

MOVPE Wachstum und Eigenschaften von AlIn(Ga)N Schichten und Schichtsystemen

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. Christoph Hums

geb. am 13.01.1976 in Schrobenhausen

Gutachter: Prof. Dr. Alois Krost
Prof. Dr. Axel Hoffmann

eingereicht am: 25. Juni 2012

verteidigt am: 18. September 2012

Abstract

This work presents investigations on group-III-nitrides semiconductor epilayers and heterostructures, focusing on ternary Aluminium Indium Nitride (AlInN) and quaternary Aluminium Indium Gallium Nitride (AlInGaN). Such materials structures provide an additional degree of freedom with respect of band gap engineering, polarization and lattice adjustment and optoelectronic confinement for the design of electronic and optoelectronic group-III-nitride device structures. The growth of these compound semiconductor alloys was accomplished by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE), which is a very versatile growth technique to fabricate group III-nitride epilayers, but at the same time deemed to be extremely challenging due to the large processing parameter space. The formation of ternary and quaternary AlIn(Ga)N epilayers is further challenged due to the growth temperature gaps and vastly different partial pressures between the group III-nitride binaries, which lead to a spinodal decomposition in a wide composition range. To reduce lattice strain induced defects, previous investigations have shown that $Al_{1-x}In_xN$ alloys with $x = 0.174$ can be grown lattice matched to GaN, which enables the creation of strain-free heterostructures.

As described and discussed here, the pseudomorphic growth on GaN templates allows the growth of AlIn(Ga)N epilayers in a wide compositional range without detectable phase separations. The established processing window shows that growth temperatures above 740°C and an elevated V-III-ratio are required to maintain single-phase alloys. Under these conditions the indium concentration in the AlInGaN can be tailored by controlling the growth temperature, while the growth rate can be controlled by the aluminium precursor supply in the reaction zone.

As shown in this work, by optimizing the process parameter space for the growth of AlIn(Ga)N epilayers, an unmatched layer quality has been accomplished as indicated in the characterization results of the crystallographic layers properties. The fundamental physical properties such as the optical band gap are determined with high precision as function of alloy composition. The potential of AlInN and AlInGaN alloys and heterostructures for electronic and optoelectronic device structures has been reviewed for two prospective applications:

- To realize a group-III-nitride CMOS-like logic element that can operate at high working temperatures a field effect transistor (FET) with a hole conductivity would be an ideal candidate. Such a structure can be realized for AlInN/GaN heterostructures with indium concentration higher than 30% due the polarization fields induce a 2d hole gas at the interface. The viability of such a device has been investigated both experimentally and theoretically.
- Since interfacial electric fields limit the luminescence efficiency and thermal stability of group III-nitride based light emitters, new approaches are needed that reduce or avoid such fields in potential device structures. This work verified the substantial polarization reduction ability of AlInGaN epilayers as barrier material for emerging light emitting device structures.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Gruppe-III-Nitrid Schichten und Schichtstrukturen untersucht, wobei der Fokus auf dem ternären Aluminiumindiumnitrid (AlInN) und dem quaternären Aluminiumindiumgalliumnitrid (AlInGaN) liegt. Diese Materialien eröffnen in Bezug auf Bandlücke, Polarisation, Gitterkonstante und optischen Eigenschaften für das Design von elektronischen und optoelektronischen Bauelementen neue Freiheitsgrade. Die Verbindungshalbleiter wurden mittels der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) gezüchtet, welche eine sehr vielseitige Technik für die Herstellung von Gruppe-III-Nitriden ist, aber aufgrund des großen Prozessparameterraums als anspruchsvoll gilt. Die Züchtung von ternären und quaternären AlIn(Ga)N-Schichten ist zusätzlich herausfordernd, da die binären Gruppe-III-Nitride sehr unterschiedliche Wachstumstemperaturen und Partialdrücke haben, was zu einer ausgeprägten spinodalen Mischungslücke führt. Um durch Verspannung entstehende Kristallfehler zu minimieren, wurde bisher meist $Al_{1-x}In_xN$ mit $x = 0.174$ erzeugt, welches gitterangepasst zu GaN ist und damit die Herstellung spannungsfreier Heterostrukturen ermöglicht.

Wie hier gezeigt und diskutiert wird, können durch pseudomorphes Wachstum auf GaN-Pseudosubstraten AlIn(Ga)-Schichten in einem breiten Mischungsbereich erzeugt werden ohne das dabei Phasenseparation auftritt. Die Prozessparameter sind dabei so zu wählen, dass bei einem hohen V-III-Verhältnis die Wachstumstemperatur größer als 740°C ist. Sind diese Bedingungen erfüllt, so kann der Indiumanteil über die Temperatur und die Wachstumsgeschwindigkeit über das Aluminiumangebot im Reaktor gesteuert werden.

Untersuchungen der kristallographischen Eigenschaften der Schichten zeigen, dass durch die Optimierung der Prozessparameter für das Wachstum von AlIn(Ga)N, epi-Schichten in einer bisher unerreichten kristallinen Qualität hergestellt werden können. Wichtige physikalische Eigenschaften, wie die Bandlücke, konnten deshalb genauer bestimmt werden.

Das Potential von AlInN und AlInGaN Verbindungen für elektronische und optoelektronische Bauteile wurde für zwei zukünftige Anwendungen überprüft:

- Um eine CMOS-ähnliche Logik für hohe Betriebstemperaturen auf Basis der Gruppe-III-Nitride zu realisieren, sind Feldeffekttransistoren (FET) mit Löcherleitung ideal geeignet. Ein solches Bauelement sollte sich mit einer $Al_{1-x}In_xN/GaN$ -Heterostruktur mit einem Indiumgehalt, der größer als 30% ist, herstellen lassen, da sich an der Grenzfläche ein durch Polarisationsfelder induziertes 2d-Löchergas bildet. Die Realisierbarkeit eines solchen Bauelements wurde sowohl experimentell wie auch theoretisch untersucht.
- Da die elektrischen Felder an den Grenzflächen die Effizienz und thermische Stabilität der Lumineszenz von Gruppe-III-Nitrid Lichtemittern limitieren, sind neue Ansätze notwendig, um diese Felder in zukünftigen Bauelementen zu vermeiden oder zu reduzieren. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit AlInGaN als Barrierenmaterial eine deutliche Polarisationsreduktion erreicht werden kann.

Akronyme

2DEG	<i>2 dimensional electron gas</i>
2DHG	<i>2 dimensional hole gas</i>
AFM	<i>atomic force microscopy</i>
CB	<i>conduction band</i>
ccp	<i>cubic closest packing</i>
CMOS	<i>complementary metal oxide semiconductor</i>
DBR	<i>distributed bragg reflector</i>
DFT	<i>density functional theory</i>
DLP	<i>delta lattice parameter</i>
EL	<i>electroluminescence</i>
FEREM	<i>field emissions raster electron microscope</i>
FET	<i>field effect transistor</i>
FPs	<i>Fabry Perot interference</i>
GIXRD	<i>gracing incidence X-Ray diffraction</i>
GIXRF	<i>gracing incidence X-Ray fluorescence</i>
h_c	<i>critical layer thickness for pseudomorphic growth</i>
hcp	<i>hexagonal closest packing</i>
HFET	<i>heterostructure field effect transistor</i>
HVPE	<i>hydrid vapor phase epitaxy</i>
HRXRD	<i>high resolution X-Ray diffraction</i>
CL	<i>cathodoluminescence</i>
LD	<i>laser diode</i>
LED	<i>light emitting diode</i>
LM-AlInN	<i>lattice matched AlInN</i>
MOVPE	<i>metallorganic vapor phase epitaxy</i>
MQW	<i>multi quantum well</i>
NH₃	<i>ammonia</i>
PL	<i>photoluminescence</i>
QCSE	<i>quantum confined stark effect</i>
QD	<i>quantum dot</i>

QW	<i>quantum well</i>
RE	<i>backscattering electron</i>
REM	<i>raster electron microscopy</i>
RBS	<i>Rutherford backscattering</i>
RCLED	<i>resonant cavity light emitting diode</i>
RSM	<i>reciprocal space map</i>
SE	<i>secondary electron</i>
STM	<i>scanning tunneling microscopy</i>
TEGa	<i>Triethylgallium</i>
TMAI	<i>Trimethylaluminium</i>
TMGa	<i>Trimethylgallium</i>
TMIIn	<i>Trimethylindium</i>
VB	<i>valence band</i>
VBO	<i>valence band offset</i>
VCSEL	<i>vertical cavity surface emitting laser</i>
VFF	<i>valence force field</i>
QCSE	<i>quantum confined stark effect</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>
XRF	<i>X-ray fluorescence</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRR	<i>X-ray reflectometry</i>

Inhaltsverzeichnis

Abstract	iii
Kurzfassung	v
Akronyme	vii
Inhaltsverzeichnis	x
1. Einleitung und Motivation	1
2. Eigenschaften der Gruppe III-Nitride	5
2.1. Kristallographische- und grundlegende Materialeigenschaften der Gruppe-III-Nitride	5
2.2. Spontane- und piezoelektrische Polarisierung der Gruppe-III-Nitride	12
3. Experimentelle Methoden	17
3.1. Metallorganische Gasphasenepitaxie	17
3.2. Analysemethoden	27
3.2.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)	27
3.2.2. Röntgenreflektometrie (XRR)	35
3.2.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	37
3.2.4. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	39
3.2.5. Lumineszenzspektroskopie (PL, CL)	41
4. MOVPE-Wachstum und Eigenschaften von AlIn(Ga)N	47
4.1. MOVPE-Wachstum des GaN-Templates auf Fremdsubstraten	49
4.2. MOVPE-Wachstum und Eigenschaften der ternären Verbindungen AlInN	52
4.2.1. Ausgangssituation und Ziele	52
4.2.2. Erarbeitung allgemeiner Prozessparameter des AlInN-Wachstums mit hohen Indiumkonzentrationen	54
4.2.3. Verspannung, Mischbarkeit und Arten des Wachstums	69
4.2.4. Optische Eigenschaften von AlInN	90

4.3. MOVPE-Wachstum und Eigenschaften der quaternären Verbindung AlInGaN	102
4.3.1. Voruntersuchungen an ternären Nitriden	102
4.3.2. Wachstum von AlInGaN-Einzelschichten	104
5. Alln(Ga)N basierte Heterostrukturen	113
5.1. Feldeffekt Transistoren	113
5.2. Polarisationskontrolle in InGaN/AlInGaN-Heterostrukturen	121
5.2.1. Konzept und Berechnungen	121
5.2.2. InGaN-MQW in AlInGaN-Barrieren	127
6. Zusammenfassung und Ausblick	139
A. Anhang	143
A.1. Mathematica-Scripte	144
A.1.1. Berechnung der Bandlücke AlInGaN	144
A.1.2. Berechnung der Polarisation von AlInGaN zu InGaN	145
A.1.3. Berechnung der kritischen Schichtdicke	147
Danksagung	149
Publikationsliste	151
Literaturverzeichnis	155
Eidesstattliche Erklärung	169

1. Einleitung und Motivation

Halbleiter sind aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken, da sie heute in nahezu allen elektrischen Schaltungen vertreten sind. Neben der Elektronik entwickelte sich die Optoelektronik seit der erstmaligen Demonstration der Umwandlung von elektrischer Energie in Licht 1962 durch Holonyak [1] rasant. Sie stellt neben der Elektronik den zweiten großen Anwendungsbereich von Halbleitern, insbesondere Verbindungshalbleitern, dar. Für effiziente Lichtemitter sind Verbindungshalbleiter mit einer direkten Bandlücke erforderlich, wobei aus technologischen Gründen zuerst Leuchtdioden auf Basis von Arseniden und Phosphiden entwickelt wurden. Da beide Materialsysteme eine relativ kleine Bandlücke aufweisen, ist der Spektralbereich des erzeugten Lichts dieser Lichtemitter auf Infrarot bis Grün beschränkt.

Das Materialsystem der Nitride hat dagegen eine Bandlücke von 0.7eV (InN) bis 6.2eV (AlN), so dass prinzipiell ein weiter Wellenlängenbereich von Infrarot bis Ultraviolett abgedeckt werden kann. Die Entwicklung der Nitride wurde anfangs jedoch gehemmt, da es aufgrund des hohen Stickstoffdampfdrucks praktisch nicht möglich ist, Einkristalle aus einer Metall-Stickstoff-Lösung zu erzeugen. Der Mangel an nativen Substraten zwingt daher zum heteroepitaktischen Wachstum auf Fremdsubstraten, wobei eine Gitterfehlpassung und damit eine hohe Versetzungsdichte inhärent sind. Erst durch den Einsatz der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) [2] und dem initialen Wachstum einer AlN-Keimschicht [3] konnten qualitativ hochwertige GaN-Schichten auf Saphir- und SiC-Fremdsubstraten abgeschieden werden. Ein weiteres Problem bestand lange in der schlechten p-Dotierbarkeit des GaNs, welche 1989 das erste Mal zufriedenstellend gelöst werden konnte [4]. Als 1991 der erste Prototyp einer kommerziellen verwertbaren Leuchtdiode (LED) auf Basis der Gruppe-III-Nitride vorgestellt wurde [5], setzte ein bis heute ungebrochener Boom in der Forschung an den Nitriden ein. Neben nitridischen Lichtemittern, welche heute ein kommerzielles Marktvolumen von 9 Milliarden Dollar haben, halten die Nitride auch zunehmend in der Hochleistungs- und RF-Elektronik Einzug, wo bis 2021 ein Umsatz von 1 Milliarde Dollar prognostiziert wird [6]. Der Einsatz von Silizium als GaN-Fremdsubstrat [7][8] wird die Gestehungskosten von nitridbasierten Bauelementen weiter sinken lassen, womit diese zukünftig zusätzliche Marktanteile gewinnen werden.

Da die Erforschung der Nitride stark durch die Entwicklung leistungsfähiger LEDs getrieben wurde, wurden in einem frühen Stadium der Forschung vorrangig die Herstellung von

GaN-Pseudosubstraten [9], die p-Dotierung des GaN [10] und die ternären Verbindungen InGaN und AlGaN [11] untersucht. Die ternäre Verbindung AlInN, welche aufgrund ihrer komplexeren Wachstumsbedingungen und einer breiten prognostizierten Mischungslücke zunächst wenig Beachtung fand, rückte später ins Zentrum des wissenschaftlichen Interesses, weil sich zum einen aufgrund sehr hoher Polarisationsfelder und damit auch hoher Ladungsträgerkonzentrationen leistungsfähige HFETs realisieren lassen [12] und zum anderen, weil $Al_{0.83}In_{0.17}N$ gitterangepasst zu GaN gewachsen werden kann (LM-AlInN). Dies macht AlInN zu einem idealen Material für Hochleistungselektronik. Der erste HFET mit n-Kanal wurde 2004 demonstriert [13], worauf eine rasante Entwicklung von AlInN/GaN-basierter Elektronik einsetzte. Die schnellsten elektronischen Bauelemente auf Basis der Gruppe-III-Nitride sind heute AlInN/GaN-HFETs [14][15].

Eine weitere Anwendung für LM-AlInN ergibt sich aus seinem hohen Brechungsindexkontrast zu GaN, weshalb LM-AlInN für Lichtwellenleiter [16] benutzt wird und verspannungsfreie Braggspiegel (DBR) auf Basis von LM-AlInN hergestellt werden. Diese erreichen Reflektivitäten von nahezu 100% [17], was mit AlGaIn/GaN-basierten DBRs aufgrund der hohen Verspannung nicht erreicht werden kann.

Die Besonderheit, AlInN verspannungsfrei auf GaN wachsen zu können, führte im Laufe der letzten Dekade, wie in Abb. 1.1 dargestellt, zu einem kontinuierlichen Anstieg der Forschungsaktivitäten. Der größte Teil der Publikationen, welche zu Beginn dieser Arbeit verfügbar waren, behandelt die Herstellung von LM-AlInN-Strukturen [18], theoretische Berechnungen der Mischbarkeit [19], Bandlücke [20][21] und piezoelektrische Eigenschaften [22][23] oder AlInN mit einem geringen ($\ll 18\%$) [24][25][26] oder sehr hohen Indiumgehalt ($\gg 40\%$)[20][27]. Nur wenige Publikationen beschäftigen sich mit der Herstellung von AlInN in einem breiten Mischungsbereich [21][28][29], wobei die dort vorgestellten AlInN-Schichten dick und relaxiert sind, was auf Kosten der kristallinen Qualität geht.

Für ein umfangreicheres Verständnis der ternären Verbindung AlInN sind Untersuchungen von Schichten mit einer hohen kristallinen Qualität notwendig, welche sich, um für Bauelemente verwertbar zu sein, durch eine minimierte Entmischung und ein auf GaN pseudomorphes Wachstum auszeichnen. Die Herstellung solcher Schichten und die Untersuchung der Limitierungen, die durch Verspannung, Mischbarkeit und den MOVPE-Prozess an sich gegeben sind, sind zentrale Themen dieser Arbeit. Da die Wachstumsbedingungen der quaternären Verbindung AlInGaIn, denen des AlInN sehr ähnlich sind, ist eine Ausweitung der Thematik auf dieses Material naheliegend, weshalb auch AlInGaIn im Rahmen dieser Arbeit ausführlich diskutiert wird. Sowohl AlInN wie auch AlInGaIn haben neben den bekannten Anwendungen des LM-AlInN großes Potential für die Anwendung in neuartigen Bauelementen oder zur Optimierung schon bestehender Bauelemente,

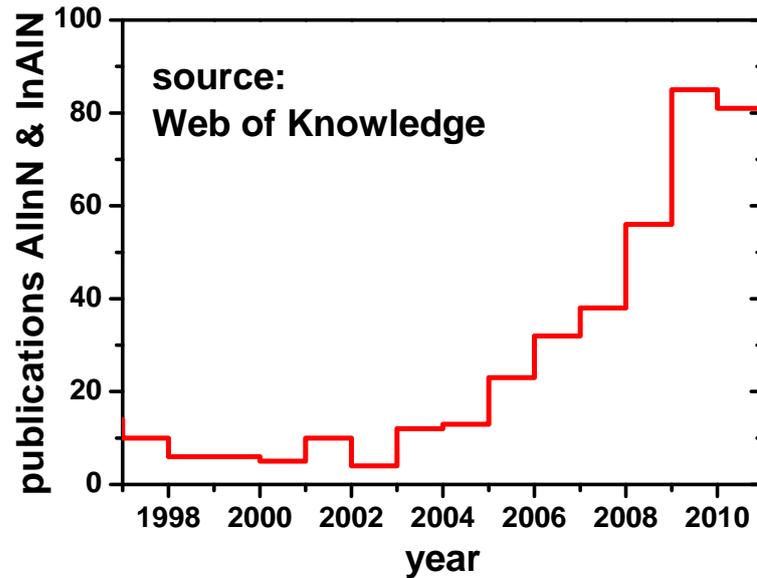


Abbildung 1.1.: Anzahl der Publikationen mit den Schlagwörtern AlInN oder InAlN von 1996 - 2011 (Quelle: Web of Knowledge).

da sie in dem bisher von GaN, InGaN und AlGaN dominierten Materialsystem neue Freiheitsgrade im Bauelementedesign eröffnen. In welchem Umfang AlInN und AlInGaN diesen Erwartungen gerecht werden können, wird an zwei möglichen Anwendungen evaluiert.

Die Arbeit gliedert sich damit in die diesem folgenden fünf Kapitel:

Kapitel 2 beschäftigt sich mit den für das Verständnis dieser Arbeit wesentlichen Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride. Dabei wird insbesondere auf die piezoelektrischen Eigenschaften der Nitride im Detail eingegangen.

Das zur Herstellung der Heterostrukturen eingesetzte MOVPE-Verfahren, sowie die zur Analyse der kristallographischen, optischen und elektrischen Eigenschaften verwendeten Methoden, werden in **Kapitel 3** kurz erläutert.

Im umfangreichsten Teil dieser Arbeit, **Kapitel 4**, wird nach einem kurzen Diskurs über die in dieser Arbeit verwendeten GaN-Pseudosubstrate, das epitaktische Wachstum von AlInN auf GaN detailliert untersucht. Des Weiteren werden die für das Wachstum hochqualitativer AlInN-Schichten notwendigen Bedingungen dargestellt, wobei insbesondere auf die Begrenzungen durch die Mischungslücke und die kritische Schichtdicke für pseudomorphes Wachstum eingegangen wird. Auch werden die optischen Eigenschaften des Materials

diskutiert, welche die hohe Qualität des erzeugten AlInNs belegen. Basierend auf den Wachstumsparametern der ternären Materialien werden Prozessparameter für AlInGaN entwickelt, entsprechende Strukturen gewachsen und untersucht.

Kapitel 5 widmet sich der Herstellung neuartiger Bauelemente auf Basis von AlInN und AlInGaN. Dabei wird zuerst die Verwendung von AlInN zur Herstellung von p-Kanal HFETs evaluiert, welche auf der Umkehrung der Polarisation an der $Al_{1-x}In_xN/GaN$ -Grenzfläche für $x > 0.3$ basiert. Danach wird auf den Einsatz von AlIn(Ga)N in nitridischen Lichtemittern eingegangen, wobei über die Reduktion des *quantum confined stark effects* (QCSE) eine höhere Lichtausbeute angestrebt wird. Anhand von Berechnungen wird der Nutzen solcher Strukturen aufgezeigt und im Experiment die Realisierbarkeit des neuen Lichtemitterdesigns geprüft.

Zum Abschluss wird in **Kapitel 6** eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick auf weitere Entwicklungen gegeben, bei welchen AlIn(Ga)N von Nutzen sein könnte.

2. Eigenschaften der Gruppe III-Nitride

2.1. Kristallographische- und grundlegende Materialeigenschaften der Gruppe-III-Nitride

Die Gruppe III-Nitride AlN, GaN und InN kristallisieren unter Normalbedingungen in der kubischen (c -, β) Zinkblendestruktur oder der hexagonalen (h -, α) Wurtzitstruktur, wobei die Wurtzitstruktur unter Umgebungsbedingungen die thermodynamisch stabilere Form ist. Das Kristallgitter setzt sich in beiden Fällen aus den dichtesten Kugelpackungen zusammen, wobei eine Kugel einer zweiatomigen Basis aus einem Stickstoff- und einem Metallatom entspricht. Die Nahordnung beider Strukturen sind somit identisch. Im kubischen Fall führt die kubisch dichteste Kugelpackung (ccp) zu einer ABCABCABC... Stapelfolge, während die hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp) durch eine ABABAB... Stapelfolge zustande kommt. Da die Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Metallatom eine Mischform aus ionischer- und kovalenter Bindung ist, verschiebt sich der Ladungsschwerpunkt der Bindung in Richtung des Stickstoffatoms. Betrachtet man die übernächsten Nachbarn der Kristallstrukturen, so erkennt man, dass die Zinkblendestruktur aufgrund der ABCABC Stapelfolge ein Inversionszentrum und damit keine Netto-Ladungsverschiebung besitzt, während aufgrund fehlender Inversionssymmetrie in der Wurtzitstruktur eine Netto-Ladungsverschiebung entlang der c -Achse auftritt, was eine spontane Polarisierung in Richtung der c -Achse zur Folge hat [22]. Die Polarisierung der Nitride wird auf Grund ihrer Bedeutung für diese Arbeit im nächsten Abschnitt gesondert behandelt.

Die beiden Kristallstrukturen sind in Abb. 4.2.1 dargestellt, wobei zugunsten der Anschaulichkeit nicht die primitive Einheitszelle dargestellt ist. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich wurtzitisches Nitride untersucht werden, wird auf die kubische Phase der Nitride hier nicht weiter eingegangen.

Für die Wurtzitstruktur ist das ideale Verhältnis der Beträge von $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}}$, wie es für die hcp-Anordnung charakteristisch ist. In trigonalen oder hexagonalen Kristallsystemen kann die Bezeichnung von Richtungen und Flächen anstelle der Miller- in der Bravais-Indizierung erfolgen. Bei der Bravais-Indizierung wird in der hexagonalen Grundfläche der Einheitszelle ein dritter (eigentlich redundanter) Vektor a_3 eingeführt, der einen Winkel von 120° zu den beiden anderen Vektoren der Ebene einschließt. Aus der Miller'schen Nomenklatur $[hkl]$

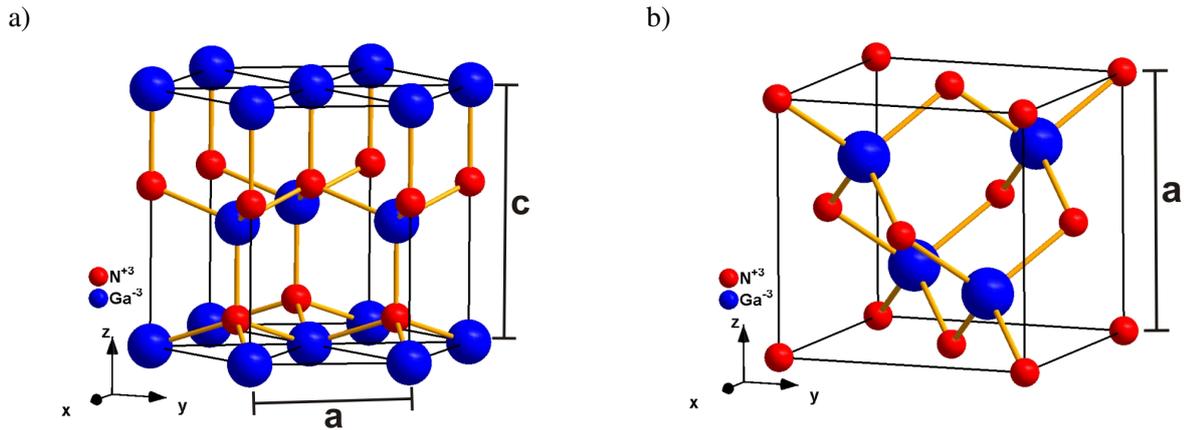


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Wurtzit- (a) und Zinkblende-Struktur (b).

wird damit in der Bravais-Nomenklatur $[hkil]$, wobei gilt $-(h+k)=i$. Erläuterungen zur Umwandlung der Miller'schen- in Bravais-Indizes findet sich in [30]. Im Folgenden wird ausschließlich die Bravais-Indizierung verwendet. In Abb. 2.2 sind verschiedene niedrig indizierte Kristallflächen der Wurtzitstruktur mit der zugehörigen Bravais-Indizierung dargestellt. Die Terminierung der c-Fläche spielt sowohl für das Wachstum als auch für die Eigenschaften des Kristalls eine entscheidende Rolle. Dabei wird die Oberflächenterminierung mit Stickstoffatomen als *N-face* und die Terminierung mit Ga (Al, In)-Atomen als *Ga (Al, In)-face* bezeichnet. Bei den Proben die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, handelt es sich ausschließlich um Proben, die in c-Achsen Orientierung gewachsen wurden und Kationen terminiert sind.

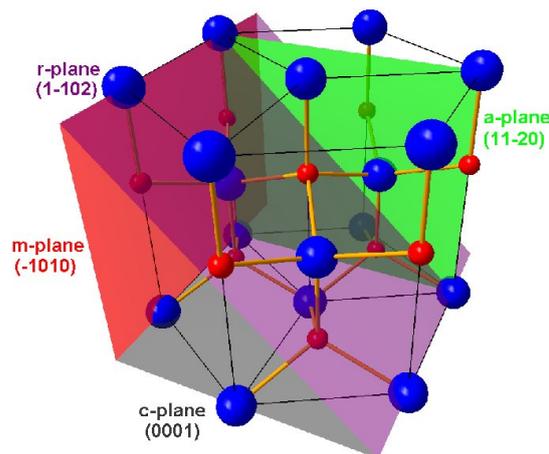


Abbildung 2.2.: Ausgezeichnete Kristallflächen in der Wurtzitstruktur.

Binäre Nitridverbindungen

Die Eigenschaften der binären Nitridverbindungen AlN, GaN und InN sind wesentlich durch die Stärke der Bindung der Metalle zum umgebenden Stickstoffatom bestimmt, die mit abnehmenden Radius des metallischen Kations zunimmt, wobei auch die a- und c-Gitterkonstante kleiner wird. Durch den ionischen Charakter der Bindung kommt es zu einer Verzerrung der Einheitszelle, wodurch der Betragsquotient c/a vom idealen Verhältnis $\sqrt{\frac{8}{3}}$ abweicht. Mit steigender Bindungsenergie nehmen die Bandlücke E_{Gap} , die Schmelztemperatur T_S , die Dekompositionstemperatur T_D und die Härte zu.

Bei den Nitridhalbleitern handelt es sich um direkte Halbleiter, wo der minimale Bandabstand am Γ -Punkt liegt. Dies prädestiniert sie für optoelektronische Anwendungen. Das Valenzband ist am Γ -Punkt durch die Stärke des intrinsischen Kristallfelds und die Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten (A-,B-,C-Valenzband). In Tab. 2.1 sind verschiedene grundlegende Materialeigenschaften der binären Nitride AlN, GaN und InN aufgelistet.

Parameter	AlN	GaN	InN
Bandlücke ($\Gamma_7^c-\Gamma_9^v$, 300K) [eV]	6.213 [31]	3.447 [31]	0.675 [32]
Varshniparameter α (meV/K)	1.799 [33]	0.909 [33]	0.245 [33]
Varshniparameter β (K)	1462 [33]	830 [33]	624 [33]
Gitterkonstante a (300K)(Å)	3.112 [33]	3.189 [33]	3.545 [33]
Gitterkonstante c (300K)(Å)	4.982 [33]	5.185 [33]	5.703 [33]
c/a	1.606	1.634	1.618
thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{ }$ ($\cdot 10^{-6}/K$)	4.200 [34]	4.200 [35]	3.800 [34]
Schmelztemperatur (K)	3487 [36]	2791 [36]	2146 [36]
Dekompositionstemperatur bei 10^{-6} mbar ($^{\circ}C$)	1040 [36]	850 [36]	630 [36]
Bindungsenergie (eV)	-11.669 [37]	-9.058 [37]	-7.970 [37]
Reaktionsenthalpie (eV)	-3.13 [38]	-1.08 [38]	-0.21 [38]

Tabelle 2.1.: Kristalleigenschaften der Gruppe-III-Nitride

Ternäre- und quaternäre Nitridverbindungen

Die binären Nitride sind zu den ternären Verbindungen $Al_xGa_{1-x}N$, $Al_{1-x}In_xN$, $In_xGa_{1-x}N$ oder zu der quaternären Verbindung $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$ mischbar. Dabei gilt die Einschränkung, dass unter MOVPE-Wachstumsbedingungen für indiumhaltige Verbindungen eine Mischungslücke existiert. Eine Mischungslücke ist der Bereich, indem der Kristall in Phasen mit hohem und niedrigem Indiumgehalt entmischt, da diese Konfiguration energetisch günstiger ist. Werden die binären Komponenten gemischt, dann sind die Materialparameter des Mischkristalls eine Mischung aus den Materialparametern der binären Komponenten. Für die a- und c-Gitterkonstante gilt in erster Näherung das Vegard'sche Gesetz, welches eine lineare Interpolation zwischen den jeweiligen a- und c-Werten der binären Komponenten ist. Eine

geringfügige Abweichung von der Vegard'schen Regel von maximal $x = 0.014$ wurde bei einem Vergleich von *Rutherford backscattering* (RBS) Messungen und Röntgenanalysen festgestellt [39]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Vegard'sche Regel für die Berechnung der Gitterkonstanten angewendet. Für andere Parameter, wie die Bandlücke, ist eine lineare Interpolation nicht näherungsweise gültig: Die gemischte Bandlücke ist zusätzlich durch einen *bowing parameter* b bestimmt, der die Abweichung von der linearen Interpolation mittels eines quadratischen Terms beschreibt:

$$E_{Gap}^{ABN} = E_{Gap}^A x + E_{Gap}^b (1-x) - bx(1-x) \quad (2.1)$$

Neuere Untersuchungen an AlInN haben gezeigt, dass auch der *bowing parameter* b abhängig von der Konzentration x sein kann [40][41]. In Abb. 2.3 ist die Bandlücke der drei ternären Verbindungen über die a-Gitterkonstante dargestellt. Wie zu erkennen ist, unterscheiden sich die a-Gitterkonstanten so stark, dass das gitterangepasste Wachstum von Heterostrukturen nur bis zu einer teilweise sehr geringen kritischen Schichtdicke möglich ist. Oberhalb der kritischen Schichtdicke tritt Relaxation auf. Die gute Mischbarkeit der

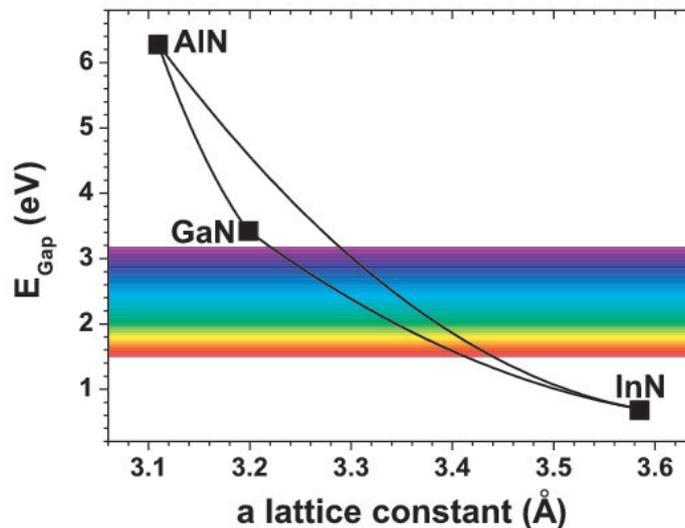


Abbildung 2.3.: Bandlücke der ternären Verbindungen AlGa_xIn_{1-x}N über der a-Gitterkonstante.

binären Komponenten ist die Grundlage für den Erfolg des Materialsystems im Bereich der Elektronik und Optoelektronik, da sich gezielt erwünschte Parameter einstellen lassen. Dabei ist insbesondere die Kombinierbarkeit der Materialien untereinander wichtig, da sich dadurch den jeweiligen Anforderungen entsprechende Heterostrukturen herstellen lassen.

Deshalb wird hier kurz auf die einzelnen Mischkristalle und ihre bevorzugten Anwendungen eingegangen:

AlGaN:

Im $Al_xGa_{1-x}N$ lässt sich die Bandlücke zwischen 6.213eV ($x = 1$) und 3.447eV ($x = 0$) ($b = 0.9\text{eV}$)[31] einstellen, weshalb AlGaN für UV-Lichtemitter und UV-Detektoren (*solar blind detector*) von Interesse ist. Da die Bandlücke von $Al_xGa_{1-x}N$ ($x > 0$) größer als die Bandlücke von GaN ist, wird AlGaN oft als Barrierenmaterial in Leuchtdioden (LED) eingesetzt, um die räumliche Verteilung der Ladungsträger einzugrenzen. Zusätzlich ist der Brechungsindex des AlGaN kleiner als der des GaN, was bei ausreichend kleinem Winkel zu Totalreflexion von Licht an der GaN/AlGaN Grenzfläche führt. AlGaN/GaN/AlGaN-Heterostrukturen werden deshalb als Wellenleiter in horizontal emittierenden Laserdioden (LD) eingesetzt. Der hohe Brechungsindexsprung zwischen AlGaN und GaN kann auch für DBRs (*distributed bragg reflector*) eingesetzt werden. Auf Grund der stark unterschiedlichen Polarisierungen von AlGaN und GaN entsteht an der Grenzfläche ein zweidimensionales Ladungsträgergas. Dieser Effekt wird bei der Herstellung von Feldeffekt Transistoren (FET) ausgenutzt. Wird AlGaN pseudomorph auf GaN gewachsen, ist das Material tensil verspannt, wobei die kritische Schichtdicke mit zunehmendem Aluminiumgehalt abnimmt.

AlInN:

AlInN ist von den drei ternären Verbindungen das Material, welches am wenigsten erforscht ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Wachstum von AlInN auf Grund der stark unterschiedlichen Wachstumsbedingungen des AlN und InN anspruchsvoll ist. Eine Besonderheit von AlInN ist, dass es bei einem Indiumgehalt von 17.4% die gleiche a-Gitterkonstante wie GaN hat, wobei es einen Brechungsindexkontrast $\Delta = (n_{GaN}^2 - n_{AlInN}^2)/n_{GaN}^2$ von 7%, zu GaN aufweist. Dadurch ist gitterangepasstes $Al_{0.83}In_{0.17}N$ ein hervorragendes Material für die Herstellung verspannungsfreier DBRs, die für RCLED, VCSEL und Polaritonenlaser benötigt werden. Auch für den Einsatz in FETs ist das Material gut geeignet, da sich wie bei AlGaN auf Grund der Polarisationsdifferenz zwischen AlInN und GaN Ladungsträgergase bilden. Da $Al_{1-x}In_xN$ sowohl tensil als auch kompressiv auf GaN gewachsen werden kann, findet bei einem Indiumgehalt von $\approx 30\%$ eine Umkehr der Polarisationsdifferenz an der Grenzfläche statt. Für $x < 0.3$ ist damit ein Elektronengas an der Grenzfläche in $Al_{1-x}In_xN/GaN$ Heterostrukturen vorhanden, während für $x > 0.3$ ein Löchergas an der Grenzfläche vermutet wird. Theoretisch bietet $Al_{1-x}In_xN$ von allen Nitriden die größtmögliche Freiheit in der Variation der Bandlücke von 0.675eV ($x = 1$) [32] bis 6.213eV ($x = 0$) [31], wobei der

bowing parameter der Bandlücke weiterhin kontrovers diskutiert wird ($b = 2.9\text{eV} - 6.2\text{eV}$ [42]). Neuere Untersuchungen über einen weiten Konzentrationsbereich haben ergeben, dass die Bandlücke am besten durch ein von der Konzentration abhängiges *Bowing* $b(x)$ beschrieben wird [40][41]. Für diese Arbeit wird ein konstanter *bowing parameter* $b = 5.36\text{eV}$ angenommen [41], da damit im Konzentrationsbereich von $0.0 < x < 0.35$, welcher für diese Arbeit wichtig ist, die Bandlücke hinreichend genau beschrieben ist. Aufgrund der stark unterschiedlichen Atomradien und des Charakters der Al-N und In-N Bindung, existiert eine ausgeprägte Mischungslücke.

InGaN:

Das ternäre $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ist wesentlich für den Erfolg der Nitride verantwortlich, da es sich wegen seiner Bandlücke von 0.675eV ($x = 1$) [32] bis 3.447eV ($x = 0$) [31] ($b = 1.77\text{eV}$) [31] hervorragend für Lichtemitter eignet. InGaN wird heute als aktive Zone für LEDs eingesetzt, die vom nahen UV-Spektralbereich (400nm) bis zu grünem Licht (560nm) emittieren. Auch in weißen LEDs und in Laserdioden wird InGaN als aktive Zone eingesetzt, wobei bei Ersteren für die Erzeugung von Weißlicht ein zusätzlicher Phosphorkonverter notwendig ist. Dass die Lichtemitter trotz der im GaN üblichen hohen Defektdichten eine hohe interne Quanteneffizienz aufweisen, ist auf die Lokalisierung der Ladungsträger an Potentialfluktuationen zurückzuführen, womit eine Diffusion zu nichtstrahlenden Rekombinationszentren unterdrückt wird [43]. Die Potentialfluktuationen sind dabei allgemein durch die Ungleichverteilung des Indiums im Kristall bedingt. Ähnlich wie beim AlInN existiert beim InGaN eine ausgeprägte Mischungslücke, die auf die unterschiedlichen Atomradien und den Charakter der Ga-N und In-N Bindung zurückzuführen ist. Da InGaN deutlich umfangreicher erforscht ist als AlInN, aber aufgrund der schwachen In-N Bindung oft ähnliche Eigenschaften ausweist, kann InGaN als Modellsystem für AlInN verstanden werden.

AlInGaN:

Das quaternäre $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ hat genau wie $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ eine Bandlücke von 0.675eV ($y = 1$) bis 6.213eV ($x = 1$). Um die Bandlücke zu berechnen, wird der Ansatz von Williams et al. [44] verwendet, der die drei quadratischen Funktionen der ternären Materialien miteinander wichtet (siehe Kapitel 5.2.1). Das besondere Interesse an dem quaternären Nitrid besteht in den Freiheitsgraden welche bezüglich der Gitterkonstante, der Bandlücke oder interner elektrischer Felder gewonnen werden. AlInGaN ist damit für das Design verschiedene Bau-

elemente, wie FETs [45], UV-Laserdioden [46] und polarisationsreduzierte Leuchtdioden [47] von großem Interesse.

2.2. Spontane- und piezoelektrische Polarisierung der Gruppe-III-Nitride

Im vorigem Abschnitt wurden die spontane- und piezoelektrische Polarisierung der Nitride mehrfach erwähnt, wobei wenig über ihren Ursprung und ihren Einfluss auf nitridbasierte Bauteile berichtet wurde. Da diese Eigenschaften sowohl für Lichtemitter als auch für Transistoren von erheblicher Bedeutung sind, wird in diesem Abschnitt detailliert auf sie eingegangen.

Kristallisiert ein Halbleiter bestehend aus zwei Atomsorten A und B mit unterschiedlicher Elektronegativität, in der Wurtzitstruktur, tritt spontane Polarisierung auf. In Abb. 2.4 ist ein Ga-Kation mit seinen nächsten und übernächsten Nachbarn in Wurtzitanordnung dargestellt. In der idealen Wurtzitstruktur gilt für den Abstand zwischen dem Kation (Ga) und seinen

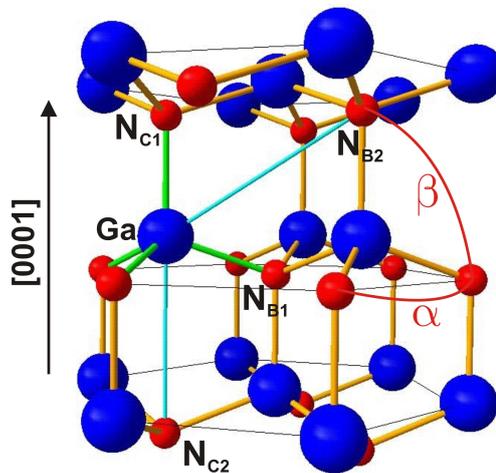


Abbildung 2.4.: Darstellung eines Galliumatoms (Ga) mit seinen nächsten und übernächsten umgebenden Stickstoffatomen in c-Richtung (N_{C1}, N_{C2}) und in der Basalebene (N_{B1}, N_{B2}). Die Abstände $Ga-N_{C2}$ und $Ga-N_{B2}$ (cyan) unterscheiden sich zur idealen Wurtzitstruktur in ihrer Länge um ca. 13%. Da die Nitride nicht das ideale $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}}$ Verhältnis aufweisen, sind die Abstände $Ga-N_{C1}$ und $Ga-N_{B1}$ (grün) nicht gleich lang.

drei nächsten Anionen (N):

$$\overline{Ga-N_{C1}} = \overline{Ga-N_{B1}} \quad \text{mit} \quad \alpha = \beta = 109.47 \quad (2.2)$$

Da der ideale Tetraeder punktsymmetrisch ist, hebt sich die Ladung in allen Raumrichtungen auf. Für den Abstand zwischen Kation und den übernächsten sechs Anionen gilt:

$$\overline{Ga-N_{C2}} \neq \overline{Ga-N_{B2}} \quad (2.3)$$

Hier ist die Symmetrie um eine Ordnung auf Rotationssymmetrie reduziert, was bei ionischer Bindung zu einer makroskopischen Polarisation führt. Die spontane Polarisation ist damit, auf die fehlende Inversionssymmetrie der Wurtzitstruktur, bei ionischer Bindung zurückzuführen.

Bei den Gruppe-III-Nitriden wird eine besonders hohe spontane Polarisation beobachtet, welche sich mit Abweichungen von der idealen Wurtzitstruktur erklären lassen. Der zellinterne Parameter u , welcher die Summe über die Projektionen der Vektoren $\overrightarrow{Ga-N}$ auf die c -Achse ist, ist in der idealen Wurtzitstruktur $u_{ideal} = \frac{3}{8}$. Für die binären Nitride sind die Werte höher als u_{ideal} (siehe Tab. 2.2), wobei mit zunehmender Abweichung die spontane Polarisation steigt (von GaN zu InN zu AlN). Zusätzlich ist ein Deformation der Einheitszelle zu beobachten, welcher sich in Abweichungen der c/a -Verhältnisse von $c/a_{ideal} = \sqrt{\frac{3}{8}}$ manifestiert. Diese Deformation führt zu einer geringfügigen Änderung der Bindungswinkel α und β .

Parameter	AlN	GaN	InN	ideal
Zellinterner Parameter u	0.382 [48]	0.377 [48]	0.379 [48]	0.375
Verhältnis c/a	1.606 [48]	1.634 [48]	1.618 [48]	1.633
Bindungswinkel α [°]	110.73 [48]	109.78 [48]	110.24 [48]	109.47
Bindungswinkel β [°]	108.19 [48]	109.17 [48]	108.69 [48]	109.47
Ionizität	0.45 [49]	0.50 [49]	0.58 [49]	-
Spontane Polarisation P^{SP} [C/m ²]	-0.090 [48]	-0.034 [48]	-0.042 [48]	-
Elastische Konstante C_{13} [GPa]	94 [50]	68 [50]	70 [50]	-
Elastische Konstante C_{33} [GPa]	377 [50]	354 [50]	205 [50]	-
Piezoelektrische Konstante e_{31} [C/m ²]	-0.53 [50]	-0.34 [50]	-0.41 [50]	-
Piezoelektrische Konstante e_{33} [C/m ²]	1.50 [50]	0.67 [50]	0.81 [50]	-

Tabelle 2.2.: Bindungsparameter und Parameter zur Berechnung der Polarisationen

Die sehr ausgeprägte spontane Polarisation bei den Nitriden, wurde erstmal von Bernardini et al. 1997 mittels des „Berry phase“ Ansatzes berechnet [22]. Diese Theorie wurde von Ambacher et al. auf die ternäre Verbindungen erweitert, indem der zellinterne Parameter u für $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$, $Al_{0.5}In_{0.5}N$ und $In_{0.5}Ga_{0.5}N$ berechnet wurde [23]. Eine Approximation mit einer quadratischen Gleichung durch die drei Stützpunkte $x = 0, 0.5, 1$ liefert damit die spontane Polarisation für den gesamten Konzentrationsbereich:

$$P_{ABN}^{SP} = P_{AN}^{SP}x + P_{BN}^{SP}(1-x) + bx(1-x) \quad (2.4)$$

mit $b_{AlGaN} = 0.021, b_{AlInN} = 0.070$ und $b_{InGaN} = 0.037$

Die piezoelektrische Polarisation in c -Richtung kann direkt aus den elastischen und den piezoelektrischen Konstanten C_{13} , C_{33} , e_{31} und e_{33} berechnet werden. Bei biaxialer Verspannung

(Verspannung in der Basalebene) gilt für die piezoelektrische Polarisation in c-Richtung:

$$P_c^{Pz} = 2\varepsilon_1 \left(e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}} \right) \quad \text{mit} \quad \varepsilon_1 = \frac{a_{buffer} - a}{a} \quad (2.5)$$

Für ternäres Material wird die piezoelektrische Polarisation mittels linearer Interpolation der Konstanten berechnet. Verschiedene Parameter der Bindungen und die Parameter zur Berechnung der Polarisationen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in der Tab. 2.2 aufgelistet.

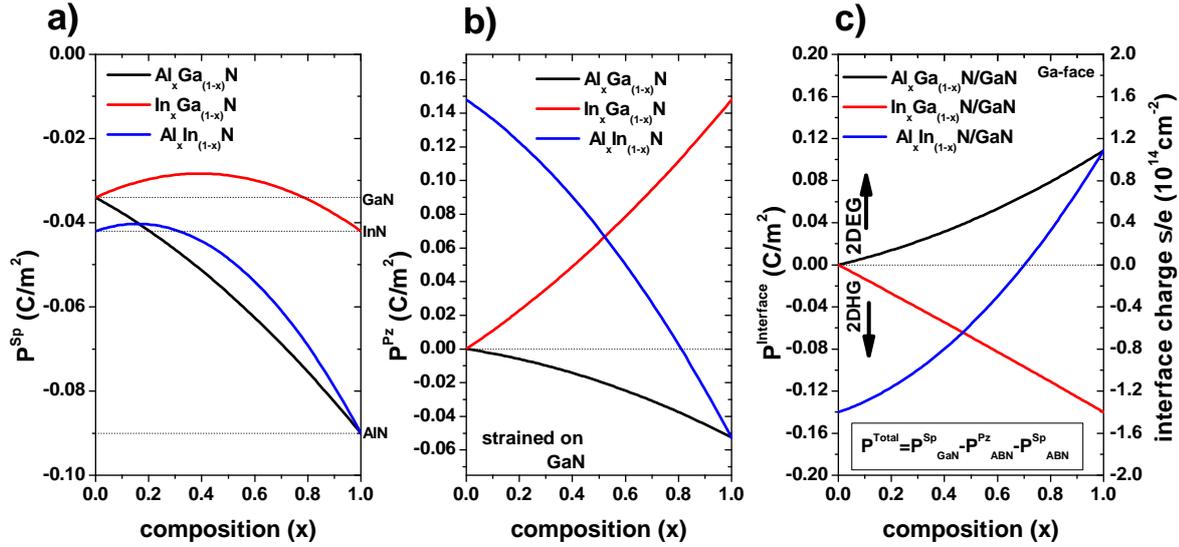


Abbildung 2.5.: a) Spontane Polarisation, b) piezoelektrische Polarisation und c) Polarisationsdifferenz an der Grenzfläche für die ternären Verbindungen. Die Berechnungen wurden für auf GaN pseudomorphen Schichten mit Metall-Terminierung durchgeführt.

Die berechnete spontane und piezoelektrische Polarisationen für die drei ternären Verbindungen sind in Abb. 2.5 dargestellt. Um die spontane Polarisation des quaternären AlInGaN zu berechnen, werden die drei quadratischen Beziehungen der ternären Materialien interpoliert, wofür der Ansatz von Williams et al. verwendet wird [44]. Die Materialeigenschaften des quaternären AlInGaN werden ausführlich im Kapitel 4 behandelt.

Treten Polarisationsfelder im Halbleiter auf, folgt aus Gründen der Elektrostatik immer eine kompensierende Ladungsträgerakkumulation an den Grenzflächen. Die resultierende Ladungsträgerdichte an der Grenzfläche Halbleiter / Vakuum ist deshalb

$$\frac{\sigma_{ABCN}}{e} = \frac{1}{e} (P_{ABCN}^{SP} + P_{ABCN}^{PZ}) \quad (2.6)$$

und für die resultierende Ladungsträgerdichte an der interne Grenzfläche zwischen den Materialien ABCN und XYZN gilt:

$$\frac{\sigma_{ABCN/XYZN}}{e} = \frac{1}{e} (P_{ABCN}^{SP} + P_{ABCN}^{PZ}) - (P_{XYZN}^{SP} + P_{XYZN}^{PZ}) \quad (2.7)$$

Je nachdem, ob sich an der Grenzfläche Elektronen oder Löcher akkumulieren, werden sie als zwei dimensionales Elektronengas (2DEG) oder zwei dimensionales Löchergas (2DHG) bezeichnet. Eine Besonderheit von AlInN ist, dass unter Beibehaltung der Oberflächenpolarität sowohl ein 2DHG oder ein 2DEG erzeugt werden können. Für Indiumkonzentrationen $< 30\%$ sollte sich an der Grenzfläche ein 2DEG bilden, für Indiumkonzentrationen $> 30\%$ ein 2DHG (siehe Abb. 2.5c).

Während für Bauelemente wie FETs ein möglichst starkes Ladungsträgergas mit einer hohen Mobilität der Ladungsträger erzeugt werden soll, ist bei LEDs die Akkumulation von Ladungsträgern an den Grenzflächen eher unerwünscht. In Kapitel 5 wird ausführlich diskutiert, wie AlInN und AlInGaN durch das gezielte Einstellen der Polarisation und Gitterkonstante zur Optimierung von auf Nitriden basierenden Bauelementen beitragen können.

3. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die verschiedenen experimentellen Methoden, welche im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden, erläutert. Da der Schwerpunkt der Arbeit auf dem Wachstum von nitridischen Halbleiterstrukturen mit dem MOVPE-Verfahren liegt, wird dieses etwas ausführlicher in einem eigenständigen Abschnitt diskutiert. Die zur Charakterisierung eingesetzten analytischen Verfahren werden in dem darauf folgenden Abschnitt in den Grundzügen erläutert.

3.1. Metallorganische Gasphasenepitaxie

Die MOVPE hat sich seit den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts [51] zu einem Standardverfahren zur Herstellung von Halbleitern entwickelt und wurde auch im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung von Nitridhalbleitern eingesetzt. Beim MOVPE-Verfahren werden hochreine Ausgangssubstanzen (Precursoren) in ein Trägergas gemischt und in einem laminaren Gasstrom über das zu bewachsende Substrat geleitet. Aufgrund der hohen Temperaturen in der Nähe der Substratoberfläche erfolgt eine Aufspaltung der Precursoren und die Konzentrationsgradienten in der Gasphase bewirken eine Diffusion der Ausgangsstoffe zur Substratoberfläche. Durch Adsorption an der Oberfläche, Diffusion auf der Oberfläche und anschließender chemischer Reaktion werden die Edukte in das Kristallgitter epitaktisch eingebaut. Eine schematische Darstellung des Wachstumsprozesses in der MOVPE ist in Abb. 3.1 dargestellt.

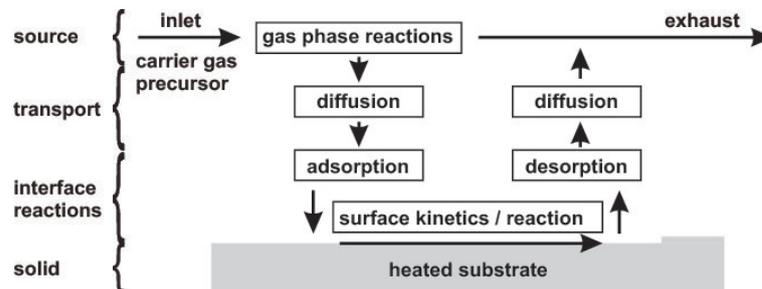


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Reaktionsschritte in der MOVPE nach Kaluza [11]. Nur Adatome, die an der Oberfläche absorbiert werden und nicht wieder desorbieren, tragen zum Wachstum bei.

Um eine positive Wachstumsrate zu erreichen, muss die Adsorptionsrate höher als die Desorptionsrate sein. Die Zersetzungstemperatur liegt bei nitridischen Halbleitern im Allgemeinen unter der Wachstumstemperatur [36], weshalb der Dampfdruck der Edukte mit $\sim e^{\frac{const.}{RT}}$ ansteigt und insbesondere der hohe Stickstoffdampfdruck die Wachstumsrate limitieren kann. In der schematischen Abb. 3.2 ist die logarithmische Wachstumsrate über der inversen Wachstumstemperatur dargestellt, wobei drei Temperaturzonen unterschieden werden:

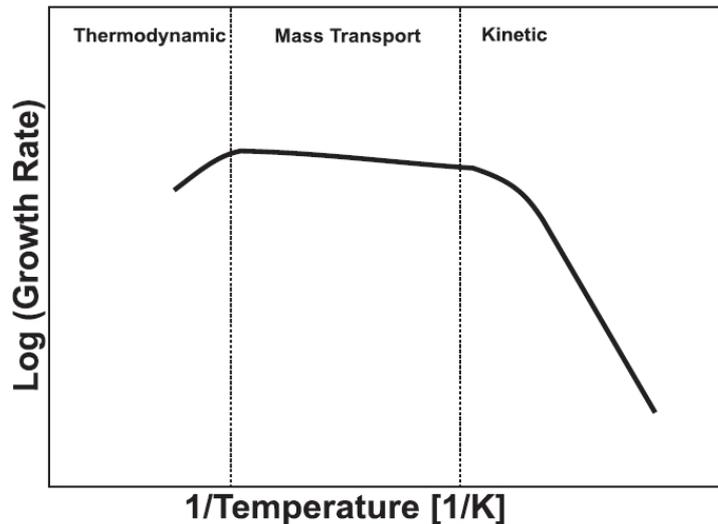


Abbildung 3.2.: Änderung der Wachstumsrate über der Wachstumstemperatur nach Stringfellow [52].

- Bei niedrigen Temperaturen ist der Dampfdruck der Edukte gering, weshalb die Wachstumsrate vorrangig durch die niedrige Zerlegungsrate der Precursoren und die geringe Kinetik der Edukte auf die Wachstumsfläche begrenzt wird. Werden die Precursoren nicht vollständig zerlegt, so können an der Oberfläche haftende Kohlenwasserstoffe das Wachstum zusätzlich behindern.
- Bei mittleren Temperaturen ist der Massentransport zur Oberfläche die limitierende Größe. Da die Diffusion zur Oberfläche nur geringfügig von der Temperatur abhängt, ist die Wachstumsrate in diesem Regime in erster Näherung konstant. Bei den Nitriden wird mit steigender Temperatur eine Zunahme der Wachstumsrate beobachtet, da die Zerlegung des Ammoniak effizienter wird und der Stickstoffdampfdruck stärker steigt als der Stickstoffdampfdruck des Feststoffs im Gleichgewicht.
- Bei hohen Temperaturen ist die Wachstumsrate durch thermodynamische Prozesse begrenzt, wobei insbesondere die hohe Desorptionsrate und zunehmende parasitäre Vorreaktionen zu einem annähernd exponentiellen Abfall der Wachstumsrate bei steigender

Temperatur führt. Die hohe Beweglichkeit der Adatome kann zu einer Reduzierung von Kristallstörungen beitragen, aber auch wegen der hohen Desorption die Entstehung von Vakanzen im Kristallgitter fördern.

Die Nitride werden beim MOVPE-Verfahren meist im Grenzbereich zwischen denen durch Massentransport und Thermodynamik limitierten Bereichen abgeschieden. Dies ermöglicht eine gute epitaktische Qualität und eine hohe Wachstumsrate, welche sich nicht zu stark mit der Temperatur verändert. Die Nitride AlN, GaN und InN haben sehr unterschiedliche Dekompositionstemperaturen, was beim Wachstum der Mischverbindungen zu einem Überlappen der Temperaturbereiche führt. Wird zum Beispiel AlInN gewachsen, so ist der Einbau des Aluminiums durch den Massentransport und der des Indiums thermodynamisch limitiert. Die Thermodynamik des MOVPE-Prozesses ist deshalb für die hier diskutierten Strukturen von besonderer Bedeutung und wird daher im folgenden Abschnitt kurz erläutert. Wesentliche Teile wurden dabei den Referenzen [52] und [11] entliehen.

Thermodynamik des MOVPE-Prozesses

Die treibende Kraft für den Phasenübergang eines Stoffes zwischen den Phasen α und β ist die Differenz der chemischen Potentiale der beiden Phasen:

$$\Delta\mu = \mu^\beta - \mu^\alpha \quad (3.1)$$

Dabei gilt speziell für die Umwandlung zwischen Gasphase (α) und Feststoff (β):

- $\Delta\mu > 0$: Wachstum, Stofftransport von der Gasphase zum Feststoff
- $\Delta\mu = 0$: Thermodynamisches Gleichgewicht, kein Stoffaustausch
- $\Delta\mu < 0$: Zerlegung (Ätzen), Stofftransport vom Feststoff in die Gasphase

Für den einfachsten Fall des Phasenübergangs eines Stoffs zwischen gasförmiger (v) und fester Phase (s) gilt unter der Annahme eines idealen Gases:

$$\Delta\mu = RT \ln\left(\frac{p^v}{p^s}\right) \quad (3.2)$$

mit R = allg. Gaskonstante, T = Temperatur und den Partialdrücken p^v (Gasphase) und p^s (Feststoff).

Wird der Feststoff aus mehreren Komponenten A,B,...,X erzeugt, dann gilt für die Differenz der chemischen Potentiale:

$$\Delta\mu = \mu_A^v + \mu_B^v + \dots + \mu_X^v - \mu_{AB\dots X}^s \quad (3.3)$$

oder bei idealen Gasen:

$$\Delta\mu = RT \ln\left(\frac{p_A^v p_B^v \dots p_X^v}{p_A^s p_B^s \dots p_X^s}\right) \quad (3.4)$$

Aus der Gleichung 3.4 wird deutlich, warum für das Erreichen einer hohen Wachstumsrate die Gasphase stark übersättigt sein muss. Dies betrifft insbesondere das Wachstum der Nitride, da diese bei den üblichen Wachstumstemperaturen einen hohen Dampfdruck des Stickstoff aufweisen (siehe auch Abb. 4.1a) und ein hohes V/III-Verhältnis gewählt werden muss, um die Bildung von flüssigen metallischen Tröpfchen zu verhindern.

Die hier in ihren Grundzügen dargestellte thermodynamische Theorie ist zwar für das grundlegende Verständnis des Wachstumsprozesses notwendig, wird den tatsächlichen Abläufen aber bei weitem nicht gerecht.

Dies gilt insbesondere deshalb, da der MOVPE-Prozess nicht nahe des thermodynamischen Gleichgewichts stattfindet. Für ein tieferes Verständnis des Wachstumsprozesses müssen neben thermodynamischen Aspekten, die Kinetik der Adsorbate an der Wachstumsoberfläche und die Hydrodynamik im Reaktor in die Analyse einbezogen werden. Weitere entscheidende Aspekte sind Vorreaktionen der Precursor in der Gasphase, die katalytische Zersetzung der Ausgangsstoffe an der Oberfläche und der Einbau der Edukte an unterschiedlich orientierten Wachstumsflächen. Auf eine umfangreiche Darstellung der theoretischen Grundlagen des Wachstums wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet und nochmals auf allgemeine Literatur zum MOVPE-Verfahren [52] und zur MOVPE von Gruppe-III-Nitriden [11] im Speziellen verwiesen.

Ausgangsstoffe für die metallorganische Gasphasenepitaxie von nitridischen Halbleitern

Für den MOVPE Prozess sind die Ausgangsstoffe (Precursoren) von entscheidender Bedeutung. Dabei bedingt das MOVPE Prinzip, dass ein Precursor folgende Bedingungen erfüllen muss:

- thermische Stabilität bei Raumtemperatur / Quelltemperatur
- gute Mischbarkeit mit dem Trägergas
- hohe Reinheit
- möglichst vollständige Pyrolyse bei erhöhter Temperatur nahe der Wachstumszone

Weitere wünschenswerte Eigenschaften sind:

- nicht toxisch
- inert gegenüber Wasser und Sauerstoff
- nicht korrosiv
- nicht selbstentzündlich

Für die nitridische MOVPE werden heute fast ausschließlich Trialkylverbindungen als Gruppe-III-Precursor (TMAI, TMGa, TEGa, TMIIn) und Ammoniak (NH_3) als Gruppe-

V-Precursor eingesetzt, obwohl einige der wünschenswerten Eigenschaften nicht von diesen Verbindungen erfüllt werden. Die Trialkylverbindungen reagieren sehr stark mit Wasser und Sauerstoff, weshalb im Labor entsprechende Sicherheitsmaßnahmen zu treffen sind. Über die Toxizität der Gruppe-III-Precursoren wird diskutiert: Aluminium steht in Verdacht ein Mitverursacher für die Erkrankung Alzheimer zu sein, da es bei Erkrankten in den betroffenen Hirnregionen in erhöhten Konzentrationen gefunden wird [53]. Das Schwermetall Indium sammelt sich in Leber und Niere, während sich das Schwermetall Gallium in Niere und Knochen anreichert. Da zur Zeit die Auswirkungen der nitridischen Metallverbindungen auf den menschlichen Organismus nicht ausreichend geklärt sind, sollte direkter Kontakt (Stäube, Pumpenöl etc.) vermieden werden. Auch der Gruppe-V-Precursor Ammoniak ist in hohen Konzentrationen gesundheitsschädigend. Ammoniak wirkt stark korrosiv, weshalb die Anlagenteile, welche mit Ammoniak in Berührung kommen, aus korrosionsfreien Materialien ausgeführt sind. Von besonderer Relevanz für diese Arbeit ist die geringe Pyrolysierbarkeit des Ammoniak bei niedrigen Temperaturen, weshalb der Zersetzung des Ammoniak der nächsten Abschnitt gewidmet ist. Weiterhin ist zu erwähnen, dass die Trialkylverbindungen mit Ammoniak reagieren, was zu Vorreaktionen in der Gasphase führt. Auf diese Vorreaktionen wird in dem darauffolgendem Abschnitt eingegangen.

Zersetzung der Precursoren

Die Trialkylverbindungen zersetzen sich schon bei relativ niedrigen Temperaturen, so dass man von einer vollständigen Pyrolyse bei einer Temperatur von 500°C ausgehen kann [54]. Wegen der hohen Bindungsenergie des N₂ Moleküls kann Stickstoffgas nicht als Gruppe-V-Precursor eingesetzt werden. In der Vergangenheit wurden verschiedene Gruppe-V-Precursoren untersucht, wobei sich heute Ammoniak durchgesetzt hat, obwohl es bei niedrigen Temperaturen schlecht aufspaltbar ist. Eine Alternative stellen Hydrazin (N₂H₂) [55] und seine Derivate ((CH₃)_xN₂H₂)[56] dar, da diese schon ab 420°C komplett aufspalten [57]. Hydrazin hat aber den Nachteil, dass viel Kohlenstoff in den Kristall eingebaut wird und das Wachstum von InN nicht möglich ist [58].

Die Zersetzung des Ammoniak geschieht in einem mehrstufigen Prozess: Teile des Ammoniak spalten in der Gasphase zu NH_{n≤2} Radikalen auf, die darauf an an der Kristalloberfläche adsorbiert oder an Trialkylmolekülen gebunden werden. Durch katalytische Prozesse an der Oberfläche verlieren die Radikale weitere H-Atome. Zur Nitridierung der Oberfläche kommt es schließlich durch das verbleibende N-H Molekül, da das H-Atom der N-H-Verbindung schon ab 300°C von der Oberfläche desorbiert [54], während das N-Atom chemisch gebunden wird. Dieser katalytische Prozess, welcher sich sowohl auf der Wachstumsfläche wie auch auf

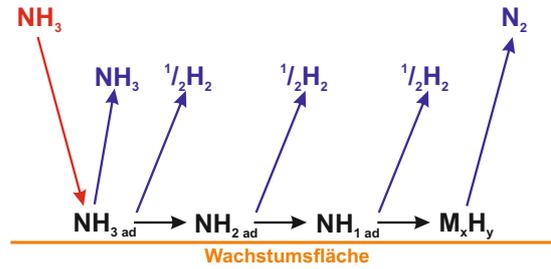


Abbildung 3.3.: Katalytische Prozesse, die zur Nitridation der Oberfläche führen (nach Kamp [59]).

anderen Oberflächen abspielen kann, ist in Abb. 3.3 dargestellt.

Beim GaN-Wachstum mittels *hydrid vapor phase epitaxy* (HVPE) wurde festgestellt, dass die Kombination von metallischem Gallium und GaN auf der Wachstumsfläche zu einer verbesserten NH_3 -Pyrolyse führt [60]. Auch Quarzglasflächen erhöhen die Zersetzung des Ammoniak geringfügig [61]. Um die Pyrolyse deutlich zu verbessern, bietet sich insbesondere der Einsatz von Molybdänblech als Katalysator an [62].

Trotz des katalytischen Prozesses an der Oberfläche werden zwischen 500°C und 600°C nur 0.1% des angebotenen Ammoniak pyrolysiert [63]. Erst ab 700°C kann von einem deutlichen Anstieg der Zersetzung ausgegangen werden [64] [65].

Da Nitride mit hohem Indiumanteil wegen des hohen Indiumdampfdrucks bei niedriger Wachstumstemperatur gewachsen werden müssen, ist der geringe Zersetzungsgrad des Ammoniak für das InN Wachstum ein Problem. Auch konnte jüngst mittels zeitaufgelösten in-situ XRD- und XRF-Untersuchungen nachgewiesen werden, dass metallisches Indium auf der Wachstumsfläche die katalytische Zersetzung des Ammoniak behindert [66]. Dies hat zur Konsequenz, dass für das Wachstum der indiumhaltigen Nitride nur ca. 1/10 des atomaren Stickstoffs wie bei vergleichbaren GaN-Wachstum zur Verfügung steht, weshalb die Wachstumsrate entsprechend niedriger ist.

Insgesamt kann zusammengefasst werden, dass das reale V-III-Verhältnis der für den Wachstumsprozess aktiven Reaktanden viel kleiner ist, als das angegebene V-III-Verhältnis, was sich aus den dem Reaktor zugeführten Stoffmengen berechnet. Dies gilt insbesondere für

Wachstumsmodi

Allgemein wird bei der epitaktischen Herstellung von Halbleitern zwischen drei verschiedenen Wachstumsmodi unterschieden: Frank-van-der-Merwe-Wachstum [69], Volmer-Weber-Wachstum [70] und Stranski-Krastanov-Wachstum [71].

- **Frank-van-der-Merwe:** Der Kristall wächst jeweils in Monolagen, wobei die Edukte zu den Stufen zwischen den Monolagen diffundieren, wo sie eingebaut werden. Das Resultat ist ein Kristall mit einer atomar glatten Oberfläche. Für die Herstellung der meisten elektronischen und optoelektronischen Bauelemente wird Frank-van-der-Merwe-Wachstum vorausgesetzt.
- **Volmer-Weber:** Hier sind die Adhäsionskräfte an dem abgeschiedenen Kristall größer als die auf dem Substrat, weshalb Kristalle in Form von Nanopartikeln auf dem Substrat aufwachsen. Werden die Kristallite durch weiteres Überwachsen größer, so kommt es zu Koaleszenz der Kristallite, wodurch eine geschlossene raue Schicht entsteht.
- **Stranski-Krastanov:** Dieser Typ des Wachstums ist der Grenzfall zwischen den beiden vorher geschilderten Fällen und tritt meist bei hoher Gitterfehlpassung zwischen Substrat und dem aufwachsenden Kristall auf. Zuerst bildet sich dabei eine dünne benetzende Schicht (wenige Monolagen). Wird die Verspannung zu hoch, übersteigen die Adhäsionskräfte auf der benetzenden Schicht die der Adhäsionskräfte an den Stufen der Monolagen. Das Wachstum schlägt dadurch abrupt vom zweidimensionalen zum Wachstum von dreidimensionalen Inseln um (Stranski-Krastanov-Übergang). Mit Stranski-Krastanov-Wachstum können gezielt Quantenpunkte (QD) erzeugt werden.

Technische Details des MOVPE-Reaktors

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden in einem AIX 200/4 RF-S Reaktor gezüchtet, welcher in Abb. 3.5 schematisch und als Fotografie gezeigt wird.

Beim Prozess wird das Gas in einem laminaren horizontalen Gasstrom über das Substrat geleitet, welches auf einem per induktiver Radiofrequenzheizung geheizten Graphitsuszeptor liegt. Um eine konstante Rotation des Substrats zu gewährleisten, ist der Suszeptor in einen oberen- und unteren Teller geteilt, wobei der obere Teller auf einen Stickstoffkissen schwebt. Der injizierte Stickstoff bewirkt, dass der obere Teller, auf welchem das Substrat aufliegt, in eine gleichmäßige Rotation versetzt wird.

Um parasitäre Vorreaktionen weitestgehend zu unterdrücken, erfolgt eine Mischung der Gruppe-III- und Gruppe-V-Precursoren erst kurz vor dem Substrat, weshalb sowohl die Gaseinlässe wie auch die laminaren Gasströme bis kurz vor der Wachstumsregion vonein-

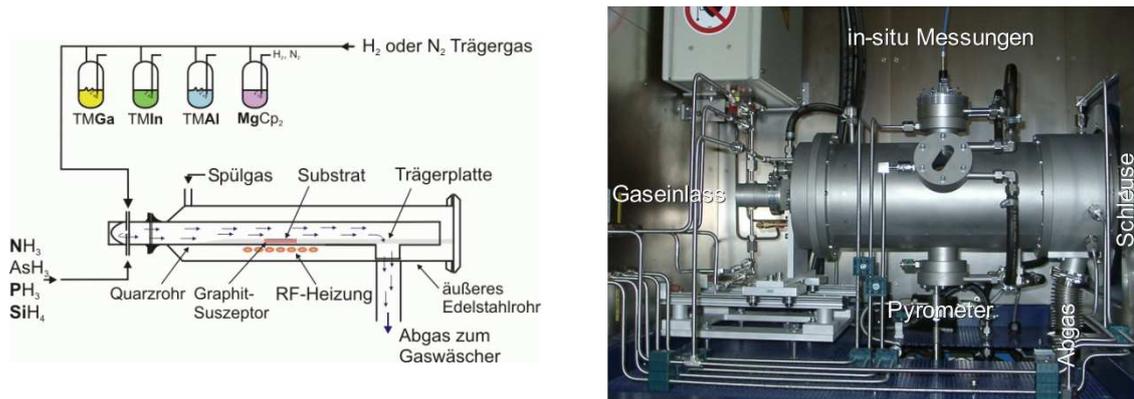


Abbildung 3.5.: Prinzipskizze und Fotografie des Reaktors der eingesetzten MOVPE-Anlage AIX 200/4 RF-S mit zusätzlicher Apparatur zur in-situ Messung der Krümmung [72].

ander getrennt sind. Dies gilt für das gesamte Gasmischkabinett, wo die Precursoren den Trägergasen N_2 und H_2 zugefügt werden.

Der Zufluss aller Gasströme wird über Massenflussmesser geregelt. Während das Ammoniak schon gasförmig vorliegt, sind die festen oder flüssigen Metallorganika in konstant temperierten *bubblern* gelagert. Bei genauer Kenntnis des Dampfdrucks eines Metallorganikums kann so mit einem definierten Trägergasfluss durch den *bubbler* die Flussmenge des Precursors exakt eingestellt werden.

Speziell für die Dotierung können sehr geringe Stoffmengen erwünscht sein. Deshalb sind einige Metallorganikalinien zusätzlich mit Verdünnungsstufen ausgerüstet, welche eine Reduktion der Stoffmenge um mehrere Potenzen erlauben.

Neben den angebotenen Stoffmengen sind die Wachstumstemperatur und der Reaktordruck entscheidende Parameter des Prozesses. Die Wachstumstemperatur wird über ein Pyrometer gesteuert, welches per Glasfaser die Temperatur an der Unterseite des Suszeptors ermittelt. Da die Unterseite des Suszeptors grundsätzlich eine höhere Temperatur hat als das im Gasstrom befindliche Substrat, ist die angegebene Temperatur nicht die absolute Wachstumstemperatur. Noch während des experimentellen Teils dieser Arbeit wurde am Reaktor deshalb ein zusätzlicher Temperaturmesskopf installiert, welcher die Oberflächentemperatur des Substrats mit einem emissionskorrigierten Pyrometer bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die auf dem Substrat gemessene Temperatur bei 1200°C um $\approx 100^\circ\text{C}$ niedriger ist als die am unteren Suszeptorteller gemessene. Der Reaktordruck wird über ein Schmetterlingsventil, welches sich im Abgasstrang befindet gesteuert.

Eine Besonderheit des MOVPE-Reaktors an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg ist, dass er sehr früh über einen in-situ Krümmungsmesser verfügte (das System wurde hier entwickelt). Dafür werden zwei parallele Laserstrahlen auf die Waferoberfläche gerichtet

und ihr reflektiertes Licht mittels eines halbdurchlässigen Spiegels auf eine CCD-Kamera umgelenkt. Aus dem Abstand der reflektierten Punkte wird dann errechnet, wie stark sich die Waferoberfläche verkrümmt. Dieses Verfahren hat sich insbesondere bei der Entwicklung der Epitaxie von GaN auf Silizium bewährt, da hier zwangsläufig Maßnahmen zur Spannungskompensation ergriffen werden müssen.

3.2. Analysemethoden

3.2.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Um die kristallographischen Eigenschaften von Volumenkristallen, dünnen Schichten, Grenz- und Oberflächen zu untersuchen, wird meist die zerstörungsfreie und schnell durchführbare Röntgendiffraktometrie eingesetzt. Dabei wird ein Röntgenstrahl an den Elektronen der periodisch angeordneten Atome gestreut und die resultierenden Interferenzmuster als Beugungsbilder detektiert.

Um die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit dem Kristall zu beschreiben, stehen die einfachere kinetische und die dynamische Beugungstheorie zur Verfügung. Die komplexere dynamische Theorie sucht die exakte Lösung der Wellengleichung im Inneren des Kristalls und ist damit allgemein gültig. Die kinetische Theorie benutzt dagegen die kinematischen Näherung, welche der 1. Bornschen Näherung in der Störungstheorie entspricht. Die Wechselwirkung des einfallenden Röntgenstrahls mit dem Kristall beschränkt sich dabei auf eine rein elastische Streuung und es findet auch keine weitere Wechselwirkung mit der gestreuten Welle statt. Die an den periodisch angeordneten Atomen entstehenden Kugelwellen interferieren und es entstehen bei konstruktiver Interferenz detektierbare Röntgenreflexe. Die Stärke der kinetischen Theorie ist ihre einfache mathematische Handhabung, weshalb sie oft benutzt wird um die Grundgleichungen der Röntgenbeugung anschaulich herzuleiten. Die Schwäche der Näherung zeigt sich speziell bei dicken oder periodischen Kristallstrukturen mit hoher Perfektion, da es dann zu deutlichen Abweichungen zwischen Theorie und Experiment kommt. Moderne Software zur Analyse von Beugungsbildern setzt aus diesem Grund ausschließlich die dynamische Beugungstheorie ein.

Die berühmte Laue'sche Streubedingung für konstruktive Interferenz an einem Gitterpunkt \vec{G} , welche anhand der kinetischen Theorie in einer Vielzahl von Lehrbüchern hergeleitet wird [73], lautet

$$\vec{G} = \vec{k}_s - \vec{k}_i \quad (3.5)$$

Dabei ist \vec{k}_i der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k}_s der gestreuten Welle.

Unter welchen Umständen ein Beugungsreflex entsteht, kann im reziproken Raum anhand der Ewald-Konstruktion veranschaulicht werden (siehe Abb. 3.6). Die Röntgenstrahlung fällt unter dem Winkel ω mit dem Wellenvektor \vec{k}_i ein. Da es bei einer elastischen Streuung zu keinem Energieübertrag kommt, hat der ausfallende Streuvektor dieselbe Energie und es gilt $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_s| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Der Streuvektor $\vec{K} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$ kann deshalb als ein Kreis (blau) mit dem Radius $|\vec{k}_s|$ um den Ursprung von \vec{k}_i dargestellt werden. Dieser Kreis wird (im dreidimensionalen Fall) als Ewald-Kugel bezeichnet. Die Laue-Bedingung wird genau dann erfüllt, wenn ein reziproker Gitterpunkt \vec{G} auf der Ewald-Kugel liegt ($\vec{G} = \vec{K}$). Im hier dargestellten Fall wird

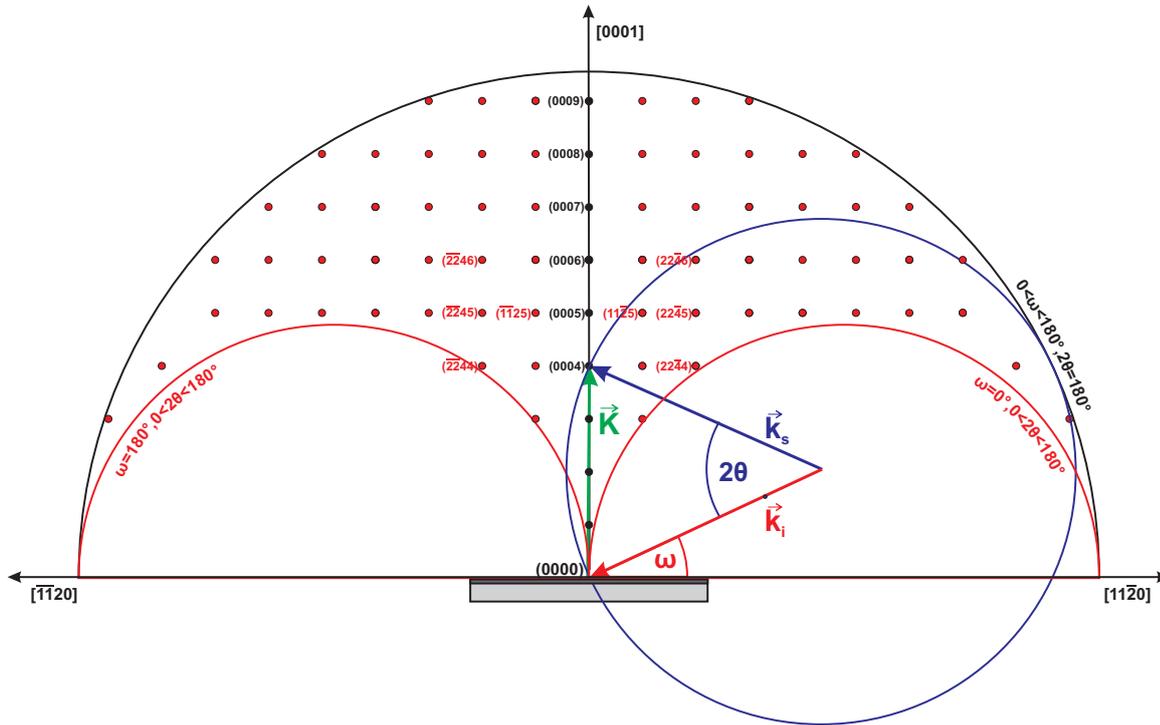


Abbildung 3.6.: Veranschaulichung der Laue'schen-Streubedingung im reziproken Raum anhand der Ewald-Konstruktion.

die Laue-Bedingung für den Gitterpunkt $\vec{G} = (0004)$ erfüllt. Bei allen Gitterpunkten, die in Richtung der Oberflächennormalen $[0001]$ zeigen (schwarze Gitterpunkte), handelt es sich um so genannte symmetrische Reflexe, welche durch die Interferenz an Kristallebenen planparallel zur Oberfläche entstehen. Wie aus trigonometrischen Überlegungen leicht ersichtlich, gilt für die symmetrischen Reflexe immer $\omega = \Theta$. Die asymmetrischen Reflexe (rote Gitterpunkte) entstehen entsprechend an Kristallebenen welche nicht planparallel zur Oberfläche sind und es gilt $\omega \neq \Theta$.

Die in der Ewald-Konstruktion erreichbaren Gitterpunkte werden durch die beiden roten und den schwarzen Kreise begrenzt. Dieser theoretisch abbildbare Bereich wird aus messtechnischen Gründen nicht erreicht. Wird $\omega + 2\Theta > 180^\circ$, so müsste das Signal auf der Rückseite der Probe gemessen werden, was wegen der Abschwächung des Signals im Kristall (welche die kinetische Theorie nicht berücksichtigt) eine extrem dünne Probe voraussetzen würde. Aufgrund der Symmetrie des Kristalls reicht es meist, auch den Einfallswinkel auf $0 < \omega < 90^\circ$ zu begrenzen. In der Praxis ist der Messbereich der $\omega/2\Theta$ -Scans wegen der Messanordnung meist auf $0 < \omega < 2\Theta$ und $0 < \omega < 160^\circ$ beschränkt. Ein starkes Signal wird wegen der höheren Periodizität für niederindizierte Reflexe erzeugt (kleine ω), weshalb diese bevorzugt vermessen werden.

Um aus einem Diffraktogramm die zugrundeliegenden Abstände des realen Gitters zu berechnen, wird meist die Bragg-Gleichung verwendet. Sie ist das Äquivalent der Laue-Bedingung für das reale Gitter:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta, \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.6)$$

Während in der Ewald-Konstruktion alle möglichen Röntgenbeugungen enthalten sind, gibt es oft verwendete Messgeometrien, die eigene Bezeichnungen tragen. In Abb. 3.7 sind diese mit ihrer jeweiligen Scanrichtung dargestellt:

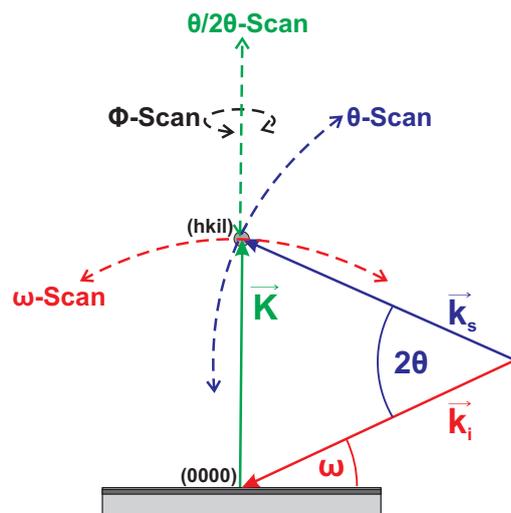


Abbildung 3.7.: Veranschaulichung der verschiedenen XRD-Scanarten welche am Punkt (hkl) unter Einhaltung der Laue-Bedingung durchgeführt werden können.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messgeometrien werden für ein besseres Verständnis später detaillierter erläutert.

Röntgenbeugung an einem unendlichen periodischen Gitter ohne Störungen sollte laut dynamischer Theorie einen sehr schmalen Röntgenreflex (Darwin-Kurve) erzeugen. Bei realen Messungen haben die Röntgenreflexe immer eine größere Breite, welche auf verschiedene Faktoren wie Auflösung der Röntgenapparatur, Inhomogenitäten der Mischung, mikroskopische Verspannung (Versetzungen, Fehlstellen etc.), endliche Ausdehnung des Kristalls (Grenzflächen, Kristallitgröße, Schichtdicken) und Temperatur zurückzuführen sind.

Für die hier untersuchten Strukturen ist insbesondere die geringe Ausdehnung des Kristalls (dünne Schichten) und die Inhomogenität der Mischung von Bedeutung. Zusätzlich sei darauf hingewiesen, dass die hier verwendeten GaN-Puffer keine Einkristalle, sondern durch Heteroepitaxie entstandene Schichten sind. Diese setzen sich, bedingt durch die anfängliche Koaleszenz, aus verschiedenen großen hexagonalen Kolumnen zusammen, welche zueinander

verdreht und verkippt sein können. Dies wird als Mosaizität bezeichnet und mit abnehmender Mosaizität steigt die Qualität des GaN-Puffers. Idealerweise entspricht die Länge der Kolumnen der Dicke des Puffers und ihr Durchmesser ist möglichst groß. Die Grenzflächen zwischen den verdreht und verkippten GaN-Kolumnen werden als Kleinwinkelkorngrenzen bezeichnet. Wird eine AlIn(Ga)N-Struktur auf einen GaN-Puffer aufgewachsen, so wird in der Regel ihre Mosaizität der des Puffers entsprechen.

$\Theta/2\Theta$ -Scans

Bei einer $\Theta/2\Theta$ -Messung wird bei monochromatischer Wellenlänge λ die Probe um den Winkel ω gedreht. Der Detektor wird synchron verfahren, so dass immer $\omega = \Theta$ gilt. Der Einfallswinkel ist also Θ und der Winkel zwischen dem einfallenden und dem detektierten Strahl 2Θ , was der Methode den Namen $\Theta/2\Theta$ gibt. Unter der Bedingung $\omega = \Theta$ werden nur symmetrische Reflexe detektiert, da sich nur der Betrag von \vec{K} , aber nicht seine Richtung ändert. $\Theta/2\Theta$ -Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit meist am (0002)- und am (10 $\bar{1}$ 0)-Reflex durchgeführt. Da \vec{K} für (0002) in Wachstumsrichtung und für (10 $\bar{1}$ 0) in der Wachstumsebene orientiert ist, sind die Diffraktometer jeweils für die zu messende Orientierung aufgebaut. Eine Skizze des für die hochauflösenden Messungen des (0002)-Reflexes benutzten Seifert XRD 3003 HR Diffraktometers mit allen für den Strahlengang wesentlichen Komponenten zeigt die Abb. 3.8:

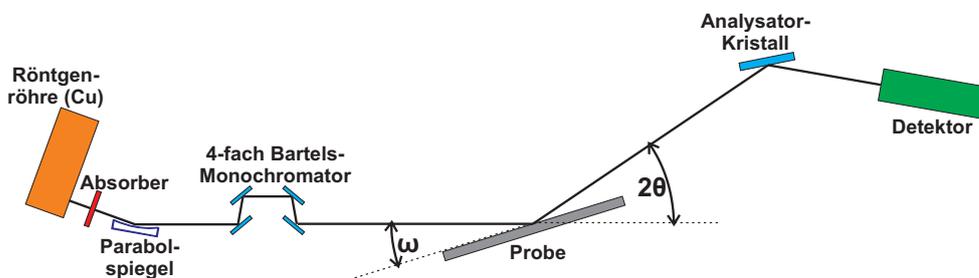


Abbildung 3.8.: Strahlengang des Diffraktometers für hochauflösende $\omega/2\theta$ Messungen mit allen optischen Komponenten.

Die Röntgenröhre mit Kupfer-Anode erzeugt auf einem 0.04x12 mm ausgedehnten Brennfleck einen Strahl mit 6° Divergenz, welcher, um eine auf den Detektor abgestimmte Intensität zu erreichen, durch einen automatisch gesteuerten Absorber um mehrere Potenzen abgeschwächt werden kann. Die Divergenz des Strahls wird durch einen parabolisch gekrümmten Multilayerspiegel verringert, um eine möglichst hohe Intensität in den Monochromator einzukoppeln. Der 4-fach Bartels-Monochromator aus Germaniumkristallen in

(220)-Orientierung reduziert die Divergenz des Strahls weiter auf $12''$ und monochromisiert das Licht auf $\lambda=1.5405\text{\AA}$ (Cu- $K_{\alpha 1}$). Der an der Probe gebeugte Strahl passiert auf dem Weg zum Detektor einen weiteren in Raumrichtung monochromisierenden Analysatorkristall aus Ge(220). Dieser reduziert die Divergenz des gestreuten Lichts auf $20''$, filtert alle inelastisch gestreuten Anteile des Lichts und bestimmt die 2Θ -Winkelauflösung. Als Detektor fungiert ein Szintillationszähler. Durch die mehrfache Filterung und Divergenzreduktion der Röntgenstrahlung können mit dem beschriebenen Diffraktometer Messungen mit sehr hoher Auflösung durchgeführt werden, weshalb Messungen in dieser Konfiguration *high resolution X-Ray diffraction* (HRXRD) genannt werden.

Sollen die Netzebenen, welche senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet sind, untersucht werden, so wird der Röntgenstrahl unter einem sehr kleinen Winkel α streifend auf die Probenoberfläche geführt. Der $\omega/2\Theta$ -Scan in dieser Streugeometrie wird als *grazing incidence X-Ray diffraction* (GIXRD) bezeichnet. Nur die evaneszent in den Kristall eindringenden Lichtanteile tragen zum Röntgensignal bei, da das in den Kristall gebrochene Licht nicht detektiert wird. Die Eindringtiefe der evaneszenten Welle ist sehr gering ($< 5\text{nm}$), woraus ein kleines Beugungsvolumen und ein entsprechend geringes Signal resultiert. Ihr Maximum wird beim dem Winkel der Totalreflektion α_c erreicht, welcher für $\lambda=1.5405\text{\AA}$ und die Medien Luft/GaN $\alpha_c \approx 0.4^\circ$ ist. Über den Winkel α kann zusätzlich die Eindringtiefe der Welle beeinflusst werden, womit gezielt Informationen aus unterschiedlichen Tiefen nahe der Probenoberfläche gesammelt werden können.

Wichtig für die Messungen im streifenden Einfall ist eine geringe Oberflächenrauigkeit der Probe. Bei einer rauen Probenoberfläche überschreiten zwangsläufig Bereiche der Oberfläche den Winkel der Totalreflektion und die Strahlung dringt tief in die Probe ein. Das Licht kann dann nach einer mehrfachen Beugung an entsprechend geeigneten Stellen die Probe wieder verlassen und wird gegebenenfalls detektiert. Eine raue Oberfläche kann somit zu einer starken Störung des Signals führen, was bei der Interpretation der Ergebnisse unbedingt zu beachten ist.

Der Aufbau des verwendeten Diffraktometers mit einem Seifert URD6-Goniometer in GIXRD-Streugeometrie ist in Abb. 3.9 dargestellt, wobei zusätzlich die an der Entstehung des $(10\bar{1}0)$ -Reflexes beteiligten Kristallebenen illustriert werden (Inset). Die Röntgenstrahlung wird auch bei dieser Anlage mit einer Cu-Feinfokus-Röntgenröhre erzeugt. Um den Winkel α einzustellen, wird die Röntgenröhre in z-Richtung verschoben. Da die detektierte Intensität in dieser Geometrie klein ist, wird auf eine Monochromisierung des Lichts verzichtet. Damit enthält der einfallende Strahl neben den Cu- $K_{\alpha 1,2}$ -Linien auch die Cu- K_{β} -Linien und das Bremsspektrum (Untergrund). Die Divergenz des Strahls wird sowohl im einfallenden wie auch im ausfallenden Strahlengang mit Soller-Kollimatoren (senkrecht zur Probenoberfläche)

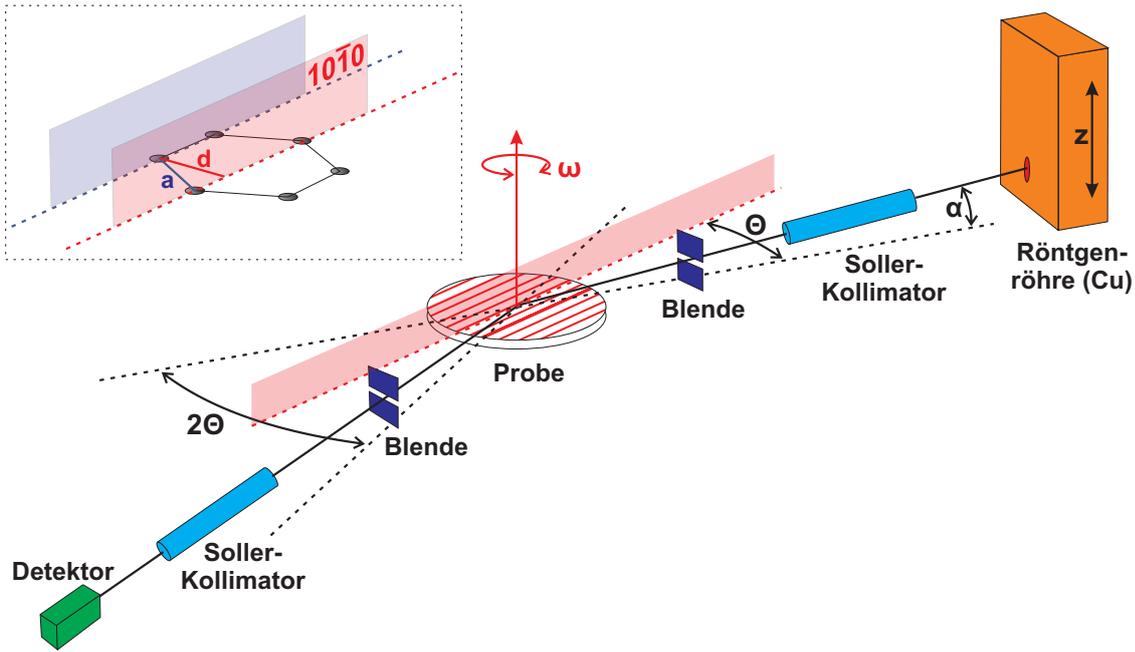


Abbildung 3.9.: Strahlengang des URD6-Diffraktometers für $\omega/2\theta$ Messungen im streifenden Einfall [74] und die Orientierung der $[10\bar{1}0]$ -Netzebenen zur hexagonalen Basalfläche (Inset).

und Blenden (parallel zur Probenoberfläche) begrenzt.

Der Soller-Kollimator besteht aus einer Röhre mit parallel angeordneten Blechen und begrenzt die Divergenz des Strahls auf 0.15° , womit die horizontale Ausdehnung des Strahls auf der Probe annähernd der Breite des Brennflecks entspricht (12mm). Die Probe wird bei der Messung senkrecht zur Oberfläche um den Winkel ω gedreht. Der Detektor, ein Szintillationszählrohr, wird wie bei einem $\Theta/2\Theta$ -Scan üblich, doppelt so schnell wie die Probe verdreht ($\omega = \Theta$). Aufgrund des Charakters der evaneszenten Welle sind tiefenabhängige Messungen möglich. Dafür wird die Röntgenröhre in z-Richtung verschoben und dadurch der Winkel α verändert. Unter verschiedenen Winkeln α werden dann $\Theta/2\Theta$ -Scans durchgeführt. Wird mit zunehmendem α die Eindringtiefe erhöht, so ist das detektierte Signal immer das Integral über das gesamte Beugungsvolumen.

Für diese Arbeit sind die Röntgenuntersuchungen am $(10\bar{1}0)$ -Reflex von erheblicher Bedeutung, weil nur durch die Messung der a-Gitterkonstante der Verspannungszustand der erzeugten Schichten eindeutig festgestellt werden kann. Um zu bestimmen, ob eine Schicht wirklich pseudomorph zum überwachsenen Puffer ist, reicht es nicht alleine, das Maximum des $(10\bar{1}0)$ -Reflexes zu beachten. Oft zeigen die Reflexe in ihren Flanken Schultern, welche auf eine partielle Relaxation des Materials schließen lassen. Diese erkennt man am besten

in direktem Vergleich mit dem $(10\bar{1}0)$ -Reflex eines Beugungsbildes des reinen Puffers. Der Reflex einer vollständig relaxierten Probe ist dagegen einfach zu identifizieren, da er als eigenständiger Reflex sichtbar ist.

Des Weiteren ist meist eine Bestimmung der a-Gitterkonstante notwendig, um die Komposition von ternärem Material zu bestimmen. Für voll relaxierte ternäre Schichten reicht zur Bestimmung der Komposition die Vegard'sche Regel:

$$a_{XY} = (1 - x)a_X + xa_Y \quad (3.7)$$

Bei verspannten Schichten kann dagegen die Komposition nur mit Kenntnis der a- und c-Gitterkonstante ermittelt werden, wofür sowohl HRXRD(0002)- wie auch GIXRD($10\bar{1}0$)-Messungen notwendig sind. Unter Verwendung des Poissonverhältnisses ν und des Ausdrucks

$$x = -\frac{ac(1+\nu) - ac_0^X - a_0^X cv}{ac_0^X - ac_0^Y - a_0^Y cv + a_0^Y cv} \quad (3.8)$$

kann das exakte Mischungsverhältnis x der Komponenten X und Y errechnet werden [75].

Ist die Komposition bekannt, wird der exakte Grad der Verspannung bestimmt durch den Ausdruck:

$$S(x) = \left| \frac{a - a_{Substrat}}{a(1-x) + a^Y x - a_{Substrat}} - 1 \right| \quad (3.9)$$

Die Komposition wurde für fast alle im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Schichten bestimmt, weshalb für diese Proben immer auch die beiden komplementären $\Theta/2\Theta$ -Scans durchgeführt wurden. Die angegebenen Zusammensetzungen stammen, so weit nicht anders gekennzeichnet, aus eben diesen Röntgenanalysen.

ω -Scans

Beim ω -Scan wird die gleiche Beugungsanordnung wie bei einem $\omega/2\Theta$ -Scan verwendet, wobei nur ω verändert wird. Während sich die Richtung des Streuvektors um $\Delta\omega$ dreht, bleibt der Betrag des Streuvektors $|2\Theta|$ konstant. In den Raum des Kristallgitters übertragen bedeutet dies, dass sich die Orientierung der zum Reflex beitragenden Gitterebenen um $\Delta\omega$ verdreht, während ihr Abstand d konstant bleibt. Die Halbwertsbreite eines ω -Scan liefert damit eine Aussage über die statistische Orientierung der Netzebenen mit dem Abstand d . ω -Scans wurden im Rahmen dieser Arbeit um die (0002)- und ($10\bar{1}0$)-Reflexe verschiedener Strukturen durchgeführt. Hierbei kann in der (0002)-Geometrie die Verkippung und in der ($10\bar{1}0$)-Geometrie die Verdrehung der Spalten quantifiziert werden, wie in der Abb. 3.10 veranschaulicht wird. Mit ω -Scans kann somit die Mosaizität einer Struktur analysiert werden.

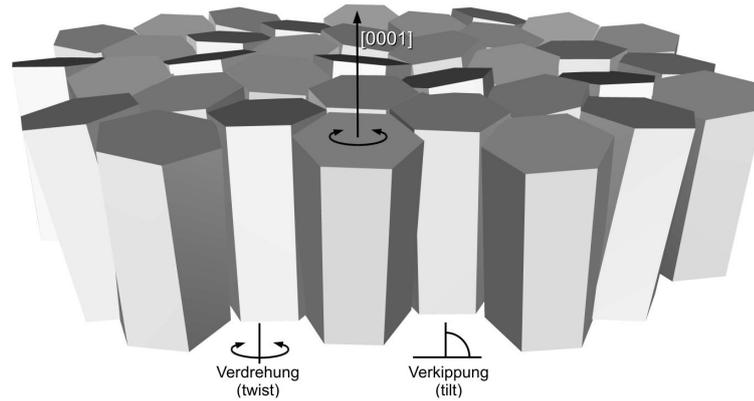


Abbildung 3.10.: Verdrehung und Verkipfung einzelner hexagonaler Kristallite [76].

reciprocal space map (*RSM*)

Ein RSM ist eine Kombination von $\Theta/2\Theta$ - und ω -Scans, bei welchem um eine Serie reziproker Gitterpunkte \vec{G} ω -Scans durchgeführt werden. Dabei rastert der Detektor einen Winkelbereich 2Θ und bei jedem Schritt wird ein ω -Scan durchgeführt. Durch Zusammenführung der Scans entsteht ein Bild, welches als Achsen q_z in Scanrichtungen 2Θ und q_x in Scanrichtung ω hat. Die Beugungsintensität wird als Falschfarben dargestellt. Da sich das Bild aus äquidistanten Punkten $q_{x,y}[1/nm]$ zusammensetzt, kann das Winkelraster laut Bragg-Bedingung nicht äquidistant sein, sondern errechnet sich aus $q_x = \frac{2}{\lambda} \sin(\theta) \sin(\omega - \Theta)$ und $q_z = \frac{2}{\lambda} \sin(\theta) \cos(\omega - \Theta)$.

RSMs können sowohl an symmetrischen als auch an asymmetrischen Reflexen durchgeführt werden. Wie beim ω -Scan um einen symmetrischen Reflex werden, bei einem symmetrischen RSM Informationen über die Mosaizität der Probe gewonnen. Bei einem asymmetrischen RSM sind die Netzebenen, für welche die Bragg-Bedingung zutrifft, nicht parallel zur Oberfläche orientiert. Deshalb sind in den Reflexen sowohl Informationen der a- als auch c-Gitterkonstante des Kristalls enthalten. Liegen im asymmetrischen RSM zwei Reflexe auf einer Geraden mit konstantem q_x (oder q_y), so haben die erzeugenden Gitterebenen die selbe a-Gitterkonstante (oder c-Gitterkonstante). Anhand eines asym. RSM kann damit anschaulich demonstriert werden, wie sich die a-Gitterkonstante eines Materials in Abhängigkeit von der c-Gitterkonstante entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit ist es meist von Interesse, welchen Verspannungszustand eine AlIn(Ga)N-Struktur zum GaN-Puffer hat. Ist die Struktur pseudomorph auf dem GaN, so müssen alle Reflexe der Struktur auf der Geraden in Richtung q_x liegen, die dem q_x des GaN entspricht.

Aufgrund der Darstellung ist es bei einem RSM schwierig, kleine Schultern eines Reflexes zu identifizieren. Soll eine Aussage darüber getroffen werden, ob eine Schicht pseudomorph ist, ist deshalb ein höher auflösender GIXRD($10\bar{1}0$)-Scan notwendig.

3.2.2. Röntgenreflektometrie (XRR)

XRR wird verwendet, um die Schichtdicke, die Dichte und die inneren Grenzflächenrauigkeiten von dünnen Schichten und Schichtsystemen zu analysieren. Dafür wird Röntgenlicht im Winkel ω auf die Probe gestrahlt und die reflektierte Strahlung in einem Raumwinkel 2Θ detektiert. Die Reflexion des Röntgenlichts folgt den Gesetzen der Optik (Fresnel-Gleichungen), wobei für die Reflexion der Röntgenstrahlung nicht der Unterschied in der elektrischen Suszeptibilität der Materialien, sondern ihre unterschiedlichen Elektronendichten verantwortlich ist. Bei der Reflexion an dünnen Schichten entstehen winkelabhängige Interferenzmuster, welche die Intensität der spekulär reflektierten Strahlung äquidistant modulieren. Anhand des Abstands der Modulationen kann die Dicke der einzelnen Proben-schichten errechnet werden, wobei eine Auflösung in Größenordnung der Röntgenwellenlänge erreicht werden kann ($\approx 0.2\text{nm}$). Für den Abstand zwischen zwei Modulationen n und $n+1$ gilt dabei näherungsweise:

$$d \approx \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\Theta_{n+1} - \Theta_n} \quad (3.10)$$

Die Intensität der spekulär reflektierten Strahlung wird durch Rauigkeit gedämpft, wobei sowohl die chemische (Inhomogenitäten) wie auch die kristallographische Rauigkeit (Topographie) zur Dämpfung beitragen. Während die Oberflächenrauigkeit der Probe die Gesamtintensität der reflektierten Strahlung reduziert, dämpft die Rauigkeit an den inneren Grenzflächen nur die Amplitude der Modulationen. Dies ermöglicht es, anhand von Simulationen des Reflexionsscans eine rms-Rauigkeit der inneren Grenzflächen zu ermitteln. Die Dichte einer Schicht kann über den Sprung der Elektronendichte an der Grenzfläche bestimmt werden, da sich analog zur optischen Reflexion der Totalreflexionswinkel ω_c mit dem Brechungsindexsprung ändert. Ist die Elektronendichte der ersten Schicht bekannt, kann aus ω_c die Elektronendichte der zweiten Schicht errechnet werden. Eine Umrechnung der Elektronendichte in Dichte erfolgt dann mit Hilfe eines bekannten Verhältnisses Dichte/Elektronendichte. XRR bietet damit die Möglichkeit, zerstörungsfrei und kontaktlos die Dichte ultradünner Schichten zu vermessen. Die Reflexionsscans von Proben, welche aus mehreren Schichten bestehen, sind meist so komplex, dass eine Auswertung nur durch Simulationen der Spektren mit Hilfe entsprechender Software möglich ist.

Eine schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Röntgenreflexionsapparatur ist in Abb. 3.11 wiedergegeben. Es wird immer die spekuläre Reflexion vermessen ($\omega = \Theta$), weshalb der Detektor doppelt so schnell wie die Probe gedreht wird ($\Theta/2\Theta$ -Scan). Als Strahlungsquelle wird eine Kobalt-Röntgenröhre eingesetzt, welche mit einem Absorber automatisiert, um mehrere Potenzen abgeschwächt werden kann. Die Divergenz des einfallenden Strahls ist durch eine Blende reduziert, welche möglichst

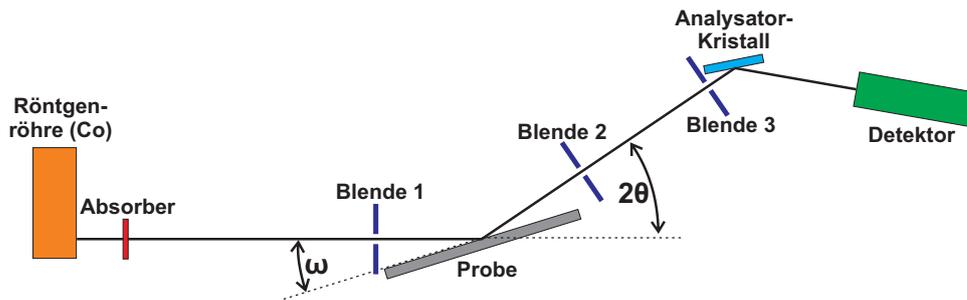


Abbildung 3.11.: Strahlengang des Aufbaus für XRR-Messungen.

nah an die Probe positioniert wird (Blende 1). Der reflektierte Strahl passiert auf dem Weg zum Detektor zwei weitere Blenden, welche die an der Luft gestreuten Anteile der Röntgenstrahlung reduzieren (Blende 2) und die Divergenz in der Detektion begrenzen (Blende 3). Der Graphit-Monochromator (Analysatorkristall) monochromisiert auf die Wellenlänge von $Co_{K\alpha} = 1.79\text{\AA}$ und filtert dafür $Co_{K\beta}$, inelastische Streuanteile und die Bremsstrahlung.

3.2.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Oberfläche des zu untersuchenden Objekts mit einem fokussierten Elektronenstrahl zeilen- und spaltenweise abgerastert. Die eingestrahelten Elektronen wechselwirken mit den Atomen des Festkörpers auf verschiedene Art und Weisen, welche in Abb. 3.12, schematisch sortiert nach ihrer Eindringtiefe, als Anregungskeule dargestellt sind.

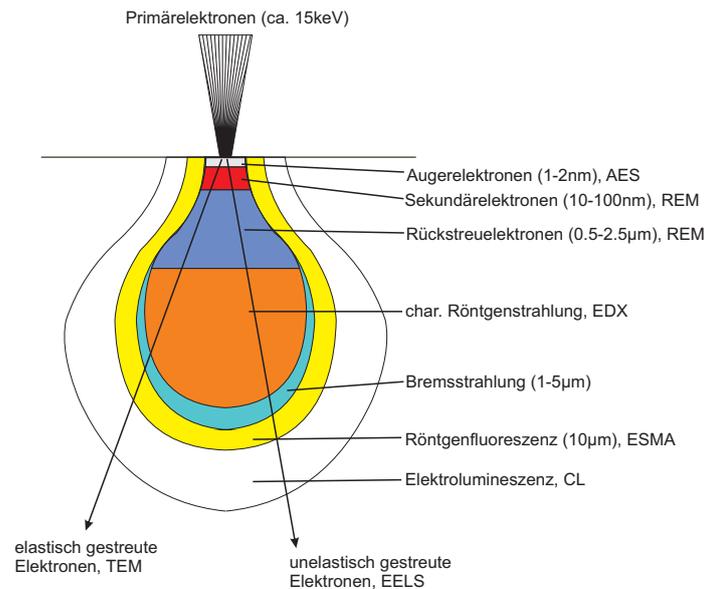


Abbildung 3.12.: Signalquellbereich eines anregenden Elektronenstrahls in einem Festkörper. Die unterschiedlichen Signale bilden die Grundlage für eine Vielzahl von Messmethoden. Bei der REM werden die Rückstreu- und Sekundärelektronen detektiert.

Die Anregung eines Festkörpers mit einem fokussierten Elektronenstrahl bildet damit die Grundlage für eine Vielzahl von unterschiedlichen Analysemethoden.

In der Rasterelektronenmikroskopie werden entweder Rückstreuelektronen (RE) oder Sekundärelektronen (SE) als Messsignal detektiert, wobei die RE elastisch oder unelastisch am Kernpotential der Atome gestreut werden und SE ionisierte Hüllelektronen sind. Da die RE auch nach oft mehrfacher elastischer Streuung am Kernpotential noch über eine hohe Energie verfügen, können sie ohne Absaugung detektiert werden, wobei das maximale Signal erreicht wird, wenn die Oberflächennormale in Richtung des Detektors zeigt. Da diese Art der Detektion ähnlich der gewohnten Strahlenoptik ist, entspricht der Seheindruck von RE-Bilder, dem Bild eines matten Körpers mit Licht- und Schatteneffekten. Da ein Großteil der Elektronen am Kernpotential elastisch gestreut wird, verlieren die Elektronen einen Teil ihrer kinetischen Energie als Bremsstrahlung, wobei der Energieverlust und Streuwinkel

kel vom Wechselwirkungsquerschnitt von Elektron und Kern bestimmt sind (Rutherford-Streuung). Die Wahrscheinlichkeit für ein Elektronen, aus der Oberfläche zurückgestreut zu werden, ist deshalb abhängig von der Kernladungszahl Z , wobei für die Gesamtückstreurrate η näherungsweise $\eta = \sqrt{Z}$ gilt und damit Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung gezogen werden können. Werden zwei in unterschiedliche Raumrichtungen orientierte RE-Detektoren eingesetzt, so kann aus der Bildung des Summensignals der Materialkontrast und aus dem Differenzsignal der Topographiekontrast hervorgehoben werden. Da wie Abb. 3.12 zu entnehmen der räumliche Bereich, aus denen RE detektiert werden, groß ist, ist die räumliche Auflösung bei RE-Bildern im Gegensatz zu SE-Bildern begrenzt.

Bei SE-Aufnahmen ist die kinetische Energie der Elektronen viel geringer und nur oberflächennah erzeugte Elektronen können die Probe verlassen. Die Auflösung von SE-Bildern ist deshalb ähnlich der Ausdehnung des Primärelektronenstrahls. Da die Anzahl der SE viel kleiner als die der RE ist, müssen diese zur Detektion durch ein elektrisches Feld abgesaugt werden, weshalb die Austrittsrichtung unbekannt ist. Trotzdem zeigen SE-Bilder einen deutlichen Topographiekontrast, da der Signalquellbereich durch Neigung der Oberflächennormale zum Primärelektronenstrahl bestimmt wird. Zeigt die Oberflächennormale in Richtung des Primärelektronenstrahls, ist dieser minimal und steigt bei Verkippung um $1/\cos \alpha$. Auch sind Kanten in SE-Bildern deutlich sichtbar, da die Elektronen hier an mehreren Oberflächen austreten können. Im Gegensatz zu RE hat die Ordnungszahl des Materials keinen entscheidenden Einfluss auf die Anzahl der SE. Diese wird stärker durch chemische wie auch kristallographische Eigenschaften des Materials nahe der Probenoberfläche bestimmt. Auch bei SE-Bildern ist deshalb ein Materialkontrast zu erkennen, welcher aber nicht wie bei RE-Bildern Aufschluss auf die Ordnungszahl, sondern eher auf die Kristallorientierung und Reinheit (Oxidation) schließen lässt. Gerade bei schlecht leitenden Materialien wie Halbleitern ist die Untersuchung mittels SE oft vorteilhaft, da durch die Absaugung der Elektronen ihre Ausbeute höher ist als die der RE und bei einem kleineren Primärelektronenstrahlstrom die Probe weniger stark aufgeladen wird. Dies gilt insbesondere auch für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten AlIn(Ga)N-Heterostrukturen, weshalb hier ausschließlich SE-Bilder gezeigt werden.

Sämtliche Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Hempel (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Christen) an einem Hitachi S4800 *field emissions raster electron microscope* (FEREM) durchgeführt. Dieses hat gegenüber einem klassischen REM den Vorteil einer deutlich kleineren Strahlbreite bei einem stark reduzierten Strahlstrom.

3.2.4. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Oberfläche einer Probe mit einer idealerweise monoatomaren Spitze abgetastet, ohne dass dabei wie bei anderen Verfahren (REM, STM) ein Strom fließen muss. Auf die Spitze wirken Van-der-Waals- und Coulombkräfte, weshalb die Kraft auf die Spitze (Abb. 3.13) von der Distanz zwischen Spitze und Probe abhängt. Der prinzipielle Aufbau eines AFMs ist im rechten Teil der Abb. zu sehen. Die Probe wird auf einen x-y-z-Tisch positioniert, welcher wegen der kleinen Schrittweite im sub-Nanometer-Bereich aus vier Piezokristallen aufgebaut wird (Piezoscanner). Kommt die Spitze, welche an einem Federarm (Cantilever) befestigt ist, in die Nähe der Probe, wird der Cantilever ausgelenkt. Die Auslenkung wird durch einen reflektierten Laserstrahl auf einen Array aus vier Photodioden abgebildet, welches die Position in ein elektrisches Signal umwandelt. Wie in

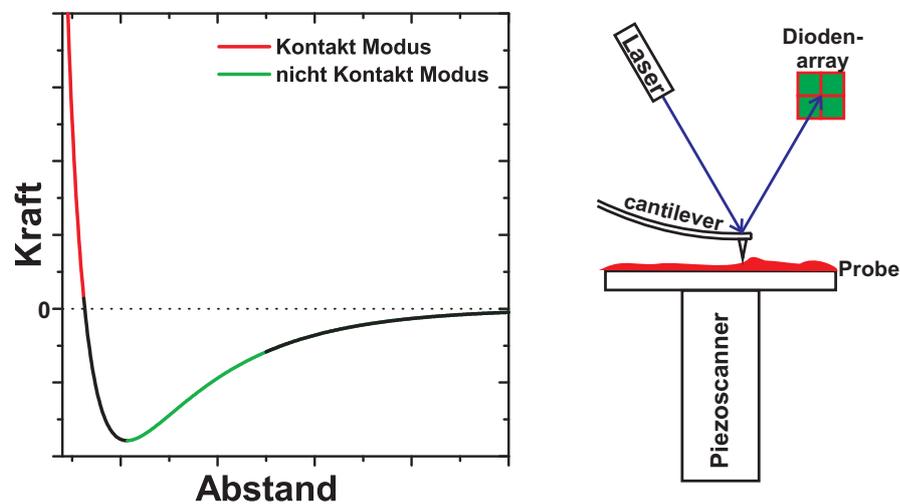


Abbildung 3.13.: Die Kraft, welche auf die Spitze des Cantilevers bei Annäherung an die Probe wirkt und der schematische Aufbau eines AFMs.

Abb. 3.13 dargestellt, gibt es zwei grundsätzliche Betriebsmodi, die sich im Abstand zwischen Probe und Spitze unterscheiden:

Im Kontakt Modus (rot) wird der Cantilever von der Probe weggebogen, da bei diesem Abstand die abstoßenden Coulombkräfte stärker als die Van-der-Waals-Kräfte sind. Ist die Spitze im Vergleich zur Probe hart und die ausgeübte Kraft groß, so kann es zur Verformung der Probenoberfläche durch die Spitze kommen. Meist wird im Kontakt Modus die z-Position der Probe entsprechend der Topographie so nachgeregelt, dass bei einer stabiler Durchbiegung der Cantilevers der Laserstrahl auf dem Diodenarray ruht.

Im Nicht Kontakt Modus (grün) dominieren die Van-der-Waals-Kräfte, weshalb es zu keiner Verformung der Probe kommen kann. Da die Van-der-Waals-Kräfte mehre-

re Größenordnungen schwächer als die Coloumbkräfte im Kontakt Modus sind, wird üblicherweise der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz in Schwingung versetzt und die durch die Van-der-Waals-Kräfte bedingte Dämpfung der Schwingung gemessen. Auch in diesem Modus wird üblicher Weise die z-Position entsprechend der Topographie verfahren und die Dämpfung damit konstant gehalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei den AFM-Untersuchungen immer der nicht Kontakt Modus gewählt, da im Kontakt Modus die Spitze sofort mit metallischem Indium kontaminiert werden würde. Die Indiumablagerungen an der Spitze werden dabei so groß, dass keine sinnvollen Messungen durchgeführt werden können. Auch im nicht Kontakt Modus kam es oft schon nach der Messungen weniger Proben zu einer Verunreinigung der Spitze, weshalb der Einsatz des AFMs zur Untersuchung der Proben topografie auf das notwendige Minimum beschränkt wurde.

3.2.5. Lumineszenzspektroskopie (PL, CL)

Als Lumineszenzspektroskopie werden alle Methoden bezeichnet, bei welchen die optischen Emissionseigenschaften von Halbleitern untersucht werden. Dafür werden im Halbleiter mit Licht (PL), elektrischem Strom (EL) oder Elektronenstrahl (CL) Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Bei der strahlenden Rekombination der Elektronen und Löcher entsteht Licht, welches in der Regel spektral aufgelöst detektiert wird. Aus Position und Form der Lumineszenzbanden lassen sich dann Rückschlüsse auf verschiedene Materialeigenschaften des Halbleiters ziehen. Auch die Veränderung der Lumineszenz unter äußeren Umwelteinflüssen (Temperatur, Druck, externe Felder usw.) oder bei Änderung der Anregungsbedingungen (Leistung, Energie, Zeit usw.) ermöglichen weitgehende Erkenntnisse über das Material.

Um die Lumineszenzspektren der hier untersuchten Strukturen deuten zu können, ist ein grundlegendes Verständnis über die an der Lumineszenz beteiligten Prozesse notwendig. Wesentliche, für diese Arbeit relevante Prozesse sollen deshalb im Folgenden kurz diskutiert werden.

Die Lumineszenz der Nitride entsteht durch Zerfall von freien oder gebundenen Exzitonen, durch Donator-Akzeptor-Übergänge oder der Rekombination von an tiefen Störstellen gebundener Ladungsträger. Dabei entstehen charakteristische Lumineszenzbanden, welche sich in drei Bereiche unterteilen:

- Bandkannennahe Emission: Rekombination von freien/gebundenen Exzitonen und deren Phononrepliken.
- Donator-Akzeptor-Paarbande: Rekombination der an flachen Donatoren und Akzeptoren gebundenen Ladungsträger.
- Tiefe Störstellen: Einer der an der Rekombination beteiligten Ladungsträger war an einer tiefen Störstelle gebunden

Die beiden niederenergetischen Lumineszenzbanden werden zusammenfassend als Defektbanden bezeichnet, da sie durch die Wechselwirkung mit Kristalldefekten entstehen. Anhand der Charakteristik der Defektbanden können vielfältige Rückschlüsse auf die kristalline Qualität und die Häufigkeit von kristallinen Störstellen gezogen werden [77]. Bei guter Kristallqualität wird die Lumineszenz durch die bandkannennahe Bande dominiert, wobei aufgrund der hohen Bindungsenergie des Exzitons ($\text{GaN} \approx 26\text{meV}$) der Zerfall der freien Exzitonen fast bis Raumtemperatur der bestimmende Rekombinationsmechanismus für GaN ist [78].

Die Übergangsenergie berechnet sich mit

$$\hbar\omega = E_{\text{gap}}(0) - \frac{cT^2}{k_bT} - E_X - m \cdot E_P \quad (3.11)$$

wobei $-\frac{cT^2}{k_bT}$ die Verminderung der Bandlücke bei Anstieg der Temperatur nach Varshni [79] beschreibt, E_X die Bindungsenergie des Exzitons und $m \cdot E_P$ die m-fache Energie des

Phonons ($E_{LO} \approx 92\text{meV}$, $m=0,1,2,\dots$) ist. Zusätzlich verbreitert die exzitonische Lumineszenz mit steigender Temperatur exponentiell. Bei Raumtemperatur ist die Halbwertsbreite der exzitonischen Lumineszenz von GaN $\sigma_T \approx 25\text{meV}$ [80].

Werden die Nitride zu ternären- oder quaternären Mischverbindungen legiert, so bleibt die Lumineszenz primär exzitonischen Ursprungs, aber sie verbreitert und verschiebt sich aufgrund der erhöhten Unordnung im Kristall deutlich. Die Verbreiterung aufgrund rein statistischer Unordnung in der Kationenplatzbesetzung wird als *alloy broadening* bezeichnet. Unordnung, die nicht rein statistischer Natur ist, hat eine weitere Reichweite und wird meist auf die schlechte Mischbarkeit der binären Materialien zurückgeführt. Sind die Bereiche klein, so spricht man von *clustering*, sind sie größer, von Phasenseparation (siehe Kap. 4.2.3). Entmischung tritt vorrangig bei indiumhaltigen Nitriden auf, welche eine breite Mischungslücke haben. Alle Ungleichverteilungen von Metallkationen bewirken eine Verbreiterung und Verschiebung der Lumineszenz, da durch sie lokal die Bandlücke verändert wird [81]. Die Schwankungen der Bandlücke werden als Potentialfluktuationen bezeichnet. Um abzuschätzen, welchen Anteil rein statistische- und andere Fluktuationen auf die Verbreiterung der Bandlücke haben, kann auf Berechnungen zurückgegriffen werden, die nur das alloy broadening berücksichtigen. Coli [82] hat mittels des Ausdrucks

$$\sigma = 0.41 \frac{dE_g(x)}{dx} \sqrt{8 \ln 2 x(1-x) \frac{3V_c}{4\pi a_{ex}^3}} \quad (3.12)$$

das alloy broadening für AlGa_xN (bulk) in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration x berechnet, wobei V_c das Volumen der Einheitszelle und a_{ex} der Bohrradius des Exziton ist. Die Verbreiterung wird für $Al_xGa_{1-x}N$ maximal $\sigma_{Al_{0.77}Ga_{0.23}N} \approx 55\text{meV}$ bei $x = 0.77$. Analog durchgeführte Berechnungen für InGa_xN und AlIn_xN ergeben $\sigma_{In_{0.18}Ga_{0.82}N} \approx 35\text{meV}$ und $\sigma_{Al_{0.12}In_{0.88}N} \approx 120\text{meV}$. Die Halbwertsbreite σ der Lumineszenz ist bei indiumhaltigen Nitriden oft viel größer, wobei sie in Richtung des Maximums der Mischungslücke ansteigt. Da dies nicht alleine, mit alloy broadening und thermischer Verbreiterung zu erklären ist, ist das Verlaufen der Lumineszenzbande auf Entmischung zurückzuführen.

Neben der Verbreiterung der Lumineszenz werden für die Legierungen oft erhebliche energetische Abweichungen zwischen der theoretischen und der gemessenen Emissionsenergie festgestellt. Dieser Unterschied, welcher oft *Stokes-Shift* genannt wird, wird teilweise durch die Lokalisierung der Exzitonen in Potentialfluktuationen verursacht. Sind die Potentialfluktuationen wie beim AlGa_xN niedrig, dann frieren die Exzitonen bei tiefen Temperaturen in den Potentialfluktuationen aus [83]. Mit steigender Temperatur thermalisieren die Exzitonen und die Lumineszenz folgt wieder dem Verlauf der Bandlücke. Die Verschiebung der Emissionsenergie über der Temperatur wird in diesem Fall wegen ihres charakteristischen Verlaufs als *s-shape*-artig bezeichnet. Insbesondere bei indiumhaltigen Verbindungen können durch Entmischung die Potentialfluktuationen so ausgeprägt sein, dass die Ladungsträger auch bei

Raumtemperatur an ihnen gebunden bleiben. Dies kann zu einer erheblichen Rotverschiebung der Lumineszenz führen [78]. Insgesamt wird die Lokalisierung der Ladungsträger als ursächlich für die hohe strahlende Rekombinationsrate in den Nitriden erachtet, da sie eine schnelle Diffusion der Exzitonen zu nichtstrahlenden Rekombinationszentren unterdrückt. Dies erhöht die Lebensdauer der Exzitonen, weshalb die strahlende Rekombination wahrscheinlicher wird.

Bei QW-Strukturen wird die Lumineszenz zusätzlich durch interne elektrische Felder und die Quantisierung der Ladungsträger beeinflusst. Interne elektrische Felder, welche bei pyroelektrischen Materialien wie den Nitriden immer auftreten, führen zu einer Verkipfung der Bänder. Dies führt einerseits zu einer Reduzierung der effektiven Bandlücke und andererseits, aufgrund eines reduzierten Überlapps der Elektronen- und Lochwellenfunktionen, zu einer verminderten strahlenden Übergangswahrscheinlichkeit (QCSE). Die Verschiebung der Emissionsenergie aufgrund des QCSE kann bei einem internen Feld F_{int} und einer QW-Dicke d aus

$$\Delta E = -eF_{int}d \quad (3.13)$$

errechnet werden. Intrinsisch im QW vorhandene Ladungsträger führen zu einer partiellen Abschirmung der Felder. Steigt die QW-Dicke, so nimmt diese Abschirmung zu, so dass ab $d \approx 5\text{nm}$ keine weitere Rotverschiebung der Lumineszenz mehr beobachtet werden kann [84]. Die Quantisierung der Ladungsträger führt zu einer gesteigerten Emissionsenergie. Für einen QW mit internen Feldern (dreieckiger Potentialtopf) kann die energetische Verschiebung näherungsweise mit

$$\Delta E_{1e1h} = \left(\frac{9\pi\hbar e F_{int}}{8\sqrt{2}} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.14)$$

berechnet werden [85], wobei m_e^* und m_h^* die reduzierten Elektronen- und Lochmassen sind. In Abb. 3.14 ist ein AlGaIn/GaN-QW schematisch dargestellt, wobei im linken Bild die Abschirmung des Feldes durch Ladungsträger miteinbezogen wurde und im rechten Bild nicht.

Zusammenfassend wird sowohl die energetische Position wie auch die Halbwertsbreite der Lumineszenz durch viele verschiedene sich überlagernde Faktoren beeinflusst. Um diese differenzieren zu können, können Versuche unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt oder die Lumineszenz verschiedener Proben verglichen werden. Insbesondere der Vergleich zwischen örtlich aufgelösten Spektren erlaubt weitreichende Aussagen über die Homogenität von Proben. Während hierfür auf der nm- und μm -Skala die Proben mit (TEM-)CL abgerastert werden, wird für die Untersuchungen größerer Bereiche PL eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messplatz aufgebaut, welcher es erlaubt, die Lumineszenz von ganzen Wafer bis zu einer Größe von $6''$ zu mappen oder bei geringfügiger

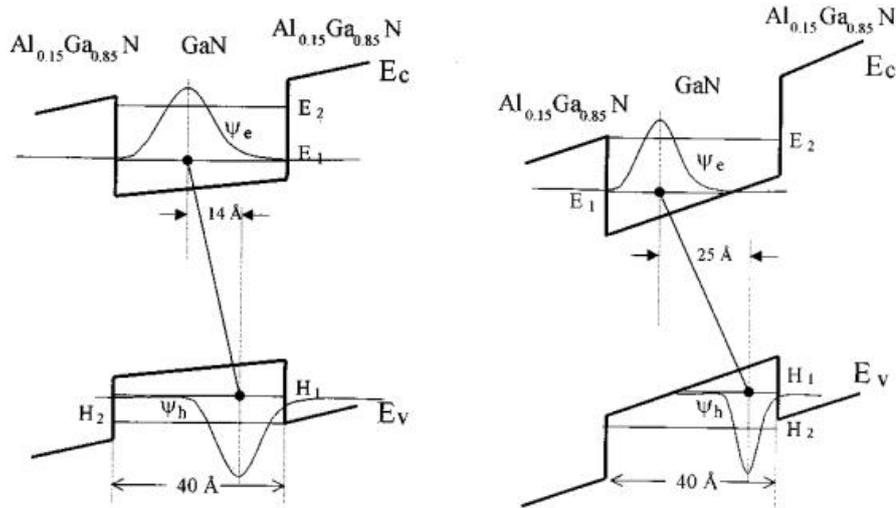


Abbildung 3.14.: Schematisches Banddiagramm einer $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ QWs mit (links) und ohne (rechts) Abschirmung durch intrinsische Ladungsträger nach Kim [86].

Änderung des Strahlengangs Einzelspektren in einem Temperaturbereich von 10K bis ca. 600K aufzunehmen. Da die Mehrzahl aller Photolumineszenzuntersuchungen an diesem Versuchsaufbau durchgeführt wurden, wird er stellvertretend für alle anderen Apparaturen zu Messung der Lumineszenz kurz diskutiert. Für detaillierte Informationen zum verwendeten CL-Messaufbau wird auf die Dissertation von Dr. F. Bertram [87] verwiesen.

Die möglichen Strahlengänge des verwendeten optischen Aufbaus sind in Abb. 3.15 schematisch dargestellt. Die Anregung erfolgt mit einem HeCd-Laser, welcher bei 325nm ($E_{exc1.} = 3.81\text{eV}$) und 442nm ($E_{exc2.} = 2.81\text{eV}$) bei einer Leistung von max. 40mW emittiert. Da über die Bandkante des GaNs angeregt werden soll, wird mittels eines Interferenzfilters die 442nm-Linie des Lasers ausgefiltert. Je nach Verwendungszweck können die Strahlengänge 1 (blau) oder 2 (rot) gewählt werden, wobei für Strahlengang 1 die Spiegel 2a - c aus dem Aufbau entfernt werden. In diesem Fall wird die Probe welche in dem *closed cycle*-Kryostaten montiert ist, angeregt. Die Probentemperatur kann im Kryostaten durch Kühlung zwischen 10K und ca. 600K variiert werden, wobei die Temperatursteuerung elektrisch durch ein Heizelement erfolgt. Die Lumineszenz wird mit der Linse S1 in einem weiten Raumwinkel gesammelt und parallelisiert. Die Linse E, deren Brennweite an die fokale Länge (300mm) des Spektrographen angepasst ist, bildet das Licht auf den Eintrittspalt des Spektrographen ab, wobei der Bandkantenfilter Wellenlängen $> 328\text{nm}$ filtert. Der Spektrograph verfügt über drei auf einem Drehturm angebrachte Gitter, welche entsprechend der benötigten Auflösung gewählt werden können (in der Skizze ist nur eines der Gitter dargestellt). Die Gitter haben 150, 300 und 2400 Striche pro Millimeter bei Blazewinkeln von 500, 500 und 240nm. Der zu erfassen-

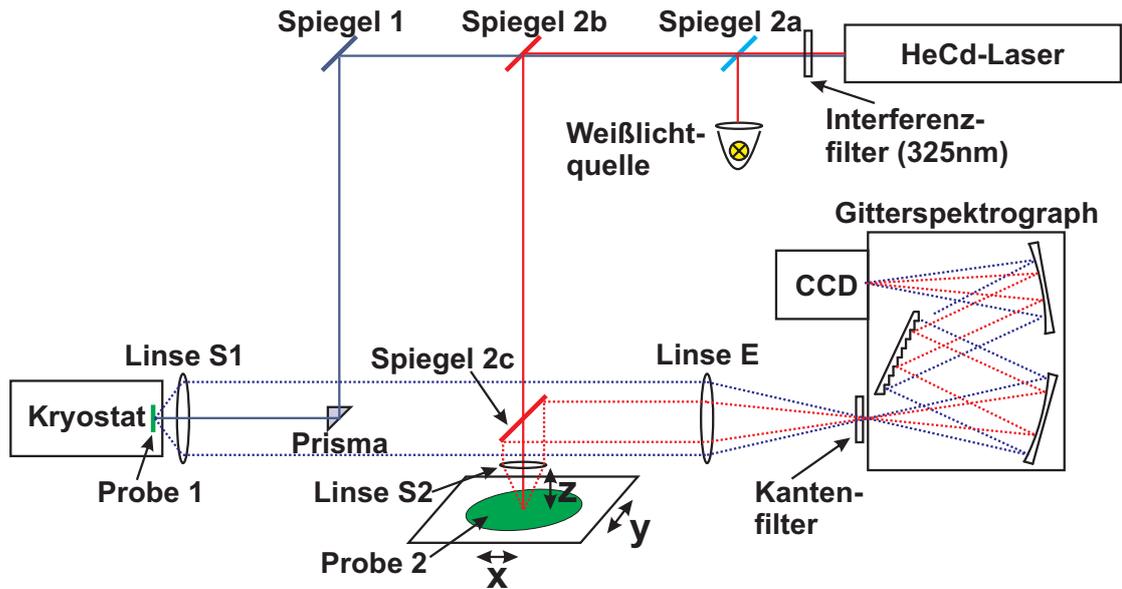


Abbildung 3.15.: Schematische Strahlengänge des verwendeten PL-Messplatzes. Durch das Hinzufügen der Spiegel 2a - c kann zwischen zwei verschiedenen PL-Messverfahren und Reflexionsspektrometrie gewählt werden.

der spektrale Bereich ist durch die Auflösung des Gitters und über die einstellbare zentrale Wellenlänge in der Mitte des Spektrums bestimmt. Für die Untersuchungen am AlIn(Ga)N wird meist das Gitter mit 300 Strichen bei einer zentralen Wellenlänge von 450nm verwendet. Die Detektion erfolgt mittels einer CCD-Zeilenkamera, welche zur Rauschunterdrückung auf -27°C gekühlt wird.

Um die Verteilung der Lumineszenz über den gesamten Wafer analysieren zu können, wurde der beschriebene Messaufbau erweitert. Dafür wurde der Strahlengang um die Spiegel a - c modifiziert, ein x-y-z-Tisch eingebunden, eine entsprechende Ansteuerung gebaut und Steuer- und Analysesoftware programmiert. Für PL-Maps werden in den Strahlengang der Spiegel 2b und der halbdurchlässige Spiegel 2c gestellt und damit die Probe auf dem x-y-z-Tisch angeregt. Das Verfahren in z-Richtung dient zur Justierung der Probe in den Brennpunkt der Linse S2. Die Probe kann in x-y-Richtung in $10\mu\text{m}$ Schritten verfahren werden, womit die Auflösung durch den Fokus des Lasers auf der Probe ($\varnothing \approx 300\mu\text{m}$) beschränkt ist. Die Detektion erfolgt analog zum Strahlengang 1. Die gemessene Gesamtintensität ist stark abhängig davon, ob sich die Probeoberfläche im Fokus der Linse S2 befindet, weshalb bei stark gekrümmten Wafern Messartefakte auftreten können. Mittels der Analysesoftware können aus den Einzelspektren die Wellenlänge der höchsten Intensität, die höchste Intensität und die integrale Intensität in spektral einschränkbareren Bereichen für die gesamte Messfläche ermittelt, dargestellt und exportiert werden.

Neben den PL-Messungen können mit der Apparatur auch Reflektionsmappings durchgeführt werden, wofür als Lichtquelle die Strahlung einer parallelisierten Halogenlampe verwendet wird. Da die Nitridschichten für Weißlicht weitgehend transparent sind, kommt es zu Fabry-Perot-Interferenzen zwischen Substrat und Oberfläche, welche insbesondere bei Siliziumsubstrat sehr ausgeprägt sind. Das reflektierte Licht wird dadurch moduliert und die spektrale Position der Maxima kann automatisiert mittels einer Fourier-Transformation ermittelt werden. Die Position des i -ten Maximas bei einer Wellenlänge λ_{peak} und einem Brechungsindex ist $n(\lambda_{peak})$ durch

$$\frac{i}{d} = \frac{2n(\lambda_{peak})}{\lambda_{peak}} \quad (3.15)$$

gegeben, so dass die Software aus mehreren Maxima die Schichtdicke für einen Messpunkt interpolieren kann [88]. Die Reflektionsmessungen eignen sich damit hervorragend, um die Dicke der Nitridschichten über die gesamte Waferfläche zu bestimmen. Aus der Schichtdicke können dann weitergehende Rückschlüsse auf die Wachstumsgeschwindigkeit und -temperatur gezogen werden [89].

4. MOVPE-Wachstum und Eigenschaften von AlIn(Ga)N

Das MOVPE-Wachstum der Nitride ist im Gegensatz zu dem der Arsenide [51], Phosphine [90] und Antimonide [91] ein relativ junges Verfahren [92]. Aus historischer Sicht bereiten der Mangel an Substraten für die Homoepitaxie und die p-Dotierung des GaN große Schwierigkeiten. Mitte der 1980er wurde erstmals hochqualitatives GaN mittels MOVPE abgeschieden, wobei als Neuerung AlN-Nukleationsschichten auf Saphir eingesetzt wurden [3]. Die gesteigerte kristalline Qualität ermöglichte erstmals die p-Dotierung von GaN [93], was zu einer Initialzündung für die Forschung an den Nitriden wurde. Ein weiterer Quantensprung war schließlich die thermische Aktivierung des Mg-Akzeptor [94], wodurch die Löcherkonzentration gesteigert werden konnte und die heutige industrielle Produktion von nitridbasierten Lichtemittern erst ermöglicht wurde.

Trotz der intensiven Forschung der vergangenen Jahre sind heute noch viele Fragen bezüglich des MOVPE-Wachstums der Nitride ungeklärt und bedürfen zur Klärung weiterer Anstrengungen. Besonders bei der ternären Verbindung AlInN und der quaternären Verbindung AlInGaN gibt es heute noch große Wissenslücken bezüglich ihrer Herstellung und ihrer physikalischen Eigenschaften. Dies ist insbesondere darin begründet, dass die Wachstumsbedingungen von InN und AlN sich stark unterscheiden, was die Synthese von AlInN und AlInGaN erschwert.

In Abb. 4.1a sind die Bindungsenergien und Schmelzpunkte der drei binären Nitride dargestellt. Die Bindungsenergien nehmen von AlN über GaN zu InN ab, was sich direkt in der Schmelztemperatur und Dekompositionstemperatur der binären Verbindungen niederschlägt (Abb. 4.1b). In allen Fällen ist die Dekompositionstemperatur viel kleiner als die Schmelztemperatur. Dieser Umstand bewirkt, dass Nitride nur unter extrem hohen Drücken aus der Lösung gezüchtet werden können [95].

Aus den relativ hohen Bindungsenergien und der hohen Flüchtigkeit des Stickstoffs ergeben sich zwei gegensätzliche Anforderungen an die Wachstumstemperatur: Für die Züchtung hochqualitativer Schichten ist eine hohe Temperatur notwendig, um eine ausreichend hohe Mobilität der metallischen Adatome zu gewährleisten sowie ein darauf angepasstes V-III-Verhältnis, um Stickstoffvakanz zu vermeiden [97]. Andererseits gebietet die niedrige

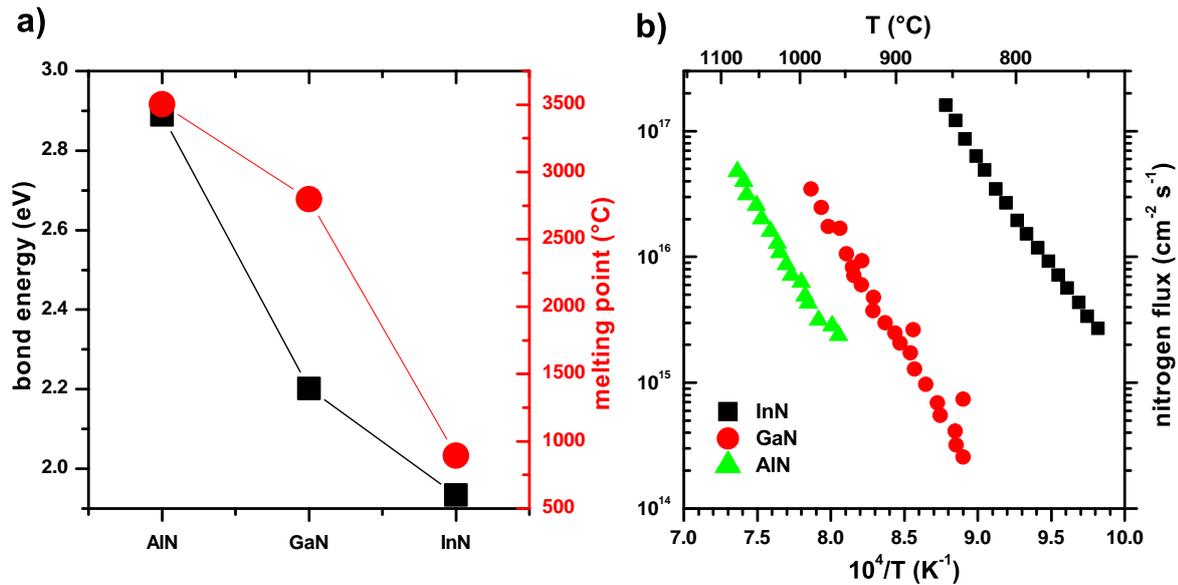


Abbildung 4.1.: a) Bindungsenergie und Schmelzpunkt von AlN, GaN und InN [96] sowie b) Arrheniusplot der Dekomposition [36].

Dekompositionstemperatur der Nitride eine möglichst niedrige Wachstumstemperatur. Um diesen Widerspruch zu lösen wird im MOVPE-Prozess ein hohes Überangebot an Gruppe-V-Elementen bereitgestellt, wodurch der hohe Stickstoffdampfdruck kompensiert werden kann. Trotzdem ist dieses Problem für das Wachstum von indiumhaltigen ternären und quaternären Nitridverbindungen von entscheidender Bedeutung, da insbesondere bei InN der Stickstoffdampfdruck schon bei niedrigen Temperaturen sehr hoch ist. Entsprechend müssen diese Verbindungen bei einem sehr hohen V-III-Verhältnis gewachsen werden. Die unterschiedlichen Bindungsenergien der ternären Verbindungen haben auch einen starken Einfluss auf das chemische Potential der Verbindung, weshalb die Wachstumstemperatur auf ihre Komposition einen entscheidenden Einfluss ausübt.

Im vorliegenden Kapitel wird das MOVPE-Wachstum der Verbindungen AlInN und AlInGaN diskutiert. Neben dem Wachstum wird dabei auf die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Verbindungen eingegangen. Da grundsätzlich ein GaN-Puffer als Grundlage für das weitere Wachstum dient, wird kurz das Wachstum von GaN auf Fremdsubstrate eingeführt. Danach wird auf vorhandene Voruntersuchungen eingegangen und es werden die Ziele für das Wachstum definiert. Um AlInN mit bestmöglicher Qualität herzustellen, werden im folgenden Abschnitt die verschiedenen Wachstumsparameter ausführlich diskutiert und die Eigenschaften der Einzelschichten dargestellt. Abschließend wird der Einfluss der Verspannung auf die Mischungslücke und die thermische Stabilität des AlInN erörtert. Dabei wird insbesondere auch die kritische Schichtdicke des pseudomorphen Wachstums von AlInN auf GaN darge-

stellt. Im Anschluss wird kurz über das Wachstum des AlInGaN und dessen physikalische Eigenschaften berichtet.

4.1. MOVPE-Wachstum des GaN-Templates auf Fremdsubstraten

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel schon erwähnt, ist die Herstellung von GaN-Einkristallen schwierig. Deshalb werden meist Fremdsubstrate als Ausgangsbasis für den epitaktischen Prozesses verwendet. Die Erforschung des Wachstums von GaN auf Fremdsubstrate ist nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit, wird aber auf Grund ihrer Wichtigkeit in einem kurzen Abriss trotzdem erwähnt, da GaN-Pseudosubstrate die Grundlage für alle hier erforschten Heterostrukturen sind. Für ein tieferes Studium der Thematik empfehlen sich die Arbeiten über das Wachstum auf Si(111) [98], Si(100) [74], $\alpha - Al_2O_3$ (Saphir) [54] und SiC [54]. Das Wachstum einer GaN-Pufferschicht teilt sich in drei Schritte auf - die Niedertemperatur-Nukleation, die Koaleszenz und das anschließende 2d-Wachstum. In der



Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des Wachstumsverlaufs einer GaN-Schicht auf fehlangepassten Substrat: I. Nukleationsschicht, II. Koaleszenzstufe, III. Zweidimensionales Wachstum [99]

Phase der Nukleation wird bei einer hohen Übersättigung der Gasphase mit den Ausgangsstoffen die Oberfläche bekeimt, wobei die freie Energie der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht überwunden wird. Trotz der niedrigen Kristallqualität der Keimschicht hat sie entscheidenden Einfluss auf die Qualität des GaN-Puffers. Wichtige Kriterien sind hier insbesondere Kristallitdichte und ihre kristalline Qualität. Wird Saphir als Substrat eingesetzt, kann mittels Ammoniak die Oberfläche zu einer dünnen AlN-Schicht nitridiert werden [100], die anschließend zweidimensional überwachsen wird. Während für SiC- und Saphirsubstrat AlN, AlGaN und GaN als Keimschicht eingesetzt werden kann, ist für Si-Substrate der Einsatz einer Ga-reichen Keimschicht ausgeschlossen: Ga und Si reagieren miteinander, was zur Bildung von amorphem Si_xN_y und zu einer rauen Oberfläche (Ga-Tropfen, Muldenbildung) führt [101]. Dies wird als *melt-back etching* bezeichnet.

Während der Koaleszenzphase werden die Kristallite der Keimschicht überwachsen, wobei eine hohe Wachstumstemperatur und ein hohes V-III-Verhältnis gewählt werden. Der Vor-

gang des Überwachsens erfolgt dabei selektiv - das heißt, dass die stabilen gegenüber den instabilen Phasen eine erhöhte Wachstumsrate aufweisen und diese verdrängen [102]. Das hohe V-III-Verhältnis fördert einerseits das laterale Wachstum und reduziert die Entstehung von Stickstoffvakanz. Eine hohe Wachstumstemperatur ist eine wichtige Voraussetzung, um eine niedrige Defektdichte zu gewährleisten.

In der Phase des 2d-Wachstums wird die koaleszierte Schicht dick überwachsen. Dabei wird das V-III-Verhältnis gegenüber der Koaleszenzphase reduziert und eine möglichst hohe Temperatur gewählt. Ist das GaN tensil auf dem Substrat verspannt, wie bei Si(111) und SiC, können zur Spannungskompensation Niedertemperatur-AlN-Schichten in das GaN eingefügt werden. Sie verhindern nach dem Abkühlen das Reißen der GaN-Schicht und bewirken zusätzlich eine Reduktion von Schraubenversetzungen [103].

In der Tab. 4.1 sind die wichtigsten Materialparameter gebräuchlicher Substrate für die Gruppe-III-Nitride aufgelistet.

	GaN	Saphir	6H-SiC	Si(111)
Kristallstruktur	Wurtzit	Rhombohedral	Wurtzit	Diamond
Gitterkonstante a (Å)	3.189	4.758	3.080	5.431
Gitterkonstante c (Å)	5.185	12.991	15.12	5.431
Gitterfehlpassung GaN zu Substrat (%)	-	13.2 (30° rot.)	3.5	-16.9
therm. Ausdehnungskoeffizient α ($\cdot 10^{-6}/K$)	5.59	7.5	4.2	2.59
Elastizitätsmodul E_{xx} (GPa)	478	455	440	166
therm. Leitfähigkeit (W/cm K)	2.1	0.23	3.8	1.56
elek.Leitfähigkeit	p/i/n	i	p/i/n	p/i/n

Tabelle 4.1.: Gitterkonstanten, Ausdehnungskoeffizienten, Elastizitätsmodule, Leitfähigkeiten und Gitterfehlpassung von GaN und gebräuchlichen Substraten. [9]

Die in der Liste angegebenen Gitterfehlpassungen wurden dabei mit $\Delta a = \frac{a_{Schicht} - a_{Substrat}}{a_{Substrat}}$ berechnet, wobei es sich bei $a_{Substrat}$ um die effektive Gitterkonstante des Substrats in der Wachstumsebene handelt. Neben der Gitterfehlpassung ist der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von erheblicher Bedeutung, da sich bei Abkühlung von Wachstumstemperatur auf Raumtemperatur starke Verspannungen aufbauen können.

Die für die Nitridepitaxie gebräuchlichen Substrate Saphir, SiC und Si(111), weisen bezüglich ihrer Materialeigenschaften und der Qualität der GaN-Pufferschicht große Unterschiede auf, die sie für verschiedene Anwendungen prädestinieren. So ist Saphir heute das meist benutzte Substrat für die Herstellung von Leuchtdioden, GaN wird wegen seines hohen Preises ausschließlich für Laserdioden eingesetzt und SiC wird wegen seiner guten thermischen Leitfähigkeit hauptsächlich für die Herstellung von Hochleistungs-HFETs eingesetzt. GaN auf Si(111)-Pseudosubstraten sind gerade in der Phase der Kommerzialisierung: Der große Vorteil ist dabei die große Skalierbarkeit (Substrate bis 450 mm verfügbar), die hohe thermi-

sche und wenn erwünscht hohe elektrische Leitfähigkeit und die einfach Prozessierung. Dies prädestiniert Si(111) als Substrat für die Epitaxie von LEDs und die Herstellung von HFETs. Si(100) wird heute noch nicht kommerziell eingesetzt. Da es aber die heute gebräuchliche Orientierung bei der Herstellung von CMOS-Bauelementen auf Si-Basis ist, könnten damit Nitrid- und Silizium-basierte Bauelemente in einem Chip realisiert werden [74].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vornehmlich GaN-Puffer auf Si(111) gewachsen, wobei für FET-Strukturen hochohmige Si-Substrate und GaN-Puffer (Eisen dotiert) und für reine Wachstumsexperimente niederohmige Si-Substrate und undotierte GaN-Puffer verwendet wurden. Die typische Struktur der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten GaN-Puffer aus Si(111) ist in Abb. 4.3 dargestellt. Allgemein gilt, dass die kristalline Qualität des GaN mit zunehmender Pufferdicke steigt, da die Defektdichte, und die Verdrehung und Verkipfung der Kristallite sinken. Bei einer 14.6 μm dicken Schicht konnte anhand von einen $(10\bar{1}0)$ ω -Scan (Twist) und einen (0002) ω -Scan (Tilt) Halbwertsbreiten von 666 bzw. 252 arcsec nachgewiesen werden [104]. Da das Wachstum von Schichten mit dieser Dicke zeitaufwendig ist und viele Ressourcen verbraucht, wurden die AlInGaN-Schichten als Kompromiss aus Qualität und Aufwand auf den hier dargestellten dünneren Puffern abgeschieden. Die Puffer haben deshalb einen typischen Twist von 500 - 800 arcsec und einen Tilt von > 800 arcsec [105]. Diese Werte konnten auch für hochqualitative AlInGaN-Schichten erreicht werden, wobei diese pseudomorph auf dem GaN-Puffer sein müssen [106]. Damit ist klar, dass die kristalline Qualität des GaN-Puffers limitierend auf die kristalline Qualität der erzeugten AlInGaN-Schichten wirkt, was aber aus oben genannten Gründen in Kauf genommen werden muss.

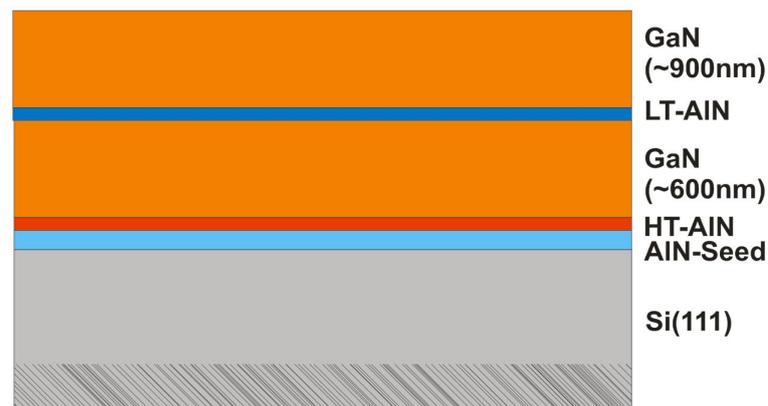


Abbildung 4.3.: Typische GaN-Puffer auf dem die AlInN-Schichten gezüchtet wurden, wobei, wie hier dargestellt, das Substrat meist Si(111) war.

4.2. MOVPE-Wachstum und Eigenschaften der ternären Verbindungen AlInN

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel bereits dargestellt, unterscheiden sich die beiden Verbindungen AlN und InN hinsichtlich ihrer Bindungsenergien und Dekompositionstemperaturen erheblich, was sehr unterschiedliche Wachstumsbedingungen für die binären Halbleiter zur Folge hat: Während AlN bei möglichst hohen Temperaturen ($> 1200^\circ\text{C}$) und einem relativ niedrigen V-III-Verhältnis (< 1500) epitaktisch abgeschieden wird [107], muss InN bei niedrigen Temperaturen ($< 700^\circ\text{C}$) und einem sehr hohen V-III-Verhältnis (> 30000) gewachsen werden [64]. Das bedeutet, dass für das Wachstum von AlInN ein Kompromiss zwischen den Wachstumsbedingungen der binären Komponenten gefunden werden muss. Für die Züchtung von AlInN mit hohem Indiumanteil tritt darüber hinaus die Schwierigkeit auf, dass das Material zur Entmischung in Gebiete unterschiedlicher Indiumkonzentrationen tendiert. Diese Mischungslücke ist Inhalt mehrerer Publikationen [108][109][110][19], wurde aber bis dato experimentell nur unzureichend untersucht. Speziell für die Herstellung von Bauelementen ist auch die kritische Schichtdicke des AlInN-Wachstums auf GaN wichtig, bis zu der man vollverspanntes Material aufwachsen kann. Wird die kritische Schichtdicke überschritten, so relaxiert die Schicht, was zu einem veränderten Wachstum führt. Insbesondere die thermische Stabilität von relaxierten Strukturen ist reduziert, was das Überwachsen bei höheren Temperaturen behindert.

Das vorliegende Kapitel gliedert sich wie folgt:

Zuerst werden die allgemeinen Prozessparameter für das Wachstum diskutiert und geklärt, wie sich hochqualitatives AlInN erzeugen lässt. Danach wird auf Besonderheiten des Wachstums von AlInN, wie Mischbarkeit und die kritische Schichtdicke von pseudomorphen Schichten auf GaN, eingegangen. Abschließend werden die physikalischen Eigenschaften verschiedener ausgewählter Proben gezeigt.

4.2.1. Ausgangssituation und Ziele

Während das Wachstum von LM-AlInN aufgrund seiner Relevanz für DBRs und VCSEL schon gut erforscht ist [111], ist über das Wachstum von AlInN mit anderen Kompositionen wenig bekannt. Insbesondere die Epitaxie von AlInN mit hohen Indiumkonzentrationen ist wenig erforscht. Dieser Umstand ist sicherlich auch auf die schwierigen Wachstumsbedingungen zurückzuführen. Für ein tiefergehendes Verständnis der Legierung sind Kenntnisse über ihre Eigenschaften bei höheren Indiumkonzentrationen dringend erforderlich.

Als Ausgangspunkt für die vorgestellten Untersuchungen dient eine Probenserie von $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ -Schichten, die in einem Konzentrationsbereich von $0.09 < x < 0.25$ bei einer nominellen Schichtdicke von 25nm gewachsen wurden. Dafür wurde die Wachstumstemperatur

von 780°C bis 900°C variiert. Alle Proben wurden mit Indiumüberschuss (200sccm), hohem TMAI-Fluss (80sccm) und geringen NH_3 -Fluss (500sccm) gewachsen. Die strukturellen Eigenschaften der Serie wurden mittels HRXRD und GIXRD untersucht und die HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbilder sind in Abb. 4.2.1a dargestellt. Rechts neben dem dominanten

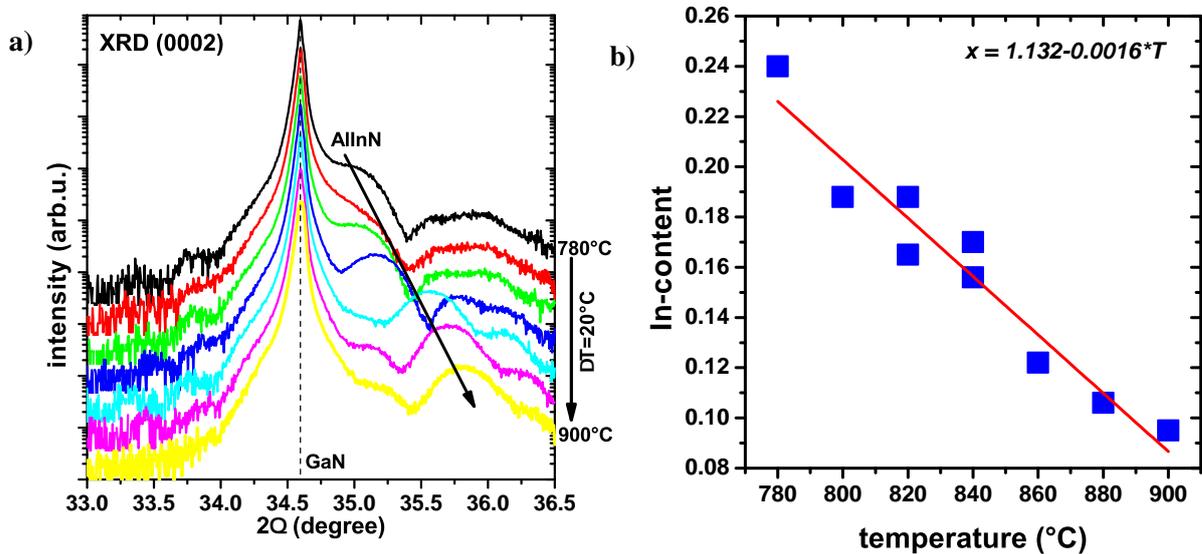


Abbildung 4.4.: a) HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbilder einer Probenserie bei der die Wachstumstemperatur variiert wurde. b) Mit steigender Wachstumstemperatur sinkt der Anteil des eingebauten Indiums in die Schicht.

Beugungsreflex des GaN-Puffers bei 34.58° , sind die Reflexe des AlInN zu sehen, welche mit steigender Prozesstemperatur zu höheren Winkeln verschieben. Dies entspricht einem sinkenden Indiumgehalt. Durch Simulation der HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbilder konnten die Indiumgehalte der Proben bestimmt werden, welche in Abb. 4.2.1b dargestellt sind. In erster Näherung sinkt der Indiumgehalt mit steigender Temperatur linear. Dieses Verhalten wird auch für die ternäre Verbindung InGaIn beobachtet, wo die Zusammensetzung der Legierung durch das chemische Potential und damit direkt durch die Wachstumstemperatur bestimmt ist [52].

Dass in den HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbildern nur geringe Schichtdickenoszillationen zu erkennen sind, zeugt von rauen Grenzflächen der AlInN-Schicht zu den umgebenden Grenzschichten, was auf eine mindere kristalline Qualität schließen lässt. Die fehlenden Schichtdickenoszillationen schließen außerdem eine Schichtdickenbestimmung anhand einer Simulation der HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbilder aus. Die Voruntersuchungen zeigen, dass für ein besseres Verständnis des AlInN vorrangig zwei Ziele an das Material gestellt werden müssen:

- Die kristalline Qualität des Materials muss verbessert werden.
- Der Indiumgehalt der Legierung muss erhöht werden, um die Materialparameter der Legierung in einem möglichst breiten Bereich untersuchen zu können.

4.2.2. Erarbeitung allgemeiner Prozessparameter des AlInN-Wachstums mit hohen Indiumkonzentrationen

Wie in den Grundlagen zum MOVPE-Prozess schon ausführlich beschrieben, gibt es verschiedene theoretische Ansätze, die physikalischen Prozesse des Wachstums zu beschreiben. Jeder Ansatz ist dabei eine starke Vereinfachung der realen physikalischen Prozesse und besitzt einen eingeschränkten Gültigkeitsbereich. Trotzdem sind die theoretischen Ansätze sehr hilfreich, weil sie auch eine phänomenologische Erklärung der Experimente liefern. Aus experimenteller Sicht ist der Satz der Regelparameter beim MOVPE-Wachstum zwar beschränkt (Flüsse, Druck, Temperatur, Trägergas), aber selbst in einem stark eingeschränkten Gebiet ist es aus praktischen Gründen ausgeschlossen, den Einfluss aller Regelgrößen auf das Wachstum zu untersuchen. Im Experiment wird deshalb in einer Serie ein Wachstumsparameter geändert und der Einfluss auf das erzeugte Material untersucht. Auch wenn das Einzelexperiment dabei eine eindeutige Veränderung der Materialeigenschaften bewirkt, so ist es oft unmöglich, daraus einen dedizierten physikalischen Prozess für diese Veränderung zu identifizieren. Um die physikalischen Prozesse des Wachstums im Detail zu verstehen, sind deshalb meist mehrere Einzelexperimente notwendig, die zueinander in Bezug gesetzt eine phänomenologische Erklärung liefern.

In diesem Abschnitt werden verschiedene Wachstumsserien vorgestellt, wobei immer eine einfache AlInN-Schicht auf einem GaN-Puffer gewachsen wurde. Alle Serien wurden mit Stickstoff als Trägergas gewachsen. Bei den angegebenen Wachstumstemperaturen T_G handelt es um die direkt unter dem Suszeptor gemessenen Temperaturen, da zum Zeitpunkt der Experimente noch keine optischen Temperaturbestimmungen [112] auf der Waferoberfläche möglich waren. Um den Vergleich zwischen den Serien zu vereinfachen und die Unterschiede klarzustellen, wird für jede Serie ein Satz der wichtigsten Regelparameter angegeben. Der in der jeweiligen Serie geänderte Parameter ist dabei rot markiert.

Für die Erarbeitung der allgemeinen Prozessparameter wurden insbesondere Röntgenmessungen und FEREM-Messungen eingesetzt, da mit ihnen eine schnelle im Institut jederzeit verfügbare Möglichkeit der Materialanalyse gegeben ist. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt nur die Untersuchungsergebnisse dieser beiden Methoden präsentiert. Alle weiterführenden Untersuchungen, die später an ausgewählten Proben mit anderen experimentellen Methoden durchgeführt wurden, werden zu einem späteren

Zeitpunkt in diesem Kapitel diskutiert.

Einfluss der Wachstumstemperatur

T_G	p(mbar)	NH_3 (sccm)	TMAI (sccm)	TMIIn (sccm)	Gesamtfluss (sccm)
510-710	300	6000	25	250	7500

Da die Voruntersuchungen gezeigt haben, dass eine Reduktion der Wachstumstemperatur zu einer Steigerung des Indiumgehalts der Legierung führt, wurde dieser Ansatz weiter verfolgt. Dafür wurden verschiedene Serien mit niedrigeren Wachstumstemperaturen gezüchtet. Um dem bekannten Problem der niedrigen Ammoniakzersetzung bei geringen Temperaturen zu begegnen (siehe 3.2), wurde der Ammoniakfluss auf die niedrigeren Wachstumstemperaturen angepasst, um ein ausreichend hohes V-III-Verhältnis zu gewährleisten.

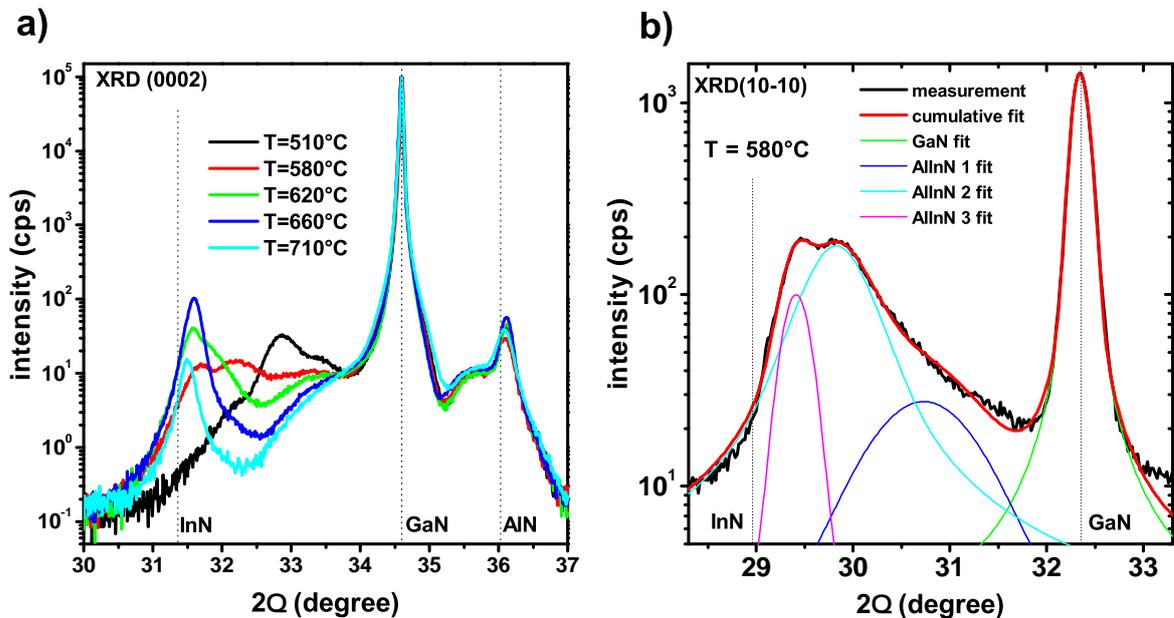


Abbildung 4.5.: a) HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbilder einer Probenserie die bei niedrigen Wachstumstemperaturen gewachsen wurde. Jede Probe weist mehrere AlInN-Reflexe auf, was auf eine deutliche Entmischung hinweist. b) Auch anhand des GIXRD $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Beugungsbild der Probe die bei 580°C gewachsen wurde, kann die Entmischung nachgewiesen werden. Um die a-Gitterkonstante des AlInN zu fitten sind mindestens drei Pseudo-Vogt-Verteilungen notwendig.

Bei den gegebenen Wachstumsparametern ist das nominelle V-III-Verhältnis ≈ 8600 . HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbilder dieser Serie sind in Abb. 4.5a dargestellt, wobei der Beugungsreflex des GaN bei 34.58° dominiert und die AlN-Keimschicht den Beugungsreflex

bei 36.03° verursacht. Zu kleineren Winkel ($31^\circ - 34^\circ$) sind die Reflexe des AlInN zu erkennen. Alle Proben weisen mehrere AlInN-Reflexe auf. Augenfällig ist, dass mit steigender Wachstumstemperatur die AlInN-Reflexe deutlich stärker separieren. Dieses Verhalten ist in einer Entmischung der Legierung in Phasen mehrerer Indiumkonzentrationen begründet, welche auch in den GIXRD $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Beugungsbildern zu erkennen sind. Wegen ihrer Bedeutung wird die Mischbarkeit im nächsten Unterkapitel noch ausführlich erörtert.

In Abb. 4.5b ist exemplarisch das GIXRD $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Beugungsbild einer Probe ($T_G=580^\circ\text{C}$) dargestellt, die mit vier Pseudo-Vogt-Verteilungen gefittet wurde, wobei im Fit die $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Strahlungen der Röntgenröhre berücksichtigt wurden, während der K_{β} -Anteil aus der Anregung gefiltert wurde. Die Anzahl der Pseudo-Vogt-Verteilungen zeigt, dass die Probe mindestens drei verschiedene Indiumkonzentrationen aufweist. Während der Reflex bei 32.4° entweder durch den GaN-Puffer oder darauf pseudomorph gewachsenem AlInN hervorgerufen wurde, sind die drei Reflexe bei niedrigeren Winkeln eindeutig dem AlInN zuzuordnen. Da in die Halbwertsbreite der einzelnen Reflexe neben der Konzentrationsverteilung auch die Verspannungsverteilung und die Kohärenzlänge (Korngröße) eingehen, können aus ihr keine weiteren Rückschlüsse über die Entmischung gezogen werden. Dass insbesondere die Korngröße die Verteilungsbreite deutlich beeinflussen könnte, wird bei Betrachtung der FEREM-Bilder in Abb. 4.6 deutlich, die die Bruchkante der Proben in einem Winkel 60° zur Oberflächennormale zeigen:

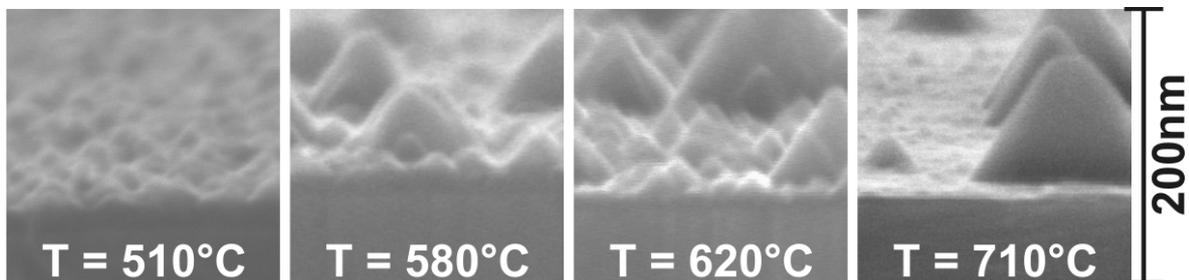


Abbildung 4.6.: FEREM-Aufnahmen von vier Proben 60° zur Oberflächennormale. Das AlInN weist bei allen Proben 3d-Wachstum auf. Mit zunehmender Wachstumstemperatur wächst die Größe der Pyramiden auf der Oberfläche.

Auf allen FEREM-Bildern ist zu sehen, dass das AlInN nicht durch ein zweidimensionales Schichtwachstum (Frank-van-der-Merwe-Modus), sondern durch einen 3d-Wachstumsprozess entstanden ist. Ob es sich dabei um ein Stranski-Krastanov- oder um ein Volmer-Weber-Wachstum handelt ist unklar. Da alle Proben einen sehr hohen Indiumgehalt aufweisen, treten große Verspannungen auf, die zu Stranski-Krastanov-Wachstum führen könnten. Andererseits ist es durch die geringe Mobilität des Aluminiums an der Oberfläche auch möglich, dass es zur Keimbildung an der Oberfläche und damit zu Volmer-Weber-Wachstum kommt.

Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur führt zu einer Vergrößerung und einer gleichzeitigen Reduktion der Kristallite, deren Form an Pyramiden erinnert. Während bei 510°C Wachstumstemperatur noch eine koaleszierte Schicht bestehend aus kleinen Pyramiden vorhanden ist, sind bei 710°C deutlich größere vereinzelt Pyramiden zu erkennen, die von einer rauen Oberfläche umgeben werden. Die deutliche Korrelation zwischen der Pyramidengröße und der starken Ausprägung des (0002)-Reflexes bei 31.7° lässt vermuten, dass der Indiumgehalt der Pyramiden mit ihrer Größe zunimmt.

Für die mit steigender Temperatur zunehmende Entmischung kommen verschiedene Gründe in Betracht: Durch die höheren Temperaturen kommt es zu einer erhöhten Oberflächenkinetik der Adatome, was die Entmischung begünstigt. Des Weiteren wird bei höheren Wachstumstemperaturen der Ammoniak effektiver zersetzt. Dies bedeutet einerseits, dass das V-III-Verhältnis erhöht wird, andererseits wird auch mehr atomarer Wasserstoff erzeugt, der die Wachstumsfläche destabilisiert [113] [64]. Welcher Effekt für die zunehmende Entmischung mit steigender Temperatur verantwortlich ist, ist vorerst unklar. Vergleicht man

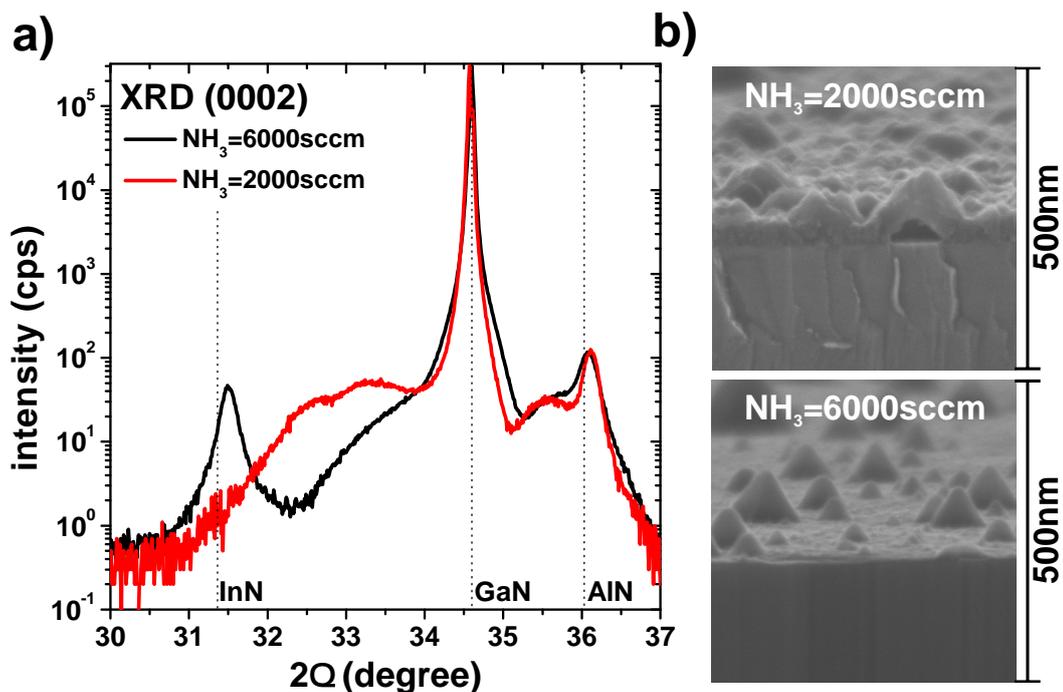


Abbildung 4.7.: a) HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbilder zweier Proben die bei unterschiedlichen Ammoniakfluss und ansonsten gleichen Prozessparametern erzeugt wurden. b) FEREM-Aufnahmen der Proben 60° zur Oberflächennormale.

Röntgenmessungen und FEREM-Aufnahmen zweier Proben die beide bei 700°C und unterschiedlichem Ammoniakfluss gewachsen wurden (alle anderen Prozessparameter identisch),

so wird in Abb. 4.7a eine deutliche Zunahme der Entmischung mit zunehmenden Ammoniakfluss ersichtlich. In den FEREM-Aufnahmen Abb. 4.7b ist zusätzlich zu erkennen, dass bei einem geringeren Ammoniakfluss eine deutlich dickere geschlossene Schicht wächst.

Die zunehmende Entmischung und das Wachstum der Pyramiden ist vermutlich durch den mit erhöhtem Ammoniakfluss zunehmenden atomaren Wasserstoff zu erklären. Dieser destabilisiert die Oberfläche und erhöht damit auch die Mobilität der Adatome, wodurch die Migration in Gebiete mit verschiedenen Indiumgehalten beschleunigt wird.

Die erzeugten Pyramidenstrukturen sind dabei durchaus von wissenschaftlichem Interesse, da sie die Grundlage für die gezielte Entwicklung von AlInN-basierten Quantenpunktstrukturen liefern könnten. Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit aber nicht weiter verfolgt, da gezielt die Wachstumsbedingungen von hochwertigen AlInN-Schichten untersucht werden sollten. Für die Herstellung solcher Schichten ist es sinnvoll den Ammoniakfluss zu reduzieren.

Einfluss des Aluminiumangebots bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen

T_G	p(mbar)	NH_3 (sccm)	TMAI (sccm)	TMIn (sccm)	Gesamtfluss (sccm)
700	300	2000	0-100	250	6500
820	70	500	10-80	200	6500
740	70	2500	2-25	200	7500

Da im Reaktor immer ein deutlicher Überschuss an Indium angeboten wird, wurde eine weitere Serie mit verringertem Ammoniakfluss und einer niedrigen Wachstumstemperatur ($T_G = 700^\circ\text{C}$) gezüchtet, wobei das III-III-Verhältnis variiert wurde. Dafür wurde der TMAI-Fluss von 0 - 100sccm verändert, was bei den gegebenen Wachstumsbedingungen, einem V-III-Verhältnis von $\approx 2200 - 1060$ entspricht. Ziel dieses Versuch war es, die Änderung des Indiumeinbaus und der Morphologie zu untersuchen. In Abb. 4.8a sind die HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ Beugungsbilder dieser Probenserie dargestellt. Wie bei der vorangegangenen Probenserie können die Reflexe bei 34.58° und bei 36.03° dem GaN-Puffer bzw. der AlN-Keimschicht und AlN-Zwischenschicht zugeordnet werden. Die AlInN-Reflexe schieben mit sinkendem Aluminiumangebot zu kleineren Winkeln. Bei einem TMAI-Fluss von 0sccm wird reines InN gewachsen. Während bei einem TMAI-Fluss von 100sccm das Beugungsbild nur einen AlInN-Reflex aufweist, verbreitert der Reflex mit sinkendem Aluminiumangebot deutlich. Das Auftreten mehrerer Maxima bei TMAI-Flüssen von 40 - 10sccm zeigt hierbei, dass es zur Entmischung der Legierung kommt, was auch in den nicht dargestellten GIXRD $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Beugungsbildern zu erkennen ist. Anders als bei der im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Serie wird die Entmischung dieser Serie nicht durch einen hohen Wasserstoffanteil im Prozessgas begünstigt. Dies ist an der deutlich geringer ausgeprägten

Entmischung der Proben, welche mit ansonsten nahezu identischen Prozessparametern gewachsen wurden (TMAI = 20 und 30 sccm), zu erkennen. Wegen seiner Bedeutung wird der Einfluss des Ammoniakangebots im folgenden Abschnitt noch tiefergehend diskutiert.

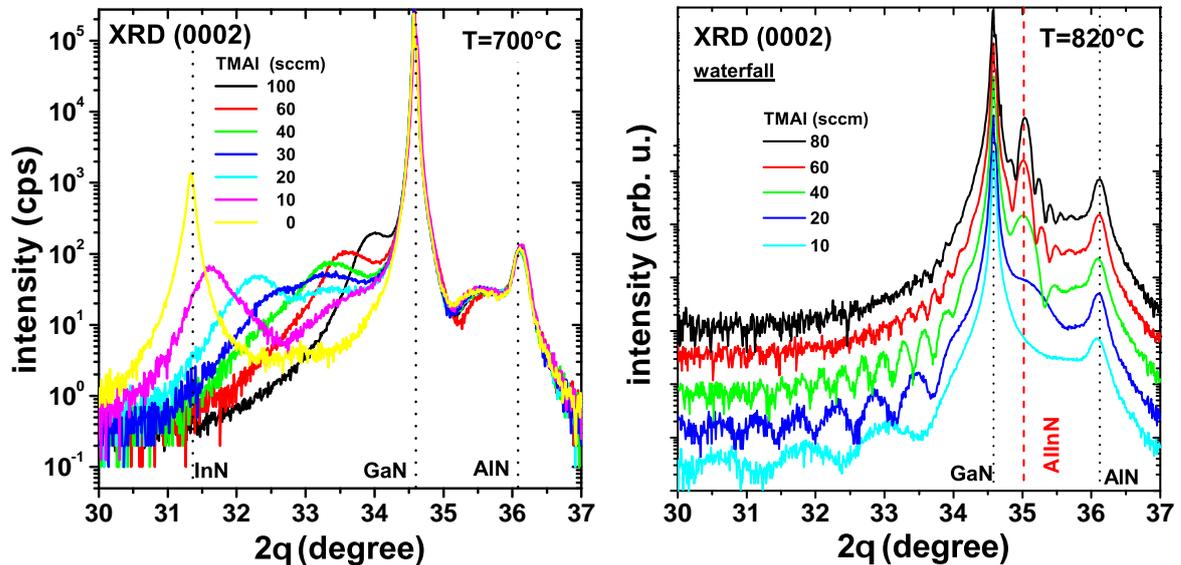


Abbildung 4.8.: HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbilder von Probenserie die bei a) 700°C und b) 820°C gezüchtet wurden. In beiden Fällen wurde das Aluminiumangebot verändert. Während bei 700°C die Indiumkonzentration stark durch das III-III-Verhältnis bestimmt ist, ändert sich bei 820°C vornehmlich die Wachstumsrate.

Wird die Wachstumstemperatur erhöht, so ergibt sich ein anderes Verhalten: In Abb. 4.8b sind die HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbilder von fünf Proben dargestellt, die bei 820°C gewachsen wurden. Der AlInN-Reflex ist zwischen dem GaN- und dem AlN-Maximum zu erkennen und verbreitert mit sinkendem TMAI-Fluss stark, wobei das Maximum konstant bei $\approx 35^\circ$ zu finden ist. Während der Indiumgehalt der Proben konstant bleibt, steigt die Schichtdicke des AlInN mit erhöhtem Aluminiumangebot deutlich, was auch anhand der in kleineren Abständen auftretenden Schichtdickenoszillationen zu erkennen ist. Dabei fällt besonders auf, dass bei geringeren TMAI-Flüssen die Oszillationen stärker ausgeprägt sind, was auf glattere Grenzflächen zurückzuführen ist. Bei erhöhten Wachstumstemperaturen führt folglich eine Änderung des Aluminiumangebots nicht zu einer Änderung der Komposition der Legierung, sondern zu einer Änderung der Wachstumsrate. Anhand der Beugungsbilder der beiden Serien wird sofort deutlich, dass sich die Wachstumsprozesse bei 700°C und 820°C grundlegend unterscheiden. Um den Einfluss der Temperatur detaillierter zu untersuchen, wurde eine weitere Serie bei 740°C gewachsen, bei der der TMAI-Fluss von 2 - 25 sccm variiert und der Ammoniakfluss konstant bei 2500 sccm belassen wurde. Mittels Röntgenmessungen

wurden auch für diese Serie die Indiumgehalte bestimmt. Zusätzlich wurde bei allen drei Serien mittels FEREM-Aufnahmen der Probenkante die AlInN-Schichtdicke ermittelt (nicht gezeigt) und daraus die Wachstumsrate errechnet. Der Einfluss des TMAI-Flusses auf die Indiumkonzentration und die Wachstumsrate ist in Abb. 4.9 dargestellt:

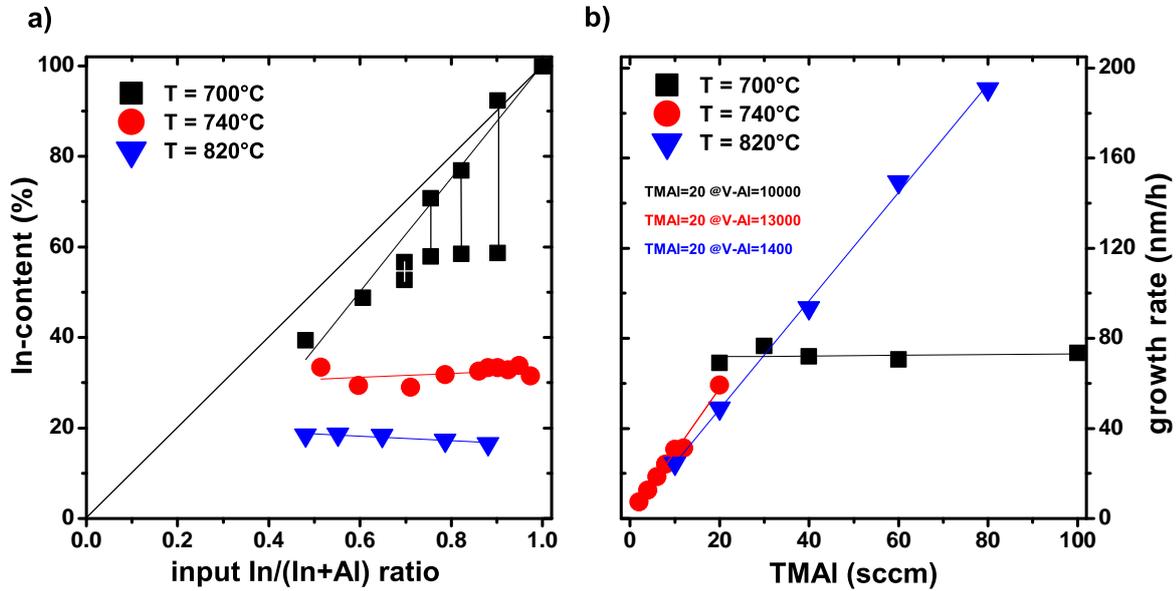


Abbildung 4.9.: a) Entwicklung des Indiumgehalts bei Änderung des III-III-Verhältnisses für drei verschiedene Wachstumstemperaturen. Weist eine Probe mehrere Indiumkonzentrationen auf, so sind die Quadrate mit Strichen verbunden. b) Entwicklung der Wachstumsrate bei Änderung des TMAI-Flusses für drei verschiedene Wachstumstemperaturen.

Anhand der Diagramme wird deutlich, dass sich die Wachstumsprozesse in dem Temperaturbereich zwischen 700°C und 740°C fundamental verändern. Bei 700°C kann mittels des III-III-Verhältnisses die Komposition der Legierung eingestellt werden, während die Wachstumsrate weitgehend konstant bleibt. Wird der Aluminiumfluss zu niedrig, ist Entmischung zu beobachten. Für Temperaturen $\geq 740^\circ\text{C}$ wird die Komposition durch die Wachstumstemperatur definiert und das Aluminiumangebot bestimmt die Wachstumsrate, wobei einphasiges AlInN erzeugt wird.

Insbesondere ist zu beobachten, dass bei 740°C bei einem TMAI-Fluss von 0 sccm kein Wachstum mehr stattfindet - reines InN kann bei den gegebenen Wachstumsbedingungen nicht mehr erzeugt werden, da das chemische Potential μ_{InN} des InN zu klein ist. Wird zusätzlich Aluminium angeboten, dann steigt das chemische Potential μ_{AlInN} der Verbindungen mit zunehmendem Aluminiumanteil stetig an. Um eine positive Wachstumsrate zu erreichen, ist ein gesteigerter Aluminiumanteil in der Legierung mit steigender Temperatur also zwingend

erforderlich. Da das Aluminium an der Wachstumsfläche die Gruppe-III-Minderheitsspezies ist, ist dabei das Aluminiumangebot die limitierende Größe für die Wachstumsrate bei $T \geq 740^\circ\text{C}$. Das Indium bildet hierbei wahrscheinlich eine benetzende Schicht, die die Diffusion des Aluminiumadatoms an der Oberfläche begünstigt [114].

Einen weiteren Hinweis darauf, dass sich das Wachstum bei 700°C und 740°C fundamental unterscheidet, liefern die FEREM-Aufnahmen in Abb. 4.10. Zu sehen sind die Oberflächen dreier Proben die bei 700°C , 740°C und 820°C gezüchtet wurden.

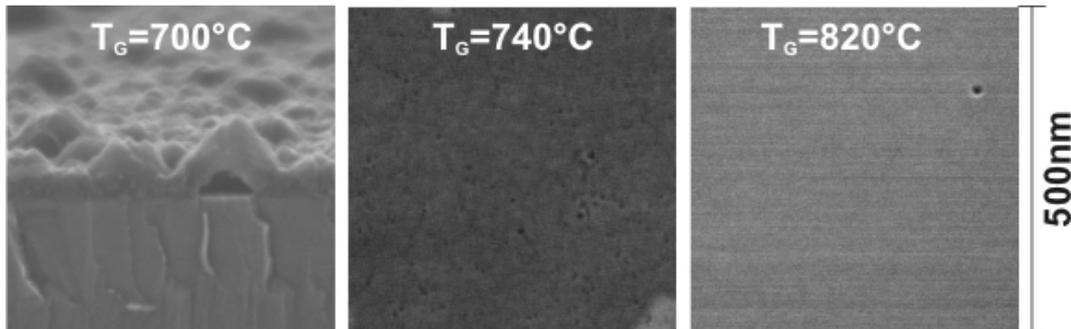


Abbildung 4.10.: FEREM-Aufnahmen von dreier Proben die bei $F_{Al} = 20\text{sccm}$ gewachsen wurden. Die Aufnahmen wurden in 60° Winkel (700°C) und 0° zur Oberflächennormale aufgenommen. Die Rauigkeit der Oberfläche nimmt mit steigender Temperatur ab.

Die beiden Proben die bei 740°C und 820°C gewachsen wurden, weisen relativ glatte Oberflächen auf und sind damit im Frank-van-der-Merwe-Wachstum gewachsen. Die bei 700°C gewachsene Probe ist sehr rau und weist offensichtlich ein 3d-Wachstum auf. Ob es sich dabei um Stranski-Krastanov- oder um Volmer-Weber-Wachstums handelt ist unklar. Da alle Proben die bei 700°C gewachsen wurden einen sehr hohen Indiumgehalt haben, treten große Verspannungen auf, die zu 3d-Wachstum führen könnten. Andererseits ist es durch die geringe Mobilität des Aluminiums an der Oberfläche auch möglich, dass es zur Keimbildung an der GaN-Oberfläche und damit zu Volmer-Weber-Wachstum kommt.

Die Wachstumsexperimente mit unterschiedlichen Aluminiumflüssen und Wachstumstemperaturen haben gezeigt, dass es verschiedene Wachstumsregime für hohe und niedrige Temperaturen gibt. Als sinnvoller Bereich für das Wachstum von AlInN hat sich dabei der Bereich für $T_G \geq 740^\circ\text{C}$ herausgestellt, da nur hier im Frank-van-der-Merwe Wachstumsmodus glatte Schichten mit hoher kristalliner Qualität abgeschieden werden können. Da in diesem Bereich das Aluminiumangebot nahezu keinen Einfluss auf die Legierungszusammensetzung hat, sondern fast ausschließlich die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt, müssen andere Ansätze untersucht, wenn ein hoher Indiumanteil erzielt werden soll.

Einfluss des Aluminiumangebots auf die Morphologie

Neben der Wachstumsrate, die für $T_G \geq 740^\circ\text{C}$ mit dem TMAI-Fluss linear zunimmt, wird auch die Oberflächenmorphologie der AlInN-Schichten durch das Aluminiumangebot beeinflusst. In der Abb. 4.11 sind die Oberflächen dreier Proben dargestellt, die bei $T_G = 820^\circ\text{C}$ und unterschiedlichem Aluminiumfluss F_{Al} gezüchtet wurden. Es handelt sich dabei um Proben der Serie, die auch in Abb. 4.9 dargestellt ist. Mit zunehmendem F_{Al} wird die Oberfläche der Probe rauer. Da das AlInN hier eine Konzentration nahe dem gitterangepassten Fall

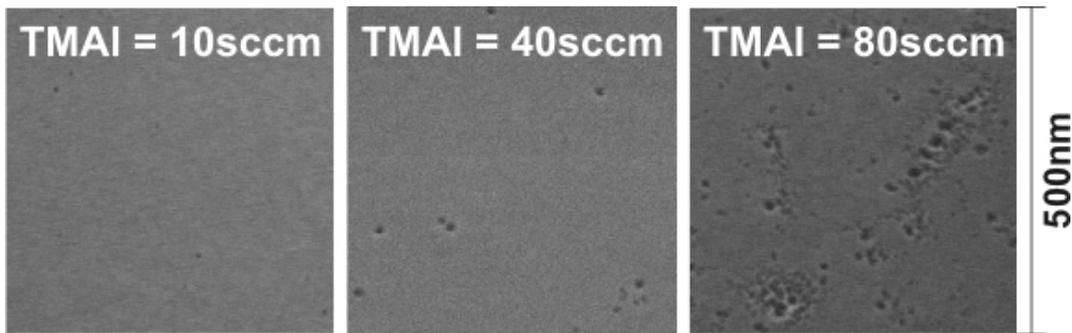


Abbildung 4.11.: FEREM Aufnahmen der Oberfläche dreier Proben die bei unterschiedlichen TMAI-Flüssen erzeugt wurden. Mit steigendem Aluminiumfluss ist eine Verschlechterung der Morphologie zu erkennen.

aufweist (siehe Abb. 4.9a), ist die Defektgeneration aufgrund von Relaxation und den damit verbundenen Versetzungen unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist, dass die Diffusionslänge der Aluminiumadatoms durch die hohe Wachstumsrate und die niedrige Temperatur so kurz wird, dass es zur Bildung von metallischen Aluminiumtröpfchen kommt [97] oder dass bei verstärkten parasitären Vorreaktionen Partikel entstehen, welche sich auf der Oberfläche ablagern. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass bei einem erhöhten Aluminiumpartialdruck Keime auf der Oberfläche entstehen, die den Ausgangspunkt von Versetzungen bilden.

Um AlInN in einer hohen kristallinen Qualität zu züchten, ist eine Kontrolle der Wachstumsgeschwindigkeit folglich unerlässlich. Dies gilt insbesondere für die Herstellung von Mehrfachspiegelpaaren (DBR) auf Basis von AlInN/GaN. Um die Wachstumsrate zu kontrollieren bietet sich der Aluminiumfluss an, da das Aluminium, im Gegensatz zum durch den Dampfdruck bestimmten Indium, proportional zum Angebot eingebaut wird. Damit ist die Wachstumsrate primär durch das Aluminiumangebot und die Komposition durch die Temperatur bestimmt.

Einfluss des Indiumangebots

T_G	p(mbar)	NH_3 (sccm)	TMAI (sccm)	TMIn (sccm)	Gesamtfluss (sccm)
740	70	2500	8	200-400	7500

Es ist möglich, dass ein erhöhter Indiumpartialdruck zu einem verstärkten Einbau von Indium in den Kristall führt. Um den Indiumpartialdruck der Gasphase zu erhöhen muss mehr Indium angeboten werden. Deshalb wurde eine Serie gewachsen, bei der der Indiumfluss in drei Schritten insgesamt verdoppelt wurde. Die Komposition und die Wachstumsgeschwindigkeit der Proben wurden mittels XRD-Messungen bestimmt und sind in Abb. 4.12 dargestellt. Es zeigt sich, dass eine Verdoppelung des Indiumflusses keinen erkennbaren Einfluss auf den Indiumgehalt hat und die Wachstumsrate eher sinkt. Mit einer geringfügigen Änderung des Indiumpartialdrucks kann die Komposition somit nicht beeinflusst werden, wie anhand von Abb. 4.12 zu erkennen ist. Die gesenkte Wachstumsrate ist vermutlich auf eine Hemmung der katalytischen Zersetzung des Ammoniak durch metallisches Indium auf der Oberfläche und ein damit verringertes Angebot an atomaren Stickstoff zurückzuführen [66].

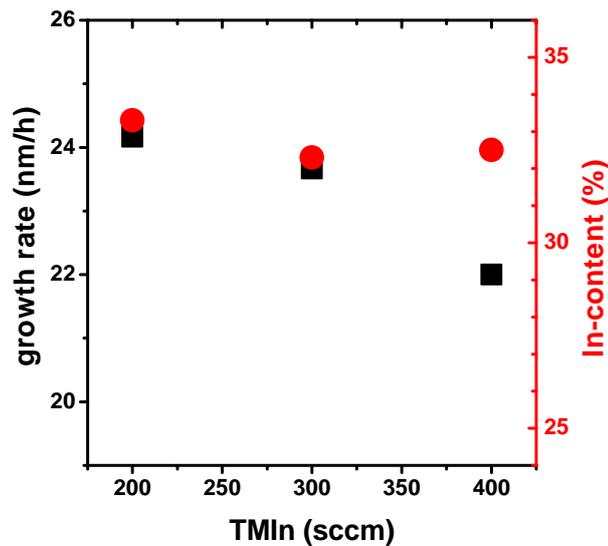


Abbildung 4.12.: Indiumgehalt und Wachstumsrate dreier Proben, bei denen das Indiumangebot geändert wurde. Trotz einer Steigerung des Indiumangebots steigt der Indiumgehalt der Legierung nicht an.

Einfluss des Reaktordrucks auf den Indiumeinbau

T_G	p(mbar)	NH_3 (sccm)	TMAI (sccm)	TMIn (sccm)	Gesamtfluss (sccm)
740	30-350	2500	15	250	7500

Ein weiterer Ansatz besteht darin, den Reaktordruck P_{tot} zu erhöhen, den Indiumpartialdruck an der Wachstumsfläche zu steigern und damit die Indiumdesorption zu reduzieren. Als Versuch wurde deshalb eine AlInN-Serie bei $T_G = 740^\circ\text{C}$ gewachsen, bei welcher der Reaktordruck in einem Bereich zwischen 30 - 350mbar variiert wurde. Anhand von Röntgenmessungen wurden der Indiumgehalt, die Verspannung und die Schichtdicke der AlInN-Schicht bestimmt. In Abb. 4.13a sind der Indiumgehalt und die Wachstumsrate der Schichten über dem Reaktordruck dargestellt. Es zeigt sich, dass der Indiumanteil ohne erkennbare Systematik um 31% schwankt, während die Wachstumsrate mit steigendem Druck ($P_{tot} \geq 150\text{mbar}$) deutlich abnimmt. Die Erhöhung des Indiumpartialdrucks führt also nicht zur Steigerung des Indiumgehalts, da offensichtlich auch bei niedrigen P_{tot} genug Indium an der Wachstumsfläche vorhanden ist. Das Zusammenbrechen der Wachstumsrate lässt sich gut anhand der Abb. 4.13b erklären, in der die AlN-Partikeldichte anhand einer rechnergestützten Modellierung des AlInN-MOVPE-Prozesses für $P_{tot} = 75, 200, 300\text{mbar}$ dargestellt ist [115]: Die Abbildung zeigt den Wachstumsraum des Reaktors von der Seite. In Falschfarben dargestellt ist die AlN-Partikeldichte. Mit zunehmendem Druck steigt die AlN-Partikeldichte im oberen Bereich des Linerrohrs vor dem Suszeptor stark an. Durch die parasitären Vorreaktionen des TMAI wird der Al-Angebot reduziert, wodurch sich die Wachstumsgeschwindigkeit verringert.

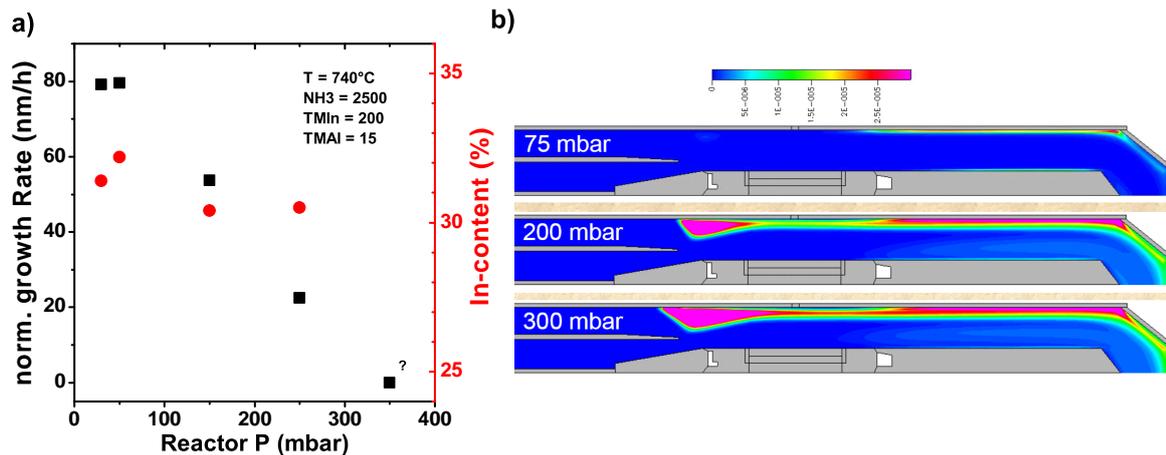


Abbildung 4.13.: a) Änderung der Wachstumsrate und des Indiumgehalts mit steigendem Reaktordruck. b) Simulationen der AlN-Partikeldichte bei verschiedenen Reaktordrücken [115].

Der Vergleich des Experiments mit der Simulation zeigt nochmals, dass Aluminium bei den gegebenen Wachstumsbedingungen die wachstumsbestimmende Spezies ist. Es konnte aber auch gezeigt werden, dass durch eine Erhöhung des Drucks um eine Größenordnung nicht mehr Indium in den Kristall eingebaut werden kann.

Einfluss des V-III-Verhältnisses auf den Indiumeinbau

T_G	p(mbar)	NH_3 (sccm)	TMAI (sccm)	TMIIn (sccm)	Gesamtfluss (sccm)
740	70	500-2000	20	200	6500

Auch eine Steigerung des V-III-Verhältnisses führt nicht zu einem verstärkten Indiumeinbau in die Legierung [116]. Um dies zu untersuchen, wurden Proben bei verschiedenen Wachstumstemperaturen und unterschiedlichem Ammoniakangebot gewachsen. Da es bei niedrigen Wachstumstemperaturen zur Bildung von Indiumtropfen kommt, kann das V-III-Verhältnis nicht beliebig reduziert werden. Dies wird bei Betrachtung der Beugungsbilder in Abb. 4.14a deutlich: Bei den Proben die mit niedrigen Ammoniakflüssen (500 *und* 1000sccm) gewachsen wurden, ist der Reflex des metallischen Indiums bei 32.93° deutlich zu erkennen. Die Indiumtropfen konnten mittels Salpetersäure entfernt werden, was belegt, dass es sich um Indiumtropfen auf der Oberfläche handelt. Bei höheren Temperaturen kann aufgrund der effizienteren Ammoniakpyrolyse der Ammoniakfluss deutlich reduziert werden, was aber zu einem verringerten Indiumeinbau in der Legierung führt.

Dieser Zusammenhang ist in Abb. 4.14b dargestellt, wobei der Einfluss des V-III-Verhältnisses und der Wachstumstemperatur auf den Indiumeinbau farbcodiert dargestellt ist. Für diese Darstellung wurde ein Datensatz von 50 pseudomorph gewachsenen Proben verwendet. Das relativ niedrige V-III-Verhältnis (max. $3.5 \cdot 10^3$) ist bedingt durch den hohen Indiumfluss (200sccm). Es zeigt sich, dass bei niedrigen Temperaturen der Indiumgehalt der Legierung nur geringfügig durch den Ammoniakfluss beeinflusst wird, weshalb eine Steigerung des NH_3 -Flusses kein probates Mittel zur Steigerung des absoluten Indiumgehalts ist. Wird aber zu wenig Ammoniak angeboten, bildet sich metallisches Indium auf der Oberfläche, was eine unteres Limit für das V-III-Verhältnis darstellt (Abb. 4.14a). Wird das Ammoniakangebot zu hoch, ist mit einem Ätzen der Oberfläche durch atomaren Wasserstoff zu rechnen (siehe Abb. 4.7). Bei höheren Wachstumstemperaturen ist ein deutlicher Einfluss des V-III-Verhältnisses auf die Komposition zu erkennen [117]. Auch hier ist ein optimiertes V-III-Verhältnis sinnvoll, da es die Bildung von Indiumclustern verhindern kann. Insgesamt konnte mit einer Steigerung des V-III-Verhältnisses keine absolute Steigerung des Indiumgehalts erreicht werden, da bei niedrigen Wachstumstemperaturen eine Steigerung des V-III-Verhältnisses nur einen geringen Einfluss auf die Komposition hat. Trotzdem ist

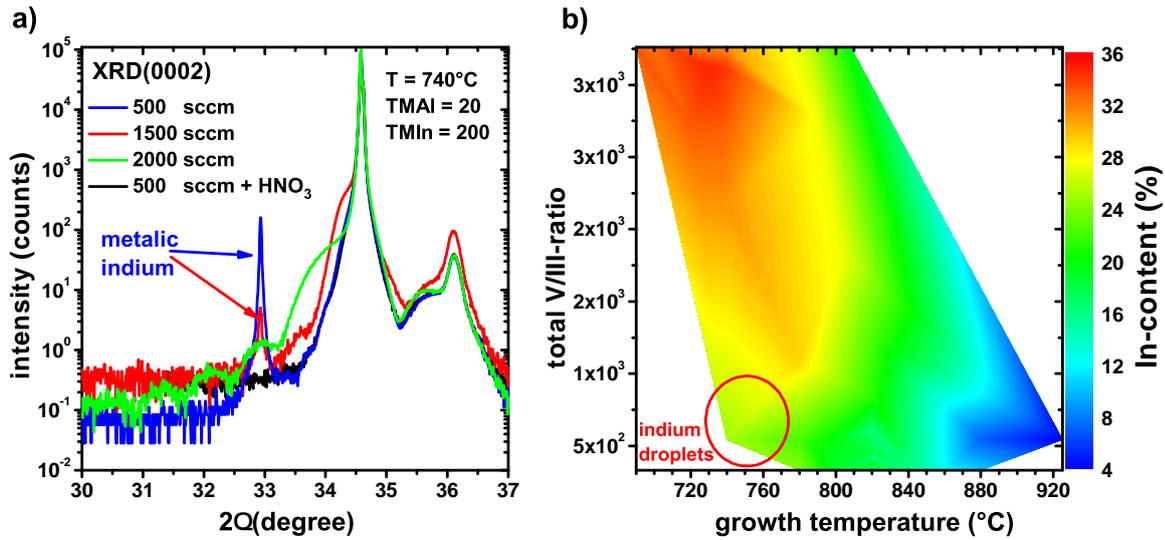


Abbildung 4.14.: a) HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbilder einer Probenserie bei der der Ammoniakfluss variiert wurde. Bei 500 und 1000sccm ist weiß der Reflex des metallischen Indiums, welche mit Salpetersäure entfernt werden können. b) Farbcodierte Darstellung des Indiumgehalts bei Änderung der Wachstumstemperatur und des V-III-Verhältnisses. Für dieses Bild wurden die Daten von 50 pseudomorph gewachsenen Proben verwendet.

ein der Wachstumstemperatur angepasster Ammoniakfluss von hoher Bedeutung, da der Einfluss auf die Kristallqualität groß ist.

Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und thermodynamischen Berechnungen

Die experimentellen Ergebnisse widersprechen in einem weitem Bereich einer Analyse von Koukitsu et al. [113], der das MOVPE-AlInN-Wachstum unter thermodynamischen Gesichtspunkten bei Atmosphärendruck untersucht hat:

Laut seiner Analyse kann AlInN bei niedriger Wachstumstemperatur (600°C) in allen Kompositionen erzeugt werden, indem das III-III-Verhältnis entsprechend gewählt wird (Abb. 4.15a). Dabei kommt es zu keiner Entmischung. Steigt die Temperatur über 700°C ist zwangsläufig Entmischung zu erwarten, wobei mit steigender Temperatur der Indiumgehalt zunimmt ($T \geq 740^\circ\text{C}$). Wird der Alkyl-Partialdruck insgesamt reduziert, dann wird schon bei 700°C Entmischung prognostiziert (Abb. 4.15b). Da die hier analysierten Proben bei einem Systemdruck von 70mbar und einem Alkyl-Partialdruck von $1.5 \cdot 10^{-5}$ bar hergestellt wurden, sollte laut Theorie keine Entmischung auftreten. Trotzdem wurde Entmischung in mehrere

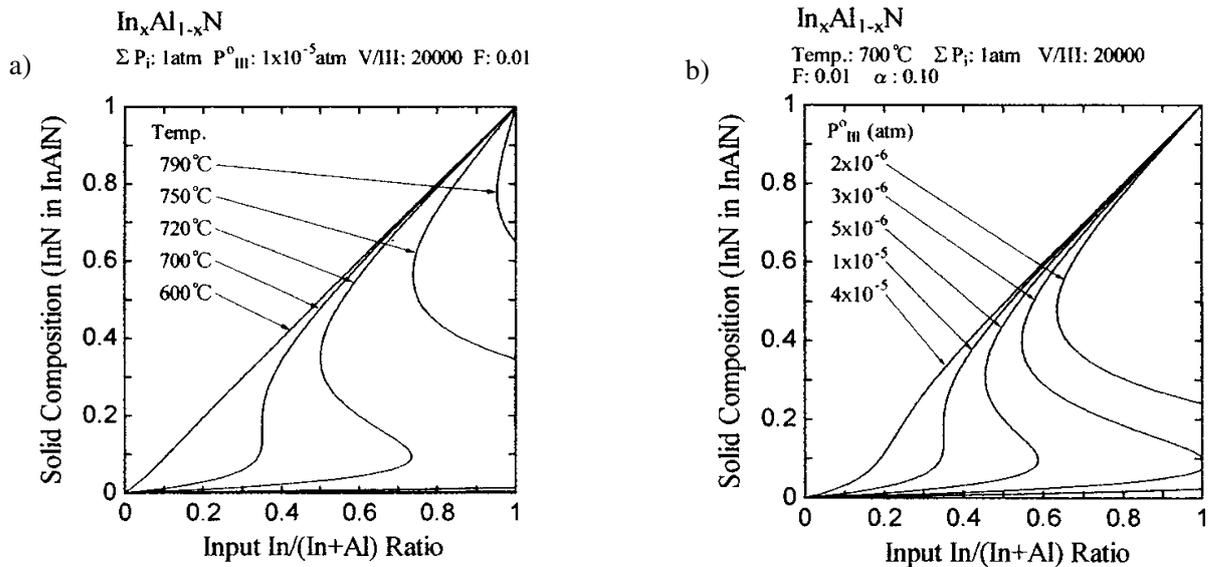


Abbildung 4.15.: Thermodynamische Berechnungen von Koukitu et al. [113]: a) Änderung der Komposition bei Variation des III-III-Verhältnisses für verschiedene Temperaturen und b) verschiedener Partialdrücke der Alkyle.

Phasen festgestellt. Insgesamt wurde nur eine geringe Übereinstimmung zwischen der thermodynamischen Analyse und den experimentellen Werten gefunden, was durch einen Vergleich der Abb. 4.9a und Abb. 4.15a deutlich wird. Die Abweichungen können auch nicht anhand der Temperaturdifferenzen zwischen der gemessenen Temperatur des Temperaturfühlers und der realen Oberflächentemperatur erklärt werden. Der Vergleich zwischen den Berechnungen und dem Experiment zeigt, dass eine ausschließlich thermodynamische Betrachtung den realen Wachstumsprozess nur unzureichend beschreibt.

Zusammenfassung

Die Wachstumsexperimente zeigen, dass zwischen zwei verschiedenen Wachstumsregimen unterschieden werden muss:

Für Temperaturen $< 740^\circ\text{C}$ kann die Komposition durch das III-III-Verhältnis bestimmt werden und es lässt sich AlInN im gesamten Konzentrationsbereich erzeugen. In einem weiten Bereich kommt es dabei zu einer Entmischung der ternären Legierung, die mit steigendem Ammoniakfluss und steigender Temperatur zunimmt. Die Oberfläche der Proben ist immer rau, da es sich um 3d-Wachstum handelt (Volmer-Weber- oder Stranski-Krastanov-Wachstum). Schichten im Frank-van-der-Merwe Modus konnten bei Temperaturen unter 740°C nicht gezüchtet werden. Die Wachstumsrate für Temperaturen $<$

740°C ist weitestgehend durch den Massentransport limitiert.

Für Temperaturen $> 740^\circ\text{C}$ können Schichten im Frank-van-der-Merwe-Modus gewachsen werden. Der Indiumgehalt der Strukturen ist dabei primär durch die Wachstumstemperatur bestimmt, was auf das chemische Potential der Verbindung zurückzuführen ist. Ein höheres V-III-Verhältnis bewirkt im Bereich niedriger Indiumkonzentrationen einen erhöhten Indiumeinbau, aber eine absolute Steigerung des Indiumgehalts ist nicht möglich. Ist bei niedrigen Temperaturen das Ammoniakangebot zu gering, bilden sich Indiumtropfen auf der Oberfläche. Da metallisches Indium die katalytische Zerlegung des Ammoniak hemmt, reduziert daher ein zu hohes Indiumangebot die Wachstumsrate. Da das Aluminium die Gruppe-III-Minderheitsspezies ist und die Komposition durch die Temperatur bestimmt wird, kann über das Aluminiumangebot die Wachstumsrate eingestellt werden. Ein zu schnelles Wachstum führt dabei im unteren Temperaturbereich ($740^\circ\text{C} < T_G < 780^\circ\text{C}$) zu einer rauen Oberfläche, da die Beweglichkeit der Aluminiumadatomene gering ist und sie nicht rasch genug zu den Wachstumsstufen relaxieren können. Die Wachstumsrate für Temperaturen $> 740^\circ\text{C}$ ist weitestgehend thermodynamisch limitiert.

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die angegebenen Wachstumstemperaturen T_G nicht der Temperatur der Wachstumsfläche entsprechen, sondern mit einem Pyrometer bestimmt wurde, welches an der Unterseite des unteren Suszeptortellers misst.

4.2.3. Verspannung, Mischbarkeit und Arten des Wachstums

Im vorhergehenden Abschnitt wurden in erster Linie die Wachstumsparameter diskutiert, die für das Wachstum von hochqualitativen AlInN-Schichten notwendig sind. Verschiedene Experimente zeigen dabei, dass die Verspannung einen wesentlichen Einfluss auf die Mischbarkeit und thermische Stabilität der Schichten hat. Dies ist insbesondere von großer Bedeutung für das Wachstum, da AlInN mit hohen Indiumkonzentrationen stark zur Entmischung neigt und bei hohen Temperaturen eine Degradation des Materials erfolgen kann. Welche Zusammenhänge zwischen Verspannung, Mischbarkeit und thermischer Stabilität bestehen, wird in diesem Abschnitt anhand von Theorie und Experiment untersucht. Da Verspannung die Mischbarkeit und thermische Stabilität der Legierung stark beeinflusst, wird zuerst die kritische Schichtdicke des pseudomorphen Wachstums von AlInN auf GaN analysiert. Danach wird der Einfluss der Verspannung auf die Mischungslücke von AlInN detailliert untersucht. Vielfach wird dabei auf Erkenntnisse, die an der verwandten Legierung InGaIn gewonnen wurden, zurückgegriffen.

Kritische Schichtdicke für das pseudomorphe Wachstum von AlInN auf GaN

Als kritische Schichtdicke h_c , ab der Relaxation auftritt, ist allgemein die Schichtdicke definiert, ab der eine spontane Entstehung von Versetzungen energetisch möglich ist. Somit ist h_c die Schichtdicke, ab der Relaxation einsetzt und die Schicht nicht mehr elastisch, sondern plastisch verformt. Die Bildung von Versetzungen wird allgemein durch die elastische Kontinuumstheorie beschrieben [118][119], welche die Grundlage für die Berechnung von h_c bildet, wobei sowohl ein Kraft- als auch ein Energieansatz verwendet werden kann. Prominente Beispiele hierfür sind die Berechnungen von Matthews und Blakeslee [120] (Kraft) und People und Bean [121] (Energie) am Materialsystem Ge_xSi_{1-x}/Si . Der Kraftansatz wurde von Fischer [122] weiterentwickelt, wobei Wechselwirkungen zwischen Versetzungen in das Modell einbezogen wurden. Das Modell von People und Bean liefert für Ge_xSi_{1-x}/Si hervorragende Übereinstimmungen mit experimentellen Werten, ist aber aufgrund seines empirischen Ansatzes umstritten [123]. Basierend auf den Theorien der kritischen Schichtdicke der Diamantstrukturen, wurden die verschiedenen Modelle für die hexagonalen Nitride angepasst. Dabei sind für die Berechnungen zu beachten:

1. Die Bildung von Versetzungen erfolgt in hexagonalen Kristallstrukturen grundsätzlich über andere Gleitebenen als in kubischen Kristallstrukturen.
2. Wird der energetische Ansatz zur Berechnung verwendet, muss berücksichtigt werden, dass die Energie des Versetzungskerns für hexagonale Systeme höher ist als bei kubischen Systemen [124].

Die Relaxation von AlInN-Schichten, welche auf GaN-Puffern gewachsen wurden, ist zwar qualitativ hinreichend dokumentiert [125][126], aber die kritische Schichtdicke wurde in einem weiten Konzentrationsbereich bisher ausschließlich im Rahmen dieser Arbeit veröffentlicht [127].

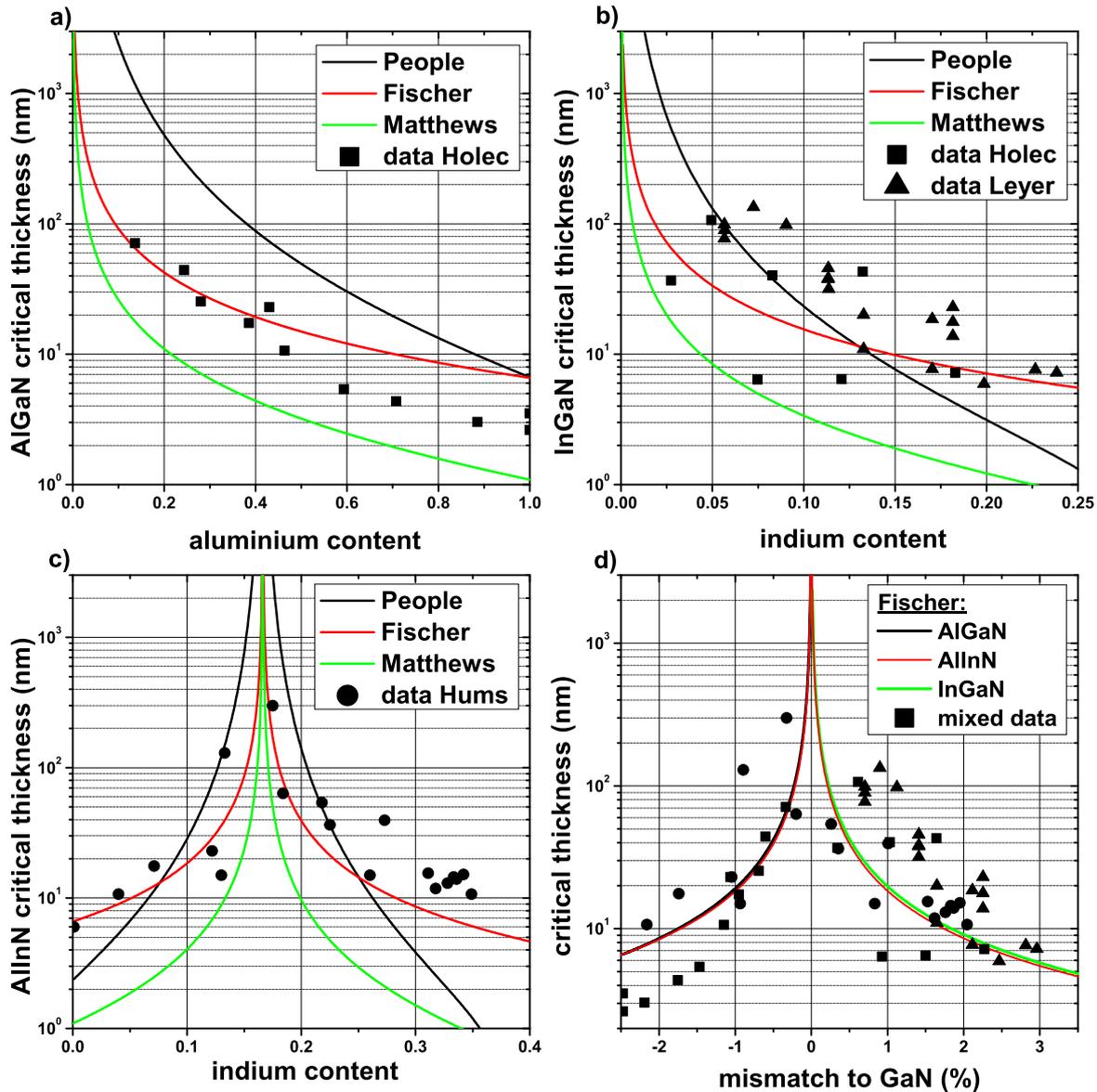


Abbildung 4.16.: Kritische Schichtdicken des pseudomorphen Wachstums von AlGaIn a), InGaIn b) und AlInN c) auf GaN. Zur Berechnung wurden die Modellen von People, Fischer und Matthews verwendet. Die experimentellen Daten für AlGaIn, InGaIn und AlInN sind als schwarze Punkte dargestellt. Die Berechnungen sind gesammelt im Bild d) dargestellt, wobei die kritische Schichtdicke über die Gitterfehlanpassung der ternären Komponenten zum GaN aufgetragen ist.

Um die kritische Schichtdicke des AlInN auf GaN-Puffern zu berechnen, ist ein Vergleich der verschiedenen Methoden für die Systeme InGaN/GaN und AlGaIn/GaN wichtig. In Abb. 4.16 sind die Berechnungen der kritischen Schichtdicken für AlGaIn/GaN, InGaIn/GaN und AlInN/GaN mit den Methoden von Fischer, People und Matthews dargestellt. In allen Fällen wurde für die Berechnungen das Gleitsystem $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle \times \{11\bar{2}2\}$ verwendet [128] und die Materialkonstanten linear interpoliert. Die kritischen Schichtdicken von AlGaIn und InGaIn wurden den Publikationen von Holec [129] und Leyer [130] entnommen. Sie wurden mittels XRD, TEM oder PL ermittelt. Die kritischen Schichtdicken von AlInN wurden im Rahmen dieser Arbeit mit GIXRD am $10\bar{1}0$ -Reflex bestimmt. Die theoretischen Berechnungen unterscheiden sich in ihren Werten je nach angewandeter Methode deutlich. Die Theorie von Matthews liefert allgemein die niedrigsten Werte und die von People und Bean im Bereich niedriger Verspannung die höchsten, wobei h_c mit steigender Verspannung stark abfällt. Ein Vergleich der Abb. 4.16a - c zeigt, dass die Theorie von Fischer im Gesamtzusammenhang am besten die experimentellen Daten abbildet. Aus diesem Grund wurden die Berechnungen nach Fischer in der zusammenfassenden Abb. 4.16d verwendet. Beim Vergleich der theoretischen Kurven von AlInN mit denen von AlGaIn oder InGaIn fällt auf, dass die Materialparameter nur einen geringen Einfluss auf die errechnete kritische Schichtdicke h_c haben, die wesentlich durch die Länge des Burgervektors bestimmt ist. Insgesamt ist eine deutliche Abweichung zwischen den theoretischen Kurven und den experimentell ermittelten Werten festzustellen. Dies kann verschiedenen Gründe haben:

1. Bei den im Experiment verwendeten GaN-Substraten handelt es sich um Pseudosubstrate, welche hohe intrinsische Versetzungsdichten aufweisen. Die schon im Substrat vorhandenen Versetzungen setzen sich in die überwachsene Schicht fort und beeinflussen deren Verspannung [131]. Eine Steigerung der kritischen Schichtdicke im Fall kompressiver Verspannung und Reduktion im Fall tensiler Verspannung erscheint sinnvoll [132].
2. Ein GaN-Pseudosubstrat ist auf Grund von Gitterfehlpassung und thermischen Expansionskoeffizienten grundsätzlich verspannt. Für die AlInN-Proben konnte dies in den Berechnungen berücksichtigt werden, indem die a -Gitterkonstante des GaN ermittelt wurde. Da für die AlGaIn- und InGaIn-Proben die a -Gitterkonstanten des GaN-Puffers nicht publiziert wurden, können sie trotz ihres Einflusses auf h_c nicht berücksichtigt werden.
3. Die starke Streuung der experimentellen Werte von h_c kann durch die unterschiedlichen Messmethoden erklärt werden: Mit TEM-Messungen kann theoretisch exakt die Entstehung erster Versetzungen bestimmt werden. Um h_c damit genau einzugrenzen sind aber sehr viele Messungen notwendig, was aufgrund des hohen präparativen Aufwands nicht vertretbar ist. Die Folge ist eine systematische Unterschätzung von h_c . Bei XRD-Untersuchungen ist das Gegenteil der Fall: Hier ist der messtechnische Auf-

wand vertretbar und somit können viele Proben untersucht werden. Da es sich aber bei XRD um eine Volumenmethode handelt, kann die Bildung von initialen Versetzungen nicht beobachtet werden. Relaxation wird somit erst in einem fortgeschrittenen Zustand erkannt und die kritische Schichtdicke überschätzt. Mit PL-Messungen [133] und elektrischen Messungen [134] werden allgemein noch höhere Werte für h_c ermittelt.

Insgesamt ist die Ermittlung der kritischen Schichtdicke sowohl vom theoretischen als auch experimentellen Standpunkt nicht trivial. Eine exakte experimentelle Bestimmung würde das Wachstum auf defektarmen GaN-Substraten und viele aufwendige TEM-Untersuchungen voraussetzen. Diese Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Trotzdem sind die hier vorgestellten Ergebnisse von großem Interesse: Die mittels GIXRD als pseudomorph charakterisierten Proben erfüllen für die Epitaxie wesentliche Kriterien. Sie sind thermisch bei hohen Temperaturen belastbar, zeigen keine Anzeichen von makroskopischer Entmischung und können mit GaN ohne Degradation überwachsen werden. Um eine einfachere Abschätzung dieser kritischen Schichtdicke von AlInN auf GaN zu ermöglichen, sind in Abb. 4.17 nochmals die um eine Hilfslinie ergänzten Messwerte dargestellt:

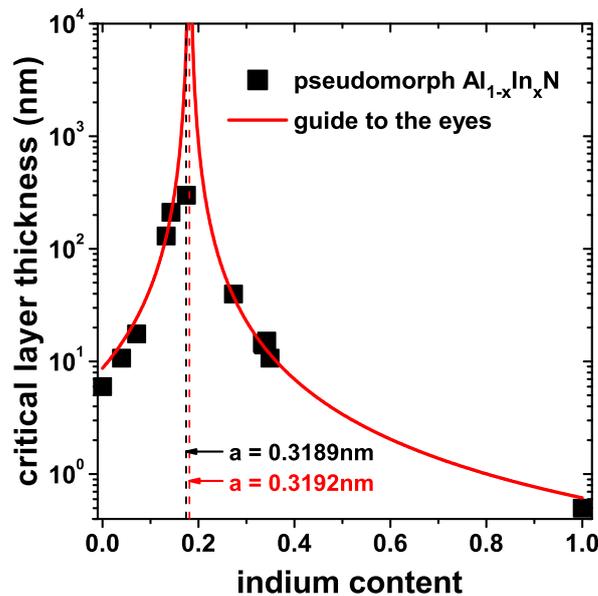


Abbildung 4.17.: Kritische Schichtdicke von AlInN auf GaN. Die rote Linie ist eine Hilfslinie und basiert nicht auf den einschlägigen Theorien. Sie ist symmetrisch zu der gemessenen a -Gitterkonstante 0.3192 nm des leicht tensil verspannten GaN-Puffers auf Si(111).

Mischbarkeit von AlInN

Die Untersuchungen der Wachstumsparameter haben gezeigt, dass AlInN in einem weiten Konzentrationsbereich nicht homogen mischbar ist. Dieses Verhalten wird auch bei der Legierung InGaN beobachtet und wurde intensiv untersucht [135]. Eine umfassende Untersuchung der Mischbarkeit von AlInN scheiterte bisher am Mangel von hochqualitativen AlInN-Schichten mit hohem Indiumgehalt und wird erstmals im Rahmen dieser Arbeit ausführlich diskutiert. Wegen der Verwandtschaft der beiden Materialsysteme InGaN und AlInN, wird dabei mehrfach auf an InGaN gewonnenen Erkenntnisse zurückgegriffen.

Entmischung kann in unterschiedlichen Formen auftreten: Für InGaN wurde ausführlich die Entmischung in Bereiche kleiner Indiumcluster der Größenordnung 1 - 3.5nm diskutiert [136]. Diese kleine Abweichung von der vollkommen zufälligen Verteilung der Metallatome im Kristall führt zu Potentialfluktuationen in der Bandlücke [137]. Die Potentialminima fungieren als strahlende Rekombinationszentren und unterdrücken damit die nichtstrahlende Rekombination an Versetzung. Diese geringfügige Form der Entmischung bildet damit die Grundlage aller nitridbasierten optoelektronischen Bauelemente [43]. Aufgrund ihrer geringen Größe können Indiumcluster mit der Röntgendiffraktometrie nicht nachgewiesen werden. Tritt Entmischung in einer fortgeschrittenen Form auf, dann wird diese als Phasenseparation bezeichnet. In diesem Fall bilden sich deutlich größere Bereiche unterschiedlicher Indiumkonzentrationen, wobei die räumliche Verteilung nicht mehr zufällig sein muss. Röntgendiffraktogramme entsprechender Proben zeichnen sich durch mehrere (Al,Ga)InN-Reflexe aus. Die unterschiedlichen Arten der Entmischung lassen sich anhand des schematischen Phasendiagramms in Abb. 4.18 erklären.

Oberhalb der binodalen Mischungskurve mischt sich die Verbindung vollständig und die Metallatome sind vollkommen zufällig auf den Gitterplätzen des Kations verteilt (*randomly distributed alloy*). Unterhalb der spinodalen Entmischungskurve entmischt das System zwangsläufig in Phasen verschiedener Konzentration. Im Bereich zwischen der Binodalen und Spinodalen existiert ein metastabiler Bereich, indem das Material beginnt zu entmischen. In diesem Bereich bilden sich kleine Indiumcluster (1-3.5nm). Die Bildung der Cluster stabilisiert das System dabei soweit, dass Phasenseparation unterdrückt wird.

Ein Phasendiagramm wird direkt aus der molar bereinigten Enthalpie der jeweiligen Reaktion berechnet und ist für das thermodynamische Gleichgewicht definiert. Für eine einfache ideale Lösung gilt dabei als Näherung [52]:

$$\Delta G = \Omega x(1-x) + kT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (4.1)$$

Der erste Term der Gleichung beschreibt die Enthalpie der Mischung, wobei Ω als Interaktionsparameter bezeichnet wird. Der zweite Term beschreibt die Entropie der Mischung

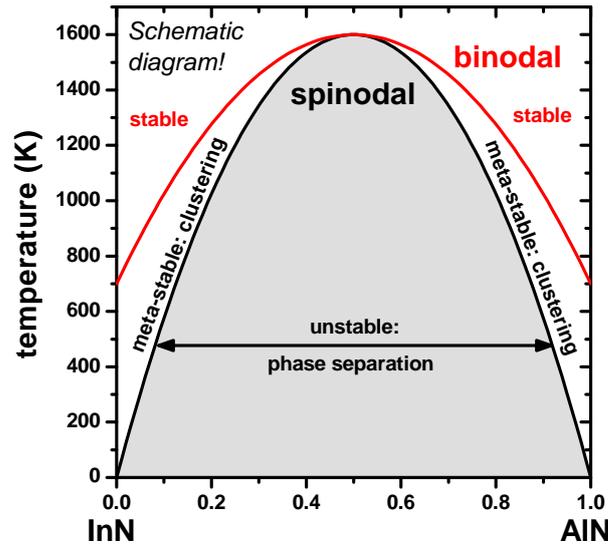


Abbildung 4.18.: Schematisches Phasendiagramm des Mehrkomponentensystems AlInN.

bei einer vollständigen Zufallsverteilung der Metallatome. Die Variable x steht dabei für die Komposition der Mischung. Die Binodale und die Spinodale können durch $\partial G/\partial x$ bzw. $\partial^2 G/\partial x^2$ berechnet werden.

Da es sich aber bei den gegebenen Strukturen nicht um eine einfache ideale Lösung handelt, ist der Interaktionsparameter $\Omega(x)$ abhängig von der Komposition x . Für die Nitride wurden mittels numerischer Verfahren unterschiedlichste Phasendiagramme berechnet, die sich je nach angewandtem Verfahren stark unterscheiden [109]. Da die Mischbarkeit wesentlich durch den Unterschied der Gitterkonstanten der zu mischenden Materialien bestimmt ist, hat Verspannung einen starken Einfluss auf die Phasendiagramme. Deshalb muss klar zwischen den Phasendiagrammen von unverspannten Volumenkristallen und pseudomorph gewachsenen Schichten unterschieden werden. Zusätzlich ist zu beachten, dass die meisten Phasendiagramme der Nitride für die Zinkblendestruktur berechnet wurden, da die erhöhte Symmetrie des kubischen Kristalls die Berechnungen vereinfacht.

Da aus der Literatur kein Phasendiagramm bekannt ist, welches für pseudomorphe wurztische AlInN-Schichten berechnet wurde, ist ein exakter Vergleich zwischen der Theorie und der experimentell bestimmten Mischungslücke derzeit nicht möglich. Um den Einfluss von Verspannung und Kristallstruktur auf die Mischungslücke des AlInN abzuschätzen, werden folgend vergleichende Berechnungen für InGa₃N vorgestellt:

Abb. 4.19a zeigt zwei Phasendiagramme für InGa₃N-Volumenkristalle in der Wurtzit- und Zinkblendenstruktur, wobei die Daten einer Publikation von Takayama et al. entnommen wurden [138]. Beide Diagramme wurden mit dem VFF-Ansatz (Valence Force Field) berechnet, wobei die Methode für die Wurtzitstruktur entsprechend angepasst wurde. Die Be-

rechnungen zeigen, dass die Wurtzitstruktur eine größere Mischungslücke als die Zinkblendenstruktur hat, da in der Wurtzitstruktur mehr Verspannungsenergie vorhanden ist. Die Abweichung der kritischen Temperaturen beträgt dabei 18%. Ein ähnlicher Vergleich wurde von Karpov [139] für InGaN-Volumenkristalle und pseudomorphe Schichten in Zinkblendenstruktur mit dem VFF-Ansatz durchgeführt (Abb. 4.19b). Hierbei zeigt sich, dass sich durch die kompressive Verspannung der InGaN-Schicht die Mischungslücke deutlich zu höheren Indiumgehalten verschiebt und sie zusätzlich schmälert. Die kritischen Temperaturen der Berechnungen von Takayama und Karpov für den Zinkblende-Volumenkristall zeigen dabei eine relativ geringe Abweichung von 8% (Vgl. Abb. 4.19a mit Abb. 4.19b).

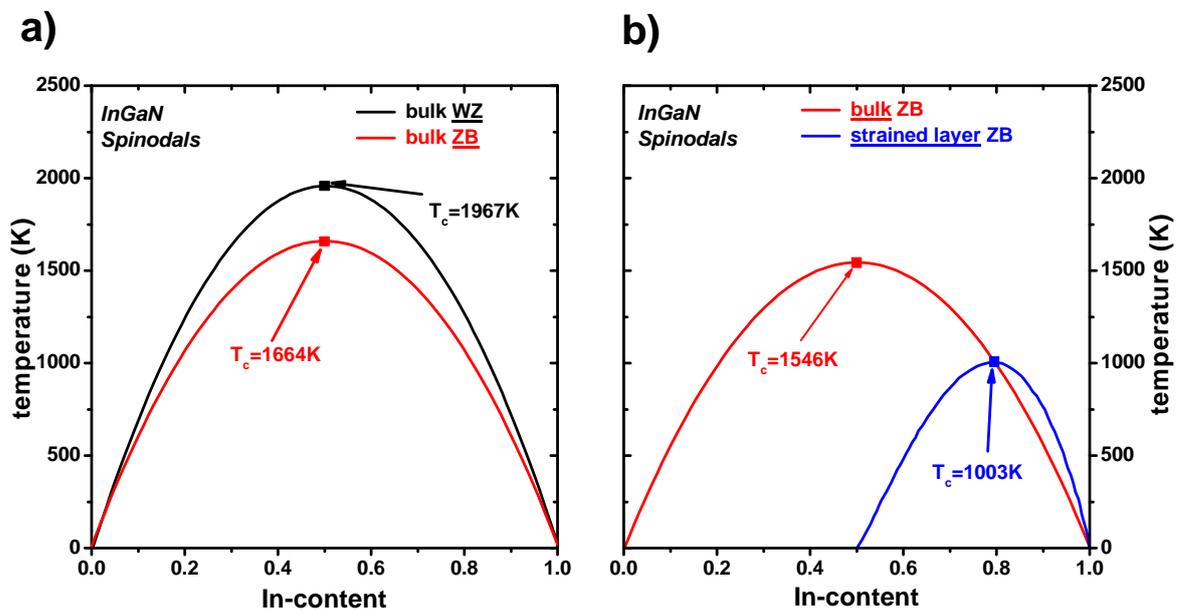


Abbildung 4.19.: a) Phasendiagramme für InGaN-Volumenkristalle in Wurtzitstruktur (WZ) und Zinkblendenstruktur (ZB) nach Takayama [138]. Die Wurtzitstruktur hat eine größere Mischungslücke als die Zinkblendenstruktur. b) Phasendiagramme eines InGaN-Volumenkristalls und einer vollverspannten Schicht in Zinkblendenkonfiguration nach Karpov [139]. Durch die Verspannung verschiebt sich die Mischungslücke zu höheren Indiumgehalten und wird schmaler.

Sowohl Berechnungen als auch Experimente [140] belegen, dass kompressive Verspannung notwendig ist, um InGaN-Schichten mit hohen Indiumkonzentrationen ohne Entmischung zu erzeugen. Für $Al_{1-x}In_xN$ und $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$ ist im Bereich kompressiver Verspannung ($x > 0.174$ bzw. $y > 0.174 \cdot x$) ein ähnliches Verhalten zu erwarten. Die Mischungslücke dürfte bei AlInN jedoch deutlich breiter ausfallen, da sie wesentlich durch den Unterschied der Gitterkonstanten der zu mischenden Materialien beeinflusst ist.

Nach den Vorbetrachtungen zur Mischbarkeit von InGaN, sind in Abb. 4.20 experimentelle Werte und theoretische Phasendiagramme der Mischbarkeit von AlInN dargestellt. Zu Gunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurde dabei die Legende der Abbildung in die Tab. 4.2 ausgelagert.

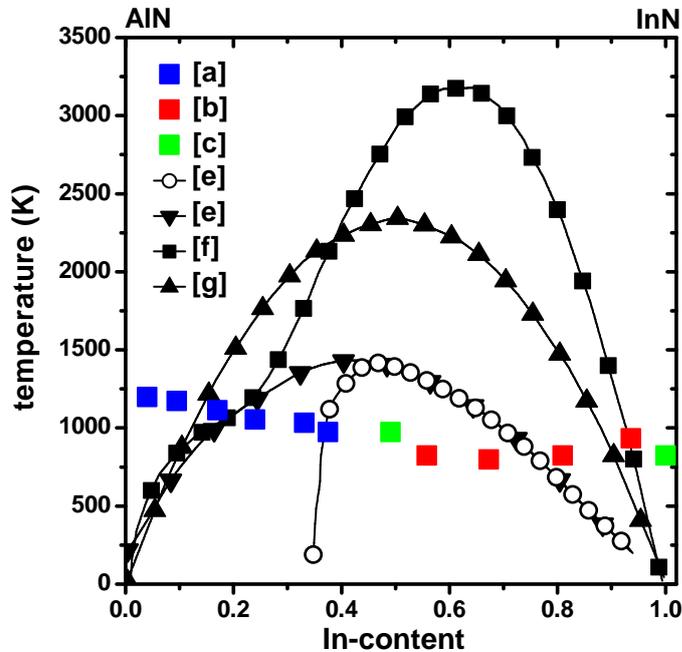


Abbildung 4.20.: Experimentelle Ergebnisse (a - c) und für die Zinkblende berechnete Phasendiagramme für AlInN (d-g) (Legende siehe Tab. 4.2 unterhalb).

	Author	Methode	Kristall	Struktur	Phasenseparation
a	Hums [127]	MOVPE (Experiment)	Wurtzit	pseudomorphe 2D-Schicht	nein
b	Hums [127]	MOVPE (Experiment)	Wurtzit	relaxiertes 3D-Wachstum	ja
c	Hums [127]	MOVPE (Experiment)	Wurtzit	relaxiertes 3D-Wachstum	nein
d	Deřbuk [110]	DLP	Zinkblende	Schicht (100nm)	-
e	Deřbuk [110]	DLP	Zinkblende	Volumenkristall	-
f	Karpov [109]	VFF	Zinkblende	Volumenkristall	-
g	Ferhat [108]	DFT	Zinkblende	Volumenkristall	-

Tabelle 4.2.: Ergänzende Tabelle zur Legende der Abb. 4.20.

Da bisher keine Phasendiagramme für wurtzitisches AlInN-Schichten berechnet wurden, wird auf die Phasendiagramme (Spinodalen) der Zinkblendestruktur zurückgegriffen. Zwischen den theoretischen Berechnungen und den experimentellen Werten ist aus verschiedenen Gründen mit deutlichen Abweichungen zu rechnen: Die Phasendiagramme sind für das thermodynamische Gleichgewicht definiert, während der MOVPE-Prozess nicht im thermodyna-

mischen Gleichgewicht stattfindet. Ein weiterer Unterschied ist durch die analysierten Strukturen gegeben: Während die Berechnungen für relaxierte Strukturen an Volumenkristallen durchgeführt wurden, handelt es sich bei den experimentell untersuchten Strukturen um relaxierte Schichten, welche eine sehr raue Oberfläche besitzen. Inwieweit eine raue Oberfläche Einfluss auf die Mischbarkeit der Nitridverbindungen hat, wurde bisher nicht untersucht.

In Abb. 4.20 sind die errechneten Phasendiagramme als durchgezogene Linien und die experimentellen Ergebnisse als Punkte eingezeichnet. Die Phasendiagramme wurden den Publikationen von Ferhat [108], Karpov [109] und Deĭbuk [110] entnommen und sind jeweils mit unterschiedlichen Methoden berechnet, was zu großen quantitativen Unterschieden führt: Deĭbuk (e) errechnet eine volle Löslichkeit in Einkristallen bei 1450K, während dies laut Karpov erst bei 3200K zu erwarten ist. Die starken Abweichungen sind nach Aussage von V. Deĭbuk auf die Unterschiede der zur Berechnung verwendeten Parameter zurückzuführen [141]. Eine zu erwartende Abweichung von ca. 18% zwischen der kubischen und der hexagonalen Modifikation wie beim InGaN (Abb. 4.19a) scheint dagegen vernachlässigbar.

Einen deutlichen Einfluss auf die Mischbarkeit hat die Verspannung: Bei einer auf GaN pseudomorph gewachsenen Schicht ist die Mischungslücke auf der Al-reichen Seite deutlich verkleinert. Wird das AlInN bei einer Wachstumstemperatur von 740°C gezüchtet, so sollte im vollverspannten Fall keine Phasenseparation bis zu einer Indiumkonzentration von 37% auftreten (e). Interessant ist auch hier der Vergleich zu den Phasendiagrammen des InGaN: Während bei Karpov (Abb. 4.19b) die kritische Temperatur zu hohen Indiumkonzentrationen verschiebt und kleiner wird, wird das Phasendiagramm von Deĭbuk auf der Al-reichen Seite einfach abgeschnitten.

Die sich stark unterscheidenden Phasendiagramme zeigen alle, dass für AlInN ein große Mischungslücke zu erwarten ist. Zusätzlich wird ähnlich wie bei InGaN-Schichten deutlich, dass Verspannung die Mischungslücke zu höheren Indiumkonzentrationen verschiebt. Da die Ergebnisse aber stark von einander abweichen und die Berechnungen für das thermodynamische Gleichgewicht gelten, sind experimentelle Ergebnisse der Mischbarkeit des AlInNs beim MOVPE-Wachstum von besonderem wissenschaftlichen Interesse.

Die in Abb. 4.20 dargestellten Ergebnissen wurden an drei verschiedenen Typen von Proben gewonnen: Die blau eingezeichneten Proben (a) sind vollverspannt, haben eine glatte Oberfläche ($<0.5\text{nm RMS}$) und mit Röntgendiffraktometrie konnten keine Anzeichen von Phasenseparation festgestellt werden. Dies entspricht der Theorie, dass durch die Verspannung die Mischbarkeit von Schichten gegenüber der von Volumenkristallen steigert. Auch wenn mittels XRD-Untersuchungen keine Phasenseparation festzustellen ist, so ist ähnlich wie bei InGaN von einer Entmischung in Form von Indiumclustern auszugehen, wobei hier auf die Lumineszenzuntersuchungen der entsprechenden Schichten in Kap. 4.2.4 verwiesen wird.

Proben, welche deutliche Anzeichen von Phasenseparation zeigen (b), sind rot dargestellt, wobei zugunsten der Übersichtlichkeit jeweils nur die dominante Indiumkonzentration eingezeichnet ist. Ihre HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Diffraktogramme weisen mehrere Reflexe verschiedener Indiumkonzentrationen auf (ähnlich Abb. 4.5). Die Morphologie dieser Proben ist rau, da sie in einem 3d-Wachstumsprozess entstanden sind.

Die grün dargestellten Proben (c) sind nicht pseudomorph gewachsen und haben ebenfalls eine raue Oberfläche, wobei für reines InN keine Entmischung zu erwarten ist. Dass bei der zweiten Probe, welche eine Indiumkonzentration von ca. 49% hat, keine Phasenseparation auftritt, ist laut den Phasendiagrammen nicht zu erwarten und zeigt, dass zwischen den Berechnungen für das thermodynamische Gleichgewicht und dem MOVPE-Prozess, welcher nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet, ein deutlicher Unterschied besteht. Ein zusätzlicher Einfluss könnte dabei auch die geringe Mobilität der Adatome bei niedrigen Temperaturen ($< 740^\circ\text{C}$) sein, welcher in thermodynamischen Berechnungen keine Berücksichtigung findet. Sowohl das HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ - wie auch das GIXRD $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Diffraktogramm dieser Probe sind stark verbreitert, was neben einer breiten Indiumverteilung auch auf die schlechte kristalline Qualität der dreidimensionalen Strukturen zurückgeführt werden kann. Eine Untersuchung der Kristallitgrößen und der damit verbundenen Reduktion der Kohärenz der Röntgenstrahlung zeigt, dass alleine die Verschlechterung der Morphologie für die Verbreiterung der Reflexe ausreichend ist [142]. Auch wenn keine Phasenseparation beobachtet werden kann, so ist trotzdem von Bildung von InN-Clustern auszugehen, die mittels XRD nicht nachgewiesen werden können.

Anhand der Untersuchungen an verschiedenen AlInN-Schichten konnte gezeigt werden, dass die theoretische und experimentelle Löslichkeit des AlInN deutlich voneinander abweichen. Dabei ist entscheidend, dass bei den thermodynamischen Berechnungen nur ein Teil der realen physikalischen Prozesse des MOVPE-Wachstums Berücksichtigung findet. Mit sinkender Temperatur ist der Wachstumsprozess zunehmend durch die Oberflächenkinetik der Adatome bestimmt, welche wiederum stark durch die Morphologie beeinflusst sind. Von besonderem Interesse ist deshalb der Punkt, an dem das Wachstum von zweidimensionalem Frank-van-der-Merwe zu 3d-Wachstum übergeht. Während bei klassische Anwendungen meist glatte Schichten verwendet werden, könnten die dreidimensionalen Strukturen wie auch in anderen Materialsystemen zu neuartigen Bauelementen, die auf Quantenpunktstrukturen beruhen, weiterentwickelt werden. Aus diesem Grund wird die Änderung des Wachstums mit einsetzender Relaxation genauer untersucht.

Relaxation und Änderung des Wachstumsmodus

Wie in den vorangehenden Abschnitten erläutert, führt beim Wachstum von AlInN das Überschreiten der kritischen Schichtdicke h_c zu einer Änderung des Wachstumsmodus. Neben einer sehr rauen Oberfläche ändert sich bei 3d-Wachstum unter anderem der Einbau des Indiums in den Kristall. Generell wurde beobachtet, dass sich die im Frank-van-der-Merwe Modus ($h < h_c$) und im 3d-Wachstumsmodus ($h > h_c$) erzeugten Proben in ihren Materialeigenschaften deutlich unterscheiden. Eine detailliertere Analyse des Prozesses der Relaxation und dem damit verbundenen Umschlag des Wachstumsmodus sind für das Wachstum von AlInN deshalb von großem Interesse. Da eine in-situ Beobachtung des Relaxationsprozesses (MOVPE) nicht möglich ist, bleibt der ex-situ Vergleich von Schichten, welche bei identischen Wachstumsbedingungen unterschiedliche Schichtdicken haben und damit unterschiedlich stark relaxiert sind.

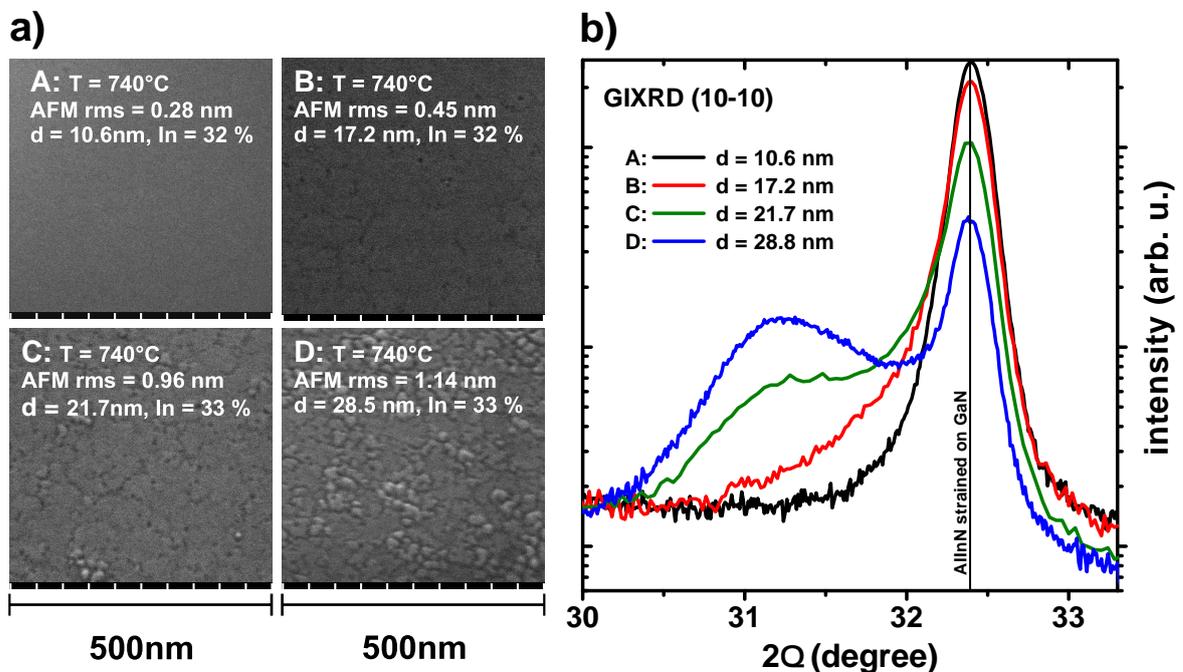


Abbildung 4.21.: FEREM-Aufnahmen der Oberflächen von vier Proben unterschiedlichen Schichtdicken bei ähnlichen Indiumkonzentrationen haben. Mit zunehmender Schichtdicke verschlechtert sich die Morphologie. Bei Probe D ist deutliches 3D-Wachstum auf einer geschlossenen AlInN-Schicht zu erkennen. Beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke tritt Relaxation auf, wobei sich die Morphologie deutlich verschlechtert.

In Abb. 4.21a sind FEREM-Aufnahmen der Oberflächen von vier Proben dargestellt, die bei hohen Indiumkonzentrationen von $\approx 2.5\%$ und unterschiedlichen Schichtdicken erzeugt

wurden. Alle Proben wurden mit den gleichen Wachstumsparametern gezüchtet, wobei ausschließlich die Wachstumszeit variiert wurde. Die Schichtdicken wurden anhand der Schichtdickenoszillationen der HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbilder berechnet. Deutlich zu erkennen ist eine mit der Schichtdicke ansteigende Rauigkeit der Oberfläche, die quantitativ mittels AFM-Messungen bestimmt wurde.

Abbildung 4.21b zeigt die GIXRD $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Beugungsbilder der Schichten. Die Verspannungsanalyse zeigt, dass mit steigender Schichtdicke zunehmend Relaxation einsetzt, die kritische Schichtdicke also überschritten wird. Während Probe A noch pseudomorph auf dem GaN-Puffer gewachsen ist, zeigt Probe B im GIXRD $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Beugungsbild neben dem Reflex des pseudomorphen Materials eine Schulter. Diese Schulter ist ein deutliches Zeichen für einsetzende Relaxation der Schicht und wird mit zunehmender Relaxation bei den Proben C und D größer, während der Reflex des pseudomorph gewachsenen Materials abnimmt.

Der Vergleich mit den FEREM-Aufnahmen und der mittels AFM bestimmten Rauigkeit zeigt den direkten Zusammenhang zwischen einsetzender Relaxation und Verschlechterung der Morphologie. Mit beginnender Relaxation (B) bilden sich auf der Oberfläche im FEREM erkennbar dunkle Punkte auf der Probenoberfläche aus. Mit zunehmender Relaxation (C) wachsen die Punkte zu geschlossenen Linien zusammen und es bilden sich dreidimensionale Strukturen auf der Oberfläche. Schreitet die Relaxation mit zunehmender Schichtdicke weiter voran, so ist nahezu die ganze Oberfläche mit den dreidimensionalen Strukturen bedeckt (D). Anhand der vorliegenden Serie wird deutlich, dass Relaxation und die Änderung des Wachstumsmodus untrennbar verbunden sind: Sobald im FEREM erkennbare dunkle Punkte auftreten, setzt auch das 3d-Wachstum ein. Ursächlich für die als dunklen Punkte im FEREM sichtbaren Oberflächenstörungen können dabei mehrere Effekte sein: Anreicherungen von Indium auf der Oberfläche beeinflussen den Materialkontrast im FEREM-Bild und könnten die dunklen Stellen erklären. Auch Punkte an denen Versetzungen die Oberfläche durchstoßen könnten die dunklen Stellen verursachen. Dies wurde bei der Untersuchung von gitterangepassten $Al_{0.83}In_{0.17}N/GaN$ -Strukturen beobachtet und mittels TEM-Untersuchungen als V-Defekte oberhalb von Schraubenversetzungen im GaN-Puffer identifiziert [143].

Im vorliegenden Fall ist ein Zusammenhang zwischen den Defekten im Puffer und den Oberflächenstörungen auszuschließen, da die pseudomorphen Proben keine dunklen Punkte aufweisen und bei relaxierten Proben eine sehr hohe Dichte von $\approx 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ erreicht wird. Dennoch könnten die Oberflächendefekte durch Versetzungen in der AlInN-Schicht entstehen, welche auch eine Diffusion des Indiums an die Oberfläche begünstigen würden [144].

Wie im Fall von gitterangepassten AlInN wären TEM-Untersuchungen notwendig um einen Zusammenhang zwischen den Versetzungen in der AlInN-Schicht und den dunklen Ober-

flächenstörungen herzustellen. Da bei der TEM-Präparation das Indium stark zum Verschmieren neigt, ist ein Präparation bei hohen Indiumgehalten nicht möglich. Inwiefern Versetzungen und/oder Indiumanreicherungen die dunklen Punkte verursachen, kann deshalb leider nicht abschließend geklärt werden. Trotzdem ist anhand der FEREM-Aufnahmen klar ersichtlich, dass die dunklen Oberflächenstörungen einen Einfluss auf das weitere Wachstum haben: Die sich bildenden Inseln entstehen bevorzugt in direkter räumlicher Nähe zu den dunklen Punkten und erreichen in Abb. 4.21 (D) eine Dichte von $\approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ bei einer Größe von 15 - 60nm.

Während anhand der in Abb. 4.21 dargestellten Proben klar wird, dass bei Überschreitung der kritischen Schichtdicke eine Änderung des Wachstumsmodus erfolgt, kann anhand von noch dickeren AlInN-Schichten gezeigt werden, dass sich damit auch weitere Materialparameter entscheidend verändern. Dafür wurden weitere Proben untersucht, bei welchen die kritische Schichtdicke weit überschritten wurde und in FEREM-Aufnahmen eine aus dreidimensionalen Hügeln bestehende Morphologie aufweisen. Für diese Proben ist allgemein zu erwarten, dass sie vollständig relaxiert sind.

In Abb. 4.22 sind sowohl das HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbild mit entsprechender Simulation (a) wie auch die Ergebnisse eines GIXRD $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Tiefenscans (b) dargestellt.

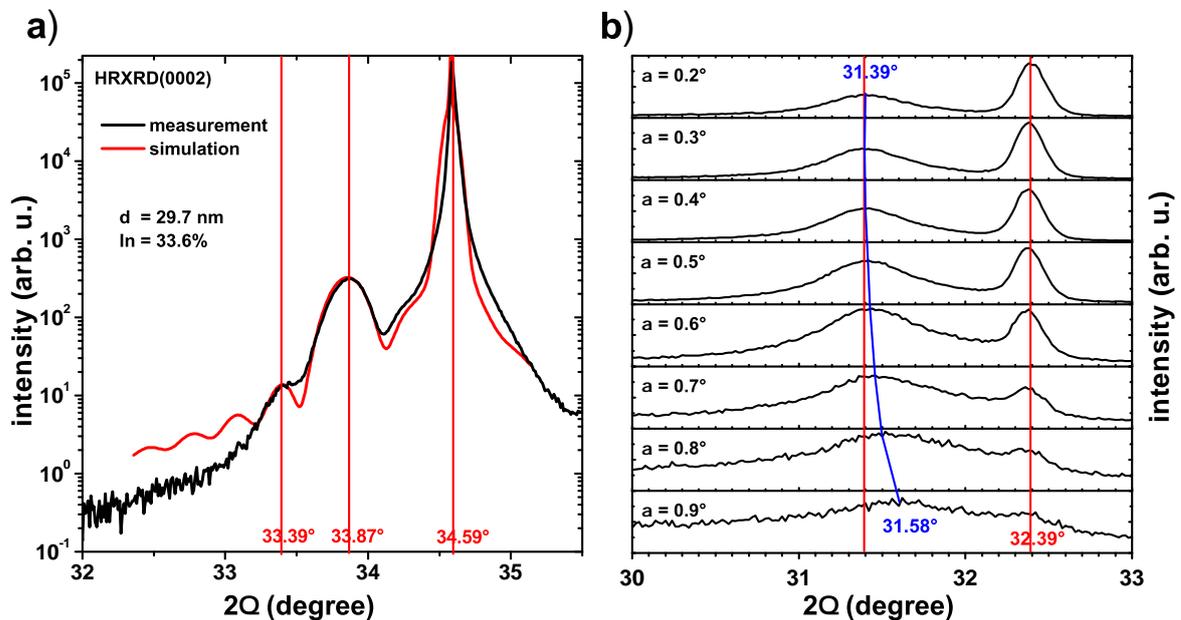


Abbildung 4.22.: Dicke und stark relaxierte Probe: a) $\Theta/2\Theta(0002)$ -Röntgenbeugungsbild und Simulation und b) GIXRD $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Tiefenscan.

Im $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbild sind deutlich zwei Reflexe zu sehen, welche dem AlInN zugeordnet werden müssen (33.39° und 33.87°). Wie anhand der Simulation (rot) angedeutet, könnte das Beugungsbild durch eine 29.7nm dicke Schicht mit einem Indiumgehalt von 33.6% erzeugt werden, wobei in diesem Fall der Reflex bei 33.39° auf eine Schichtdickenzillation zurückzuführen ist. Damit die Schichtdickenzillationen entstehen können, ist aber eine Schicht mit zwei glatten Grenzflächen und einer unterschiedliche c-Gitterkonstante zur Umgebung notwendig. Da die Oberfläche der Probe sehr rau ist, müsste diese Schicht unterhalb der dreidimensionalen Hügel verborgen sein. Bei der Untersuchung des Relaxationsprozesses bei InGaN-Schichten wurde ein vergleichbarer Schichtaufbau gefunden [130].

Handelt es sich bei dem Reflex bei 33.39° nicht um eine Schichtdickenzillation, so wird dieser durch Materialbereiche mit einer größeren c-Gitterkonstante hervorgerufen.

Im GIXRD-Tiefenscan sind zwei Reflexe vorhanden, wobei der breite AlInN-Reflex bei 31.39° mit steigendem Einfallswinkel α bis auf 31.58° verschiebt (siehe blaue Hilfslinie). Die Änderung der a-Gitterkonstante zeugt von einem Indiumkonzentrations- oder Relaxationsgradienten in Richtung der Oberfläche. In jedem einzelnen Beugungsbild lassen sich dabei die breiten Reflex links mit einer Doppel-Pseudo-Voigt-Funktion ($k_{\alpha 1} + k_{\alpha 2}$) hinreichend gut anpassen.

Der Reflex bei 32.39° entspricht der a-Gitterkonstante von GaN und muss nicht von pseudomorphen AlInN herrühren, sondern kann bedingt durch die raue Probenoberfläche auch am GaN-Puffer entstehen: Ist die Oberfläche der Probe nicht glatt, so kann der primäre Röntgenstrahl an ausgezeichneten Flächen steil in die Schicht gebrochen werden. Der Strahl wird dann an Bereichen fern der Oberfläche gebeugt und trägt zum detektierten Signal bei. Eine hohe Oberflächenrauigkeit erschwert damit die Interpretation der GIXRD-Messungen zusätzlich.

Um die Reflexe der Röntgenuntersuchungen in $\Theta/2\Theta(0002)$ - und $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Orientierung einander besser zuordnen zu können, ist es sinnvoll die exakte Komposition und die Verspannung zu berechnen. Dies geschieht unter Verwendung des Poissonverhältnisses und des Ausdrucks [75]:

$$x = -\frac{ac(1+\nu) - ac_0^{AlN} - a_0^{AlN}c\nu}{ac_0^{AlN} - ac_0^{InN} - a_0^{InN}c\nu + a_0^{AlN}c\nu} \quad (4.2)$$

Ist die exakte Komposition bekannt, kann der Grad der Verspannung errechnet werden:

$$S(x) = \left| \frac{a - a^{GaN}}{a^{AlN}(1-x) + a^{InN}x - a^{GaN}} - 1 \right| \quad (4.3)$$

Die folgende Tab. 4.3 enthält die Berechnungen der Komposition (In) und des Grads der Verspannung (S) für die in Abb. 4.22 markierten Reflexe.

Um zu klären, ob eine ca. 30nm dicke geschlossene Schicht vorhanden ist, welche die Ursache für Schichtdickenzillationen sein könnte, wurden FEREM-Aufnahmen der Bruchkante

	(0002) 33.39°	(0002) 33.87°	(0002) 34.59°
(10 $\bar{1}$ 0) 31.39°	In=48.4%, S=25%	In=41.8%, S=5%	In=32.2%, S=58%
(10 $\bar{1}$ 0) 31.58°	In=46.7%, S=36%	In=40.3%, S=18%	In=30.7%, S=43%
(10 $\bar{1}$ 0) 32.39°	In=40.0%, S=100%	In=33.7%, S=100%	In=24.3%, S=100%

Tabelle 4.3.: Berechnung der Konzentrationen und des Grad der Verspannung bei permutierter Zuordnung der $\Theta/2\Theta(0002)$ - und $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Reflexe zueinander.

angefertigt. In Abb. 4.23 ist im unteren Bereich ein großer Bereich der Bruchkante, im oberen Bereich links ein vergrößerter Ausschnitt der Bruchkante und rechts eine Aufnahme der Oberfläche zu sehen. Die Oberfläche der Probe ist durch 3d-Wachstum bestimmt und sehr rau. Die Strukturen auf der Oberfläche sehen Streusel ähnlich und haben eine Größe zwischen 15 - 60nm bei einer Dichte von $\approx 10^{11} \text{cm}^{-2}$.

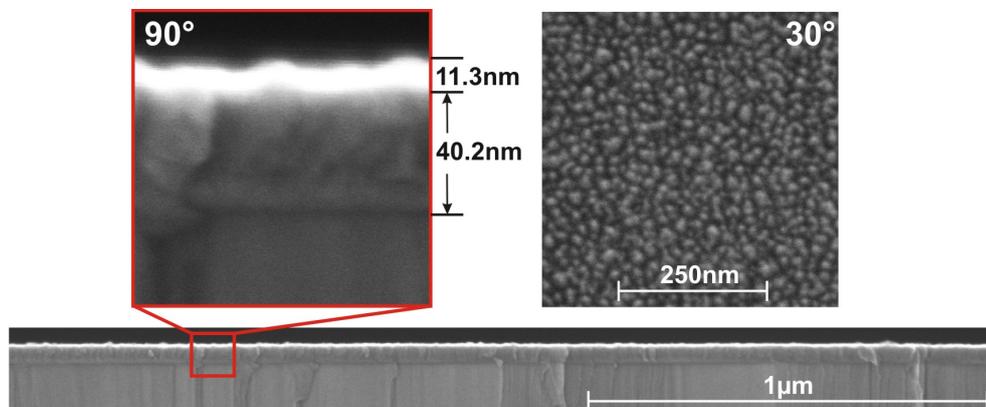


Abbildung 4.23.: FEREM-Aufnahmen einer dicken relaxierten AlInN-Schicht mit ausgeprägtem 3d-Wachstum. In dem vergrößerten Ausschnitt der Bruchkante ist eine geschlossene Schicht mit 40.2nm zu sehen. Auf der Schicht zu erkennen ist der Bereich der dreidimensionalen Strukturen mit einer Dicke von 11.3nm.

Im Vergleich zu Abb. 4.21 zeigt das Bild hier das Endstadium bei weiterem Überwachsen von relaxierten AlInN-Schichten. Wie im vergrößerten Ausschnitt der Bruchkante zu sehen, existiert keine geschlossene Schicht mit einer Dicke von ca. 30nm, welche eine Interpretation des (0002)-Reflexes bei 33.39° als Schichtdickenoszillation rechtfertigen würde. Die Gesamtschichtdicke beträgt 51.5nm, wovon 11.3nm die so genannten Streusel ausmachen. In diesem Bereich ist keine vollständige Koaleszenz zu beobachten.

Da der (0002)-Reflex bei 33.39° nicht durch eine Schichtdickenoszillation hervorgerufen sein kann, muss ein eigenständiger Materialbereich mit einer entsprechenden c-Gitterkonstante vorhanden sein. Dabei ist die Intensität des Reflexes um zwei Größenordnungen geringer als die des Reflexes bei 33.87°. Laut der Tab. 4.3 sollte außerdem das Material, welches den 33.39°-Reflex erzeugt, einen erheblich höheren Indiumanteil als das Material des 33.87°-

Reflexes haben. Damit ist es sehr wahrscheinlich, dass der schwache (0002)-Reflex bei 33.39° durch die streuselartigen Strukturen mit geringen Volumina hervorgerufen wird. Dass diese dagegen keinen eigenständigen Reflex im GIXRD $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Beugungsbild erzeugen, kann verschiedene Gründe haben: Wird der anregende Röntgenstrahl wie oben beschrieben diffus in verschiedene Richtungen gebrochen, kann in dem geringen Volumen nur noch ein sehr kleiner Teil gebeugt werden. Dieser extrem schwache Reflex kann von dem extrem breiten Reflex der geschlossenen Schicht ($\text{FWHM} = 0.7^\circ$) nicht mehr differenziert werden.

Dass der AlInN-Reflex mit zunehmender Eindringtiefe zu kleineren Winkeln verschiebt, belegt, dass es in der 40.2nm dicken Schicht entweder einen Konzentrations- oder Verspannungsgradienten gibt. Diesen Gradienten quantitativ anzugeben ist aus zwei Gründen schwierig: Erstens kann bei einer rauen Oberfläche auch mit Kenntnis des Eintrittswinkels α keine absolute Aussage über die Anregungsdichte in einem spezifischen Abstand zu Probenoberfläche getroffen werden. Des Weiteren ist das detektierte Signal ein Integral über das gesamte angeregte Volumen. Während im Totalreflexionswinkel (ca. 0.3°) nur die obersten 5nm der Schicht zum Signal beitragen, kommt bei einem steileren Anregungswinkel das Signal auch aus deutlich tieferen Bereichen der Schicht. In diesem Fall tragen die der Oberfläche nahen Bereiche aber deutlich überproportional zum Signal bei.

Als Ursache des Gradienten kommen dennoch zwei verschiedene Effekte in Betracht: In der Diplomarbeit von Frau Gadanez wurden Proben, welche im Rahmen dieser Dissertation gezüchtet wurden, thermischen Belastungstests ausgesetzt. Dafür wurden die AlInN-Schichten bei 300, 500 700 und 900°C unter Stickstoffatmosphäre getempert und anschließend röntgenographisch vermessen. Ab 500°C konnte bei relaxierten Proben eine deutliche Ausdiffusion des Indiums beobachtet werden [142] 97ff. Die pseudomorphen Proben waren dagegen bis 900°C thermisch stabil, was auch an AlInN/GaN HEMTs bestätigt werden konnte [145]. Auch wenn sich die Randbedingungen der thermischen Experimente deutlich von denen der MOVPE unterscheiden (verschwindende Partialdrücke der Edukte), so ist doch mit einem vergleichbaren Effekt während der Züchtung zu rechnen. Da das Indium nur zur Oberfläche entweichen kann, ist in Richtung der Oberfläche mit einer Anreicherung zu rechnen, welche die a-Gitterkonstante vergrößert. Zusätzlich kann damit die deutlich erhöhte Indiumkonzentration in den dreidimensionalen Strukturen auf der Oberfläche erklärt werden. Auch könnte neben dem Konzentrationsgradienten ein weiterer Verspannungsgradient auftreten: In diesem Fall wären die tiefer gelegenen Bereiche des AlInN bei gleicher Konzentration stärker verspannt als die höher gelegenen. Dies wäre gleichbedeutend mit einer graduellen Relaxation. Da sich die c-Gitterkonstante im Gegensatz zur a-Gitterkonstante nicht abhängig von der Tiefe vermessen lässt, kann nicht abschließend bewertet werden, welchen Anteil Konzentrations- und Verspannungsgradient an dem gemessenen Gradienten der a-Gitterkonstante haben. Deshalb sei hier noch einmal auf die zur Abschätzung berechneten

Werte in Tab. 4.3 hingewiesen: Danach hätte die geschlossene 40.2nm dicke Schicht einen Indiumgehalt zwischen 40.3 und 41.8% bei einer Verspannung von 18 bis 5%. Der $(10\bar{1}0)$ -Reflex bei 32.39° wird ausschließlich dem GaN zugeordnet. Die als Streusel bezeichneten Oberflächenstrukturen hätten dann bei voller Relaxation einen Indiumgehalt von 52%.

Die Röntgenuntersuchungen in Zusammenhang mit den FEREM Aufnahmen ergeben damit, dass das Wachstum und die Relaxation wahrscheinlich wie in Abb. 4.24 schematisch dargestellt ablaufen:

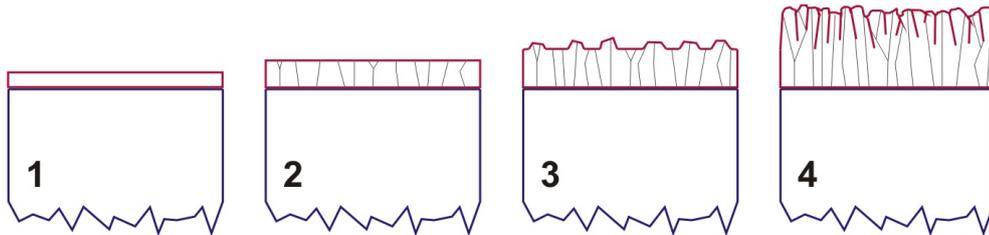


Abbildung 4.24.: Schematische Darstellung des Wachstums- und Relaxationsprozesses einer dicken und stark relaxierten Probe mit 3d-Wachstum. Blau dargestellt ist der GaN-Puffer und dunkelrot das darauf aufwachsende AlInN. Die vertikalen dunklen Linien stellen Versetzungen dar, welche beim Relaxationsprozess entstehen. Eine ausführliche Beschreibung ist in der Auflistung unterhalb gegeben.

1. Frank-van-der-Merwe-Wachstum unterhalb der kritischen Schichtdicke. Die Probe ist vollverspannt und im AlInN entstehen keine zusätzlichen Versetzungen.
2. Wird die kritische Schichtdicke überschritten beginnt die Probe zu relaxieren. Dies wird im Bild durch die schwarzen Versetzungen angedeutet. Auf der Oberfläche bilden sich wie in Abb. 4.21 zu erkennen dunkle Punkte. Ob die dunklen Punkte durch die die Oberfläche durchstoßenden Versetzungen hervorgerufen werden ist unklar: Bei den Oberflächenstörungen könnten es sich auch um Indiumanreicherungen handeln.
3. Das Wachstum der Schicht geht vom Frank-van-der-Merwe-Modus in 3d-Wachstum über. Das Wachstum der dreidimensionalen Inseln tritt bevorzugt in räumlicher Nähe zu den Störungen der Oberfläche auf. Eine Änderung der Komposition kann aufgrund des geringen Volumens der dreidimensionalen Strukturen mit XRD nicht beobachtet werden.
4. Die dreidimensionalen Strukturen koaleszieren zu einer geschlossenen Schicht und auf der Oberfläche bilden sich streuselartige Strukturen. Die Röntgenuntersuchungen belegen, dass es innerhalb der Schicht einen Verspannungs- oder Konzentrationsgradienten gibt. Die ca. 10nm hohen Strukturen auf der Oberfläche haben einen Indiumgehalt der deutlich höher als der der geschlossenen Schicht ist, da das Indium thermisch bedingt zur Oberfläche diffundiert.

Anhand der Analyse des Wachstumsprozesses konnte gezeigt werden, dass glatte Schichten nur bis zum Einsetzen der Relaxation erzeugt werden können. Oberhalb der kritischen Schichtdicke schlägt der Wachstumsmodus um. Im dreidimensionalen Wachstumsmodus entstehen die Schichten durch die Koaleszenz dreidimensionaler Strukturen und haben bei gleichen Wachstumsbedingungen einen deutlich höheren Indiumgehalt als vergleichbare pseudomorphe Schichten. Dabei ist der beobachtete Gradient der a -Gitterkonstante in Wachstumsrichtung auf eine Diffusion des Indiums zur Oberfläche zu erklären, da sich das Indium in Richtung der Oberfläche sammelt. Diese Diffusion tritt nur bei relaxierten Schichten auf, da diese eine deutlich geringere thermische Stabilität als pseudomorphe Schichten haben. Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann eine wie von Leyer et al. [130] beim InGaN-Wachstum beobachtete Schichtstruktur im vorliegenden Fall ausgeschlossen werden.

Stranski-Krastanov-ähnliches Wachstum von AlInN

Im vorangegangenen Abschnitt wurde ausführlich die Relaxation und die damit einhergehende Änderung des Wachstumsmodus diskutiert. Der dabei beobachtete Übergang vom Frank-van-der-Merwe Modus zum 3d-Wachstum wird dominiert durch die Aufrauung der Oberfläche, Entstehung von dreidimensionalen Inseln und dem anschließenden Koaleszieren der Inseln zu einer sehr rauen Schicht. Neben dem immer wieder beobachteten Prozess der Relaxation und dem folgenden 3d-Wachstum wurden auch Proben gefunden, bei denen 3d-Wachstum auf einer pseudomorphen AlInN-Schicht auftrat. Dies kann bedingt als Stranski-Krastanov-Wachstum bezeichnet werden. Mit Stranski-Krastanov-Wachstum erzeugte Quantenpunktstrukturen sind heute die Grundlage für verschiedene Lichtemitter und Detektoren auf der Basis von Arseniden und Phosphiden. Da nur wenige im Rahmen dieser Arbeit gezüchtete Proben die erwähnten Eigenschaften aufweisen, kann nicht abschließend geklärt werden, wie gezielte AlInN-Quantenpunkte gezüchtet werden können. Da die vorhandenen Proben trotzdem erste Indizien für die erfolgreiche Herstellung solcher Strukturen liefern, werden die Ergebnisse kurz diskutiert.

In Abb. 4.25 ist eine seitliche Aufnahme einer Probe dargestellt, welche eine 10.1nm dicke geschlossene AlInN-Schicht mit 33.8% Indiumgehalt und darauf aufgewachsenen dreidimensionalen Strukturen zeigt. Die Strukturen haben die Form von Pyramiden und einen Durchmesser von ca. 50 - 250nm bei einer Höhe bis ca. 10 - 100nm. Die AlInN-Schicht hebt sich durch den dunkleren Kontrast vom GaN-Puffer ab. Auf Grund ihrer Größe kann bei den beobachteten Pyramiden nicht davon ausgegangen werden, dass es zu bei Quantenpunkten typischen energetischen Verschiebungen der Grundzustände von Elektronen und Löchern kommt. Eine Untersuchung von InGaN-Quantenpunkten hat ergeben, dass bei einer Strukturgröße von 7.2nm Durchmesser und Höhe von 2nm das *confinement* der Ladungsträger

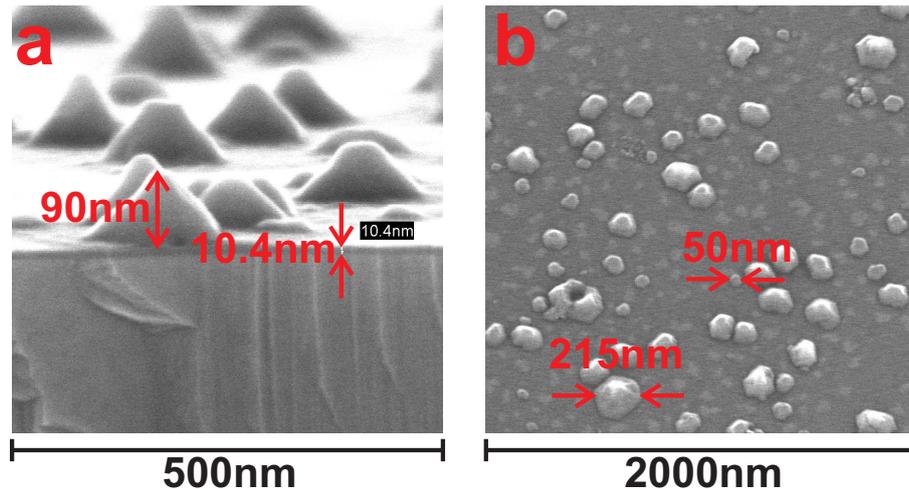


Abbildung 4.25.: a) Seitliche und b) Aufsicht FEREM Aufnahmen einer Probe mit pseudomorpher AlInN-Schicht und darauf aufgewachsenen Pyramiden. Die Pyramiden haben dabei eine Dichte von $1.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ auf der Oberfläche und eine Stumpfgröße von 50 - 250nm.

nur noch sehr gering ist [146] (Größe des GaN-Exzitons ist 2.8nm [147]). Da die hier untersuchten Strukturen mindestens ein um zwei Größenordnungen höheres Volumen haben, ist nicht von einer Quantisierung der Energiezustände auszugehen. Die Komposition und der Spannungszustand der Schicht und der Pyramiden wurden mittels Röntgenmessungen analysiert, welche in Abb. 4.26 sind.

Anhand der HRXRD-Messungen wird klar, dass eine geschlossene glatte AlInN-Schicht auf dem GaN-Puffer gewachsen ist. Die Simulation des HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbildes ergibt dabei für die Schicht eine Indiumkonzentration von 33.8% und eine Dicke von 10.1nm, was sehr gut mit der durch die FEREM-Messung bestimmten Schichtdicke übereinstimmt. Außer dem AlInN-Reflex, dem GaN-Reflex und den Schichtdickenoszillationen sind keine weiteren Reflexe erkennbar.

Im GIXRD $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Beugungsbild sind am stärksten der $K_{\alpha_{1,2}}$ - und der K_{β} -Reflex von Material mit der Gitterkonstante von GaN ausgeprägt (32.39° bzw. 29.17°). Ein zu der AlInN-Schicht mit 33.8% Indiumgehalt korrespondierender Reflex für relaxiertes Material ist nicht erkennbar, was belegt, dass die AlInN-Schicht pseudomorph zum GaN-Puffer gewachsen ist. Während bei einem Röntgeneintrittswinkel $\alpha = 0.2$ eine deutliche Schulter rechts des K_{β} -Reflexes zu sehen ist, verschwindet diese bei $\alpha = 0.4$. Unter Berücksichtigung der FEREM-Aufnahmen ist klar, dass diese Schulter nur durch die Pyramidenstrukturen auf der Oberfläche hervorgerufen sein kann. Die mittels einer Simulation ermittelte Position des Reflexes bei 29.41° deutet damit auf einen extrem hohen Indiumgehalt der Pyramiden von 94% hin,

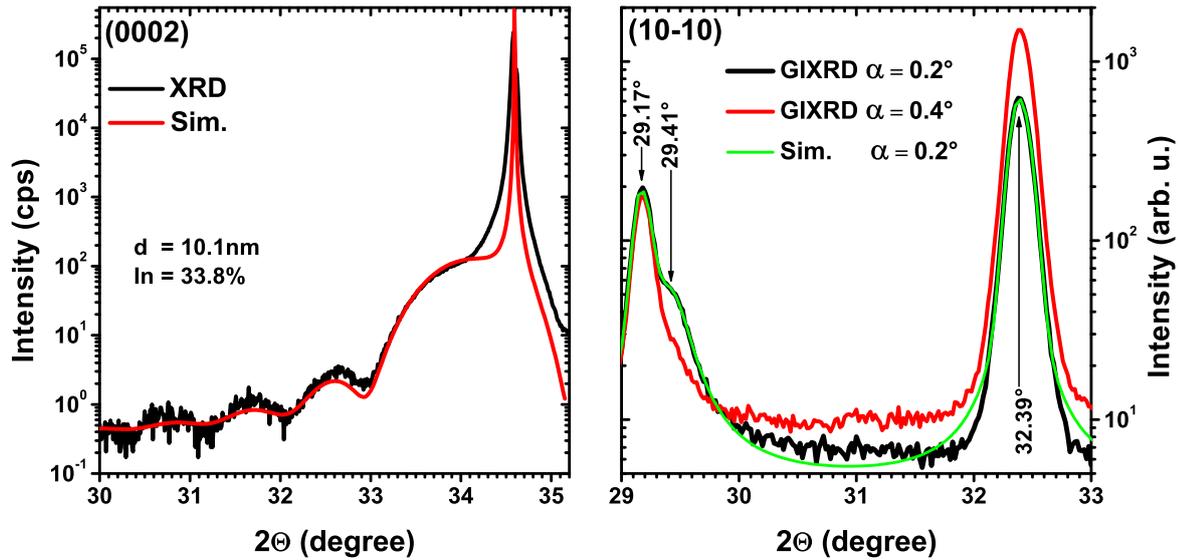


Abbildung 4.26.: Links ist HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ dargestellt in dem der AlInN-Reflex und die zugehörigen Schichtdickenszillationen deutlich zu erkennen sind. Im rechten Teil sind zwei $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Beugungsbilder, welche bei unterschiedlichen Einfallswinkeln α aufgenommen wurden, und die Simulation für $\alpha = 0.2^\circ$ dargestellt.

wobei von einer vollständigen Relaxation der Strukturen ausgegangen wird. Das Wachstum der Pyramiden mit einer derartig hohen Indiumkonzentration ist insofern überraschend, als das die Probe bei 740°C und für das Frank-van-der-Merwe-Wachstum angepassten Wachstumsbedingungen erzeugt wurde und bei dieser Temperatur die Desorption des Indiums hoch ist. Da die Pyramiden das Abkühlen des Reaktors unter Stickstoffatmosphäre überstehen, sind sie offensichtlich trotz ihres hohem Indiumanteils thermisch sehr stabil.

Der genaue Entstehungsprozess der pyramidalen Strukturen ist unklar und konnte nicht weiter untersucht werden, da die Probe so nicht reproduziert werden konnte. Sicher ist, dass die Oberflächenenergie durch eine Störung während des Wachstums so verändert wurde, dass sich Wachstumskeime bilden konnten. Aus diesen Wachstumskeime entstanden dann die pyramidalen Strukturen. Die in der FEREM-Aufnahme sichtbaren helleren Flecken werden bei herkömmlichen AlInN-Schichten nicht beobachtet und stehen vermutlich in direktem Zusammenhang mit der Bildung der Kristallite. Dabei entspricht die Flächendichte ($1.5 \cdot 10^9\text{cm}^{-2}$) der helleren Flecken in etwa derjenigen, welche für die Versetzungsdichte eines guten GaN-Puffers zu erwarten ist. Ein direkter Zusammenhang zwischen Versetzungen im Puffer und der Entstehung der Pyramiden ausschließlich aufgrund der FEREM-Aufnahmen ist nicht belegbar, aber dass es neben der Verspannung weitere treibende Kräfte für das 3d-Wachstum gibt, wird auch beim InGaN vermutet [148]. Dafür, dass auch bei gitterangepasstem Wachstum von sehr dicken AlInN-Schichten ein Übergang von 2d- zu 3d-Wachstum stattfindet,

werden durchstoßende Versetzungen verantwortlich gemacht [149].

Auch wenn die hier diskutierte Probe einen ersten Anhaltspunkt für die Möglichkeit der Züchtung von AlInN-Quantenpunkten bietet, so sind für die Realisierung dieser Strukturen noch erhebliche Anstrengungen notwendig. Neben Untersuchungen darüber, wie gezielt dieses Stranski-Krastanov ähnliche Wachstum erreicht werden kann, muss auch die Größe der Strukturen erheblich reduziert werden, um eine ausreichende Lokalisierung der Ladungsträger zu erreichen. Da der Ansatz für neuartige Bauteile aber äußerst vielversprechend ist, sollte die gezielte Züchtung von AlInGaN-Quantenpunkten dringend weiter untersucht werden. Dies kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden. Trotzdem sei hier auf weitere Proben verwiesen, bei welchen ähnliche Anzeichen für Stranski-Krastanov Wachstum beobachtet wurden (siehe Kapitel 4.3.2 Probe 5) und welche schon in Arbeiten von Aniko Gadanez [142] S.106ff und L. Groh [150] S.69ff (AlInGaN) diskutiert wurden.

4.2.4. Optische Eigenschaften von AlInN

Auch wenn die optischen Eigenschaften der binären Komponenten AlN, GaN und InN heute gut erforscht sind, so ist über diese Eigenschaften von AlInN weniger bekannt. Dies ist vorrangig auf den Mangel an hochqualitativen Schichten in einem breiten Kompositionsbereich zurückzuführen, auch wenn das Wachstum von auf GaN gitterangepassten AlInN schon detailliert untersucht wurde [111]. Erst im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass AlInN pseudomorph auch in einem weiteren Mischungsbereich in sehr guter Qualität epitaktisch gewachsen werden kann. Dies ermöglicht es, die optischen Eigenschaften der ternären Verbindung in diesem Bereich genauer zu analysieren.

Eine der wichtigsten, bisher unzureichend genau bestimmten Eigenschaften von AlInN ist seine Bandlücke. Diese in einem breiten Mischungsbereich exakt zu vermessen, scheiterte meist an der mit steigendem Indiumgehalt zunehmend schlechteren Mischbarkeit. Dabei ist zwischen *clustering* und des Indiums auf der atomaren Skala und Entmischung in größeren Bereichen zu unterscheiden. Während das *clustering* Potentialfluktuationen und damit eine Verschmierung der Bandkante hervorruft [151][152], degradiert bei stärkerer Entmischung die kristalline Qualität des AlInN dramatisch. In diesem Fall verbreitert die Absorptionsbande sehr stark und es überwiegt die nichtstrahlende Rekombination. Das Material ist damit für optische Experimente unbrauchbar. Um AlInN in einer hohen kristallinen Qualität züchten zu können, ist vollverspanntes Wachstum eine unabdingbare Voraussetzung, womit aber auch die Schichtdicke auf h_c limitiert ist.

Während bei dicken Schichten die Bandlücke relativ einfach mittels der spektralen Transmission von Licht [153] [21] [24] und der assoziierten Absorptionskante festgestellt werden kann, ist dies bei dünnen Schichten nicht möglich. Aus diesem Grund wurden an verschiedenen Proben ellipsometrische Messungen durchgeführt. Dabei wird Licht mit einer definierten Polarisation an der Oberfläche der Probe reflektiert und die Phasendifferenz und Amplitude des einfallenden und reflektierten Strahls miteinander verglichen. Dies kann über einen breiten spektralen Bereich erfolgen, wobei Real- (Brechungsindex) und Imaginärteil (Extinktionskoeffizient) der dielektrischen Funktion, sowie die Dicke der Schicht bestimmt werden können. Ist der Extinktionskoeffizient im Bereich der Bandlücke spektral vermessen, kann hieraus die Absorption und damit auch die Bandlücke bestimmt werden. Der Realteil der dielektrischen Funktion bestimmt den spektralen Brechungsindex, was insbesondere für die Herstellung von optoelektronischen Bauelementen wichtig ist.

Da die ellipsometrischen Messungen vom Kooperationspartner an der TU Ilmenau durchgeführt und die Ergebnisse bereits ausführlich publiziert wurden [41][154], sollen diese hier nicht weiter diskutiert werden. Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass durch die gesteigerte Materialqualität des AlInNs das *bowing* der Bandlücke genauer als bisher auf

$5.36 \pm 0.36 \text{ eV}$ bestimmt werden konnte, was für ein besseres Verständnis des Materials von großem Wert ist.

Auch die Lumineszenz des AlInNs wurde bisher eher sporadisch untersucht, wobei der Fokus auf zu GaN gitterangepasstem AlInN [111][155][156] oder sehr dicken und damit degradierten Schichten lag [28]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden das erste Mal Lumineszenzmessungen an dünnen AlInN-Schichten wie auch an AlInN/GaN-MQWs mit Indiumkonzentrationen bis 38% durchgeführt. Da die Lumineszenzintensität bei den MQWs deutlich stärker als bei Einzelschichten ist, werden im Folgenden diese Ergebnisse diskutiert. Einen Überblick über wesentliche Eigenschaften der untersuchten 7-fach MQW-Strukturen liefert die Tab. 4.4.

Probe	$T_{\text{AlInN}} [^{\circ}\text{C}]$	$t_{\text{AlInN}} [\text{min}]$	$t_{\text{GaN}} [\text{min}]$	$d_{\text{AlInN}} [\text{nm}]$	$d_{\text{GaN}} [\text{nm}]$	In [%]	
A(67)	780	07:00	14:00	2.5	8.5	27.8	pseudomorph
B(65)	740	07:00	14:00	2.0	9.4	36.2	pseudomorph
C(68)	720	07:00	14:00	2.5	8.9	37.3	pseudomorph
D(79)	700	07:00	14:00	2.9	8.2	38.0	relaxiert
E(84)	780	14:00	14:00	4.7	8.7	27.5	pseudomorph
F(96)	780	21:00	14:00	7.2	8.3	25.4	pseudomorph
G(66)	740	14:00	14:00	5.7	8.7	34.2	leicht relaxiert
H(69)	780	07:00	07:00	2.4	4.9	27.4	pseudomorph

Tabelle 4.4.: Wachstumsparameter und andere Eigenschaften der diskutierten MQW-Strukturen. Serien in denen jeweils ein Parameter verändert wurde sind farbig hervorgehoben.

rot: T_{AlInN} - grün: d_{AlInN} ($T=780^{\circ}\text{C}$) - gelb: d_{AlInN} ($T=740^{\circ}\text{C}$) - türkis: d_{GaN}

Das Wachstum der AlInN-Schichten innerhalb der MQWs erfolgte bei den schon ausführlich diskutierten Wachstumsbedingungen. Bei den GaN-Barrieren musste im Gegensatz zum GaN-Puffer die Wachstumstemperatur deutlich reduziert werden, da bei zu hohen Temperaturen eine thermische Zerlegung des AlInNs zu erwarten ist.

Von thermischen Belastungstests ist bekannt, dass pseudomorphes AlInN bis 900°C stabil ist [157]. Um bei niedrigeren Temperaturen trotzdem eine ausreichend hohe Qualität des GaN zu gewährleisten [76], wurde TEGa anstatt von TMGa als Ga-Precursor eingesetzt, der Ammoniakfluss auf 6000sccm gesteigert und die Temperatur auf 970°C begrenzt. Dass der erhöhte Stickstoffdampfdruck und die reduzierte Temperatur erfolgreich das Ätzen des AlInN verhindern, zeigen HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ Messungen an der Probe G (siehe Abb. 4.27b). Die mit 1-5 gekennzeichneten Reflexe stammen von den AlInN-Schichten und der stärkste Reflex sowohl von den GaN-Schichten wie dem GaN-Puffer. Die fünf Oszillationen zwischen den AlInN-Reflexen sind die typischen Schichtdickeninterferenzen, welche bei einer 7-fach Doppelschicht entstehen. Die HRXRD-Messungen belegen die exzellente Qualität der AlInN/GaN-MQW-Strukturen. Nur bei glatten Grenzflächen und hoher kristalliner Qualität ist eine derartig

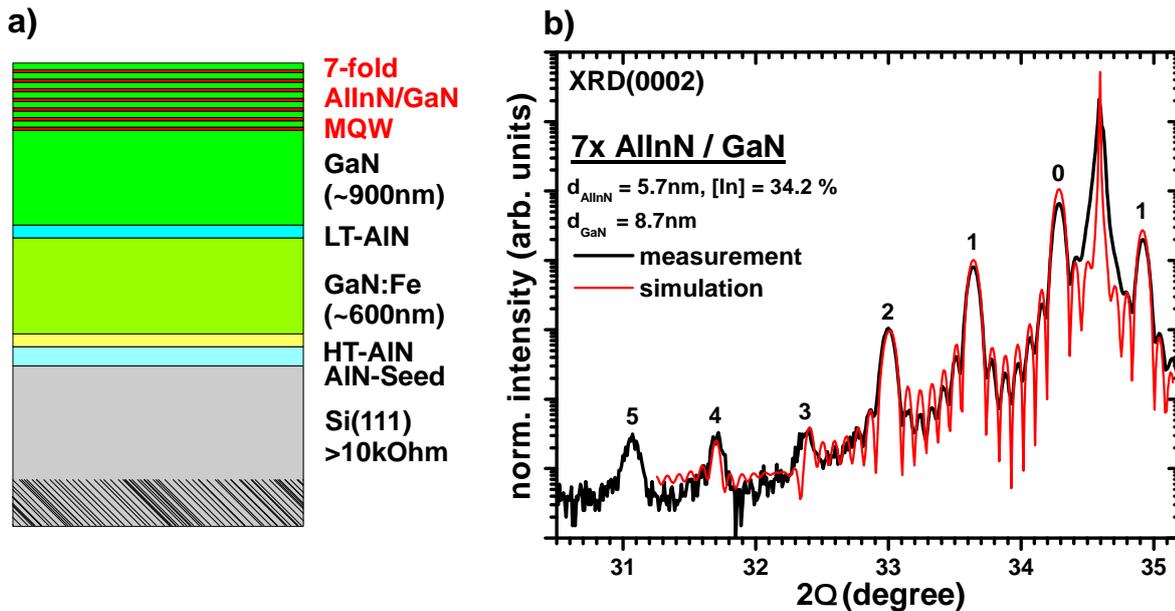


Abbildung 4.27.: a) Struktur der 7-fach AlInN/GaN-MQWs. b) HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbild des MQW's (G). Die Schichtdickenszillationen des AlInNs sind bis zur fünften Ordnung deutlich zu sehen, was eine sehr niedrige Grenzflächenrauigkeit belegt.

hohe Übereinstimmung zwischen den Messwerten und der Simulation zu erzielen. Anhand der Simulation konnte für Probe G die AlInN-Schichtdicke von 5.7nm bei einer Indiumkonzentration von 34.2% und für die GaN-Schichten eine Dicke von 8.7nm bestimmt werden. Dass es anscheinend zu keiner Relaxation der Probe kommt ist erstaunlich, da die Gesamtdicke des AlInNs ($7 \cdot 5.7nm \approx 40nm$) viel größer als $h_c \approx 14nm$ für eine einzelne AlInN-Schicht ist. Erste Untersuchungen des Spannungszustandes mittels eines asymmetrischer RSM am $11\bar{3}4$ Reflex belegen auch, dass der MQW verspannt ist (siehe Abb. 4.28a). Die höchste Intensität liefert wie zu erwarten das GaN. Die Reflexe der AlInN-Schichten liegen unterhalb des GaN-Reflexes nahezu zentral auf einer roten Linie, welcher der a-Gitterkonstante des GaN entspricht.

Da anhand dieses Bildes Relaxation nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, wurde eine zusätzliche HRXRD($10\bar{1}0$)-Messung im streifenden Einfall durchgeführt. Eine kleine Asymmetrie in dem hier nicht gezeigten Beugungsbild verrät, dass die Probe G geringfügig relaxiert sein muss. Trotzdem wäre eine vergleichbare Probe mit einer AlInN-Einzelschicht bei dieser Dicke schon voll relaxiert, was zeigt, dass die GaN-Zwischenschichten einen stabilisierenden Einfluss auf die Struktur haben. Entstehen in den stark kompressiv verspannten AlInN-Schichten Versetzungen, so werden diese offensichtlich an den GaN-Schichten reduziert. Dies kann durch die hohen Spannungsfelder an den Grenzflächen und das damit verstärkte Abknicken von Stufenversetzungen und einer folgenden erhöhten Wahrnehmlich-

keit ihrer Annihilation erklärt werden [158].

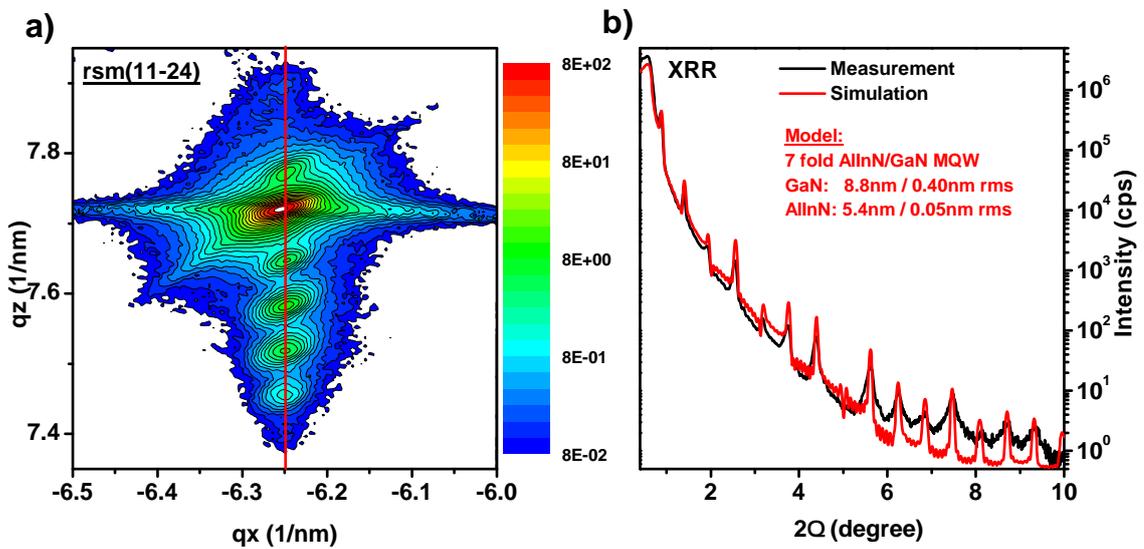


Abbildung 4.28.: Reziprocal Space Map und XRR-Bild der Probe E.

Dass die Grenzflächen zwischen dem AlInN und dem GaN glatt sein müssen, ist anhand des HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbildes bekannt. Um die Rauigkeit innerhalb der Probe spezifizieren zu können, wurden Röntgenreflektionsmessungen an den Proben durchgeführt. In Abb. 4.28b ist das Ergebnis einer Röntgenreflektionsmessung an dem MQW G mit der zur Interpretation notwendigen Simulation dargestellt. Hierbei können sowohl die Dicken der Schichten wie auch die Rauigkeiten der Grenzflächen bestimmt werden, wobei die Dicken sehr gut mit denen mittels HRXRD ermittelten übereinstimmen. Die angegebenen rms-Rauigkeiten von 0.40nm (GaN) und 0.05nm (AlInN) beziehen sich dabei immer auf den Übergang von GaN zu AlInN bzw. AlInN zu GaN. Während die Grenzflächen AlInN/GaN extrem glatt sind, ist die GaN/AlInN-Grenzfläche rauer. Dies kann mit der stärkeren Bindung der Ga- gegenüber den der In-Adatomen und der Zeitspanne, bis die Schicht überwachsen wird, begründet werden, da die Abkühlung von GaN- auf AlInN-Wachstumstemperatur deutlich schneller ist, als das umgekehrte Aufheizen. Während das Legierungsverhältnis von AlInN beim Wachstum sehr sensibel auf die Temperatur reagiert, wird die Zusammensetzung nach dem Wachstum durch thermische Belastung nicht verändert und die Oberfläche restrukturiert vollständig. Um die Oberfläche des GaNs zu glätten, wäre dagegen eine höhere Temperatur wünschenswert. Ob nach dem GaN-Wachstum eine längere Wachstumsunterbrechung oder eine kurzfristige Steigerung der Temperatur zu einer Glättung der GaN/AlInN-Grenzfläche beiträgt, ohne dabei die AlInN/GaN-Grenzfläche durch Diffusion des Indiums zu degenerieren, sollte gesondert untersucht werden.

Die röntgenographischen Untersuchungen belegen die hohe strukturelle Qualität der AlInN/GaN-MQWs, was die Grundvoraussetzung für eine hohe Lumineszenzausbeute der Strukturen ist. Dass diese über den gesamten Wafer gegeben ist, zeigt ein Raumtemperatur-PL-Map. Hierfür werden (x,y)-gerastert über den gesamten Wafer PL-Einzelspektren aufgenommen, wobei mit einem HeCd-Laser (325nm, $\varnothing \approx 300\mu\text{m}$) angeregt wurde (Niederanregung). Zur Darstellung wird der 4d-Datensatz auf eine 3d-Darstellung (x,y,Falschfarbe) reduziert. In Abb. 4.29a ist das Lumineszenzmaximum der Probe E über der Waferfläche dargestellt. Da die Lumineszenz durch Fabry Perot Interferenzen FPs moduliert wird, sind

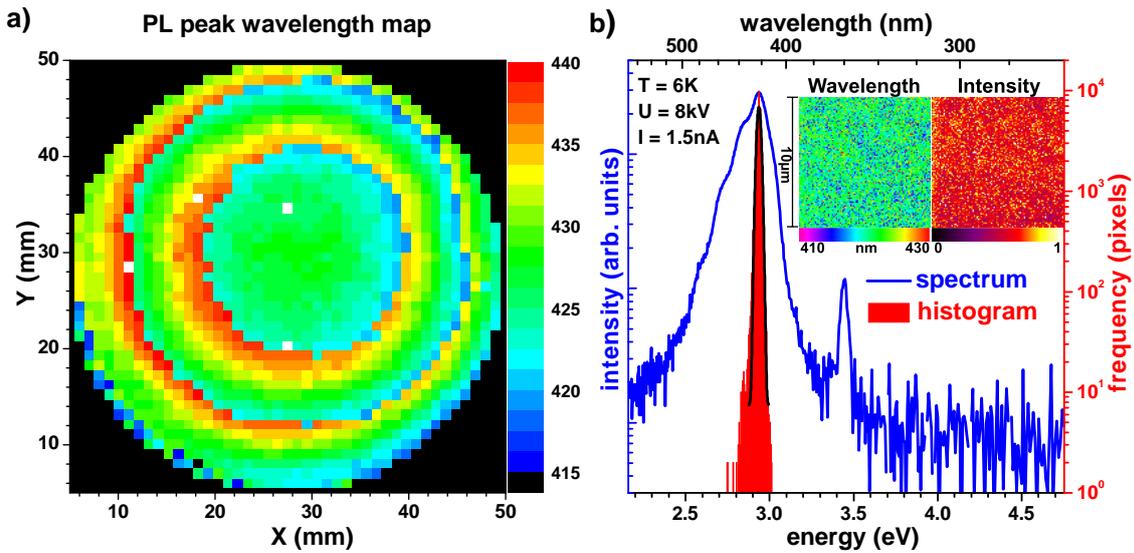


Abbildung 4.29.: a) PL-Map des gesamten Wafers und b) CL-Map eines kleinen Teilstücks der Probe B. Die konzentrischen Ringe im PL-Map werden durch Fabry-Perot-Interferenzen hervorgerufen.

abhängig von der Dicke der auf dem Si(111)-Substrat gewachsenen Nitride konzentrische Ringe zu erkennen. Die Lumineszenz verschiebt dabei in einem Bereich zwischen 415nm (2.987eV) und 440nm (2.818eV). Die summierte Dicke der Nitridschichten kann mittels der Reflektion einer Halogenlampe am Wafer und anschließender Analyse der Reflexionsspektren ermittelt werden [88]. Für die untersuchte Probe ergeben sich dabei Dicken von 1.73 μm (Zentrum) bis 1.51 μm (Rand), was einem Unterschied von 13% entspricht. Ursächlich für den Schichtdickengradienten sind die Oberflächentemperatur des Wafers und der Massenstrom über dem Wafer. Anhand der Reflexionsspektren kann die Periode der Fabry-Perot-Oszillationen im Bereich zwischen 415 - 440nm ermittelt werden ($\approx 17\text{nm}$). Wird die Verschiebung der Lumineszenz um den Einfluss der Oszillationen bereinigt, dann ist die Verschiebung durch Änderung der Komposition $\approx 8\text{nm}$. Von der Mitte des Wafers zum Rand

nimmt die Indiumkonzentration damit um $\approx 1.5\%$ ab. Da sich das Mischungsverhältnis der Metallorganika im Gegensatz zum absoluten Massenstrom von der Mitte zum Rand wenig ändern sollte, muss für den Gradienten der Indiumkonzentration über dem Wafer die Oberflächentemperatur maßgeblich sein. Näherungsweise gilt für den Einbau des Indiums die Temperaturabhängigkeit $\Delta x = 0.16 \cdot /T$ [In-%], womit der Rand des Wafers beim AlInN-Wachstum $\approx 10^\circ\text{C}$ wärmer als die Mitte ist. Dieser Temperaturunterschied wird durch die konvexe Krümmung des Wafers und dem damit verringerten thermischen Kontakt zwischen Wafer und Suszeptor in der Mitte des Wafers hervorgerufen und ist vom InGaN-Wachstum bekannt. Soll die Homogenität über die gesamte Waferfläche gesteigert werden, so ist einerseits eine Optimierung der Oberflächentemperatur (Strain-Management) und andererseits eine Unterdrückung der FPs durch eine strukturierte Oberfläche erforderlich.

Auch die Homogenität der Probe auf der μm und nm-Skala wurden mittels CL-Messungen untersucht. Im Inset in Abb. 4.29b sind das Lumineszenzmaximum und die maximale Intensität (normiert) eines Ausschnitts ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) der Fläche dargestellt. Beide Falschfarbendarstellungen weisen bezüglich der Inhomogenität ähnliche Muster im sub- μm -Bereich auf, was vermutlich auf durchstoßende Versetzungsbündel zurückzuführen ist. Groß dargestellt sind das integrale Spektrum aller Messungen und ein Histogramm der Lumineszenzmaxima. Die breite AlInN-Lumineszenzbande (FWHM = 175meV) mit dem Maximum bei 2.937eV (422nm) ist im Gegensatz zu den PL-Spektren deutlich weniger durch FPs moduliert, da bei der CL das Licht in einem deutlich größeren Raumwinkel detektiert wird. Das Histogramm der Lumineszenzmaxima ist nahezu symmetrisch und kann gut mit einer Gauß-Kurve angepasst werden (Standardabweichung $\sigma = 29\text{meV}$). Die Verteilung der Lumineszenzmaxima um den Mittelwert bei 2.937eV ist damit statistisch absolut zufällig.

Da in das Histogramm immer nur die Werte des Lumineszenzmaximums für einen jeweils ca. 200nm großen Bereich eingehen (siehe Anregungskeule REM in Abb. 3.12), ist es ein gutes Maß für die Inhomogenität der Probe auf der μm -Skala. Die Verbreiterung des integralen Spektrums wird deshalb offensichtlicher Weise vorrangig durch Inhomogenitäten auf der nm-Skala, also durch Indium- oder Schichtdickenfluktuationen, hervorgerufen.

Um die Aktivierungsenergie der in den Potentialfluktuationen bei niedrigen Temperaturen ausgefrorenen Exzitonen zu bestimmen, wurden an der Probe B temperaturabhängige PL-Messungen durchgeführt (siehe Abb. 4.30). Ein s-förmiger Verlauf des Lumineszenzmaximums über der Temperatur ist aufgrund der FPs nicht nachweisbar, weshalb auf diese Weise die Aktivierungsenergie nicht bestimmt werden kann. Deshalb wurde die Aktivierungsenergie indirekt aus einer Arrheniusdarstellung der integralen Intensität ermittelt. Dabei ergeben sich zwei Aktivierungsenergien, die vermutlich auf die Rauigkeit an den Grenzflächen (1meV) und Potentialfluktuationen (56meV) zurückzuführen sind.

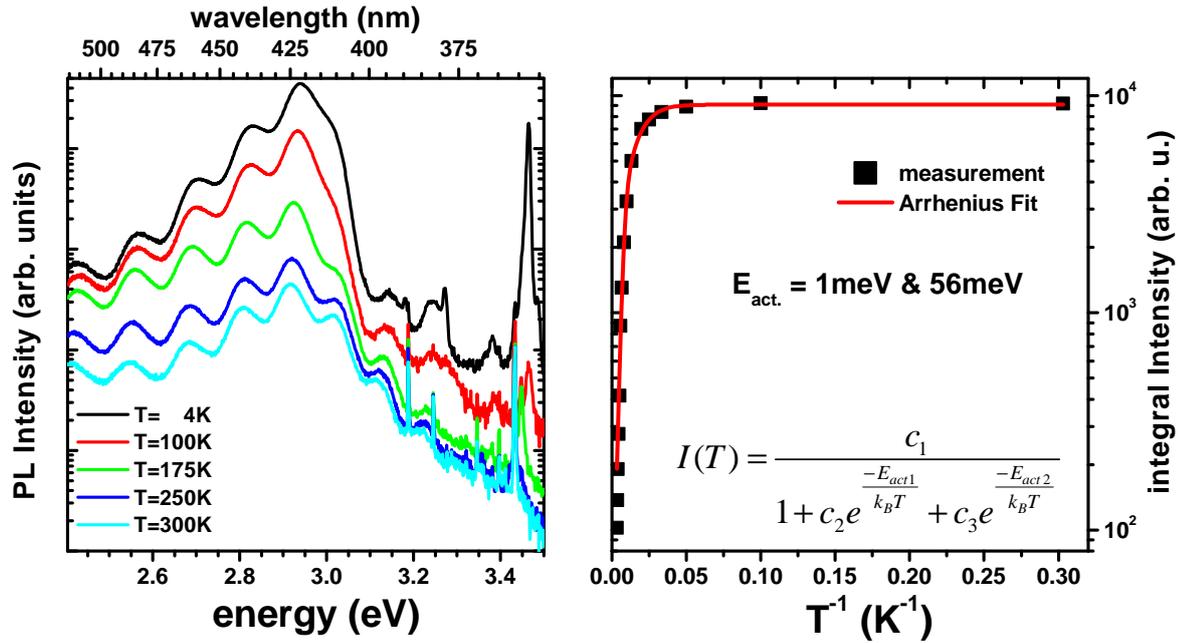


Abbildung 4.30.: PL der Probe B bei fünf verschiedenen Temperaturen und ein Arrheniusgraph der integralen AlInN-Lumineszenz.

Durch Anpassen mit einer Gauß-Funktion konnte das FWHM der Photolumineszenz (300K) auf 190meV ermittelt werden, was einer Standardverbreiterung der Lumineszenz von $\sigma_{FWHM} = \frac{190meV}{2\sqrt{2\ln 2}} \approx 114meV$ entspricht. Dieser Wert ist geringfügig höher als der mit CL ermittelte, was durch die anderen Anregungsbedingungen und die Größe des angeregten Bereichs erklärt werden kann. σ_{FWHM} setzt sich aus 25meV, bedingt durch die thermische Verbreiterung, 29meV durch die Inhomogenität auf der μm -Skala (CL) und der Inhomogenität auf der nm-Skala zusammen, welche mit 60meV gut zu den aus den Arrheniusgraphen ermittelten Werten für die Potentialfluktuationen ($\Sigma = 57meV$) passt. Die durch alloy broadening verursachte Standardverbreiterung für $Al_{0.64}In_{0.36}N$ sollte laut Gleichung 3.12 $\sigma_{alloy} = 66meV$ sein, was in guter Übereinstimmung mit den ermittelten Wert für die Potentialfluktuationen ist. Die Potentialfluktuationen können damit auf das alloy broadening zurückgeführt und somit Phasenseparation ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis belegt nochmals deutlich, dass durch die kompressive Verspannung bei pseudomorphem Wachstum die Mischungslücke des AlInNs deutlich reduziert wird.

Um den Einfluss des Indiumgehalts auf die Lumineszenz zu untersuchen, wurden alle in Tab. 4.4 aufgelisteten MQW-Strukturen mittels PL charakterisiert. In Abb. 4.31a sind Spektren von vier Proben mit annähernd gleichen QW- und Barrierendicken, aber unterschiedlichem Indiumgehalt dargestellt. Wie zu erwarten, verschiebt die Lumineszenz mit zunehmendem

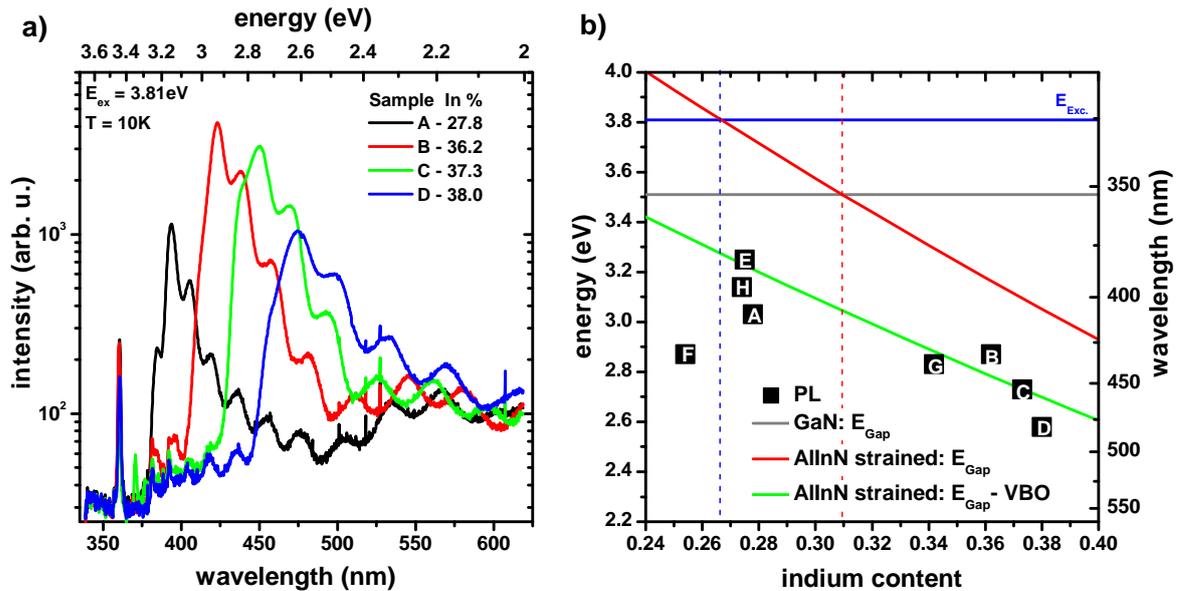


Abbildung 4.31.: a) Tieftemperatur-PL der Proben A-D. Die Lumineszenz verschiebt mit zunehmendem Indiumgehalt zu niedrigerer Energie. b) Energien der Lumineszenzmaxima im Vergleich zur Bandlücke des AlInNs, des GaNs und bei einem indirekten Übergang.

Indium zu höheren Wellenlängen und verbreitert sich. Ein direkter Vergleich der Intensitäten ist hierbei möglich, da alle vier Proben unter den selben Anregungs- und Detektionsbedingungen vermessen wurden.

Ausgenommen Probe A sinkt die Intensität der Lumineszenz mit steigendem Indiumgehalt, was bei InGaN-MQWs durch die verminderte Überlappung der Elektronen- und Lochwellenfunktionen im dreieckigen Potentialtopf (QCSE) erklärt wird. Da die Spektren durch FPs moduliert werden, ist eine exakte Bestimmung der Lumineszenzmaxima erschwert, weshalb von einem Fehler von $\pm 25\text{meV}$ ($\approx 4\text{nm}$) auszugehen ist.

In Abb. 4.31b sind die Lumineszenzmaxima der Proben A-G als schwarze Vierecke sowie die Bandlücke des AlInN, des GaNs und die Anregungsenergie des Lasers ($E_{Exc.}$) dargestellt. Bei allen Proben liegt die Lumineszenz um mehrere hundert meV unterhalb der Bandlücken von AlInN und GaN. Diese große Stokes-Verschiebung ist vermutlich nicht alleine auf Potentialfluktuationen oder auf die Rekombination von sich in einem 2DEG befindlichen Elektronen mit freien Löchern [159] zurückzuführen.

Da die Bandlücke des AlInNs bis zu einem Indiumgehalt von 31% größer als die des GaNs ist, ist als Ursache für die Lumineszenz ein reiner AlInN-Bandübergang für alle Proben mit Indiumgehalten kleiner 31% auszuschließen. Da die energetische Position der Lumineszenz aber auch weit unterhalb der GaN liegt, ist ebenso ein reiner GaN-Übergang unwahrscheinlich.

Um den Ursprung der Lumineszenz zu klären, ist es deshalb notwendig, die Bandstruktur im Detail zu verstehen, wobei insbesondere die Abstände innerhalb von Valenz- und Leitungsband an den Materialgrenzflächen von Bedeutung sind. In der Literatur sind zumeist nur Valenzband Offsets (VBO) der binären Materialien zu finden, deren Werte eine hohe Streuung aufweisen. In der folgenden Tab. 4.5 sind die Werte aus der Literatur aufgelistet. Aufgrund der hohen Streuung und der damit einhergehenden Unsicherheit für den Bandver-

Übergang	Bereich [eV]	Quellen
AlN/GaN	0.2 ... 0.85	[33], [160],[161],[162]
AlN/InN	1.25 ... 3.1	[160], [163],[162],[164]
GaN/InN	0.48 ... 1.05	[33], [162],[160], [165]

Tabelle 4.5.: Literaturwerte für die Valenzbandabstände der binären Nitride.

lauf der Heterostrukturen, wurden in Kooperation mit der TU Ilmenau XPS-Untersuchungen zur Bestimmung des VBO von AlInN/GaN durchgeführt. Dafür wurde eine Serie von Probenpaaren mit unterschiedlichen Indiumgehalten gewachsen, welche aus jeweils einer dünnen ($\approx 2\text{nm}$) und einer dicken Schicht auf GaN-Pseudosubstraten bestanden. Die dicken Schichten, welche zur Kalibration notwendig sind, waren dabei in allen Fällen pseudomorph, um eine Degradation des Materials zu verhindern. Da die XPS-Messungen nicht Teil dieser Arbeit sind, sondern von Dr. P. Lorenz und Dr. S. Krischok durchgeführt wurden, werden hier nur die für diese Arbeit relevanten Messergebnisse der VBOs in Abb. 4.32a als grüne Punkte dargestellt und um die verlässlichsten Werte für die binären Materialien (blaue Punkte) [163] ergänzt. Aus den fünf Punkten wurde die energetische Position des Valenzbandes mit einer quadratischen Beziehung ($b = 0.85\text{eV}$) extrapoliert und durch Addition der Bandlücke des verspannten AlInNs das Leitungsband bestimmt. Der Vergleich zwischen den Bandverläufen des $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{Ns}$ und des GaNs zeigt, dass in einem weiten Bereich zwischen $0.24 < x < 0.56$ an der Grenzfläche ein Typ-II-Heteroübergang zu erwarten ist. Dies sollte im Bereich des Typ-II-Heteroübergangs zu einer räumlichen Separierung von Elektron und Loch durch die Grenzfläche führen, wie es in Abb. 4.32b schematisch dargestellt ist. Die strahlende Rekombination sollte in dieser Situation nicht mehr innerhalb des GaNs oder AlInNs erfolgen, sondern räumlich indirekt über den Heteroübergang vom Leitungsband des AlInNs ins Valenzband des GaNs. Die Übergangsenergie wird damit um den VBO reduziert. In Abb. 4.31b ist die Energie für den indirekten Übergang grün dargestellt, wobei der QCSE, die Bandverkipfung durch Ladungsträgerakkumulation und die Quantisierung der Ladungsträger bewusst nicht berücksichtigt wurden.

Die für den räumlich indirekten Übergang näherungsweise berechneten Übergangsenergien, zeigen eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Werten, als die

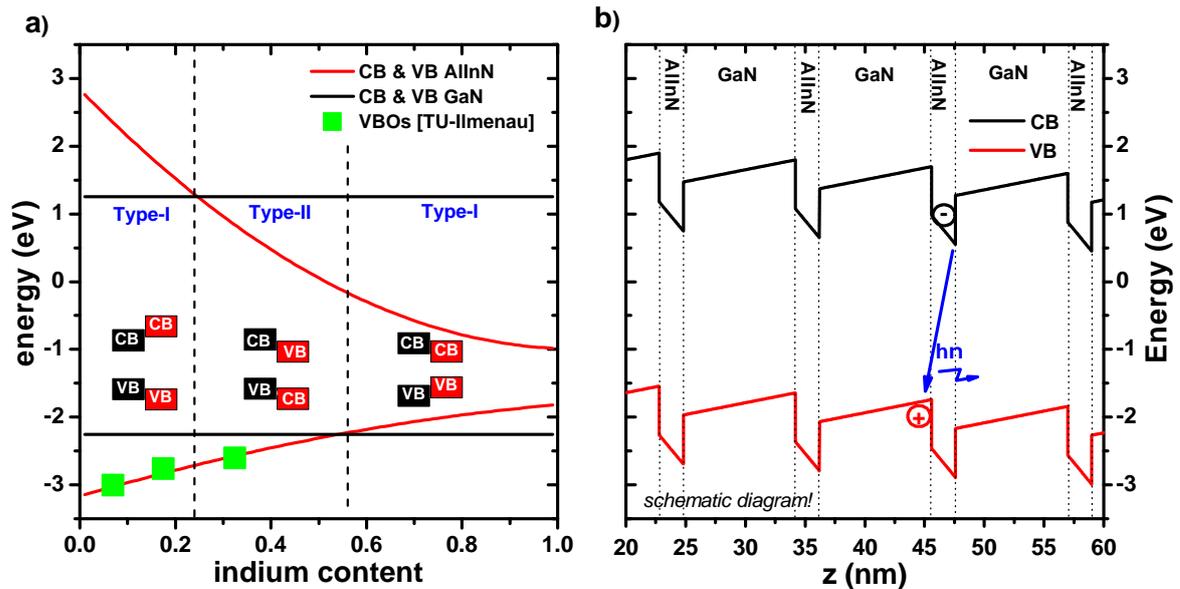


Abbildung 4.32.: a) Vergleich der Leitungsband- und Valenzband Extrema über den Indiumgehalt. In einem weiten Bereich bildet sich ein Typ-II-Heteroübergang. b) Schematische Darstellung der Rekombination an einem Typ-II-Heteroübergang.

Bandlücken des AlInNs (rot) oder des GaNs (grau). Ein räumlich indirekter Übergang könnte den großen *Stokes-Shift* damit plausibel erklären.

Um diese Theorie zu bestätigen, müssten genauere Berechnungen der Übergangsenergien, unter Einbeziehung der Quantisierung, des QCSE und der durch Grenzflächenladungen bedingten Verbiegung der Bänder, durchgeführt werden. Eine einfache Berechnung, wie sie z.B. von Bonfiglio et al. [85] zur Abschätzung der Übergangsenergien vorgeschlagen wird, ist hier nicht möglich. Die Übergangsenergie mittels eines 6-Band $k \cdot p$ -Ansatzes zu berechnen, wurde mit Z. Andreev (Arbeitsgruppe Computational Electronics and Photonics, Universität Kassel) mehrfach diskutiert. Letztendlich wurden die Berechnungen vorerst auf die Bereiche eingegrenzt, wo ein Typ-I Heteroübergang zu erwarten ist (siehe Kapitel 5.2.2 und [166]). Ohne 6-Band $k \cdot p$ -Simulationen kann anhand der energetischen Position der Lumineszenz ein räumlich indirekter Übergang nicht bestätigt werden.

Die indirekten Bandübergänge, welche bei InAlAs/InP-Heterostrukturen beobachtet werden, konnten mittels zeitaufgelöster PL nachgewiesen werden, da die strahlende Rekombination sowohl im InAlAs ($\tau=0.3\text{ns}$) wie auch im InP ($\tau=1.3\text{ns}$) deutlich schneller erfolgt als die indirekte Rekombination vom InP ins InAlAs ($\tau=3.8\text{ns}$) [167]. Ein ähnliches Verhalten wäre auch für den indirekten Übergang vom AlInN ins GaN zu erwarten, weshalb von Dr. M. R. Wagner (Arbeitsgruppe Hoffmann, TU Berlin) zeitaufgelöste Messungen an den Proben

durchgeführt wurden (Abb. 4.33). Die strahlende Zerfallsdauer nimmt mit steigender QW-Dicke und abnehmender Übergangsenergie (Probe B) zu, wobei für die Lumineszenz zwischen 2.6 - 3.10eV Werte von $\tau = 2.2 - 1.8\text{ns}$ ermittelt wurden. Diese Werte unterscheiden sich nicht wesentlich von den strahlenden Zerfallszeiten in InGaN-QWs. Auch hier werden bei zuneh-

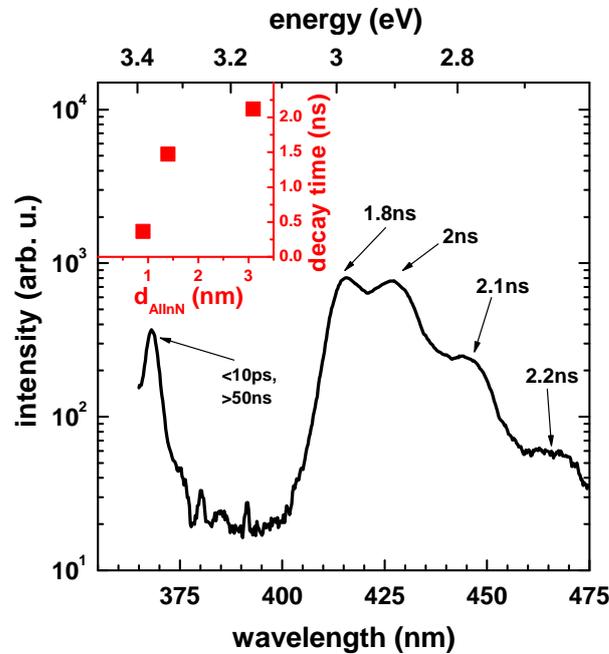


Abbildung 4.33.: Tieftemperatur-PL-Spektrum der Probe B und die mittel zeitaufgelöster Messungen ermittelten strahlenden Zerfallsdauern. Im Inset ist die Zerfallsdauer in Abhängigkeit von der QW-Dicke dargestellt.

mender QW-Dicke, aufgrund des geringeren Überlapps von Loch- und Elektronwellenfunktionen, längere Zerfallszeiten gemessen. Dass die Zerfallsdauern im InGaN absolut größer sind als im InAlAs oder InP, kann auf die stärkere Lokalisierung der Exzitonen an den Potentialfluktuationen zurückgeführt werden [168]. Die den indiumhaltigen Nitriden inhärent langen Zerfallsdauern, könnten damit den Nachweis eines indirekten Bandübergangs in AlInN/GaN-Heterostrukturen mittels zeitaufgelöster PL unmöglich machen. Selbst wenn es durch den indirekten Übergang zu einer verzögerten Rekombination kommt, so kann die Verzögerung vermutlich nicht von der durch Potentialfluktuationen verursachten Verzögerung differenziert werden.

Die Lumineszenzuntersuchungen zeigen, dass AlInN, wenn es eine hohe kristalline Qualität hat, eine intensive Lumineszenz beobachtet werden kann. Das AlInN sollte dafür pseudomorph auf dem GaN-Puffer gewachsen sein, um Phasenseparation zu unterdrücken. Ähnlich wie bei InGaN tritt aufgrund der vollkommen statistischen Ungleichverteilung der Metalla-

tome auf den Kationenplätzen *alloy broadening* auf, welches die Lumineszenzbande verbreitert. Eine zusätzliche Verbreiterung erfährt die Lumineszenz durch Inhomogenität auf der μm -Skala, die auf Versetzungsbündel zurückzuführen sein könnte.

Die ausgeprägte Stokes-Verschiebung ist wahrscheinlich nicht alleine durch Inhomogenitäten in der Indiumverteilung erklärt werden, da fortgeschrittene Entmischung und damit sehr tiefe Potentialfluktuationen ausgeschlossen werden konnten. Die Untersuchung des VBO von AlInN und GaN legen nahe, dass in einem breiten Konzentrationsbereich ein Typ-II-Heteroübergang vorhanden ist. Die ausgeprägte Stokes-Verschiebung lässt sich unter der Annahme, dass die strahlende Rekombination über die AlInN/GaN-Grenzfläche erfolgt, besser erklären. Der räumlich indirekte Übergang konnte bisher nicht nachgewiesen werden, da entsprechende Simulationen noch ausstehen und zeitaufgelöste PL-Untersuchungen für diesen Nachweis vermutlich ungeeignet sind.

4.3. MOVPE-Wachstum und Eigenschaften der quaternären Verbindung AlInGaN

Die quaternären Verbindung AlInGaN ist bisher wenig untersucht worden, da sowohl das Wachstum anspruchsvoll als auch die Zusammensetzung des Materials nicht einfach zu bestimmen ist. Während die Komposition einer vollverspannten ternären Schicht einfach mittels XRD ermittelt werden kann, sind für die Bestimmung der Komposition einer quaternären Schicht aufwendige (z.B. RBS) oder im Bereich der Nitridforschung wenig angewandte (z.B. GIXRF) Verfahren notwendig. Trotzdem ist die Untersuchung des MOVPE-Wachstums der quaternären Nitride von höchster Bedeutung, da sie bezüglich der Einstellung von Gitterkonstante, Polarisierung und Bandlücke einen weiteren Freiheitsgrad eröffnen.

Um einen Zugang zu den komplexen Wachstumsparametern des AlInGaN zu erhalten, müssen zuerst Referenzproben der ternären Verbindungen AlGaN, AlInN und InGaN erzeugt werden.

4.3.1. Voruntersuchungen an ternären Nitriden

Als Voruntersuchung zum Wachstum von AlInGaN wurden mehrere Serien der ternären Verbindungen AlGaN, AlInN und AlGaInN gezüchtet. Es konnte dabei nur eine sehr begrenzte Anzahl von Schichten erzeugt werden, da unter Benutzung desselben Liners noch quaternäre Schichten und QWs in quaternären Schichten gezüchtet werden sollten. Ein Tausch des Liners während der Wachstumsserie würde eine neue Kalibration notwendig machen [74].

Mittels HRXRD und GIXRD wurden der Spannungszustand, die Komposition und die Wachstumsrate der ternären Materialien ermittelt. Dabei war vorrangig von Interesse, wie das III-III-Verhältnis und die Temperatur die Komposition und die Wachstumsrate beeinflussen. Die detaillierten XRD-Untersuchungen werden hier nicht aufgeführt, da sie in der Belegarbeit von L. Groh [150] bereits ausführlich diskutiert wurden. Da aus den Voruntersuchungen am AlInN bekannt ist, dass Relaxation zu 3d-Wachstum und damit zu einer starken Änderung der Materialeigenschaften führt, wurden nur pseudomorphe Schichten erzeugt. Die Wachstumsparameter der ternären Einzelschichten sind in Tab. 4.6 schwarz und die mittels XRD ermittelten Eigenschaften der Schichten sind rot aufgelistet.

Beim Wachstum von AlInN wurde Aluminium als Minderheitspezies identifiziert, die bestimmend für die Wachstumsrate ist (Kapitel 4.2.2). Dies hat zur Folge, dass die Wachstumsrate in Abhängigkeit des TMAI-Flusses angegeben werden sollte ($\frac{d}{TMAI \cdot t} [\frac{nm}{sccm \cdot s}]$). Dieses Verhalten wird auch bei InGaN beobachtet: Ein Vergleich der Proben InGaN1 und InGaN2 zeigt, dass mit einem verdoppelten TMGa-Fluss auch eine nahezu verdoppelte Wachstumsrate einhergeht. Deshalb wird auch im Falle von InGaN die Wachstumsrate in Abhängigkeit

Probe	TMIn [sccm]	TMAI [sccm]	TMGa [sccm]	T [°C]	t [s]	Al [%]	Ga [%]	In [%]	d [Å]	d/t [Å/min]
AlInN1	200	8	0	740	2160	69.0	-	31.0	154	4,3
AlInN2	200	8	0	720	1680	66.3	-	33.7	126	4,5
AlInN3	200	8	0	800	3240	77.0	-	23.0	200	3,7
AlInN4	200	8	0	840	1620	84.5	-	16.5	261	9,7
InGaN1	200	0	10	800	960	-	90.2	9.8	376	23,5
InGaN2	200	0	5	800	960	-	90.4	9.6	208	13,0
InGaN3	200	0	5	760	960	-	84.3	15.7	239	14,9
InGaN4	200	0	5	720	480	-	79.4	20.6	126	15,8
AlGaN1	0	20	2	800	900	48.6	51.4	-	206	13,7
AlGaN2	0	20	2	740	900	47.0	53.0	-	209	13,9
AlGaN3	0	20	4	740	900	37.0	63.0	-	266	17,7

Tabelle 4.6.: Wachstumsparameter und Eigenschaften der ternären Einzelschichten. Alle Schichten wurden bei einem Reaktordruck $p = 70\text{mbar}$, einem NH_3 -Fluss von 2500sccm und Gesamtfluss von 6500sccm erzeugt.

vom TMGa-Fluss angegeben. In Abb. 4.34 sind die flussabhängigen Wachstumsraten und die Komposition der ternären Verbindungen in den jeweiligen Grenzen der Wachstumstemperatur dargestellt: Sowohl die Komposition als auch die Wachstumsrate der indiumhaltigen

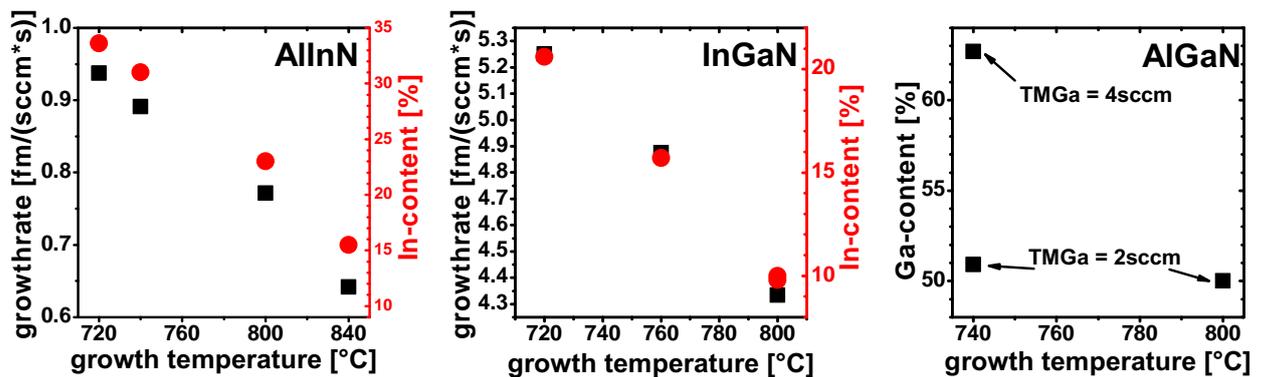


Abbildung 4.34.: Darstellung der Komposition und Wachstumsrate der ternären Nitride über der Temperatur.

Verbindungen sind stark von der Temperatur beeinflusst. Trotzdem die Wachstumsbedingungen der AlGaN-Schichten nicht optimal (möglichst hohe Wachstumstemperatur, niedrigeres V-III-Verhältnis) sind, sind die Morphologie der Proben gut und deutliche AlGaN-Reflexe in den HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Messungen zu erkennen. In dem untersuchten eingeschränkten Temperaturbereich ist der thermische Einfluss auf die Komposition und Wachstumsrate nur sehr gering. Die Zusammensetzung ist hier fast ausschließlich durch das III-III-Verhältnis bestimmt. Die Wachstumsrate des AlGaN ist vorrangig durch das Gesamtangebot der Me-

tallorganika bestimmt. Die Komposition der quaternären Verbindung lässt sich damit gezielt wie folgt einstellen:

1. Der Indiumgehalt wird primär über die Wachstumstemperatur festgelegt, wobei ein höheres Verhältnis der TMAI- zu TMGa-Partialdrücke den Indiumeinbau verstärkt.
2. Das Aluminium- zu Galliumverhältnis ist durch das Verhältnis der TMAI- zu TMGa-Partialdrücke bestimmt.
3. Die Wachstumsrate wird durch die Summe aus TMAI- und TMGa-Partialdruck eingestellt.

4.3.2. Wachstum von AlInGaN-Einzelschichten

Aus der Interpolation der Wachstumseigenschaften der ternären Nitride und anschließender Extrapolation für quaternäres Material, wurde für das Wachstum einer $Al_{0.3}In_{0.2}Ga_{0.5}N$ -Schicht folgender Wachstumsparameter berechnet: $TMIn = 200\text{sccm}$, $TMAI = 10\text{sccm}$, $TMGa = 1.8\text{sccm}$, $NH_3 = 2500\text{sccm}$, $P = 70\text{mbar}$, $Fluss_{tot} = 6500\text{sccm}$ und $T = 725^\circ\text{C}$. Die Komposition der Schicht wurde dabei so ausgewählt, dass sie angepasst an die Polarisation eines $In_{0.1}Ga_{0.9}N$ -QWs ist, worauf in Kapitel 5.2 ausführlich eingegangen wird.

Um den Einfluss von Wachstumstemperatur und III-III-III-Verhältnis auf die Komposition und Wachstumsrate praktisch zu untersuchen, wurde eine Serie von quaternären Einzelschichten gewachsen, bei welcher eben diese Parameter variiert wurden. Ein Übersicht der Wachstumsparameter der erzeugten Proben ist in Tab. 4.7 gegeben: An den qua-

Probe	TMIn [sccm]	TMAI [sccm]	TMGa [sccm]	NH3 [sccm]	P [mbar]	T [°C]	t [s]	Verspannung
AlInGaN1	200	10	1.8	2500	70	725	1500	tr
AlInGaN2	200	10	1.8	2500	70	725	750	tr
AlInGaN3	200	10	1.8	2500	70	740	750	tr
AlInGaN4	200	10	1.8	2500	70	755	750	pm
AlInGaN5	200	5	0.9	2500	70	725	1500	pm
AlInGaN6	200	13	1.8	2500	70	740	750	tr
AlInGaN7	200	10	1.8	2500	70	800	1080	pm
AlInGaN8	200	16	1.8	2500	70	740	1500	tr
AlInGaN9	200	10	1.8	2500	70	755	1000	tr
AlInGaN10	200	10	1.8	2500	70	760	1380	tr

Tabelle 4.7.: Wachstumsparameter und Verspannungszustand (rot) der quaternären Einzelschichten. Der Zustand der Verspannung ist mit pseudomorph (pm) und teilrelaxiert (tr) abgekürzt.

ternären Einzelschichten wurden zuerst HRXRD-Untersuchungen durchgeführt, da sich aus den $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbildern auch ohne ausführliche Auswertung erste Schlüsse auf die Schichtqualität ziehen lassen und damit die Wachstumsparameter der folgenden Proben an-

gepasst werden können: Zeigen die Beugungsbilder ausgeprägte Schichtdickenszillationen, so haben die Proben eine glatte Morphologie, was ähnlich wie beim AlInN gegen eine fortgeschrittene Relaxation und 3d-Wachstum spricht. Im Gegensatz zu den ternären Materialien, kann aus den $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbildern auch bei pseudomorphem Wachstum nicht die Komposition der Schichten bestimmt werden. Ein c-Gitterkonstantenwert kann dem Vegard'schen Gesetz zufolge einer Kompositionsgerade (Isolinie der a-Gitterkonstanten) zwischen den entsprechenden InGaN- und AlInN-Werten (kompressive Verspannung) oder AlGaN- und AlInN-Werten (tensile Verspannung) zugeordnet werden. Um eine Kompositionsgerade errechnen zu können, ist es unabdingbar, den Verspannungszustand der untersuchten Proben zu kennen. Deshalb wurden an allen quaternären Schichten GIXRD-Messungen durchgeführt. Wie der Tab. 4.7 zu entnehmen ist, zeugen bis auf die Proben 5 und 7 alle Anzeichen von einsetzender Relaxation. In Abb. 4.35 sind die Beugungsbilder der AlInGaN-Temperaturserie dargestellt.

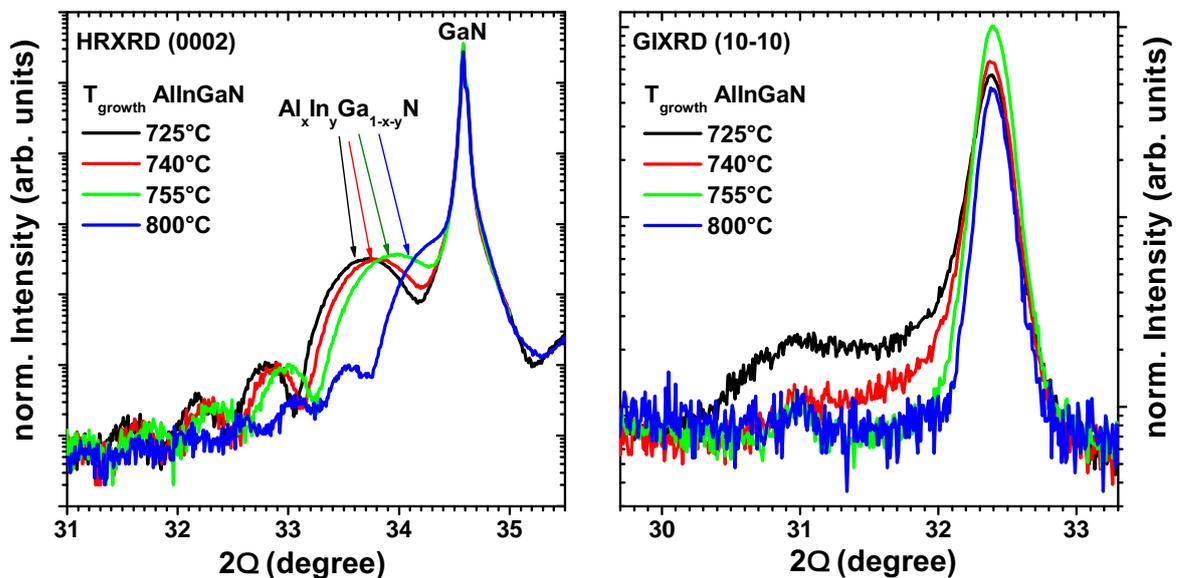


Abbildung 4.35.: HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbilder von vier Proben, bei denen die Wachstumstemperatur geändert wurde (links). Mit sinkender Temperatur verschiebt der AlInGaN-Reflex zu höheren Winkeln. Die GIXRD $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Beugungsbilder zeigen, dass mit zunehmender a-Gitterkonstante die Proben beginnen zu relaxieren (725°C und 740°C).

Die AlInGaN- $\Theta/2\Theta(0002)$ -Reflexe aller Proben (links) sind genauso wie ausgeprägte Schichtdickenszillationen zu erkennen und verschieben mit abnehmender Wachstumstemperatur zu höheren Winkeln. Da insbesondere der Einbau des Indiums sehr sensitiv auf die Wachstumstemperatur reagiert, ist eine Zunahme des Indiumgehalts wahrscheinlich. Trotz ausgeprägter

Schichtdickenoszillationen und einer damit vermutlich glatten Oberfläche, zeigen bei 725°C und 740°C gewachsene Schichten Anzeichen von Relaxation (rechts). Dabei ist zu erkennen, dass die Relaxation bei der Probe, die bei 725°C gewachsen wurde, deutlich ausgeprägter ist. Neben der stärkeren Verspannung kann auch die geringe Mobilität der Adatome bei 725°C ursächlich für die verstärkt auftretende Relaxation sein. Eine Besonderheit bezüglich der Relaxation stellt Probe 5 dar, welche bei 725°C und stark reduziertem TMAI- und TMGa-Angebot gezüchtet wurde. Die Röntgenbeugungsbilder der (0002)- und (10 $\bar{1}0$)-Reflexe sind in Abb. 4.36 dargestellt, wobei zu erkennen ist, dass die Schicht stark relaxiert ist und keine homogene Komposition hat.

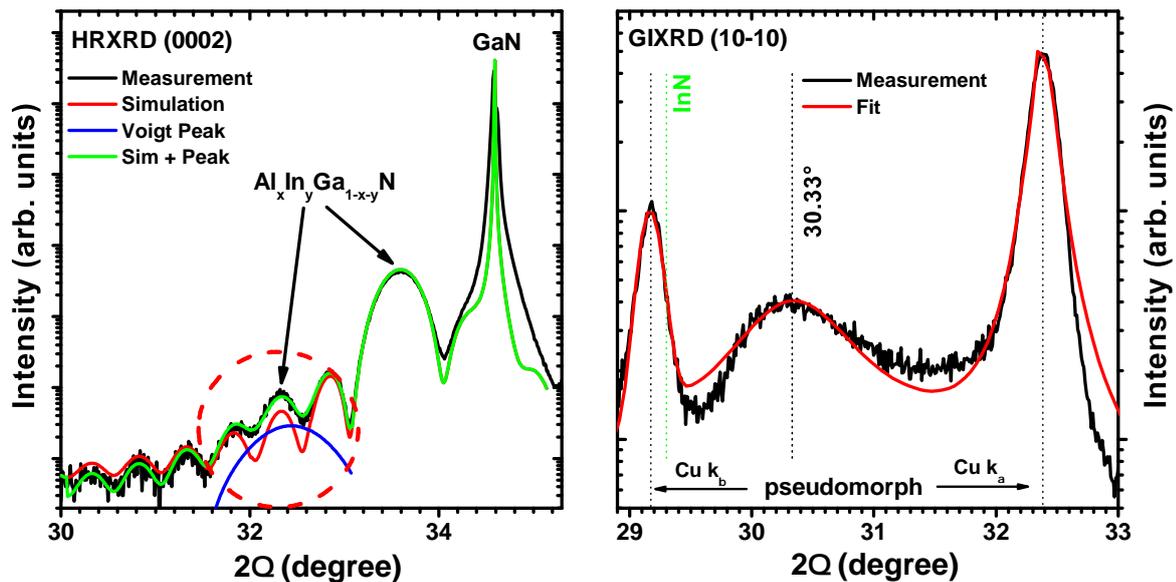


Abbildung 4.36.: $\Theta/2\Theta(0002)$ - und $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Röntgenbeugungsbilder der Probe 5 (725°C). Die deutliche Abweichung zwischen Simulation (rot) und Messung (schwarz) des (0002)-Beugungsbilds kann mittels einer zusätzlichen Pseudo-Voigt-Funktion (blau) angepasst werden (grün). Die starke Asymmetrie des $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Reflex bei 30,33° zeigt, dass Teile des Materials relaxiert sind.

Besonders im $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbild ist neben dem AlInGa_N-Hauptreflex bei 33,59° ein weiterer kleiner Reflex bei 32,40° (rot eingekreist) vorhanden. In beiden Fällen können die resultierenden *a*-Gitterkonstanten wieder nur einer Kompositionsgeraden zugeordnet werden. Trotz der deutlichen Anzeichen von Relaxation sind ausgeprägte Schichtdickenoszillationen vorhanden, weshalb eine geschlossene glatte Schicht vorhanden sein muss. Die Abweichung zwischen Messung (schwarz) und Simulation (rot) im Bereich des schwachen Reflexes bei 32,40°, kann durch die Addition mit einer einfachen Pseudo-Voigt-Funktion (blau) angepasst werden (grün). Dies belegt, dass zusätzlich zu der Schicht Bereiche vorhanden sein müssen, in

denen Material mit einer deutlich höheren Indiumkonzentration vorhanden sind. Die schwache Ausprägung und die hohe Halbwertsbreite (0.9°) des Reflexes deuten auf eine geringe Materialmenge, eine breite Kompositionsverteilung oder eine geringe Kohärenzlänge hin. Auch in den GIXRD-Messungen ist ein zusätzlicher Reflex bei 30.33° zu erkennen, der stark asymmetrisch ist und sich nicht sinnvoll mit einer Doppel-Pseudo-Voigt-Funktion ($K_{\alpha 1,2}$) anpassen lässt. Ob die Asymmetrie die Ursache eines Kompositions- oder Verspannungsgradienten ist, kann anhand der vorliegenden Daten nicht eindeutig geklärt werden. Dagegen ist sicher, dass das Material einen sehr hohen Indiumgehalt hat.

Tiefenaufgelöste GIXRD-Scans der Probe 5 (Abb. 4.37) zeigen, dass mit zunehmendem Eintrittswinkel α der nicht pseudomorphe Reflex verschwindet, womit die relaxierten Materialbereiche nahe der Probenoberfläche liegen müssen. Eine zusätzliche FEREM-Aufnahme der Oberfläche zeigt, dass die Probe aus einer geschlossenen AlInGaN-Schicht und darauf gewachsenen 50 - 150nm großen Hügelchen besteht.

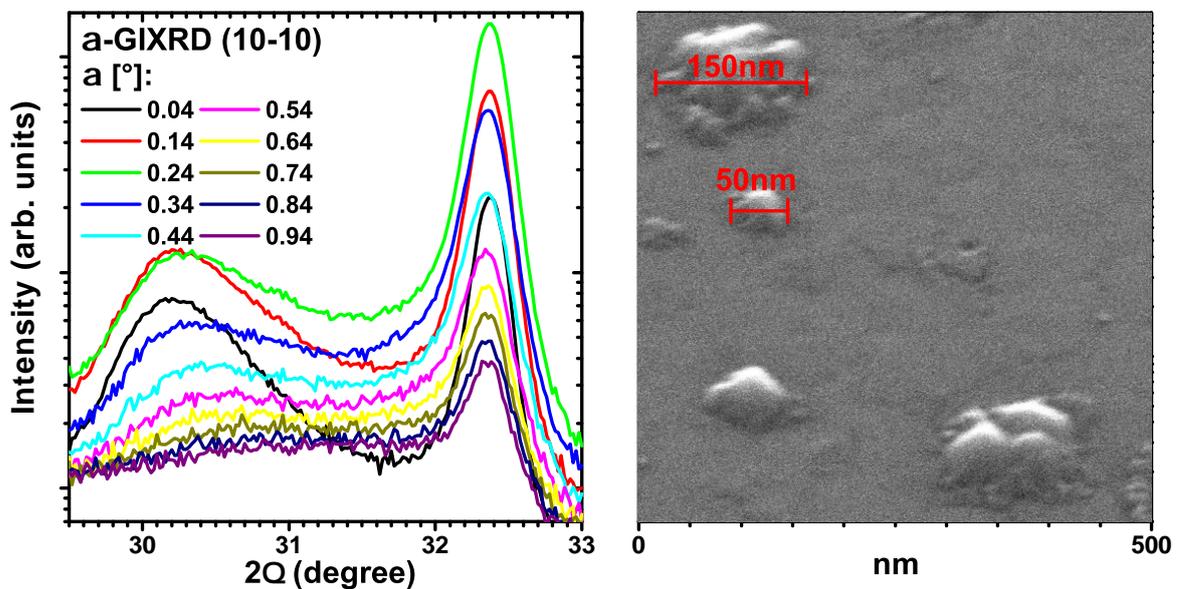


Abbildung 4.37.: Tiefenaufgelöster $\Theta/2\Theta$ -Scan am $\Theta/2\Theta(10\bar{1}0)$ -Reflex der Probe 5 und FEREM-Aufnahme der Probenoberfläche 30° verkippt zur Oberflächennormale. Mit zunehmender Eindringtiefe des Röntgenstrahls verschwindet der Reflex des relaxierten Materials, was im FEREM-Bild als ca. 50 - 150nm große Hügelchen zu erkennen ist, da das Signal der pseudomorphen AlGaInN-Schicht zunimmt.

Aus dem Zusammenhang der Röntgen- und FEREM-Messungen ergibt sich damit folgendes Bild: In der ersten Phase des Wachstums entsteht eine pseudomorphe zusammenhängende Schicht, deren Schichtdickenszillationen in den $\Theta/2\Theta(0002)$ -Beugungsbildern deutlich zu erkennen sind. Wird die Verspannungsenergie zu hoch, ändert sich der Wachstumsmodus vom

Frank-van-der-Merwe Modus zu einem 3d-Wachstum. Ein ähnliches Verhalten wurde auch im Falle der Relaxation bei AlInN beobachtet (siehe Kapitel 4.3.2). Ob ein räumlicher Zusammenhang zwischen durchstoßenden Versetzungsbündeln und den Inseln besteht, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig geklärt werden, wird aber in der Literatur diskutiert [169]. Auch bei höheren Wachstumstemperaturen wurde ein Übergang vom 2d- zum 3d-Wachstum beobachtet, wobei die dreidimensionalen Strukturen einen deutlich kleineren Indiumgehalt als die darunter liegende Schicht haben [126]. Dieses Verhalten wird durch den stärkeren Dampfdruck des Indiums bei höheren Temperaturen verursacht und steht somit in keinem Widerspruch zu den vorliegenden Ergebnissen: Auch beim AlInN-Wachstum wurde festgestellt, dass zwischen 700°C und 740°C eine kritische Wachstumstemperatur existiert, unterhalb derer reines InN erzeugt werden kann (siehe Kapitel 4.2.2).

Da mit Röntgenuntersuchungen im Gegensatz zu ternärem Material die Komposition nur auf eine Gerade eingegrenzt werden kann, wurden zusätzlich RBS- und GIXRF-Messungen zur Bestimmung der Konzentration durchgeführt. Da beide Messmethoden mit einem deutlich höheren Aufwand verbunden sind und nicht am Institut durchgeführt werden konnten, wurde nur an jeweils zwei Proben die Zusammensetzung bestimmt. Die RBS-Messungen wurden von J. Cieslak (Friedrich-Schiller-Universität Jena) und die GIXRF-Messungen von Dr. B. Pollakowski (PTB Berlin) durchgeführt. Auf eine detaillierte Beschreibung der Messungen wird hier verzichtet, da vorrangig die bestimmten Konzentrationen entscheidend sind.

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, kann aus den Wachstumsparametern und Eigenschaften der ternären Materialien eine zu erwartende Komposition der quaternären Schichten extrapoliert werden. Alle Ergebnisse sind in der Abb. 4.38 dargestellt, wobei die Ergebnisse der HRXRD $\Theta/2\Theta(0002)$ -Messungen als Kompositionsgeraden dargestellt sind (beide Proben pseudomorph auf GaN) und als Referenz dienen. Eine gute Übereinstimmung ist zwischen den GIXRF- und der Kompositionsgerade zu erkennen, während sowohl die aus der Extrapolation errechneten wie auch die RBS-Werte deutlich von der Gerade abweichen. Insgesamt ist der deutliche Trend zu einem steigenden Aluminium- und sinkendem Indiumeinbau mit steigender Temperatur zu erkennen.

Von vergleichenden RBS- und XRD-Messungen an AlInN ist bekannt, dass die ermittelten Kompositionen sich deutlich unterscheiden können [170]. Diese Abweichung vom Vegard'schen Gesetz wird auf eine Störung der Indiumverteilung im Kristallgitter zurückgeführt, welche durch den starken Größenunterschied der Indium- und Aluminiumatome verursacht ist. Dieses Verhalten wird auch anhand theoretischer Berechnungen vorhergesagt [171]. Neuere Studien belegen allerdings, dass zumindest im Bereich des gitterangepassten Wachstums die Abweichung vom Vegard'schen Gesetz vernachlässigbar ist [172]. Die Diskrepanz zwischen den extrapolierten Werten und der Kompositionsgerade kann nicht

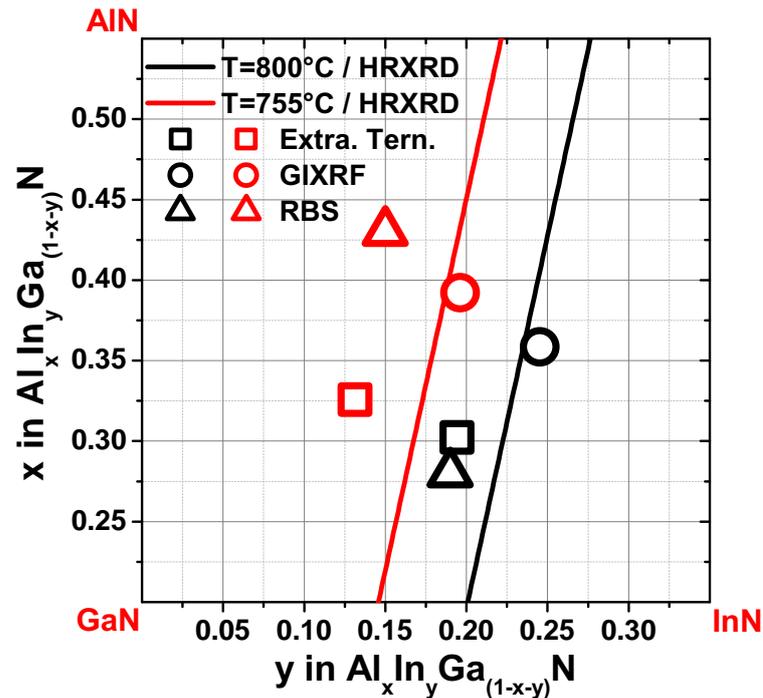


Abbildung 4.38.: Vergleich der mittels XRD, RBS und GIXRF gemessenen Kompositionen zweier Proben, die bei 755°C und 800°C Wachstumstemperatur erzeugt wurden. Zusätzlich sind die angestrebten Kompositionen dargestellt.

alleine auf die bekannte Varianz der Reaktortemperatur zurückgeführt werden, da dies eine Verschiebung von ca. 20°C bedeuten würde: Sowohl die ternären- als auch die quaternären Schichten wurden in einer Serie bei einem ausreichend belegten Liner gewachsen. Eine einfache Extrapolation der ternären Wachstumsparameter kann zwar einen Anhalt liefern, ist aber wegen der Änderung der spezifischen Wachstumsraten der binären Komponenten stark fehlerbehaftet.

Die hier vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass ohne zusätzliche Untersuchungen an mehr Proben die Komposition quaternärer Proben nicht zweifelsfrei bestimmbar ist. Auch ist anhand der vorliegenden Ergebnisse keine sinnvolle abschließende Einschätzung des Fehlers der einzelnen Methoden möglich. Auch wenn die mit GIXRF bestimmten Kompositionen näher an der Kompositionsgeraden liegen als die mittels RBS ermittelten Werte, so kann doch keine Aussage getroffen werden, ob die Werte zutreffender sind: Eine Komposition kann direkt auf der Geraden liegen und trotzdem falsch sein, da prinzipiell jeder Wert auf der Geraden möglich ist. Zusätzlich ist unklar, ob die hier dargestellte Kompositionsgerade nicht mit dem Fehler der Abweichung vom Vegard'schen Gesetz behaftet ist.

Neben den bisherigen Analysen könnte auch die Photolumineszenz Aufschluss über die Zusammensetzung der Proben liefern, wobei auch aus den Photolumineszenzdaten maximal

eine Kompositionsgerade abgeleitet werden kann. Da aber für AlInGaN eine ähnlich ausgeprägte Stokes-Verschiebung zu erwarten ist wie für InGaN und AlInN und auch über diese Größe wenig bekannt ist, erscheint eine Abschätzung der Komposition auf Grundlage von PL-Ergebnisse nicht sinnvoll. Trotzdem sind die vorhandenen PL-Ergebnissen bemerkenswert, da bis dato keine Photolumineszenzspektren von quaternärem Material in diesem Wellenlängenbereich veröffentlicht wurden.

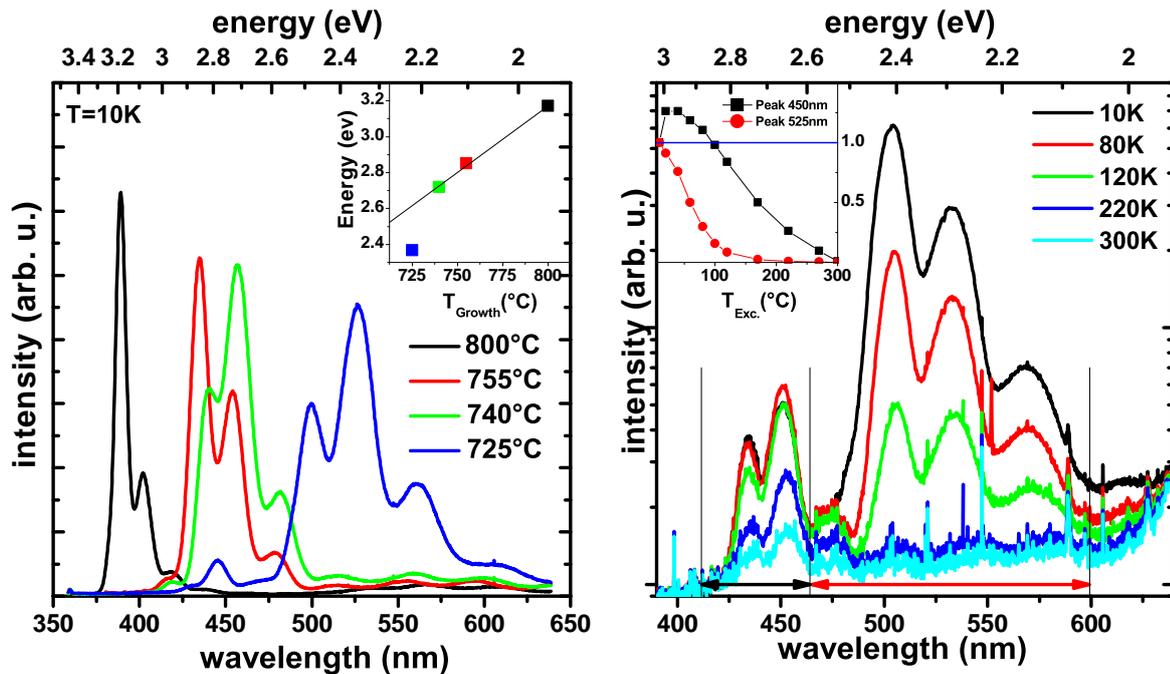


Abbildung 4.39.: a) 10K Photolumineszenz verschiedener AlInGaN-Schichten die bei unterschiedlichen Temperaturen erzeugt wurden. Mit steigender Wachstumstemperatur verschiebt die Lumineszenz zu höheren Energien (Inset). b) Photolumineszenz der Probe die bei 725°C gewachsen wurde bei verschiedenen Temperaturen. Mit steigender Temperatur nimmt Intensität der langwelligeren Lumineszenz (ca. 525nm) deutlich stärker als die der Kurzwelligen (ca. 450nm) ab.

Die Proben wurden bei 10K mit einem Helium-Cadmium-Laser mit einer Energie von 3.81eV oberhalb der Bandkante angeregt, wobei die Emission des GaN bei 363nm nicht detektiert wurde. Da die Schichten auf Siliziumsubstrat gewachsen sind, ist die Lumineszenz durch ausgeprägte Fabry-Perot-Oszillationen überlagert, welche die exakte Bestimmung der Lumineszenzmaxima erschweren. Im Inset sind die Emissionsenergien der Strukturen über der Wachstumstemperatur gezeigt, wobei der bei der Ermittlung gemachte Fehler in etwa der Größe der Kästchen entspricht (Abb. 4.39a).

Mit steigender Temperatur verschiebt die Lumineszenz zu höheren Energien, da der Indiu-

meinbau reduziert wird. Eine Änderung des Al/Ga-Verhältnisses leistet zu dieser Verschiebung mit hoher Wahrscheinlichkeit nur einen kleinen Beitrag. Während zwischen 800°C und 740°C ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Emissionsenergie und Wachstumstemperatur besteht, ist die Lumineszenz der Probe 5 (725°C) deutlich abweichend zu einer niedrigeren Emissionsenergie verschoben. Wie bei anderen indiumhaltigen Nitriden steigt bei sinkender Emissionsenergie auch die spektrale Breite der Emission deutlich an.

Von Probe 5 (725°C) ist bekannt, dass sie neben einer geschlossenen pseudomorphen Schicht zusätzlich eine hoch indiumhaltige dreidimensionale Struktur an der Oberfläche hat. Temperaturabhängige PL-Untersuchungen dieser Probe zeigen, dass sie auch bezüglich ihrer Lumineszenz ein außergewöhnliches Verhalten hat (Abb. 4.39b): Bis 80K nimmt ausschließlich die Intensität der langwelligen (ca. 525nm) Lumineszenz ab, während die der kurzwelligen (ca. 450nm) zunimmt. Dieser Zusammenhang ist im Inset gesondert dargestellt, wofür jeweils die in den mit Pfeilen gekennzeichneten Bereichen (Hauptbild) integrierte Lumineszenz auf ihren Wert bei 10K normiert wurde.

Wie bei InGaN-Schichten kommt es zu einer thermischen Aktivierung von Ladungsträgern in höhere Energieniveaus [151], wobei dieser Prozess wegen des großen energetischen Unterschieds von ca. 0.4eV auch noch bei deutlich höheren Temperaturen (bis $\approx 110\text{K}$) erfolgt, als bei InGaN-Potentialfluktuationen. Da die XRD-Untersuchungen der Probe zeigen, dass die AlInGaN-Schicht pseudomorph und damit wahrscheinlich auch weitgehend homogen ist, sind die starken Potentialfluktuationen vermutlich durch die sehr indiumreichen dreidimensionalen Inseln auf der Oberfläche verursacht. Die thermische Umladung erfolgt in diesem Fall zwischen den Inseln und der Schicht, wobei diese mit 525nm respektive mit 450nm emittieren.

5. AlIn(Ga)N basierte Heterostrukturen

5.1. Feldeffekt Transistoren

Die einzigartige Kombination von hoher Driftsättigungsgeschwindigkeit ($\approx 3.1 \frac{cm}{s}$) [173] und hoher Durchbruchfeldstärke ($\approx 5 \cdot 10^6 \frac{V}{cm}$) [34] machen GaN zu einem idealen Kandidaten für RF- und Hochleistungselektronik [174]. Neben bereits kommerziell verfügbaren AlGaN/GaN-HFETs, wurden in den letzten Jahren große Fortschritte mit AlInN/GaN-basierten HFETs [175] erzielt, wobei diese heute bei höherer Leistung dieselben Grenzfrequenzen wie AlGaN/GaN-HFETs erreichen [14][15]. Da n-Kanal-HFETs auf Basis von AlInN schon umfangreich untersucht wurden [176][177], sind sie nicht Thema dieser Arbeit.

Sowohl bei AlGaN wie AlInN HFETs erfolgt die Leitung in einem n-Kanal welcher prinzipiell, wegen der geringeren relativen Elektronenmasse besser für RF- und Hochleistungstransistoren geeignet ist als ein p-Kanal. FETs mit p-Kanal, auf Basis von GaN/AlGaN, bei welchen die Wachstumsrichtung von *Ga-face* zu *N-face* gedreht ist [178], werden deshalb bisher nicht für RF- und Hochleistungsbauelemente eingesetzt. Trotzdem besteht großes Interesse an p-

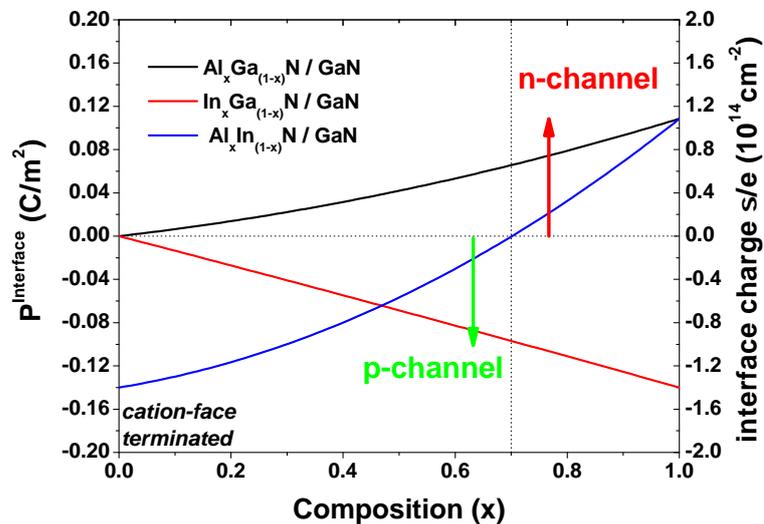


Abbildung 5.1.: Grenzflächenpolarisation und Grenzflächenladungsträgerdichte der auf GaN pseudomorph gewachsenen ternären Verbindung. Für InGaN und $Al_{1-x}In_xN$ mit $x > 0.3$ sollte sich an der Grenzfläche ein p-Kanal bilden.

Kanal-FETs, da sich in Kombination mit einem n-Kanal-FET eine CMOS-ähnliche Logik herstellen ließe, welche, wegen der großen Bandlücke der Nitride, auch bei hohen Temperaturen ($>500^\circ\text{C}$) arbeiten würde und sehr strahlungshart ist. Die Änderung der Wachstumsrichtung von *Ga-face* zu *N-face* in einem Bauelement ist zwar prinzipiell möglich [179], bisher wurde aber kein Logikbauelement mit diesem Verfahren demonstriert, was auf technologische Probleme schließen lässt.

Eine Alternative ist, unter Beibehaltung der Wachstumsrichtung, einen p-Kanal an einer InGaN/GaN- oder AlInN/GaN-Grenzfläche zu erzeugen. Wie aus Abb. 5.1 ersichtlich, ist für AlInN dabei eine Indiumkonzentration von über 30% Voraussetzung. Während ein p-Kanal-FET auf Basis von InGaN schon demonstriert [180], das Konzept dann aber wegen der geringen Leistungsfähigkeit des Bauelements nicht weiterverfolgt wurde, scheiterte die Untersuchung des AlInN p-Kanals bisher an der schlechten kristallinen Qualität von AlInN mit hohem Indiumgehalt.

Da im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal hochqualitative Schichten mit hoher Indiumkonzentration erzeugt werden konnten, kann das Konzept eines p-Kanal-FETs hier das erste Mal untersucht werden.

Für die Herstellung eines p-Kanals werden GaN-Pseudosubstrate verwendet, welche sich nur geringfügig von der in Abb. 4.3 gezeigten Struktur unterscheiden: Um einen semi-isolierenden Puffer zu erhalten, wird hochohmiges Si(111) ($> 10\text{k}\Omega$) verwendet und die untere GaN-Schicht zusätzlich mit Eisen dotiert, welches im GaN einen tiefen Akzeptor bildet. Auf dem semi-isolierenden GaN-Pseudosubstrat wird dann eine $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ -Schicht mit $x > 0.3$ epitaktisch abgeschieden. Grundvoraussetzung für die Bildung eines p-Kanals ist dabei, dass das AlInN pseudomorph zum GaN ist, um durch die Verspannung maximale Piezofelder zu erzeugen.

Die Leitfähigkeit der Strukturen wird mit Halleffekt-Experimenten überprüft, wobei, um zur Minimierung des Einflusses der Probengeometrie das van-der-Pauw Verfahren verwendet wird. Die ohmschen Oberflächenkontakte werden mit In/Zn realisiert, welches bei 350°C in die Oberfläche legiert wird und dabei runde Kontaktflächen mit einem Durchmesser von $\approx 0.75\text{mm}$ bildet. Alle hier gezeigten Messungen wurden von K. M. Günther unter Anleitung von Dr. H. Witte durchgeführt.

Für die Leitung in einem p- oder n-Kanal, wo jeweils die Dichte der Majoritätsladungsträger viel höher als die der Minoritätsladungsträger ist, ist die Leitfähigkeit σ das Produkt aus Ladungsträgerdichte p (n), -beweglichkeit μ und der Elementarladung. Streuprozesse, welchen die Ladungsträger unterliegen, begrenzen ihre Beweglichkeit. Von besonderer Bedeutung bei ternären Materialien ist dabei, neben den Streuprozessen an Phononen, an ionisierten Störstellen und an Piezofeldern, die Legierungstreuung. Die spezifischen Widerstände aller

Streuprozesse, welche sich nach der Matthiessen'schen Regel addieren, sind in verschiedenem Ausmaß abhängig von der Temperatur. Temperaturabhängige Halleffektmessungen können daher Aufschluss über die Ausprägung der einzelnen Streuprozesse und die thermische Aktivierung von Störstellen geben, womit sie wichtige Informationen über die Transporteigenschaften der Ladungsträger im Halbleiter liefern.

Die wesentlichen Ergebnisse der Halleffektmessungen an p-Kanal AlInN/GaN-Strukturen lassen sich an zwei Proben demonstrieren, deren wesentliche Eigenschaften in Tabelle 5.1 aufgelistet sind. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, wird bei der undotierten Probe A eine

Probe	d [nm]	In [%]	Mg [sccm]	Verspannung	ρ [Ωcm]	Ladungsträger [cm^{-2}]	μ [cm^2/Vs]
A	15.2	34	0	pseudomorph	0.851	$p = 1.07 \cdot 10^{13}$	6.87
B	12.0	34	200	pseudomorph	2.094	$n = 6.22 \cdot 10^{13}$	4.79

Tabelle 5.1.: Dicke, Indiumgehalt, Mg-Dotierfluss, Verspannungszustand, spezifischer Widerstand, Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit der Proben A und B bei Raumtemperatur.

geringe p-Leitfähigkeit festgestellt, wobei die korrespondierende temperaturabhängig Halleffektmessung von Probe A in Abb. 5.2 dargestellt ist. Sowohl die Dichte wie auch die Beweg-

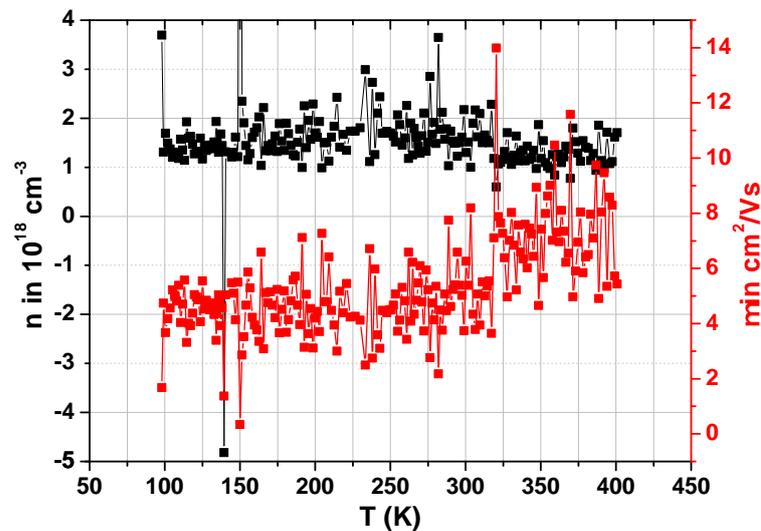


Abbildung 5.2.: Temperaturabhängige Halleffektmessung der Probe A. Die Dichte und Beweglichkeit der Ladungsträger ändert sich über den gesamten Temperaturbereich nur wenig.

lichkeit der Löcher ändert sich über den gesamten Temperaturbereich weniger, als allgemein für ein 2DHG zu erwarten wäre. Deshalb sind starke Zweifel an der Ausbildung eines 2DHG angebracht. Dass zusätzlich gerade die Probe, bei welcher das AlInN nicht dotiert wurde,

p-leitend ist und die p-dotierte Probe dafür n-leitend, ist irritierend und wirft die Frage auf, wie die gemessenen Leitfähigkeiten zustandekommen.

„Halleffektmessungen“ ohne Magnetfeld zeigen, dass auch hier eine Hallspannung gemessen wird. Damit besteht offensichtlich Weise für die Halleffektmessungen (mit Magnetfeld) ein Offset, welcher das Messergebnis beeinflusst. Um einen direkten Vergleich zwischen der Messung und dem Messartefakt zu haben, wurden zeitabhängige Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt, bei welchen nach 250 Minuten das Magnetfeld abgeschaltet wurde. Die Ergebnisse dieser Messungen sind für die Proben A und B in Abb. 5.3 dargestellt. Für beide

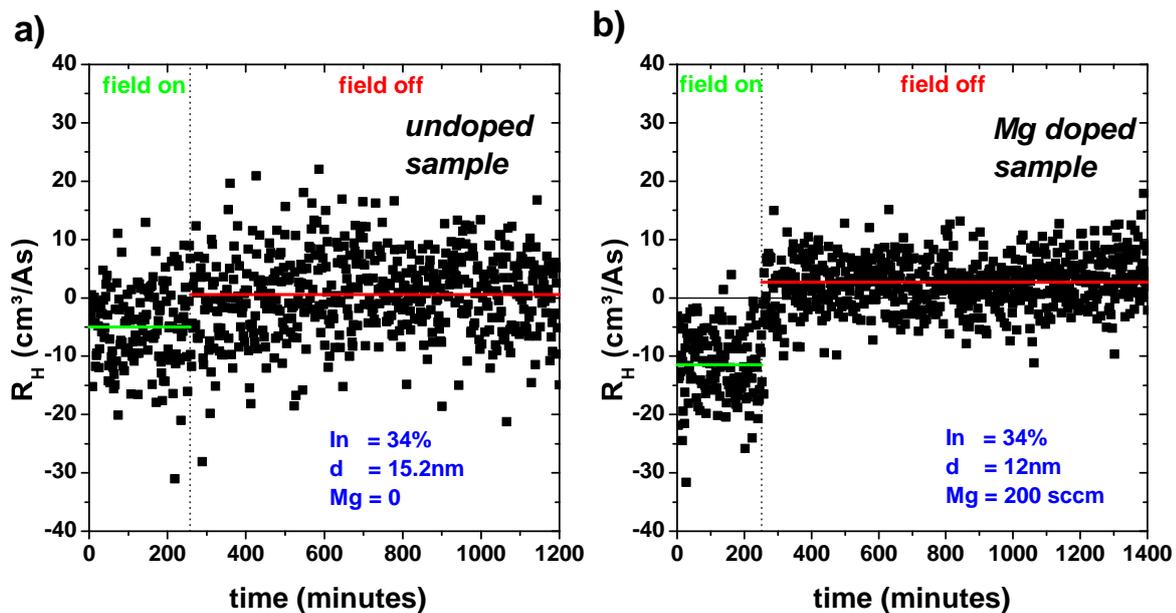


Abbildung 5.3.: Transienten des Hallkoeffizienten der Probe A und der Mg-dotierten Probe B. Wird das Magnetfeld abgeschaltet, so geht der Hallkoeffizient nicht auf 0 zurück.

Proben wird über die gesamte Messzeit ein stark schwankender Hallkoeffizient gemessen. Nach dem Abschalten des Magnetfeldes sinkt der Betrag des Hallkoeffizienten, geht aber nicht wie zu erwarten auf 0 zurück. Eine Erklärung für diesen Offset könnten die starken internen piezoelektrischen Felder sein, welche damit auch Ursache des Rauschens sein könnten. Diese Vermutung wird durch lange Relaxationszeiten des Hallkoeffizienten auf den Wert des Offsets ($> 1\text{h}$) gestützt, welche auf eine sehr langsame Umladung der internen Felder schließen lässt. Dieses Verhalten wurde bei mehreren mit Magnesium dotierten Proben beobachtet [181], ist hier aber aufgrund des starken Rauschens nicht zu erkennen.

Dass der Hallkoeffizient der Mg-dotierten Probe B deutlich höher als der der undotierten Probe A ist, deutet auf eine Kompensation von Elektronen durch die Mg-Akzeptoren in der AlInN-Schicht hin. Dies konnte bestätigt werden, indem die Probe B bei 700°C getempert und

damit mehr Mg-Akzeptoren aktiviert werden konnten. Der Vergleich zweier I-U Kennlinien der nicht getemperten und der getemperten Probe offenbart einen Anstieg des Widerstands um sechs Potenzen (siehe Abb. 5.4). Dies kann auf die Kompensation von Elektronen durch Mg-Akzeptoren zurückgeführt werden.

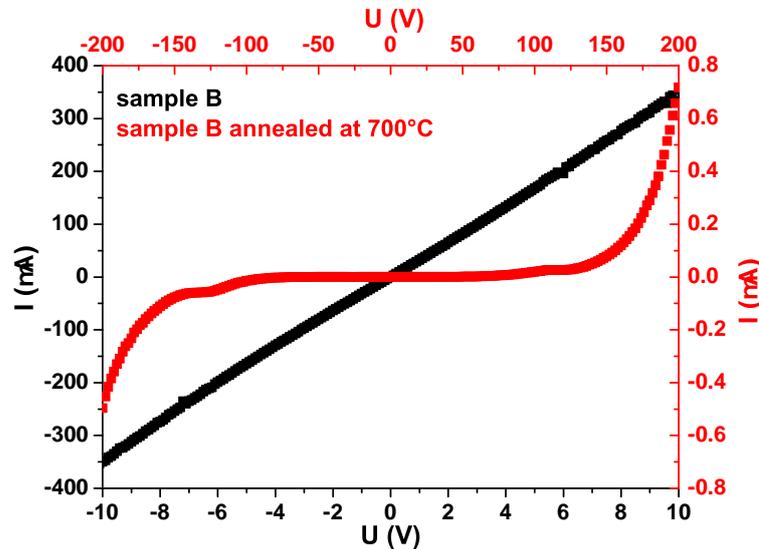


Abbildung 5.4.: I-U-Kennlinien der Mg-dotierten Probe B vor und nach dem Tempern bei 700°C. Die starke Abnahme der Leitfähigkeit ist auf die Aktivierung von Mg-Akzeptoren zurückzuführen.

Anhand dieses Versuchs wird das wesentliche Problem für die Bildung eines p-Kanals deutlich: Damit sich Löcher an der Grenzfläche zwischen AlInN und GaN sammeln und dadurch einen p-Kanal bilden können, muss das Fermi-Niveau im Bereich des Kanals unterhalb des Valenzbands sein. Dieser Fall kann bei n-leitendem AlInN nicht auftreten, weshalb eine ausreichend hohe p-Dotierung notwendig ist.

Um zu überprüfen wie hoch die p-Dotierung sein müsste, wurde die Struktur mit nextnano [182] simuliert, wobei alle elastischen und piezoelektrischen Konstanten, die Bandlücken und die Bandoffsets an die in dieser Arbeit verwendeten Werte angepasst wurden. Für das GaN und AlInN wurde eine Hintergrunddotierung mit einem tiefen Donator (536meV) bei einer Konzentration von $6.6 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ [54] und für den Mg-Akzeptor eine Energie von 200meV angenommen.

Die Ergebnisse der Simulationen für vier verschiedene Akzeptorkonzentrationen sind in Abb. 5.5 zu sehen. Wird von einer Akzeptorkonzentration von $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (a) ausgegangen, wobei alle Akzeptoren aktiv sind, dann bildet sich ein sehr schwacher p-Kanal. Mit steigender Zahl der Akzeptoren nimmt die Ladungsträgerkonzentration im 2DHG dann stark zu (b-d). Die

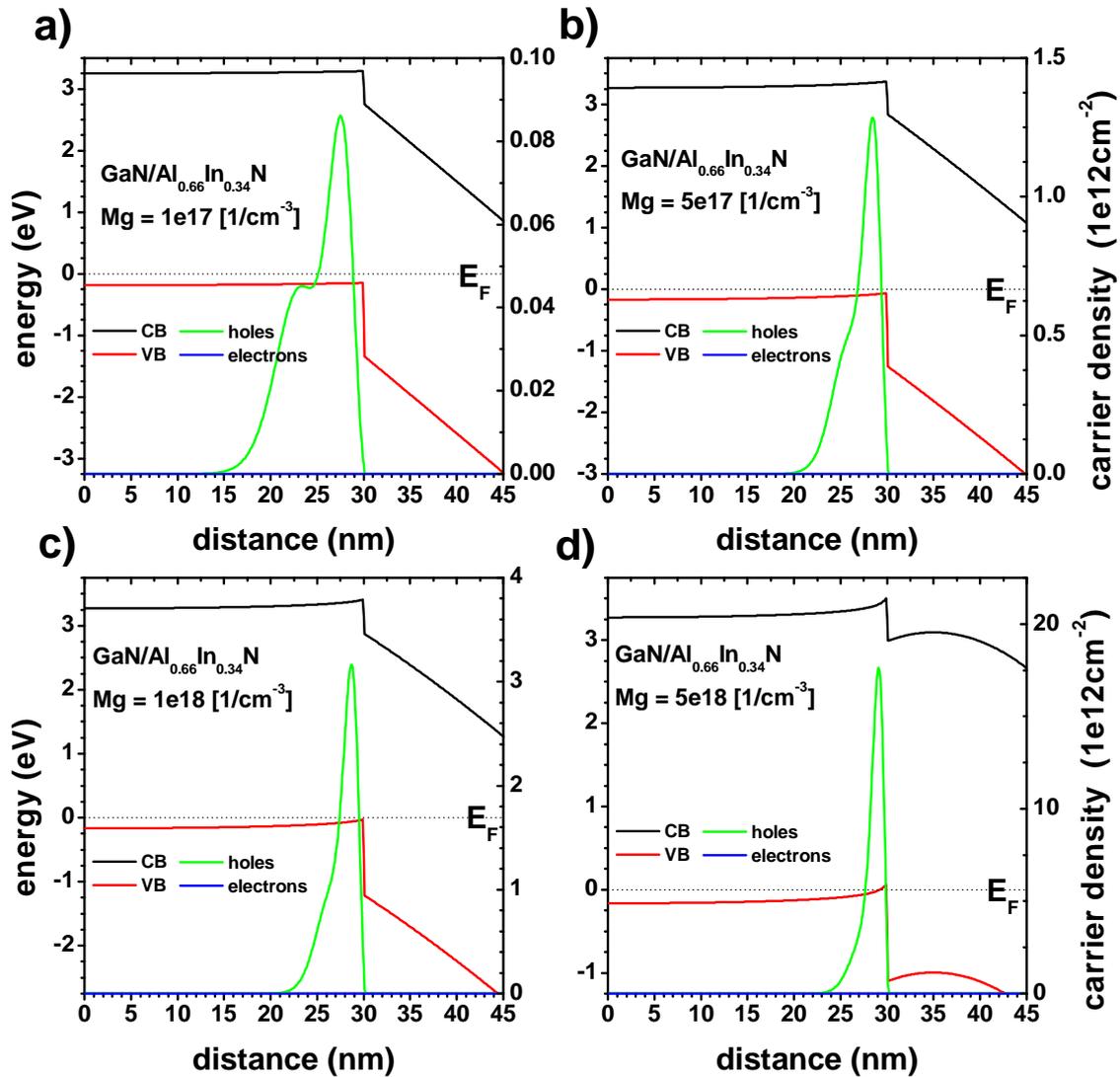


Abbildung 5.5.: Simulation der Bandstruktur und der Ladungsträgerdichte im Kanal einer GaN/AlInN-Struktur bei $T = 300\text{K}$. Wird die p-Dotierung im AlInN erhöht, so steigt auch die Löcherdichte im p-Kanal.

Simulationen zeigen damit, dass bei einer entsprechend hohen Akzeptordichte ein p-Kanal erzeugt werden kann. Es muss hier aber angemerkt werden, dass die für die Akzeptoren angenommenen Werte in der Realität vermutlich nicht erreicht werden können. GaN kann mit Magnesium bis zu $5 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ dotiert werden [183], wovon aber nur 1/100 thermisch aktiviert werden kann. Dies entspricht gerade einer Akzeptorkonzentration von $5 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$. Die Versuche, das AlInN mit Magnesium zu dotieren, haben aber gezeigt, dass bisher maximal eine Kompensation der Elektronen erreicht werden konnte. Ob eine so große Steigerung der Akzeptoren erreicht werden kann, dass sich ein 2DHG ausbildet, bleibt fraglich.

Einfacher wäre die Bildung eines p-Kanal vermutlich durch eine Steigerung des Indiumgehalts zu erreichen, wie die in Abb. 5.6 dargestellten Simulationen zeigen. Dafür wurden bei gleichbleibender Donator-Hintergrunddotierung der Indiumgehalt des $Al_{1-x}In_xN$ variiert ($x = 0.40, 0.34, 0.23, 0.17$). Wird das $Al_{1-x}In_xN$ mit $x = 0.34$ (b) nicht mit Magnesium dotiert, so

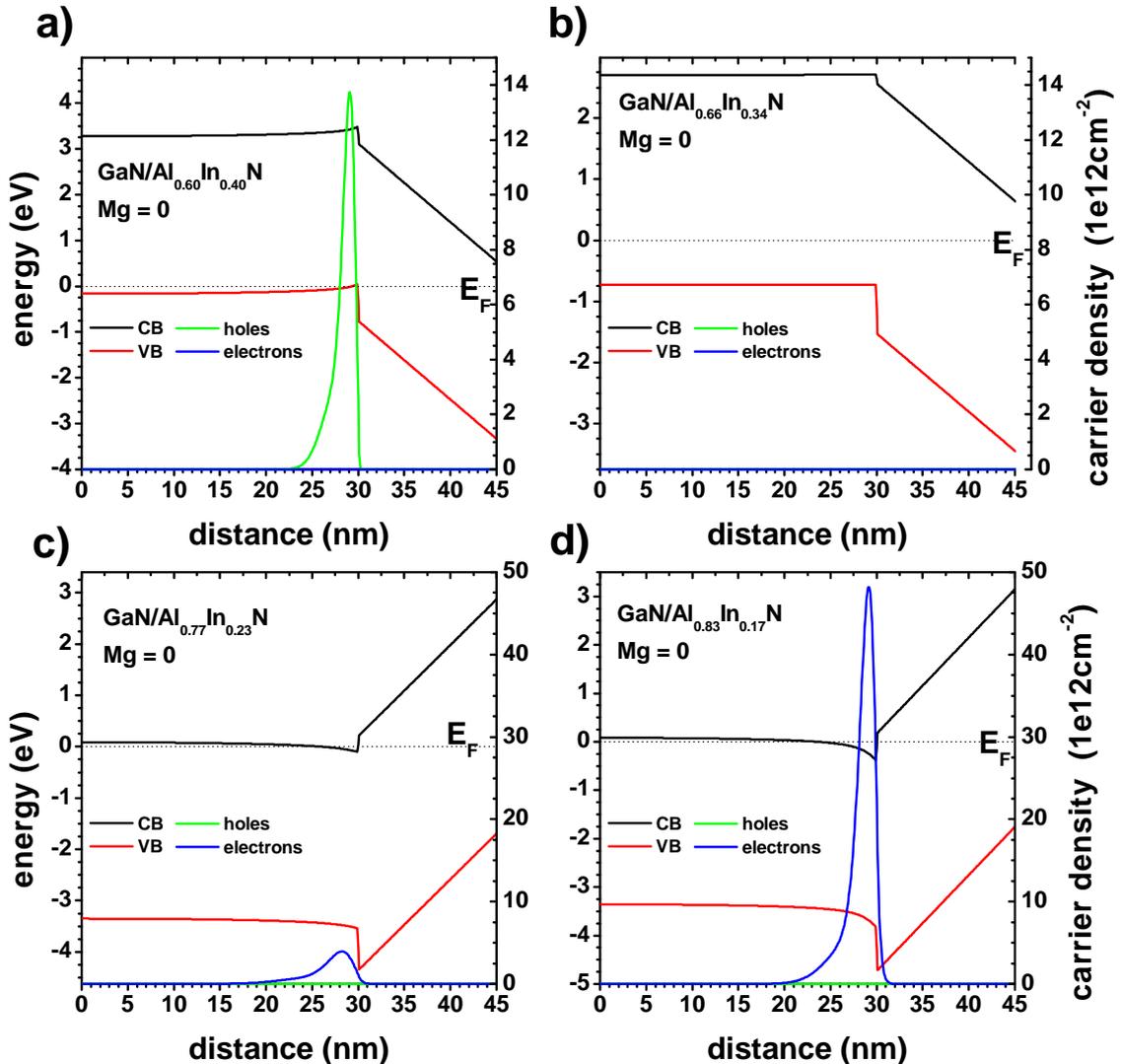


Abbildung 5.6.: Simulation der Bandstruktur und der Ladungsträgerdichte im Kanal einer GaN/AlInN-Struktur bei $T = 300\text{K}$. Abhängig von der Indiumkonzentration kann sich ein 2DHG oder 2DEG bilden. Die Bandverläufe a) und b) entsprechen einem Typ-II-Heteroübergang, die von c) und d) einem Typ-I-Heteroübergang. Ein 2DEG bricht bei einem Indiumgehalt von $\approx 24\%$ zusammen.

liegt das Fermi-Niveau etwa 800meV oberhalb des GaN-Valenzbands. Erst bei einer Indiumkonzentration von $x = 0.40$ (a) bildet sich ein ausgeprägtes 2DHG. Laut den Berechnungen,

ist bei $x = 0.23$ (c) nur noch ein schwaches 2DEG vorhanden. Entsprechende Halleffektmessungen haben an einer Struktur mit 24% Indiumgehalt das Zusammenbrechen des 2DEG bei einer Konzentration von 24% bestätigt [184]. Wie im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert wird, findet in diesem Bereich auch der Wechsel von Typ-I- zum Typ-II-Heteroübergang statt. Sinkt die Konzentration des Indiums auf den Wert für LM-AlInN (d), dann bildet sich an der Grenzfläche ein 2DEG. Die hierbei errechneten Werte für die Ladungsträgerkonzentration decken sich gut mit experimentell ermittelten Werten [48].

Mit Halleffektmessungen an den AlInN/GaN-FET-Strukturen konnte kein 2DHG an der $Al_{0.76}In_{0.34}N/GaN$ -Grenzfläche nachgewiesen werden, was auf den Mangel an verfügbaren Löchern zurückzuführen ist. Die Anzahl der Löcher durch eine Mg-Dotierung zu steigern scheiterte, da vermutlich nur die Elektronen des intrinsisch n-leitenden AlInNs kompensiert werden konnten. Die Simulationen zeigen, dass für einen Indiumgehalt von 34% mindestens eine Akzeptorkonzentration von $1 \cdot 10^{17} cm^{-3}$ notwendig ist, damit sich ein 2DHG bildet. So hohe Werte können zur Zeit aber nicht erreicht werden. Ein weiterer Ansatz ist den Indiumgehalt des AlInNs zu steigern, was aber nicht zu einer Relaxation führen darf. Dies ist, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, weder technologisch einfach zu realisieren, noch kann von einer ausreichend hohen kritischen Schichtdicke für pseudomorphes Wachstum ausgegangen werden. Wird das AlInN aber zu dünn, dann muss mit der Verarmung des p-Kanals durch Oberflächenladungen gerechnet werden.

Die Untersuchungen zeigen damit, dass ein p-Kanal-FET auf Basis von AlInN/GaN zur Zeit nicht umsetzbar ist. Bei entsprechenden Fortschritten in der p-Dotierung von Nitriden oder einem neuartigen Konzept zur Steigerung der kritischen Schichtdicke, bietet sich durchaus die Möglichkeit einer Realisierung.

5.2. Polarisationskontrolle in InGaN/AlInGaN-Heterostrukturen

Bei der Realisierung von nitridbasierten Lichtemittern, welche in *c*-Richtung gewachsen werden, wurden die starken Polarisationsfelder und der zugehörige QCSE früh als Problem für die geringe Effizienz bei langen Wellenlängen (grün) identifiziert [185]. Während bei niedrigen Anregungsdichten die Verkippung der Bänder in Wachstumsrichtung zu einer Verschiebung in den langwelligeren Emissionsbereich führt, tritt bei höheren Anregungsdichten eine Verschiebung zum kurzwelligeren Bereich auf. In Verbindung mit starker Indiumsegregation ist die Realisierung von LEDs und LDs im grünen Spektralbereich deshalb äußerst anspruchsvoll. Um den QCSE zu reduzieren, werden deshalb verschiedene Konzepte vorgeschlagen:

- Wachstum auf der nonpolaren *a*-Fläche
- Polarisationsreduktion durch Angleichung der Polarisation der QWs und Barrieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Polarisationsreduktion durch eine gezielte Abstimmung des Barrierenmaterials auf den QW untersucht. Dieses Verfahren wurde von Kim et al. [186] vorgeschlagen, um den feldinduzierten starken Effizienzabfall von nitridischen LEDs im langwelligen Emissionsbereich zu unterdrücken. Neben den theoretischen Berechnungen von Kim, wurden von Schubert et al. [47] auch erste experimentelle Ergebnisse veröffentlicht, die eine Reduktion des Effizienzabfalls belegen. Für weiterführende experimentelle Untersuchungen der Polarisationsreduktion durch den Einsatz von quaternären Materialien sind vorerst Berechnungen der auftretenden Felder, Verspannung und Bandstrukturen notwendig. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen dienen dabei in erster Linie zur Abschätzungen der Realisierbarkeit der Strukturen. Direkte Vorhersagen über die Steigerung der Effizienz der Strukturen können nur anhand von aufwendigeren theoretischen Berechnungen getroffen werden, welche im Rahmen einer Kooperation an der Universität Kassel durchgeführt wurden.

5.2.1. Konzept und Berechnungen

Um polarisationsreduzierte nitridische Lichtemitter zu erzeugen, wurden mehrere Grundannahmen aufgestellt:

- Der QW soll gegenüber dem Matrixmaterial (Barrieren) eine reduzierte Gesamtpolarisation aufweisen.
- Der QW muss eine niedrigere Bandlücke als das Matrixmaterial haben und es muss ein Typ-I-Heteroübergang an der Grenzfläche vorhanden sein.
- Die Verspannung der Struktur, welche auf einem GaN-Pseudosubstrat gewachsen ist, darf nicht zu Relaxation der Struktur führen.

Um die entsprechenden Berechnungen auszuführen, müssen für das ternäre Material InGaN und das quaternäre Material AlInGaN die spontane Polarisation, die piezoelektrische Polarisation, die Bandlücke, die energetische Lage des Valenzbands und die Verspannung berechnet werden. Die verschiedenen Methoden zu Berechnungen werden hier kurz vorgestellt, die benutzen Mathematica-Skripte sind im Anhang zu finden.

Spontane- und Piezoelektrische Polarisation:

Die spontane Polarisation der ternären Nitride ist bestimmt durch die Abweichung der Nitride von der idealen hcp-Struktur und dem damit verbundenen zellinternen Parameter $u = \frac{(Ga-Nc_1)}{c}$ [48]. Die spontane Polarisation ist dabei annähernd linear abhängig von u , welcher aber über der Komposition des ternären Materials nichtlinear ist. Für die spontane Polarisation der ternären Nitride sind die von Ambacher et al. [48] publizierten Werte experimentell gut bestätigt (Gleichung 2.4). Die Polarisation wird dabei als ein Polynom zweiter Ordnung mit einem nichtlinearitäts Faktor b (für *bowing*) beschrieben. Eine Interpolation der drei Polynome der drei ternären Materialien führt zur spontanen Polarisation des quaternären Materials (Abb. 5.7). Die analytisch korrekte Lösung für diese Interpolation wurde ursprünglich für die Berechnung von quaternären Bandabständen veröffentlicht [44]. Die piezoelektrische Polarisation in Wachstumsrichtung c kann direkt aus den Materialkonstanten C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} und der biaxialen Verspannung ε_1 errechnet werden (Gleichung 2.5), wobei die Materialparameter von Bernardini et al. [50] linear interpoliert werden.

Die Polarisation an Grenzfläche zwischen Barrieren und QW ergibt sich aus:

$$P_{tot} = P_{sp}^{barr} + P_{pz}^{barr} - P_{sp}^{QW} - P_{pz}^{QW} \quad (5.1)$$

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abb. 5.7 dargestellt.

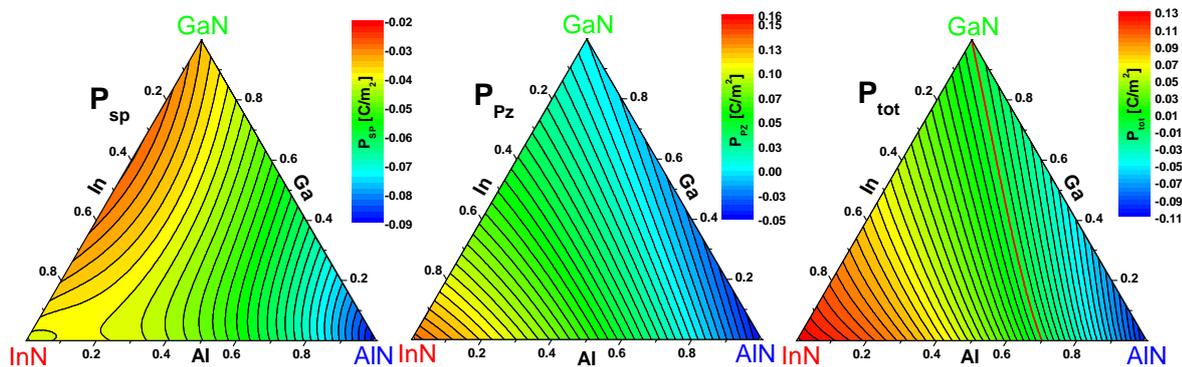


Abbildung 5.7.: Spontane-, piezoelektrische und Grenzflächenpolarisation von auf GaN pseudomorphem $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$.

Verspannung:

Die biaxiale Verspannung ϵ_1 für auf dem GaN-Puffer pseudomorph gewachsener Matrix und der QWs wird berechnet mit,

$$\epsilon_1 = \frac{a_{\text{GaN}} - a_{\text{alloy}}}{a_{\text{alloy}}} \quad (5.2)$$

wobei a_{alloy} die Gitterkonstante des relaxierten Materials ist. Für das quaternäre Material erfolgt eine lineare Interpolation zwischen den Werten der binären Konstituenten entsprechend dem Vegard'schen Gesetz.

Bandstruktur:

Die Bandlücke von relaxiertem $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$ kann aus der Interpolation der Bandlücken der ternären Materialien errechnet werden, wobei zur Interpolation der drei Polynome das Verfahren von Williams eingesetzt wird. Wird das Material verspannt, dann ändert sich die Energie der Bandlücke um,

$$dE = 2(a_{ct} - D_2 - D_4)\epsilon_1 + (a_{cz} - D_1 - D_3)\epsilon_3 \text{ mit } \epsilon_3 = -2C13/C33 \cdot \epsilon_1 \quad (5.3)$$

wobei alle (in Tab. 5.2 aufgelisteten) Parameter linear interpoliert werden. Die Änderung der

Parameter	Einheit	AlN	GaN	InN	Quelle
$E_g(300K)$	eV	6.213	3.437	0.675	[31][32]
a	nm	0.3112	0.3189	0.3545	[33]
valence band offset (VBO)	eV	-3.241	-2.258	-1.775	[163]
C13	GPa	94	68	70	[50]
C33	GPa	377	354	205	[50]
$a_{cz} - D_1$	eV	-4.31	-5.81	-3.62	[187]
$a_{ct} - D_2$	eV	-12.11	-8.92	-4.60	[187]
D_3	eV	9.12	5.47	2.68	[187]
D_4	eV	-3.79	-2.98	-1.74	[187]
E_{VB}	eV	-3.241	-1.750	-2.258	[188]
		AlGaIn	AlInN	InGaIn	
bandgap bowing	eV	-0.9	-1.77	5.36	[31] [41]
VBO bowing	eV	0	0.722	0.22	[189]

Tabelle 5.2.: Parameter zur Berechnung der Bandstruktur und Bandlücke.

Bandlücke dE wurde dann im Verhältnis (70/30) auf Leitungs- und Valenzband (dE_{CB}/dE_{VB}) aufgeteilt [190]. Für die untersuchten Heterostrukturen ist es zusätzlich wichtig, die absoluten Position der Valenz- und Leitungsbänder zu kennen, da für das Wachstum von AlInGaIn auf GaN über einen breiten Mischungsbereich ein Typ-II-Heteroübergang an der Grenzfläche

auftreten muss. Um die Breite dieses Bereichs abschätzen zu können, müssen deshalb die absoluten Bandposition von AlInGaN und GaN verglichen werden. Auch die VBOs der ternären Materialien weisen eine *bowing* auf, weshalb wieder eine Interpolation nach der Methode von Williams erfolgt. Die VBOs der binären Materialien wurden von King übernommen, das *bowing* für AlInN ($b = 0.85\text{eV}$) selbst ermittelt (siehe Kap. 4.2.4) und für InGaN ($b = 0.022\text{eV}$) aus der Literatur übernommen [189]. Für AlGaN ist kein *bowing* bekannt, weshalb linear interpoliert wird. Zur Berechnung der absoluten energetischen Position des VBs des quaternären Materials muss angemerkt werden, dass diese mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet ist, welche aus der breiten Streuung der VBOs der binären Materialien herrührt (siehe Tabelle 4.5).

Ist die Positionen des VB ermittelt, dann errechnet sich die Position des CB aus

$$E_{CB} = E_g + E_{VB} + dE \text{ mit } E_g = E_{CB} + dE_{CB} - E_{VB} - dE_{VB} \quad (5.4)$$

In Abb. 5.8 sind die Bandlücke und die Verspannung ε_1 von AlInGaN dargestellt, wobei von einem pseudomorphen Wachstum auf GaN ausgegangen wird. Zur Orientierung sei hier ein Wert für pseudomorphes Wachstum vom AlInN auf GaN erwähnt: Eine $\text{Al}_{0.66}\text{In}_{0.34}\text{N}$ -Einzelschicht kann bei einer Verspannung von $\varepsilon_1 = -0.022$ ($\approx -2\%$) bis zu einer kritischen Schichtdicke $h_c \approx 15\text{nm}$ pseudomorph gewachsen werden.

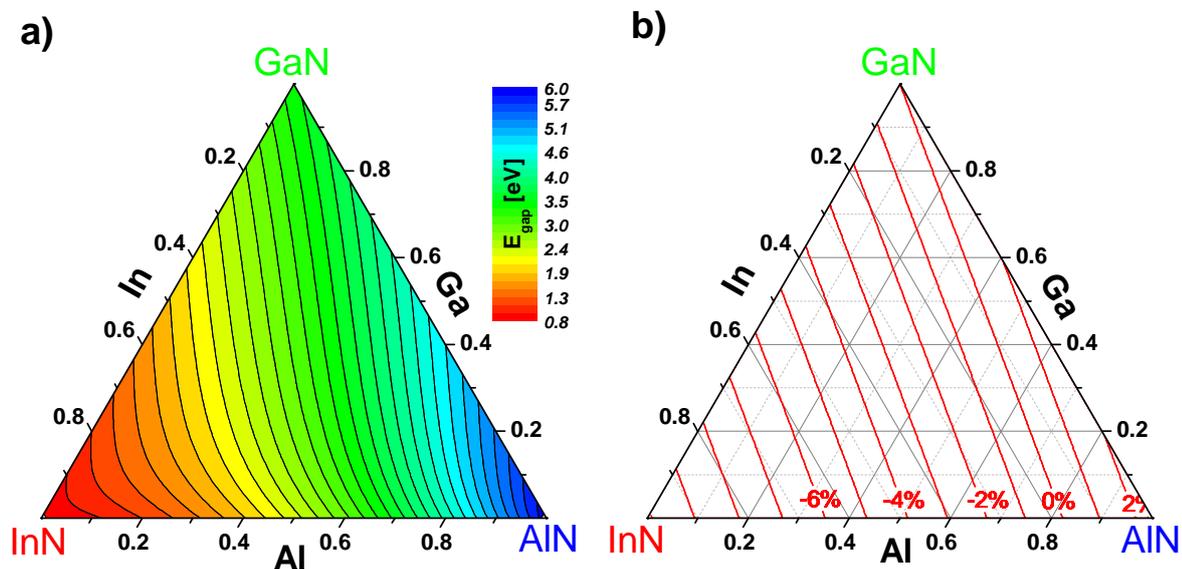


Abbildung 5.8.: a) Die Bandlücke und b) Verspannung für auf GaN pseudomorph gewachsenem $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$.

Typ des Bandverlaufs an denn Grenzflächen:

Wie bereits erwähnt ist die Kenntnis der Bandlücke alleine nicht ausreichend, um die Eigenschaften der quaternären QW-Strukturen zu verstehen. Es muss auch geklärt werden, in welchem Bereich eine Typ-I- oder Typ-II-Bandverlauf zu erwarten ist. Deshalb wurde für vier $In_xGa_{1-x}N$ -QWs, welche in einer quaternären Matrix eingebettet sind, diese Bereiche berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 5.9b zu sehen, wobei zum einfacheren Verständnis in 5.9a zusätzlich die Bandverläufe der auf GaN pseudomorphen ternären Materialien dargestellt sind.

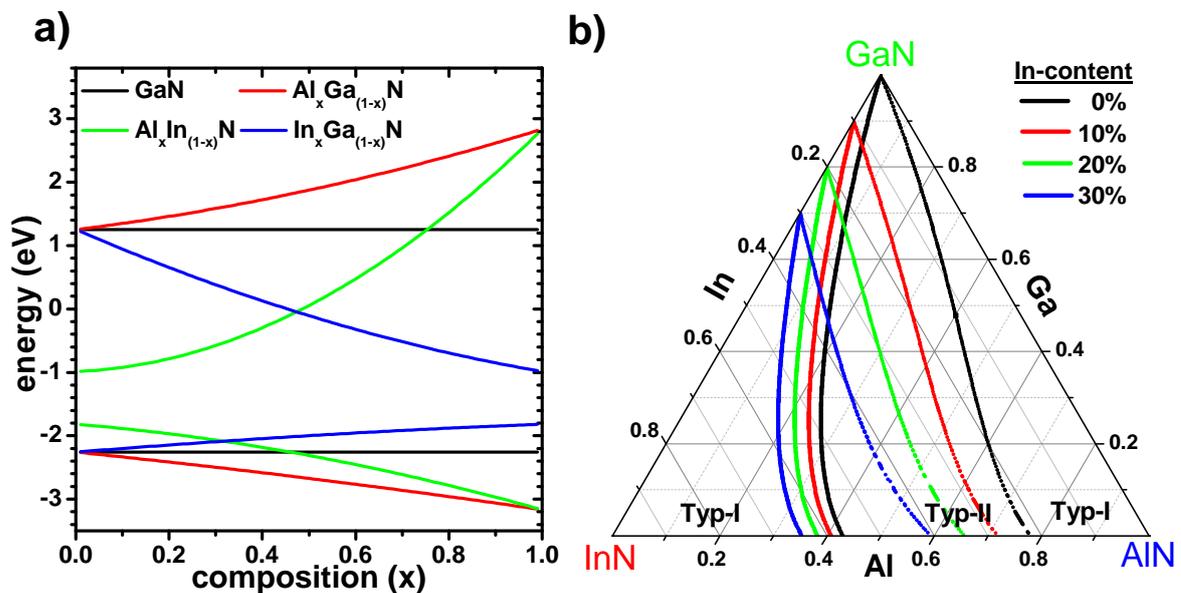


Abbildung 5.9.: a) Bandstruktur der ternären Materialien verspannt auf GaN. Deutlich zu erkennen ist, dass bei AlInN in einem weiten Bereich ein Typ-II-Heteroübergang zu GaN ausbildet. b) Grenzen des Typ-I- zu Typ-II-Heteroübergangs für CB und VB von InGaN-QWs in einer quaternären Matrix.

Für $Al_xIn_{1-x}N$ liegt das VB für $x < 0.44$ oberhalb des GaN-VBs und das CB für $x > 0.76$ oberhalb des GaN-CBs. In dem Bereich $0.44 < x < 0.76$ ist also ein Typ-II-Heteroübergang zu erwarten. Äquivalent schneiden in Abb. 5.9b die beiden schwarzen Linien die untere Achse bei 0.44 und 0.76. Im gesamte Bereich zwischen den beiden Linien ist ein Typ-II-Übergang für einen GaN-QW in einer quaternären Matrix zu erwarten. Dabei sein nochmals darauf hingewiesen, dass aufgrund der großen Unsicherheiten bei den VBOs, dem *bowing* der Bandlücken und intrinsischen Dotierung der Bereich nur eine Abschätzung ist, welche mit einem hohen Fehler behaftet ist.

Vergleich zwischen Polarisation, Bandlücke und Verspannung:

Um polarisationsreduzierte Lichtemitter herstellen zu können, müssen sowohl die Bandlücken, die Verspannung und Polarisation berücksichtigt werden. In Abb. 5.10 sind diese drei Größen für eine pseudomorphe $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N/GaN$ zusammengefasst dargestellt. Vergleicht man hier die 3.6eV Bandlückenisolinie mit der $0.00C/m^2$ Polarisationsisolinie, dann wird klar, dass das quaternäre Material bei gleicher Polarisation immer eine größere Bandlücke hat. Auch für quaternäres Material mit einer Bandlücke von 2.8eV (2.4eV) ist die Polarisation im Verhältnis zum GaN immer höher als die von $\approx In_{0.2}Ga_{0.8}N$ ($\approx In_{0.3}Ga_{0.7}N$). AlInGaN als Ersatz für InGaN als QW-Material zu verwenden, ist wegen der höheren Polarisation zum GaN deshalb nicht sinnvoll.

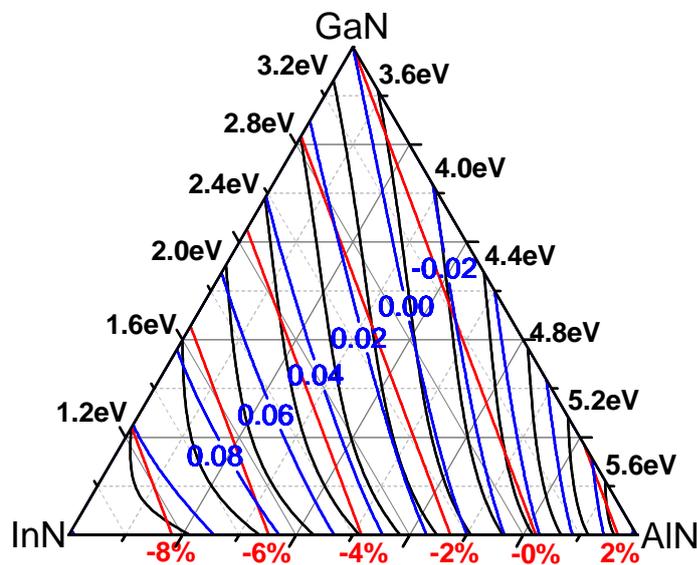


Abbildung 5.10.: Bandlücke (schwarz), Polarisation in $\frac{C}{m^2}$ (blau) und Verspannung für auf GaN pseudomorphe $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$.

Im Umkehrschluss bedeutet dies für einen InGaN-QW, dass der Einsatz von AlInGaN als Matrixmaterial zu einer Polarisationsreduktion führen sollte, solange $E_{GapAlInGaN} \leq E_{GapGaN}$ (AlInGaN kompressiv verspannt) ist. Um polarisationsreduzierte Lichtemitter, welche in c-Richtung wachsen, herstellen zu können, ist der Einsatz von AlInGaN anstatt von GaN als Matrixmaterial daher ein vielversprechender Ansatz. Dabei ist wie in Abb. 5.10 illustriert besonderer Augenmerk auf die Verspannung der Strukturen zu legen und die Möglichkeit eines Typ-II-Heteroübergangs zu berücksichtigen.

5.2.2. InGaN-MQW in AlInGaN-Barrieren

Anhand der in Kap.4.3.2 gezeigten Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass das Wachstum von hochqualitativen AlInGaN-Einzelschichten möglich ist. Die Berechnungen zur Polarisationsreduktion im vorausgehenden Abschnitt zeigen, dass für LEDs im sichtbaren Spektralbereich eine Polarisationsreduktion nur mit einer kompressive verspannten AlInGaN-Matrix erreicht werden kann.

Mit zunehmendem Indiumgehalt der InGaN-QWs steigt bei gleichbleibender Polarisation dabei die Verspannung der Matrix stetig. Für das Wachstum von polarisationsreduzierten InGaN-QWs in quaternären Barrieren, welche für eine gute Lichtausbeute pseudomorph sein müssen, muss deshalb Verspannung und kritische Schichtdicke h_c besonders berücksichtigt werden. In erster Näherung kann für h_c des AlInGaN die in Kap. 4.2.3 ermittelten Werte für die ternären Nitride übernommen werden. Bei AlInGaN-MQWs in einer GaN-Matrix wurde festgestellt, dass die Summe der QW-Dicken deutlich höher als bei einer einzelnen Schicht sein kann, ohne dass dabei Relaxation auftritt. Dies wurde auf das Abknicken von Versetzungen in den Verspannungsfeldern an der Grenzfläche zwischen AlInN und GaN zurückgeführt. Dieses Phänomen ist für die InGaN/AlInGaN-Strukturen in deutlich geringeren Ausmaß zu erwarten, da das Verspannungsfeld kleiner ist. Die kompressive Verspannung zwingt damit zu einem Kompromiss zwischen der Polarisationsreduktion, der Anzahl der QWs und der Dicken der Barrieren, welche für die Separation der Wellenfunktionen notwendig sind.

Da bei gleichbleibender Polarisationsstärke mit steigendem Indiumgehalt der QWs auch der Indiumgehalt der Barrieren steigen muss, sollen zuerst Strukturen mit einem eher niedrigen Indiumgehalt in den QWs und dafür einer hohen Polarisationsreduktion erzeugt werden. Der Indiumgehalt der QWs wird dafür auf 10% festgesetzt. Als Matrix wird $Al_{0,3}In_{0,2}Ga_{0,5}N$ gewählt, wodurch sich die Polarisation im Verhältnis zu einer GaN-Matrix um ca. 65% reduziert. Die Bandlücke ist für diese Komposition $E_{GapAlInGaN} = 3.28\text{eV}$ und damit um 120meV größer als die der $In_{0,1}Ga_{0,9}$ -QWs. Die Verspannung der Matrix ist $\epsilon_1 \approx -0.015$, womit sie für einen Einzelschicht eine kritische Schichtdicke $h_c \approx 40\text{nm}$ hätte. Um eine ausreichend hohe Dicke der Barrieren zu gewährleisten und trotzdem eine pseudomorphe Struktur zu erhalten, wird deshalb die Anzahl der QWs auf zwei beschränkt.

Das Wachstum der InGaN-MQWs in AlInGaN-Barrieren erfolgte in der selben Wachstumsperiode wie das der AlInGaN-Einzelschichten, um eine möglichst geringe Abweichung der Wachstumsparameter - insbesondere der Temperatur - zu gewährleisten. Wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben ist die Bestimmung der Komposition von AlInGaN mittels XRD-Untersuchungen nicht möglich und konnte deshalb nicht zeitnah überprüft werden. Als Anhaltspunkt wurden deshalb die aus den ternären Komponenten extrapolierten Werte für die Komposition angenommen. Für die AlInGaN-Matrix wurden dafür die Wachstumsparameter der pseudo-

morphen AlInGaN₁₀-Einzelschicht gewählt (TMIn = 200sccm, TMAI = 10sccm, TMGa = 1.8sccm, NH₃ = 2500sccm, P = 70mbar, T = 760°C), wobei die Wachstumszeit in 3x6 min mit den dazwischen liegenden InGaN-QWs betrug. Die Wachstumsparameter der InGaN-QWs sind in Tabelle 5.3 aufgelistet, wobei die Indiumkonzentration und die Schichtdicke der QWs variiert wurden.

Probe	Nummer	TEGa [sccm]	TMIn [sccm]	NH3 [sccm]	P [mbar]	T [°C]	t [s]	PL max [nm]
InGaN/AlInGaN	1	100	200	2500	70	815	105	419±4
InGaN/AlInGaN	2	100	200	2500	70	800	105	423±4
InGaN/AlInGaN	3	100	200	2500	70	785	105	421±4
InGaN/AlInGaN	4	100	200	2500	70	800	70	422±4
InGaN/AlInGaN	5	100	200	2500	70	800	140	423±4
InGaN/GaN (5fach)	6 37	100	250	6000	70	815	105	434±4

Tabelle 5.3.: Wachstumsparameter der $In_xGa_{1-x}N$ -MQWs in AlInGaN-Matrix. Alle Proben sind pseudomorph auf dem GaN-Pseudosubstrat.

Mittels GIXRD-Untersuchungen konnte sichergestellt werden, dass alle Proben pseudomorph auf dem GaN-Buffer sind. Dies zeigt, dass für die Komposition der Barrieren und deren Dicke eine gute Wahl getroffen wurde. Zusätzlich wurden an allen Proben HRXRD $\theta - 2\theta(0002)$ -Messungen durchgeführt, wobei alle Proben deutliche Schichtdickenoszillationen aufweisen und somit über eine glatte Oberfläche verfügen. Die Materialparameter aus der Simulation des HRXRD $\theta - 2\theta(0002)$ -Diffraktogramme zu erhalten ist nicht möglich, aber im Vergleich zwischen den Diffraktogrammen der MQW-Struktur und einer AlInGaN-Einzelschicht werden trotzdem bei den Schichtdickenoszillationen Unterschiede deutlich (Abb. 5.11a). Im Diffraktogramm der MQW-Struktur kommt es zu zusätzlichen Schwebungen, obwohl sich die verspannten c-Gitterkonstanten von Barriere und QWs nominell nur um 0.12% unterscheiden. Eine Bestimmung der Schichtdicken und die Untersuchung der Rauigkeit der inneren Grenzflächen mittels XRR führte zu keinem auswertbaren Ergebnis, da der chemische Kontrast zwischen QWs und Barrieren dafür zu gering ist.

Um die angestrebte Polarisationsreduktion nachzuweisen, wurden an allen Proben PL-Messungen vorgenommen. Eine Verminderung der Polarisation an der Grenzfläche zwischen QWs und Matrix, hat einen weniger stark ausgeprägten QCSE zur Folge. Die Lumineszenz sollte deshalb zu höheren Energien verschieben. Die in Abb. 5.11b dargestellten Lumineszenzspektren sind alle stark durch Fabry-Perot-Oszillationen moduliert, was auf den Einsatz von Siliziumsubstrat zurückzuführen ist [88] und die genaue Bestimmung der Position der maximalen Intensität erschwert. Die Wellenlängen der Lumineszenzmaxima sind mit Fehler in Tabelle 5.3 angegeben.

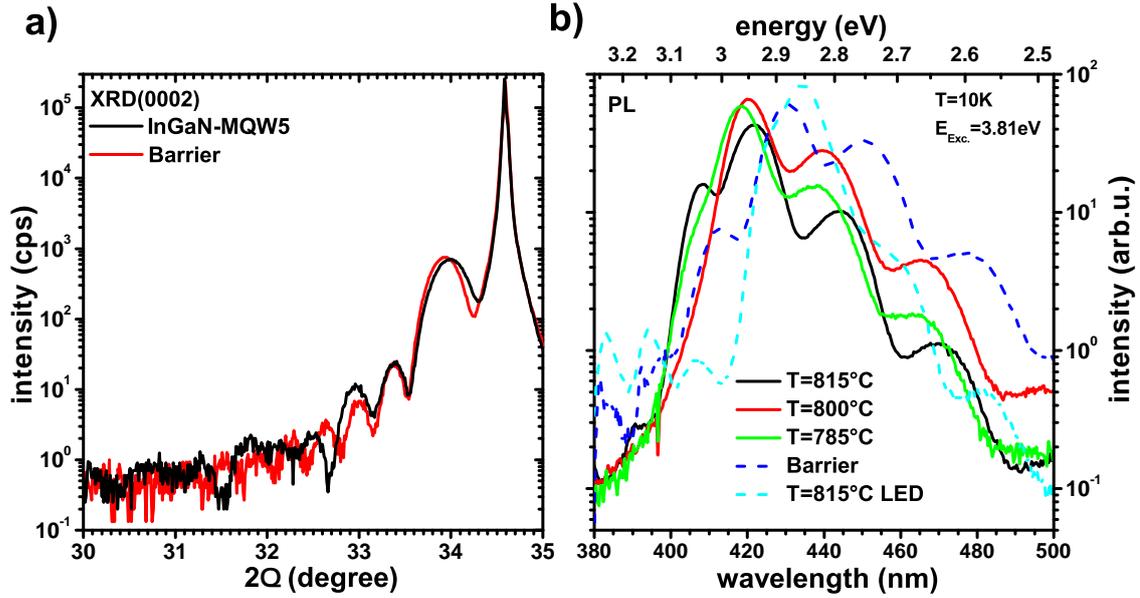


Abbildung 5.11.: a) Diffraktogramme eines InGaN-MQWs in einer AlInGaN und einer AlInGaN-Einzelschicht. b) Photolumineszenz dreier InGaN-MQW-Strukturen, der AlInGaN-Einzelschicht (Barrier) und einer InGaN/GaN-LED-Struktur.

Sofort ersichtlich ist, dass die Lumineszenz der drei InGaN/AlInGaN-MQWs ihre Maxima bei fast gleichen Wellenlängen haben. Eine Änderung der Wachstumstemperatur um 30°C sollte zu einer Abweichung im Indiumgehalt von $\approx 4.2\%$ und damit eine Verschiebung der Wellenlänge um $\approx 25\text{nm}$ führen. Die Lumineszenz der InGaN/GaN-LED-Struktur ist dagegen deutlich langwelliger ($\approx 15\text{nm}$). Dieser Unterschied könnte auf reduzierte Felder in den QWs zurückzuführen sein, könnte aber auch durch die leicht veränderten Wachstumsbedingungen der LED-Struktur verursacht werden. Um den Ursprung der Lumineszenz der InGaN/AlInGaN-Strukturen zu klären, wurden die zu erwartenden Übergangsenergien entsprechend der im Kap. 3.2.5 skizzierten Methode berechnet. Für den Grundzustand im dreieckigen Potentialtrog ergibt sich eine Übergangsenergie von [48]:

$$E_{1e1h} = E_{Gap}^{QW} - eF_{QW}d_{QW} + \left(\frac{9\pi\hbar e F_{QW}}{8\sqrt{2}}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{m_e^* + m_h^*}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{mit } F_{QW} = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_{QW}} (\sigma - n_s) \quad (5.5)$$

n_s steht in diesem Kontext für die intrinsisch in den QWs vorhandenen Ladungsträger, welche durch das interne elektrische Feld zu den Grenzflächen verschoben werden und damit das Feld abschirmen. Da die Quantisierung linear vom internen elektrischen Feld F_{QW} abhängt, verschwindet sie im Fall einer Struktur mit vollständiger Polarisationsreduktion ($F_{QW} = 0$) zwangsläufig. Deshalb ist es für Strukturen mit geringen internen Felder sinnvoll die Übergangsenergie mit

$$E_{1e1h} = E_{Gap}^{MQW} - eF_{MQW}d_{MQW} + \frac{1}{m_e^* + m_h^*} \left(\frac{\hbar\pi}{d\sqrt{2}}\right)^2 \quad (5.6)$$

zu berechnen, wobei die Quantisierung hier durch das Modell eines flachen Potentialtrops ersetzt wurde.

Die Verschiebung der Lumineszenz zu kürzeren Wellenlängen sollte durch den Einsatz von $Al_{0.3}In_{0.2}Ga_{0.5}N$ - statt einer GaN-Barrieren $\approx 30\text{nm}$ betragen. Die für den Grundzustand dabei auftretenden Quantisierungsenergien sind $\approx 220\text{meV}$ (GaN) und $\approx 330\text{meV}$ (AlInGaN). Im Fall der GaN-Matrix kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die Lumineszenz aus den QWs stammt, wogegen dies für die AlInGaN-Strukturen nicht gesichert ist. Laut den Berechnungen sollte die Differenz zwischen den Bandlücken des $In_{0.1}Ga_{0.9}N$ -QW und der Matrix $\approx 120\text{meV}$ betragen, was aber kleiner als die Energie der Quantisierung ist und zur Folge hätte, dass sich die Ladungsträger nicht in den QWs aufhalten können. Dies erklärt, dass sich die Position der Lumineszenz, trotz Variation der Indiumanteils, nicht verändert.

Die nominelle Bandlücke des verspannten $Al_{0.3}In_{0.2}Ga_{0.5}N$ ist $E_{Gap} = 3.28\text{eV}$ ($\sim 378\text{nm}$), was $\approx 360\text{meV}$ ($\sim 40\text{nm}$) von der gemessenen Lumineszenz abweicht. Wie in Abb. 5.9b dargestellt könnte dieser Unterschied durch einen Typ-II-Übergang bedingt sein, wobei in diesem Fall die Löcher im QW lokalisiert und die Elektronen nur exzitonische gebunden wären. Auch in diesem Fall sollte sich die Übergangsenergie bei Variation der QW-Dicke oder der Indiumgehalte verändern, was aber nicht beobachtet wird. Aus diesem Grund liegt der Ursprung der Lumineszenz vermutlich in tiefen Potentialfluktuationen des AlInGaNs, worauf auch die Lumineszenz einer Einzelschicht (türkis gestricheltes Spektrum) hinweist, welche mit den selben Wachstumsparametern wie die Barrieren gewachsen wurde. Auch das Lumineszenzmaximum dieser Probe ist relativ zu der MQW-PL zu niedrigeren Energien verschoben, was auf einen geringfügig höheren Indiumgehalt schließen lässt.

Die Messungen und die Diskussion der InGaN/AlInGaN-PL zeigen, dass die Lumineszenz nicht ausschließlich vom MQW stammen kann, sondern vermutlich weitestgehend in den Barrieren entsteht. Da sowohl die Komposition der Barrieren wie der MQWs nicht bekannt ist, sondern nur aus den Wachstumsparametern abgeleitet werden kann, sind weitere Berechnungen und Diskussionen nicht zielführend. Klar wurde, dass um die Polarisationsreduktion durch quaternäre Barrieren nachweisen zu können, Proben erzeugt werden müssen, welche MQWs mit einem deutlich höherem Indiumgehalt haben müssen.

Die im folgenden gezeigten Ergebnisse wurden an Proben gewonnen, welche Dipl. Phys. L. Groh im Rahmen seiner Diplomarbeit [76] hergestellt hat und welche im Rahmen dieser Arbeit ausführlich diskutiert wurden. Hierbei sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass diese Experimente ohne meine direkte Beteiligung erfolgten. In der Diplomarbeit werden das Wachstum und die kristallinen Eigenschaften der beiden erzeugten Serien ausführlich erörtert, weshalb hier nur die optischen Eigenschaften, ausführlicher als in der Diplomarbeit,

diskutiert werden sollen. Auch die dafür verwendeten Lumineszenzdaten wurden von L. Groh ermittelt.

Wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt wurde, müssen für den Nachweis der Polarisationsreduktion InGaN/AlInGaN-MQW mit einem deutlich höheren Indiumgehalt als 10% (QW) hergestellt werden. Die grundlegende Motivation zur Reduktion der Polarisation, ist die Herstellungen von LDs, welche im grünen Spektralbereich lasen. Deshalb sollten die MQWs diesmal einen Indiumgehalt haben, so dass bei PL-Niederanregung das Lumineszenzmaximum bei $\approx 540\text{nm}$ ist. Daher wurden zu erst InGaN/GaN-MQW hergestellt, welche diese Eigenschaft haben, und die InGaN Wachstumsparameter für die QWs mit quaternärer Barriere übernommen. Der Indiumgehalt dieser QWs ist $\approx 25\%$.

Ähnlich wie bei den vorangehenden Serien, wurden die Komposition und Dicke der AlInGaN-Barrieren anhand von umfangreichen Kalibrierungsserien der ternären Materialien errechnet. Wie bereits erläutert, ist eine zeitnahe Bestimmung der Komposition, insbesondere mit den im Institut verfügbaren Mitteln, nicht möglich. Im dem Zeitraum in dem die Serien hergestellt werden, kann damit keine Korrektur bei ggf. vorhandenen Abweichungen von der gewünschten Komposition vorgenommen werden.

Um eine vollständige Polarisationsreduktion zu erreichen, müssten die Barrieren eine sehr hohen Indiumgehalt haben, wobei vorhersehbar ist, dass dies zu einer Relaxation der Struktur führen würde. Ziel der Untersuchungen ist es deshalb nicht, die Polarisation zwischen QW und Matrix auf null zu reduzieren, sondern es sollte eine ausreichend hohe Polarisationsreduktion erreicht werden, um diese nachweisen zu können. Dafür sollten Barrieren mit einer Komposition von bis zu $Al_{0.135}In_{0.279}Ga_{0.586}N$ verwendet werden, was einer Polarisationsreduktion um $\approx 90\%$ entspricht.

Probe / Barriere	Al [%]	In [%]	Ga [%]	Pol C/m^2	d_{Barriere} [nm]	d_{MQW} [nm]	Verspannung	PL max [nm]
1	0	0	100	-0.033	6	2.5	pseudomorph	555 \pm 4
2	1.8	5.1	93.1	-0.027	6	2.5	teilrelaxiert	514 \pm 4
3	3.6	9.6	86.8	-0.022	6	2.5	teilrelaxiert	521 \pm 4
4	5.6	14.0	80.4	-0.018	6	2.5	teilrelaxiert	506 \pm 4
5	7.5	17.4	75.1	-0.014	6	2.5	teilrelaxiert	494 \pm 4
6	9.3	20.6	70.1	-0.011	6	2.5	relaxiert	-
7	11.4	24.3	64.3	-0.007	6	2.5	relaxiert	-
8	13.5	27.9	58.6	-0.003	6	2.5	relaxiert	-

Tabelle 5.4.: Angestrebte Komposition, die erwartete Polarisation, der Verspannungszustand und das Lumineszenzmaxima der $In_{0.25}Ga_{0.75}N$ -QWs in AlInGaN-Matrix.

Da diese Komposition eine Gitterfehlpassung von über 3% zum GaN-Puffer hat, war im Vorfeld klar, dass auch bei einem 2-fach MQW mit ca. 6nm dicken Barrieren Relaxation

auftreten würde. Deshalb wurden in der Serie die Komposition der anderen Barrieren so gewählt, dass sie eine sukzessiv geringere Gitterfehlانpassung zum GaN haben, was dabei aber auf Kosten der Polarisationsreduktion geht. Wesentliche Daten der Serie, deren Lumineszenzeigenschaften hier diskutiert werden, sind in Tab. 5.4 aufgelistet. Die Details zum Wachstum und zu den kristallinen Eigenschaften dieser Serie können der Diplomarbeit entnommen werden.

Zur besseren Übersicht sind die in der Tab. 5.4 aufgeführten Kompositionen nochmals in Abb. 5.12 eingezeichnet, wobei im linken Konturplot die Polarisation an den Grenzflächen und im rechten die Bandlücke der Matrix dargestellt sind.

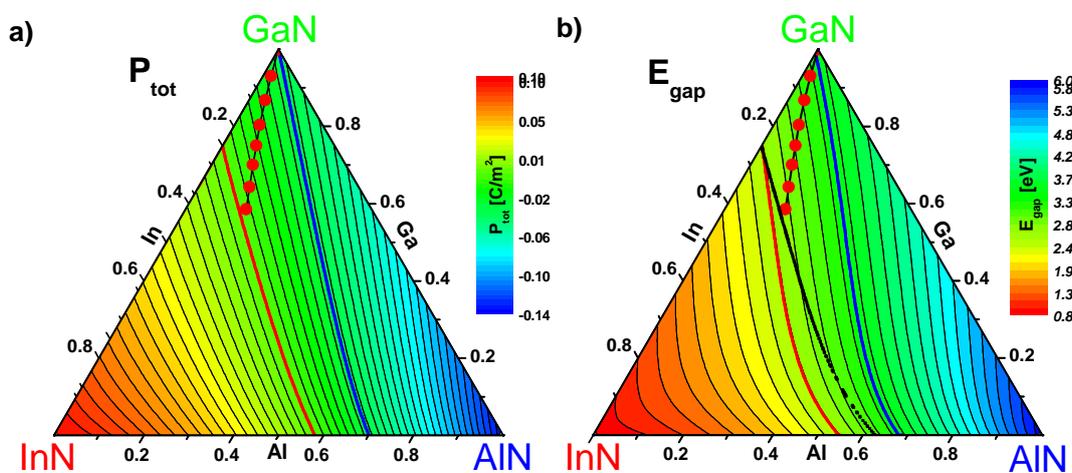


Abbildung 5.12.: a) Polarisation an den Grenzflächen eines $In_{0.25}Ga_{0.75}N/Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$ -MQWs. b) Bandlücke der Matrix. Als rote Punkte sind die angestrebten Kompositionen der gezüchteten Proben dargestellt. Die roten und blauen Linien stellen jeweils die Referenzwerte für den QW bzw. eine GaN-Matrix dar. Links der dicken schwarzen Linie ist ein Typ-II-Heteroübergang zu erwarten, da das Leitungsband der Matrix niedriger als das des QWs wird.

Die roten und blauen Referenzlinien zeigen jeweils die Polarisation oder Bandlücke der $In_{0.25}Ga_{0.75}N$ -QWs (rot) oder die einer GaN-Matrix (blau). Wird für die Matrix weniger GaN verwendet, so sinkt die Polarisation an der Grenzfläche, aber auch die Bandlücke der Matrix. Als schwarze Linie ist in (b) die Grenze eingezeichnet, ab der das Leitungsband der Matrix niedriger als das der QWs wird. Die Probe mit dem niedrigsten Galliumgehalt kommt dieser Grenze nahe, weshalb die Elektronen vermutlich nicht mehr in den QWs lokalisiert werden können.

Wie hoch die Verspannung der Strukturen sein müsste, ist der Abb. 5.8 zu entnehmen. Mit dem Richtwert $h_c \approx 15\text{nm}$ bei 2% Verspannung wird deutlich, dass die Strukturen mit

geringen Galliumgehalt zu Relaxation tendieren. Der Spannungszustand wurde mittels GIXRD-Messungen am $(10\bar{1}0)$ -Reflex bestimmt, wobei die Beugungsbilder der teilrelaxierten Strukturen in Abb. 5.13 dargestellt sind. Auf die Abbildung der stärker relaxierten Strukturen 6-8 wurde verzichtet, da diese Strukturen für den Nachweis der Polarisationsreduktion nicht verwendbar sind. Der Vergleich mit dem GaN-Reflex des reinen GaN-Puffers zeigt,

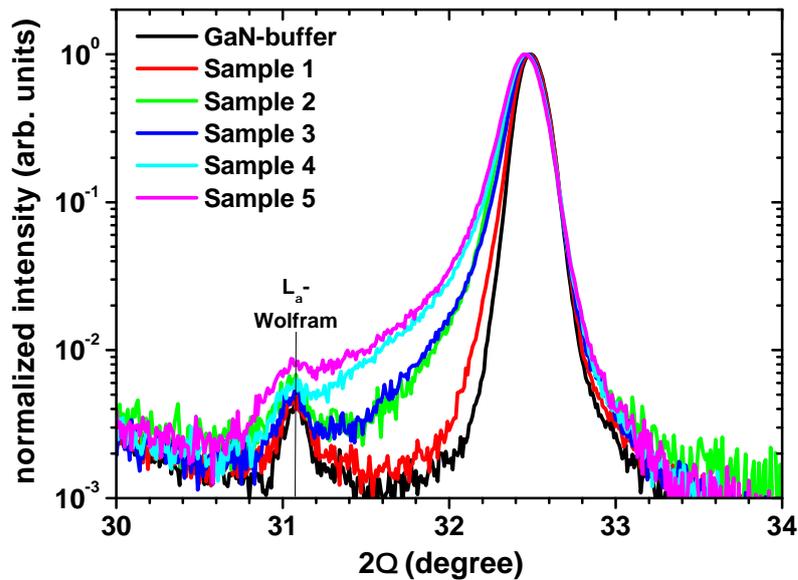


Abbildung 5.13.: $(10\bar{1}0)$ GIXRD-Beugungsbilder der Proben 1-5 und des reinen GaN-Puffers. Mit abnehmenden Galliumgehalt wird die Schulter links der Hauptreflexes größer, was die zunehmende Relaxation der Strukturen belegt.

dass alle AlInGaN-basierten Strukturen eine Schulter bei kleineren Winkeln haben, welche mit abnehmenden Galliumgehalt wächst. Anhand der Beugungsbilder kann keine quantitative Aussage zur Relaxation getroffen werden, sondern sie zeigen nur, dass diese nicht sehr weit fortgeschritten ist, da keine eigenständigen Reflexe von relaxiertem Material auftreten. Der Reflex bei $\approx 31.1^\circ$ ist auf eine Verunreinigung der Röntgenkathode mit Wolfram zurückzuführen und ist daher ein Messartefakt. Trotz der einsetzenden Relaxation sind die Proben damit weitestgehend verspannt auf dem GaN-Puffer, weshalb auch der Effekt der Polarisationsreduktion anhand der Lumineszenz beobachtbar sein müsste.

Um den Einfluss unterschiedlicher Faktoren wie Komposition, Dicke der QWs und intrinsische Ladungsträgerkonzentration abschätzen zu können, wurden von Z. Andreev (Universität Kassel, Arbeitsgruppe Witzigmann) die zu erwartenden Lumineszenzbanden von $In_{0.25}Ga_{0.75}N/Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$ -QWs mit 6 Band $k \cdot p$ -Theorie berechnet [166]. Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abb. 5.14 dargestellt.

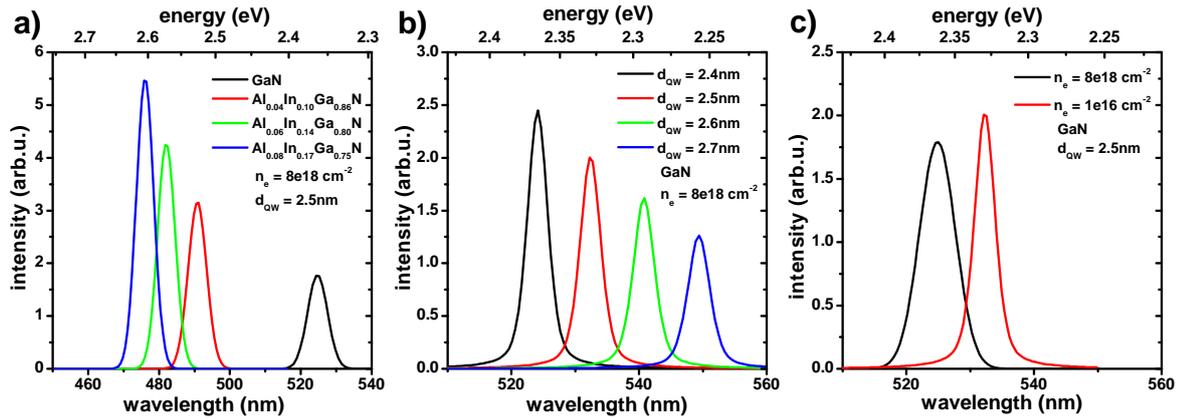


Abbildung 5.14.: Berechnungen der PL mit einem 6 Band $k \cdot p$ -Ansatz. a) Variation der Barrierenkomposition b) Variation der QW-Dicke c) Variation der intrinsischen Ladungsträgerdichte.

Wie zu erwarten verschiebt die Lumineszenz mit abnehmendem Galliumgehalt der Barrieren zu kürzeren Wellenlängen. Dies ist direkt auf die Polarisationsanpassung und den damit verminderten QCSE zurückzuführen. Für die Probe mit dem geringsten Galliumanteil, bei welcher eine Polarisationsreduktion von $\approx 60\%$ eintreten sollte, beträgt die Verschiebung $\approx 50 \text{ nm}$. Da durch die geringere Verkippung der Bänder auch die Elektron- und Lochwellenfunktion stärker überlappen, verdreifacht sich gleichzeitig die Emissionsrate nahezu. Neben der Komposition hat auch die Dicke der QWs einen starken Einfluss auf die Position und Stärke der Lumineszenz. Dieser Zusammenhang ist in Teil (b) der Abb. dargestellt und ist sowohl auf die elektrischen Felder wie auf die Quantisierung zurückzuführen. Von indiumhaltigen Nitriden ist bekannt, dass sie oft eine hohe intrinsische Elektronenkonzentration aufweisen, was auf *clustering* des Indiums zurückgeführt wird. Die Verschiebung dieser freien Ladungsträger führt zu einer Abschirmung der internen Felder und damit zu einer Reduktion des QCSE. Eine hohe Ladungsträgerkonzentration führt damit wie in Teil (c) dargestellt, zu einer Verschiebung der Lumineszenz zu höheren Energien.

Um den Nachweis der Polarisationsreduktion zu erbringen, wurde die Lumineszenz der Proben 1-5 gemessen und mit den berechneten Werten verglichen. Abb. 5.15 a) zeigt die Ergebnisse dieser PL-Messungen. Wie zu prognostiziert verschiebt die Lumineszenz mit abnehmendem Galliumanteil zu kürzeren Wellenlängen, wobei die Gesamtintensität zunimmt. Ein Vergleich zwischen den gemessenen- und den mittels 6 Band $k \cdot p$ -Theorie errechneten Lumineszenzmaxima ist in Teil b) der Abbildung zu sehen (rote Vierecke). Dabei wird ersichtlich, dass die errechneten Wellenlängen in allen Fällen um $\approx 20 \text{ nm}$ zu kurz sind, aber der Effekt der durch die Polarisationsreduktion eintritt, weitestgehend den theoretischen Vorhersagen

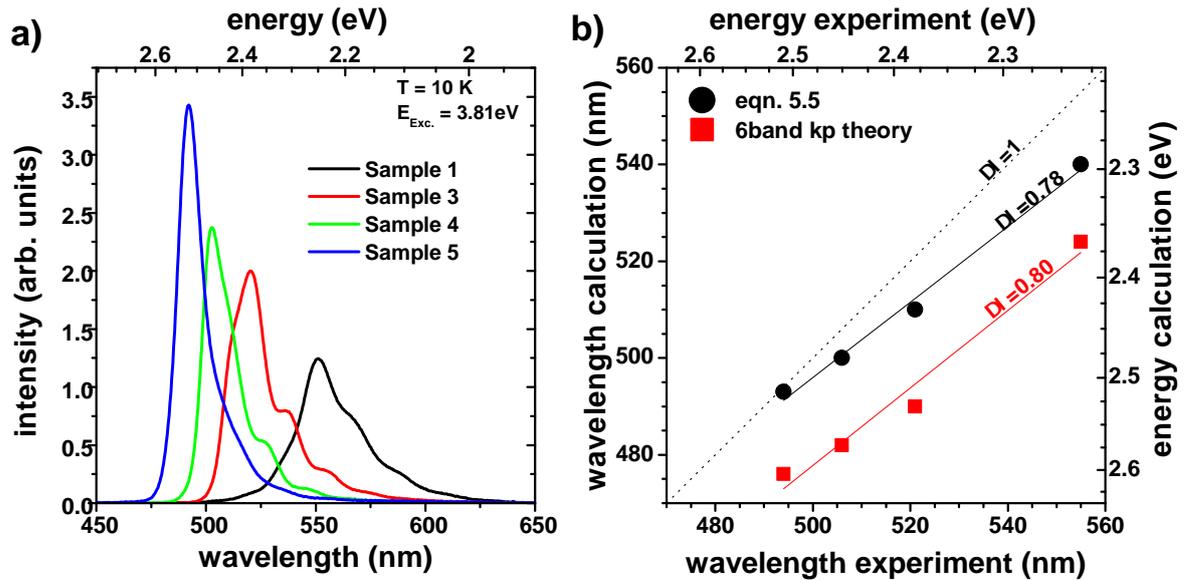


Abbildung 5.15.: a) Niederanregungs-PL-Spektren (10K) der Proben 1-5. Bei abnehmendem Galliumgehalt verschiebt das Lumineszenzmaximum zu kürzeren Wellenlängen. b) Vergleich zwischen den experimentell- und dem rechnerisch ermittelten PL-Maxima.

folgt. Für die absoluten Abweichungen können mehrere Faktoren verantwortlich sein. Wie in Abb. 5.14 gezeigt, können sowohl geringe Abweichungen in der QW-Dicke oder eine geringere Ladungsträgerkonzentration die Verschiebung hervorrufen. Auch wurde bei den Berechnungen vermutlich nicht berücksichtigt, dass bei niedrigen Temperaturen die Ladungsträger in Potentialfluktuationen ausfrieren, was teilweise die Verschiebung der Lumineszenz erklären könnte.

Neben den in Abb. 5.15 dargestellten Berechnungen wurden zusätzlich die PL-Maxima laut Gleichung 5.5 berechnet, wobei eine QW-Dicken von 2.5nm und eine geringe Ladungsträgerkonzentration $n_s = 1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$ angenommen wurden (Abschirmungseffekte vernachlässigbar). Der Vergleich zu den gemessenen PL-Maxima ist in Abb. 5.15 als schwarze Punkte eingetragen. Dabei zeigt sich das diese einfache Art das PL-Maximum abzuschätzen sehr brauchbare Ergebnisse liefert. Die Interpolation der Werte prognostiziert eine ähnliche Verschiebung der Lumineszenz wie die 6 Band k·p-Theorie ($\Delta\lambda \approx 0.8$). Da in beiden Fällen $\Delta\lambda < 1$ ist, verschiebt die gemessene Lumineszenz stärker als zu erwarten. Ist alleine die Polarisation für die Verschiebung der Lumineszenz verantwortlich, so würde das bedeuten, dass die Stärke der internen Felder in den Berechnungen unterschätzt wurde. Ambacher et al. [48] haben für $\text{In}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$ -MQWs beobachtet, dass der theoretische Wert für das interne Feld etwa doppelt so hoch wie der experimentelle ermittelte Wert ist. Für die Reduktion des Feldes wurden dafür die Potentialfluktuationen im QW verantwortlich gemacht.

In Gl. 5.5 wurde deshalb bei Ambacher der Einfluss der internen Felder auf 43% reduziert. Bei den hier verwendeten $In_{0,25}Ga_{0,75}N$ -MQWs ist alleine aufgrund von vollkommen statistischen Ungleichverteilung der Indiumatome mit ähnlich ausgeprägten Potentialfluktuationen wie bei den von Ambacher untersuchten Proben zu rechnen, wobei aber neue Untersuchungen zeigen, dass bei geringeren Indiumkonzentration die Potentialfluktuationen einen größeren Einfluss auf die Polarisierung haben [191]. Neben der Polarisierungsreduktion müssen daher andere Faktoren zur Änderung der Emissionswellenlänge beitragen, wobei insbesondere eine Änderung der QW-Indiumgehalte oder -Dicken wahrscheinlich sind. In-situ Temperaturmessungen (EpiTT, Suszeptoroberfläche) zeigen Temperaturschwankungen von bis zu 10°C beim QW-Wachstum, was eine Änderung in der Indiumkonzentration von $\approx 1.3\%$ und einer Verschiebung der Wellenlänge um $\approx 10\text{nm}$ entspricht. Da auch die Wachstumsrate mit steigender Temperatur zunimmt, dürfte diese auch zu einer geringfügigen Zunahme der QW-Dicke führen, wobei das aber zu einer Reduktion der Emissionsenergie führen müsste. Eine Verschiebung der Lumineszenz zu höheren Energien aufgrund von Relaxation kann auch ausgeschlossen werden: Dabei würde sich zwar die Polarisierung in den QWs reduzieren, gleichzeitig würde aber auch die Polarisierung in den Barrieren sinken, weshalb ein weitestgehender Ausgleich stattfindet. Bei sinkender Verspannung verkleinert sich aber zusätzlich die Bandlücke der QWs, weshalb durch Relaxation, insbesondere bei niedrigen Galliumanteil in den Barrieren, die Emissionswellenlänge länger wird.

Die Verschiebung der Lumineszenz um $\approx 50\text{nm}$ ist nur zu erklären, wenn durch den Einsatz der quaternären Barrieren ein die prognostizierte Polarisierungsreduktion auftritt. Dass dies der Fall ist, belegt auch die Zunahme der PL-Intensität mit abnehmendem Galliumanteil der Barrieren. Diese ist direkt auf die reduzierten internen Felder und auf einen damit gesteigerten Überlappung der Loch- und Elektronenwellenfunktion zurückzuführen.

Bei Raumtemperatur-PL-Messungen, welche in der Diplomarbeit von L. Groh veröffentlicht wurden, konnte eine Zunahme der Lumineszenzintensität dagegen nicht beobachtet werden. Hier wird der durch den gesteigerten Überlapp der Wellenfunktionen bedingte Zuwachs, durch die bei höheren Temperaturen wahrscheinlichere Migration der Ladungsträger zu nichtstrahlenden Rekombinationszentren zunichte gemacht, welche durch die einsetzende Relaxation der Struktur entstehen. Dies unterstreicht nochmals die Wichtigkeit von pseudomorphem Wachstum für lichtemittierende Strukturen und deutet auf ein schwer lösbares Problem des Konzepts hin: Neben den technologischen Schwierigkeiten, wie dem anspruchsvollen Wachstum von quaternären Nitriden, bleibt das Problem der Relaxation und geringer kritischer Schichtdicke inhärent.

Es konnte gezeigt werden, dass durch die Wahl geeigneter Wachstumsparameter fast relaxationsfreie InGaN/AlInGaN-MQWs gezüchtet werden können, bei welchen durch Lumines-

zenzmessungen eine Polarisationsreduktion nachweisbar ist. Um die Polarisationsreduktion für Lichtemitter nutzen zu können, ist aber absolut pseudomorphes Wachstum notwendig. Deshalb bietet es sich an, Barrieren mit einem höheren Galliumgehalt zu erzeugen und dabei auf einen Teil der Polarisationsreduktion zu verzichten, oder Strukturen zu erzeugen, welche trotz eines niedrigen Galliumanteils nicht relaxieren. Dafür könnten zum Beispiel Barrieren untersucht werden, welche ein Galliumkonzentrationsprofil aufweisen. Dabei nimmt der Galliumanteil vom Rand zur Mitte hin zu, womit die Verspannung in der Struktur insgesamt reduziert wird. Ein weiterer Ansatz wäre, mit einer gezielt eingebrachten leicht indiumhaltigen InGaN-Pufferschicht die a -Gitterkonstante aufzuweiten. Dies würde zu einer geringeren kompressiven Verspannung der Struktur und damit zu einer höheren kritischen Schichtdicke führen. In jedem Fall führt die Polarisationsreduktion für Lichtemitter mit geringen internen Anregungsdichten dazu, dass die Lumineszenz zu höheren Energien verschiebt. Bei einer festen Wellenlänge muss dies durch einen höheren Indiumeinbau in den QWs kompensiert werden. Um Lumineszenz im grünen Spektralbereich zu erhalten, sollte deshalb bei zukünftigen polarisationreduzierten Strukturen der Indiumgehalt höher sein. Können diese Strukturen, unter Einbeziehung eines fortgeschrittenen *strain managements* pseudomorph erzeugt werden, dann sollte durch die Polarisationsreduktion auch die Leistungsfähigkeit von nitridbasierten grünen Lasern und Leuchtdioden gesteigert werden können.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die metallorganische Gasphasenepitaxie von AlIn(Ga)N-Schichten und Schichtsystemen untersucht. Primäres Ziel war es dabei, hochqualitative Schichten in einem möglichst breiten Mischungsbereich zu erzeugen, optimierte Prozessparameter dafür zu finden und die physikalischen Eigenschaften der Schichten zu analysieren.

AlIn(Ga)N hat, neben dem zu GaN gitterangepassten Fall, ein großes Potential für die Entwicklung neuartiger und bestehender elektronischer und optoelektronischer Bauelemente und stößt schon heute auf ein breites Interesse in der Industrie. Der Nutzen von AlIn(Ga)N mit hohem Indiumgehalt wurde konkret für zwei mögliche Anwendungen untersucht.

Die MOVPE-Prozessbedingungen von AlN und InN sind in Bezug auf Temperatur und V-III-Verhältnis extrem verschieden, was die Züchtung von AlIn(Ga)N anspruchsvoll macht. Um ein besseres Verständnis über die Züchtung dieser Verbindungshalbleiter zu erreichen, wurde eine Vielzahl von Schichten hergestellt und dabei der Einfluss von Prozessparametern wie der Temperatur, des Drucks und das Angebot von Gruppe-III- sowie Gruppe-V-Elementen untersucht.

Es konnte erstmalig gezeigt werden, dass glatte AlIn(Ga)N-Schichten in einem breiten Konzentrationsbereich ohne nennenswerte Entmischung hergestellt werden können, solange diese pseudomorph zum GaN-Puffer sind. Dass kompressive Verspannung die Ausdehnung der spinodalen Mischungslücke, wie theoretische Rechnungen prognostizieren, verringert, konnte damit das erste Mal an AlInN nachgewiesen werden. Da die kritische Schichtdicke für pseudomorphes Wachstum von großer Relevanz für die Herstellung von AlIn(Ga)N-basierten Bauelementen ist, wurde diese sowohl für einen breiten Bereich bestimmt, wie auch mit entsprechenden theoretischen Werten verglichen.

Im Frank-van-der-Merwe Wachstumsmodus besteht ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und Indiumeinbau, und die Wachstumsrate kann über das Angebot der Gruppe-III-Minderheitsspezies Aluminium geregelt werden. Der absolute Indiumgehalt für die pseudomorphen Schichten ist durch eine Änderung des Wachstumsmodus bei $\approx 740^\circ\text{C}$ limitiert, da unterhalb dieser Grenze kein Frank-van-der-Merwe Wachstum mehr möglich ist, sondern ein Übergang zu 3d-Wachstum beobachtet wird. Die dabei entstehenden Schichten sind relaxiert und zeigen deutliche Anzeichen von Entmischung. Ein ähnliches Verhalten wird bei

hohen Temperaturen beobachtet, wenn die kritische Schichtdicke für pseudomorphes Wachstum überschritten wird. Dabei wird die Oberfläche zunehmend rauer, weshalb letztendlich 3d-Wachstum stattfindet. Ob dieser Übergang gezielt für die Züchtung von Quantenpunkten optimiert werden kann, sollte weiter untersucht werden.

Eine Möglichkeit, den Indiumgehalt pseudomorpher Schichten weiter zu steigern, könnte ein erhöhtes Angebot an atomarem Stickstoff sein, welches durch die geringe Pyrolysebarkeit des Ammoniaks bei niedrigen Temperaturen begrenzt ist. Dies könnte durch den Einsatz eines Ammoniak-Katalysators, zum Beispiel Molybdän, nahe der Wachstumsfläche erreicht werden. Die kritische Schichtdicke, welche beim Einsatz von kompressiv verspannten AlIn(Ga)N eine wesentliche Limitierung für die Herstellung von Bauelementen ist, könnte gegebenenfalls durch den Einsatz von GaN-Pseudosubstraten mit niedrigeren Versetzungsdichten gesteigert werden.

Eine besonders wichtige, aber bisher nur unzureichend genau bestimmte Größe, ist die Bandlücke des AlInN. Die hohe Qualität der im Rahmen dieser Arbeit gezüchteten Schichten konnte dazu beitragen, die Bandlücke genauer als bisher zu bestimmen. Ellipsometrischen Messungen, welche an der TU Ilmenau durchgeführt wurden, zeigen, dass das *bowing* der Bandlücke bei Anwendung der quadratischen Näherung $b = 5.36 \pm 0.36 \text{ eV}$ ist.

Für AlInN/GaN-Heterostrukturen ist neben der Bandlücke auch der *valence band offset* an der inneren Grenzfläche von Bedeutung und wurde deshalb in Kooperation mit der TU Ilmenau bestimmt. Durch die Kenntnis des VBO, konnte ermittelt werden, bei welchen Kompositionen der bei AlIn(Ga)N/GaN-Heterostrukturen auftretenden Typ-II-Heteroübergang zu erwarten ist.

Um die Photolumineszenzeigenschaften von AlInN zu untersuchen, wurden erstmalig AlIn(Ga)N/GaN-MQW-Strukturen mit hohem Indiumgehalt gezüchtet, welche pseudomorph sind und sehr glatte innere Grenzflächen aufweisen. Die starke Stokes-Verschiebung der Lumineszenz könnte durch einen räumlich indirekten Übergang vom AlInN-Leitungsband ins GaN-Valenzband zu erklären sein und ist für einen Typ-II-Heteroübergang zu erwarten. Ein abschließendes Urteil, welchen Einfluss ein möglicher Typ-II-Übergang auf die Lumineszenzeigenschaften von AlIn(Ga)N/GaN-Heterostrukturen hat, steht aus und sollte weiterführend untersucht werden.

Neben den bereits ausführlich untersuchten gitterangepassten AlInN/GaN-basierten n-Kanal-FETs, welche aufgrund der stärkeren Polarisationsfelder eine höhere Stromdichte als AlGaIn/GaN-FETs erlauben, besteht ein großes Interesse an p-Kanal-FETs, in Kationterminierter Wachstumsrichtung. Dieser würde in Kombination mit einem n-Kanal-FET eine nitridische CMOS-ähnliche Logik für hohe Temperaturen ermöglichen. Anhand von Halleffektmessungen konnte in AlInN/GaN-FET-Strukturen mit einem Indiumgehalt von 34% kein

p-Kanal gefunden werden. Eine Magnesiumdotierung der Proben führte nicht zu p-AlInN, sondern nur zu einer Kompensierung der intrinsisch vorhandenen Donatoren. Simulationen der Struktur zeigen, dass zur Ausbildung eines p-Kanals eine Löcherkonzentration von $\approx 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ oder eine deutliche Steigerung des Indiumgehalts notwendig ist. Beide Vorgaben sind technologisch ambitioniert, sind sie aber lösbar, so sollte auch ein p-Kanal auf Basis von AlInN/GaN realisierbar sein.

Heutige nitridbasierte Lichtemitter leiden meist unter dem, durch die internen elektrischen Felder verursachten, QCSE, welcher zur einer Blauverschiebung der Lumineszenz bei hohen Anregungsdichten führt und die interne Quanteneffizienz begrenzt. Der Einsatz von AlInGaN als Matrixmaterial könnte durch eine geringere Polarisationsdifferenz zwischen Matrix und QW den QCSE verkleinern. Anhand der erzeugten InGaN/AlInGaN-MQW-Strukturen konnte gezeigt werden, dass diese zukünftig dazu beitragen könnten, effizientere Lichtemitter herzustellen.

A. Anhang

A.1. Mathematica-Scripte

A.1.1. Berechnung der Bandlücke AlInGaN

Parameter festlegen (Tab. 5.2)

$T = 300$; (*Temperature*)
 $\alpha 1 = 0.00263$; $\alpha 2 = 0.000414$; $\alpha 3 = 0.000914$;
 $\beta 1 = 2082$; $\beta 2 = 154$; $\beta 3 = 825$;
 $E 1 = 6.1 - \alpha 1 * T^2 / (\beta 1 + T)$; (*AlN*)
 $E 2 = 0.69 - \alpha 2 * T^2 / (\beta 2 + T)$; (*InN*)
 $E 3 = 3.51 - \alpha 3 * T^2 / (\beta 3 + T)$; (*GaN*)
 $B 13 = -0.8$; $B 12 = -3.4$; $B 23 = -1.4$;
 $a_{AlN} = 3.112$; $a_{InN} = 3.545$; $a_{GaN} = 3.189$;

Elastische Konstanten [22]

$C 13A = 94$; $C 13G = 68$; $C 13I = 70$;
 $C 33A = 377$; $C 33G = 354$; $C 33I = 205$;
 $z[x_, y_] := 1 - x - y$;

Berechnung Egap Interpolation [44] ohne Strain

$u[x_, y_] = (1 - x + y) / 2$;
 $v[x_, y_] = (1 - y + z[x, y]) / 2$;
 $w[x_, y_] = (1 - x + z[x, y]) / 2$;
 $T 12[x_, y_] = u[x, y] * E 2 + (1 - u[x, y]) * E 1 + B 12 * u[x, y] * (1 - u[x, y])$;
 $T 23[x_, y_] = v[x, y] * E 3 + (1 - v[x, y]) * E 2 + B 23 * v[x, y] * (1 - v[x, y])$;
 $T 13[x_, y_] = w[x, y] * E 3 + (1 - w[x, y]) * E 1 + B 13 * w[x, y] * (1 - w[x, y])$;
 $E_{gap}[x_, y_] := \frac{y * x * T 12[x, y] + y * z[x, y] * T 23[x, y] + x * z[x, y] * T 13[x, y]}{x * y + y * z[x, y] + x * z[x, y]}$

Berechnung Strain Korrektur [187][192]

$a 1zA = -4.31$; $a 1zG = -5.81$; $a 1zI = -3.62$; $a 1z[x_, y_] = x * a 1zA + y * a 1zI + a 1zG * z[x, y]$;
 $a 2tA = -12.11$; $a 2tG = -8.92$; $a 2tI = -4.60$; $a 2t[x_, y_] = x * a 2tA + y * a 2tI + a 2tG * z[x, y]$;
 $D 3A = 9.12$; $D 3G = 5.47$; $D 3I = 2.68$; $D 3[x_, y_] = x * D 3A + y * D 3I + D 3G * z[x, y]$;
 $D 4A = -3.79$; $D 4G = -2.98$; $D 4I = -1.74$; $D 4[x_, y_] = x * D 4A + y * D 4I + D 4G * z[x, y]$;
 $dE[x_, y_] = (a 1z[x, y] - D 3[x, y]) * e 3[x, y] + (a 2t[x, y] - D 4[x, y]) * 2e 1[x, y]$;
 $dE_v[x_, y_] = -0.3 * dE[x, y]$; (*30% VB*)
 $dE_c[x_, y_] = 0.7 * dE[x, y]$; (*70% CB*)

Berechnung Egap Interpolation mit Strain

$E_{gapcorr}[x_, y_] := \frac{y * x * T 12[x, y] + y * z[x, y] * T 23[x, y] + x * z[x, y] * T 13[x, y]}{(x * y + y * z[x, y] + x * z[x, y])} + E_{zz}[x, y]$

A.1.2. Berechnung der Polarisation von AlInGaN zu InGaN

Parameter festlegen (Tab. 5.2)

$$P1 = -0.0898; P2 = -0.0413; P3 = -0.0339;$$

$$B13 = 0.0191; B12 = 0.0709; B23 = 0.0378;$$

$$aA = 3.11; aG = 3.189; aI = 3.585;$$

$$aB = aG;$$

Elastische Konstanten [22]

$$C13A = 94; C13G = 68; C13I = 70;$$

$$C33A = 377; C33G = 354; C33I = 205;$$

$$e31A = -0.533; e31G = -0.338; e31I = -0.412;$$

$$e33A = 1.505; e33G = 0.667; e33I = 0.815;$$

$$z[x-, y-] = 1 - x - y;$$

Spontane Polarisation Quarternär Interpolation [44]

$$u[x-, y-] = (1 - x + y)/2;$$

$$v[x-, y-] = (1 - y + z[x, y])/2;$$

$$w[x-, y-] = (1 - x + z[x, y])/2;$$

$$T12[x-, y-] = u[x, y] * P2 + (1 - u[x, y]) * P1 + B12 * u[x, y] * (1 - u[x, y]);$$

$$T23[x-, y-] = v[x, y] * P3 + (1 - v[x, y]) * P2 + B23 * v[x, y] * (1 - v[x, y]);$$

$$T13[x-, y-] = w[x, y] * P3 + (1 - w[x, y]) * P1 + B13 * w[x, y] * (1 - w[x, y]);$$

$$Psp123[x-, y-] := \frac{y*x*T12[x, y] + y*z[x, y]*T23[x, y] + x*z[x, y]*T13[x, y]}{x*y + y*z[x, y] + x*z[x, y]}$$

Piezo Polarisation Quarternär Interpolation [44]

$$a[x-, y-] = aA * x + aI * y + aG * z[x, y];$$

$$e1[x-, y-] = (aB - a[x, y])/a[x, y];$$

$$C13[x-, y-] = C13A * x + C13I * y + C13G * z[x, y];$$

$$C33[x-, y-] = C33A * x + C33I * y + C33G * z[x, y];$$

$$e31[x-, y-] = e31A * x + e31I * y + e31G * z[x, y];$$

$$e33[x-, y-] = e33A * x + e33I * y + e33G * z[x, y];$$

$$Ppz123[x-, y-] = 2 * e1[x, y] * (e31[x, y] - e33[x, y] * C13[x, y]/C33[x, y]);$$

Polarisation Quarternär Interpolation [44]

(*P quarternär*)

$$Pqua[x-, y-] := Psp123[x, y] + Ppz123[x, y]$$

Spontane Polarisation InGaN

$$xI := 0.2$$

$$Psp23[xI-] = P2 * xI + P3 * (1 - xI) + B23 * xI * (1 - xI);$$

Piezo Polarisation InGaN

$$a[xI-] = aI * xI + aG * (1 - xI);$$

$$eI1[xI.] = (aB - a[xI])/a[xI];$$

$$CI13[xI.] = C13I * xI + C13G * (1 - xI);$$

$$CI33[xI.] = C33I * xI + C33G * (1 - xI);$$

$$eI31[xI.] = e31I * xI + e31G * (1 - xI);$$

$$eI33[xI.] = e33I * xI + e33G * (1 - xI);$$

$$Ppz23[xI.] = 2 * eI1[xI] * (eI31[xI] - eI33[xI] * CI13[xI]/CI33[xI]);$$

Polarisation InGaN

(*P InGaN*)

$$Pter[xI.] := Psp23[xI] + Ppz23[xI]$$

Polarisation Quarternär zu InGaN

$$Pg[x., y.] := Pqua[x, y] - Pter[xI]$$

Grafik erzeugen

$$Plot3D[Pg[x, y], {x, 0, 1}, {y, 0, 1}, PlotRange \to \{\{0, 1\}, \{0, 1\}, \{-0.09, 0.5\}\}]$$

A.1.3. Berechnung der kritischen Schichtdicke

Parameter festlegen

$$aA = .311; aG = .3189; aI = .3585;$$

$$cA = .4982; cG = .5185; cI = .5703;$$

$$bA = \frac{1}{3}\text{Sqrt}[aA^2 + cA^2]; bG = \frac{1}{3}\text{Sqrt}[aG^2 + cG^2]; bI = \frac{1}{3}\text{Sqrt}[aI^2 + cI^2];$$

$$C13A = 94; C13G = 68; C13I = 70;$$

$$C33A = 377; C33G = 354; C33I = 205;$$

$$nyA = 2C13A/C33A; nyG = 2C13G/C33G; nyI = 2C13I/C33I;$$

$$b[x_] = (bA * (1 - x) + bI * x);$$

$$ny[x_] := nyA * (1 - x) + nyI * x$$

$$a[x_] := aA * (1 - x) + aI * x$$

$$f[x_] := \frac{aG - a[x]}{a[x]}$$

$$\lambda = \frac{58.471}{180} \text{Pi}; \Phi = \frac{90 - 58.471}{180} \text{Pi}; \alpha = \frac{90}{180} * \text{Pi};$$

Berechnung Matthews [120]

$$\text{matthews} := \{\}$$

$$\text{Clear}[x]; h := 3$$

$$\text{For}[y = 0.1, y < 400, y++, x = y/1000.;$$

$$\text{For}[i = 0, i < 20, i++, h = \text{Abs}\left[\frac{b[x]}{8\text{Pi} * \text{Cos}[\lambda]} \frac{1 - ny[x] * \text{Cos}[\alpha]^2}{1 + ny[x]} \frac{1}{f[x]} \left(\text{Log}\left[\frac{h}{b[x]}\right] + 1\right)\right];$$

$$\text{AppendTo}[\text{matthews}, \{x, h\}]$$

Berechnung People [121]

$$\text{people} := \{\}$$

$$\text{Clear}[x]; h := 3$$

$$\text{For}[y = 1, y < 400, y++, x = y/1000.;$$

$$\text{For}[i = 0, i < 20, i++, h = \frac{1 - ny[x]}{1 + ny[x]} \frac{1}{16\text{Pi} * \text{Sqrt}[2]} \frac{b[x]^2}{a[x]} \frac{1}{f[x]^2} \left(\text{Log}\left[\frac{h}{b[x]}\right]\right)]; \text{AppendTo}[\text{people}, \{x, h\}]$$

Berechnung Fischer [122]

$$\text{fischer} := \{\}$$

$$\text{Clear}[x]; h := 3$$

$$\text{For}[y = 1, y < 400, y++, x = y/1000.;$$

$$\text{For}[i = 0, i < 20, i++, h = \text{Abs}\left[\frac{b[x] * \text{Cos}[\lambda]}{f[x]} * \left(1 + \frac{1 - ny[x]}{4\text{Pi} * \text{Cos}[\lambda]^2 * (1 + ny[x])} * \text{Log}\left[\frac{h}{b[x]}\right]\right)\right];$$

$$\text{AppendTo}[\text{fischer}, \{x, h\}]$$

Grafik erzeugen

Show[ListLogPlot[matthews, PlotStyle → Black], ListLogPlot[people, PlotStyle → Red],
ListLogPlot[fischer, PlotStyle → Green], ListLogPlot[data, PlotStyle → {Black, Thick}]]

Danksagung

Was lange währt, wird endlich gut ...

... und wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung vieler Helfer, Kollegen und Freunde, denen ich an dieser Stelle danken will:

- meinem Doktorvater, Prof. Dr. Alois Krost, dafür, dass er mir diese Arbeit ermöglichte, immer bereit war aufkommende Fragen zu diskutieren und Hilfestellung bei der Lösung von Problemen zu gewähren. Die Geduld und das Vertrauen welches er dabei aufbrachte, hat entscheidend zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen. Herrn Prof. Krost gilt mein besonderer Dank.
- Herrn apl. Prof. Dr. A. Dadgar dafür, dass sich er trotz zeitweilig sehr hoher Belastung die Zeit nahm, mich in das komplexe Thema MOVPE einzuführen. Er hat außerdem viele Ideen beigesteuert, welche zu den Erfolgen beim Wachstum geführt haben.
- Herrn Prof. Dr. A. Hoffmann, der sich die Zeit nimmt, diese Arbeit zu begutachten und mir in der ganzen Promotionsphase mit Rat und Tat zur Seite stand.
- Herrn Prof. Dr. J. Christen, der in wissenschaftlichen Diskussionen viele Anregungen lieferte. Darüber hinaus wurden eine Vielzahl von Messungen von Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe durchgeführt.
- Viel angenehme Zeit durfte ich im Keller-k-space mit Dr. J. Bläsing verbringen, welcher jederzeit zur Erörterung wissenschaftlicher (und anderer) Fragen bereit war und mir durch sein Arbeit ermöglichte, Röntgenmessungen in einem erstklassigen Labor durchzuführen.
- Frau Dipl. Phys. A. Diez welche durch ihre vorzügliche Organisation des MOVPE-Labors dafür sorgte, dass es nie zu ernsthaften Problemen in der komplexen Infrastruktur kam.
- Dr. H. Witte, Dr. T. Hempel und Dr. F. Bertram für die vielen Halleffekt-, FEREM und CL-Messungen, mit welchen sie „meine“ Proben charakterisiert haben.
- Auch Dr. M. R. Wagner, der die zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen möglich machte.
- Herrn Z. Andreev für mehrere aufschlussreiche Diskussionen und für die Berechnung

der Lumineszenz der polarisationsreduzierten Strukturen.

- Dr. P. Lorenz und Dr. S. Krischok haben die XPS-Messungen beigesteuert, welche wesentlich zum Verständnis der Bandstruktur beigetragen haben.
- Dr. J. Cieslak, Dr. B. Pollakowski und Dr. K. Lorenz für RBS und GIXRF Messungen.
- Meinen Kollegen und Zimmergenossen Drs. F. & A. Reiher, Dr. S. Heinze, Dr. P. Saengkaew, Dipl. Phys. L. Reissmann und Dipl. Phys. P. Moser danke ich für die interessanten Gespräche und die viele lustige Zeit.
- Stellvertretend für das ganze Team der Werkstatt J. Weißenborn, welcher mir immer schnell und unbürokratisch beim Bau und Umbau von wissenschaftlichen Geräten geholfen hat.
- Abschließend möchte ich auch allen Kollegen danken, welche hier nicht aufgezählt werden können, mich aber unterstützt haben und mit denen das Arbeiten zumeist viel Spaß gemacht hat.
- Ein riesiger Dank geht an meine Eltern, meine Geschwister und an meine Freundin Amanda. Ohne die Unterstützung meiner Familie, wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Publikationsliste

- L. Groh, **C. Hums**, J. Bläsing, A. Krost, D. Dadgar, *physica status solidi (b)*, **248**, 622 (2011), „Characterization of AlGaInN layers using X-ray diffraction and fluorescence“
- A. Krost, C. Berger, P. Moser, J. Bläsing, A. Dadgar, **C. Hums**, T. Hempel, B. Bastek, P. Veit and J. Christen, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 014041 (2011) , „Stranski-Krastanov transition and self-organized structures in low-strained AlInN/GaN multilayer structures“
- E. Sakalauskas, H. Behmenburg, **C. Hums**, J. Bläsing, P. Schley, G. Rossbach, H. Kalisch, R.H. Jansen, C. Giesen, M. Heuken, A. Krost and R. Goldhahn, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 365102 (2010), „Dielectric function and optical properties of Al-rich AlInN alloys pseudomorphically grown on GaN “
- H. Witte, **C. Hums**, C. Baer, K.-M. Guenther, A. Krtschil, A. Dadgar, and A. Krost, *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 205103 (2009), „Photoelectric properties of the undoped GaN/AlN interlayer/high purity Si(111) interface “
- P. Saengkaew, A. Dadgar, J. Bläsing, B. Bastek, F. Bertram, F. Reiher, **C. Hums**, M. Noltemeyer, T. Hempel, P. Veit, J. Christen, and A. Krost, *physica status solidi (c)* **6**, S455 (2009), „AlInN/GaN based multi quantum well structures growth and optical properties “
- **C. Hums**, A. Dadgar, J. Bläsing, P. Lorenz, S. Krischok, F. Bertram, A. Franke, J. A. Schaefer, J. Christen, and A. Krost, *physica status solidi (c)* **6**, S451 (2009), „AlInN/GaN based multi quantum well structures growth and optical properties “
- **C. Hums**, A. Gadanez, A. Dadgar, J. Bläsing, H. Witte, T. Hempel, A. Dietz, P. Lorenz, S. Krischok, J. A. Schaefer, J. Christen, and A. Krost, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **1068** , C04-03 (2008), „MOVPE Growth and Characterization

of AlInN FET Structures on Si(111) “ (Selected as outstanding symposium paper)

- F. Schulze, A. Dadgar, A. Krtschil, **C. Hums**, L. Reissmann, A. Diez, J. Christen, and A. Krost, *physica status solidi (c)* **5**, 2238 (2008), „MOVPE growth of blue InGaN/GaN LED structures on 150mm Si(001) “
- **C. Hums**, J. Bläsing, A. Dadgar, A. Diez, T. Hempel, J. Christen, A. Krost, K. Lorenz, and E. Alves, *Applied Physics Letters* **91**, 139901 (2007), „Erratum: Metal-organic vapor phase epitaxy and properties of AlInN in the whole compositional range “
- A. Gadanez, J. Bläsing, A. Dadgar, **C. Hums**, and A. Krost, *Applied Physics Letters* **90**, 221906 (2007), „Thermal stability of metalorganic vapor phase epitaxy grown AlInN “
- **C. Hums**, T. Finger, T. Hempel, J. Christen, A. Dadgar, A. Hoffmann, and A. Krost, *Journal of Applied Physics* **101**, 033113 (2007), „Fabry-Perot effects in InGaN/GaN heterostructures on Si-substrate “
- **C. Hums**, J. Bläsing, A. Dadgar, A. Diez, T. Hempel, J. Christen, A. Krost, K. Lorenz, and E. Alves, *Applied Physics Letters* **90**, 022105 (2007), „Metal-organic vapor phase epitaxy and properties of AlInN in the whole compositional range “
- A. Dadgar, **C. Hums**, A. Diez, J. Bläsing, and A. Krost, *Journal of Crystal Growth* **297**, 279 (2006), „Growth of blue GaN LED structures on 150-mm Si(111) “
- A. Dadgar, **C. Hums**, A. Diez, F. Schulze, J. Bläsing, and A. Krost, *Proc. SPIE* **6355**, 63550R (2006), „Epitaxy of GaN LEDs on large substrates: Si or sapphire? “
- M. Strassburg, J. Senawiratne, **C. Hums**, N. Dietz, M. Kane, A. Ashgar, C.J. Summers, U. Haboeck, A. Hoffmann, D. Azamat, W. Gehlhoff, and I.T. Ferguson, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **831**, pp. 521-526 (2005), „Optical and structural investigations on Mn-Ion states in MOCVD-grown Ga_{1-x}Mn_xN “
- D.B. Nicol, A. Ashgar, M. Strassburg, M. Tran, M. Pan, H. Kang, I.T. Ferguson, M. Alevi, J. Senawiratne, **C. Hums**, N. Dietz, and A. Hoffmann, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **831**, pp. 557-562 (2005), „Development of dual MQW

region LEDs for general illumination “

- M.H. Kane, M. Strassburg, A. Ashgar, Q. Song, S. Gupta, J. Senawiratne, **C. Hums**, U. Haboeck, A. Hoffmann, D. Azamat, W. Gehlhoff, N. Dietz, Z.J. Zhang, C.J. Summers, and I.T. Ferguson, Progress in Biomedical Optics and Imaging - Proceedings of SPIE **5732**, pp. 389-400 (2005), „Multifunctional III-nitride dilute magnetic semiconductor epilayers and nanostructures as a future platform for spintronic devices “
- Z.C. Feng, A.M. Payne, D. Nicol, P.D. Helm, I. Ferguson, J. Senawiratne, M. Strassburg, N. Dietz, A. Hoffmann, and **C. Hums**, Materials Research Society Symposium - Proceedings **798**, pp. 545-550 (2003), „Investigation of molecular co-doping for low ionization energy p-type centers in (Ga,Al)N “

Literaturverzeichnis

- [1] Nick Holonyak, J. and Bevacqua, S. F. *Applied Physics Letters* **1**(4), 82 (1962).
- [2] Manasevit, H. M., M., E. F., and I., S. W. *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1864 (1971).
- [3] Amano, H., Sawaki, N., Akasaki, I., and Toyoda, Y. *Applied Physics Letters* **48**(5), 353–355 (1986).
- [4] Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K., and Akasaki, I. *Japanese Journal of Applied Physics* **28**(Part 2, No. 12), L2112 (1989).
- [5] Nakamura, S., Mukai, T., and Senoh, M. *Japanese Journal of Applied Physics* **30**(Part 2, No. 12A), L1998 (1991).
- [6] <http://imsresearch.com>.
- [7] Dadgar, A., Bläsing, J., Diez, A., Alam, A., Heuken, M., and Krost, A. *Japanese Journal of Applied Physics* **39**(Part 2, No. 11B), L1183 (2000).
- [8] Schulze, F., Dadgar, A., Blasing, J., Diez, A., and Krost, A. *Applied physics letters* **88**(12), 121114 (2006).
- [9] Liu, L. and Edgar, J. H. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **37**(3), 61 (2002).
- [10] Sheu, J. K. and Chi, G. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R657 (2009).
- [11] Kaluza, N. E. *MOVPE Growth and Characterization of AlGaIn/GaN Heterostructures for HEMT Application*. Dissertation, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2003).
- [12] Kuzmik, J. *IEEE Electron Device Letters* **2001**(22), 510 (2001).
- [13] Dadgar, A., Schulze, F., Bläsing, J., Diez, A., Krost, A., Neuburger, M., Kohn, E., Daumiller, I., and Kunze, M. *Applied Physics Letters* **2004**(85), 5400 (2004).
- [14] Lee, D., Gao, X., Guo, S., Kopp, D., Fay, P., and Palacios, T. *Electron Device Letters, IEEE* (99), 1 (2011).

- [15] Tirelli, S., Marti, D., Sun, H., Alt, A., Carlin, J., Grandjean, N., and Bolognesi, C. *Electron Device Letters, IEEE* **32**(10), 1364 (2011).
- [16] Lupu, A., Julien, F., Golka, S., Pozzovivo, G., Strasser, G., Baumann, E., Giorgetta, F., Hofstetter, D., Nicolay, S., Mosca, M., et al. *Photonics Technology Letters, IEEE* **20**(2), 102 (2008).
- [17] Carlin, J.-F. and Ilegems, M. *Applied Physics Letters* **83**(4), 668 (2003).
- [18] Carlin, J.-F., Zellweger, C., Dorsaz, J., Nicolay, A., Christmann, G., Feltn, E., Butté, R., and Grandjean, N. *physica status solidi (b)* **242**, 2326 (2005).
- [19] Koukitu, A., Kumagai, Y., and Seki, H. *Journal of Crystal Growth* **221**, 743 (2000).
- [20] Guo, Q., Tanaka, T., Nishio, M., and Ogawa, H. *Japanese Journal of Applied Physics* **42**(Part 2, No. 2B), L141 (2003).
- [21] Peng, T., Piprek, J., Qiu, G., Olowolafe, J. O., Unruh, K. M., Swann, C. P., and Schubert, E. F. *Applied Physics Letters* **71**(17), 2439 (1997).
- [22] Bernardini, F., Fiorentini, V., and Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **56**(16), R10024 (1997).
- [23] Ambacher, O., Majewski, J., Miskys, C., Link, A., Hermann, M., Eickhoff, M., Stutzmann, M., Bernardini, F., Fiorentini, V., Tilak, V., Schaff, B., and Eastman, L. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 3399 (2002).
- [24] Kim, K. S., Saxler, A., Kung, P., Razeghi, M., and Lim, K. Y. *Applied Physics Letters* **71**(6), 800 (1997).
- [25] Kosaki, M., Mochizuki, S., Nakamura, T., Yukawa, Y., Nitta, S., Yamaguchi, S., Amano, H., and Akasaki, I. *Japanese Journal of Applied Physics* **40**(Part 2, No. 5A), L420 (2001).
- [26] Yamaguchi, S., Kosaki, M., Watanabe, Y., Mochizuki, S., Nakamura, T., Yukawa, Y., Nitta, S., Amano, H., and Akasaki, I. *physica status solidi (a)* **188**(2), 895 (2001).
- [27] Walukiewicz, W., Li, S., Wu, J., Yu, K.M. Ager III, J., Haller, E. E., Lu, H., and Schaff, W. J. *Journal of Crystal Growth* **269**, 119 (2004).
- [28] Yamaguchi, S., Kariya, M., Nitta, S., Kato, H., Takeuchi, T., Wetzel, C., Amano, H., and Akasaki, I. *Journal of Crystal Growth* **195**, 309 (1998).
- [29] Onuma, T., Chichibu, S., Uchinuma, Y., Sota, T., Yamaguchi, S., Kamiyama, S., Amano, H., and Akasaki, I. *Journal of Applied Physics* **94**(4), 2449 (2003).

- [30] Kleber, W. *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik, Berlin, 15 edition, (1982).
- [31] Goldhahn, R., Buchheim, C., Schley, P., Winzer, A. T., and Wenzel, H. *Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulation*. Wiley-VCH, (2007).
- [32] Schley, P., Goldhahn, R., Gobsch, G., Feneberg, M., Thonke, K., Wang, X., and Yoshikawa, A. *physica status solidi (b)* **6**, 1177 (2009).
- [33] Vurgaftman, I. and Meyer, J. R. *Journal of Applied Physics* **94**(6), 3675 (2003).
- [34] Levinshtein, M. E., Rumyantsev, S., and Shur, M. S. *Properties of Advanced Semiconductor Materials*, volume 2. Wiley & Sons, New York, 2 edition, (2001).
- [35] Roder, C., Einfeldt, S., Figge, S., and Hommel, D. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **72**(8), 085218 (2005).
- [36] Ambacher, O., Brandt, M. S., Dimitrov, R., Metzger, T., Stutzmann, M., Fischer, R. A., Miehr, A., Bergmaier, A., and Dollingerf, G. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **14**(6), 3532–3542 (1996).
- [37] Stampfl, C. and Van de Walle, C. G. *Phys. Rev. B* **59**, 5521 (1999).
- [38] Heiland, W., Hertel, P., Jovanovic, S., Kratz, J., Lechner, M., Markert, B., Neumann, M., Nordmeier, E., Rosemeyer, H., Steinmeier, D., Thiemann, O., and Wöhlecke, M. *D'Ans - Lax , Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Springer, (1992).
- [39] Darakchieva, V., Xie, M.-Y., Tasnadi, F., Abrikosov, I., Hultman, L., Monemar, B., Kamimura, J., and Kishino, K. *Applied Physics Letters* **93**(26), 261908 (2008).
- [40] Iliopoulos, E., Adikimenakis, A., Giesen, C., Heuken, M., and Georgakilas, A. *Applied Physics Letters* **92**(19), 191907 (2008).
- [41] Sakalauskas, E., Behmenburg, H., Hums, C., Bläsing, J., Schley, P., Rossbach, G., Kalisch, H., Jansen, R., Giesen, C., Heuken, M., Krost, A., and Goldhahn, R. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 365102 (2010).
- [42] Jones, R. E., Broesler, R., Yu, K. M., Ager, J. W., III, Haller, E. E., Walukiewicz, W., Chen, X., and Schaff, W. J. *Journal of Applied Physics* **104**(12), 123501 (2008).
- [43] Chichibu, S., Uedono, A., Onuma, T., Haskell, B. A., Chakraborty, A., Koyama, T. and Fini, P., Keller, S. and Denbaars, S., Speck, J., Mishra, U., Nakamura, S., Yamaguchi, S., Kamiyama, S., Amano, H., Akasaki, I., Han, J., and Sota, T. *Philosophical Magazine* **87**, 2019 (2007).

- [44] Williams, C., Glisson, T., Hauser, J., and Littlejohn, M. *Journal of Electronic Materials* **7**, 629 (1978).
- [45] Khan, M., Yang, J., Simin, G., zur Loye, H., Bicknell-Tassius, R., Gaska, R., Shur, M., Tamulaitis, G., and Zukauskas, A. *physica status solidi (a)* **176**, 227 (1999).
- [46] Han, J., Figiel, J., Petersen, G., Myers, S., Crawford, M., Banas, M., and Hearne, S. *Materials Research Society Symposium - Proceedings* **595**, W6.2.1 (1999).
- [47] Schubert, M. F., Xu, J., Kim, J. K., Schubert, E. F., Kim, M. H., Yoon, S., Lee, S. M., Sone, C., Sakong, T., and Park, Y. *Applied Physics Letters* **93**(4), 041102 (2008).
- [48] Ambacher, O. and Cimalla, V. *Polarization Effects in Semiconductors - From Ab Initio Theory to Device Applications*, volume 1. Springer, (2008).
- [49] Grundmann, M. *The Physics of Semiconductors - An Introduction Including Devices and Nanophysics*, volume 1 of *An Introduction Including Devices and Nanophysics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 edition, (2006).
- [50] Zoroddu, A., Bernardini, F., Ruggerone, P., and Fiorentini, V. *Phys. Rev. B* **64**(4), 045208 (2001).
- [51] Manasevit, H. M. *Applied Physics Letters* **12**(4), 156 (1968).
- [52] Stringfellow, G. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. Academic Press Inc, 2 edition, (1998).
- [53] Forbes, W. F. and McLachlan, D. R. *J. Epidemiol. Community Health* **50**(4), 401 (1996).
- [54] Morkoç, H. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices: Vol. 1: Materials Properties, Physics and Growth*. Wiley-VCH, Berlin, (2008).
- [55] Gaskill, D. K., Bottka, N., and Lin, M. C. *Applied Physics Letters* **48**(21), 1449 (1986).
- [56] Miyoshi, S., Onabe, K., Ohkouchi, N., Yaguchi, H., Ito, R., Fukatsu, S., and Y. Shiraki, Y. *Journal of Crystal Growth* **124**, 439 (1992).
- [57] Lee, R. T. and Stringfellow, G. B. *Journal of Electronic Materials* **28**, 963 (1999).
- [58] Funato, M., Ujita, S., and Kawakami, Y. *Japanese Journal of Applied Physics* **46**, 6767 (2007).
- [59] Kamp, M., Mayer, M., Pelzmann, A., and Ebeling, K. J. In *Research Society Symposium Proceeding*, volume 449, 161, (1997).

- [60] Liu, S. S. and Stevenson, D. A. *J. Electrochem. Soc.* **125**, 1161 (1978).
- [61] Rahinov, I., Ditzian, N., Goldman, A., and Cheskis, S. *Applied Physics B: Lasers and Optics* **77**, 541 (2003).
- [62] Matsushita, K. and Hansen, R. S. *The Journal of Chemical Physics* **54**(5), 2278 (1971).
- [63] Matsuoka, T., Okamoto, H., Takahata, H., Mitate, T., Mizuno, S., Uchiyama, Y., and Makimoto, T. *Journal of Crystal Growth* **269**, 139 (2004).
- [64] Drago, M. *MOVPE growth of InN analyzed by in-situ spectroscopic ellipsometry*. Dissertation, TU-Berlin, Institut für Festkörperphysik, (2007).
- [65] Dietz, N., Straßburg, M., and Woods, M. *Journal of Vacuum: Science and Technology A* **23**(A23), 1221 (2005).
- [66] Thompson, C., Highland, M. J., Perret, E., Richard, M. I., Fuoss, P. H., Streiffer, S. K., and Stephenson, G. B. In *DPG-Tagung 2012, Wissenschaftliches Programm*, (2012).
- [67] Thon, A. and Kuech, T. F. **69**(1), 55 (1996).
- [68] Mihopoulos, T. G., Gupta, V., and Jensen, K. F. *Journal of Crystal Growth* **195**, 733 (1998).
- [69] Frank, F. C. and Van der Merwe, J. H. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **198**, 205 (1949).
- [70] Volmer, M. and Weber, A. *Z. phys. Chem.* **119**, 277 (1926).
- [71] Stranski, J. and Krastanov, L. *Ber. Akad. Wiss. Wien* **146**, 797 (1938).
- [72] Dadgar, A. <http://www.uni-magdeburg.de/ahe/lab/mocvd.html>, (2011).
- [73] Ibach, H. and Lüth, H. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer, (2008).
- [74] Reiher, F. *Wachstum von Galliumnitrid-basierten Bauelementen auf Silizium(001)substraten mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie*. Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, (2008).
- [75] Angerer, H., Brunner, D., Freudenberg, F., Ambacher, O., Stutzmann, M., Hopler, R., Metzger, T., Born, E., Dollinger, G., Bergmaier, A., Karsch, S., and Korner, H.-J. *Applied Physics Letters* **71**(11), 1504 (1997).
- [76] Groh, L. *Diplomarbeit, Fakultät für Naturwissenschaften der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg*, (2011).

- [77] Reshchikov, M. A. and Morkoç, H. *Journal of Applied Physics* **97**(6), 061301 (2005).
- [78] Chichibu, S., Sota, T., Wada, K., and Nakamura, S. *Papers from the 25th annual conference on the physics and chemistry of semiconductor interfaces* **16**(4), 2204 (1998).
- [79] Varshni, Y. *Physica* **34**(1), 149 (1967).
- [80] Fischer, A., Shan, W., Song, J., Chang, Y., Horning, R., and Goldenberg, B. *Applied physics letters* **71**, 1981 (1997).
- [81] Schubert, E. F., Göbel, E. O., Horikoshi, Y., Ploog, K., and Queisser, H. J. *Phys. Rev. B* **30**, 813 Jul (1984).
- [82] Coli, G., Bajaj, K. K., Li, J., Lin, J. Y., and Jiang, H. X. *Applied Physics Letters* **80**(16), 2907 (2002).
- [83] Bell, A., Srinivasan, S., Plumlee, C., Omiya, H., Ponce, F. A., Christen, J., Tanaka, S., Fujioka, A., and Nakagawa, Y. *Journal of Applied Physics* **95**, 4670 (2004).
- [84] Sala, F. D., Carlo, A. D., Lugli, P., Bernardini, F., Fiorentini, V., Scholz, R., and Jancu, J.-M. *Applied Physics Letters* **74**(14), 2002 (1999).
- [85] Bonfiglio, A., Lomascolo, M., Traetta, G., Cingolani, R., Di Carlo, A., Della Sala, F., Lugli, P., Botchkarev, A., and Morkoc, H. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* **5S1**, W12.6 (2000).
- [86] Kim, H. S., Lin, J. Y., Jiang, H. X., Chow, W. W., Botchkarev, A., and Morkoç, H. *Applied Physics Letters* **73**(23), 3426 (1998).
- [87] Bertram, F. *Kathodolumineszenz-Mikroskopie an komplexen, lokal-selektiven Epitaxie- und lateral überwachsenen GaN-Strukturen*. Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, (1999).
- [88] Hums, C., Finger, T., Hempel, T., Christen, J., Dadgar, A., Hoffmann, A., and Krost, A. *Journal of Applied Physics* **101**(3), 033113 (2007).
- [89] Dadgar, A., Hums, C., Diez, A., Bläsing, J., and Krost, A. *Journal of Crystal Growth* **297**(2), 279 (2006).
- [90] Didchenko, R., Alix, J., and Toeniskoeter, R. H. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 35 (1960).
- [91] Harrison, B. and Tompkins, E. *Inorganic Chemistry* **1**, 951 (1962).
- [92] Sasaki, T. and Matsuoka, T. **64**(9), 4531 (1988).

- [93] Amano, H., Kitoh, M., Hiramatsu, K., and Akasaki, I. *Journal of The Electrochemical Society* **137**(5), 1639–1641 (1990).
- [94] Nakamura, S., Mukai, T., Senoh, M., and Iwasa, N. *Japanese Journal of Applied Physics* **31**(Part 2, No. 2B), L139 (1992).
- [95] Grzegory, I., Jun, J., Krukowski, S., Bockowski, M., and Porowski, S. *Physica B: Condensed Matter* **185**(1-4), 99 (1993).
- [96] Keller, S. and DenBaars, S. *Journal of Crystal Growth* **248**, 479 (2001).
- [97] Koleske, D. D., Wickenden, A. E., Henry, R. L., DeSisto, W. J., and Gorman, R. J. *Journal of Applied Physics* **84**(4), 1998 (1998).
- [98] Dadgar, A. *Heteroepitaxie von nitridischen und oxidischen Verbindungshalbleitern mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie*. Habilitation, Fakultät für Naturwissenschaften der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, (2005).
- [99] Strittmatter, A. *Metallorganische Gasphasenepitaxie von (Al,Ga,In)N-Halbleiterschichten auf Siliziumsubstraten*. Dissertation, TU-Berlin, Institut für Festkörperphysik, (2001).
- [100] Grandjean, N., Massies, J., Martinez, Y., Vennégués, P., Leroux, M., and Lügt, M. *Journal of Crystal Growth* **178**(3), 220 (1997).
- [101] Krost, A. and Dadgar, A. *Materials Science and Engineering B* **93**(1-3), 77 (2002).
- [102] Lorenz, K., Gonsalves, M., Kim, W., Narayanan, V., and Mahajan, S. *Applied Physics Letters* **77**(21), 3391 (2000).
- [103] Dadgar, A., Poschenrieder, M., Bläsing, J., Contreras, O., Bertram, F., Riemann, T., Reiher, A., Kunze, M., Daumiller, L., Krtshil, A., Diez, A., Kaluza, A., Modlich, A., Kamp, M., Christen, J., Ponce, F. A., Kohn, E., and Krost, A. *Journal of Crystal Growth* **248**, 556 (2003).
- [104] Dadgar, A., Hempel, T., Bläsing, J., Schulz, O., Fritze, S., Christen, J., and Krost, A. *physica status solidi (c)* **8**, 1503 (2011).
- [105] Dadgar, A., Schulze, F., Wienecke, M., Gadanez, A., Bläsing, J., Veit, P., Hempel, T., Diez, A., Christen, J., and Krost, A. *New Journal of Physics* **9**, 389 (2007).
- [106] Gadanez, A., Bläsing, J., Dadgar, A., Hums, C., and Krost, A. *Applied Physics Letters* **90**(22), 221906 (2007).

- [107] Balakrishnan, K., Fujimoto, N., Kitano, T., Bandoh, A., Imura, M., Nakano, K., Iwaya, M., Kamiyama, S., Amano, H., Akasaki, I., Takagi, T., Noro, T., Shimono, K., Riemann, T., and Christen, J. *physica status solidi (c)* **3**, 1392 (2006).
- [108] Ferhat, M. and Bechstedt, F. *Phys. Rev. B* **65**(7), 075213 Feb (2002).
- [109] Karpov, S. Y., Podolskaya, N. I., Zhmakin, I. A., and Zhmakin, A. I. *Phys. Rev. B* **70**(23), 235203 Dec (2004).
- [110] Deřbuk, V. and Voznyř, A. V. *Semiconductors* **39**, 655 (2005).
- [111] Butté, R., Carlin, J.-F., Feltin, E., Gonschorek, M., Nicolay, S., Christmann, G., Si-meonov, D., Castiglia, A., Dorsaz, J., Buehlmann, H. J., Christopoulos, S., Baldassarri Höger von Högersthal, G., Grundy, A. J. D., Mosca, M., C., P., Py, M. A., Demangeot, F., Frandon, J., Lagoudakis, P. G., Baumberg, J. J., and Grandjean, N. *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**(20), 6328 (2007).
- [112] Bergunde, T., Henninger, B., Lünenbürger, M., Heuken, M., Weyers, M., and Zettler, J. T. *Journal of Crystal Growth* **248**, 235 (2003).
- [113] Koukitu, A., Kumagai, Y., and Seki, H. *physica status solidi (a)* **180**, 115 (2000).
- [114] Neugebauer, J., Zywietz, T., Scheffler, M., Northrup, J., Chen, H., and Feenstra, R. *Physical Review Letters* **2003**(90), 056101 (2003).
- [115] Yakovlev, E., Lobanova, A., Talalaev, R., Watson, I., Lorenz, K., and Alves, E. In *ICNS7, P79*, (2007).
- [116] Koukitu, A. and Kumagai, Y. *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**(32), 6907 (2001).
- [117] Sadler, T., Kappers, M., and Oliver, R. *Journal of Crystal Growth* **311**(13), 3380 (2009).
- [118] Merwe, J. H. V. D. *Journal of Applied Physics* **34**(1), 117 (1963).
- [119] Freund, L. B. and Suresh, S. *Thin film materials: stress, defect formation, and surface evolution*. Cambridge University Press, (2008).
- [120] Matthews, J. and Blakeslee, A. *Journal of Crystal Growth* **27**, 118 (1974).
- [121] People, R. and Bean, J. *Applied Physics Letters* **47**, 322 (1985).
- [122] Fischer, A., Kühne, H., and Richter, H. *Phys. Rev. Lett.* **73**(20), 2712 Nov (1994).

- [123] Parbrook, P. personal communication, 10 (2009).
- [124] Holec, D., Costa, P., Kappers, M., and Humphreys, C. *Journal of Crystal Growth* **303**, 314 (2007).
- [125] Hums, C., Bläsing, J., Dadgar, A., Diez, A., Hempel, T., Christen, J., Krost, A., Lorenz, K., and Alves, E. *Applied Physics Letters* **90**(2), 022105 (2007).
- [126] Lorenz, K., Franco, N., Alves, A., Pereira, S., Watson, I., Martin, R. W., and O'Donnell, K. *Journal of Crystal Growth* **310**, 4058 (2008).
- [127] Hums, C., Gadanez, A., Dadgar, A., Bläsing, J., Witte, H., Hempel, T., Dietz, A., Lorenz, P., Krischok, S., Schaefer, J., Christen, J., and Krost, A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1068**, C04–03 (2008).
- [128] Srinivasan, S., Geng, L., Liu, R., Ponce, F., Narukawa, Y., and S.y, T. *Applied Physics Letters* **83**, 5187 (2003).
- [129] Holec, D., Zhang, Y., Rao, D. V. S., Kappers, M. J., McAleese, C., and Humphreys, C. J. *Journal of Applied Physics* **104**(12), 123514 (2008).
- [130] Leyer, M., Stellmach, J., Meissner, C., Pristovsek, M., and Kneissl, M. *Journal of Crystal Growth* **310**(23), 4913 (2008). The Fourteenth International conference on Metalorganic Vapor Phase Epitax, The 14th International conference on Metalorganic Vapor Phase Epitax.
- [131] Dodson, B. W. and Tsao, J. Y. *Applied Physics Letters* **51**(17), 1325 (1987).
- [132] Clos, R. personal comm., (2007).
- [133] Parker, C. A., Roberts, J. C., Bedair, S. M., Reed, M. J., Liu, S. X., and El-Masry, N. A. *Applied Physics Letters* **75**(18), 2776 (1999).
- [134] Reed, M. J., El-Masry, N. A., Parker, C. A., Roberts, J. C., and Bedair, S. M. *Applied Physics Letters* **77**(25), 4121 (2000).
- [135] Ho, I. and Stringfellow, G. *Applied Physics Letters* **69**(18), 2701 (1996).
- [136] Jinschek, J., Erni, R., Gardner, N., Kim, A., and Kisielowski, C. *Solid State Communications* **137**(4), 230 (2006).
- [137] Narukawa, Y., Kawakami, Y., Funato, M., Fujita, S., Fujita, S., and Nakamura, S. *Applied Physics Letters* **70**(8), 981 (1997).

- [138] Takayama, T., Yuri, M., Itoh, K., Baba, T., and Harris, J. *Journal of Applied Physics* **88**(2), 1104 (2000).
- [139] Karpov, S. Y. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3**, 16 (1998).
- [140] Chen, M.-K., Cheng, Y.-C., Chen, J.-Y., Wu, C.-M., Yang, C., Ma, K.-J., Yang, J.-R., and Rosenauer, A. *Journal of Crystal Growth* **279**(1-2), 55 (2005).
- [141] Deřbuk, V. personal comm.
- [142] Gadanez, A. Diplomarbeit, Fakultät für Naturwissenschaften der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, (2008).
- [143] Miao, Z. L., Yu, T. J., Xu, F. J., Song, J., Huang, C. C., Wang, X. Q., Yang, Z. J., Zhang, G. Y., Zhang, X. P., Yu, D. P., and Shen, B. *Applied Physics Letters* **95**(23), 231909 (2009).
- [144] Kehagias, T., Dimitrakopoulos, G. P., Kioseoglou, J., Kirmse, H., Giesen, C., Heuken, M., Georgakilas, A., Neumann, W., Karakostas, T., and Komninou, P. *Applied Physics Letters* **95**(7), 071905 (2009).
- [145] Maier, D., Alomari, M., Carlin, J.-F., Chuvilin, A., Delage, S. L., Diforte-Poisson, M.-A., Dua, C., Gaquière, C., Grandjean, N., Kaiser, U., Troadec, D., and Kohn, E. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* **10**, 427 (2010).
- [146] Winkelkemper, M., Schliwa, A., and Bimberg, D. *Phys. Rev. B* **74**, 155322 Oct (2006).
- [147] Ramvall, P., Tanaka, S., Nomura, S., Riblet, P., and Aoyagi, Y. *Applied Physics Letters* **73**(8), 1104 (1998).
- [148] Wang, Q., Wang, T., Bai, J., Cullis, A. G., Parbrook, P. J., and Ranalli, F. *Journal of Applied Physics* **103**(12), 123522 (2008).
- [149] Chen, Z. T., Fujita, K., Ichikawa, J., and Egawa, T. *Journal of Applied Physics* **111**(5), 053535 (2012).
- [150] Groh, L. Belegarbeit, Fakultät für Naturwissenschaften der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, (2010).
- [151] Chichibu, S., Azuhata, T., Sota, T., and Nakamura, S. *Applied Physics Letters* **69**, 4188 (1996).
- [152] Liliental-Weber, Z., Zakharova, D., Yua, K., Ager III, J., Walukiewicz, W., Haller, E., Luc, H., and Schaff, W. *Physica B: Condensed Matter* **376**, 468 (2006).

- [153] Guo, Q., Ogawa, H., and Yoshida, A. *Journal of Crystal Growth* **146**, 462 (1995).
- [154] Goldhahn, R., Schley, P., Winzer, A., Gobsch, G., Cimalla, V., Ambacher, O., Rakel, M., Cobet, C., Esser, N., Lu, H., and Schaff, W. *physica status solidi (a)* **203**, 42 (2006).
- [155] Tan, L. T., Martin, R. W., O'Donnell, K. P., Watson, I. M., Wu, Z. H., and Ponce, F. A. *Applied Physics Letters* **92**(3), 031907 (2008).
- [156] Wang, K., Martin, R. W., Amabile, D., Edwards, P. R., Hernandez, S., Nogales, E., O'Donnell, K., Lorenz, K., Alves, E., Matias, V., Vantomme, A., Wolverson, D., and Watson, I. M. *Journal of Applied Physics* **103**(7), 073510 (2008).
- [157] Gadanez, A. Belegarbeit, Fakultät für Naturwissenschaften der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, (2006).
- [158] Follstaedt, D., Lee, S., Allerman, A., and Floro, J. *Journal of Applied Physics* **105**(8), 083507 (2009).
- [159] Romero, M. F., Feneberg, M., Moser, P., Berger, C., Bläsing, J., Dadgar, A., Krost, A., Sakalauskas, E., and Goldhahn, R. *Applied Physics Letters* **100**(21), 212101 (2012).
- [160] Wei, S.-H. and Zunger, A. *Applied Physics Letters* **69**(18), 2719 (1996).
- [161] Mönch, W. *Journal of Applied Physics* **80**, 5076 (1996).
- [162] Martin, G., Botchkarev, A., Rockett, A., and Morkov, H. *Applied Physics Letters* **1996**(68), 2541 (1996).
- [163] King, P. D. C., Veal, T. D., Adikimenakis, A., Lu, H., Bailey, L. R., Iliopoulos, E., Georgakilas, A., Schaff, W. J., and McConville, C. F. *Applied Physics Letters* **92**(17), 172105 (2008).
- [164] Wu, Z., Stevens, M., Ponce, F., Lee, W., Ryou, J., Yoo, D., and Dupuis, R. *Applied Physics Letters* **90**, 032101 (2007).
- [165] Shih, C.-F., Chen, N.-C., Chang, P.-H., and Liu, K.-S. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**(11), 7892 (2005).
- [166] Andreev, Z., Römer, F., and Witzigmann, B. *physica status solidi (a)* **209**(3), 487 (2012).
- [167] Böhrer, J., Krost, A., and Bimberg, D. *Applied Physics Letters* **64**(15), 1992 (1994).
- [168] Gourdon, C. and Lavallard, P. *physica status solidi (b)* **153**, 641 (1989).

- [169] Miao, Z. L., Yu, T. J., Xu, F. J., Song, J., Lu, L., Huang, C. C., Yang, Z. J., Wang, X. Q., Zhang, G. Y., Zhang, X. P., Yu, D. P., and Shen, B. *Journal of Applied Physics* **107**(4), 043515 (2010).
- [170] Lorenz, K., Franco, N., Alves, E., Watson, I. M., Martin, R. W., and O'Donnell, K. P. *Phys. Rev. Lett.* **97**(8), 085501 Aug (2006).
- [171] Liou, B.-T., Yen, S.-H., and Kuo, Y.-K. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **81**, 651 (2005). 10.1007/s00339-004-2711-1.
- [172] Darakchieva, V., Beckers, M., Xie, M.-Y., Hultman, L., Monemar, B., Carlin, J. F., Feltin, E., Gonschorek, M., and Grandjean, N. *Journal of Applied Physics* **103**(10), 103513 (2008).
- [173] Bhapkar, U. V. and Shur, M. S. *Journal of Applied Physics* **82**(4), 1649 (1997).
- [174] Morkoç, H., Cingolani, R., and Gil, B. *Materials Research Innovations* **3**(2), 97 (1999).
- [175] Dadgar, A., Neuburger, M., Schulze, F., Bläsing, J., Krtschil, A., Daumiller, I., Kunze, M., Günther, K.-M., Witte, H., Diez, A., Kohn, E., and Krost, A. *physica status solidi (a)* **2005**(202), 832 (2005).
- [176] Baer, C. Diplomarbeit, Fakultät für Naturwissenschaften der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, (2006).
- [177] Gonschorek. *Physical Properties of AlInN/(AlN)/GaN Heterostructures and their Application for High Power Electronics*. Dissertation, École Polytechnique Fédérale De Lausanne, (2010).
- [178] Shatalov, M., Simin, G., Zhang, J., Adivarahan, V., Koudymov, A., Pachipulusu, R., and Asif Khan, M. *Electron Device Letters, IEEE* **23**(8), 452 (2002).
- [179] Wong, M. H., Wu, F., Speck, J. S., and Mishra, U. K. *Journal of Applied Physics* **108**(12), 123710 (2010).
- [180] Zimmermann, T., Neuburger, M., Kunze, M., Daumiller, I., Denisenko, A., Dadgar, A., Krost, A., and Kohn, E. *Electron Device Letters, IEEE* **25**(7), 450 (2004).
- [181] Günther, K. M. Belegarbeit, Fakultät für Naturwissenschaften der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, (2009).
- [182] Birner, S. <http://www.nextnano.de>.

- [183] Figge, S., Kröger, R., Böttcher, T., Ryder, P. L., and Hommel, D. *Applied Physics Letters* **81**(25), 4748 (2002).
- [184] Hums, C., Dadgar, A., Riemann, T., Neuburger, M., Witte, H., Bläsing, J., Hempel, T., Krtschil, A., Diez, A., Kunze, M., Daumiller, I., Christen, J., Kohn, E., and Krost, A. In *Poster ICNS-6 Bremen*, (2005).
- [185] Chichibu, S., Deguchi, T., Sota, T., Wada, K., DenBaars, S., Mukai, T., and Nakamura, S. *physica status solidi (a)* **176**, 85 (1999).
- [186] Kim, M.-H., Schubert, M. F., Dai, Q., Kim, J. K., Schubert, E. F., Piprek, J., and Park, Y. *Applied Physics Letters* **91**(18), 183507 (2007).
- [187] Yan, Q., Rinke, P., Scheffler, M., and de Walle, C. G. V. *Applied Physics Letters* **95**(12), 121111 (2009).
- [188] King, P. D. C., Veal, T. D., Schaff, W. J., and McConville, C. F. *physica status solidi (b)* **246**(6), 1169 (2009).
- [189] Moses, P. G. and de Walle, C. G. V. *Applied Physics Letters* **96**(2), 021908 (2010).
- [190] Wu, J., Walukiewicz, W., Shan, W., Yu, K., Ager III, J. W., Li, S., Haller, E., Lu, H., and Schaff, W. *Journal of Applied Physics* **94**, 4457 (2003).
- [191] Caro, M. A., Schulz, S., and O'Reilly, E. P. *physica status solidi (b)* **249**(3), 526 (2012).
- [192] Van de Walle, C. G. and Neugebauer, J. *Journal of Crystal Growth* **248**, 8 (2002).

Eidesstattliche Erklärung

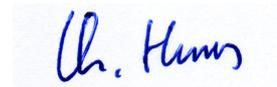
Hiermit erkläre ich, dass ich die von mir eingereichte Dissertation zu dem Thema

MOVPE Wachstum und Eigenschaften von AlIn(Ga)N Schichten und Schichtsystemen

selbständig verfasst, nicht schon als Dissertation verwendet habe und die benutzten Hilfsmittel und Quellen vollständig angegeben wurden.

Weiterhin erkläre ich, dass ich weder diese noch eine andere Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) an anderen Einrichtungen eingereicht habe.

Berlin, den 25. Juni 2012

A handwritten signature in blue ink, reading "Chr. Hums".

Dipl. Phys. Christoph Hums