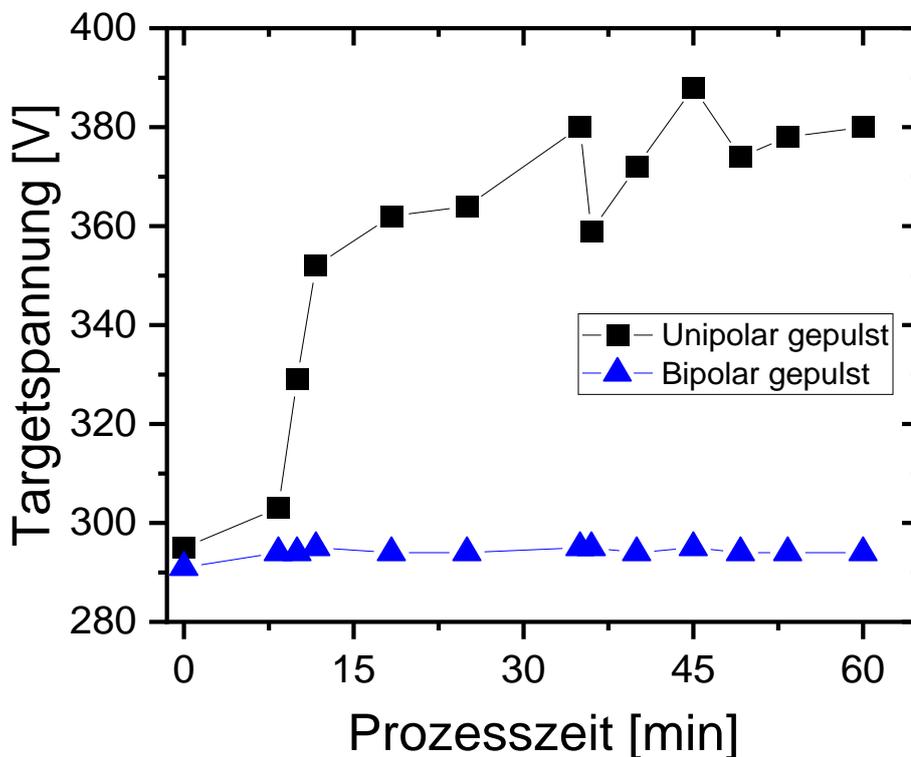


Abbildung 4.4: Verlauf der Targetspannung beim Sputtern eines Aluminiumtargets mit einer Leistung von 100 W in einem Magnetron mit Anodenüberstand, wobei Stickstoff und Argon zu gleichen Teilen im Gasgemisch enthalten sind. Dargestellt ist die Spannung bei unipolarem bzw. bipolarem Betrieb. Pulszeit für den Sputterpuls 200 μs , für den bipolaren Modus betrug die Pulszeit für den entgegengesetzten Puls 20 μs . Aufgenommene Daten als Punkte, Linien sind nur für die Verdeutlichung mit eingezeichnet.

Sputtern im bipolaren Modus verhindert bzw. reduziert die Anodenbelegung. Durch den Spannungspuls in der entgegengesetzten Richtung tauschen Anode und Kathode die Rollen im Plasmaprozess und die Ablagerungen auf der Anode können abgetragen werden. Die Spannung im Prozess bleibt dann konstant und der Sputterprozess kann eine wesentlich längere Zeit betrieben werden. Um das Target nicht mit dem Anodenmaterial zu verunreinigen, ist darauf zu achten, dass die verwendeten Pulszeiten für die jeweiligen Richtungen nicht zu einem nennenswerten Abtrag des Anodenmaterials, sondern nur zu deren Reinigung führen.

Die Bauform ohne Anodenüberstand reduziert effektiv die Belegung der Anode während des Sputtervorganges. Für andere Targets, wie z.B. Titan, wurden Effekte durch parasitäre Ablagerungen auf der Anode nicht in gleichem Maße beobachtet, da Titanitrid hochleitfähig ist und auch das Abblättern der Ablagerungen durch eine bessere Haftung der Ti/TiN-Schichten reduziert ist bzw. die Anodenoberfläche weiterhin leitfähig bleibt.

Die im weiteren Verlauf verwendeten Magnetrons sind daher alle ohne Anodenüberstand, entsprechen also der Bauform a) aus Abbildung 4.2.

4.2 Einfluss der Wachstumsparameter auf das Plasma

Um die Eigenschaften des Plasmas und der hergestellten Schichten in Abhängigkeit der Wahl des Gases als auch des Gasflusses zu beurteilen, wurden AlN-Schichten im unipolar gepulsten Modus sowohl mit Stickstoff als auch mit Ammoniak hergestellt. In den meisten Veröffentlichungen, die zum Wachstum von AlN mittels eines Sputterverfahrens zu finden sind, wird unabhängig der Anregungsart des Plasmas oder des verwendeten Substrats immer Stickstoff als Reaktivgas verwendet, darunter z.B. [29], [107 - 112]. In nur einer Veröffentlichung wurde Ammoniak als Reaktivgas verwendet [113]. Bereits dort wurde festgestellt, dass Ammoniak sich im Plasma anders verhält bzw. andere Zerlegungsprodukte erzeugt als Stickstoff. Der im Ammoniak enthaltene Wasserstoff wirkt positiv auf das Wachstum des AlN. Allerdings sind die dort erzielten Schichtqualitäten gering, da alle Proben bei Raumtemperatur hergestellt wurden.

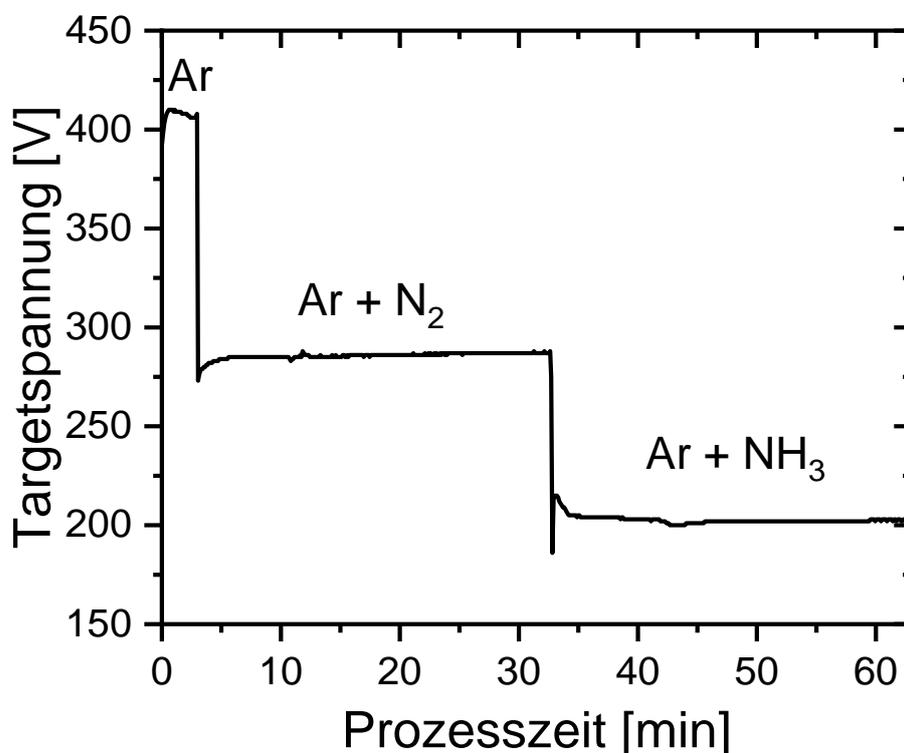


Abbildung 4.5: Spannungsverlauf beim Sputtern von Al unter dem Einfluss verschiedener Prozessgase: Prozessdruck konstant bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, unipolar gepulst mit Pulslänge und -abstand von $200 \mu\text{s}$, Ar-Fluss 100 sccm, N₂-Fluss und NH₃-Fluss 90 sccm bzw. 20 sccm. Die Gasflüsse sind hier für optimale Schichteigenschaften gewählt.

Wird der Spannungsverlauf am Al-Target in Abbildung 4.5 betrachtet, ist direkt zu erkennen, dass die benötigte Spannung für den Fall des Sputterns mit Argon, mit Argon-Stickstoff bzw. Argon-Ammoniak variiert. Die höchste Spannung wird mit Argon erzielt und damit auch die höchste Rate. Bei Hinzufügen eines Reaktivgases sinkt die Spannung unmittelbar, wobei ein deutlicher Unterschied zwischen den Reaktivgasen Stickstoff und Ammoniak festzustellen ist. Unter für AlN-Schichten optimiertem Reaktivgasfluss sinkt die Spannung bei Verwendung von Ammoniak am weitesten. Ursache ist die kleinere Dissoziationsenergie, 4.48 eV für Ammoniak im Vergleich zu 9.76 eV für Stickstoff, die zu einer leichteren Aufspaltung von Ammoniak im Plasma führt [114]. Wie dem zeitlichen Verlauf zu entnehmen ist, bleibt die Spannung nach einem kurzen Einschwingverhalten, in dem die Targetbelegung sich bis zu einem stabilen Gleichgewicht ändert, zeitlich konstant.

Ergänzend dazu wurde die Emission des Plasmas mit dem jeweiligen Reaktivgas gemessen und in Abbildung 4.6 aufgetragen. Zur Übersichtlichkeit wurde hier nur ein Auszug aus dem gesamten Spektrum dargestellt. Die Nomenklatur der Ionisierungszustände wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen, da sie für die weitere Betrachtung keinen Einfluss haben.

Beim unipolar gepulsten Sputtern von Aluminium wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt, wobei zum Messzeitpunkt nur eines der beiden Reaktivgase in die Prozesskammer eingeleitet wurde. In den aufgetragenen Spektren sind die Emissionen von Al und Ar erkennbar, wobei sie sich in ihrer Intensität durch die Wahl des Reaktivgases und dessen Gasfluss unterscheiden. Bei gleichem Reaktivgasfluss von Stickstoff und Ammoniak sind die Intensitäten für Argon und Aluminium deutlich verschieden. Bei der Verwendung von Ammoniak im Wachstumsprozess werden intensivere Aluminium- und Argonsignale in der Plasmaemission detektiert, was vermuten lässt, dass dadurch die Sputterraten von Aluminium und damit die Wachstumsrate von AlN höher sind als bei der Verwendung von Stickstoff.

Außerdem sind die Emissionsbeiträge des Stickstoffmoleküls nicht nur bei sehr vielen verschiedenen Wellenlängen zu sehen, sondern auch mit höheren Intensitäten als bei Verwendung von Ammoniak. Dem Ammoniak ist im ausgewählten Wellenlängenbereich nur ein Beitrag bei 336 nm zuzuordnen. Auf Grund des geringen Gasflusses hat Ammoniak eine geringe Intensität, ist aber dennoch von den Beiträgen des Stickstoffs bei Betrachtung des Schwerpunkts der Kurven trennbar. Da die Verwendung eines Stickstoffflusses von 20 sccm nicht zu guten kristallografischen Schichten führt, ist auch der optimierte Gasfluss von 90 sccm für den Prozess mit Stickstoff aufgetragen.

Die absoluten, gemessenen Intensitäten hängen stark von der Ausrichtung der Optik zum Plasma und von der Belegung des Fensters, durch das die Messung stattfindet, ab. Daher ist es vorteilhaft, nur die Intensitätsverhältnisse von ausgewählten Emissionslinien zu studieren, was nur für die Verwendung von Ammoniak durchgeführt worden ist. Für Stickstoff ist der Bereich der Gasflussvariation (ca. 80-100 sccm), in dem die richtige Stöchiometrie der AlN-Schicht erreicht wird, sehr gering und es lässt sich keine nennenswerte Änderung in der Plasmaspektroskopie feststellen.

Für den Einfluss des Ammoniaks wurde das Verhältnis der Aluminiumlinie bei 396 nm und der NH-Linie bei 336 nm betrachtet. Selbst ohne Ammoniakfluss ist die Intensität aufgrund von Rauscheffekten in der Messung nicht Null und ergibt ein scheinbares

Verhältnis, das nur zur besseren Darstellung dient, weil bei diesen Bedingungen nur Aluminium auf dem Substrat abgeschieden wird.

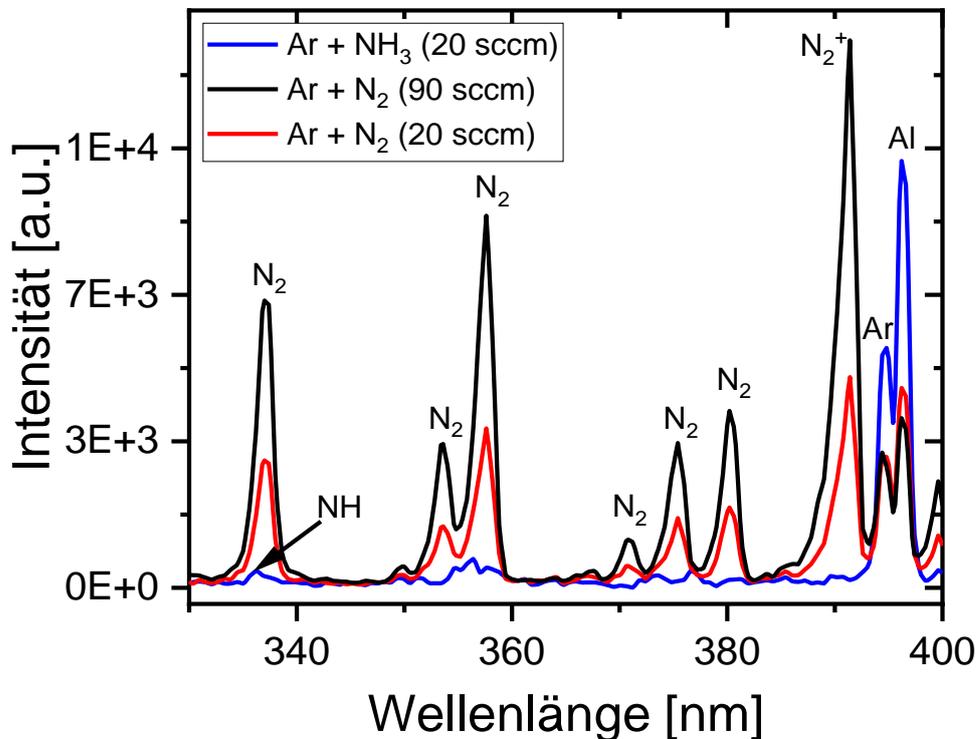


Abbildung 4.6: Plasmaspektrum eines ausgewählten Wellenlängenbereichs aufgenommen ca. drei cm vor dem Al-Target bei drei verschiedenen Prozessgaszusammensetzungen. Die Gasflüsse sind für die Reaktivgase angegeben, für Argon beträgt der Gasfluss immer 100 sccm.

Die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses vom eingestellten Ammoniakfluss ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Bei zunehmendem Ammoniakfluss sinkt die Intensität der Aluminiumlinie und die Intensität der NH-Linie nimmt zu. Ein solches Verhalten wurde auch schon von J. C. Loretz et al. [113] bei Betrachtung der absoluten Intensität der 396 nm Aluminiumlinie gefunden. Der nichtlineare Abfall der Intensität stimmt mit dem hier festgestellten Verhalten überein. Auch die Sättigung bei Ammoniakflüssen oberhalb von 20 sccm wurde beschrieben. Der Einsatzpunkt für die Sättigung liegt bei den Ergebnissen von J. C. Loretz et al. bei ca. 10 sccm wobei ein Reaktordruck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, also eine Größenordnung höher als hier, und einer anderen Plasmaleistung angegeben wurde. Die damit verbundene höhere Gasdichte könnte eine Ursache für die Verschiebung des Sättigungsbeginns sein. Möglicherweise sind auch die Targetgeometrie und -größe weitere Faktoren.

Beim Heizen des Substrats von der Rückseite konnte kein Einfluss der Substrattemperatur auf die Plasmaemission festgestellt werden. Da Magnetron und Substratoberfläche durch einen Abstand von 10-20 cm getrennt sind, ist das Plasma nicht bis zum Substrat ausgehend.

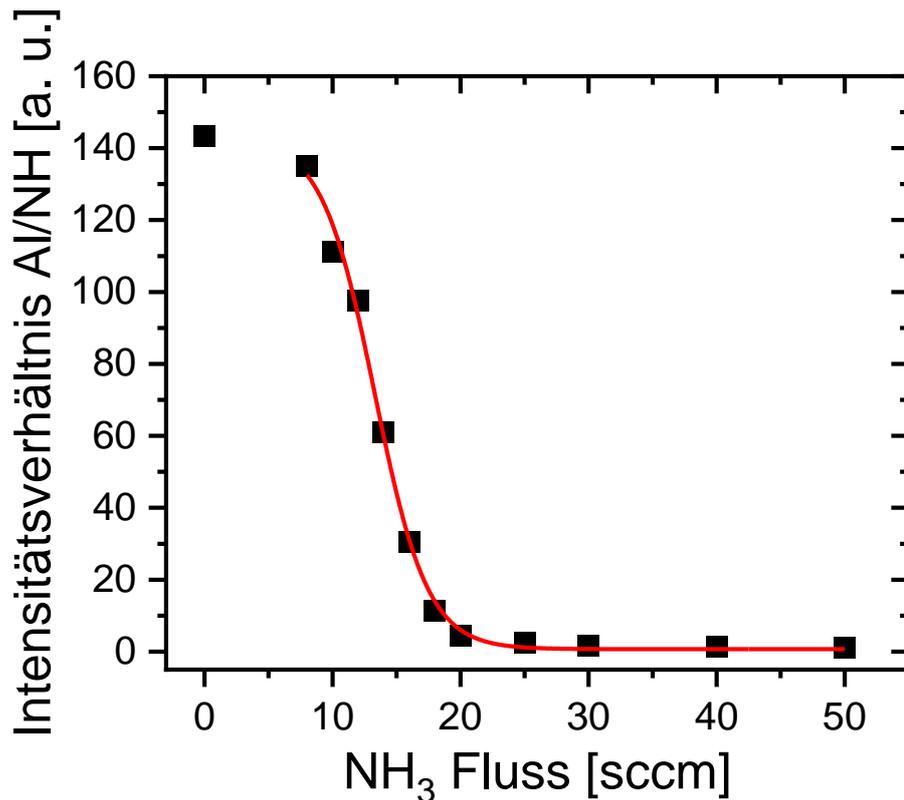


Abbildung 4.7: Intensitätsverhältnis Al/NH in Abhängigkeit des NH₃ Flusses aus optischen Plasmaspektroskopiemessungen. Die Messungen erfolgten bei konstantem Prozessdruck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar und konstanter Plasmaleistung von 200 W. Die rote Kurve dient der Verdeutlichung des Verlaufes.

Gleichzeitig zu den spektroskopischen Messungen können die in-situ Transienten während des Wachstums aufgenommen werden. In Abbildung 4.8 sind zwei Wachstumsexperimente miteinander verglichen, die mit dem Wachstum von AlN und Stickstoff starten und im zweiten Teil mit Ammoniak anstatt Stickstoff fortgeführt werden.

Der Verlauf der 405 nm Transiente wird durch Fabry-Perot-Oszillationen erzeugt, aus deren Frequenz die Wachstumsrate für den Wachstumszeitraum mit Stickstoff auf 200 nm/h bestimmt werden konnte. Die rote und schwarze Kurve sind identisch bis zum Zeitpunkt, an dem Ammoniak anstelle des Stickstoffes verwendet wird.

Im Bereich des Wachstums mit Ammoniak ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Bei der schwarzen Kurve wurde mit einem Ammoniakfluss von 20 sccm weitergewachsen, bei dem sich eine Wachstumsgeschwindigkeit von 180 nm/h ermitteln lässt.

Im zweiten Versuch wurde der Gasfluss von Ammoniak auf 10 sccm reduziert. Die Oszillationsfrequenz steigt stark an und die Wachstumsgeschwindigkeit erreicht einen Wert von 780 nm/h. Auch die Oberfläche des AlN scheint sich zu ändern bzw glatter zu werden, da die maximale Amplitude im Bereich mit Ammoniak ansteigt. Für das Wachstum mit 10 sccm Ammoniak deutet der spätere Abfall des

Amplitudenmaximums auf eine Aufrauung hin, zu dessen Ursachen auf Abschnitt 4.6 verwiesen wird.

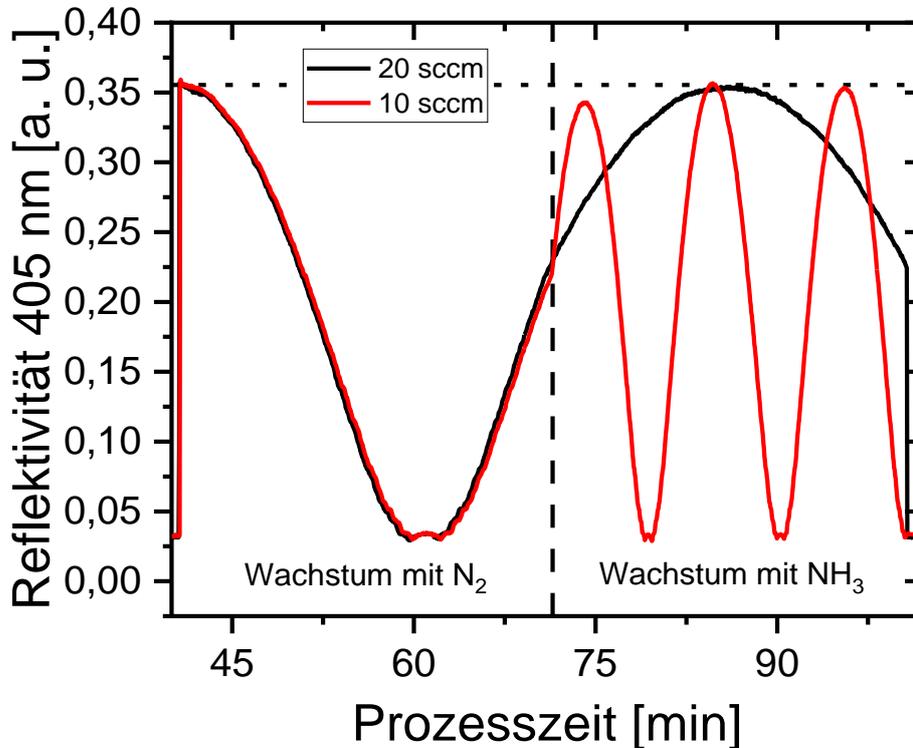


Abbildung 4.8: Vergleich der 405 nm in-situ Reflektivitätstransienten beim Wachstum von AlN auf Si (111) bei zwei unterschiedlichen NH_3 Flüssen mit einer Leistung von 200 W. Nach dem AlN-Wachstum mit N_2 (90 sccm) erfolgt ab ca. 70 min Prozesszeit der Einsatz von NH_3 . Die gestrichelte Linie ist eine Hilfslinie um die Amplitudenmaxima besser vergleichen zu können.

Die Wachstumsrate des AlN kann anhand des Ammoniakflusses eingestellt werden, was im stöchiometrischen Bereich mit Stickstoff wesentlich geringer ausgeprägt ist, da sich die Wachstumsgeschwindigkeit im Gasflussbereich von 70 bis 120 sccm nur von 210 bis 180 $\mu\text{m}/\text{h}$ ändert. Für das Wachstum mit Ammoniak ist die Wachstumsratenänderung in Abhängigkeit des Ammoniakflusses in Abbildung 4.9 zu sehen. Der Ammoniakfluss wurde hier sukzessive erhöht und die resultierenden Wachstumsgeschwindigkeiten zwischen 180 und 780 $\mu\text{m}/\text{h}$ mit der in-situ Messung ermittelt. Gleichzeitig wurde die Targetspannung mit aufgetragen.

Mit steigendem Ammoniakfluss erhöht sich die Anzahl von Reaktivgasen im Gasgemisch, die leichter zu ionisieren sind als das Argon, wodurch die benötigte Spannung zur Aufrechterhaltung des Plasmas absinkt. Durch die geringere Targetspannung verringert sich die kinetische Energie der Sputtergasen. Dadurch sinkt die Sputterrate und in Folge dessen die Wachstumsrate am Substrat. Um höhere Wachstumsraten zu erzielen, können eine höhere Leistung bzw. größere Targetdurchmesser gewählt werden.

Der nichtlineare Verlauf der Wachstumsrate ist identisch zu dem bei der Plasmaemission, Abbildung 4.7, ermitteltem Verhalten. Hervorzuheben ist hierbei, dass die beiden Kurvenverläufe entlang der Abszisse verschoben sind. Die Plasmaemission wurde in der Nähe der Targetoberfläche analysiert, die in-situ Transienten, aus denen die Wachstumsrate bestimmt wurde, an der Substratoberfläche gemessen. Die Stoßwahrscheinlichkeit für Al-Atom auf dem Weg zwischen Target und Substrat ist nur von der Gasdichte abhängig und sollte an jeden Punkt identisch sein. Je größer der Abstand zwischen Target und Substrat ist, desto größere wird die Wahrscheinlichkeit das ein Al-Atom entlang des Wege einen Stoß mit Gasatomen durchführt und in eine andere Richtung abgelenkt wird.

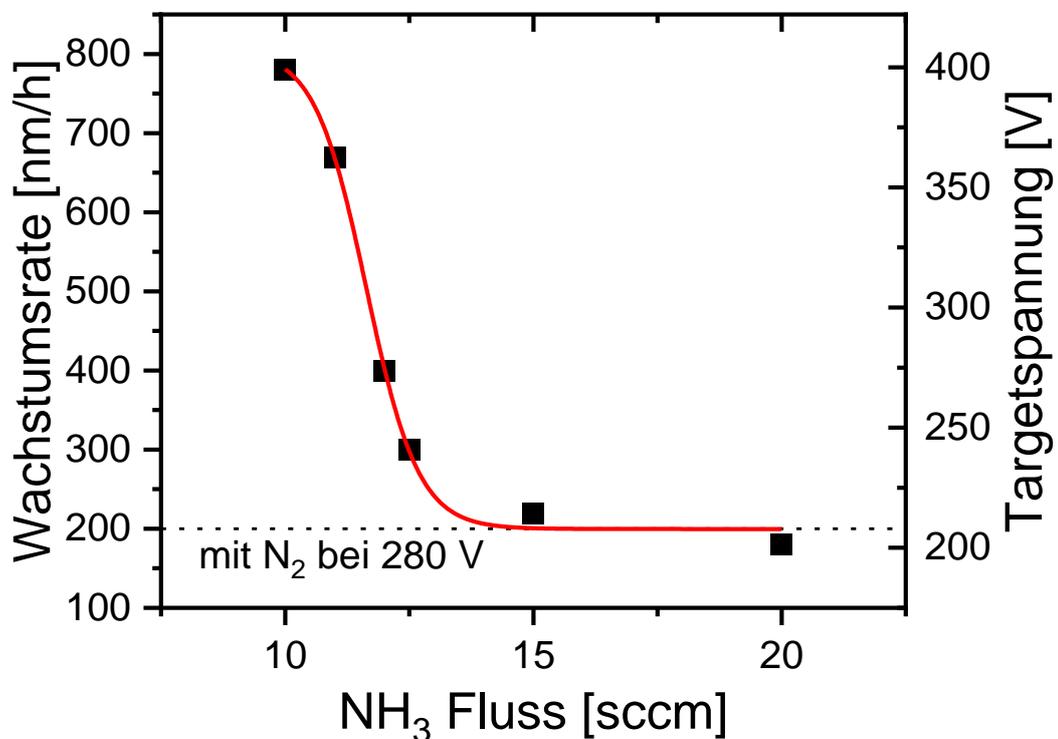


Abbildung 4.9: Veränderung der Wachstumsrate von AlN und Sputterspannung vom Al-Target in Abhängigkeit des NH₃ Flusses. Andere Prozessparameter wie Ar Fluss, Prozessdruck, Temperatur und Plasmaleistung wurden konstant gehalten. Die rote Kurve dient nur zur Verdeutlichung des Verlaufs. Für das Wachstum mit N₂ wurde die Rate (bei anderer Spannung) mit eingezeichnet. Es ist nur ein ausgewählter Ausschnitt, in dem stöchiometrisches AlN gewachsen wird, dargestellt.

4.3 Einfluss der Wachstumsparameter auf die Kristallqualität

Alle hier untersuchten Proben lagen immer im Wurtzitgitter vor, was nicht nur durch die Messung der entsprechenden Reflexe, sondern auch durch Ermittlung der Winkelbeziehung zwischen den Netzebenen nachgewiesen werden kann. Wenn wie in Abbildung 4.10 die Analysewinkel (ω und Θ) festgehalten werden, kann durch Drehung der Probe (φ -Messung) der Winkelabstand zwischen zwei senkrecht zur Oberfläche stehenden Netzebenen bestimmt werden. Dazu werden die Analysewinkel auf einen entsprechenden Reflex, in diesem Fall $(10\bar{1}3)$, ausgerichtet. Nur wenn die Netzebenen durch die Rotation der Probe in die passende Position gedreht wird, ergeben sich aus einfallendem, ausfallendem Strahl und Gittervektor ein Signal. Die hier dargestellten Maxima haben einen Abstand von 60° , was genau dem Innenwinkel des Hexagons des Wurtzitgitters entspricht.

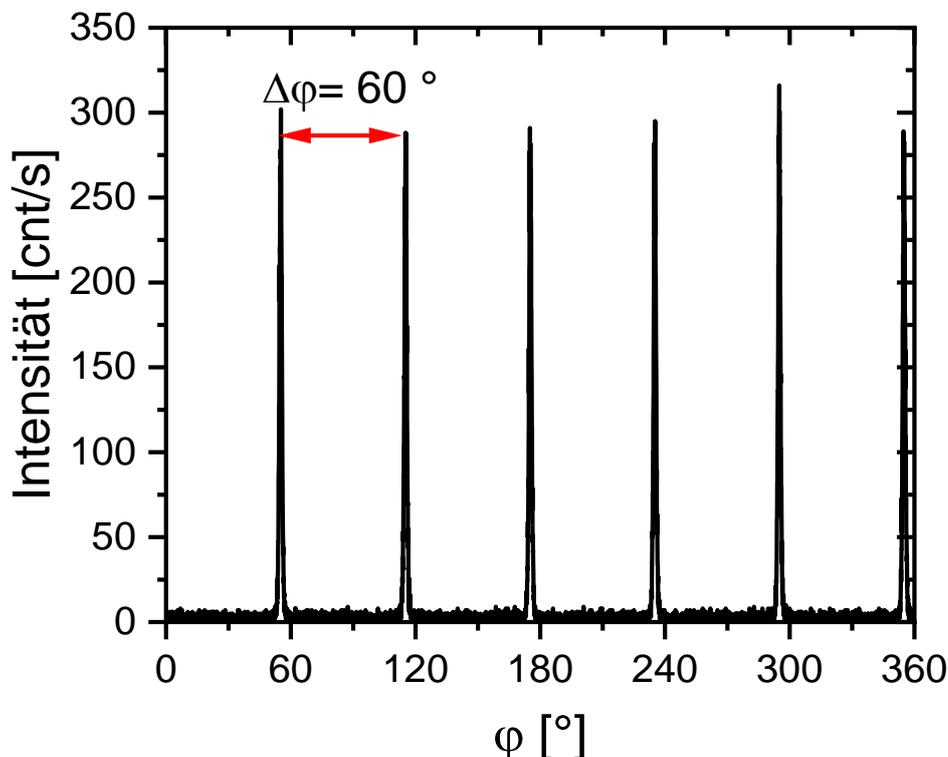


Abbildung 4.10: Röntgenmessung mit Drehung der Probe bei festgehaltenem Analysewinkel (φ -Messung) zum Nachweis der Sechszähligkeit des AlN-Kristalls am $(10\bar{1}3)$ Reflex. Der Abstand der aufgenommenen Maxima beträgt genau 60° .

Um die grundlegenden Parameter für das epitaktische Wachstum von AlN zu untersuchen, ist es sinnvoll zuerst homoepitaktische Wachstumsversuche durchzuführen, da hier keine Anwachs- bzw. Keimschicht zu einem Fremdsubstrat hergestellt werden muss. Hierzu werden in MOVPE-Prozessen gewachsene AlN-Schichten auf Si (111) als Templates verwendet, welche mit der MOVPE der Arbeitsgruppe hergestellt bzw.

von der Firma ams Osram GmbH bereitgestellt wurden. Die Schichtdicke der AlN Template Schichten beträgt jeweils ca. 200 nm.

In Abbildung 4.11 sind die ω -Scans am [0002] -Reflex des AlN an zwei verschiedenen Proben dargestellt. Als Referenz wurde das AlN-Template vor dem Sputterprozess ebenfalls mittels XRD charakterisiert bevor 50 nm AlN gesputtert wurden, was bei einer Temperatur von 800 °C, einem Stickstoffgasfluss von 90 sccm, einem Argongasfluss von 100 sccm und einem Prozessdruck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar gewachsen wurde.

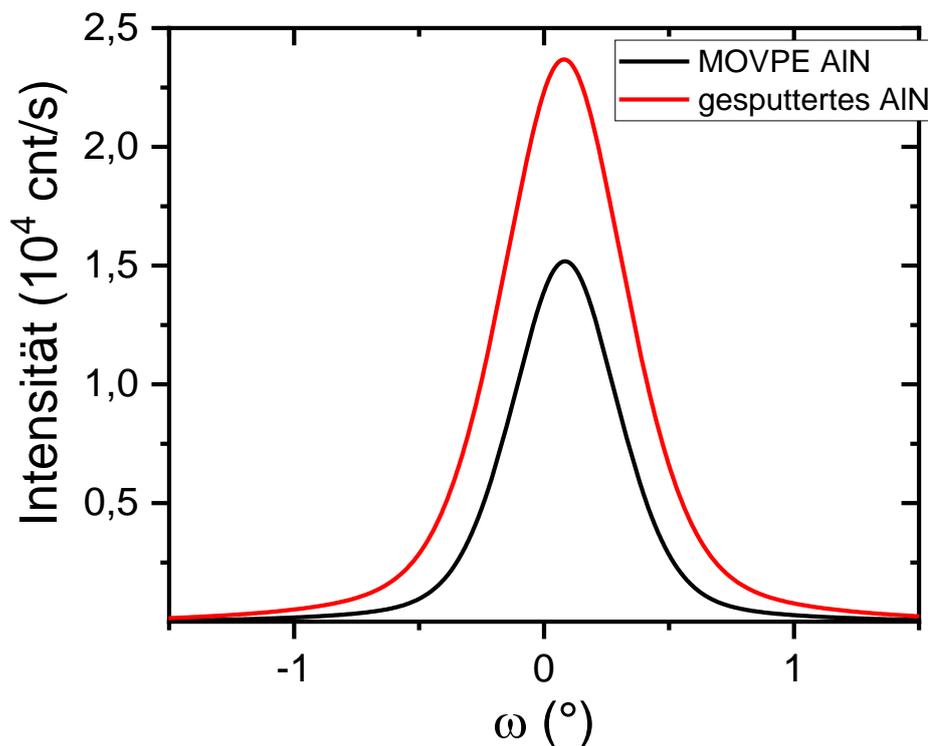


Abbildung 4.11: Vergleich der Intensität und Halbwertsbreite des [0002] Reflexes (ω -scan) von 200 nm MOVPE-gewachsenem AlN auf Si (111) und darauf gesputterten 50 nm AlN. Es wird eine identische Halbwertsbreite von 0.45° für beide Kurven ermittelt. Das gesputterte AlN wurde mit einem Stickstoffgasfluss von 90 sccm gewachsen.

Die Intensität beider Kurven unterscheidet sich, da die Schichtdicke des AlN zunimmt. Die Halbwertsbreite verändert sich durch das Überwachsen nicht.

Da zentrales Ziel der Arbeit das epitaktische Wachstum der Halbleiterschichten ist, ist die [10 $\bar{1}$ 0] Richtung, senkrecht zur hier verwendeten Wachstumsrichtung, maßgeblich um die epitaktische Qualität zu bestimmen. Zusätzlich weisen die Wachstumsparametervariationen für das Wachstum mit Stickstoff kaum Auswirkungen auf die Halbwertsbreiten in [0002] Richtung auf.

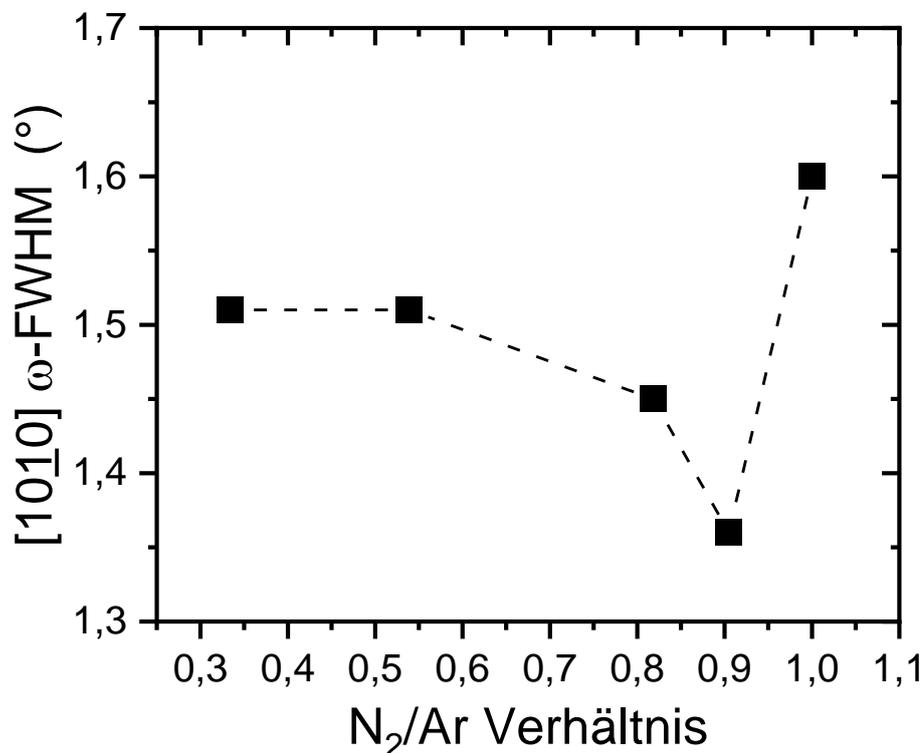


Abbildung 4.12: $[10\bar{1}0]$ ω -Halbwertsbreiten in Abhängigkeit des Stickstoff/Argon Gasverhältnisses beim Wachstum von 100 nm AlN auf 200 nm MOVPE-AlN Templates. Die ω -Halbwertsbreite des MOVPE-AlN-Template beträgt 0,98°. Der Argongasfluss ist konstant bei 100 sccm und die Wachstumstemperatur bei 800 °C. Die gestrichelte Linie dient nur zur Verdeutlichung des Verlaufes

Wie in Abbildung 4.12 dargestellt, befindet sich das Optimum bei einem Stickstoff/Argon-Verhältnis von 0,9. Zu kleineren Verhältnissen ist die AlN-Schicht wahrscheinlich nicht mehr stöchiometrisch. Die erzielten Halbwertsbreiten liegen deutlich über der Halbwertsbreite des verwendeten MOVPE-AlN, was eine deutliche Verschlechterung in der $[10\bar{1}0]$ Richtung wiederspiegelt, aber nicht in der $[0002]$ Richtung abgebildet wird.

Das Wachstum des AlN kann in der Sputterepitaxie mit Stickstoff als Reaktivgas nicht in der gleichen Kristallqualität fortgesetzt werden. Es tritt bei der Verwendung von Stickstoff immer eine Verschlechterung in $[10\bar{1}0]$ Richtung auf. Anscheinend ist die Ad-Atom-Mobilität zu gering, um das Wachstum in geeigneter Qualität fortzusetzen. Fügt man dem Gasgemisch anteilsweise Ammoniak statt Stickstoff hinzu, verändert sich die Schichtqualität deutlich, was in Abbildung 4.13 dargestellt ist.

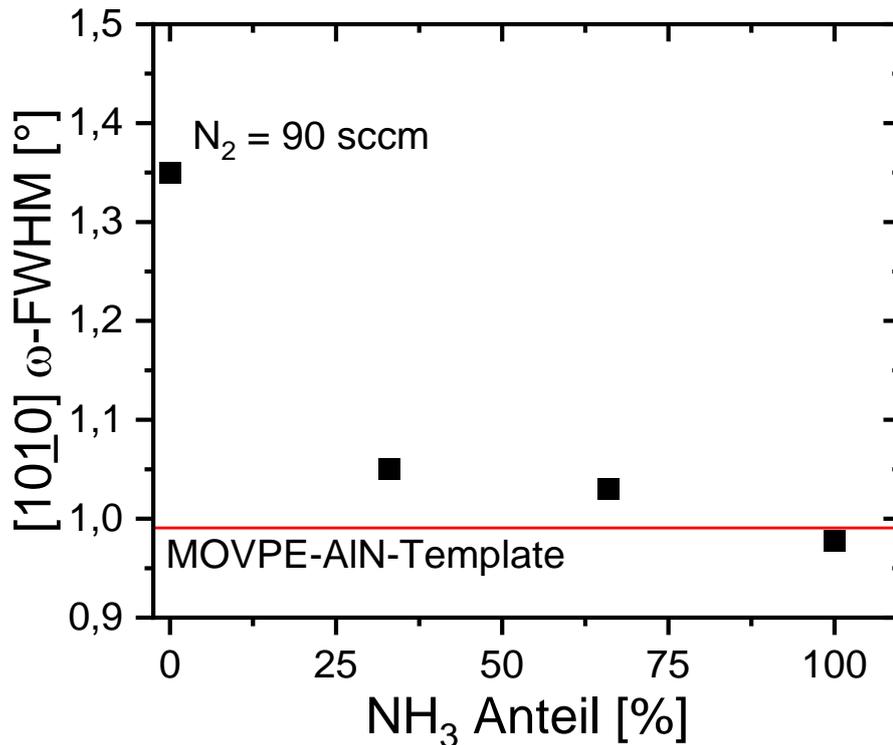


Abbildung 4.13: $[10\bar{1}0]$ ω -Halbwertsbreitenveränderung beim Wachstum von 100 nm AlN auf 200 nm MOVPE-AlN-Templates bei anteiliger Zugabe von Ammoniak gegenüber Stickstoff im Gasgemisch, Wachstumstemperatur 800 °C. Mit eingezeichnet ist die Halbwertsbreite des MOVPE gewachsenen AlN-Templates. Maximale Gasflüsse wurden für Ammoniak auf 20 sccm und Stickstoff auf 90 sccm geregelt. Argongasfluss konstant bei 100 sccm.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Verwendung von Ammoniak bessere Halbwertsbreiten zur Folge hat. Die besten Ergebnisse können bei der Verwendung von Ammoniak als alleiniges Reaktivgas erzielt werden. Es ist dann sogar die Halbwertsbreite des verwendeten MOVPE-AlN erreichbar. Wie in Abbildung 4.6 gezeigt, spalten Ammoniak und Stickstoff im Plasma in unterschiedliche Komponenten auf. Die NH-Verbindung, die aus dem Ammoniak entsteht, hat durch das Wasserstoffatom wahrscheinlich eine andere Beweglichkeit auf der Oberfläche als der atomare Stickstoff, was zu einer größeren Diffusionslänge für Aluminium und der NH-Verbindung führen könnte, wodurch die Auswahl eines energetisch und kristallografisch günstigeren Einbauplatzes erleichtert wird.

Um zu untersuchen wie die Wachstumstemperatur die Kristallqualität beeinflusst, wurden 200 nm dicke AlN Schichten auf 200 nm dicke MOVPE-AlN Schichten gewachsen.

In Abbildung 4.14 sind die gemessenen Halbwertsbreiten für die $[0002]$ und $[10\bar{1}0]$ Richtung in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Für die $[0002]$ Richtung sind die Halbwertsbreiten immer kleiner als die des MOVPE-AlN und zeigen ein Minimum

bei einer Wachstumstemperatur von 800°. Bei einer Temperatur von 600 °C ist die Halbwertsbreite am größten, was auch für die [10 $\bar{1}$ 0] Richtung zu beobachten ist. Bei den anderen Wachstumstemperaturen konnte keine ausgeprägte Abhängigkeit ermittelt werden.

Wenn man nur die Kristallqualität in Betracht zieht, ist also eine Wachstumstemperatur von 800 °C bzw. 770 °C (in-situ) optimal, um das Wachstum von AlN mit Ammoniak durchzuführen.

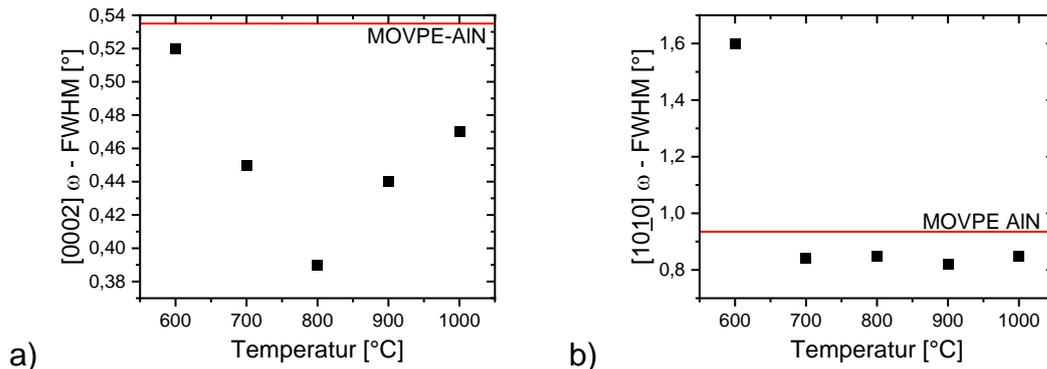


Abbildung 4.14: Untersuchung des Einflusses der Wachstumstemperatur auf die kristallographische Qualität anhand der ω -Halbwertsbreite, von 200 nm gesputtertem AlN auf 200 nm MOVPE-AlN für die a) [0002] und b) [10 $\bar{1}$ 0] Richtung. Die Halbwertsbreite vom MOVPE-AlN-Template ist mit eingetragen. Die angegebenen Temperaturen sind am Heizer gemessen, die in-situ Temperaturen liegen ca. 30 K darunter.

4.4 Keimschichtuntersuchungen

In der Halbleiterindustrie wird Silizium für viele elektronische Bauelemente verwendet, da es u.a. in sehr hoher Reinheit und großen Substratdurchmessern herstell- und verfügbar ist. In den bekannten Epitaxieverfahren, der MOVPE und der MBE, werden zwei verschiedene Ansätze verfolgt, um AlN auf Si (111) zu wachsen.

Es werden die Nitridierung des Siliziums [115, 116] oder eine Aluminiumkeimschicht [117 - 119] verwendet, die eine sehr geringe Dicke von unter einem nm aufweist.

Im Fall der vorherigen Nitridierung des Siliziumsubstrats konnte im verwendeten Temperaturbereich von 600 °C bis 900 ° und dem Einsatz von Stickstoff bzw. Ammoniak nach dem Überwachsen des Substrats mit AlN in keinem Fall epitaktisches Schichtwachstum nachgewiesen werden. Daher wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

Auch der Einsatz der Aluminiumkeimschicht kann problematisch sein, denn das als Keimschicht abgeschiedene Aluminium kann ab einer Temperatur von 577 °C in das Silizium diffundieren [120]. Es bildet sich dann die eutektische Phase aus.

Da aus der MOVPE bekannt ist, dass die Keimschichtdicke ein kritischer Parameter ist, wurde untersucht, ob und wie die Diffusion der Keimschicht bei verschiedenen

Siliziumsubstraten stattfindet. Dazu wurden die Substrate mit einer 90 nm dicken Aluminiumschicht beschichtet und nachträglich erhitzt. Da eine so geringe Schichtdicke, für Keimschichten unter einem nm, zwar vor jedoch nicht nach dem Erhitzen (durch die Diffusion) mit der Röntgenreflektometrie nachweisbar ist, wurden dickere Schichten abgeschieden. Wird die Aluminiumschicht bei Raumtemperatur aufgetragen, hängen Schichtdicke und Rauigkeit nicht vom Substrat ab, vorausgesetzt die verwendeten Substrate haben zu Beginn die gleiche Rauigkeit.

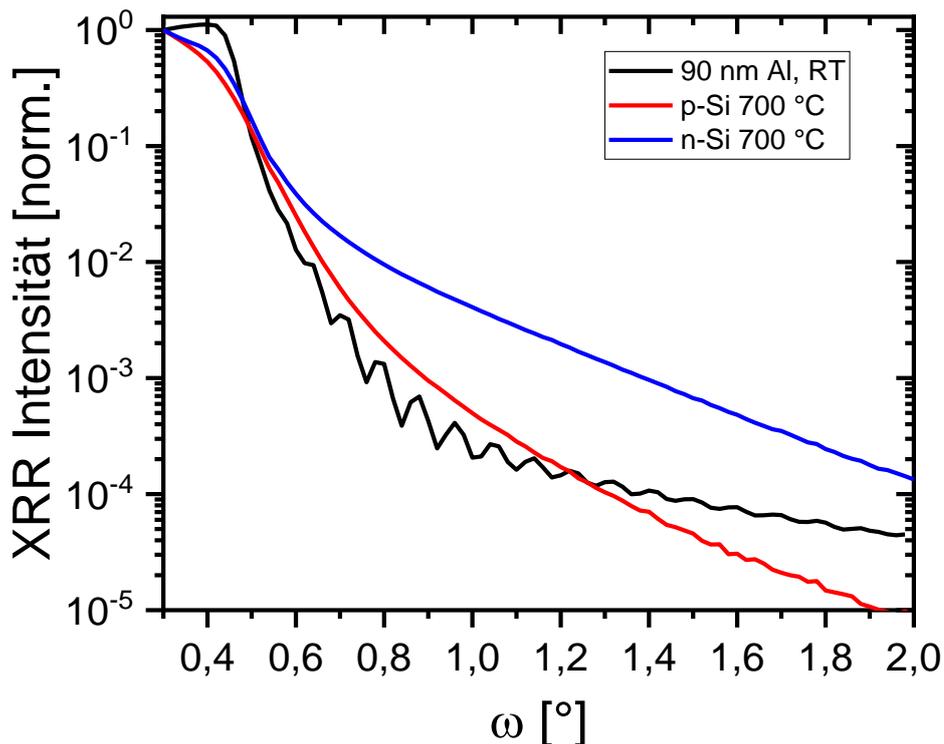


Abbildung 4.15: Verschmierung des Winkels der Totalreflexion von Aluminium in das Siliziumsubstrat anhand von Röntgenreflektometriemessung. Die 90 nm Al Schichten wurden auf verschieden dotierten Si (111) bei Raumtemperatur abgeschieden und nachträglich bei 700 °C für 5 min erhitzt.

In Abbildung 4.15 sind die Röntgenreflektometriemessungen der Aluminiumschichten vor und nach dem Erhitzen auf 700 °C dargestellt. Die schwarze Kurve stellt den Fall ohne Erhitzen dar, wobei die Graphen für die beiden untersuchten Substrate identisch sind. Es kommt nach dem Winkel der Totalreflexion zu einem abrupten Abfall der Intensität mit nachfolgenden Schichtdickenzosillationen.

Nach dem Erhitzen auf 700 °C für fünf Minuten unterscheiden sich die beiden Kurven für das n-Typ und p-Typ dotierte Silizium. Für beide verwendeten Substrate findet eine Verschmierung des Winkels der Totalreflexion statt, da die gemessene Intensität von der Elektronendichte an der Oberfläche abhängt. Beginnt der Intensitätsabfall früher, ist die Elektronendichte und damit die Massendichte an der Oberfläche verringert, was auf eine Aufrauung der Oberfläche der Aluminiumschicht hindeutet.

Nach dem Erhitzen existiert eine erhöhte Rauigkeit an der Grenzfläche zwischen Siliziumsubstrat und Aluminium, wodurch keine Schichtdickenoszillationen mehr auftreten. Beim p-Typ Silizium ist der Abfall jedoch deutlich stärker ausgeprägt als beim n-Typ Silizium, was dafür spricht, dass das Diffusionsprofil des Aluminiums stärker ausgeprägt ist und auch mit den in der Literatur [121] gefundenen Ergebnissen übereinstimmt.

Um die Epitaxie von AlN auf Si (111) zu realisieren, wurden Schichten gewachsen, wobei die Schichtdicke der Aluminiumkeimschicht variiert wurde. Der Einfluss der Keimschicht wird hier für n-Typ Silizium ermittelt. Für p-Typ Silizium lassen sich vergleichbare Ergebnisse erzielen, wobei die nominelle Schichtdicke auf Grund der stärkeren Diffusion größer ist als auf n-Typ Silizium.

Zusätzlich wurde der Einfluss des Reaktivgases auf das Wachstum nach der Keimschicht untersucht. In Abbildung 4.16 sind dafür die ω -Halbwertsbreiten in [0002] und [10 $\bar{1}0$] Richtung für die jeweiligen Bedingungen aufgetragen.

Die Dicke der Aluminiumkeimschicht kann nicht bei Wachstumstemperatur ermittelt werden, weshalb die angegebene nominelle Schichtdicke ein auf der Abscheiderate bei Raumtemperatur berechneter Wert ist. Es gibt jedoch keine Pause zwischen der Abscheidung des Aluminiums von ca. 4 s Dauer und des Wachstums von AlN durch die Zugabe des Reaktivgases.

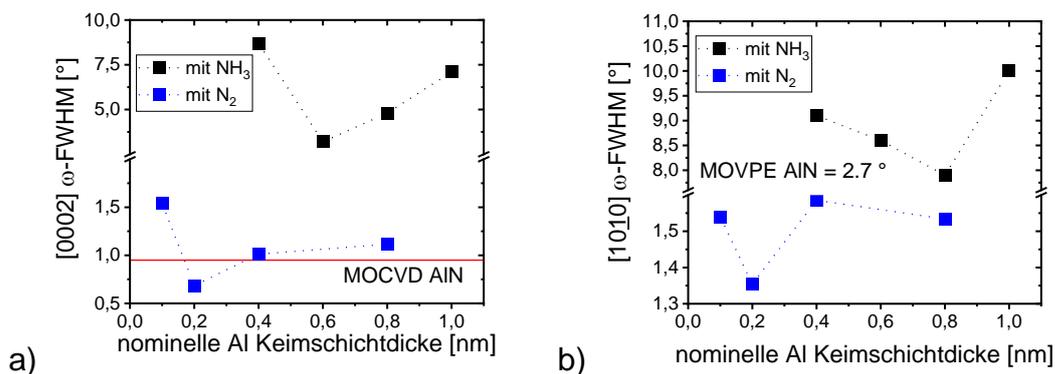


Abbildung 4.16: Einfluss der Aluminiumkeimschichtdicke auf n-Typ Si (111) auf die a) [0002] und b) [10 $\bar{1}0$] ω -Halbwertsbreiten bei Verwendung von N_2 bzw. NH_3 als Reaktivgas für das aufgewachsene 50 nm dicke AlN. Die Wachstumstemperatur betrug jeweils 900 $^{\circ}C$, bzw. 870 $^{\circ}C$ (in-situ). Stickstoff- bzw. Ammoniakgasfluss wurden nach der Keimschicht auf 90 bzw 20 sccm eingestellt, Argonfluss bei 100 sccm. Die ω -Halbwertsbreiten von MOVPE-AlN auf Si (111) vergleichbarer Dicke ist für einen Vergleich mit eingezeichnet.

Ohne Aluminiumkeimschicht konnte eine [0002] Orientierung, jedoch keine Orientierung in [10 $\bar{1}0$] Richtung ermittelt werden.

Die ermittelten Halbwertsbreiten für die 50 nm dicken AlN-Schichten haben eine deutliche Abhängigkeit von der Keimschichtdicke, was sowohl für die [0002] als auch die [10 $\bar{1}0$] Orientierung gilt. Zusätzlich existiert ein großer Unterschied für die Wahl des Reaktivgases.

Für die Verwendung von Stickstoff nach der Keimschicht beträgt die optimale Keimschichtdicke ca. 0,2 nm, was einer Monolage Aluminium entsprechen würde. Die

erzielten Werte in [0002] und [10 $\bar{1}$ 0] Richtung sind besser als das vergleichbar dicke MOVPE AlN. Die geringere Wachstumstemperatur gegenüber der MOVPE scheint in Verbindung mit dem geringen Druck für ein besseres Anwachsen zu sorgen. Dadurch kann die Orientierung der Kristalle zueinander verbessert werden.

Wenn in der Sputterepitaxie nach der Keimschichtabscheidung Ammoniak zum Wachstum des AlN verwendet wird, weisen die Halbwertsbreiten in jedem Fall sehr viel – meist um fast eine Größenordnung – schlechtere Werte auf. Auch das Minimum der Halbwertsbreiten verschiebt sich zu größeren Keimschichtdicken. Ammoniak könnte zu einer Nitridierung des Siliziums beitragen und weniger zum Wachstum bzw. Nitridierung der Aluminiumkeimschicht, die durch die Diffusion in das Siliziumsubstrat bei Wachstumstemperatur nicht vollständig geschlossen sein könnte. Dadurch entstehen im Bereich des Siliziums amorphe Schichten, die das epitaktische Wachstum blockieren, was wahrscheinlich auch vor dem Wachstum stattfindet, wenn das Substrat nitridiert bzw. unter Stickstoff oder Ammoniak erhitzt wird.

Bei der Verwendung von p-dotiertem Si (111) wurde die optimierte Keimschichtdicke auf 0.6 nm bestimmt. Da die Diffusion in das p-Si stärker ist, vgl. Abbildung 4.15, ist die größere nominelle Schichtdicke gegenüber der Verwendung von n-Si verständlich.

Die Verwendung von Ammoniak gegenüber Stickstoff als Reaktivgas ist bei der Homoepitaxie hinsichtlich der besseren Kristallqualität zu bevorzugen. Jedoch kann es bei der Heteroepitaxie auf Silizium nicht direkt nach der Aluminiumkeimschicht verwendet werden. Die Nitridierung der freien Siliziumoberfläche führt wahrscheinlich zur Bildung einer amorphen Schicht und stört damit das epitaktische Wachstum. Hier muss Stickstoff verwendet werden, um die epitaktische Qualität des AlN vergleichbar mit MOVPE gewachsenen Schichten zu machen.

Ein neu entwickelter Prozess ist die Kombination der beiden Reaktivgase für das Wachstum von AlN auf Si (111) in einem Drei-Stufen-Prozess. Zuerst wird die Aluminiumkeimschicht aufgetragen und direkt im Anschluss wird AlN mit Stickstoff gewachsen, um eine gute Kristallqualität zu erreichen und die Nitridierung des Substrats zu verhindern. Anschließend ist der Wachstumsprozess homoepitaktisch und kann also wieder mit Ammoniak anstatt Stickstoff fortgesetzt werden. So wurden ca. 100 nm AlN mit Stickstoff und danach 100 nm mit Ammoniak gewachsen. Die so erhaltenen Halbwertsbreiten sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Dazu sind Literaturvergleichswerte für gleich dicke AlN Schichten, die mit anderen Wachstumsverfahren hergestellt wurden, aufgetragen.

Tabelle 4.1: Vergleich der erreichten ω -Halbwertsbreiten für 200 nm dicke AlN-Schichten auf Si (111) mit anderen Wachstumsverfahren

Wachstumsmethode, Referenz	[0002] ω -FWHM [°]	[10 $\bar{1}$ 0] ω -FWHM [°]
MBE, [122]	0.35	0.27
MOVPE, [123]	0.35	-
MOVPE, [61]	0.76	1.2
Diese Arbeit	0.3	0.62

Erstmalig konnten mit der Sputterepitaxie Halbwertsbreiten für das Wachstum auf Si (111) erreicht werden, die äquivalent zu den gängigen Wachstumsverfahren sind.

4.5 Prozessparametereinfluss auf Oberflächenmorphologie

Die Qualität der Oberfläche bzw. deren Morphologie ist entscheidend für das weitere Überwachsen von Halbleiterschichten und deren Einsatzmöglichkeiten in Bauelementen, weshalb die hergestellten AlN-Schichten mittels AFM untersucht wurden.

In Abbildung 4.17 ist die Morphologie einer 200 nm dicken AlN-Schicht auf Si (111), die mit Stickstoff als Reaktivgas gesputtert wurde, dargestellt. Es zeigt sich eine körnige Struktur mit einem Höhenunterschied von mehr als 60 nm und einer Rauigkeit von 1.5 nm (rms). In der Literatur wird solch eine körnige Struktur auch von anderen Gruppen beobachtet [108], [111], [125]. Auch auf anderen Substraten wie Saphir [28], [106] und Siliziumcarbid [125] wurde eine ähnliche Morphologie gefunden.

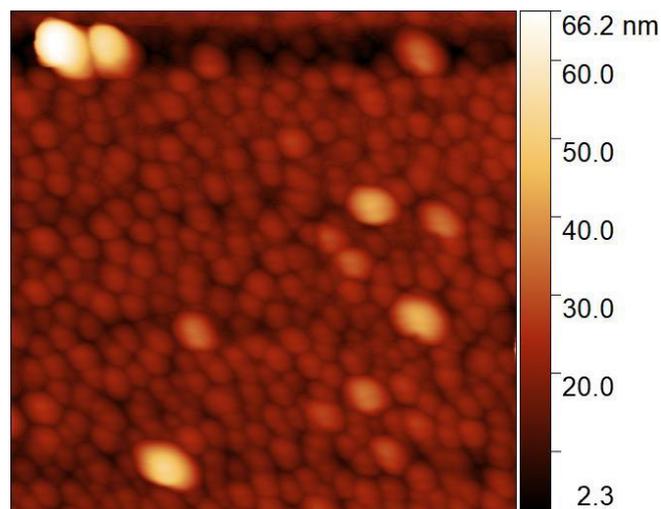


Abbildung 4.17: Oberflächenmorphologie in einer $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM Aufnahme für eine mit Stickstoff gewachsene, 200 nm dicke AlN-Schicht auf Si (111). Die Al Keimschicht hat hier eine nominelle Dicke von 0.2 nm. Der Stickstoff/Argongasfluss wurde auf 90 bzw. 100 sccm eingestellt. Es ergibt sich eine Rauigkeit von 1.5 nm (rms).

Die Morphologie der Oberfläche ist nach Studium der Literatur typisch für das Wachstum auf Si (111) mittels der Sputterepitaxie, jedoch unterscheidet sie sich von mit MOVPE bzw. MBE gewachsenen Schichten, wo glattere Schichten erzielt werden ([126, 127]).

Dazu wurden die Schichten, die mit dem im Rahmen der Arbeit entwickelten Drei-Stufen-Prozess hergestellt wurden, vermessen und die Ergebnisse in Abbildung 4.18 dargestellt.

Bei dem Ammoniakgasfluss von 10 sccm sind auf der sonst glatten Oberfläche viele hexagonale Strukturen erkennbar. Auch in der $\Theta/2\Theta$ -Messung ist nicht nur ein Anteil des Röntgenreflexes, sondern zwei zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass sich auf Grund des geringen Reaktivgasfluss zwei stöchiometrisch unterschiedliche Phasen ausbilden. Die beiden Anteile könnten zum einen die glatte Oberfläche, verbessert durch die größere Diffusion, und zum anderen die aus der Oberfläche hervortretenden hexagonalen Objekte darstellen, wobei der Anteil mit der größeren Intensität bei einem Winkel von 36.03° und der Anteil mit der kleineren Intensität bei 36.06° liegt. Die Ausbildung der rauen Oberfläche wird auch durch die in-situ Messung in Abbildung 4.9 abgebildet.

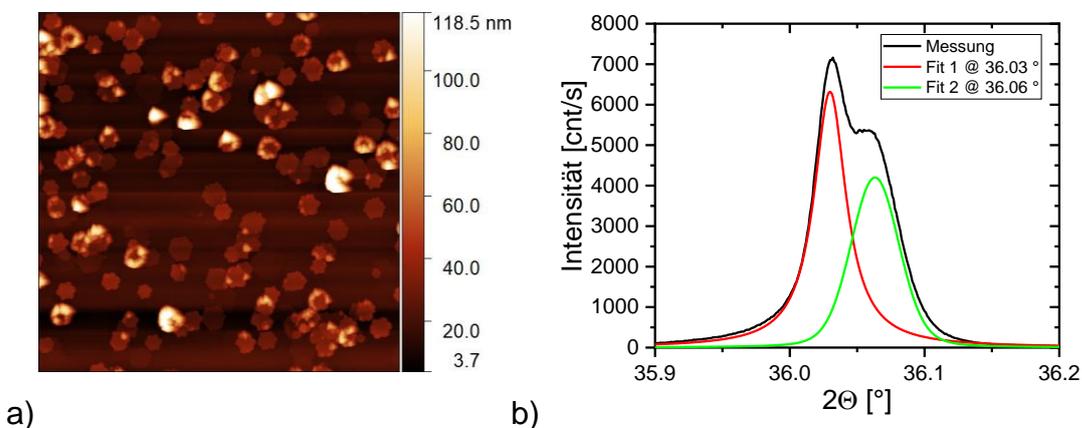


Abbildung 4.18: Untersuchung der Oberfläche und der Kristallqualität von gesputtertem AlN, das für die ersten 100 nm mit 90 sccm Stickstoff und dann mit einem Ammoniakfluss von 10 sccm gewachsen wurde. Die Dicke des mit Ammoniak gewachsenen AlN beträgt 350 nm. a) In der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM Aufnahme sind neben einer glatten Oberfläche auch hexagonale Kristalle erkennbar. b) In der $\Theta/2\Theta$ -Messung ist die Aufspaltung des AlN [0002] Reflexes in zwei Anteile zu sehen. Die Wachstumstemperatur betrug 900°C und der Argongasfluss 100

Der Wachstumsversuch wurde ein zweites Mal mit einem verdoppelten Ammoniakgasfluss von 20 sccm durchgeführt. Dazu sind in Abbildung 4.19 sowohl die AFM- als auch die Röntgenmessung dargestellt, die deutliche Unterschiede im Vergleich zum Wachstum mit Stickstoff aufweisen.

Die Oberfläche ist sehr glatt, was zum einen durch den geringen Höhenunterschied von einem nm und zum anderen durch die ermittelte Rauigkeit von 0.14 nm (rms) bestätigt wird. Sowohl die Morphologie als auch die Rauigkeit entsprechen der Qualität, die mit der MOVPE [126] bzw. MBE [127] erreicht werden.

Die hexagonalen Objekte sind nicht mehr sichtbar und der Anteil bei 36.06° in der Röntgenmessung ist verschwunden, weswegen dieser Anteil in der Röntgenmessung zu den hexagonalen Objekten in Abbildung 4.18 zugeordnet wird.

Auch beim MOVPE-Wachstum von AlN führt die Erhöhung des Ammoniakflusses zu einem größeren V/III Verhältnis und einer geringeren Wachstumsrate und wird dort auf

Vorreaktionen der Precursoren zurückgeführt [128]. Hier wird die Targetspannung reduziert und bedingt so eine geringere Sputterrate von Aluminium.

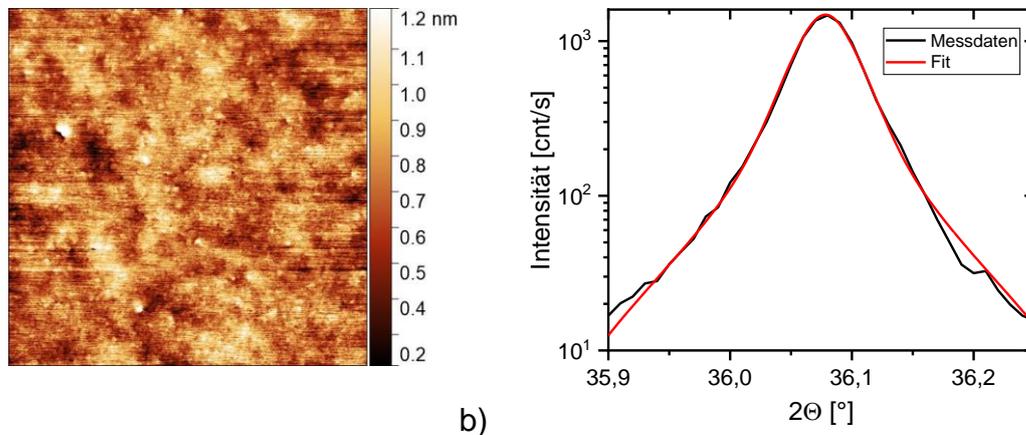


Abbildung 4.19: Oberflächenmorphologie und Kristallqualität von 350 nm gesputtertem AlN mit einem im Vergleich zur Probe in Abb. 4.19 erhöhten Ammoniakgasfluss von 20 sccm. Es ergibt sich in der 5x5 µm² AFM Aufnahme eine Rauigkeit von 0.14 nm (rms). In der b) $\Theta/2\Theta$ -Messung ist keine Aufspaltung zu erkennen. Prozessparameter und Dicke des darunterliegenden, mit Stickstoff gewachsenem AlN wie in Abbildung 4.18

Im Gegensatz zum Wachstum mit Ammoniak kann mit einem größeren Stickstofffluss, also einem höherem V/III Verhältnis, keine Änderung der Oberflächenmorphologie erzielt werden.

Da Stickstoff und Ammoniak im Plasma in unterschiedliche Komponenten aufspalten, kann nicht nur das V/III Verhältnis relevant sein. Bei der Verwendung von Ammoniak entsteht auch Wasserstoff im Plasma. Es wurde daher untersucht, ob Wasserstoff als Zugabe zum Stickstoff den gleichen Effekt verursacht wie Ammoniak.

Es verringert sich lediglich die Wachstumsrate, die Oberfläche aber bleibt gleich, wie in Abbildung 4.17. Gute Oberflächenmorphologien wurden nur bei Verwendung von Ammoniak erzielt. Dies wird vermutlich durch die Aufspaltung des Ammoniaks in NH-Moleküle begünstigt, welche nicht aus der Mischung von molekularem Stickstoff und Wasserstoff im Plasma generiert werden können und durch die Plasmaspektroskopie bestätigt wird.

In Abbildung 4.20 ist eine TEM Aufnahme einer mit Stickstoff gewachsenen Schicht dargestellt. Es wurde der high angle annular dark field Modus gewählt, weil hier die Streuung der Elektronen an Defekten besonders gut sichtbar wird.

Im unteren Bereich ist das Si (111) Substrat zu sehen, auf das eine dünne, sehr helle Schicht folgt, was der Beginn des AlN ist. An der Grenzfläche zwischen Si und AlN

existieren sehr viele Defekte, die mit zunehmender Schichtdicke durch Versetzungsannihilation und Kornwachstum weniger werden und auch in der MOVPE [129], MBE [130] und bei der Sputterepitaxie [131] schon berichtet wurden.

Die Oberfläche des AlN besitzt, wie in der AFM Messung in Abbildung 4.17 zu sehen ist, eine große Rauigkeit, die durch das für mittels Sputtern abgeschiedene Schichten typische Säulenwachstum erzeugt wird. Dies würde der Zone 1 des Thornton-Modells (Vgl. Abschnitt 2.4.2) entsprechen, welches jedoch nur für metallische Schichten und nicht für reaktiv gesputterte Verbindungen gilt.

Die Versetzungsdichte der Schicht konnte im oberen Bereich auf $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ abgeschätzt werden. Dies ist bereits besser als bisher publizierte Ergebnisse ($3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, [118]) für gesputterte Schichten und wird auch durch den Vergleich der Röntgenergebnisse bestätigt.

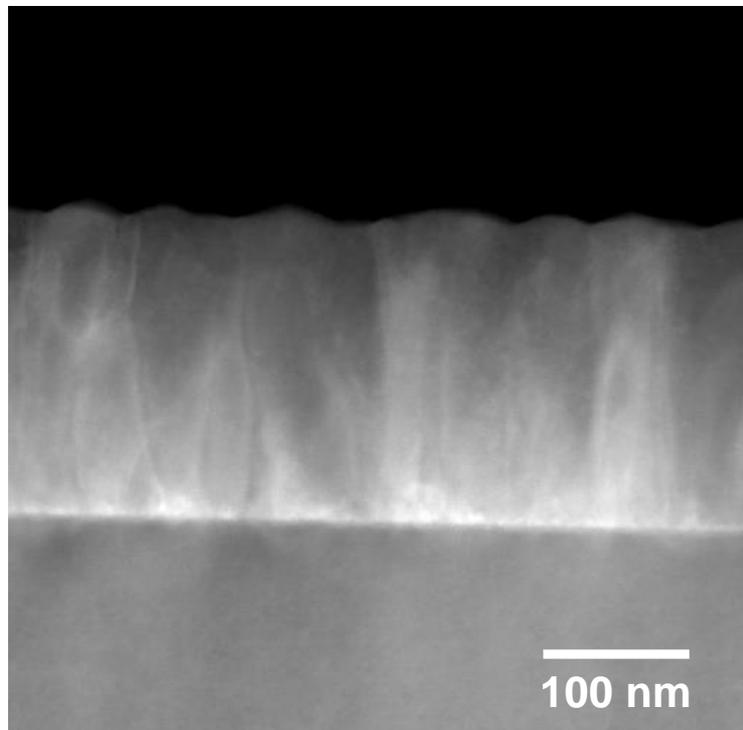


Abbildung 4.20: Strukturuntersuchung in der Seitenansicht durch eine Dunkelfeld STEM Aufnahme von einer mit Stickstoff gesputterten 200 nm dicken AlN-Schicht. Erkennbar sind dabei die kolumnare Struktur und raue Oberfläche. Der Stickstofffluss bzw. Argonfluss wurden auf 90 bzw. 100 sccm und die Wachstumstemperatur auf 900 °C, 875 °C (in-situ), eingestellt.

Die selbe Messung wurde für die Schicht aus Abbildung 4.21 durchgeführt, wobei auch hier an der Grenzfläche zwischen Siliziumsubstrat und dem AlN eine sehr hell dargestellte Schicht zu sehen ist, auf die wieder das säulenartige Wachstum des AlN folgt. Ab einer Schichtdicke von ca. 100 nm wurde im Wachstumsprozess von Stickstoff auf Ammoniak als Reaktivgas umgeschaltet und alle anderen Prozessparameter wie Druck, Temperatur und Argongasfluss konstant gehalten. An der scheinbaren Grenzfläche entstehen Löcher bzw. Hohlräume in der Schicht, die im

weiteren Verlauf überwachsen werden und nach ca. 90 nm vollständig geschlossen sind.

Im Ausschnitt ist zu sehen, dass die Löcher eine Breite von ca. 9 nm haben, woraus das Verhältnis von lateraler zu vertikaler Wachstumsrate zu 1:10 bestimmt werden konnte. Es ist durch den Wechsel des Reaktivgases davon auszugehen, dass unter Ammoniak eine Erhöhung der lateralen Wachstumsrate stattfindet, die auch in der Literatur als Argument für ein solches Wachstum herangeführt wird [132, 133]. Es findet ein Wechsel von dreidimensionalem zu zweidimensionalem Wachstum statt, was bislang noch nicht für die Sputterepitaxie von AlN berichtet wurde und auch nicht durch das Thornton-Modell vorhergesagt wird.

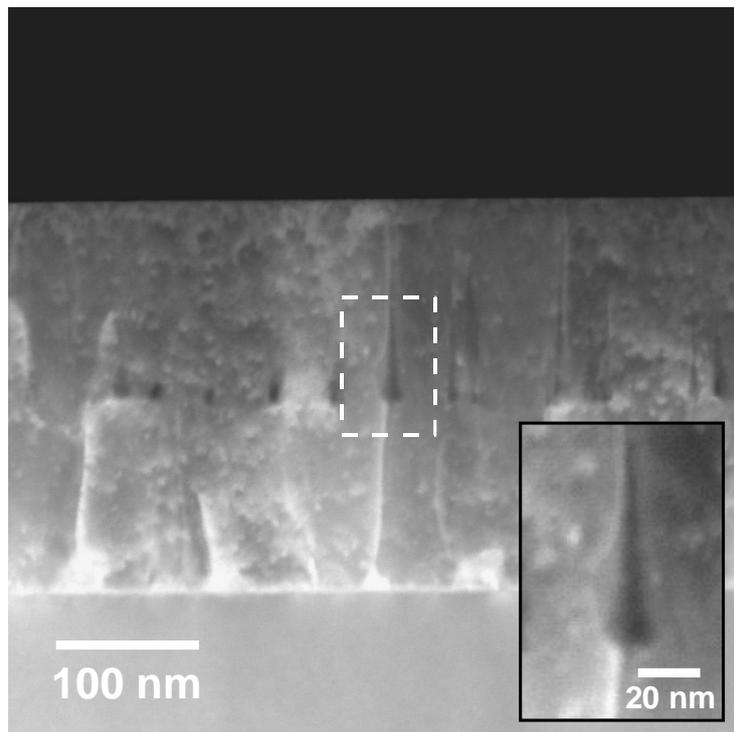


Abbildung 4.21: Strukturelle Untersuchung einer zweistufig gewachsenen AlN Schicht durch eine Dunkelfeld STEM Aufnahme. Das AlN wurde im unteren Teil mit Stickstoff, 90 sccm, und dann Ammoniak, 20 sccm, gewachsen. Die Entstehung von Löchern an der Grenzfläche ist in der Vergrößerung dargestellt. Die Löcher werden in Wachstumsrichtung geschlossen. Der Argonfluss wurde jeweils auf 100 sccm und Wachstumstemperatur auf 900 °C, 875 °C (in-situ), eingestellt.

Die Versetzungsdichte liegt im unteren mit Stickstoff gewachsenen Bereich, wie bei der vorherigen Probe, bei $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ und reduziert sich im oberen mit Ammoniak gewachsenen Teil weiter auf $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, was durch die besseren Halbwertsbreiten in den ω -Messungen beim Wachstum mit Ammoniak bestätigt wird.

Da die Diffusion der Atome auf der Oberfläche und damit wahrscheinlich auch die Morphologie der Oberfläche temperaturabhängig ist, wurden AFM Messungen an den

Proben aus Abbildung 4.14, die bei verschiedenen Wachstumstemperaturen hergestellt wurden, durchgeführt.

Zuerst wurden die verwendeten 200 nm dicken MOVPE-AlN-Templates vermessen, für die beispielhaft eine Messung in Abbildung 4.22 a) dargestellt ist. Die eigentlich glatte Oberfläche ist mit vielen, kleinen Löchern dekoriert, die aus Durchstoßversetzungen resultieren und durch die geringe Schichtdicke des 200 nm dicken Templates bedingt sind.

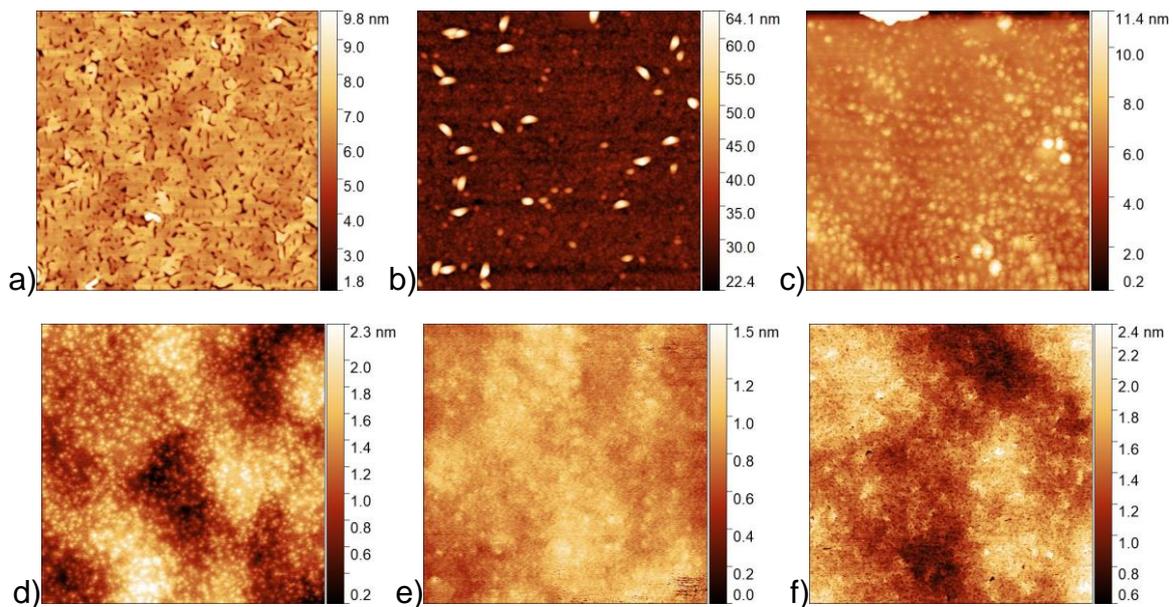


Abbildung 4.22: Veränderung der Oberfläche von gesputtertem, 200 nm dickem AlN in $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ AFM-Aufnahmen. Das AlN wurde auf a) einem 200 nm MOVPE-AlN-Template und mit einem Ammoniakfluss von 20 sccm bei verschiedenen Wachstumstemperaturen, b) 600 °C, c) 700 °C, d) 800 °C, e) 900 °C und f) 1000 °C gewachsenen. Die Morphologie ändert sich mit steigender Temperatur von körnig hin zu einer glatten Oberfläche. Die in-situ Temperatur ist ca. 30 K geringer als die angegebene Heizertemperatur.

Es ist in Abbildung 4.22 b) die Probe mit einer Temperatur von 600 °C zu sehen, für die eine für Sputterprozesse typische körnige Oberfläche zu sehen ist. Die Diffusion ist offensichtlich noch zu gering, um eine bessere Anordnung der Atome auf der Oberfläche zu realisieren. Bei den beiden Aufnahmen für die Wachstumstemperaturen von 700 ° und 800 °C ist zu sehen, dass sich die Körnigkeit reduziert und einer glatten Oberfläche zu weichen scheint.

Bei 800 °C ist die Oberfläche schon geschlossen, aber die Höhenunterschiede erreichen erst bei 900 °C ein Minimum, wobei keine Körner mehr zu sehen sind.

Bei 1000 °C sind auf der Oberfläche wieder Löcher zu sehen, was am meisten der Morphologie der Templates ähnelt. Die Temperatur scheint hier schon zur Dekomposition des AlN, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, zu führen, wodurch die kleinen Löcher entstehen. Das wird auch durch die Abnahme der Wachstumsrate

verdeutlicht, die bei 600 °C 165 nm/h, bei 900 °C 145 nm/h und bei 1000 °C nur noch 125 nm/h beträgt.

Das entspricht auch dem in der MOVPE beobachteten Verhalten, das in Abschnitt 2.4.1 beschrieben ist. Ist die Temperatur zu gering, wird die Oberfläche körnig und rau. Nur wenn sie über einer gewissen Grenztemperatur liegt, kann die benötigte Ad-Atommobilität aufgebracht werden, um eine glatte Oberfläche zu erzeugen.

Eine Betrachtung in Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit kann nur in einem kleinen Bereich durchgeführt werden. Da das Aluminiumtarget eine geringe Schmelztemperatur hat und es schräg eingebaut ist, kann es bei hohen Leistungen schmelzen und verlaufen, deswegen wurden keine größeren Leistungen als 300 W verwendet. Es ändern sich zwar die Wachstumsrate, aber es konnte nicht nachgewiesen werden, dass es die Oberflächenmorphologie beeinflusst.

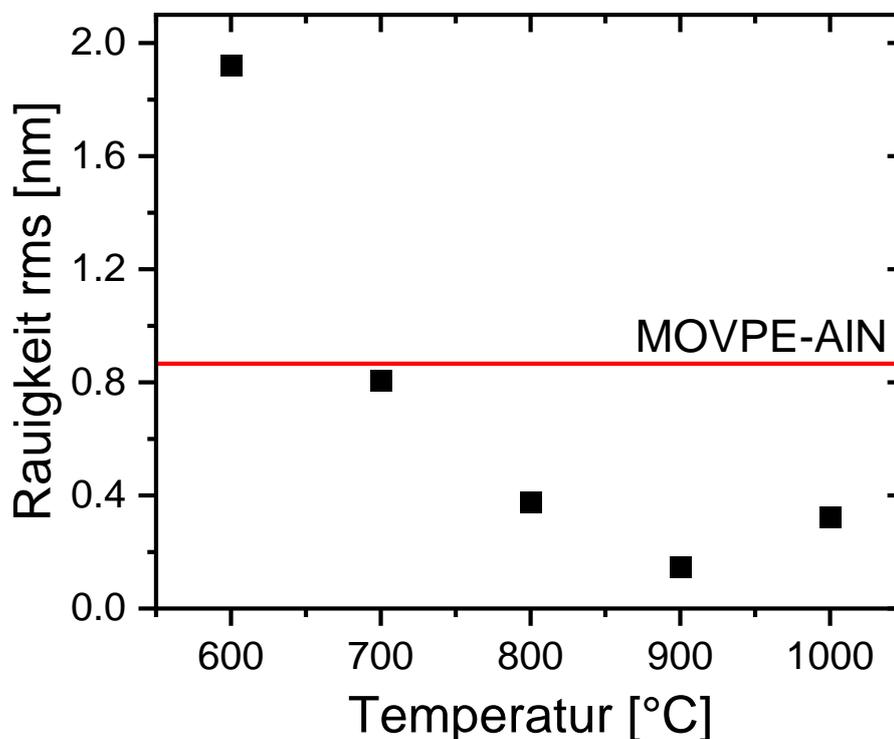


Abbildung 4.23: Entwicklung der Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur beim Wachstum von 200 nm AlN auf 200 nm MOVPE AlN. Gesputtertes AlN wurde mit einem Ammoniakfluss von 20 sccm und einem Argonfluss von 100 sccm gewachsen. Die Rauigkeit des MOVPE-AlN-Templates ist mit eingezeichnet.

Aus den AFM Messungen wurden die Rauigkeiten bestimmt, in Abbildung 4.23 aufgetragen und zum Vergleich die Rauigkeit des verwendeten MOVPE-AlN Templates mit eingetragen. Passend zur Änderung der Morphologie ändert sich mit steigender Temperatur auch die Rauigkeit der Oberfläche. Die Rauigkeit ist bei 600 °C

am größten und bei 900 °C am kleinsten. Mit einer Rauigkeit von 0.15 nm (rms) ist die Rauigkeit geringer als die des Templates und ebenbürtig zu MOVPE gewachsenem AlN-Schichten mit größerer Schichtdicke (0.18 nm [61]).

Bei 1000 °C steigt die Rauigkeit wieder an, da neue Löcher entstehen, deren Anzahl größer ist als beim Template.

Die hohe Temperatur von 1000 °C führt zu einer größeren thermischen Spannung in der wachsenden Schicht gegenüber dem MOVPE-AlN und dem Siliziumsubstrat, die beim Abkühlen dafür sorgt, dass sich wie in Abbildung 4.24 Risse ausbilden, die bis in das Substrat hineinreichen können.

Da die Oberfläche bereits bei 900 °C eine ausreichend gute Morphologie und Rauigkeit besitzt, ist eine Erhöhung der Temperatur auf 1000 °C nicht notwendig.

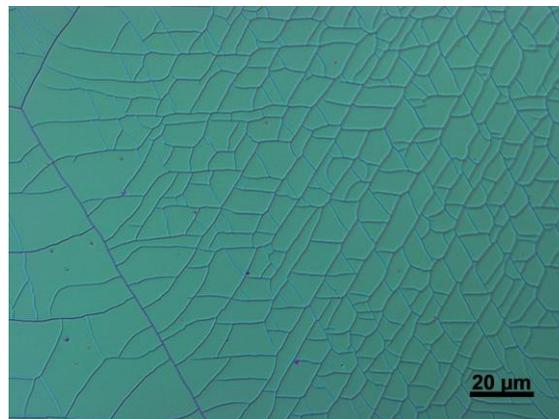


Abbildung 4.24: Nomarski-Mikroskopaufnahme mit 50-facher Vergrößerung einer gerissenen, 200 nm dicken Oberfläche der AlN-Probe aus Abbildung 4.23 f), die bei der höchsten Temperatur von 1000 °C gewachsen wurde.

Zusammenfassung der Wachstumsparameter für die Sputterepitaxie von AlN

Das Wachstum von AlN mit der Sputterepitaxie wurde durch die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Untersuchungen optimiert. Die nach derzeitigem Kenntnisstand idealen Parameter für die verwendete Sputteranlage sind in Tabelle 4.2 dargestellt. In den Untersuchungen wurde das Aluminiumtarget immer im gepulsten DC Modus betrieben und auch untersucht, ob die Pulslänge bei konstanter Pulsfrequenz einen Einfluss auf die Schichtqualität hat. Im Pulsängenbereich von 10 μs bis 200 μs konnte keine Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie oder der kristallographischen Qualität ermittelt werden.

Tabelle 4.2: Auf beste Oberflächenmorphologie und kristallografische Qualität optimierte Wachstumsparameter von AlN. Die angegebene Temperatur ist die Temperatur des Heizers. Die in-situ gemessene Oberflächentemperatur ist ca. 30 K niedriger. Das AlN wurde im gepulsten DC Modus hergestellt. Der Prozessdruck betrug immer $5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Schicht	Schichtdicke [nm]	Reaktivgasfluss [sccm]	Argonfluss [sccm]	Temperatur [°C]
Al-Keimschicht	0.2 (n-Si (111)) 0.6 (p-Si (111))	-	100	900
1. AlN	100	90 (N ₂)	100	900
2. AlN	100	20 (NH ₃)	100	900

5. Wachstum von GaN

Es wurden im Folgenden die Wachstumsbedingungen von GaN mittels der Sputterepitaxie untersucht, bei dem sich neben Parallelen zum Wachstum des AlN auch signifikante Unterschiede feststellen lassen.

5.1 Optimale Bedingungen für das Ga-Target

Um GaN herzustellen, wird metallisches Gallium als Target verwendet, das einen sehr niedrigen Schmelzpunkt von ca. 29 °C besitzt. Durch das Plasma und das Sputtern des Targets wird Wärme in das Target eingetragen, wodurch das Gallium ohne ausreichende Kühlung aufschmilzt, was nicht nur die Sputterrate, sondern auch das Verhalten des Targets gegenüber dem Reaktivgas beeinflusst.

In der Literatur wird auch die Verwendung von Galliumtargets [134 - 138] berichtet. Allerdings sind dort auch andere Targets wie GaN [139, 140], Galliumoxid [141] und Galliumarsenid [142 - 144] zu finden. Bei den Legierungstargets kann nicht ausgeschlossen werden, dass die weitere Komponente neben Gallium im wachsenden Kristall eingebaut wird, was nur im Fall von GaN problemlos wäre. Da GaN Targets meist nicht in ausreichend guter Reinheit verfügbar sind, wurde nur rein metallisches Gallium verwendet.



Abbildung 5.1: Nomarski-Aufnahme mit 5-facher Vergrößerung von einer GaN Oberfläche mit Ablagerungen metallischen Galliums. Durch die Prozessführung mit Stickstoff als Reaktivgas werden die Galliumablagerungen hervorgerufen. Stickstoff bzw. Argonfluss war auf 90 bzw 100 sccm eingestellt.

Typischerweise wird bei der Sputterepitaxie von GaN Stickstoff als Reaktivgas verwendet [145 - 149]. Während des Wachstums wird nicht nur auf dem Substrat GaN gebildet, sondern auch auf der Targetoberfläche. Das GaN wird als feste Phase auf

dem flüssigen Target nach außen gedrückt und bildet dort einen festen Rand. Im weiteren Verlauf des Sputterprozesses werden weiterhin Ar-Ionen auf das Galliumtarget beschleunigt und dringen in das Target ein. Da Argon und molekularer Stickstoff nicht mit Gallium reagieren, entstehen Gasblasen im flüssigen Gallium, was auch von anderen Gruppen beobachtet wurde [150]. Durch die sehr hohe Oberflächenspannung des Galliums [151] wandern die Gasblasen zum Rand des Targets, sammeln sie sich und platzen ab einer kritischen Größe auf. Dies verursacht ein Spritzen von flüssigem Gallium nicht nur in die Prozesskammer, sondern auch auf das Substrat, was in der Nomarski-Aufnahmen in Abbildung 5.1 dargestellt ist.

Die Tropfen metallischen Galliums sind verschieden groß, zufällig verteilt und lassen sich durch Salzsäure entfernen. Da für das weitere Wachstum und bei nachfolgender Bauelementprozessierung die Galliumtropfen hinderlich sind, sollte das Entstehen der Galliumtropfen unterbunden werden.

Dieses Verhalten wurde auch schon in der Dissertation von Muhammad Junaid [37] beschrieben. Dort wurde festgestellt, dass die Prozessbedingungen sehr genau gewählt werden müssen, um das Spritzen zu verhindern.

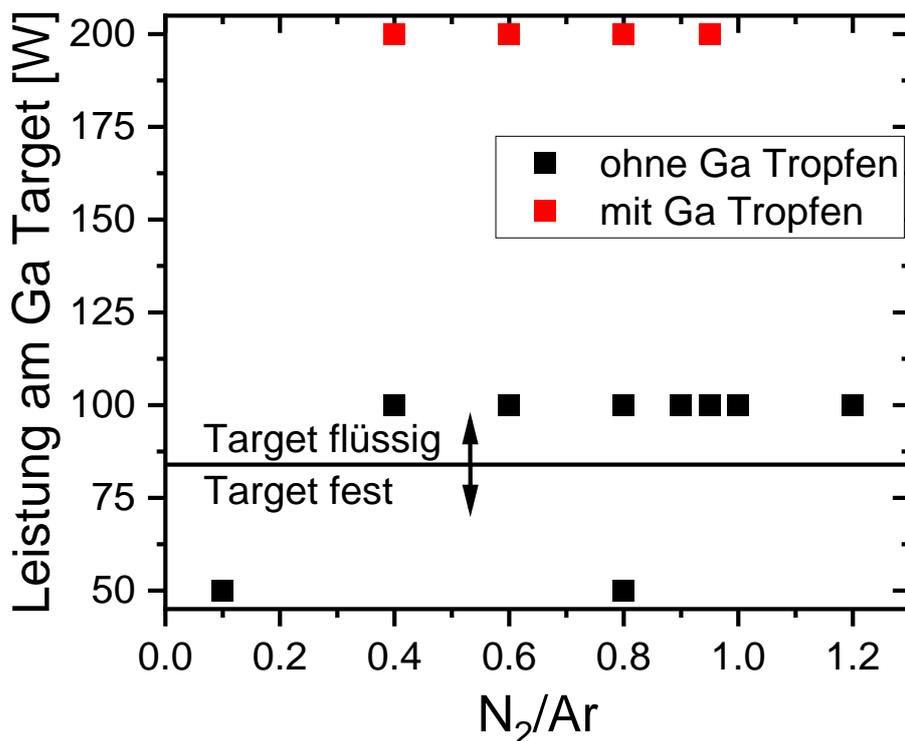


Abbildung 5.2: Übersicht zu den untersuchten Prozessbedingungen mit Stickstoff zur Ermittlung ab wann das Spritzen von Gallium während des Wachstumsprozesses auftritt. Die Linie für Target fest/flüssig ist nur als Orientierung und nicht als exakte Position zu verstehen, da diese von den genauen Gasflüssen abhängig ist. Der verwendete Galliumtargetdurchmesser beträgt 100 mm.

Da das Auftreten des Spritzens stark vom Galliumtarget bzw. von dessen Aggregatzustand abhängt, wurde für das hier verwendete Magnetron eine Versuchsreihe durchgeführt, um zu ermitteln in welchen Grenzen gearbeitet werden kann (Abbildung 5.2). Die Kühlung des Galliumtargets konnte auch durch Herabsetzen der Kühltemperatur auf -20 °C nicht soweit optimiert werden, dass kein Aufschmelzen des Galliumtargets stattfindet. Die Bauform des Magnetrons mit einer AlN-Keramik, die der elektrischen Isolation dient, hat eine zu geringe Wärmeleitfähigkeit, um einen ausreichenden Wärmeabfluss vom Target zu realisieren. Nur wenn die verwendete Leistung am Galliumtarget bei 50 W liegt, ist das Gallium noch fest und das Spritzen kann nicht auftreten. Bei einer Leistung von 100 W wird das Target flüssig und ein vom Stickstoff/Argon Verhältnis unabhängiger Parameterraum kann erreicht werden, in dem das Spritzen nicht auftritt. Grund dafür könnte sein, dass das Target nicht vollständig, sondern nur oberflächlich aufschmilzt. Erst bei noch höheren Leistungen tritt dann das Spritzen, also die Gasblasenbildung unter der festen GaN-Haut, am Targetrand auf. Es konnte im untersuchten Bereich keine Abhängigkeit vom Gasmischverhältnis ermittelt werden. Das Ga-Spritzen tritt erst bei höheren Leistungen auf, weil dort die Menge und Energie der Argonionen, die in das Target einschlagen, so hoch ist, dass sie die Gasblasen kritischer Größe bilden können. Da der Unterschied in der Plasmaspannung zwischen den hier verwendeten 100 W und 200 W nur $3\text{-}5\text{ V}$ beträgt, kann die Ursache für den beobachteten Unterschied nicht eine größere Eindringtiefe der Argonionen in das Target sein. Durch die Leistungssteigerung nimmt der Stromfluss in das Target zu, was einer größeren Anzahl von Argonionen entspricht und somit die Gasblasengröße im Target ansteigen lässt.

Da das Gallium während des Wachstums flüssig wird, kann hier mit einer DC Plasmaanregung gearbeitet werden, da durch das Magnetfeld und die auf der Targetoberfläche einsetzende Rotation der GaN-Haut der Sputtergraben immer frei und somit elektrisch leitfähig bleibt. Für das GaN-Wachstum wurde deswegen fast ausschließlich im DC Modus gearbeitet, um eine höhere Wachstumsrate zu erzielen.

5.2 GaN-Wachstum mit Stickstoff

Alle im nachfolgenden untersuchten Schichten wurden als Ga-polar identifiziert. Keine der Proben konnte mit Kaliumhydroxid geätzt werden, was auf die Stickstoffpolarität hindeuten würde [50].

Noch entscheidender als beim AlN ist die Temperatur als wichtiger Faktor für die Kristall- und Oberflächenqualität bei der Herstellung von GaN-Schichten. In Abbildung 5.3 sind die in-situ Transienten für zwei verschiedene Wachstumstemperaturen dargestellt. Bei einer Wachstumstemperatur von 900 °C ist die Reflektivität über die

gesamte Dauer des Prozesses konstant, was bedeutet, dass auf Grund der Desorption kein GaN gewachsen wurde.

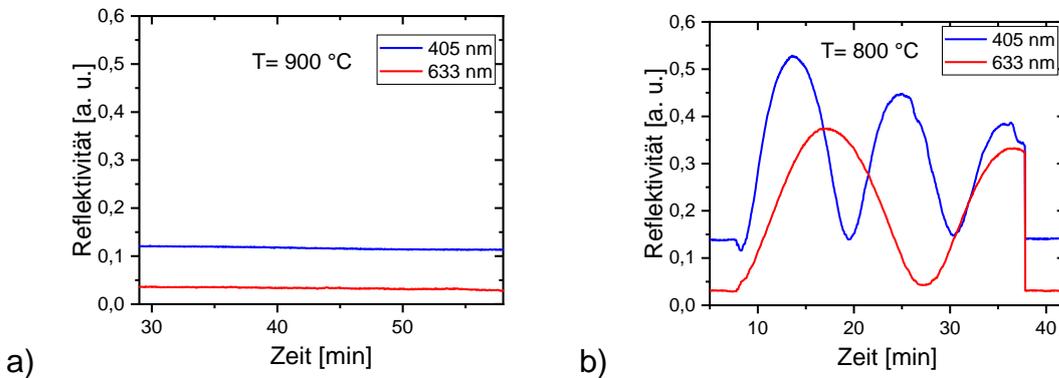


Abbildung 5.3: Unterschiede in der in-situ Reflektometrie beim Wachstum von GaN bei verschiedenen Temperaturen a) $T = 900\text{ °C}$ und b) 800 °C . Kein GaN Wachstum konnte durch die fehlende Oszillation bei 900 °C nachgewiesen werden. Für 800 °C wurde eine Wachstumsgeschwindigkeit von 460 nm/h ermittelt. Die in-situ gemessene Oberflächentemperatur ist ca. 30 K geringer als die angegebenen Heizertemperaturen.

Durch die Reduzierung der Temperatur kann die Diffusionslänge für den Einbau gesenkt bzw. die Dekompositionsrate verringert werden und es findet ein Schichtwachstum statt, was durch die einsetzenden Oszillationen in den Reflektivitätskurven zu erkennen ist.

Die Maxima der Amplituden für beiden Wellenlängen nimmt ab und deutet somit auf eine Aufrauung der Oberfläche hin. Zusätzlich wird die Oszillation der 405 nm Linie gedämpft, da GaN das Licht bei der Wachstumstemperatur absorbiert.

Es wurde eine $\Theta/2\Theta$ -Messung in $[0002]$ Richtung aufgenommen und in Abbildung 5.4a) dargestellt. Es sind zum einen ein Reflex für das GaN und zum anderen für das AlN zu sehen. Es fällt auf, dass der Kurvenverlauf für das GaN nicht symmetrisch um den Schwerpunkt ist, was auf zwei verschiedene Gitterkonstanten oder zwei verschiedene Spannungszustände in derselben Schicht hindeutet.

Bei Betrachtung der gemessenen Halbwertsbreiten der ω -Messungen fällt auf, dass in der $[0002]$ -Richtung die Halbwertsbreite für GaN größer ist als für AlN. In der Normarski-Aufnahme sind auf der Oberfläche Galliumtropfen zu erkennen, die wie Spritzer zufällig verteilt, jedoch immer nahezu gleich groß sind. An der Oberfläche wird anscheinend nur ein Teil des Galliums eingebaut und der Rest verbleibt wegen der geringeren Temperatur auf der Oberfläche und bildet eventuell schon beim Wachstum oder erst beim Abkühlen die Galliumtropfen. Auch in der Literatur [152] wird berichtet, dass sich die Struktur und Eigenschaften der GaN Schicht unter den Tropfen von der restlichen Schicht unterscheiden. Dadurch könnten die zwei Anteile in der $\Theta/2\Theta$ -Messung erklärt werden.

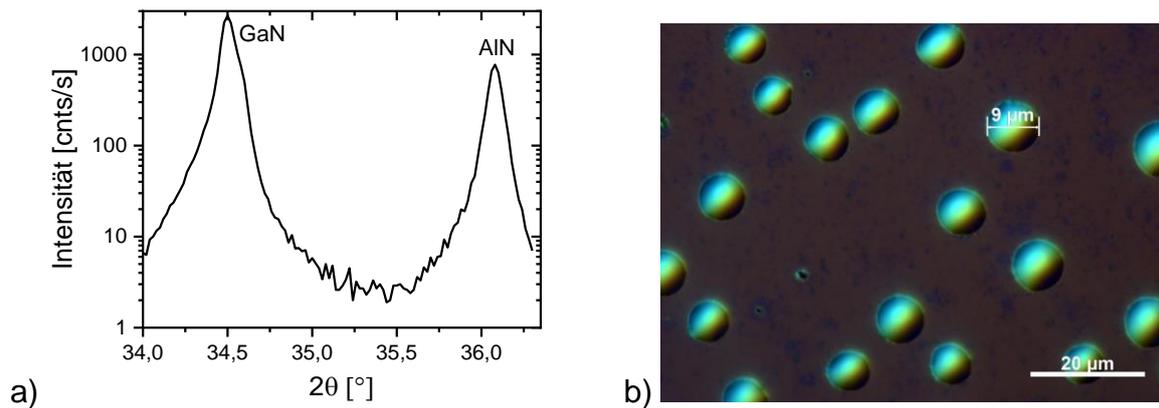


Abbildung 5.4: Röntgenographische Untersuchung durch eine a) $\theta/2\theta$ Messung des [0002]-Reflexes von mit Stickstoff gewachsenem GaN auf gesputtertem AlN und Betrachtung der Oberfläche durch eine b) Nomarski-Aufnahme mit Galliumtropfen. Die gemessenen Halbwertsbreiten betragen für GaN [0002]- ω -FWHM = 0.65 °, [1010]- ω -FWHM = 1.77 ° und AlN [0002]- ω -FWHM = 0.51 °. GaN wurde bei 800 °C auf 200 nm dickem optimiertem AlN gewachsen.

Nach Entfernen der Galliumtropfen durch Salzsäure wurden Analysen der Oberfläche durchgeführt. In Abbildung 5.5 sind zwei Proben vermessen worden, die sich im Gasmischverhältnis während des Wachstums unterscheiden. Beim geringeren Stickstoffanteil ergibt sich eine Rauigkeit von 4 nm (rms) und eine Korngröße von ca. 100 nm. Wird der Stickstoffanteil erhöht, sinkt die Rauigkeit auf 1.1 nm (rms), dafür nimmt auch die Korngröße bis auf 10 nm ab. Im Allgemeinen kann die starke Abnahme des Amplitudenmaximums der in-situ Messung mit der körnigen Oberfläche erklärt werden.

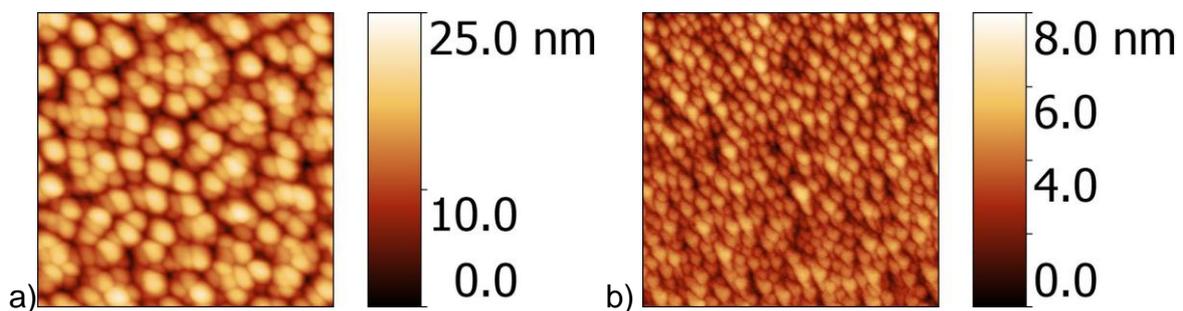


Abbildung 5.5: Vergleich der Oberflächen von zwei GaN Proben in $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM Aufnahmen, die bei einem Stickstoff/Argon Verhältnis von a) $\text{N}_2/\text{Ar}=0.6$ und b) $\text{N}_2/\text{Ar}=0.8$ hergestellt wurden. Beide Proben wurden bei 800 °C auf optimiertem 200 nm dicken AlN gewachsen.

Da sowohl die kristallographische Qualität als auch die Morphologie der Oberfläche beim AlN durch den Einsatz von Ammoniak gegenüber Stickstoff stark verbessert

werden konnten, wird im Folgenden der Einfluss des Ammoniaks auch für das Wachstum von GaN betrachtet.

5.3 GaN-Wachstum mit Ammoniak

Beim Wachstum von GaN mit Ammoniak als Reaktivgas treten mehrere Unterschiede zum Einsatz von Stickstoff auf, die hier hinsichtlich der Prozessstabilität, Kristallqualität und Oberflächenmorphologie untersucht werden.

Einer der wichtigsten ist das Fehlen der GaN-Hautbildung auf dem Target. Das bedeutet, dass auch das in Abschnitt 5.2 diskutierte Auftreten von Spritzern vollständig entfällt. Auch bei vergleichbaren Gasflüssen kann kein solcher Effekt beobachtet werden. Grund dafür kann die unterschiedliche Aufspaltung von Stickstoff und Ammoniak im Plasma sein. Im Gegensatz zum Ammoniak treten bei der Verwendung von Stickstoff sehr viele angeregte Zustände bzw. Zerlegungsprodukte auf, die dann mit der freien Galliumoberfläche reagieren und eine GaN-Haut bilden.

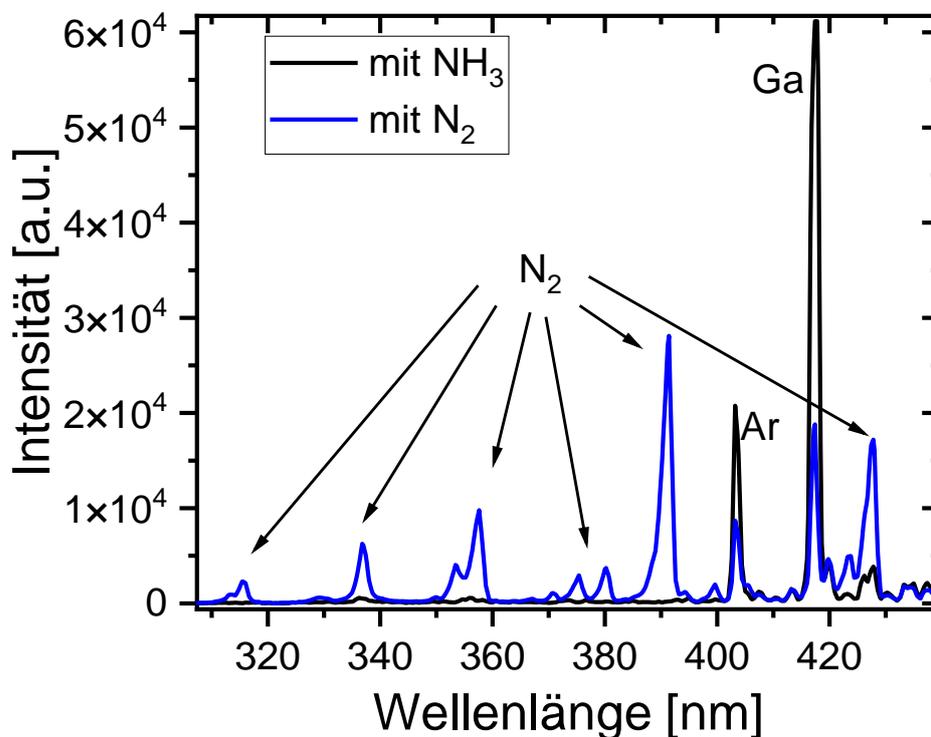


Abbildung 5.6: Ausgewählter Wellenlängenbereich des Plasmaemissionsspektrums vom Galliumtarget bei Verwendung von Stickstoff bzw. Ammoniak als Reaktivgas. Die Ausrichtung der Analyseoptik wurde auf 5 cm über dem Galliumtarget festgelegt. Galliumlinien für die Auswertung wurden nach Literaturempfehlung ausgewählt [153]

Es werden beim unipolaren oder DC Sputtern nur positiv geladene Teilchen zum Target hin beschleunigt. Ammoniak wird durch die Plasmaanregung vornehmlich Wasserstoff abspalten und dadurch negativ geladen sein, was der Linie bei 336 nm entspricht, die auch beim Wachstum von AlN beobachtet wurde. Stickstoff hat im Plasma sehr viele positiv geladene Teilchen, weil hier vornehmlich Elektronen abgespalten werden. Alle in Abbildung 5.6 mit N₂ markierten Linien sind Emissionslinien, die neutralen Stickstoffmolekülen zuzuordnen sind. Die 390 nm Linie, mit der für die Stickstoffanteile größten Intensität, ist der Emission von positiv geladenen Stickstoffmolekülen zuzuordnen. Dadurch wird wesentlich mehr Stickstoff als Ammoniak, bzw. deren geladenen Teilchen, auf das Target beschleunigt, was den wesentlichen Grund dafür darstellt, dass die Nitridierung des Galliumtargets bei der Verwendung von Stickstoff verstärkt auftritt. Auch bei höheren Plasmaleistungen bis 600 W konnte keine Hautbildung bzw. Spritzen mit Ammoniak beobachtet werden.

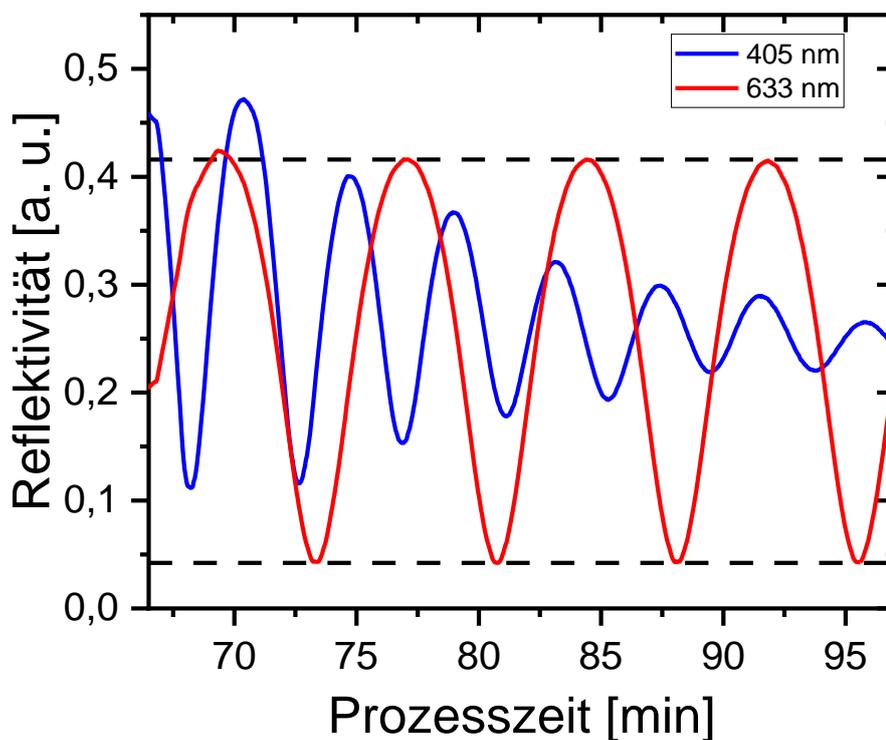


Abbildung 5.7: Verlauf der in-situ Transienten für das Wachstum von GaN mit Ammoniak als Reaktivgas. Ammoniak bzw Argonfluss auf 20 bzw 100 sccm eingestellt. Die Plasmaleistung wurde auf 200 W und die Wachstumstemperatur auf 700 °C eingestellt. Die gestrichelten Linien sind Hilfslinien zur Veranschaulichung der Konstanz der Amplitude.

Auch anhand der in-situ Transienten lassen sich markante Unterschiede feststellen. Zum einen kann bei derselben Leistung mit Ammoniak eine Wachstumsrate von 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ anstatt 0,46 $\mu\text{m}/\text{h}$ mit Stickstoff erzielt werden. Zum anderen ist zu erkennen,

dass die Amplitudenoszillationen sehr stabil sind (Abbildung 5.7) und das Amplitudenmaximum der 633 nm Linie nur geringfügig abnimmt, was eine glattere Oberfläche als beim Wachstum mit Stickstoff vermuten lässt. Zudem sind in den Lichtbildmikroskopaufnahmen keine Galliumtropfen durch überschüssiges Gallium während des Wachstums zu finden, da das auf der Waferoberfläche ankommende Gallium demzufolge vollständig eingebaut bzw. ein Überschuss effizient desorbiert wird, wenn Ammoniak als Reaktivgas Verwendung findet. Die glatte Oberfläche wird auch durch die AFM Messungen bestätigt.

Abbildung 5.8 a) zeigt eine AFM Aufnahme einer glatten Oberfläche mit einer Rauigkeit von 0.99 nm und vielen Löchern, die aus Durchstoßversetzungen resultieren. Auch die kristallographische Qualität der GaN Schicht ist stark verbessert gegenüber der GaN Schicht, die mit Stickstoff gewachsen wurde. Es konnten für das GaN eine $[0002]$ ω -FWHM von 0.41° und der $[10\bar{1}0]$ ω -FWHM von 1.22° erreicht werden. In der $\theta/2\theta$ Messung ist zu sehen, dass die Intensität des GaN höher ist als beim unter N_2 gewachsenen GaN, was auf die größere Schichtdicke zurückzuführen ist.

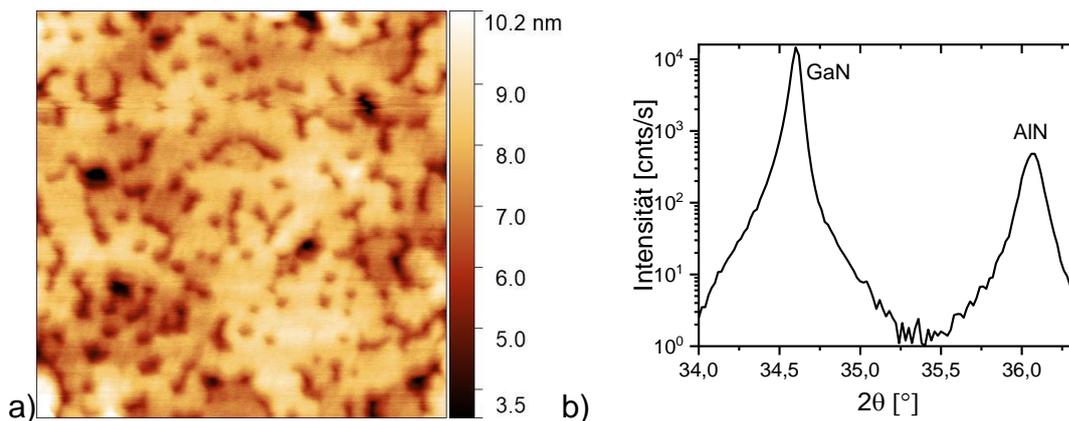


Abbildung 5.8: Oberflächenanalyse durch a) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM Aufnahme des mit Ammoniak gewachsenen GaN mit einer Rauigkeit von 0.99 nm (rms) und b) $\theta/2\theta$ Röntgendiffraktometrie messung am $[0002]$ Reflex der GaN-Schicht, die auf 200 nm optimiertem AlN/Si (111) gewachsen wurde. Ammoniakfluss wurde auf 20 sccm und die Temperatur auf 700°C eingestellt.

Analog zum AlN wurde auch beim Wachstum von GaN das Intensitätsverhältnis von neutralem Metallatom zu NH-Molekül aufgezeichnet und in Abbildung 5.9 dargestellt. Für Gallium wird die Emission des angeregten Galliumatoms bei 417,3 nm verwendet. Bis zu der Sättigung bei einem Ammoniakgasfluss von ca. 70 sccm, nimmt das Intensitätsverhältnis kontinuierlich ab. Es konnte kein Unterschied zwischen dem gewählten Messpunkt für die Plasmaemissionsspektroskopie ermittelt werden. Egal ob die Kollimatoroptik direkt parallel zur Targetoberfläche oder ca. 8 cm darüber ausgerichtet wurde, bestätigt sich der Verlauf. Innerhalb des optisch sichtbaren Plasmas scheint es keine qualitativen Unterschiede zwischen Reaktivgas- und Metallatomverteilung zu geben. Betrachtet man dazu die Abhängigkeit der

Wachstumsrate vom Ammoniakfluss ist auch hier eine Abnahme zu sehen. Wie für das AlN ist auch hier die Wachstumsrate beim geringsten Reaktivgasfluss am höchsten, jedoch stimmt der Kurvenverlauf der optischen Plasmaintensität nicht mit dem Verlauf der Wachstumsrate überein. Die Wachstumsrate ist bei höheren Reaktivgasflüssen bei Betrachtung des Plasmaintensitätsverhältnisses deutlich zu hoch, was im Folgenden anhand von zwei möglichen Ursachen diskutiert werden soll.

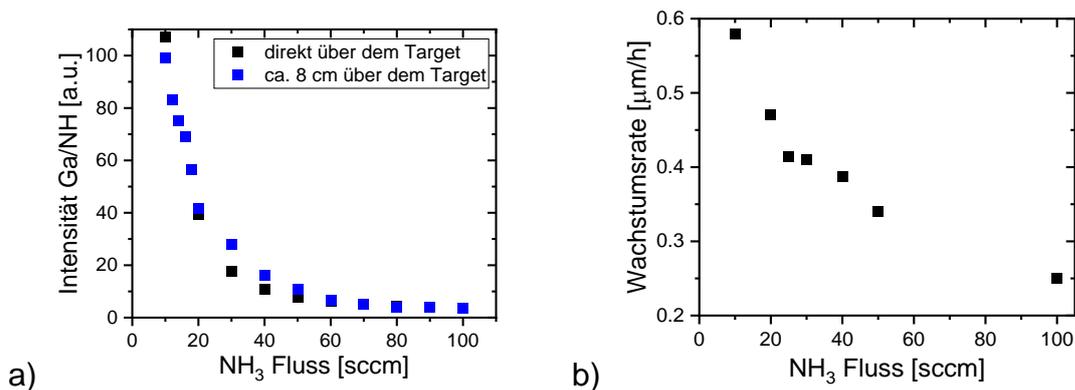


Abbildung 5.9: Abgebildet sind a) Intensitätsverhältnis von neutralem Ga und NH und b) die aus in-situ Messungen bestimmte Wachstumsrate des GaN in Abhängigkeit des Ammoniakgasflusses bei einer Leistung von Gleichspannungsleistung (DC) 100 W. Die Wachstumstemperatur betrug 715 °C.

Wie schon in Abschnitt 5.1 diskutiert, wird das Galliumtarget während des Prozesses flüssig, weshalb es zu Unterschieden zum Sputtern eines festen Targets kommen könnte. In der Literatur wird beim Sputtern von flüssigen Targets davon berichtet, dass die Wachstumsrate gegenüber einem festen Target deutlich erhöht ist [154 - 156]. Durch die hohen Temperaturen der Targets und deren flüssiger Zustände wird das Targetmaterial nicht nur gesputtert, sondern ein Teil verdampft.

Die verdampften Atome sind nicht ionisiert und vor allem nicht angeregt, treten also in der Plasmaspektroskopie nicht auf. In Abbildung 5.10 ist die Abhängigkeit des Dampfdrucks von flüssigem Gallium von der Temperatur aufgetragen. Die Daten wurden linear extrapoliert, um einen Eindruck über die Entwicklung des Dampfdrucks zu erhalten. Daraus kann über die Gleichung für ideale Gase die Teilchenanzahl von gasförmigen Galliumatomen im Reaktor abgeschätzt werden. Mit dem Molvolumen und der Dichte von GaN kann bei einer Wachstumsrate aus dem Sputterprozess von 1 µm/h abgeschätzt werden, dass $5,5 \cdot 10^{14}$ Galliumatome pro Sekunde und cm² in die GaN-Schicht eingebaut werden, was um viele Größenordnungen über der Teilchenzahl aus einem möglichen Verdampfungsprozess liegt. Die Temperatur an der Galliumtargetoberfläche müsste ca. 500 – 600 °C betragen, um einen nennenswerten Eintrag an Galliumatomen zu generieren.

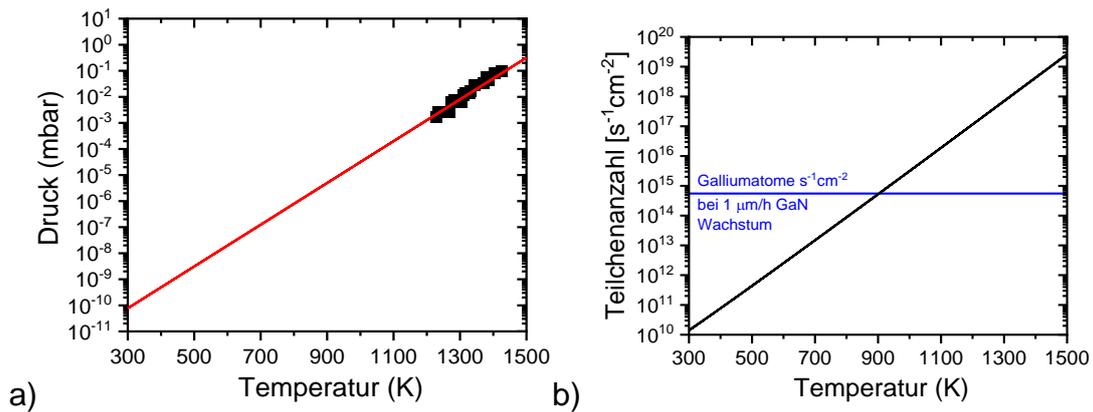


Abbildung 5.10: Evaluierung ob die gesteigerte Wachstumsrate aus dem a) Dampfdruck von flüssigem Gallium und der b) daraus resultierenden Teilchenzahl gasförmigen Galliums in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur des Galliumtargets zu erklären ist. Die Daten für den Dampfdruck wurde der Literatur entnommen und extrapoliert [157].

Allerdings kann mit Hilfe der Plasmaemissionsspektroskopie ein anderer Beitrag zur Galliumsputterrate ermittelt werden, der bei einer Wellenlänge von 633.4 nm liegt und dem einfach geladenen Galliumion, Ga^+ bzw. $Ga II$, zuzuordnen ist [158].

Wird die Intensität über dem Ammoniakgasfluss aufgetragen, ist zu erkennen, dass die Intensität mit zunehmendem Gasfluss zunimmt und es zu einer Sättigung ab ca. 70 sccm kommt (Abbildung 5.11). Dadurch wird in Abbildung 5.9 durch Heranziehen nur der neutralen Gallium-Atomintensität nicht die Wachstumsrate überschätzt, sondern das Gallium-Ammoniak Verhältnis unterschätzt. Beim Sputtern von Aluminium konnte kein vergleichbarer Effekt beobachtet werden. Entweder sind die spektralen Anteile so gering, dass sie nicht eindeutig identifiziert werden können oder durch den unterschiedlichen Aggregatzustand (Al-Target fest, Ga-Target flüssig) entstehen beim Gallium wesentlich mehr geladene Teilchen.

Aus den relativen Intensitäten der Emissionslinien kann das tatsächliche Verhältnis von angeregten Metallatomen und -ionen berechnet und in Abbildung 5.11 b) dargestellt werden. Werden beide Anteile hinzugezogen, ist der entstehende Kurvenverlauf dem Verlauf der Wachstumsrate ähnlicher. Eine vollständige Abbildung des Kurvenverlaufes durch das angepasste Intensitätsverhältnis kann jedoch nicht erreicht werden. Zum einen fällt der Punkt bei 10 sccm heraus, da die Intensität der $Ga II$ Linie sehr nah am Rauschniveau der Messung liegt und zum anderen ist der Abfall deutlich nicht linear. Es könnte noch weitere Emissionsanteile geben, die nicht mit einbezogen wurden oder das nicht zentral unter dem Substrat angeordnete Magnetron führt zu einer Verschiebung. Zusätzlich könnten die unterschiedlichen Ladungszustände der betrachteten Ga und $Ga II$ Atome/Ionen durch das Magnet- bzw. elektrische Feld verschieden abgelenkt werden.

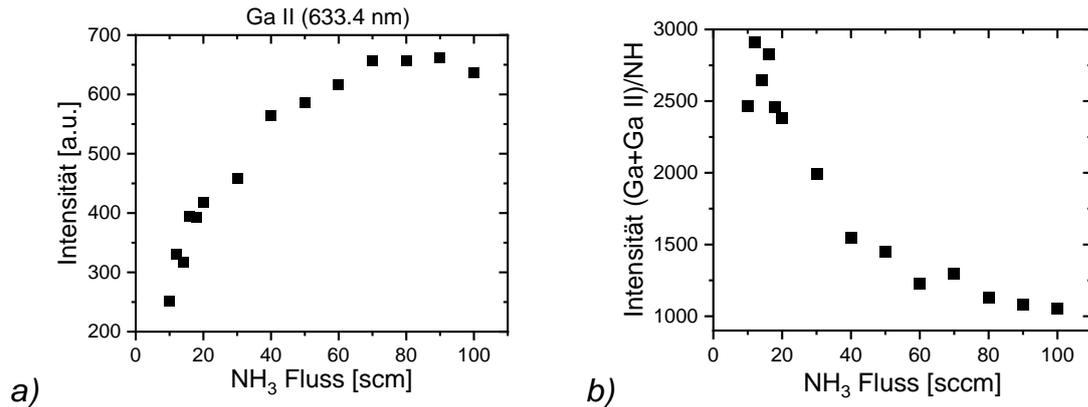


Abbildung 5.11: Messung der a) Intensität der Emissionslinie des einfach ionisierten Galliumatoms bei 633.4 nm in Abhängigkeit des Reaktivgasflusses und b) mit Hilfe der relativen Intensitäten des neutralen und einfach ionisierten Galliumatoms aus [154] berechneten Intensitätsverhältnis.

Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Punkt ist die Desorption von Gallium von der Halbleiteroberfläche. Da die Temperatur auf der Waferoberfläche 715 °C beträgt (in-situ gemessen), könnte bereits eine Desorption einsetzen, die die Wachstumsrate verringert. Vor allem im Bereich geringerer Ammoniakflüsse könnte es stärker auftreten, da hier der Anteil reaktiven Stickstoffs, aus dem Ammoniak, geringer ist. Bei höheren Gasflüssen wird dieser Effekt sättigen, weil die Anzahl möglicher Bindungspartner ansteigt. Die spektroskopische Intensität des Galliumsignals enthält einen Anteil, der dem später von der Substratoberfläche desorbierendem Gallium zuzuordnen ist. Dadurch könnten die Kurvenverläufe in Abbildung 5.9 a) und b) deutlich ähnlicher werden.

5.4 Einfluss der Wachstumsparameter auf die GaN-Oberfläche

Wie schon in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, ist das GaN-Wachstum stark temperaturabhängig. Sowohl die Dekomposition von GaN als auch die Desorption und Diffusion von Ga auf der Wachstumsoberfläche hängen von der Temperatur ab.

Um die grundsätzlichen Parameter für die Herstellung glatter Oberflächen diskutieren zu können, werden GaN-Schichten auf MOVPE gewachsenen GaN-Templates hergestellt. In Abbildung 5.12 sind die Reflektivitätstransienten an der 405 nm Linie während des Wachstums von GaN auf MOVPE-GaN aufgetragen. Da die GaN-Templates eine Schichtdicke von 2 μm und eine glatte Oberfläche aufweisen, sollte die Reflektivität und damit die Oberflächenrauigkeit im zeitlichen Verlauf idealerweise konstant bleiben. Es wurde bei den Versuchen nur ein relativ kleiner Temperaturbereich betrachtet, da bereits in diesem kleinen Ausschnitt deutliche Unterschiede auftreten. Nur bei einer in-situ gemessenen Temperatur von 715 °C sinkt die Reflektivität nicht ab. Besonders stark ist die Reflektivitätsabnahme und damit Aufrauung bei einer Temperatur von 760 °C, was auch in den AFM Messungen in

Abbildung 5.13 bestätigt wird. Bei erhöhter Temperatur ist sowohl die Desorption als auch die Diffusion von Gallium an der Waferoberfläche stärker. Bei einer Temperatur von 715 °C befinden sich Desorption und Diffusionslänge im passenden Verhältnis zueinander, um eine glatte Oberfläche zu erzeugen. Die Diffusionslänge bis zum Einbau muss kleiner sein als die Diffusionslänge bis zur Desorption, was dem Bereich unterhalb der durchgezogenen Linie in Abbildung 2.4 entspricht.

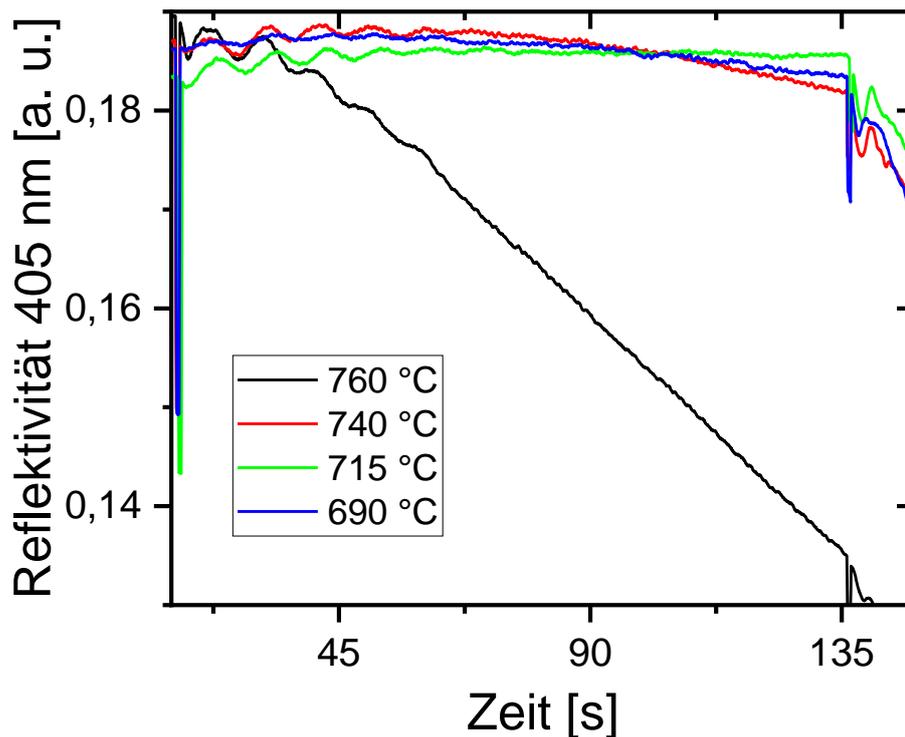


Abbildung 5.12: In-situ Reflektivitätsmessung der 405 nm Transiente beim Wachstum von 1 μm GaN auf MOVPE gewachsenen GaN-Templates bei verschiedenen Wachstumstemperaturen. Angegeben sind die gemessenen in-situ Temperaturen.

In Abbildung 5.13 sind die AFM Messung der vier Proben dargestellt, um den Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Oberflächenmorphologie zu betrachten. Die bei höherer Temperatur größer werdende Desorption greift zuerst die Seitenflächen des hexagonalen Kristalls an. In der Literatur wurde berichtet, dass die Desorption von Gallium auf verschiedenen Kristallebenen unterschiedlich ist, wobei die Desorption von der m-Oberfläche [159] stärker ist als von der c-Oberfläche [160]. Die vertikale Wachstumsrate ist im untersuchten Temperaturbereich davon noch nicht betroffen. Die Größe und Tiefe der Löcher in der GaN Oberfläche skalieren mit der Wachstumstemperatur, was in Abbildung 5.13 e) und f) dargestellt ist. Es ist zu beachten, dass die Tiefe der Löcher hier eher als Abschätzung zu betrachten ist, da die exakte Messung von der Messspitze des AFM abhängig ist. Die Dichte der Löcher

auf der Oberfläche, stammend von Durchstoßversetzungen, stimmt mit der Dichte auf dem verwendeten MOVPE Template überein. Wird die Temperatur reduziert, nimmt zwar die Desorption weiter ab, jedoch auch die Diffusion der Ad-Atome. Dadurch werden Korngrenzen stärker dekoriert und die so entstehende Oberfläche wird wieder rauer.

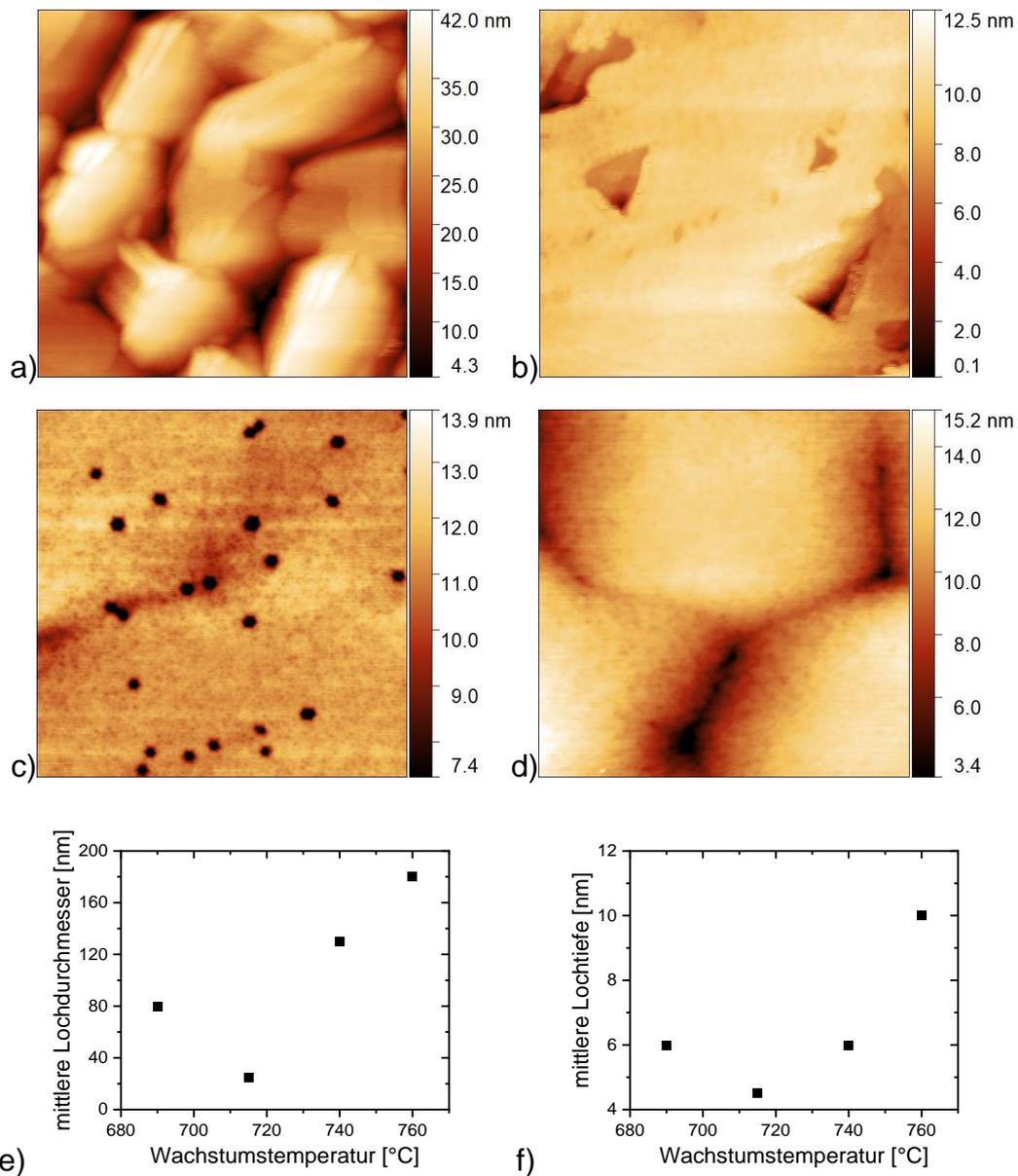


Abbildung 5.13: Bestimmung der Oberflächenmorphologie in $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM Messungen von $1 \mu\text{m}$ dicken GaN-Schichten. GaN wurde bei verschiedenen Wachstumstemperaturen auf MOVPE-GaN-Templates gewachsen. Die Wachstumstemperaturen und gemessene Rauigkeiten sind für a) $760 \text{ }^\circ\text{C}$ ($7,2 \text{ nm (rms)}$), b) $740 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1,4 \text{ nm (rms)}$), c) $715 \text{ }^\circ\text{C}$ ($0,33 \text{ nm (rms)}$) und d) $690 \text{ }^\circ\text{C}$ ($0,37 \text{ nm (rms)}$). Angegeben sind mittels in-situ gemessene Oberflächentemperaturen. Weiterhin sind der e) mittlere Durchmesser und f) Tiefe der Löcher dargestellt.

Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen für das Wachstum von AlN und dem Wachstumsmodell in Abbildung 2.11, da die Ergebnisse hier wieder eine Variation in horizontaler Ebene wiedergeben. Nur im richtigen Temperaturbereich kann eine atomar glatte Oberfläche realisiert werden, wobei zu beachten ist, dass die einzustellende Temperatur stark vom Material bzw. dessen Desorption und Diffusion abhängt. Deswegen muss die Wachstumstemperatur vom AlN höher gewählt werden als beim GaN.

Für das Wachstum von GaN konnte nur eine Veröffentlichung gefunden werden, in der mit Ammoniak gesputtert wurde [161]. Es zeigt sich die gleiche Änderung der Morphologie mit der Temperatur, die dort aber ihr Optimum bei 900 °C hat. Die Schichten wurden dort auf Saphir gewachsen, das für einen großen Teil der Wärmestrahlung vom Heizer transparent ist und so die Oberflächentemperatur des Wafers in [161] sehr viel niedriger sein wird als die Heizertemperatur.

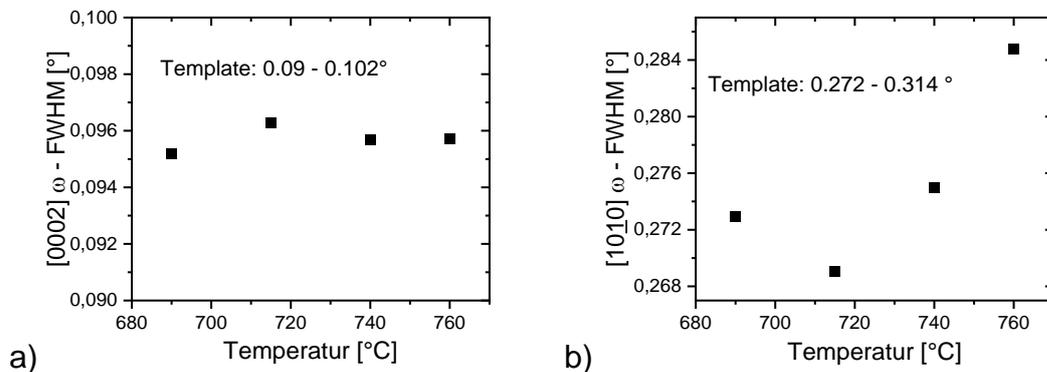


Abbildung 5.14: Bestimmung der a) [0002] und b) [10 $\bar{1}$ 0] Halbwertsbreiten von auf MOVPE-GaN-Templates gewachsenem 1 µm dicken GaN in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur. Die Halbwertsbreiten variieren innerhalb der statistischen Verteilung der Halbwertsbreiten der Templates.

Der Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Kristallqualität ist nur gering. Vor allem in der [0002] Richtung, aber auch in der [10 $\bar{1}$ 0] Richtung, ist keine Abhängigkeit zu erkennen, wenn man die Halbwertsbreiten der Templates betrachtet. Da diese nicht identisch sind und die Streuung der Werte relativ groß ist, kann hier keine Abhängigkeit geschlussfolgert werden. Es ist jedoch festzuhalten, dass die erzielten Ergebnisse keine Verschlechterung der kristallographischen Eigenschaften ergeben.

Die erzielte Oberflächenmorphologie kann durch einen veränderten Reaktivgasfluss noch weiter beeinflusst werden. In Abbildung 5.13 c) ist bereits eine glatte Oberfläche zu sehen, die jedoch noch Löcher aufweist, die durch Durchstoßversetzungen entstehen [162]. Da die Dichte der Löcher nicht allein durch die Wachstumstemperatur hinreichend reduziert werden kann, wurde untersucht inwieweit der Reaktivgasfluss die Morphologie weiter verbessern kann.

Dazu wurden wieder GaN Schichten auf MOVPE gewachsenen GaN Templates hergestellt, wobei alle Proben bei der gleichen Temperatur aber mit steigenden Reaktivgasflüssen gewachsen wurden.

Es wurde absichtlich eine Temperatur von 700 °C, also etwas unterhalb des optimalen Bereiches von 715 °C aus Abbildung 5.13, gewählt, um die unterschiedlichen Einflüsse von Temperatur und Reaktivgasfluss voneinander trennen zu können.

In den AFM Aufnahmen in Abbildung 5.15 sind kleine Löcher in der Oberfläche zu sehen, deren Anzahl und Größe direkt mit dem Ammoniakgasfluss korreliert. Bei einem Gasfluss von 10 sccm sind die Löcher am größten, sowohl in der Ausdehnung auf der Oberfläche als auch in der Tiefe, was durch die Höhenskala verdeutlicht wird. Mit zunehmendem Gasfluss werden die Löcher kleiner bzw. flacher und deren Anzahl reduziert sich. Bereits bei einem Gasfluss von 40 sccm sind die Löcher vollkommen verschwunden und eine weitere Erhöhung des Gasflusses verändert dann die Morphologie der Oberfläche nicht mehr. Der erhöhte Gasfluss führt nach Abbildung 5.11 b) zu einem reduzierten Gallium/Ammoniak Verhältnis, wodurch das Wachstum einer planaren Oberfläche begünstigt. Gleichzeitig nimmt dadurch die Wachstumsrate ab und hat somit auch einen Einfluss auf die Diffusionslänge des Galliums auf der Oberfläche.

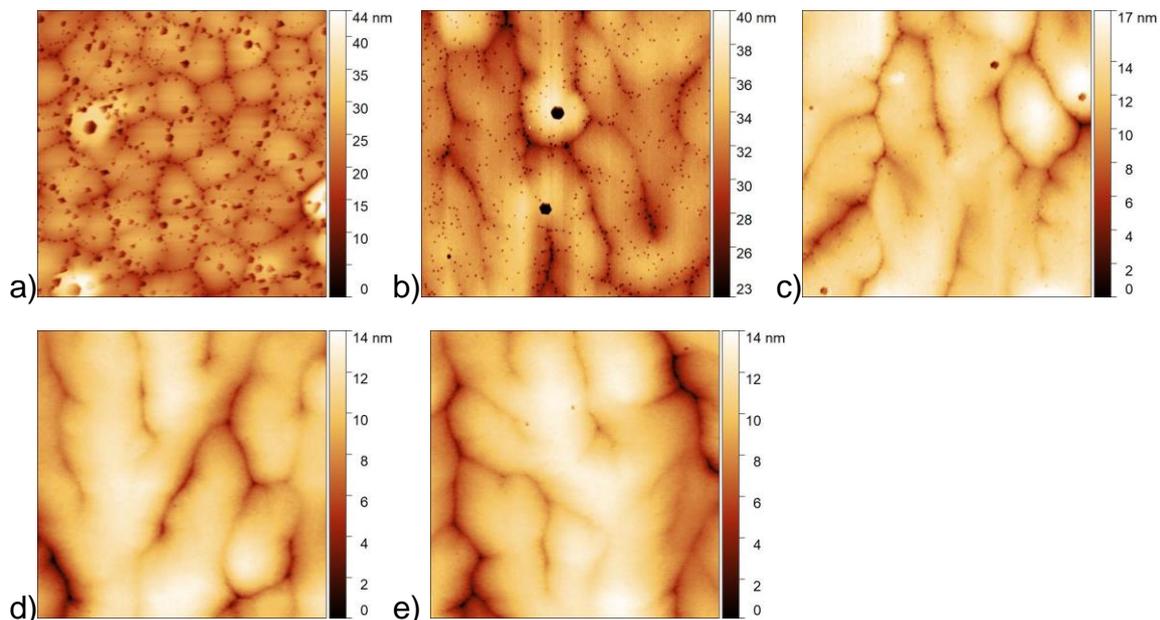


Abbildung 5.15: Änderung der Löcherdichte in $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM Messungen in der GaN-Oberfläche in Abhängigkeit des Ammoniakgasflusses: a) 10 sccm, b) 20 sccm, c) 30 sccm, d) 40 sccm und e) 50 sccm. Argongasfluss wurde auf 100 sccm gesetzt. Die Wachstumstemperatur wurde auf 700 °C (in-situ gemessen) gesetzt.

Ob die verbesserte Morphologie durch einen höheren Ammoniakfluss, das dadurch veränderte V/III-Verhältnis oder die Reduktion der Wachstumsrate und damit größeren

Diffusionslänge des Galliums hervorgerufen wird, kann aus den Experimenten nicht geklärt werden. Dazu müssten Modellrechnungen zum Wachstum gemacht werden.

Eine verbesserte Morphologie durch eine angepasste Temperatur kann sowohl nach dem Modell von Thornton (Abbildung 2.12) als auch dem Modell für das epitaktische Wachstum von binären Halbleitern (Abbildung 2.11) erklärt werden. Sowohl für das GaN als auch AlN Wachstum ist auch ein erhöhter Ammoniakfluss vorteilhaft für eine glatte Oberfläche der Halbleiter. Das Wachstum ist von einem reduzierten Metall/Stickstoff Verhältnis (erhöhtes V/III Verhältnis) bzw. einer reduzierten Wachstumsrate geprägt, was nicht durch das Thornton-Modell abgebildet werden kann.

Da das Verhältnis von Metallatomen und Stickstoffatomen oder ionisierten Anteilen in der Gasphase entscheidend für die Oberflächenmorphologie der Schichten ist, soll hier kurz auf die Komplexität des gesamten Systems hingewiesen werden. Nicht nur durch den reinen Reaktivgasfluss kann die Menge an ionisiertem Stickstoff/Ammoniak gesteuert werden, sondern auch durch die Art des Plasmas.

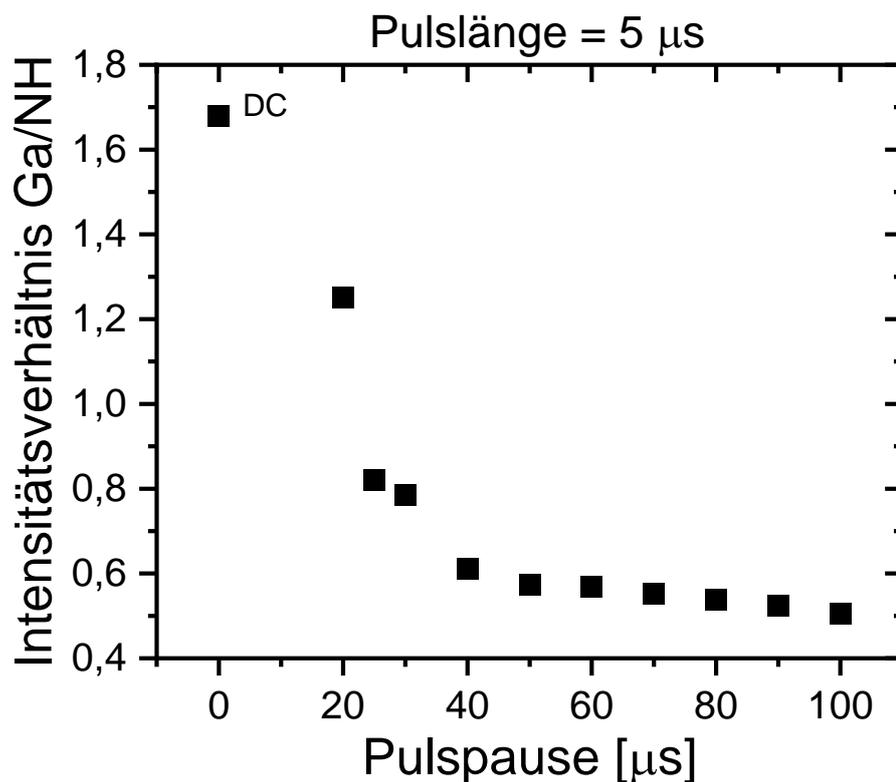


Abbildung 5.16: Verschiebung des Intensitätsverhältnisses von Gallium und NH in der optischen Plasmaspektroskopie in Folge der Änderung der Abstände zwischen den Spannungspulsen im Plasma. Außerdem ist der Fall ohne Pulspause (DC) mit eingezeichnet.

Durch die spektroskopische Analyse des Plasmas kann eine Aussage darüber gefunden werden in welchem Verhältnis Metallatome und ionisierte Reaktivgasmoleküle bzw. -Atome vorliegen, was beispielhaft für das Galliumtarget mit Argon und Ammoniak durchgeführt wurde. Das höchste Intensitätsverhältnis erhält man beim DC Sputtern, bei dem der optische Anteil des Galliums gegenüber dem Ammoniak überwiegt. Wird nun das Plasma gepulst betrieben, nimmt der Anteil immer weiter ab, wenn die Pause zwischen den Pulsen verlängert wird. Da hier keine absoluten Intensitäten ausgewertet werden, sondern nur die Verhältnisse und die Integrationszeit für die jeweiligen Spektren deutlich größer, mehr als drei Größenordnungen, als die Summe der Puls- und Pausenzeit ist, können die Daten miteinander verglichen werden.

Die Überlegungen sollen verdeutlichen, wie komplex der Sputterprozess ist und wie schwierig der Vergleich zwischen verschiedenen Parametern sein kann. Die Ionisierung der Reaktivgasmoleküle und der Anteil der Metallatome/ionen hängt vom Reaktivgasfluss, der Art des Plasmas und der Spannungsfolge im Plasma ab. Die Änderung eines Parameters wie Ammoniakfluss führt nicht nur zu einer Erhöhung des Anteils an Ammoniak, sondern wirkt sich durch das Plasma immer auch auf den Metallanteil, die Wachstumsrate, die Kristallqualität und die resultierende Halbleiteroberfläche aus.

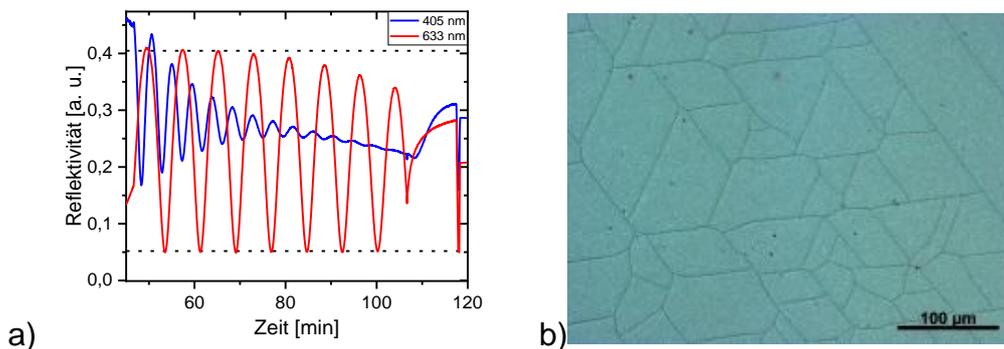


Abbildung 5.17: Veränderung der a) in-situ Reflektivitätsmessung beim Wachstum von 1.3 µm GaN auf 200 nm AlN/Si (111). Die gestrichelten Linien sollen den Abfall der Amplitude mit zunehmender Schichtdicke verdeutlichen. Der Abfall setzt ab einer Schichtdicke von ca. 450 nm ein. Die daraus resultierende Oberfläche ist in der b) Nomarski-Aufnahme zu sehen. Es sind Risse, die durch eine zu große Spannung hervorgerufen werden, entstanden.

Mit den bis hierhin optimierten Wachstumsparametern wurde GaN auf AlN/Si (111) gewachsen und die sich abzeichnende in-situ Transienten in Abbildung 5.17 a) aufgezeigt. Die Rauigkeit des GaN nimmt mit ansteigender Schichtdicke zu, was durch die Abnahme des Amplitudenmaximums der 633 nm Linie verdeutlicht wird. Der Abfall des Amplitudenmaximums tritt erst nach ca. 450 nm gewachsener Schichtdicke ein. Es scheint sich etwas im Wachstum zu verändern, obwohl alle Wachstumsparameter wie Temperatur, Druck, Gasflüsse und Spannungen am Generator konstant bleiben.

Auch der Mittelwert (wegen der Absorption des GaN zu beachten) der 405 nm Linie nimmt ab.

In Abbildung 5.17 b) sind in der Aufnahme der Oberfläche des GaN nach dem Wachstum Risse zu sehen. Beim epitaktischen Wachstum entstehen aufgrund der Kristallverzerrung und den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien Si, AlN und GaN mechanische Spannungen, die durch Rissbildung abgebaut werden [163]. Dies tritt sowohl bei MOVPE als auch bei mittels Sputterepitaxie gewachsenen Schichten auf [164], wobei die kritische Schichtdicke, ab dem die Rissbildung einsetzt, nach [164] von der Wachstumsmethode abhängig ist, da die Verspannungszustände der Schichten von den jeweiligen Wachstumsparametern abhängig sind.

Zusammenfassung der Wachstumsparameter für die Sputterepitaxie von GaN

Tabelle 5.1: Auf beste Oberflächenmorphologie und kristallografische Qualität optimierte Wachstumsparameter von GaN. Die angegebene Temperatur ist die Temperatur des Heizers. Die in-situ gemessene Oberflächentemperatur ist ca. 30 K niedriger. GaN wurde im Gleichspannungsmodus (DC) bei einem Prozessdruck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar hergestellt.

Schicht	Schichtdicke	Reaktivgasfluss [sccm]	Argonfluss [sccm]	Temperatur [°C]
GaN	Bis 1.3 μm	40 (NH ₃)	100	745

6. Wachstum von AlGaN

Ein sehr häufig verwendeter Ansatz um die Schichtdicke des GaN ohne Rissbildung vergrößern zu können, ist die Verwendung von AlGaN-Schichten [165], da sie einen Übergangsbereich zwischen den Gitterparametern des AlN und GaN bilden und so eine stärkere Kompression im GaN bewirken, die die resultierende Zugverspannung nach dem Wachstum reduzieren. Da bereits die Wachstumsparameter und -eigenschaften für AlN und GaN untersucht worden sind, ist die Verwendung von AlGaN eine naheliegende und logische Konsequenz. Ein weiterer möglicher Ansatz um Verspannungen zu reduzieren ist das Wachstum von dünnen AlN-Zwischenschichten [166]. Für das Wachstum von AlN auf GaN ist das pseudomorphe Wachstum auf zwei bis vier Nanometer beschränkt [167]. Oberhalb der kritischen Schichtdicke werden im Wachstum durch die Verspannung Defekte erzeugt [168], die die elektrischen Eigenschaften des Bauelementes verschlechtern.

Hinsichtlich der Entwicklung von Bauelementen wie Transistoren mit sehr hoher Elektronenbeweglichkeit (HEMT) ist es notwendig, das Wachstums von AlGaN zu erschließen. Für die Realisierung eines Transistors wird als abschließende Schicht auf dem GaN typischerweise AlGaN abgeschieden [169], um einen Polarisationsunterschied und dadurch ein zweidimensionales Elektronengas an der Heterogrenzfläche herzustellen. AlGaN-Schichten werden in Kombination mit AlN oder GaN auch für hochreflektierende Spiegel (DBRs) verwendet [170, 171], um z.B. die Lichtemission von LEDs [172] zu erhöhen. Auch für lichtemittierende Bauelemente im UV-Bereich [173] wird AlGaN verwendet.

6.1 Einstellen der Komposition

Beim Wachstum von AlGaN kann in der MOVPE und der MBE die Konzentration an Aluminium und Gallium durch die jeweiligen Gasflüsse der Metallorganika bzw. Rate aus den Effusionszellen eingestellt werden. In der Sputterepitaxie wird die Rate der jeweiligen Spezies durch das Plasma bzw. dessen Eigenschaften gegeben. Dementsprechend ist es sinnvoll die Komposition des AlGaN entsprechend der eingestellten Plasmaleistung zu untersuchen.

Dafür werden Aluminium und Gallium aus zwei separaten Magnetrons gesputtert. Es ist auch denkbar AlGaN aus einem Aluminium-Gallium-Verbindungstarget zu sputtern. Allerdings wäre in solch einem Target eine feste Komposition vorgegeben und die Zusammensetzung der wachsenden Schicht ließe sich dann durch die Prozessparameter nur wenig variieren [174]. Außerdem bildet das Al-Ga-System bereits bei geringen Aluminiumkonzentrationen eine eutektische Phase aus, die bei einer noch geringeren Temperatur als Gallium aufschmilzt [175]. Es konnte eine Veröffentlichung gefunden werden, in der Aluminium und Gallium aus separaten Targets gesputtert wurden. Das eine Target bestand aus Aluminium und das andere

aus Galliumoxid [176], wodurch die dort berichtete Materialqualität unzureichend ist, was vor Allem an dem Sauerstoff, das aus dem Galliumoxidtarget stammt, liegen wird. Bereits in Abschnitt 4.1 konnte gezeigt werden, wie wichtig eine Reduktion des Sauerstoffanteils im Gasgemisch für das Wachstum von AlN ist.

Ohne Unterbrechung wurde auf das AlN AlGaN gewachsen, indem im laufenden Wachstumsprozess gleichzeitig ein Plasma sowohl am Aluminium- als auch am Galliumtarget genutzt wird. Um die Komposition des AlGaN zu bestimmen, werden $\Theta/2\Theta$ Röntgenmessungen durchgeführt und aus der Winkelposition des erhaltenen AlGaN-Reflexes kann die Komposition nach Formel 8 berechnet werden. Die in Abbildung 6.1 dargestellte $\Theta/2\Theta$ -Messung zeigt zwei deutliche Maxima, bei dem eines dem AlN und das andere dem AlGaN zuzuordnen ist. Das AlGaN ist in der Messung deutlich vom AlN separiert, was dafürspricht, dass es eine andere Gitterkonstante und in c-Richtung einen größeren Netzebenenabstand hat, was durch eine andere Zusammensetzung des Materials, hier durch die Zugabe von Gallium, hervorgerufen wird.

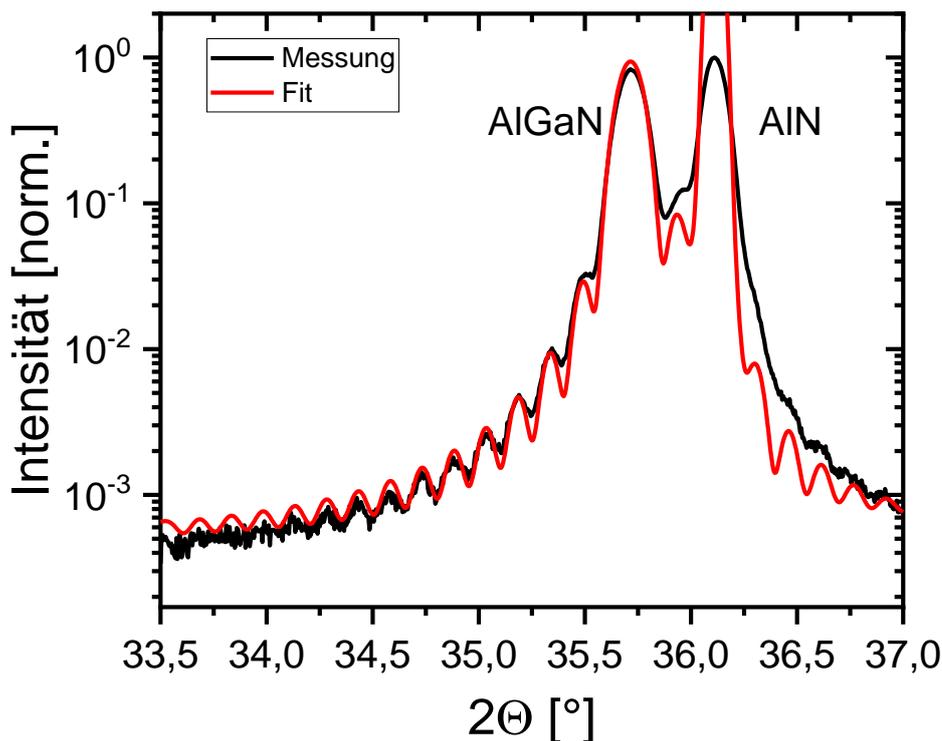


Abbildung 6.1: $\Theta/2\Theta$ Messung am [0002] Reflex von 62 nm AlGaN mit 73% Aluminium, das auf 200 nm optimiertem AlN gewachsen wurde. Dabei wurde für das Aluminiumtarget eine Leistung von 200 W, für das Galliumtarget von 20 W eingestellt. Wachstumstemperatur und Ammoniakfluss waren 800 °C und 20 sccm.

In Abbildung 6.1 sind neben den beiden Hauptmaxima noch kleinere Nebenmaxima zu sehen, die deutlicher auf der Seite hin zu kleineren Winkeln ausgeprägt sind. Die Nebenmaxima entstehen durch Beugung des Röntgenstrahls an der Grenzfläche des AlGa_N zum AlN und der Oberfläche des AlGa_N (Grenzfläche zur Luft) und korrelieren mit der AlGa_N-Schichtdicke. Aus dem Vorhandensein lässt sich eine glatte Grenzfläche des AlGa_N zum AlN und eine glatte Oberfläche des AlGa_N ableiten. Die Schichtdicke des AlGa_N wird aus dem Abstand der Nebenmaxima zum Hauptmaximum und des Abstands der Nebenmaxima zueinander berechnet und ist in der Untersuchung von ternären Materialien weithin bekannt [177, 178]. Der Vergleich der Messung mit dem angepassten Modell des Schichtsystems (rote Kurve) zeigt nur geringe Abweichungen, wobei das Abklingen der Schichtdickenoszillationen in der Messung stärker ausgeprägt ist als in der Anpassung, was aus der endlichen Ausdehnung des Einfallstrahles auf die Probe resultiert. Der überproportional dargestellte Verlauf der Anpassung für das AlN resultiert aus der Definition der AlN-Schicht als Substrat im Simulationsprogramm und beeinflusst nicht die Datenevaluation.

Beim AlN selbst treten keine Schichtdickenoszillation in der $\Theta/2\Theta$ Messung auf, da die Qualität der AlN-Schicht über der Schichtdicke stark variiert. Für das Auftreten der Oszillationen muss die vertikale Kohärenzlänge gleich der Schichtdicke sein. Da sich der Netzebenenabstand, hier in der [0002] Richtung, über die Schichtdicke der AlN-Schicht ändert, können keine Oszillationen auftreten.

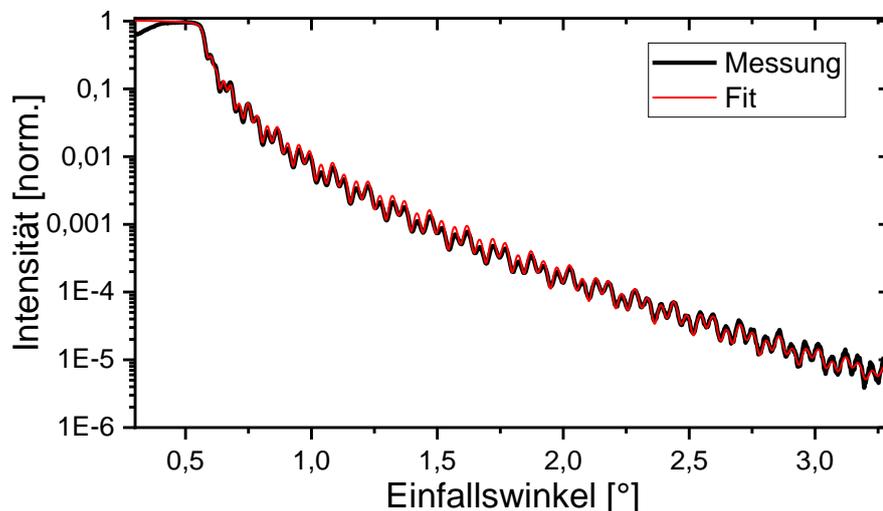


Abbildung 6.2: Röntgenreflektometriemessung in streifendem Einfall am Schichtstapel aus AlGa_N/AlN/Si mit einer Aluminiumkonzentration im AlGa_N von 73 %. Die Wachstumparameter sind wie in Abbildung 6.1

Dass das AlGa_N aus Abbildung 6.1 eine glatte Oberfläche hat, wird auch in der Röntgenreflektometriemessung in Abbildung 6.2 verdeutlicht. Auch hier stimmt die

Simulation sehr gut mit den Messergebnissen überein, bei denen auch eine Schichtdicke von 62 nm ermittelt wurde. Durch die Anpassung kann die Rauigkeit der AlGa_N-Schicht von 0.72 nm bestimmt werden.

Um die Komposition des AlGa_N zu variieren, wurden mehrere Proben bei verschiedenen Plasmaleistungen gewachsen, bei denen zuerst die Galliumplasmaleistung linear erhöht und alle anderen Parameter wie Temperatur und Ammoniakfluss konstant gehalten wurden. Wie in Abbildung 6.3 zu sehen ist, ändert sich die Komposition des AlGa_N linear mit der Leistung am Galliumtarget. Je größer die Sputterrate für Gallium ist, umso mehr Gallium ist auch im AlGa_N. Allerdings kann die Leistung nicht unter 20 W geregelt werden, weil dann das Plasma am Galliumtarget erlischt. Um den Aluminiumgehalt weiter zu erhöhen, kann die Leistung am Aluminiumtarget erhöht werden. Logischerweise führt ein veränderter Anteil an Aluminium und Gallium auch in MOVPE Prozessen zu einer veränderten Komposition [179].

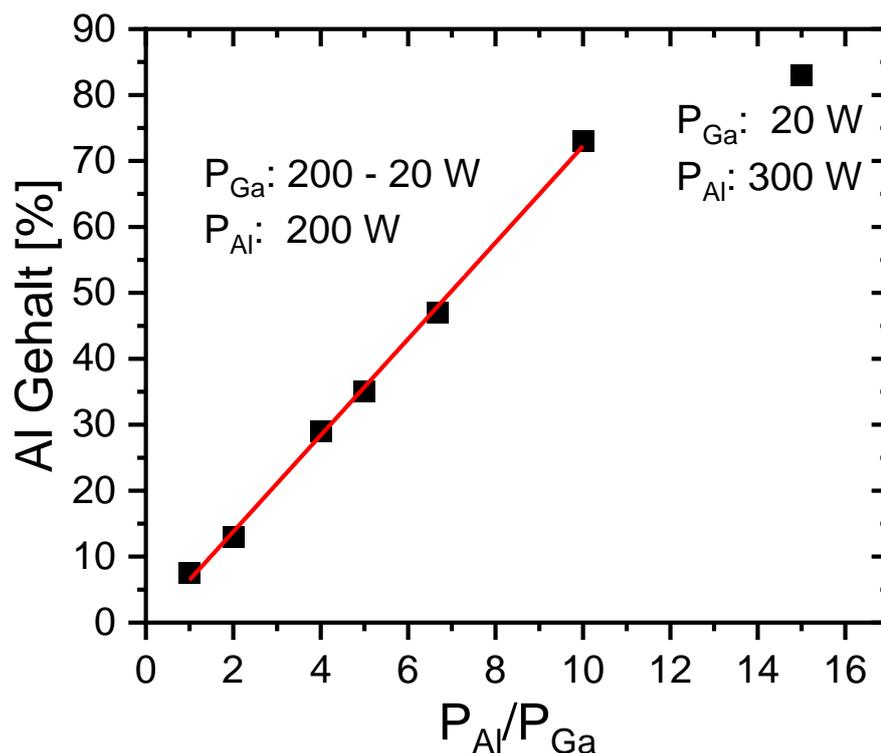


Abbildung 6.3: Lineare Änderung der Komposition des AlGa_N bei Variation der Leistung am Gallium- und Aluminiumtarget. Dabei wurde immer nur die Leistung an einem Target verändert. Die Wachstumstemperatur für das AlGa_N betrug 800 °C bzw. 770 °C (in-situ) und der Ammoniakfluss war 20 sccm. Die AlGa_N Schichten wurden auf 200 nm optimiertem AlN gewachsen.

Für die Sputterepitaxie wurden bis auf [174] keine Veröffentlichungen gefunden, in der die Wachstumsparameter für AlGa_N diskutiert werden. Es konnte nur eine weitere

Veröffentlichung aus der Gruppe von H. Fujioka [149] gefunden werden, in der AlGaN gesputtert wurde, in der allerdings nicht erwähnt wird, welche Parameter verwendet wurden und welchen Einfluss sie haben. Deswegen werden im Folgenden die wichtigsten Parameter, Wachstumstemperatur und Reaktivgasfluss, betrachtet. Aus den bisherigen Ergebnissen für die Sputterepitaxie von AlN und GaN ist bekannt, wie die wichtigsten Parameter Wachstumstemperatur und Reaktivgasfluss, also Metall-Stickstoff-Verhältnis, sich auf das epitaktische Wachstum auswirken. Es ist bei beiden untersuchten Halbleitern der Einfluss des Reaktivgasflusses gleich. Ein deutlicher Unterschied existiert beim Einfluss der Wachstumstemperatur, bei der im Gegensatz zum Wachstum des AlN beim GaN eine deutliche, temperaturabhängige Desorption des Galliums auftritt. Beide Wachstumsparameter müssen bei der Kombination von Aluminium und Gallium für das AlGaN betrachtet werden, um zu sehen, ob sie sich genauso auf die Kristallqualität und Morphologie der Oberfläche auswirken wie bei den binären Halbleitern.

6.2 Einfluss der Wachstumsparameter auf Kristallqualität und Oberfläche

Zuerst wurden AlGaN-Schichten auf AlN/Si (111) bei unterschiedlichen Temperaturen gewachsen und alle anderen Prozessparameter wie Plasmaleistungen und Gasflüsse konstant gehalten.

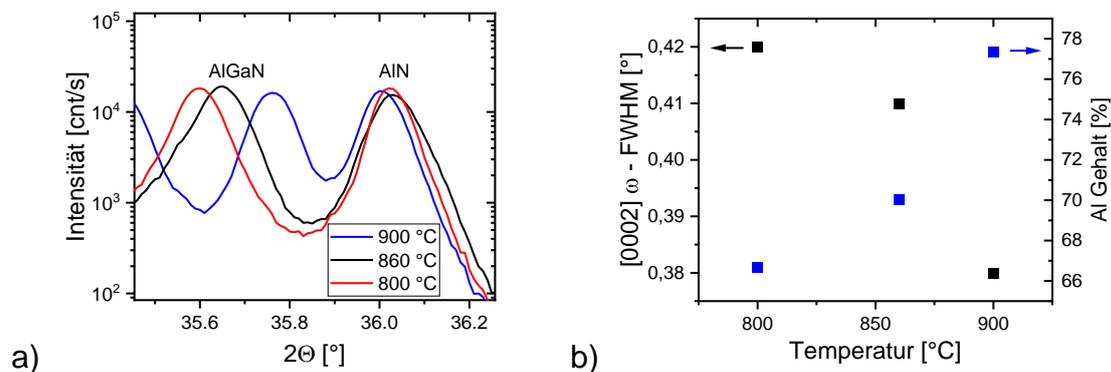


Abbildung 6.4: Änderung des Aluminiumgehalts für AlGaN Schichten in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur des AlGaN: a) Vergleich der [0002] $\Theta/2\Theta$ Messungen und b) evaluierte Komposition und kristallographische Qualität. In-situ Temperatur ist ca. 30 K geringer. Der Ammoniakfluss war 20 sccm. Die AlGaN Schichten wurden auf 200 nm optimiertem AlN gewachsen.

Für den Reflex des AlGaN in Abbildung 6.4 a) ist eine laterale Verschiebung in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur zu erkennen, bei dem die Lage und Intensität des AlN-Reflexes nahezu identisch ist, was bedeutet, dass die darauf gewachsenen

AlGa_N-Schichten auf vergleichbaren Templates gewachsen sind. Das Maximum verschiebt sich mit steigender Temperatur in Richtung des AlN, was auch in der ermittelten Komposition des AlGa_N nach Auswertung der Positionen der [0002] Reflexe in Abbildung 6.4 b) deutlich wird. Mit steigender Temperatur nimmt die Gitterkonstante des AlGa_N ab, was eindeutig zeigt, dass der Aluminiumanteil in der Schicht ansteigt. Er ändert sich durch die verstärkte Desorption von Gallium im Temperaturbereich von 800 – 900 °C um ca. 10 %. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite der ω -Messung mit höherer Temperatur ab, da der Aluminiumgehalt ansteigt, das Material dem AlN ähnlicher wird und bei dem auch die Verbesserung der Halbwertsbreiten mit der Temperatur, vgl. Abbildung 4.14, beobachtet wurde. Auch bei der MOVPE [180] und der MBE [181] zeigt sich, dass die Komposition durch die Temperatur beeinflusst wird, da auch hier die Desorption des Galliums die maßgebliche Komponente ist.

Um den Einfluss des Reaktivgasflusses zu untersuchen, wurden Schichten bei gleicher Wachstumstemperatur hergestellt, mittels Röntgendiffraktometrie vermessen und die Ergebnisse in Abbildung 6.5 a) dargestellt. Der Einfluss des Reaktivgases wird nur beispielhaft für eine Leistungseinstellung an den Targets diskutiert, da sich das Verhalten auf den gesamten Kompositionsbereich verallgemeinern lässt.

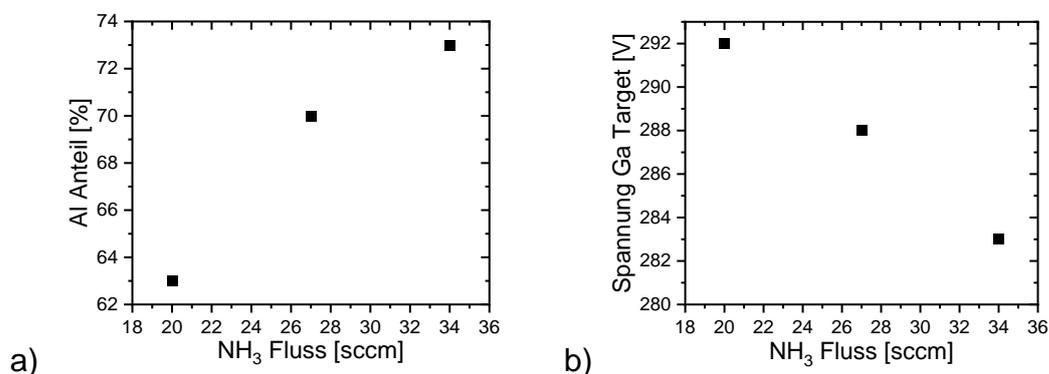


Abbildung 6.5: Einfluss des Reaktivgasflusses auf a) die Zusammensetzung des AlGa_N bei konstanter Wachstumstemperatur von 800 °C und b) die Plasmaspannung am Galliumtarget. Die Plasmaspannung am Aluminiumtarget war dabei konstant und das Plasmaleistungsverhältnis Al/Ga betrug dabei 8.6 (Vergleich Abbildung 6.3).

Die Steigerung des Reaktivgasflusses führt zu einer Veränderung der Komposition des AlGa_N, bei dem der Anteil des Aluminiums ansteigt und der des Galliums entsprechend abfällt. Die durch den erhöhten Ammoniakgasfluss bedingte Absenkung der Plasmaspannung resultiert in einer geringeren Sputterrate von Gallium. Am Aluminiumtarget ist keine Änderung der Spannung festzustellen, weshalb davon ausgegangen wird, dass sich die Aluminiumrate nicht ändert. Demzufolge ist die Kompositionsänderung nur auf die Änderung der Galliumrate zurückzuführen. Bei Betrachtung der kristallographischen Qualität der AlGa_N-Schichten ändern sich die

Halbwertsbreiten der [0002] ω -Messung in Abhängigkeit des Reaktivgasflusses nicht. Dafür scheint der hier erzielte Kompositionsunterschied noch nicht groß genug zu sein. Da die hier durchgeführten Analysen der Komposition sich nur auf der Auswertung der Röntgenmessung stützen und immer über die Schichtdicke integrieren, können andere Effekte wie Kompositionsänderung durch Verspannung [182] nicht ausgeschlossen werden. Deren Einfluss wird aber aufgrund des geringen Kompositionsunterschieds als vernachlässigbar eingeschätzt.

Betrachtet man die Oberfläche der AlGaN-Schichten wird auch hier die Verschmelzung der Wachstumseigenschaften des AlN und GaN sichtbar. In Abbildung 6.6 sind AFM Messungen von zwei AlGaN-Schichten unterschiedlicher Komposition dargestellt, bei der beide Proben, abgesehen von den Plasmaleistungen, mit den gleichen Prozessparametern hergestellt wurden. Um die Unterschiede in der Morphologie deutlicher hervorzuheben, wurde die Zusammensetzung der Schichten sehr unterschiedlich gewählt.

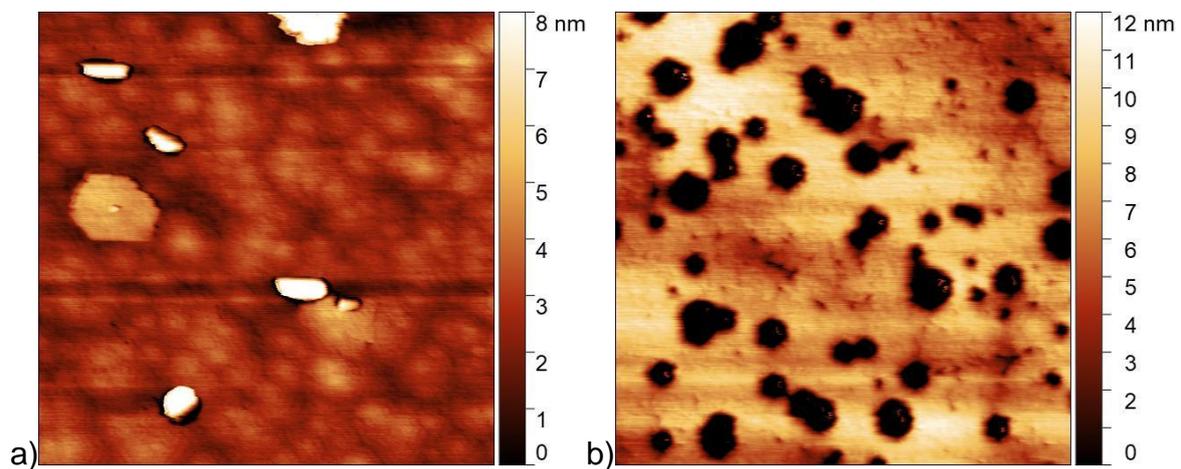


Abbildung 6.6: Oberflächenmorphologie in $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM Aufnahmen von AlGaN-Schichten mit verschiedenen Al Konzentrationen, a) 73 % und b) 8 %. Beide Proben sind bei gleichem Ammoniakfluss von 20 sccm und bei gleicher Temperatur von 800 °C gewachsen worden.

Bei der Schicht mit einem Aluminiumanteil von 73 % ist eine körnige Struktur erkennbar, die dem AlN aus Abbildung 4.22 ähnelt, das bei einer zu geringen Temperatur gewachsen wurde. Bei höherer Temperatur wird die Körnigkeit abnehmen und einer glatten Oberfläche weichen, da der hohe Anteil an Aluminium die optimalen Wachstumsbedingungen hin zum AlN verschiebt. Die AlGaN-Schicht mit nur 8 % Aluminium weist eine sehr glatte Oberfläche mit vielen Löchern auf, was dem Wachstum von GaN mit einem zu geringen Ammoniakgasfluss entsprechen würde. Die Kombination des AlN und GaN bewirkt auch eine Mischung der Wachstumsparameter, die sich in den Übergangsbereichen zwischen Temperatur und Reaktivgasfluss befinden. Eine ausreichend glatte Oberfläche für jede einzelne Schicht erfordert für jede Komposition des AlGaN eine angepasste Wachstums-

temperatur und Reaktivgasfluss, die sich zwischen den ermittelten Endpunkten für das AlN und GaN befinden werden. Deswegen wird hier auf eine tabellarische Übersicht der Wachstumsparameter verzichtet.

7. Pufferstrukturen

Der Einsatz von Pufferstrukturen, also dem Stapeln von Schichten verschiedener Gitterparameter, wird vorgenommen, um mechanische Spannungen im Schichtstapel zu optimieren. Zusätzlich soll die Versetzungsdichte in Wachstumsrichtung reduziert werden. Um die beiden Effekte nachzuweisen, wurden verschiedene Schichtstapel gewachsen und mit den entsprechenden Analysetechniken untersucht.

7.1 Verspannung und Defektreduktion

Im ersten Schritt werden auf dem Siliziumsubstrat zuerst das AlN und dann AlGaN-Schichten mit ansteigender Galliumkonzentration gewachsen, um die Gitterkonstante des Puffers an die des GaN anzupassen und idealerweise kompressiv vorzuspannen, um nach dem Abkühlen die Rissbildung zu vermeiden.

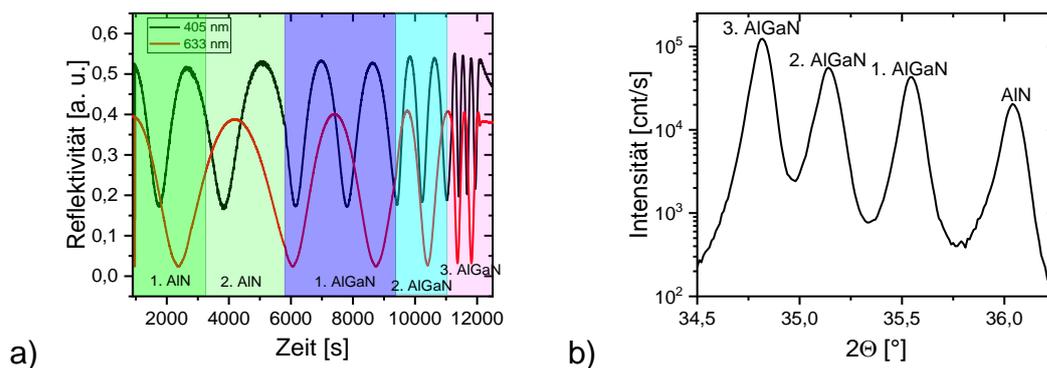


Abbildung 7.1: a) In-situ Transienten bei 405 und 633 nm für das Wachstum von AlN und drei AlGaN-Schichten mit abnehmender Aluminiumkonzentration. Die Wachstumsbereiche für die jeweiligen Schichten wurden durch den farblichen Hintergrund markiert. b) zeigt die $\Theta/2\Theta$ -Messung in [0002] Richtung für diesen Schichtstapel. Es sind das AlN und das AlGaN mit Aluminiumkonzentrationen in Wachstumsreihenfolge von 63 %, 36 % und 14.5 % zu sehen.

Beim Wachstum der Schichten wird zuerst AlN nach der in Abschnitt 4.6 eingeführten Reihenfolge gewachsen, auf das die erste AlGaN-Schicht mit dem höchsten Aluminiumgehalt folgt. Mit fortlaufendem Wachstum wird die Oszillation der 405 und 633 nm Linien schneller, was auf eine höhere Wachstumsrate hindeutet und durch die Leistungssteigerung am Galliumtarget hervorgerufen wird. Die kristallographische Untersuchung des Schichtstapels in der $\Theta/2\Theta$ -Messung zeigt deutlich vier voneinander trennbare Maxima, die sich den verschiedenen Schichten eindeutig zuordnen und aus deren Positionen die Komposition bestimmen lassen. Die gemessenen Intensitäten der Schichten steigen in Wachstumsrichtung an, da die Schichtdicke für jede AlN einzelne Schicht (190 nm, 200 nm, 280 nm, 400 nm) zunimmt.

Um zu ermitteln, ob die gesputterten AlGaN-Schichten für eine Bauelementstruktur auch eine Verspannung gegeneinander und vor allem zum AlN aufweisen, wurde eine reziproke Gitterkarte, im Englischen reciprocal space map (RSM), für eine vollständig gesputterte HEMT Struktur erstellt.

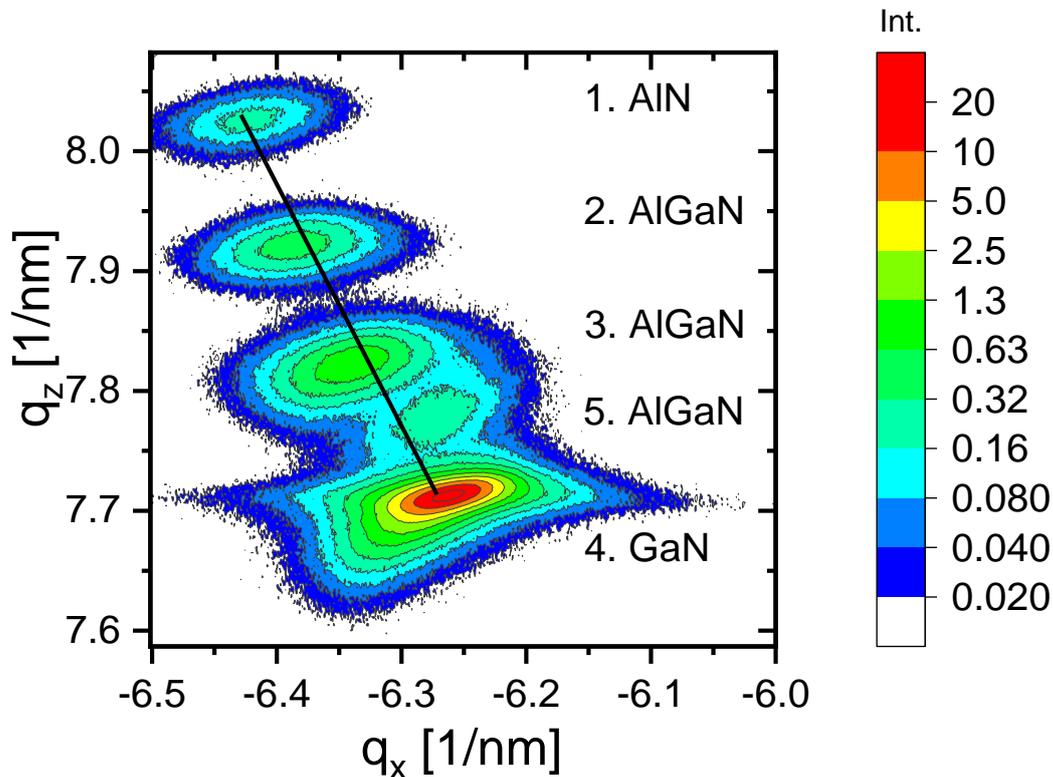


Abbildung 7.2: Reziproke Gitterkarte des $(11\bar{2}4)$ Reflexes von einer auf Si (111) gewachsenen HEMT Struktur. Die Nummerierung der Schichten erfolgt in Wachstumsreihenfolge. Die schwarze Linie stellt die theoretische Lage der relaxierten Schichten über den Kompositionsbereich von AlN bis GaN dar. Die Verschiebung des Reflexes von der Linie deutet auf eine Verspannung der Schicht zu der darunterliegenden an.

Für die erste AlGaN-Schicht, die direkt auf das AlN gewachsen wurde, ist zu erkennen, dass das Maximum links von der Relaxationslinie verschoben ist, aber nicht beim gleichen q_x -Wert wie das AlN liegt, sie ist also teilrelaxiert und leicht kompressiv zum AlN verspannt. Die Gitterkonstante des AlGaN ist durch die Verspannung kleiner als sie es für relaxiertes AlGaN dieser Zusammensetzung sein sollte, was sich auch für die zweite AlGaN-Schicht beobachten lässt. Der entscheidende Faktor für die Ausbildung und das Beibehalten der Verspannung sind die Komposition und Schichtdicke des AlGaN [183, 184]. Das anschließend gewachsene GaN liegt auf der Relaxationslinie und ist nicht mehr verspannt, was vor Allem an der im Vergleich zu den AlGaN-Schichten großen Schichtdicke von ca. 800 nm liegt. Auf dem GaN sind nochmals 25 nm AlGaN mit ca. 25 % Al gewachsen, wobei die Komposition so gewählt

wurde wie es nötig wäre, um einen AlGaIn/GaN Feldeffekttransistor zu realisieren [185, 186]. Das AlGaIn hat eine kleinere Gitterkonstante als das GaN, wird also tensil verspannt aufgewachsen und sollte deswegen rechts der Relaxationslinie zu finden sein. Es befindet sich über dem GaN und ist somit erfolgreich pseudomorph aufgewachsen. Auch für das Wachstum von AlGaIn auf GaN gibt es eine kritische Schichtdicke [187], bei der die Relaxation einsetzt.

Ziel der Arbeit ist die grundlegenden Wachstumsbedingungen zu untersuchen und nicht die optimalen Schichtdicken und Kompositionen für Pufferstrukturen bzw. aktive Schichten zu ermitteln. Deswegen wurde keine Optimierung der Schichtdicke und -komposition hinsichtlich einer möglichen Bauelementanwendung durchgeführt, da es den Umfang der Arbeit überschreiten würde.

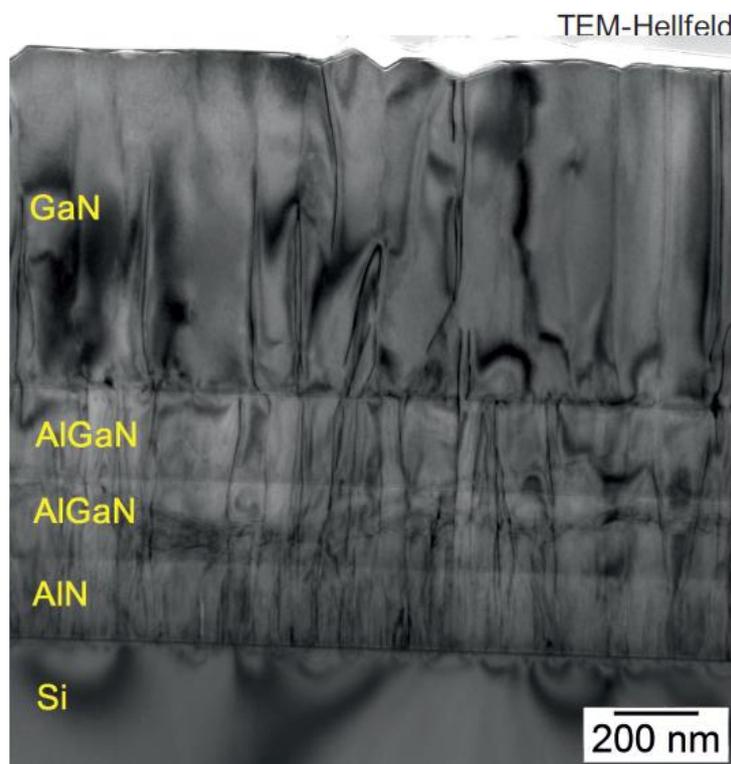


Abbildung 7.3: Seitenansicht einer GaN-Schicht mit darunterliegender AlGaIn/AlN Pufferstruktur in einer STEM Hellfeldaufnahme. Vom Substrat in Wachstumsrichtung verlaufende Versetzungen reduzieren sich mit zunehmender Schichtdicke. Vor allem an den Grenzflächen scheinen die Versetzungen zu enden.

Von einer ähnlichen Struktur war es möglich im Rahmen der Arbeit eine STEM Hellfeldaufnahme erstellen zu lassen, in der die vom Substrat aus nach oben verlaufenden Versetzungen besonders gut zu erkennen sind. Im AlN, das sich direkt an das Si (111) Substrat anschließt, sind die meisten Versetzungen zu sehen, die teilweise bis zur Oberfläche der gesamten Struktur propagieren. Allerdings kann man auch erkennen, dass Versetzungen in und an den AlGaIn Schichten enden, wodurch die Versetzungsdichte in Wachstumsrichtung zum GaN hin abnimmt. Gut erkennbar

sind die glatten Grenzflächen zwischen den aluminiumhaltigen Schichten. Auch die Grenzfläche zum GaN ist sehr glatt, wobei jedoch die Oberfläche des GaN für Bauelemente noch zu rau ist, da die Wachstumstemperatur zu hoch eingestellt war.

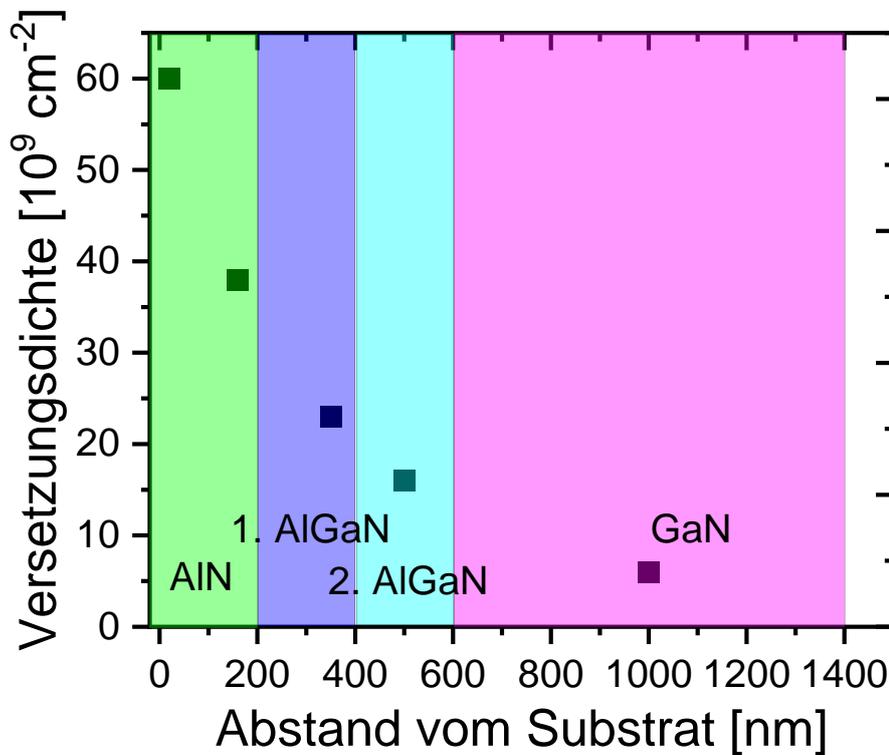


Abbildung 7.4: Reduzierung der Versetzungsdichte mit zunehmender Schichtdicke und wechselnder Schichtfolge vom AIN bis zum GaN. Die Daten wurden aus der STEM Aufnahme in Abbildung 7.3 ermittelt.

Zählt man die Versetzungen in jeder Schicht und wertet das Ergebnis mit der Dicke des untersuchten Probenstückes aus, so erhält man die Versetzungsdichte, die in Abbildung 7.4 in Abhängigkeit des Abstands vom Substrat aufgetragen ist. Dazu sind die Dicken der einzelnen Schichten markiert. Über die gesamte Struktur nimmt die Versetzungsdichte nichtlinear mit zunehmender Schichtdicke ab, was auch in der Literatur so beobachtet wurde [188, 189]. Auch theoretische Berechnungen gehen von einer nichtlinearen Reduzierung aus [190].

Hinsichtlich der Verwendung der hergestellten Schichten für elektronische und optoelektronische Bauelemente und als weitere Qualitätsbeurteilung wurden Photolumineszenzuntersuchungen und Durchbruchspannungsmessungen durchgeführt.

7.2 Photolumineszenzuntersuchungen

Von der bereits im STEM untersuchten Pufferstruktur, vgl. Abbildung 7.3 und 7.4, wurden Photolumineszenzuntersuchungen bei tiefen Temperaturen und bei Raumtemperatur durchgeführt.

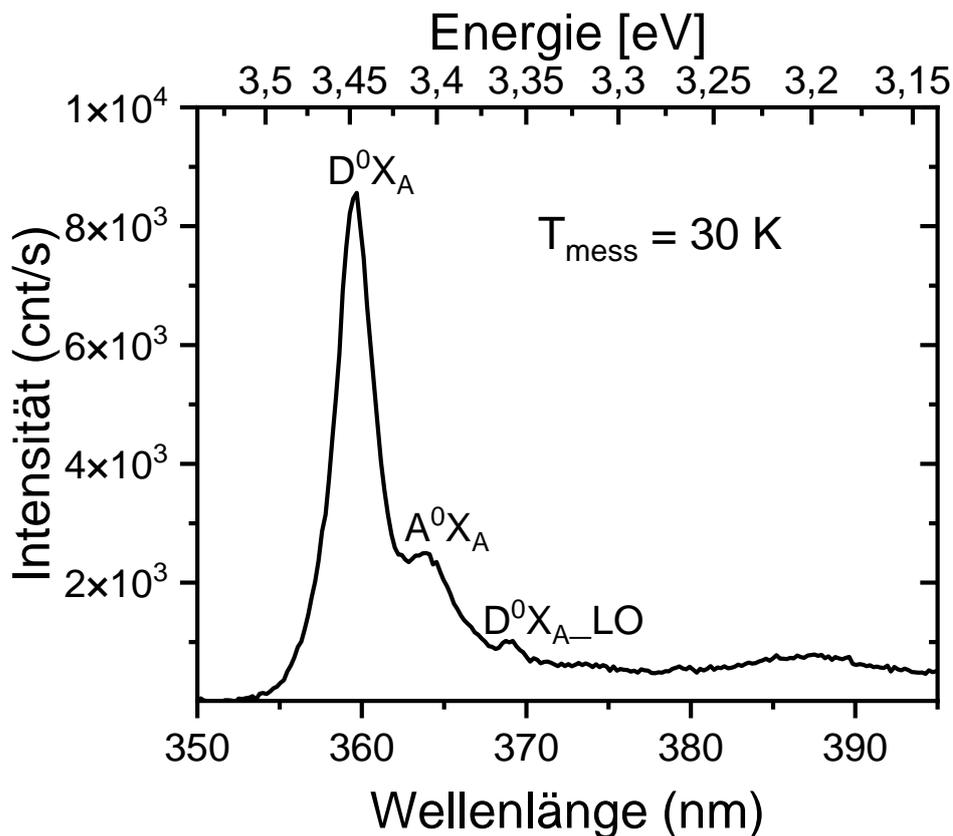


Abbildung 7.5: Tieftemperatur-PL Messung bei 30 K von ca. 800 nm dickem GaN auf einem AlGaN/AlN Puffer. Zu sehen und beschriftet sind verschiedene bandkantennahe Lumineszenzanteile.

Um die energetische Position der vier Beiträge in dem aufgetragenen Spektrum zu erkennen, wurde nur ein kleiner Wellenlängen- bzw. Energiebereich ausgewählt. Der energetisch höchste Beitrag in Abbildung 7.5 wird dem Donator gebundenen Exziton zugeordnet. Direkt daneben kann man das Akzeptor gebundene Exziton sehen. Im Abstand von 91 meV befindet sich das longitudinale optische Phononenreplik des Donator gebundenen Exzitons. Sowohl die hier bestimmte Phononenenergie [191, 192] als auch die energetische Position aller Beiträge [193] stimmt mit den Literaturwerten überein, wobei mit einbezogen wurde, dass die Literaturwerte zumeist für Messungen bei 4 K aufgelistet sind und eine temperaturbedingte Verschiebung der Maxima [194] auftritt.

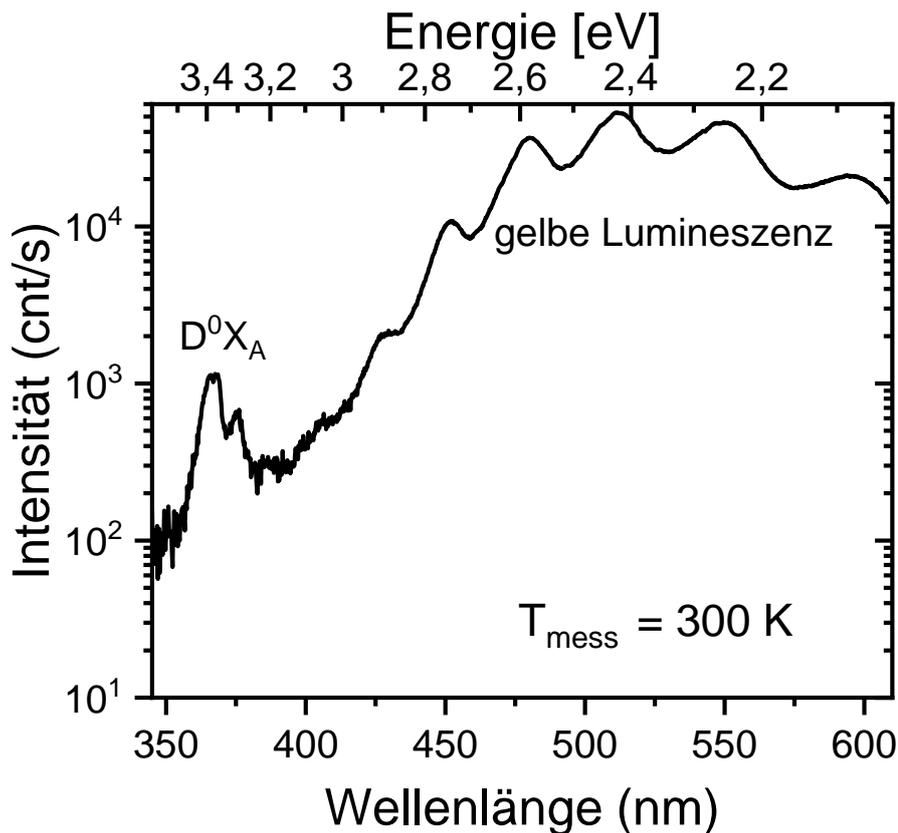


Abbildung 7.6: Raumtemperatur Messung der bandkantennahen GaN Schichtlumineszenz mit dominierendem gelben Anteil.

Ein weiterer Hinweis auf die noch nicht vollends optimierte strukturelle Qualität der GaN-Schicht zeigt sich in der PL-Messung bei Raumtemperatur in Abbildung 7.6. Hier ist die Messung in einem größeren Wellenlängen- bzw. Energiebereich dargestellt. Wieder ist die bandkantennahe Lumineszenz mit dem Donator gebundenen Exziton zu sehen. Im vergrößerten Bereich ist der dominierende Anteil die gelbe Lumineszenz, für die in der Literatur verschiedene Ursachen diskutiert werden. Es werden meist Punktdefekte im Gitter [195] oder Fremdatome [196] angeführt. Um zu klären, welche Ursache die gelbe Lumineszenz hat, müsste eine Sekundärionenspektroskopie-messung (SIMS) durchgeführt werden, damit festgestellt werden könnte, welchen Anteil die Fremdatome im Gitter haben.

7.3 Durchbruchspannungsmessung

Elektronische Bauelemente, wie HEMTs, benötigen einen hochisolierenden Puffer, damit Leckströme nicht über das Substrat abfließen und um deren Durchbruchfeldstärke zu erhöhen. Die Durchbruchfeldstärke ist besonders für den Bauelementbetrieb bei großen elektrischen Spannungen wichtig, weshalb die in Abbildung 7.3 und 7.4 gezeigte Struktur hinsichtlich ihrer Durchbruchfeldstärke untersucht wurde.

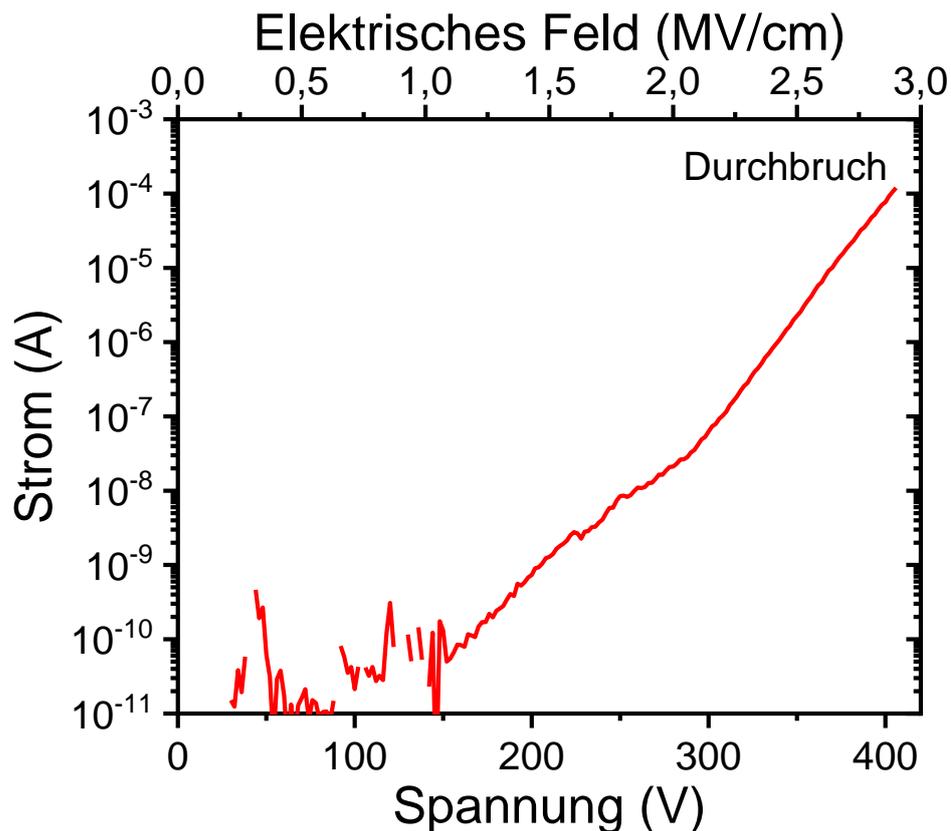


Abbildung 7.7: Messung des elektrischen Durchbruchs der gesamten Pufferstruktur aus Abbildung 7.3.

Der gemessene Strom zwischen den beiden Kontaktnadeln wurde in Abbildung 7.7 in Abhängigkeit der angelegten Spannung aufgetragen. Über den gesamten hier aufgenommenen Bereich fließt ein sehr geringer Strom durch die gesputterte Pufferstruktur. Gerade bei sehr kleinen Spannungen, unter 150 V, ist das Rauschen in der Strommessung dominant. Danach steigt der Stromfluss durch die Struktur an, wobei der Anstieg nicht linear ist. Bei einer Spannung von 400 V kommt es dann zum Durchbruch, da die Spannung so groß ist, dass es zu einer Zerstörung des Halbleiters führt, was auch in der Literatur als hard breakdown [197] bezeichnet wird. Berechnet man das Verhältnis aus der Durchbruchsspannung und der Schichtdicke erhält man die Durchbruchfeldstärke, die ein von der Schichtdicke unabhängiger Parameter ist und den Vergleich zu Schichten aus anderen Wachstumsverfahren erleichtert. In

diesem Fall lässt sich die Durchbruchfeldstärke für den gesamten Puffer auf ca. 2.5 MV/cm bestimmen, was dem theoretischen Wert von 3.3 MV/cm für GaN [198] sehr nah kommt. Im Vergleich zu MOVPE gewachsenen HEMT Strukturen, von 1.5 MV/cm [199], kann das hier erhaltene Material schon als gleichwertig oder besser bezeichnet werden. Um herauszufinden, warum die gesputterten Schichten eine höhere Durchbruchfeldstärke aufweisen, wurden die Halbwertsbreiten der Röntgenuntersuchung der MOVPE und gesputterten Strukturen verglichen. Die MOVPE gewachsenen Schichten haben zurzeit noch kleinere Halbwertsbreiten, weshalb es einen anderen Grund für die höhere Durchbruchfeldstärke der gesputterten Struktur geben muss. MOVPE gewachsene GaN-Schichten müssen, um hochisolierend zu werden, immer mit Eisen [200] oder Kohlenstoff [201] dotiert werden. Ansonsten kommt es durch unbeabsichtigte Sauerstoffdotierung [202], anderen Fremdatomen [203] oder Defekten und Störstellen [204] zu einer Leitfähigkeit bzw. Reduzierung der Bauelementqualität. Um den Ursprung der hohen Durchbruchfeldstärke zu ermitteln, müssten die gesputterten Schichten weitergehend untersucht werden, was über den Rahmen der Arbeit hinausgehen würde. Dazu könnten z.B. SIMS Messungen durchgeführt werden, um zu klären, wie die Dotierstoffkonzentrationen in den GaN-Schichten sind.

8. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Untersuchung grundlegender Wachstumsparameter für die Epitaxie von AlN und GaN-Schichten sowie der ternären AlGaIn-Verbindung mit einem reaktiven Sputterverfahren. Aufbauend auf Vorarbeiten anderer Gruppen konnten neue Ansätze für das Wachstum entwickelt und mittels detaillierter Untersuchungen das Verständnis über die Wachstumsmethode sowie die Materialqualität der gewachsenen Schichten verbessert werden. Die hierdurch erreichte kristallografische und morphologische Schichtqualität, insbesondere für AlN, ist vergleichbar mit konventionellen Verfahren wie MOVPE und MBE. Der im Rahmen der Arbeit entwickelte Drei-Stufen-Prozess für die Abscheidung von AlN-Schichten auf Fremdsubstraten wie Si bildet eine hervorragende Basis für die nachfolgende Abscheidung komplexerer Schichtstrukturen.

Grundlage für kristallines Wachstum sind exzellente Ultrahoch-Vakuumbedingungen, da die Qualität des AlN maßgeblich vom Sauerstoffanteil in der Prozesskammer abhängt. Der Übergang von der Pulverdeposition zu einem Einkristallwachstum gelingt erst bei entsprechend niedrigem Basisdruck der Prozesskammer.

Erstmalig wurden zwei Untersuchungsmethoden, Plasmaspektroskopie und in-situ-Reflektometrie, zum Studium des zeitlichen Verlaufs des Wachstums und der Plasmaprozesse kombiniert und das unterschiedliche Verhalten der Reaktivgase Stickstoff und Ammoniak studiert. Insbesondere für Ammoniak wurden erstmalig Erkenntnisse in einem reaktiven Sputterprozess gewonnen, da vorher für das Wachstum von nitridischen Halbleitern nur Stickstoff verwendet worden ist.

Durch den Einsatz von Ammoniak lässt sich zudem ein bislang in Sputterprozessen nicht beobachtetes laterales Wachstum von AlN nachweisen und insgesamt eine deutliche Steigerung der kristallinen Schichtqualität und Oberflächenmorphologie. Mittels Plasmaspektroskopie gelang die Korrelation der unterschiedlichen Ionisation der Reaktivgase, Stickstoff und Ammoniak, mit dem Verhalten der Plasmaparameter und der Wachstumsrate. Daraus wird gefolgert, dass die effizientere Aufspaltung von Ammoniak im Plasma in stark reaktive Komponenten für die verbesserten Schichteigenschaften wesentlich verantwortlich ist.

Während die AlN-Oberfläche beim Wachstum mit Stickstoff immer von einer körnigen Struktur geprägt ist, führt die Verwendung von Ammoniak zu Rauigkeitswerten, die gleichwertig oder teilweise besser sind als die von MOVPE gewachsenen Schichten. Der Nachweis des lateralen Wachstumsmodus von AlN gelang durch TEM Untersuchungen bei denen an der Grenzfläche zwischen einer unter Stickstoff und einer unter Ammoniak gewachsenen AlN-Schicht Löcher gefunden wurden, die im weiteren Verlauf überwachsen und dadurch geschlossen werden.

Der AlN-Wachstumsprozess konnte erfolgreich auf kommerziell attraktiven Si (111)-Substraten demonstriert werden. Entscheidend dafür ist die Abscheidung einer dünnen Al-Nukleationsschicht. Ohne diese Nukleation konnte keine epitaktische Relation zwischen Substrat und AlN erreicht werden. Die Dicke der Nukleationsschicht bestimmt die spätere Qualität des AlN und ist abhängig von der Dotierung des

Siliziumsubstrats, da die Dotierung die Diffusion des Aluminiums in das Substrat stark beeinflusst. Interessanterweise ist anschließend an die Al-Nukleation das AlN-Wachstum mit Stickstoff als Reaktivgas bevorzugt, während Wachstum unter Ammoniak zu rauen Oberflächen führt. Vermutlich ist eine Siliziumnitridbildung unter Ammoniak Ursache für diese Aufrauung. Diese Untersuchungen resultieren in einem Drei-Stufen-Sputterprozess, bei dem nach der Al-Nukleationsphase ein AlN-Wachstum unter Stickstoff erfolgt, bevor im dritten Schritt die qualitativ hochwertige AlN-Abscheidung mit Ammoniak als Reaktivgas erfolgt. Für den gesamten Prozess konnte ein Optimum der Wachstumstemperatur von 800-900 °C ermittelt werden, was gegenüber MOVPE-Prozessen für AlN, die typischerweise bei 1100-1400 °C durchgeführt werden, eine deutliche Reduktion darstellt [61, 126].

In der Literatur zur Sputterepitaxie von GaN kam bislang nur Stickstoff als Reaktivgas zum Einsatz. Stickstoff verursacht jedoch abhängig von den Prozessparametern eine Nitridierung des Galliumtargets, die in der Folge zur unkontrollierten Verteilung von Galliumtröpfchen in der Prozesskammer und auf den Proben führt. Mit der Verwendung von Ammoniak wird das Problem vollständig vermieden.

Mithilfe von Plasmaspektroskopie und in-situ-Reflektometrie konnte ein tieferes Verständnis für den Plasmaprozess und das GaN-Wachstum gewonnen werden. Die Plasmaintensität zeigt beim GaN-Prozess eine ähnliche Abhängigkeit vom Reaktivgasfluss wie beim AlN-Wachstum. Allerdings ist der Zusammenhang mit der GaN-Wachstumsrate anders als beim AlN. Für die Interpretation ist der flüssige Aggregatzustand des Ga-Targets gegenüber dem festen Zustand des Al-Targets ausschlaggebend, der einen zusätzlichen Anteil an ionisierten Galliumatomen mit sich bringt. Zusätzlich muss die einsetzende Desorption des Galliums bzw. Dekomposition des GaN für Wachstumstemperaturen ab 700 °C berücksichtigt werden, was die Wachstumsrate gerade bei geringen Ammoniakflüssen reduziert. Beide Effekte zusammen verursachen die unterschiedlichen Korrelationen von Plasmaintensität und in-situ gemessener Wachstumsrate für GaN- und AlN-Wachstum.

Ähnlich zum AlN-Wachstum konnte die kristalline Qualität und Oberfläche durch den Einsatz von Ammoniak gesteigert und glatte Oberflächen mit geringer Rauigkeit erzielt werden. Unter optimalen Bedingungen wird die kristalline Qualität eines MOVPE gewachsenen GaN-Templates während der Sputterepitaxie von GaN reproduziert.

Wie in der Literatur für Sputter- als auch für MOVPE- und MBE-Prozessen berichtet, beobachten wir auch in der Sputterepitaxie Risse im GaN, wenn es direkt auf AlN gewachsen wird. Eine stufenweise oder kontinuierliche Verspannungsanpassung erfordert das Wachstum ternärer AlGaN-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung. Für das hier untersuchte reaktive Sputterverfahren konnte erstmalig gezeigt werden, dass die Komposition des AlGaN linear mit der Leistung der Al- und Ga-Targets zusammenhängt und so der gesamte Kompositionsbereich abgedeckt werden kann. Ferner ergibt sich, dass die Wachstumsparameter der beiden binären Materialien ineinander übergehen. Beispielsweise zeigt sich eine Abhängigkeit der Komposition und Qualität von der Wachstumstemperatur, was durch die Desorption von Gallium erklärt werden kann. Die Änderung der Komposition durch einen gesteigerten Ammoniakfluss lässt sich auf die gesunkene Targetspannung am Galliumtarget

zurückführen. Die Morphologien einzelner Schichten unterschiedlicher Komposition sind im Allgemeinen glatt, jedoch müssen die Wachstumsparameter kompositionsabhängig angepasst werden. Schichten mit einem hohen Aluminiumgehalt verhalten sich ähnlich wie das AlN und benötigen eine höhere Wachstumstemperatur als Schichten, die mit mehr Gallium gewachsen wurden, welche wiederum einen größeren Ammoniakfluss erfordern, um Punktdefekte in der Oberfläche schließen zu können, ähnlich zum Wachstum von reinem GaN.

Als proof-of-concept konnte eine Transistorstruktur auf Si (111) gewachsen werden, die aus AlN, zwei AlGaN-Schichten, GaN und einer 25 nm dicken AlGaN-Schicht bestand. In dieser Struktur konnte mittels einer reziproken Gitterkarte nachgewiesen werden, dass die AlGaN-Schichten eine Verspannung zum AlN aufweisen und dass die oberste AlGaN-Schicht pseudomorph auf dem GaN aufgewachsen wurde. Die Durchbruchfeldstärke der Struktur wurde zu ca. 2.5 MV/cm ermittelt, was ein vielversprechender Wert ist, um damit Hochleistungsbaulemente herzustellen. Weiterhin konnte durch den Einsatz von AlGaN-Schichten eine Versetzungsdichtereduzierung in Wachstumsrichtung nachgewiesen werden.

Als Qualitätsmerkmal für den erreichten Stand des Verfahrens kann auch die GaN-typische, bandkantennahe Photolumineszenz angeführt werden, die einerseits die kristallografische Perfektion der Schicht und andererseits die Reinheit des Prozesses widerspiegelt.

Zukünftige Arbeiten sollten u. A. aufklären, welche Verunreinigungen prozessbedingt in den gewachsenen Schichten eingebaut werden. Darauf aufbauend sind gezielte n- und p-Dotierungen im GaN und im AlN weiterführende Bausteine zur Realisierung von pn-Übergängen und Lichtemittern. Letzteres erfordert für den sichtbaren Spektralbereich auch die Entwicklung eines Wachstumsprozesses für InGaN.

Literaturverzeichnis

1. S. Nakamura, T. Mukai, und M. Senoh. High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics* **30**, L1998 (1991)
2. S. Nakamura, T. Mukai, und M. Senoh. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters* **64**, 1687 (1994)
3. H. Amamo, M. Kito, K. Hiramatsu, und I. Akasaki. P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI). *Japanese Journal of Applied Physics* **28**, L2112 (1989)
4. Schlotter, P., Schmidt, R. und Schneider. Luminescence conversion of blue light emitting diodes. *Applied Physics A* **64**, 417 (1997)
5. M.A. Würtele, T. Kolbe, M. Lipsz, A. Külberg, M. Weyers, M. Kneissl, und M. Jekel. Application of GaN-based ultraviolet-C light emitting diodes – UV LEDs – for water disinfection. *Water Research* **45**, 1481 (2011)
6. M.J. Ikeda, and S. Uchida, Blue-Violet Laser Diodes Suitable for Blu-ray Disk. *Physica Status Solidi a* **194**, 407 (2002)
7. Y.K. Su, S.J. Chang, C.H. Chen, J.F. Chen, G.C. Chi, J.K. Sheu, W.C. Lai, und J.M. Tsai. GaN Metal–Semiconductor–Metal Ultraviolet Sensors With Various Contact Electrodes. *IEEE Sensor Journal* **2**, 366 (2002)
8. S. Thalhammer, A. Hörner, M. Küß, S. Eberle, F. Pantle, A. Wixforth, und W. Nagel. GaN Heterostructures as Innovative X-ray Imaging Sensors—Change of Paradigm, *Micromachines* **13**, 147 (2022)
9. M. Eickhoff, J. Schalwig, G. Steinhoff, O. Weidemann, L. Görgens, R. Neuberger, M. Hermann, B. Baur, G. Müller, O. Ambacher, und M. Stutzman. Electronics and sensors based on pyroelectric AlGaIn/GaN heterostructures. *Physica Status Solidi C* **0**, 1908 (2003)
10. C. Ma, und Z. Gu. Review on Driving Circuits for Wide-Bandgap Semiconductor Switching Devices for Mid- to High-Power Applications. *Micromachines* **12**, 65 (2021)
11. R. Higgelke. 3-kW-On-Board-Charger mit GaN-Transistoren. *Elektroniknet.de*, 16.10.2019
12. GaN power ICs for efficient charging of electric vehicles. *Internationales-Verkehrswesen.de*, 08.05.2019
13. R. Higgelke. GaN macht Elektromobilität kostengünstiger. *Elektroniknet.de* 19.03.2020

14. J. Morra. GaN is Pushing the Envelope in Power Electronics. *Electronidesign.com*, 18.08 2022.
15. D.D. Geszaldo. GaN Devices in LiDAR System Design. *EE Times Europe*, 04.01.2021
16. S. Pearton, und R. Deist. Review of radiation damage in GaN-based materials and devices. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **31**, 050801 (2013)
17. L. Jenner. NASA Studies Space Applications for GaN Crystals. *NASA Space Tech*. 07.08.2018
18. R.P. Tompkins, T.A. Walsh, M.A. Derenge, K.W. Kirchner, S. Zhou, C.B. Nguyen, K.A. Jones, P. Suvarna, M. Tungare, N. Tripathi, und F.S. Shahedipour-Sandvik. The effect of carbon impurities on lightly doped MOCVD GaN Schottky diodes. *Journal of Materials Research* **26**, 2895 (2011)
19. H. Li, S. Keller, S.H. Chan, J. Lu, S.P. DenBaars, und U.K. Mishra. Unintentional gallium incorporation in AlN and its impact on the electrical properties of GaN/AlN and GaN/AlN/AlGaIn heterostructures. *Semiconductor Science Technologies* **30**, 055015 (2015)
20. P. Chauhan, S. Hasenöhrl, L. Vančo, P. Šiffalovič, E. Dobročka, D. Machajdík, A. Rosová, F. Gucmann, J. Kováč Jr, I. Maňko, M. Kuball, und J. Kuzmík. A systematic study of MOCVD reactor conditions and Ga memory effect on properties of thick InAl(Ga)N layers: a complete depth-resolved investigation. *CrystEngComm* **22**, 130 (2020)
21. W.V. Lundin, A.V. Sakharov, E.E. Zavarin, M.A. Sinitsyn, A.E. Nikolaev, G.A. Mikhailovsky, P.N. Brunkov, V.V. Goncharov, B.Ya. Ber, D.Yu. Kazantsev und A.F. Tsatsulnikov. Effect of Carrier Gas and Doping Profile on the Surface Morphology of MOVPE Grown Heavily Doped GaN:Mg Layers. *Fabrication, Treatment, and Testing of Materials and Structures* **43**, 963 (2009)
22. A. Dadgar, und M. Weyers. *Nitride Semiconductors in Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE): Growth, Materials Properties and Applications* (2019). ISBN: 978-1-119-31303-8.
23. A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, O. Contreras, F. Bertram, T. Rieman, A. Reihner, M. Kunze, I. Daumiller, A. Krtschil, A. Diez, A. Kaluza, A. Modlich, M. Kamp, J. Christen, F.A. Ponce, E. Kohn, und A. Krost. MOVPE growth of GaN on Si(1 1 1) substrates. *Journal of Crystal Growth* **248**, 556 (2003)
24. Z. Yu, M.A.L. Johnson, J.D. Brown, N.A. El-Masry, J.F. Muth, J.W. Cook, JR, J.F. Schentzina, K.W. Haberern, H.S. Kong, und J.A. Edmond. Epitaxial lateral overgrowth of GaN on SiC and Sapphire Substrates. *Journal of Nitride Semiconductors Research* **4**, 447 (1999)
25. U. Seifert, U. Heisig, G. Teschner, und J. Strümpfel. 40 Jahre industrielles Magnetron-Sputtern in Europa. *Vakuum in Forschung und Praxis* **27**, 21 (2015)

26. N. Susilo, S. Hagedorn, D. Jaeger, H. Miyake, U. Zeimer, C. Reich, B. Neuschulz, L. Sulmoni, M. Guttman, F. Mehnke, C. Kuhn, T. Wernicke, M. Weyers, und M. Kneissl. AlGaN-based deep UV LEDs grown on sputtered and high temperature annealed AlN/sapphire. *Applied Physics Letters* **112**, 041110 (2018)
27. S. Liu, Y. Yuan, S. Sheng, T. Wang, J. Zhang, L. Huang, X. Zhang, J. Kang, W. Luo, Y. Li, H. Wang, W. Wang, C. Xiao, Y. Liu, Q. Wang, und X. Wang. Four-inch high quality crack-free AlN layer grown on a high-temperature annealed AlN template by MOCVD. *Journal of Semiconductors* **42**, 122804 (2021)
28. H. Miyake, C. Lin, K. Tokoro, und K. Hiramatsu. Preparation of high-quality AlN on sapphire by high-temperature face-to-face annealing, *Journal of Crystal Growth* **456**, 155 (2016)
29. T. Akiyama, M. Uchino, K. Nakamura, T. Ito, S. Xiao, und H. Miyake. Structural analysis of polarity inversion boundary in sputtered AlN films annealed under high temperatures. *Japanese Journal of Applied Physics* **58**, 120502 (2019)
30. L. Zhao, K. Yang, Y. Ai, L. Zhang, X. Niu, H. Lv, und Y. Zhang. Crystal quality improvement of sputtered AlN film on sapphire substrate by high-temperature annealing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **29**, 13766 (2018)
31. D. Solonenko, C. Schmidt, C. Stoeckel, K. Hiller, und D. R. T. Zahn. The Limits of the Post-Growth Optimization of AlN ThinFilms Grown on Si(111) via Magnetron Sputtering. *Physics status solidi b* **257**, 1900400 (2020)
32. K. Ueno, A. Kobayashi, und H. Fujioka. Characteristics of unintentionally doped and lightly Si-doped GaN prepared via pulsed sputtering. *AIP Advances* **9**, 075123 (2019)
33. T. Fuetani, K. Ueno, A. Kobayashi, and H. Fujioka. Wide range doping controllability of p-type GaN films prepared via pulsed sputtering. *Applied Physics Letters* **114**, 032102 (2019)
34. Y. Arakawa, K. Ueno, A. Kobayashi, J. Ohta, und H. Fujioka. High hole mobility p-type GaN with low residual hydrogen concentration prepared by pulsed sputtering. *APL Materials* **4**, 086103 (2016)
35. J. Shon, J. Ohta, K. Ueno, A. Kobayashi, und H. Fujioka. Fabrication of full-color InGaN-based light-emitting diodes on amorphous substrates by pulsed sputtering. *Scientific Reports* **4**, 5325 (2014)
36. K. Ueno, E. Kishikawa, J. Ohta, und H. Fujioka. N-polar InGaN-based LEDs fabricated on sapphire via pulsed sputtering. *APL Materials* **5**, 026102 (2017)
37. M. Juniad. Magnetron Sputter Epitaxy of GaN Epilayers and Nanorods. Linköping (Schweden) : Linköping Studies in Science and Technology, (2012).

38. H. Morkoc. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. (2009), ISBN:978-3-527-62843-8
39. O. Ambacher. Growth and applications of Group III-nitrides. *Journal of Applied Physics* **31**, 2653 (1998)
40. H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, S. Chichibu, H. Hamaguchi, P. Hacke, und S. Yoshida. Growth and characterization of cubic GaN. *Journal of Crystal Growth* **178**, 113 (1997)
41. M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, und T. Kawamura. Low Temperature Growth of GaN and AlN on GaAs Utilizing Metalorganics and Hydrazine. *Japanese Journal of Applied Physics* **25** L945 (1986)
42. A. Trampert, O. Brandt, H. Yang, und K.H. Ploog. Direct observation of the initial nucleation and epitaxial growth. *Applied Physic Letters*. **70**, 583 (1997)
43. S. Miyoshi, K. Onabe, N. Ohkouchi, H. Yaguchi, R. Ito, S. Fukatsu, and Y. Shiraki. MOVPE growth of cubic GaN on GaAs using dimethyihydrazine. *Journal Crystal Growth* **124** 439 (1992)
44. I. Vurgaftmann, und J.R. Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics* **94**, 6 (2003)
45. J.H. Edgar. Properties of group III nitrides. (1994). ISBN: 0-85296-818-3.
46. A. Krost, und A. Dagar. GaN-based Devices on Si. *Physica Status Solidi A* **194**, 361 (2002)
47. L. Vegard. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik* **5**, 17 (1921)
48. M. Stutzmann, O. Ambacher, M. Eickhoff, U. Karrer, A. Lima Pimenta, R. Neuberger, J. Schalwig, R. Dimitrow, P.J. Schuck, und R.D. Grober. Playing with Polarity. *Physica Status Solidi B* **228**, 505 (2001)
49. R. M. Feenstra, J. E. Northrup, and J. Neugebauer. Review of Structure of Bare and Adsorbate-Covered GaN(0001) Surfaces. *Journal of Nitride Semiconductor Research* **7**, 3 (2002)
50. E.S. Hellman. The Polarity of GaN: a Critical Review. *Journal of Nitride Semiconductor Research* **11**, 3 (1998)
51. J. Zuniga-Perez, V. Consonni, L. Lymperakis, X. Kong, A. Trampert, S. Fernandez-Garrido, O. Brandt, H. Renevier, S. Keller, K. Hestroffer, M. R. Wagner, J.S. Reparaz, F. Akyol, S. Rajan, S. Rennesson, T. Palacios, and G. Feuillet. Polarity in GaN and ZnO: Theory, measurement, growth and devices. *Applied Physics Reviews* **3**, 041303 (2006)
52. Koleske, D. D., Wickenden, E., Henry, R.L., DeSisto, W.J., und R.J. Gorman. Growth model for GaN with comparison to structural, optical, and electrical properties. *Journal of Applied Physics* **84**, 1998 (1998)

53. S. Ploch, T. Wernicke, D. V. Dinh, M. Pristovsek, und M. Kneissl. Surface diffusion and layer morphology of (11-22) GaN grown by metal-organic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics* **111**, 033526, (2012)
54. R. G. Banal, M. Funato, und Y. Kawakami. Surface diffusion during metalorganic vapor phase epitaxy. *Physica Status Solidi C* **6**, 599 (2009)
55. Z.Y. Fan, und N. Newman. Experimental determination of the rates of decomposition and cation desorption from AlN surfaces. *Materials Science and Engineering B* **87**, 244 (2001)
56. Y. Kangawa, T. Akiyama, T. Ito, K. Shiraishi, und T. Nakayama. Surface Stability and Growth Kinetics of Compound Semiconductors: An Ab Initio-Based Approach. *materials* **6**, 3309 (2013)
57. O. Ambacher, M.S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R.A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier, und G. Dollinger. Thermal stability and desorption of Group III nitrides prepared by metal organic chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **14**, 3532 (1996)
58. S. Fernández-Garrido, G. Koblmüller, E. Calleja, and J.S. Speck. In situ GaN decomposition analysis by quadrupole mass spectrometry and reflection high-energy electron diffraction. *Journal of applied Physics* **104**, 033541 (2008)
59. G.B. Stringfellow. *Organometallic vapor phase epitaxy: theory and practice*. (1996). ISBN: 0-12-673840-8.
60. A. Dadgar, M. Poschenrieder, A. Reiher, J. Bläsing, J. Christen, A. Krtschil, T. Finger, T. Hempel, A. Diez, and A. Krost. Reduction of stress at the initial stages of GaN growth on Si(111). *Applied Physics Letters* **82**, 28 (2003)
61. M. Bah, D. Valente, M. Leseq, N. Defrance, M.G. Barros, J. De Jaeger, E. Frayssinet, R. Comyn, T.H. Ngo, D. Alquier, and Y. Cordier. Electrical activity at the AlN/Si Interface: identifying the main origin of propagation losses in GaN-on-Si devices at microwave frequencies. *Scientific Reports* **10**, 14166 (2020)
62. A. N. Alexeev, V. P. Chaly, D. M. Krasovitsky, V. V. Mamaev, S. I. Petrov, und V. G. Sidorov. Features and benefits of III-N growth by ammonia-MBE and plasma assisted MBE. *Journal of Physics: Conference Series* **541**, 012030 (2014)
63. A. Ichimiya, und P. I. Cohen. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. (2004). ISBN: 9780521453738.
64. E. Richter, Ch. Hennig, M. Weyers, F. Habel, J.D. Tsay, W.Y: Liu, P. Brückner, F. Scholz, Y. Makarov, A. Segal, und J. Kaeppler. Reactor and growth process optimization for growth of thick GaN layers on sapphire substrates by HVPE. *Journal of Crystal Growth* **81**, 277 (2005)

65. J.E. Greene. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **35**, 05C204 (2017)
66. D. Depla, und S. Mahieu. *Reactive Sputter Deposition*. (2008) ISBN: 978-3-540-76662-9
67. D. Güttler. An Investigation of Target Poisoning during Reactive Magnetron Sputtering. *Dissertation*. Technische Universität Dresden, (2008)
68. K. Ellmer, R. Cebulla, und R. Wendt. Characterization of a magnetron sputtering discharge with simultaneous RF- and DC- excitation of the plasma for the deposition of transparent and conductive ZnO:Al-films. *Surface and Coatings Technology* **98**, 1251 (1998)
69. J. Musil, J. Lesina, J. Vlcek, und T. Tölg. Pulsed dc magnetron discharge for high-rate sputtering of thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **19**, 420 (2001)
70. A. Wiatrowski, W. M. Posadowski, und Z. J. Radzimski. Pulsed dc self-sustained magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **26**, 1277 (2008)
71. D. Lundin, The HiPIMS Process. *Dissertation*, Linköping University, Plasma and Coatings Physics Division (2010).
72. W.D. Münz, M. Schenkel, S. Kunkel, J. Paulitsch, und K. Bewilogua. Industrial Applications of HIPIMS. *Journal of Physics: Conference Series* **100**, 082001 (2008)
73. K. Bernátová, M. Fekete, P. Klein, J. Hnilica, und P. Vasřina. Ionisation fractions of sputtered titanium species at target and substrate region in HiPIMS. *Plasma Sources Science and Technology* **29**, 055010 (2020)
74. S. Konstantinidisa, J. P. Dauchot, M. Ganciu, A. Ricard, und M. Hecq. Influence of pulse duration on the plasma characteristics in high-power pulsed magnetron discharges. *Journal of Applied Physics* **99**, 013307 (2006)
75. D.Depla, S.Mahieu, und J.E.Greene. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)* (2010) ISBN: 978-0-815-52032-0
76. A.M. Myers, J.R. Doyle, und D.N. Ruzic. Monte Carlo simulations of sputter atom transport in low-pressure sputtering: The effects of interaction potential, sputter distribution, and system geometry. *Journal of Applied Physic*. **72**, 3064 (1992)
77. D. Depla, und W.P. Leroy. Magnetron sputter deposition as visualized by Monte Carlo modeling. *Thin Solid Films* **520**, 6337 (2012)

78. Y. Kudriavtsev, A. Villegas, A. Godines, und R. Asomoza. Calculation of the surface binding energy for ion sputtered particles. *Applied Surface Science* **239**, 273 (2005)
79. I. Petrov, I. Ivanov, V. Orlinov, und J.-E. Sundgren. Comparison of magnetron sputter deposition conditions in neon, argon, krypton, and xenon discharges. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **11**, 5 (1993)
80. S. Schmidt, Z. Czigány, G. Greczynski, J. Jensen, und L. Hultman. Influence of inert gases on the reactive high power pulsed magnetron sputtering process of carbon-nitride thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **31**, 1 (2013)
81. E.G. Sheikin. The pressure dependence of the deposition rate in a magnetron sputter system. *Thin Solid Films* **574**, 52 (2015)
82. M.S. Sultan. Effect of Gas Pressure and Flow Rate on the Plasma Power and Deposition Rate in Magnetron Sputtering System. *Research Journal of Nanoscience and Engineering* **2**, 1 (2018)
83. B. Luo, J. Zhang, W. Li, K. Li, X. Wang, und W. Wu. Investigation on Target Erosion and Effect of Deposition Rate on Microstructure and Properties of Sputtered Be Coating. *Journal of Materials Engineering and Performance* **27**, 4043 (2018)
84. A. Anders. Deposition rates of high power impulse magnetron sputtering: Physics and economics. *Journal of Vacuum Science and Technology* **28**, 4 (2010)
85. K. LI, H. JIN, D. WANG, und Y. TANG. Preparation of AlN thin films for film bulk acoustic resonator application by radio frequency sputtering. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* **10**, 464 (2009)
86. R. Chodun, K. Nowakowska-Langier, und K. Zdunek. Methods of optimization of reactive sputtering conditions of Al target during AlN films deposition. *Materials Science-Poland* **33**, 894 (2015)
87. E. Särhammar, K. Strijckmans, T. Nyberg, S. Van Steenberge, S. Berg, und D. Depla. A study of the process pressure influence in reactive sputtering aiming at hysteresis elimination. *Surface and Coatings Technology* **232**, 357 (2013)
88. S. Berg, und T. Nyberg. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering process. *Thin Solid Films* **476**, 215 (2005)
89. K. Strijckmans, R. Schelfhout, und D. Depla. Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process. *Journal of Applied Physics* **124**, 241101 (2018)

90. C. Saringer, and R. Franz. Effect of discharge power on target poisoning and coating properties in reactive magnetron sputter deposition of TiN. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **34**, 041517 (2016)
91. H. Kakati, und S. M. Borah. Study of hysteresis behaviour in reactive sputtering of cylindrical magnetron plasma. *Chinese Physics B* **24**, 125201 (2015)
92. Q. Wang, L. Fang, Q. Liu, L. Chen, Q. Wang, und X. Meng. Target Voltage Hysteresis Behavior and Control Point in the Preparation of Aluminum Oxide Thin Films by Medium Frequency Reactive Magnetron Sputtering. *Coatings* **8**, 146 (2018)
93. K. Strijckmans, F. Moens, and D. Depla. Perspective: Is there a hysteresis during reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering (R-HiPIMS)? *Journal of Applied Physics* **121**, 080901 (2017)
94. Nils. A.K. Kaufmann, L. Lahourcade, B. Hourahine, D. Martin, and N. Grandjean. Critical impact of Ehrlich–Schwöbel barrier on GaN surface morphology during homoepitaxial growth. *Journal of Crystal Growth* **36**, 433 (2016)
95. S. S. Kushvaha, P. Pal, A. K. Shukla, Amish G. Joshi, Govind Gupta, M. Kumar, S. Singh, Bipin K. Gupta, and D. Haranath. Effect of growth temperature on defects in epitaxial GaN film grown by plasma assisted molecular beam epitaxy. *AIP ADVANCES* **4**, 027114 (2014)
96. A. L. Corrión, F. Wu, and J. S. Speck. Growth regimes during homoepitaxial growth of GaN by ammonia molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics* **112**, 054903 (2012)
97. R. Snyders, R. Gouttebaron, J. P. Dauchot and M. Hecq. Mass spectrometry diagnostic of dc magnetron reactive sputtering. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 618 (2003)
98. A. Bousquet, L. Spinelle, J. Cellier, and E. Tomasella. Optical Emission Spectroscopy Analysis of Ar/N₂ Plasma in Reactive Magnetron Sputtering. *Plasma Processes and Polymers* **6**, 605 (2009)
99. J.A. Thornton. Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology* **830**, 12 (1975)
100. A. Anders. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films* **518**, 4087 (2010)
101. E. Mirica, G. Kowach, und H. Du. Modified Structure Zone Model to Describe the Morphological Evolution of ZnO Thin Films Deposited by Reactive Sputtering. *Crystal Growth and Design* **157**, 4 (2004)
102. W.H. Bragg, und W.L. Bragg. *X-rays and crystal structure*. London : G. Bell & Sons, (1915)

103. A. Authier. *Dynamical theory of X-ray diffraction*. (2001) ISBN: 978-1-4020-5407-5
104. U. Pietsch, V. Holý, und T. Baumbach. *High-Resolution X-Ray Scattering*. (2004) ISBN: 978-1-4757-4050-9
105. M.A. Moram, und M.E. Vickers. X-ray diffraction of III-Nitrides. *Reports on Progress in Physics* **72**, 036202 (2009)
106. H. Amano, N. Watanabe, N. Koide und I. Akasaki. Room-temperature low-threshold surface-stimulated emission by optical pumping from AlGaIn/GaN double heterostructure. *Japanese Journal of Applied Physics* **32**, L1000 (1993)
107. P. Pobedinskas, J. Bolsée, W. Dexters, B. Ruttens, V. Mortet, und K. Haenen. Thickness dependent residual stress in sputtered AlN thin films. *Thin Solid Films* **520**, 180 (2012)
108. C.R. Aita. Basal orientation aluminum nitride grown at low temperature by rf diode sputtering. *Journal of Applied Physics* **53**, 1807 (1982)
109. C. Cheng, Y. Chen, H. Wang, und W. Chen. Low-temperature growth of aluminum nitride thin films on silicon by reactive radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **14**, 2238 (1996)
110. M. Schneider, A. Bittner, F. Patocka, M. Stöger-Pollach, E. Halwax, und U. Schmid. Impact of the surface-near silicon substrate properties on the microstructure of sputter-deposited AlN thin films. *Applied Physics Letters* **101**, 221602 (2012)
111. M, A, Moreira, T. Törndahl, I. Katardjiev, und T. Kubart. Deposition of highly textured AlN thin films by reactive high power impulse magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **33**, 021518 (2015)
112. K. Aissa, A. Achour, O. Elmazria, Q. Simon, M. Elhosni, P. Boulet, S. Robert, und M. A. Djouadi. AlN films deposited by dc magnetron sputtering and high power impulse magnetron sputtering for SAW applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* **48**, 145307 (2015)
113. J.C. Loretz, B. Despax, P. Marti, und A. Maze. Hydrogenated aluminum nitride thin films prepared by r.f. reactive sputtering. Infrared and structural properties. *Thin Solid Films* **265**, 15 (1995)
114. W. Yang, P. Wang, Z. Liu, L. Mi, S. Chen, und F. Li. Enhanced dissociation and ionization of N₂ in a pulsed discharge by adding NH₃ or CH₄ into nitrogen gas. *Journal of Applied Physics* **33**, 3233 (2000)
115. C. Wu, J. Wang, M. Chan, T. T. Chen, und S. Gwo. Heteroepitaxy of GaN on Si(111) realized with a coincident-interface AlN/beta-Si₃N₄(0001) double-buffer structure. *Applied Physics letters* **83**, 4530 (2003)

116. M. Charles, A. Bavard, R. Bouis, Y. Baines, und R. Escoffier. Developments in understanding the nucleation of AlN on silicon by MOCVD and its effects on defects. *Physics status solidi A* **214**, 1600431 (2017)
117. A.P. Lange, X.L. Tan, C.S. Fadley, und S. Mahajan. Structure and chemistry of aluminum predeposition layers in AlN epitaxy on (111) silicon. *Acta Materialia* **115**, 94 (2016)
118. K.Y. Zanga, L.S. Wang, S.J. Chua, und C.V. Thompson. Structural analysis of metalorganic chemical vapor deposited AlN nucleation layers on Si (1 1 1). *Journal of Crystal Growth* **268**, 515 (2004)
119. S. Dasgupta, F. Wu, J.S. Speck, und U.K. Mishra. Growth of high quality N-polar AlN (000-1) on Si(111) by plasma assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters* **94**, 151906 (2009)
120. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, und L. Kacprzak. *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition*. (1990). ISBN: 978-0-87170-403-0.
121. O. Krause, H. Ryssel, und P. Pichler. Determination of aluminum diffusion parameters in silicon. *Journal of applied Physics* **91**, 5645 (2002)
122. F. Chaumeton, S. Gauthier, und D. Martrou. In-situ NC-AFM measurements of high quality AlN(0001) layers grown at low growth rate on 4H-SiC(0001) and Si(111) substrates using ammonia molecular beam epitaxy. *AIP Advances* **5**, 067108 (2015)
123. L. Huang, Y. Li, W. Wang, X. Li, Yulinzheng, H. Wang, Z. Zhang, und G. Li. Growth of high-quality AlN epitaxial film by optimizing the Si substrate surface. *Applied Surface Science* **435**, 163 (2018)
124. G.F. Iriarte, J.G. Rodríguez, und F. Calle. Synthesis of c-axis oriented AlN thin films on different substrates: A review. *Materials Research Bulletin* **45**, 1039 (2010)
125. K. Sato, J. Ohta, S. Inoue, A. Kobayashi, und H. Fujioka. Room-Temperature Epitaxial Growth of High Quality AlN on SiC by Pulsed Sputtering Deposition. *Applied Physics Express* **2**, 011003 (2009)
126. A. Dadgar, A. Krost, J. Christen, B. Bastek, F. Bertram, A. Krtischil, T. Hempel, J. Bläsing, U. Haboeck und A. Hoffmann. MOVPE growth of high-quality AlN. *Journal of Crystal Growth* **297**, 306 (2006)
127. H.P.D. Schenk, U. Kaiser, G.D. Kipshidze, A. Fissel, J. Kräußlich, H. Hobert, J. Schulze, und Wo. Richter. Growth of atomically smooth AlN films with a 5:4 coincidence interface on Si(111) by MBE. *Materials Science and Engineering B* **59**, 84 (1999)
128. M. Imura, K. Nakano, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, T. Noro, T. Takagi, und A. Bandoh. High-Temperature Metal-Organic Vapor Phase Epitaxial Growth of AlN on Sapphire

- by Multi Transition Growth Mode Method Varying V/III Ratio. *Japanese Journal of Applied Physics* **41**, 8639 (2006)
129. Y. Feng, H. Wei, S. Yang, Z. Chen, L. Wang, S. Kong, und G. Zhao. Competitive growth mechanisms of AlN on Si (111) by MOVPE. *Scientific Reports* **4**, 6416 (2014)
 130. G. W. Auner, F. Jin, V. M. Naik, und R. Naik. Microstructure of low temperature grown AlN thin films on Si(111). *Journal of applied Physics* **85**, 7879 (1999)
 131. W. J. Meng, J. Heremans, und Y. T. Cheng. Epitaxial Growth of aluminum nitride on Si(111) by reactive sputtering. *Applied Physics Letters* **59**, 2097 (1991)
 132. V. Kueller, A. Knauer, U. Zeimer, M. Kneissl, und M. Weyers. Controlled coalescence of MOVPE grown AlN during lateral overgrowth. *Journal of Crystal Growth* **368**, 83 (2013)
 133. S. Hagedorn, A. Knauer, A. Mogilatenko, E. Richter, und M. Weyers. AlN growth on nano-patterned sapphire: a route for cost efficient pseudo substrates for deep UV LEDs. *Physica Status Solidi A* **213**, 3178 (2016)
 134. H.J. Hovel, und J.J. Cuomo. Electrical and optical properties of rf-sputtered GaN and InN. *Applied Physics Letters* **20**, 71 (1972)
 135. S. Zembutsu, und M. Kobayashi. The growth of c-axis-oriented GaN films by D.C.-biased reactive sputtering. *Thin Solid Films* **129**, 289 (1985)
 136. T.L. Tansley, R.J. Egan, und C. Horrigan. Properties of sputtered nitrides semiconductors. *Thin Solid films* **164**, 441 (1988)
 137. T. Kikuma, K. Tominaga, K. Furutani, K. Kusaka, T. Hanabusa, und T. Mukai. GaN films deposited by planar magnetron sputtering. *Vacuum* **66**, 233 (2002)
 138. M. Junaid, C.L. Hsiao, J. Palisaitis, J. Jensen, P.O. Persson, L. Hultman, und J. Birch. Electronic-grade GaN(0001)/Al₂O₃(0001) grown by reactive DC-magnetron sputter epitaxy using a liquid Ga target. *Applied Physics Letters* **98**, 141915 (2011)
 139. R.H. Horng, D.S. Wu, S.C. Wei, S.H. Chan, und C.Y. Kung. A research on the persistent photoconductivity behavior of GaN thin films deposited by r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **343**, 642 (1999).
 140. S. Xue, X.Z. hang, R. Huang, und H. Zhuang. Effects of the sputtering time of ZnO buffer layer on the quality of GaN thin films. *Applied Surface Science* **254**, 6766 (2008)
 141. C.G. Zhang, L.F. Bian, W.D. Chen, und C.C. Hsu. Effects of ZnO interlayers on thick GaN/Si film prepared by RF magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth* **293**, 258 (2006)

142. A.N. Preschilla, S. Major, N. Kumar, I. Samajdar, and R.S. Srinivasa. Nanocrystalline gallium nitride thin films. *Applied Physics Letters* **77**, 1861 (2002)
143. B.S. Yadav, S.S. Major, and R.S. Srinivasa. Growth and structure of sputtered gallium nitride films. *Journal of Applied Physics* **102**, 073516 (2007)
144. P. Mohanta, D. Songh, R. Kumar, T. Ganguli, R.S. Srinivasa, and S.S. Major. Effects of ZnO buffer layer thickness on the epitaxial growth of GaN by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **544**, 238 (2013)
145. Q. X. Guo, W. J. Lu, D. Zhang, T. Tanaka, M. Nishio, and H. Ogawa. Growth condition dependence of structure and surface morphology of GaN films on (111)GaAs substrates prepared by reactive sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **22**, 1290 (2004)
146. B. S. Yadav, S. S. Major, and R. S. Srinivasa. Growth and structure of sputtered gallium nitride films. *Journal of Applied Physics* **102**, 073516 (2007)
147. Z. S. Schiaber, D. M. G. Leite, J. R. R. Bortoleto, P. N. Lisboa-Filho, and J.H. D. da Silva. Effects of substrate temperature, substrate orientation, and energetic atomic collisions on the structure of GaN films grown by reactive sputtering. *Journal of Applied Physics* **114**, 183515 (2013)
148. T. Watanabe, J. Ohta, T. Kondo, M. Ohashi, K. Ueno, A. Kobayashi, and H. Fujioka. AlGaIn/GaN heterostructure prepared on a Si (110) substrate via pulsed sputtering. *Applied Physics Letters* **104**, 182111 (2014)
149. T. Motomura, T. Tabaru, Y. Fujio, and T. Okuyama. Influence of nitrogen gas flow ratio on gallium nitride film growth using high-density convergent plasma sputtering device at room temperature. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **39**, 013001 (2021)
150. A. Prabaswara, J. Birch, M. Juniad, E. A. Serban, L. Hultmann, and C. Hsiao. Review of GaN Thin Film and Nanorod Growth Using Magnetron Sputter Epitaxy. *Applied Sciences* **10**, 3050 (2020)
151. G.H. Gitzen, and W.H. Wagner. Gallium. *Journal of Chemical Education* **29**, 162, (1952)
152. F. Steib, T. Remmele, J. Gülink, S. Fündling, A. Behrens, H. Wehmann, M. Albrecht, M. Straßburg, H. Lugauer, and A. Waag, Defect generation by nitrogen during pulsed sputter deposition of GaN, *Journal of Applied Physics*, **124**, 175701 (2018)
153. T. Shirai, J. Reader, A. E. Kramida, and J. Sugar. Spectral Data for Gallium: Ga I through Ga XXXI. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **36**, 509 (2007)

154. G.A. Bleykher, V.P. Krivobokov, A.V. Yurjeva, and I. Sadykova. Energy and substance transfer in magnetron sputtering systems with liquid-phase target. *Vacuum* **11**, 124 (2016)
155. D. V. Sidelev, G. A. Bleykher, V. P. Krivobokov, and Z. Koishybayeva. High-rate magnetron sputtering with hot target. *Surface and Coating Technol.* **168**, 308 (2016)
156. G.A. Bleykher, A.O. Borduleva, A.V. Yuryeva, V.P. Krivobokov, J. Lančok, J. Bulří, J. Drahokoupil, L. Klimša, J. Kopeček, L. Fekete, R. Čtvrtlík, and J. Tomašík. Features of copper coatings growth at high-rate deposition using magnetron sputtering systems with a liquid metal target. *Surface and Coating Technology* **111**, 324 (2017)
157. R. Johnston, and H. Speiser. Vapor Pressures of Inorganic Substances. IX. Gallium 1. *Journal of the American Chemical Society* **6**, 75 (1953)
158. B. Litzén, and U. Isberg. Revised and extended analysis of Ga II. *Physica Scripta* **31**, 533 (1985)
159. O. Brandt, Y. Jun Sun, L. Däweritz, and K. Ploog. Ga adsorption and desorption kinetics on M-plane GaN. *Physical Review B* **69**, 165326 (2004)
160. C. Adelman, J. Brault, G. Mula, B. Daudin, L. Lymperakis, and J. Neugebauer. Gallium adsorption on (0001) GaN surfaces. *Physical Review B* **67**, 165419 (2003)
161. P. Singh, J. M. Corbett, J. B. Webb, S. Charbonneau, F. Yang, and M. D. Robertson. Growth and characterization of GaN thin films by magnetron sputter epitaxy, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **16**, 786 (1998)
162. T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, and M. Ikeda. Characterization of threading dislocations in GaN epitaxial layers. *Applied Physics Letters* **76**, 3421 (2000)
163. E. Arslan, M. Ozturk, A. Teke, S. Ozcelik, and E. Ozbay. Buffer optimization for crack-free GaN epitaxial layers grown on Si(111) substrate by MOCVD. *Journal of Applied Physics* **41**, 155317 (2008)
164. T. Watanabe, J. Ohta, T. Kondo, M. Ohashi, K. Ueno, A. Kobayashi, and H. Fujioka. AlGaIn/GaN heterostructure prepared on a Si(110) substrate via pulsed sputtering. *Applied Physics Letters* **104**, 182111 (2014)
165. K. Cheng, M. Leys, S. Degroote, B. van Deale, S. Boeykens, J. Derluyn, M. Germain, G. van Tendeloo, J. Engelen, and G. Borghs. Flat GaN Epitaxial Layers Grown on Si(111) by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy Using Step-Graded AlGaIn Intermediate Layers. *Journal of Electronic Materials* **35**, 592 (2006)

166. J. Bläsing, A. Reiher, A. Dadgar, A. Diez, und A. Krost. The origin of stress reduction by low-temperature AlN interlayers. *Applied Physics Letters* **81**, 2722 (2002)
167. A. D. Bykhovski, B. L. Gelmont, und M. S. Shur. Elastic strain relaxation and piezoeffect in GaN-AlN, GaN-AlGaN and GaN-InGaN superlattices. *Applied Physics* **81**, 6332 (1998)
168. E. Valcheva, T. Paskova, G.Z. Radnoczi, L. Hultman, B. Monemar, H. Amano, und I. Akasaki. Growth-induced defects in AlN/GaN superlattices with different periods. *Physica B* **340**, 1129 (2003)
169. U. Mishra, P. Parikh, und Y. Wu. AlGaIn/GaN HEMTs—An Overview of Device Operation and Applications. *PROCEEDINGS OF THE IEEE* **90**, 1022 (2002)
170. B. Liu, R. Zhang, J. G. Zheng, X. L. Ji, D. Y. Fu, Z. L. Xie, D. J. Chen, P. Chen, R. L. Jiang, und Y.D. Zheng. Composition pulling effect and strain relief mechanism in AlGaIn/AlN distributed Bragg reflectors. *Applied Physics Letters* **98**, 261916 (2011)
171. O. Mitrofanov, S. Schmult, M. J. Manfra, T. Siegrist, N. G. Weimann, und A. M. Sergent, and R. J. Molnar. High-reflectivity ultraviolet AlGaIn/AlGaIn distributed Bragg reflectors. *Applied Physics Letters* **88**, 171101 (2006)
172. N. Nakada, M. Nakaji, H. Ishikawa, T. Egawa, M. Umeno, und T. Jimbo. Improved characteristics of InGaIn multiple-quantum-well light-emitting diode by GaN/AlGaIn distributed Bragg reflector grown on sapphire. *Applied Physics Letters* **76**, 1804 (2000)
173. W.W. Chow, und M. Kneissl,. Laser gain properties of AlGaIn quantum wells. *Journal of Applied Physics* **98**, 114502 (2005)
174. H. Shinoda, und N. Mutsukura. Structural properties of GaN and related alloys grown by radio-frequency magnetron sputter epitaxy. *Thin Solid Films* **516**, 2837 (2008)
175. J.L. Murray. The Al-Ga (Aluminum-Gallium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **4**, 183 (1983)
176. X. Weng, X. Su, F. Hu, L. He, Z. Zhang, W. Zhao, K. Wang, und S. Wang. Growth Al_xGa_{1-x}N films on Si substrates by magnetron sputtering and high ammoniated two-step method. *Journal of Alloys and Compounds* **667**, 346 (2016)
177. M.A. Moram, und M.E Vickers. X-ray diffraction of III-nitrides. *Reports on Progress in Physics* **72**, 036502 (2009)
178. R. Dalmaua, M. Moody, R. Schlessler, S. Mita, J. Xie, M. Feneberg, B. Neuschl, K. Thonke, R. Callazo, J. Tweedie, und Z. Sitar. Growth and Characterization of AlN and AlGaIn Epitaxial Films On AlN Single Crystal Substrates. *Journal of The Electrochemical Society* **158**, 530 (2011)

179. G.S. Huang, H.H. Yao, H.C. Kuo, und S.C. Wang. Effect of growth conditions on the Al composition and quality of AlGa_N film. *Materials Science and Engineering B* **136**, 29 (2007)
180. I.O. Mayboroda, A.A. Knizhnik, Yu.V. Grishchenko, I. S. Ezubchenko, M. L. Zhanaveskin, M. Yu. Presniakov, B.V. Potapkin, und V.A. Ilyin. Growth of AlGa_N under the conditions of significant gallium evaporation: phase separation and enhanced lateral growth. *Journal of Applied Physics* **122**, 105305 (2017)
181. E. Iliopoulos und T.D. Moustakas. Growth kinetics of AlGa_N films by plasma assisted molecular-beam epitaxy. *applied Physics Letters* **81**, 295 (2002)
182. C. He, Z. Qin, F. Xu, L. Zhang, J. Wang, M. Hou, S. Zhang, X. Wang, W. Ge und B. Shen. Mechanism of stress-driven composition evolution during hetero-epitaxy in a ternary AlGa_N system. *Scientific Reports* **6**, 25124 (2016)
183. S. Raghavan, I. C. Manning, X. Weng, und J. M. Redwing. Dislocation bending and tensile stress generation in GaN and AlGa_N films. *Journal of Crystal Growth* **359**, 35 (2012)
184. S. Raghavan and J. Redwing. Growth stresses and cracking in GaN films on (111)Si grown by metalorganic chemical vapor deposition. II. Graded AlGa_N buffer layers. *Journal of Applied Physics* **98**, 023515 (2005)
185. L. Shen, S. Heikman, B. Moran, R. Coffie, N.-Q. Zhang, D. Buttari, I. P. Smorchkova, S. Keller, S. P. DenBaars, und U.K. Mishra. AlGa_N/AlN/GaN High-Power Microwave HEMT. *IEEE Electron Device Letters* **22**, 457 (2001)
186. E. Bahat-Treidel, O. Hilt, F. Brunner, J. Würfl, und G. Tränkle. Punch-through Voltage Enhancement of AlGa_N/GaN HEMTs Using AlGa_N Double-Heterojunction Confinement. *Physica Status Solidi* **6**, 1373 (2009)
187. S. R. Lee, D. D. Koleske, K. C. Cross, J. A. Floro, und K. E. Waldrip, A. T. Wise, and S. Mahajan. In situ measurements of the critical thickness for strain relaxation in AlGa_N/GaN heterostructures. *Applied Physics Letters* **88**, 6164 (2004)
188. A. Able, W. Wegschneider, K. Engl, und J. Zweck. Growth of crack-free GaN on Si(1 1 1) with graded AlGa_N buffer layers. *Journal of Crystal Growth* **276**, 415 (2005)
189. M. Haebleren, D. Zhu, C. McAleese, M.J. Kappers, and C.J. Humphrey. Dislocation reduction in MOVPE grown GaN layers on (111)Si using SiN_x and AlGa_N layers. *Journal of Physics: Conference Series* **209**, 012017 (2010)
190. S.K. Mathis, A.E. Romanov, L.F. Chen, G.E. Beltz, W. Pompe, und J.S. Speck. Modeling of threading dislocation reduction in growing GaN layers. *Journal of Crystal Growth* **231**, 371 (2001)

191. D. Kovalev, B. Averboukh, D. Volm, B. K. Meyer, H. Amano, und I. Akasaki. Free exciton emission in GaN. *Physical Review B* **54**, 2518 (1996)
192. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, und R. J. Molnar. Phonon replicas associated with donor-bound-excitons in GaN. *Solid State Communications* **108**, 49 (1998)
193. M.A. Reshchikov, und H. Morkoc. Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics* **97**, 061301 (2005)
194. H.G. Grimmeiss, and B. Monemar. Low-Temperature Luminescence of GaN. *Journal of Applied Physics* **41**, 4054 (1970)
195. D. M. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude, B. K. Meyer, A. Hoffmann, L. Eckey, R. Heitz, T. Detchprom, H. Amano, und I. Akasaki. Properties of the yellow luminescence in undoped GaN epitaxial layers. *Physical Review B* **52**, 16702 (1995)
196. F. Zimmermann, J. Beyer, C. Röder, F. C. Beyer, E. Richter, K. Irmscher, und J. Heitmann. Current Status of Carbon-Related Defect Luminescence in GaN. *Physica Status Solidi A* **218**, 2100235 (2021)
197. C. Gupta, Y. Enatsu, G. Gupta, S. Keller, und U.K. Mishra, High breakdown voltage p-n diodes on GaN on sapphire by MOCVD. *Physica Status Solidi A* **213**, 878 (2016)
198. S. Hashimoto, K. Akita, T. Tanabe, H. Nakahata, K. Takeda, und H. Amano. Epitaxial Layers of AlGaIn Channel HEMTs on AlN Substrates. *SEI Technical Review* **71**, 83 (2010)
199. A. Dadgar, H. Hempel, J. Bläsing, O. Schulz, S. Frizte, J. Christen, und A. Krost. Improving GaN-on-silicon properties for GaN device epitaxy. *Physica Status Solidi C* **8**, 1503 (2011)
200. S. Heikman, S. Keller, T. Mates, S.P. DenBaars, und U.K. Mishra. Growth and characteristics of Fe-doped GaN. *Journal of Crystal Growth* **248**, 513 (2003)
201. A. Lesnik, M.P. Hoffmann, A. Fariza, J. Bläsing, H. Witte, P. Veit, F. Hörich, C. Berger, J. Hennig, A. Dadgar, und A. Strittmatter. Properties of C-doped GaN. *Physica Status Solidi B* **254**, 1600708 (2017)
202. W. Seifert, R. Franzheld, E. Butter, H. Sobotta, und V. Riede. On the Origin of Free Carriers in High-Conducting n-GaN. *Crystal Research and Technology* **18**, 383 (1983)
203. H. Wang und A.B. Chen. Calculation of shallow donor levels in GaN. *Journal of Applied Physics* **87**, 7859 (2000)
204. P. B. Klein, S. C. Binari, K. Ikossi, A. E. Wickenden, D. D. Koleske, und R. L. Henry. Current collapse and the role of carbon in AlGaIn/GaN high electron

mobility transistors grown by metalorganic vapor-phase epitaxy. *Applied Physics Letters* **79**, 3527 (2001)

