

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Walter Schottky Institut
Zentralinstitut für physikalische Grundlagen der Halbleiterelektronik
Lehrstuhl E25

Epitaktische AlN-Schichten auf Saphir und Diamant

Martin Hermann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Roland Netz
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Martin Stutzmann
2. Univ.-Prof. Dr. Dirk Grundler

Die Dissertation wurde am 04.06.2008 bei der Technischen
Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am
27.04.2009 angenommen.

Abstract

In this work, epitaxial AlN layers deposited by molecular beam epitaxy on sapphire and diamond substrates were investigated. In order to produce high quality epitaxial layers, the growth parameters were adjusted carefully. By optimizing the substrate temperature, the nitrogen flux, and the aluminum flux (total flux and III/V ratio) it was possible to grow undoped AlN on sapphire substrates showing an rms surface roughness of less than 5 nm. At the same time, the FWHM of the rocking curve recorded at the (00.2) reflex was less than 100 arcsec showing the excellent crystalline quality.

Starting from this high quality AlN, the dopant silicon was added. It was found that the actual incorporation of silicon atoms into the epitaxial AlN layer strongly depends on the growth conditions: Using aluminum rich growth conditions, it is practically impossible to incorporate a significant amount of silicon. By decreasing the aluminum flux and increasing the nitrogen flux, stoichiometric ideal growth conditions can be achieved, which allows silicon incorporation. However, if the silicon flux exceeds a certain limit, which would correspond to a silicon concentration of about $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, an accumulation of silicon towards the surface can be observed. Such an accumulation was also observed under aluminum rich conditions. In order to obtain doped AlN with a homogeneous doping concentration versus the depth in the epitaxial layer, nitrogen rich conditions have to be used during growth. This allows the fabrication of homogeneously doped AlN:Si with a silicon concentration up to $5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

The influence of the silicon doping on the structural properties of the host AlN crystal was investigated using high resolution X-ray diffraction. Once the silicon concentration exceeds $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, a significant change of the AlN:Si crystal can be observed: increasing the silicon concentration up to $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ results in a decrease of the a lattice parameter by approximately 1.2 pm and an increase of the c lattice parameter by about 1.0 pm. The crystal is stressed additionally by adding silicon resulting in an increase of the biaxial compressive stress of up to 2.0 GPa. Further increase of the silicon concentration leads to lattice relaxation. This result from X-ray diffraction was independently confirmed by Raman spectroscopy investigations.

The FWHM of the rocking curve recorded at the (00.2) reflex is decreasing with increasing silicon concentration to about 100 arcsec ($[Si] = 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), i.e. the lateral coherence length (which corresponds to the lateral crystal size) is increasing up to more than 1 μm . Further increase of the silicon concentration leads to the generation of polycrystalline phases within the epitaxial layer. This generation is due to the low mobility of the silicon adatoms accompanied by the increasing probability of $\text{Al}_x\text{Si}_y\text{N}$ cluster formation, which can act as seed crystals for new, arbitrarily orientated crystals.

XTEM measurements detected these polycrystalline phases. In addition, XTEM investigations confirmed also the increase of the lateral crystal size with increasing silicon concentration, as well as a great reduction of the screw dislocation density by more than one order of magnitude as found by X-ray diffraction: in undoped, nitrogen rich grown AlN layers the screw dislocation density is about $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, while AlN layers with a silicon concentration of $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ show a screw dislocation density of only $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

The reduction of the screw dislocation density and the increase of the lateral crystal size indicate a surfactant-like behavior of silicon during growth. This is supported by the variation of the rms surface roughness of AlN:Si as a function of the silicon

concentration: undoped and lightly silicon doped ($[Si] < 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) AlN exhibits an rms surface roughness of about 3 nm – 8 nm. Increasing the silicon concentration to $[Si] = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ leads to a reduction of the surface roughness to less than 1 nm.

The different dependencies of the dislocation densities on the silicon concentration allow the determination of the respective formation mechanism. Screw dislocations are generated during the (nonideal) coalescence of single crystallites. Edge dislocations on the other hand are generated to relax lattice stress, as can be deduced from the very similar dependencies of the edge dislocation density and the c lattice parameter.

Due to the strong influence of the silicon concentration on the crystalline properties of AlN:Si epitaxial layers, the electronic properties are influenced in multiple ways. While varying the donor density, at the same time the properties of the donors itself are being changed. In low-doped AlN:Si ($[Si] \approx 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) the activation energy of the electronic conductivity is about 250 meV. Increasing the silicon concentration to about $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ leads to an increase of the activation energy up to more than 500 meV in the now much more stressed AlN:Si epilayer. This strong increase of the activation energy can be attributed to compensation of AlN:Si, e.g. the formation of DX centers or the incorporation of nitrogen on aluminum lattice sites. The dependencies of the electric conductivity (on e.g. the silicon concentration) are dominated by the respective dependence of the charge carrier density.

Studies of the absorption coefficient as a function of the photon energy show five defect states within the optical bandgap. A closer look at the spectral dependence of the absorption coefficient shows that the (mostly forbidden) optical transitions originate from defect rich regions of the AlN:Si crystal. Doping with silicon seems to influence the absorption coefficient only indirectly via the crystalline properties of the epitaxial layer. Cathodoluminescence measurements show two major defect levels at photon energies of about 3.5 eV and 4.4 eV. The origin of the luminescence is the recombination of an electron from the conduction band or the donor level with a defect level in the bandgap. This defect is suspected to be an oxygen-decorated aluminum vacancy.

Both measurements of the absorption coefficient and the near bandgap luminescence show a decrease of the optical bandgap by more than 100 meV at room temperature or more than 80 meV at 11 K, respectively, with increasing silicon concentration due to the formation of band tails. These band tails can be generated e.g. by the formation of $\text{Al}_x\text{Si}_y\text{N}$ clusters, the incorporation of impurities, or local lattice strain.

Using the experience gained from growth of AlN on sapphire, AlN was also grown on diamond substrates. Depending on the crystallographic orientation of the substrate, significant differences concerning the epitaxial orientation were found. Growth on diamond (111) results in a single domain AlN epitaxial layer with an epitaxial orientation of

$$[00.1](10.0)\text{AlN} \parallel [111](110)\text{C}.$$

However, growth on diamond (001) results in the appearance of two AlN domains, whose crystals are rotated by 30° with respect to the other domains. The corresponding epitaxial orientations are

$$[00.1](10.0)\text{AlN}_I \parallel [001](110)\text{C} \quad \text{and} \quad [00.1](11.0)\text{AlN}_{II} \parallel [001](110)\text{C}.$$

To preferably grow one of the two domains, growth has to take place on misoriented substrates. A misorientation of about 2.5° results in a ratio of about 53 % : 47 % between the two domains.

Epitaxial AlN layers grown on diamond show tensile strain, which in combination with the poor coalescence of the crystallites leads to a rupture of the grown layer. Atomic force microscopy studies show this to happen preferably at the domain boundaries. Crystallites of the same orientation seem to coalesce much better. This is also shown by the much higher lateral crystal size of epitaxial layers grown on diamond (111) compared with layers on diamond (001). Also layers on diamond (001) show regions of linked crystallites of the same orientation, which are separated from chains consisting of crystals from the other domain by deep ditches. The growth conditions for the crystallites seem to be excellent, which is shown by atomic steps within a single crystal.

The optimum growth conditions for AlN on diamond substrates require a slightly higher substrate temperature compared with the growth on sapphire. The reason for this is that AlN grown on oxygen-terminated diamond has nitrogen face polarity, as was deduced from the vertical position of a two-dimensional electron gas within a GaN/AlGaN/GaN heterostructure.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	3
1 Einführung	11
1.1 Motivation	11
1.2 Halbleiter mit großer Bandlücke	14
1.3 Gliederung der Arbeit	18
1.4 Aluminiumnitrid	19
2 Wachstum von Silizium-dotiertem AlN	23
2.1 Wachstumsbedingungen für undotiertes und Si-dotiertes AlN	23
2.1.1 Das Wachstumsfenster	23
2.1.2 Defektbildung und Einbau von Fremdatomen in AlN	27
2.1.3 Dotieren von AlN mit Silizium	30
2.2 Wachstum von Silizium-dotiertem AlN	31
2.2.1 Herstellung der epitaktischen Schichten	31
2.2.2 Optimierung der Wachstumsbedingungen von undotiertem AlN und Wachstum von Si-dotiertem AlN	32
3 Chemische Zusammensetzung von Silizium-dotiertem AlN	39
3.1 Methoden zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von AlN:Si	39
3.1.1 Lateral aufgelöste Röntgenfluoreszenz	39
3.1.2 Bestimmung der vertikalen Schichtzusammensetzung	42
3.2 Einfluss Metall-reicher Wachstumsbedingungen auf den Silizium-Einbau	45
3.2.1 Tiefenabhängige Schichtzusammensetzung	45
3.2.2 Laterale Silizium-Verteilung	46
3.2.3 Modell zur Verteilung des Silizium in und auf AlN	48
3.3 Silizium-Einbau in AlN unter “idealen“ Wachstumsbedingungen	51
3.4 Silizium-Dotierung von AlN unter Stickstoff-reichen Wachstumsbedin- gungen	53
3.5 Einfluss des III-V-Verhältnisses auf den Einbau von Silizium in AlN	55
3.6 Weitere Bestandteile der AlN:Si-Schichten	56
3.6.1 Aluminium und Stickstoff	57
3.6.2 Verunreinigungen in AlN:Si	59
4 Bestimmung der strukturellen Eigenschaften von AlN mittels hoch- auflösender Röntgendiffraktometrie	63
4.1 Theorie der Röntgenbeugung	64

4.1.1	Geometrische Streutheorie	64
4.1.2	Kinematische Streutheorie	65
4.2	Experimentelle Bestimmung von strukturellen Eigenschaften	66
4.2.1	Gitterparameter	66
4.2.2	Homogene Verspannung von Kristallen	70
4.2.3	Heterogene Verspannung von Kristallen	73
4.2.4	Kristallitgröße	74
4.2.5	Schrauben- und Stufenversetzungsdichte	75
5	Morphologische und strukturelle Eigenschaften von AlN:Si	81
5.1	Oberflächenmorphologie	82
5.2	Nukleation	83
5.3	Gitterparameter	85
5.4	Homogene Verspannung und Poisson-Verhältnis	87
5.5	Vertikale und laterale Kristallitgröße	90
5.6	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	92
5.6.1	Elektronenbeugung	92
5.6.2	XTEM-Analyse	94
5.7	Modell zur Entstehung von polykristallinen Phasen in AlN:Si	95
5.8	Versetzungsdichte	99
5.8.1	Einfluss des Silizium-Flusses auf die Versetzungsdichten	99
5.8.2	Bildung von Versetzungen	101
5.9	Heterogene Verspannung	103
6	Elektrische Eigenschaften von AlN:Si	105
6.1	Das DX-Zentrum in AlN	105
6.2	Elektrische Eigenschaften von <i>n</i> -Typ AlN - Literaturübersicht	109
6.3	Probenpräparation und Meßmethoden	111
6.4	Elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur	111
6.5	Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit	114
6.5.1	Niedrige Temperaturen (4 K – 300 K)	114
6.5.2	Hohe Temperaturen (300 K – 1000 K)	114
6.6	Ladungsträgerdichte	117
6.7	Ladungsträger-Beweglichkeit	120
7	Optische Eigenschaften von AlN:Si	125
7.1	Optische Eigenschaften von AlN und AlN:Si – Literaturübersicht	125
7.1.1	Defekte in AlN	125
7.1.2	Absorption von Licht	126
7.1.3	Lumineszenz von dotiertem und undotiertem AlN	127
7.2	Absorption von Licht in Silizium-dotiertem AlN	131
7.3	Bandlücken-nahe Lumineszenz	136
7.3.1	Einfluss der Silizium-Konzentration	136
7.3.2	Verkleinerung der Bandlücke	139
7.3.3	Temperatur-Abhängigkeit	143
7.4	Defektbänder in der Bandlücke	145
7.5	Licht-induzierte Leitfähigkeit	148

7.5.1	Spektral aufgelöste Photoleitung	148
7.5.2	Persistenz-Effekte	149
8	Wachstum auf Diamant	153
8.1	Materialeigenschaften von Diamant	154
8.1.1	Elektrische Eigenschaften	155
8.1.2	Eigenschaften des Kristallgitters von Diamant	157
8.2	AlN (GaN) auf Diamant - Literaturübersicht	160
8.3	Gruppe III-Nitrid/Diamant Heterostrukturen	162
8.4	Wachstum auf Diamant	164
8.4.1	Diamant-Substrate	164
8.4.2	Präparation der Substrate	165
8.4.3	Wachstum von Al(Ga)N auf Diamant	168
8.4.4	Rückgewinnung der Diamant-Substrate	169
8.5	Heteroepitaktisches AlN (GaN) auf Diamant	170
8.5.1	Epitaktische Ausrichtung von Al(Ga)N auf Diamant	170
8.5.2	Verspannung der AlN-Epischichten	179
8.5.3	Oberflächenmorphologie	181
8.5.4	Strukturelle Eigenschaften	181
8.5.5	Bestimmung der Polarität	184
8.6	Zusammenfassung	185
9	Zusammenfassung und Ausblick	187
9.1	Zusammenfassung	187
9.2	Ausblick	189
9.3	Eigene Veröffentlichungen	190
	Danksagung	215

Kapitel 1

Einführung

1.1 Motivation

In dem im Jahr 1997 beschlossenen Kyoto-Protokoll verpflichteten sich die Teilnehmerstaaten zur Reduktion der Emission von Treibhausgasen [Kyo 97]. Hierzu gehören Methan (CH_4), Distickstoffoxid (Lachgas, N_2O), teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (H-FKW/ HFCs), perfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW/PFCs), Schwefelhexafluorid (SF_6) und Kohlendioxid (CO_2), welches als Referenzwert dient. Die Länder der europäischen Union haben sich hierbei verpflichtet, bis 2012 eine Senkung der Emissionen um 8 Prozent im Vergleich zum Basisjahr 1990 zu erreichen. Deutschland muss hierbei eine Reduktion der Emissionen von 21 Prozent erzielen. Abbildung 1.1 zeigt die Aufteilung der CO_2 -Emission in Deutschland im Jahre 2003 nach den unterschiedlichen Sektoren [Bun 05].

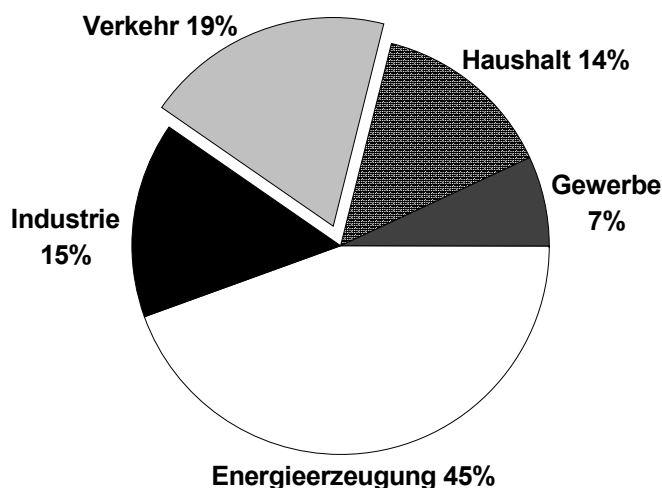


Abbildung 1.1: Aufteilung der CO_2 -Emission in Deutschland nach Sektoren für das Jahr 2003. (aus [Bun 05])

Neben der Energieerzeugung wird vor allem vom Verkehr CO_2 erzeugt. So erzeugt 1 Liter Kraftstoff bei der Verbrennung je nach Kraftstoff-Sorte neben anderen Gasen

(z.B. Kohlenmonoxid) etwa 2.5 kg CO₂ [UBA]. Während der gesamte Ausstoß an CO₂ seit 1990 um etwa 15 % abgenommen hat, ist der vom Verkehr erzeugte relative Anteil angestiegen (siehe Abbildung 1.2). Auch der absolute Ausstoß hat um ca. 5 % zugenommen.

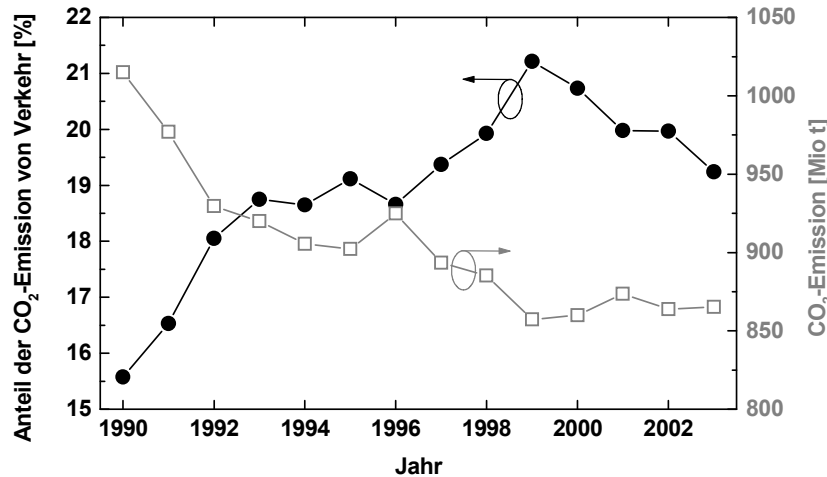


Abbildung 1.2: Anteil des Verkehrs an der CO₂-Emission und gesamte CO₂-Emission zwischen 1990 und 2003. (aus [Bun 05])

Ein schrittweiser Verzicht auf fossile Brennstoffe zum Betrieb von z.B. Kraftfahrzeugen würde die CO₂-Emission deutlich senken. Hierzu kann z.B. der Einsatz von Elektromotoren beitragen, welche mit Strom aus einer emissionsfreien Brennstoffzelle betrieben werden. Um eine vergleichbare Leistung der Automobile zu erreichen, muss Hochleistungselektronik verwendet werden, welche u.a. erlaubt, Spannungen von mehreren 100 V zu schalten. Hierbei ist auf eine kompakte Bauweise zu achten, um den Verlust an elektrischer Energie durch die Gewichtszunahme aufgrund der Elektronik gering zu halten. Dies erfordert eine immer höhere Packungsdichte der Hochleistungselektronik. Ein Anstieg der Packungsdichte um einen Faktor 10 innerhalb von 15 Jahren wird hierbei beobachtet (ähnlich dem Moore'schen Gesetz) [Ued 06].

Die zur Herstellung der Bauelemente benötigten Materialien müssen hierbei eine Reihe von besonderen Eigenschaften aufweisen. Neben der thermischen Stabilität sind das Verhalten beim Schalten hoher Ströme bzw. Spannungen und bei hohen Frequenzen, sowie eine hohe Durchbruchfeldstärke von entscheidender Wichtigkeit. Kennzahlen solcher Eigenschaften sind einige "figures-of-merit" (FOMs). Die Johnson-FOM beschreibt das Verhalten bei hochfrequenten Schaltvorgängen, die Keyes-FOM berücksichtigt thermische Eigenschaften und die Baliga-FOMs charakterisieren das Schalten von hohen Leistungen sowie eine Kombination von hohen Leistungen bei gleichzeitig hohen Frequenzen. Tabelle 1.1 zeigt eine Übersicht der FOMs für eine Reihe von Halbleitern.

Mit steigender Bandlücke des Halbleitermaterials ist im Wesentlichen auch ein Anstieg der FOMs zu erkennen. Eine Ausnahme bildet AlN, wobei hier eine Verbesserung der Materialqualität auch zu einer Erhöhung der FOMs führen sollte. Im Falle der Hochleistungselektronik müssen nicht nur hohe Leistungen geschaltet werden können,

Material	GaAs	6H-SiC	GaN	Diamant	AlN
Bandlücke	1.4 eV	3.1 eV	3.4 eV	5.5 eV	6.2 eV
JFM	7	460	1340	8100	480
KFM	0.5	5	1.7	24	3.2
BFM	13	920	6200	54300	89
BHFM	7	60	990	62900	150

Tabelle 1.1: “figures-of-merit“ relativ zu Silizium (FOMs = 1). Diese berechnen sich aus der thermischen Leitfähigkeit λ_{therm} , der Durchbruch-Feldstärke E_b , der Sättigungsdriftgeschwindigkeit v_s und der Beweglichkeit μ zu [Shu 96, Ued 06] Johnson-FOM: $JFM = E_b^2 v_s^2 / (4\pi^2)$; Keyes-FOM: $KFM = \lambda_{therm} \sqrt{c v_s} / (4\pi \epsilon)$; Baliga-FOM: $BFM = \epsilon \mu E_b^3$; kombinierte Baliga-FOM: $BHFM = \lambda_{therm} \epsilon \mu v_s E_b^2$

sondern es wird auch eine nicht zu vernachlässigende Wärme erzeugt. Halbleiter mit großer Bandlücke bieten hierbei den Vorteil, dass die intrinsische Ladungsträgerdichte auch bei hohen Temperaturen vernachlässigbar klein bleibt.

Neben der Anwendung in Hochleistungsbauelementen finden Halbleiter mit großer Bandlücke auch zunehmend Anwendung in optischen Speichern.

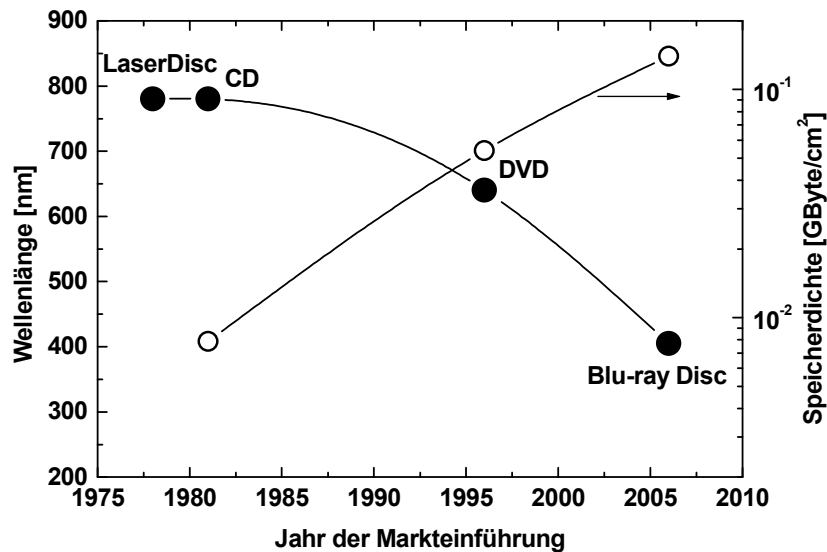


Abbildung 1.3: Entwicklung der optischen Speicher. Zur Erhöhung der Speicherdichte muss die Wellenlänge des Lasers zur Auslesung stetig verringert werden. Die LaserDisc wurde analog kodiert.

Die maximale Packungsdichte der optischen Speicher hängt stark von der Wellenlänge des zum Auslesen verwendeten Lichts ab (Abbildung 1.3). Die maximale Größe der kleinsten Einheit des auszulesenden Speichers kann nicht kleiner als die halbe Wellenlänge des Lichts sein. Um die Kapazität eines optischen Speichers zu erhöhen, muss somit die Wellenlänge des Lasers-Lichts verringert werden. Für den kommerziellen Einsatz solcher Speicher müssen hierfür kompakte Lichtquellen entwickelt werden. Daher

ist es notwendig, die Entwicklung von Halbleiter-Lichtquellen mit immer geringerer Wellenlänge voranzutreiben, d.h. von Halbleitern mit einer hohen Bandlücke.

1.2 Halbleiter mit großer Bandlücke

Mit zunehmender Bandlücke treten vermehrt Schwierigkeiten auf, die Leitfähigkeit (sowohl n -Typ als auch p -Typ) über einen weiten Bereich durch Dotieren zu variieren. Dies stellt ein grundlegendes Problem von Halbleitern mit großer Bandlücke dar. Einer der Gründe hierfür ist die große Bandlücke selbst. Um diesen Einfluss der Bandlücke auf die Leitfähigkeit bzw. die Beweglichkeit und die Ladungsträgerdichte zu veranschaulichen, wird die $E(k)$ -Dispersion quasi-freier Elektronen in einer Dimension herangezogen (siehe Abbildung 1.4).

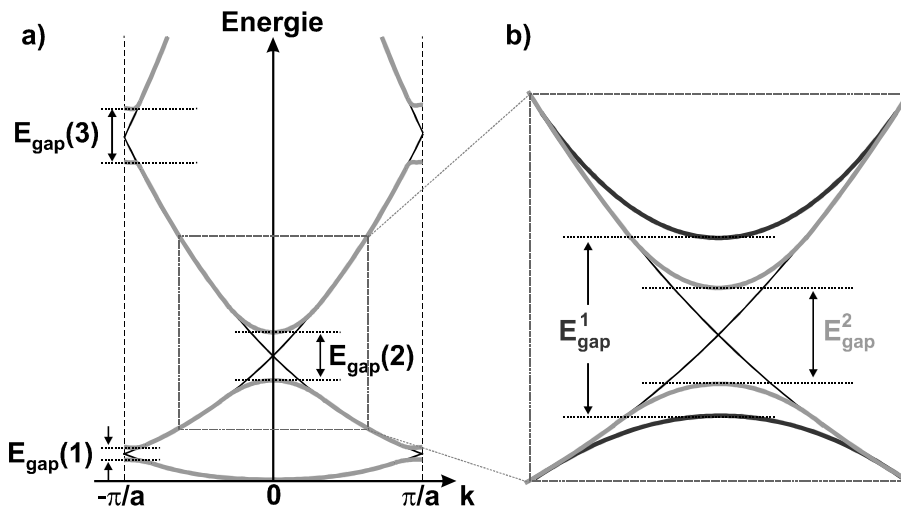


Abbildung 1.4: a) $E(k)$ -Dispersion quasi-freier Elektronen in einer Dimension. Am Rande und im Zentrum der Brillouin-Zone entstehen mehrere Energielücken $E_{\text{gap}}(1)$, $E_{\text{gap}}(2)$ und $E_{\text{gap}}(3)$. Die schwarze Linie stellt die $E(k)$ -Dispersion freier Elektronen dar. b) Im vergrößerten Ausschnitt ist die $E(k)$ -Dispersion schematisch für zwei unterschiedliche Energielücken E_{gap}^1 und E_{gap}^2 skizziert.

Aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen mit dem periodischen Gitterpotential kommt es zu einer Aufspaltung der Bänder des freien Elektronengases (als schwarze Linie in Abbildung 1.4a skizziert). Diese Aufspaltung ist umso größer, je näher sich die Bänder kommen, d.h. im Zentrum ($k = 0$) und am Rande der Brillouin-Zone ($k = \pm\pi/a$, a ist der Atom-Abstand im Kristallgitter) spalten die Energiebänder am stärksten auf, in einem Abstand von diesen kritischen Punkten dagegen nur vernachlässigbar wenig. Die Aufspaltung im Zentrum der Brillouin-Zone bestimmt die Bandlücke eines direkten Halbleiters.

Im vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 1.4 ist die $E(k)$ -Dispersion schematisch für zwei Energielücken E_{gap}^1 und E_{gap}^2 skizziert. Mit zunehmendem Abstand vom Zentrum der Brillouin-Zone wird die Aufspaltung vernachlässigbar und die Bänder nähern sich ihren ungestörten Verläufen an. Dies führt dazu, dass sich die Krümmung

der Bänder um $k = 0$ mit steigender Aufspaltung verkleinert. Die Bandkrümmung $\partial^2 E(k)/\partial k^2$ ist mit der effektiven Masse m^* der Elektronen bzw. Löcher verknüpft:

$$m^* = \hbar^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (1.1)$$

\hbar ist die Planck'sche Konstante h geteilt durch 2π . Mit zunehmender Bandlücke, d.h. mit abnehmender Bandkrümmung steigt somit die effektive Masse der Ladungsträger an. Abbildung 1.5 zeigt dies für einige Halbleiter mit direkter Bandlücke.

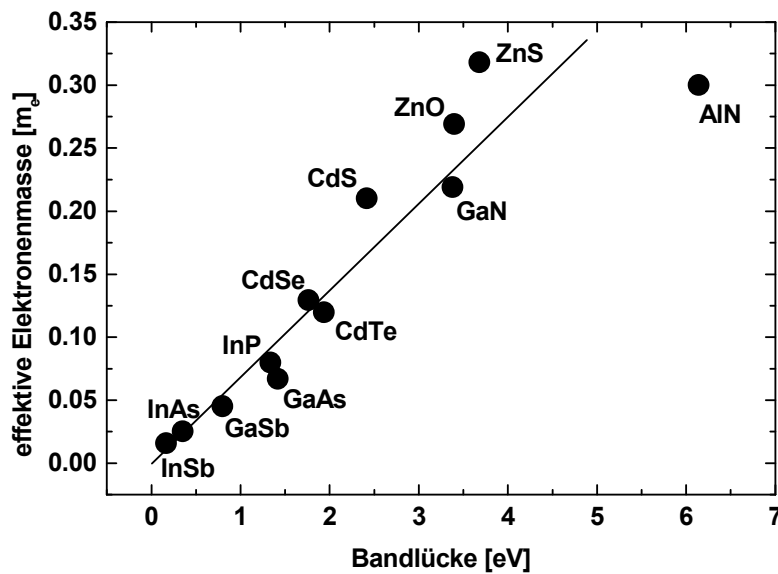


Abbildung 1.5: Effektive Elektronenmasse in Abhängigkeit von der direkten Bandlücke einiger Halbleiter. (Daten aus [Chi 94])

Aufgrund des Anstiegs der effektiven Masse sinkt daher die Ladungsträgerbeweglichkeit μ

$$\mu = \frac{e}{m^*} \langle \tau(k) \rangle \quad (1.2)$$

bei einem Anstieg der Bandlücke. $\tau(k)$ ist die Relaxationszeit und e die Elementarladung. Die Klammern $\langle \dots \rangle$ deuten den Mittelwert über die Geschwindigkeit der Ladungsträger an [See 89].

Im "tight binding"-Modell kann die Abhängigkeit der Bandlücke vom Bindungsabstand zweier Atome verstanden werden. Überlappen die Wellenfunktionen der Valenzelektronen zweier Atome, so kommt es zur Bildung von linearen Kombinationen dieser Wellenfunktionen, wobei ein bindender und ein antibindender Zustand entstehen. Die Aufspaltung zwischen beiden Zuständen ΔE nimmt mit abnehmendem Bindungsabstand stark zu [See 89]. Eine große Aufspaltung, d.h. eine hohe Bandlücke kann somit nur entstehen, wenn die Bindungsabstände zwischen den Atome klein genug sind. Dies

ist dann der Fall, wenn die beteiligten Atome ebenfalls klein sind. Der Abstand der Atome erhöht sich z.B. wenn eines der Atome durch ein Atom eines anderen Elements ausgetauscht wird, welches sich im Periodensystem in der selben Gruppe unterhalb des ursprünglichen Elements befindet. Die Bandlücke erhöht sich somit bei einer Abnahme der Kernladungszahl der Atome (vgl. hierzu das System Sn – Ge – Si – C bzw. InN – GaN – AlN – BN).

Dieser Anstieg der Bandlücke mit sinkender Kernladungszahl hat einen direkten Einfluss auf die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten ε von der Bandlücke. Die Anzahl der Elektronen pro Atom ist gleich der Kernladungszahl. Der Realteil der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion ergibt sich im Lorentz'schen Oszillatormodell zu [Kop 93] (In diesem Modell wird angenommen, dass die Frequenz ω geringer als die Frequenz der transversalen optischen Phononen ist.)

$$\varepsilon = 1 + \frac{N_V e^2}{\varepsilon_0 m^*} \frac{\omega_1^2 - \omega^2}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \beta^2 \omega^2}. \quad (1.3)$$

N_V ist die Elektronendichte, ε_0 die Vakuum-Dielektrizitätskonstante, ω die Kreisfrequenz und ω_1 ergibt sich aus der Frequenz der Schwingung des ungedämpften ($\beta = 0$) Oszillators ω_0 zu

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - \frac{1}{3} \frac{N_V e^2}{\varepsilon_0 m^*}. \quad (1.4)$$

Für elektronische Anwendungen ist die statische Dielektrizitätskonstante ($\omega \rightarrow 0$) von Bedeutung. Diese berechnet sich aus

$$\varepsilon(0) = 1 + \frac{N_V e^2}{\varepsilon_0 m^* \omega_1^2} \quad (1.5)$$

und ist somit direkt proportional zur Dichte der Elektronen N_V . Die Elektronendichte errechnet sich aus der Kernladungszahl Z und dem Volumen der Einheitszelle V_{EZ} zu $N_V = Z/V_{EZ}$. Hierbei nimmt die Elektronendichte mit steigender Kernladungszahl zu, ebenso das Volumen der Einheitszelle. Insgesamt nimmt Z deutlich stärker als V_{EZ} mit steigender Kernladungszahl zu. Während z.B. das Volumen der Einheitszelle im Materialsystem C – Si – Ge – Sn von Diamant zu Zinn um einen Faktor 6 steigt, so nimmt gleichzeitig die Anzahl der Elektronen um mehr als das 8-fache zu. Zusätzlich steigt, wie oben diskutiert, mit abnehmender Kernladungszahl die effektive Masse m^* an. Insgesamt ergibt sich eine Abnahme der dielektrischen Konstanten mit steigender Bandlücke. Dies wird für Gruppe III-Nitride auch beobachtet (siehe Tabelle 1.2).

Der tatsächliche Betrag der statischen Dielektrizitätskonstanten hängt natürlich noch von den materialspezifischen Eigenschaften, wie z.B. der Frequenz der optischen Phononen ab. Eine tendenzielle Zunahme der statischen Dielektrizitätskonstanten mit steigender Anzahl von Elektronen je Atom ist zu beobachten (siehe Abbildung 1.6).

Die Tiefe eines Donator- bzw. Akzeptorniveaus E berechnet sich im effektiven Wasserstoffmodell zu

$$E = \frac{m^* e^4}{32\pi^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{m^*}{m_e \varepsilon^2} \approx 13.6 \text{ eV} \cdot \frac{m^*}{m_e \varepsilon^2}. \quad (1.6)$$

m_e ist die freie Elektronenmasse. Eine Erhöhung der effektiven Masse bei gleichzeitiger Abnahme der Dielektrizitätskonstanten, wie bei einer Zunahme der Bandlücke

	InN	GaN	AlN	BN
E_{gap} [eV]	0.7 ^{a)}	3.43 ^{c)}	6.14 ^{c)}	5.81(indirekt) ^{e)} 8.0(direkt) ^{e)}
$\varepsilon(0)$	10.5 ^{b)}	9 ^{d)}	8.5 ^{d)}	4.17 ^{e)}

Tabelle 1.2: Bandlücke E_{gap} und statische Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(0)$ der Gruppe III-Nitride bei Raumtemperatur. Quellen: a) [Dav 02]; b) [Inu 03]; c) [Vur 01]; d) [Yod 96]; e) [Xu 91]

Anmerkung: Die thermodynamisch stabile Phase von BN liegt in der Zinkblende-Struktur vor. Daneben wurden zahlreiche andere Kristallstrukturen entdeckt, darunter auch die Wurtzitstruktur. Die angegebenen Wert beziehen sich auf BN mit Wurtzitstruktur. Es ist derzeit noch unklar, ob BN ein Halbleiter mit direkter oder mit indirekter Bandlücke ist.

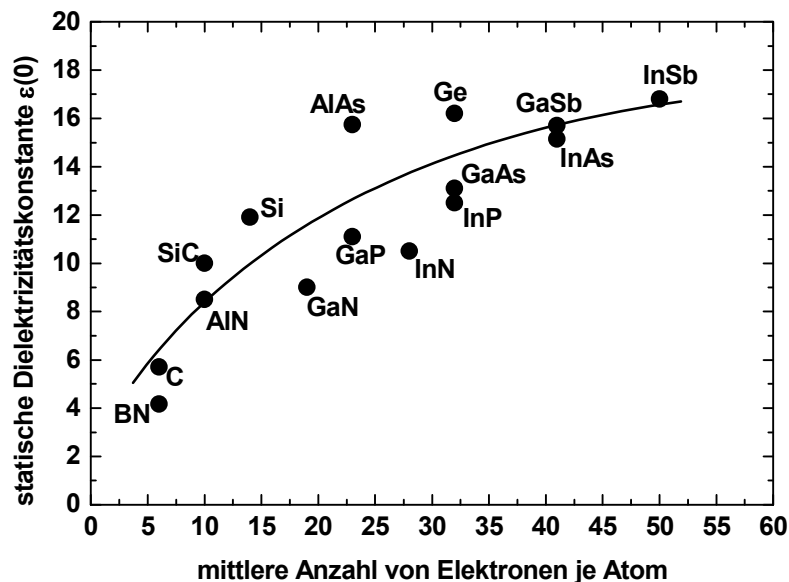


Abbildung 1.6: Statische Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit der mittleren Anzahl von Elektronen je Atom für verschiedene Halbleiter. (Daten aus [Inu 03, Yod 96, Xu 91] und [IOF])

beobachtet wird, hat somit zur Folge, dass die Niveaus von Akzeptoren und Donatoren tiefer in die Bandlücke wandern. Damit stehen weniger freie Ladungsträger n (oder p im Falle von Löchern) für den Stromtransport zur Verfügung, da diese thermisch in das Leitungs-(Valenz-)band angeregt werden müssen:

$$n(T) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{2k_B T}\right) \quad (1.7)$$

Da die Leitfähigkeit σ entsprechend

$$\sigma = ne\mu \quad (1.8)$$

von der freien Ladungsträgerdichte und der Beweglichkeit abhängt und diese wiederum von der Bandlücke, ergibt sich insgesamt eine Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Bandlücke. Dieser Effekt kann zwar durch eine Erhöhung der Dotierkonzentration innerhalb eines gewissen Rahmens ausgeglichen werden, jedoch kann eine hohe Konzentration von Fremdatomen viele Eigenschaften des Halbleiters (z.B. die optische Absorption) stark beeinträchtigen.

Zusätzlich zu diesen Effekten stellt die Autokompensation ein Hindernis zum effektiven Dotieren von Halbleitern mit hoher Bandlücke dar. Die Autokompensation durch intrinsische Defekte (z.B. Gitterfehlstellen) nimmt mit steigender Bandlücke ebenfalls zu. Dies hängt mit der Bildungsenergie von Defekten bzw. Donatoren zusammen [Zun 03]. Ein Donator gibt ein oder mehrere Elektronen an das freie Elektronengas des Halbleiters ab. Hierdurch erhöht sich die Fermi-Energie und die Bildungsenergie E_{form} der Donatoren nimmt gleichzeitig proportional zur Fermi-Energie zu [Zun 03]:

$$\Delta E_{form} \propto qE_F \quad (1.9)$$

q ist der Ladungszustand des Donators. In gleichem Maße nimmt die Bildungsenergie für Akzeptor-ähnliche Defekte mit dem Einbau eines Donators ab. Der Schnittpunkt der Bildungsenergien für Donator und Defekt bestimmt die maximal erreichbare Dotierkonzentration im Halbleiter. Diese "pinning"-Energie ist nur unwesentlich vom Halbleiter abhängig, sondern ist an das Vakuum-Niveau gekoppelt [Zun 03]. Damit bestimmt der energetische Abstand des Leitungsbandminimums zum Vakuum-Niveau die Position der "pinning"-Energie in der Bandlücke. Mit steigender Bandlücke erniedrigt sich diese Elektronenaffinität meist [Wal 03] (so z.B. im System InN – GaN – AlN), d.h. die "pinning"-Energie sinkt relativ zum Leitungsbandminimum ab und verschiebt sich eventuell sogar in die Bandlücke hinein. Damit wird ein Dotieren des Halbleiters nahezu unmöglich.

Neben der Erzeugung von intrinsischen Defekten können auch Verunreinigungen zur Kompensation von Ladungsträgern führen. Wird ein Fremdatom in einen Festkörper eingebaut, so geht dieses eine Bindung mit Nachbaratomen ein. Hierdurch bilden sich wiederum bindende und antibindende Zustände aus. Ist diese Aufspaltung nicht ausreichend groß, so befindet sich der antibindende, unbesetzte Zustand innerhalb der Bandlücke und kann mit Elektronen aus Donatoren besetzt werden. Je höher die Bandlücke ist, umso größer ist die Wahrscheinlichkeit hierfür.

Selbst wenn es gelänge, einen idealen Halbleiter ohne Verunreinigung und Defekte herzustellen, so können sich Donatoren unter Umständen gegenseitig kompensieren, indem sie z.B. DX-Zentren bilden (siehe hierzu Kapitel 6.1).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine hinreichende Erhöhung der Bandlücke zu Schwierigkeiten bei der Dotierung (n - und p -Typ) führt.

1.3 Gliederung der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Verbindungshalbleiter Aluminiumnitrid untersucht. Aufgrund der bereits diskutierten möglichen Auswirkungen einer hohen Bandlücke auf die elektronischen und optischen Eigenschaften wird der Einfluss sehr hoher Dotierungen mit Silizium von bis zu $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ untersucht. Die Kapitel 2 und 3 beschreiben

das heteroepitaktische Wachstum auf Saphir-Substraten und die nötigen Bedingungen, welche es gestatten, sehr hohe Konzentrationen von Silizium homogen in AlN zu dotieren. Die Einflüsse der Dotierung auf die morphologischen und vor allem die strukturellen Eigenschaften von AlN:Si werden in Kapitel 5 diskutiert. Das Kapitel 6 behandelt die elektronischen Eigenschaften und diskutiert diese in Verbindung mit den strukturellen Eigenschaften. Die Auswirkungen der Siliziumdotierung auf die optischen Eigenschaften werden in Kapitel 7 behandelt. Hierbei werden zur Erklärung der beobachteten Effekte wiederum die strukturellen Merkmale der AlN:Si-Schichten herangezogen. In Kapitel 8 werden schließlich Ergebnisse zum heteroepitaktischen Wachstum von Gruppe III-Nitriden auf Diamant-Substraten diskutiert.

1.4 Aluminiumnitrid

“Although binary AlN is rarely used in practical devices, it represents the end point for the technologically important AlGaN alloy.”

[I. Vurgaftman *et al.*, J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).]

Mit diesen oder ähnlichen Worten beginnen sehr häufig Berichte über wissenschaftliche Untersuchungen an AlN. Dies spiegelt den im Vergleich zu der technologisch wichtigen binären Verbindung GaN sowie der ternären Gruppe III-Nitride (AlGaN) mit einem hohen Gallium-Gehalt relativ geringen Stellenwert von AlN in der Halbleiterforschung wider.

Im Gegensatz zu dieser eher negativen Aussage weist hexagonales AlN ein sehr beachtliches Spektrum interessanter Eigenschaften auf. Neben seiner direkten Bandlücke von $E_{gap} = 6.2$ eV besitzt es eine hohe Durchbruchfeldstärke $F_{bd} = 3.3$ MV/cm [Sta 01], eine gute Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{th} = 3.2$ W/cm·K [Sla 73, Sla 87] sowie eine exzellente chemische und thermische Stabilität mit einer Zersetzungstemperatur von mehr als 1000°C [Amb 96]. AlN ist deshalb ein idealer Kandidat für den Einsatz in Hochleistungsbauelementen unter extremen äußeren Bedingungen. Aufgrund seiner niedrigen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r von 8.5 sind auch Hochfrequenzanwendungen ein mögliches Einsatzgebiet. (Nachteilig auf die Schaltgeschwindigkeit wirkt sich jedoch die hohe effektive Elektronenmasse von $0.3 m_e$ [Vur 01] aus.) Die direkte Bandlücke erlaubt die Verwendung von AlN in effizienten optoelektronischen Bauelementen zur Detektion bzw. Erzeugung von ultraviolettem Licht. Kürzlich wurde die Realisation einer Leuchtdiode aus AlN berichtet [Tan 06]. Aufgrund der sehr niedrigen Austrittsarbeit von Elektronen aus AlN [Nem 98] ist dies eine sehr effektive kalte Quelle für freie Elektronen (Feldemitter, [Tan 04a]), welche zur Anregung eines fluoreszierenden Materials und damit z.B. als Lichtquelle in Flachbildschirmen dienen können. Der Verwendung von AlN in optoelektronischen und elektronischen Bauelementen steht jedoch die niedrige Leitfähigkeit des AlN entgegen.

Der in Kapitel 1.2 diskutierte Effekt der großen Bandlücke ist beim Übergang von GaN zu AlN noch sehr viel stärker ausgeprägt als erwartet, wie in Abbildung 1.7 am Beispiel der Aktivierungsenergie des Silizium-Donators in AlGaN gezeigt. Hierbei ist ein deutlich stärkerer Anstieg erkennbar, als nach dem effektiven Wasserstoff-Modell erwartet wird (E(Si) in GaN: 37 meV, in AlN: 56 meV). Tabelle 1.2 gibt einen Überblick über die hierbei verwendeten Dotierkonzentrationen.

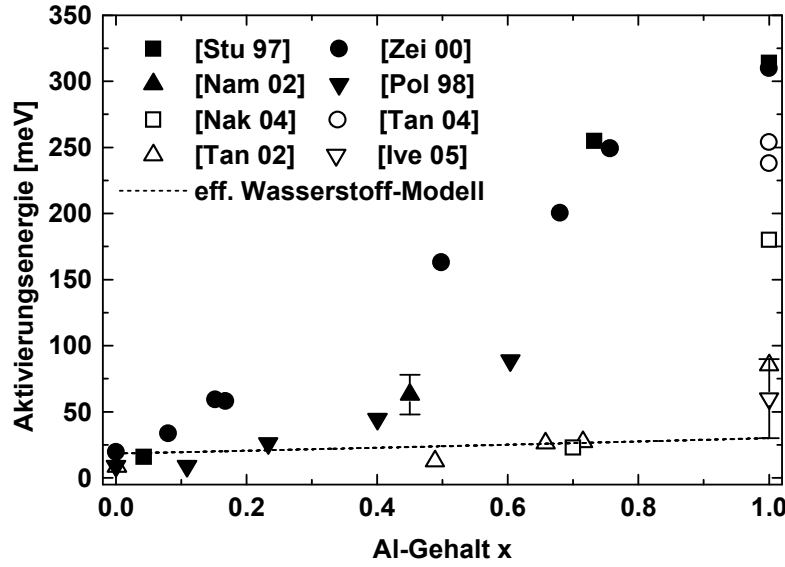


Abbildung 1.7: Aktivierungsenergie von Si-dotiertem AlGaIn in Abhängigkeit vom Al-Gehalt. Die Aktivierungsenergien wurden aus verschiedenen temperaturabhängigen Messungen gewonnen, wie der Leitfähigkeit [Stu 97, Zei 00], des spezifischen Widerstandes [Nak 04], der Ladungsträgerdichte [Tan 02, Tan 04], [Pol 98] oder der Intensität der Photolumineszenz [Nam 02]. Eine Vergleich der aus SIMS ermittelten Silizium-Konzentration und der Ladungsträgerdichte sowie der Abschätzung aus dem effektiven Wasserstoff-Modell ergibt einen Bereich zwischen 30 meV (idealer Wasserstoff-ähnlicher Si-Donator) und 90 meV (Vergleich von n und $[Si]$) [Ive 05].

Die Schwierigkeiten bei der Herstellung von gut leitfähigen AlGaIn-Legierungen mit einem hohen Aluminium-Gehalt sind neben dem Anstieg der Ionisierungsenergie der Donatoren auch der Ausbildung von intrinsischen Defekten zuzuschreiben. So nimmt die Bildung von Aluminium-Fehlstellen V_A aufgrund der Abnahme der hierfür zu überwindenden energetischen Barriere, der sogenannten Bildungsenergie E_{form} („formation energy“) mit steigendem Aluminium-Gehalt zu [Sta 98]. Die Konzentration dieser Defektdichte n_D kann aus der Anzahl der möglichen Gitterplätze N_0 (entspricht der Dichte der Aluminium-Atome) berechnet werden zu

$$n_D = N_0 \exp\left(-\frac{E_{form}}{kT}\right). \quad (1.10)$$

[Stu 97]	$5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	[Zei 00]	$3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
[Nam 02]	$5 \times 10^{17} - 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	[Pol 98]	$4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
[Nak 04]	$4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	[Tan 04]	$4 - 9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
[Tan 02]	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	[Ive 05]	$4 \times 10^{19} - 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

Tabelle 1.3: Silizium-Konzentrationen zu den in Abbildung 1.7 gezeigten Ionisierungsenergien des Silizium-Donators in AlGaIn.

Neben der Bildung von Punktdefekten führen Verunreinigungen z.B. mit Sauerstoff zur Ausbildung von tiefen Defekten in der Bandlücke. Im Gegensatz zu GaN stellen Sauerstoff-Verunreinigungen in AlN keine flachen Donatoren dar, sondern können durch Elektronentransfer DX-Zentren ausbilden (siehe Kapitel 6.1). Dies stellt eine Autokompensation dar, da keine Elektronen für den Stromtransport zur Verfügung gestellt werden. Zusätzlich wirken die Fremdatome als Streuzentren für Elektronen und verringern dadurch deren Beweglichkeit.

Um trotz der widrigen Umstände leitfähiges AlN herzustellen zu können, kann die Ausbildung eines Störbandes bzw. sogar ein Mott-Übergang angestrebt werden. Aus dem einfachen Mott'schen Modell [Mot 68] kann mittels

$$N_c \approx \left(\frac{0.2}{a_{Bohr,eff}} \right)^3 \quad (1.11)$$

eine kritische Silizium-Konzentration von $N_c \approx 6.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ berechnet werden ($a_{Bohr,eff}$ ist der effektive Bohr-Radius), für den Fall, dass der Silizium-Donator eine Aktivierungsenergie von 320 meV [Zei 00] besitzt. Diese Konzentration entspricht etwa 0.7 % der gesamten Atome. Bei dieser Abschätzung wird angenommen, dass Silizium ein effektiver-Masse-Donator ist.

Bei einer solch hohen Silizium-Konzentration handelt es sich eher um eine Legierung als um eine dotierte Probe. Si_3N_4 kann als zweiter Endpunkt des AlSiN-Legierungssystems betrachtet werden. Da Si_3N_4 eine Bandlücke von etwa 4.3 eV [Lei 04] besitzt, ist dessen intrinsische Ladungsträgerdichte und somit auch dessen elektrische Leitfähigkeit sehr gering. Es ergeben sich für die Herstellung der Proben somit die Anforderungen, eine hohe Konzentration von Si in AlN einzubringen, und gleichzeitig dafür zu sorgen, dass das Si in AlN als Donator arbeitet.

Kapitel 2

Wachstum von Silizium-dotiertem AlN

Zur Herstellung von Bauelementen aus Silizium-dotiertem AlN ist es wichtig, sowohl die Dotierkonzentration, als auch die kristallinen Eigenschaften, und damit zusammenhängend die elektrischen und optischen Eigenschaften, kontrolliert und reproduzierbar durch die Bedingungen während des Wachstums einstellen zu können. Nach einer Diskussion der möglichen Wachstumsbedingungen wird die experimentelle Herstellung von Silizium-dotierten AlN-Schichten auf Saphir-Substraten vorgestellt. Die tiefenabhängige Bestimmung der Materialzusammensetzung sowie die laterale Verteilung der chemischen Elemente auf bzw. nahe der Oberfläche ermöglichen die Ableitung eines Modells für das Wachstum im Metall-reichen Regime. Ein Überblick über die Verunreinigungen der epitaktischen Schichten wird am Ende des Kapitels gegeben.

2.1 Wachstumsbedingungen für undotiertes und Si-dotiertes AlN

2.1.1 Das Wachstumsfenster

Aus theoretischen Berechnungen, welche die Bildungsenergien möglicher Oberflächenrekonstruktionen auf der (00.1)-Oberfläche von AlN mittels first-principle-Berechnungen bestimmen, können die Bedingungen für ein stabiles Wachstum abgeleitet werden. Northrup *et al.* [Nor 97] haben diese Bildungsenergie für eine Reihe von möglichen Oberflächenrekonstruktionen bei undotiertem AlN abhängig vom chemischen Potential des Aluminiums berechnet. Die chemische Potentiale von Stickstoff μ_N und Aluminium μ_{Al} entsprechen zusammen der Energie eines Al-N-Paares in AlN $2E(AlN)$. Des Weiteren müssen die chemischen Potentiale geringer sein als die Energie je Atom in einem Al-Kristall (Al_{fcc}) bzw. einem Stickstoff-Molekül (N_2): $\mu_{Al} < E(Al_{fcc})$ und $\mu_N < E(N_2)$. Dies ergibt einen möglichen Bereich für μ_{Al} zwischen $E(Al_{fcc}) - \Delta H$ und $\mu(Al_{fcc})$, wobei $\Delta H = 3.33$ eV die Bildungswärme von AlN ist und $\mu(Al_{fcc}) = 0$ gewählt wird. Das chemische Potential hängt von den Wachstumsbedingungen ab. Aluminium-reiches Wachstum führt zu einem hohen chemischen Potential für Al bzw. einem niedrigen chemischen Potential für Stickstoff, weshalb dieser sehr effizient eingebaut werden kann. Die theoretisch betrachtete (2×2)-Oberflächenrekonstruktion wird auch experimentell

nachgewiesen [Lee 03]. Abbildung 2.1 zeigt die gefundene Bildungsenergie verschiedener Oberflächenrekonstruktionen als Funktion des chemischen Potentials von Aluminium. In Abbildung 2.2 sind schematische Darstellungen von Oberflächenrekonstruktionen gezeigt.

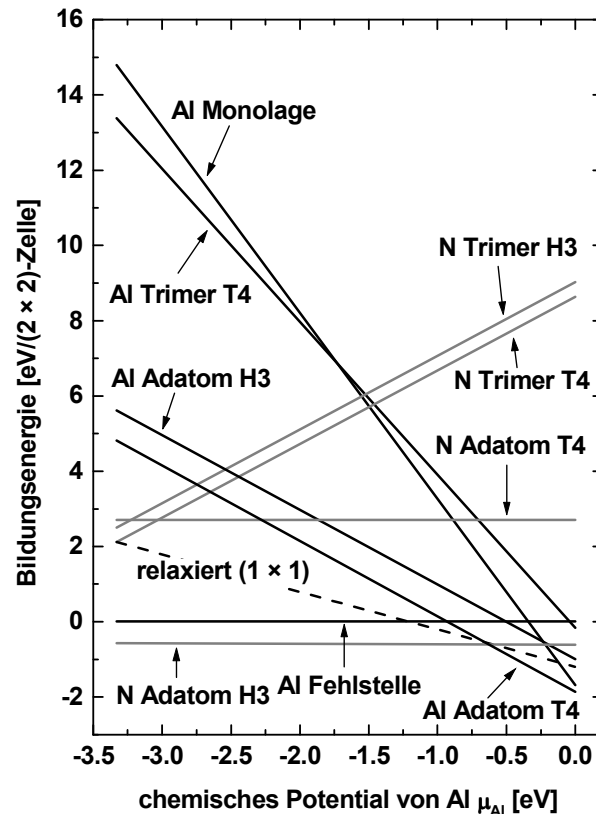


Abbildung 2.1: Theoretisch berechnete Bildungsenergie von Zuständen auf der (00.1)-Oberfläche von AlN (nach [Nor 97]). Skizzen der zu Grunde liegenden Oberflächenrekonstruktionen sowie die verwendete Nomenklatur finden sich in Abbildung 2.2 und deren Bildunterschrift bzw. im Text.

Stabile Oberflächenrekonstruktionen ergeben sich im Falle einer negativen Bildungsenergie. In jedem Falle besteht die oberste Schicht des Volumenmaterials aus Aluminium-Atomen. Diese ist bei einer (00.1)-Oberfläche zugleich die Oberseite der Aluminium-Stickstoff-Doppelschicht, weshalb man bei einem so ausgerichteten Kristall von Al-face AlN spricht. Die Ausbildung einer stabilen Oberflächenrekonstruktion ist bei einem niedrigen chemischen Potential, d.h. Stickstoff-reichem Wachstum, nur für eine Oberfläche mit Stickstoff-Atomen möglich, welche auf dem H3-Adsorptionsplatz angeordnet sind [Nor 97, Lee 03]. Bei der Bildung von AlN muss ein solches Stickstoff-Atom zusätzlich seine Position auf einen T4-Adsorptionsplatz wechseln, sonst kommt es zur Bildung von kubischem AlN. Hierbei ist das Stickstoff-Atom an drei darunterliegende Aluminiumatome gebunden, wobei es deren einzige freie Bindung absättigt. Dies bedeutet, dass je Stickstoff-Adatom drei freie Aluminium-Atome zur Adsorption benötigt werden und somit besitzt eine stabile Oberfläche aus Stickstoff-Atome nur ein

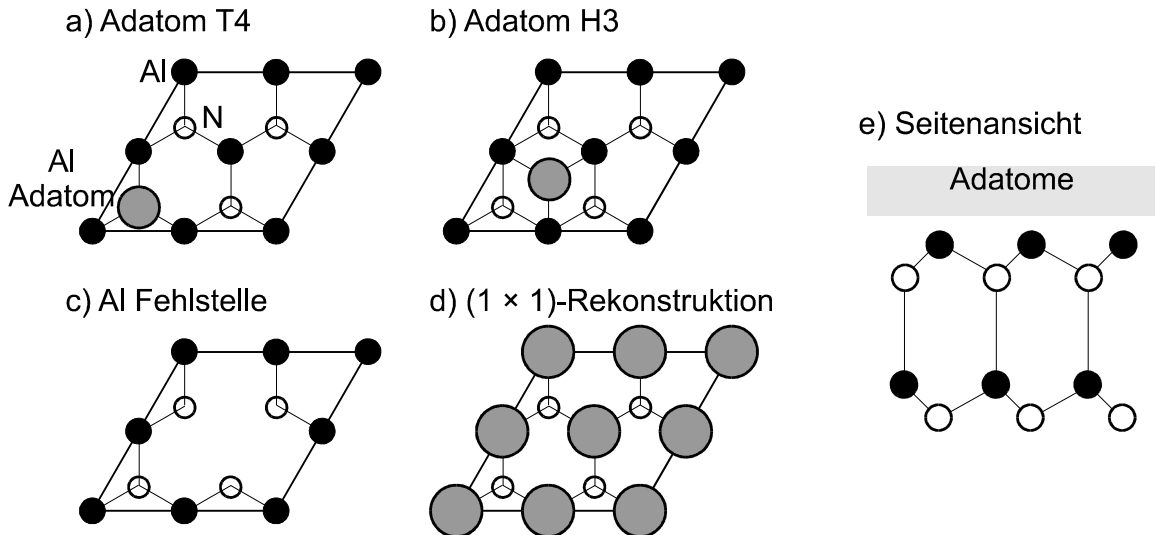


Abbildung 2.2: Skizzen der Gitterplätze von Aluminiumatomen auf einer AlN (00.1)-Oberfläche. a) In der Anordnung T4 befindet sich das Aluminium Adatom über dem Schwerpunkt des von den drei darunterliegenden Aluminium-Atomen aufgespannten Dreiecks und bildet mit diesen die Ecken eines Tetraeders. b) Befindet sich das Aluminium-Atom auf dem Adsorptionsplatz H3, so ist es an drei darunterliegende Atome gebunden, befindet sich gleichzeitig nicht über einem anderen Atom, d.h. über einer "hohlen" atomaren Röhre [Nor 84]. Zusätzlich sind c) Aluminium-Fehlstellen sowie d) eine (1×1) -Rekonstruktion der Oberfläche, bei welcher sich über jedem Aluminium-Atom des Volumenmaterials ein weiteres Aluminium-Atom befindet. Ähnliche Anordnungen ergeben sich für Stickstoff-Adatome. Im Teilbild e) ist eine Seitenansicht des Kristallgitters gezeigt. Die oberste Schicht des Kristalls besteht aus Aluminium-Atomen, über welcher sich die Adatome anordnen. (nach [Nor 97])

Drittel der Dichte einer atomaren Monolage von Stickstoff im AlN-Volumenmaterial. Aluminium-reiche Wachstumsbedingungen bzw. ein hohes chemisches Potential von Aluminium ermöglichen eine Vielzahl von stabilen Rekonstruktionen der AlN-Oberfläche, wobei sich diejenige als günstigste erweist, bei welcher sich ein Aluminium-Atom über dem Schwerpunkt des von dreien darunter liegenden Aluminium-Atomen aufgespannten Dreiecks befindet und mit diesen die Ecken eines Tetraeders bildet. Hierbei werden wiederum die freien Bindungen der darunter liegenden Aluminium-Atome abgesättigt, und es kommt idealerweise zu einer Bedeckung der AlN-Oberfläche mit einer Aluminium-Lage mit einer Dichte, welcher einem Drittel der Dichte einer entsprechenden atomaren Monolage von Atomen im AlN-Volumenmaterial entspricht.

Ist es nicht möglich, eine stabile Oberfläche zu bilden, so löst sich diese auf und das vorhandene Material wird schichtweise abgetragen. Dies geschieht z.B. bei sehr Stickstoff-reichen Wachstumsbedingungen. Anstelle der stabilen Oberfläche kommt es zur Bildung von Verbindungen aus drei Stickstoff-Atomen (Trimer). Diese sind instabil und lösen sich auf. Zusätzlich wird die Diffusionslänge der Aluminium-Adatome aufgrund der Vielzahl möglicher Bindungen an freie Stickstoffbindungen stark eingeschränkt, was zu einer starken Aufrauung der Oberfläche führt. Diese wird für solche Wachstumsbedingungen üblicherweise beobachtet (siehe z.B. [Kob 03]). Wird nur die

Stabilität der Oberfläche betrachtet, so ist für Aluminium-reiches Wachstum stets eine gute Oberfläche zu erwarten. Sehr Aluminium-reiches Wachstum führt zur Ausbildung einer metallischen Schicht über der wachsenden Probe, welche die Diffusion des Stickstoff zur Oberfläche der Probe behindert. Zusätzlich wird die Bildung von metallischen Tröpfchen beobachtet, unter welchen sich tiefe Gräben ausbilden können.

Eine konstante Ausbildung von genau einer Drittel Monolage von entweder Stickstoff- oder Aluminium-Adatomen ist experimentell nur sehr schwer zu realisieren. Innerhalb eines gewissen Bereichs des chemischen Potentials sind zusätzlich zu diesen extremen Bedingungen auch Mischzustände der beiden Extreme energetisch stabil. Abbildung 2.3 zeigt hierzu einen vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 2.1.

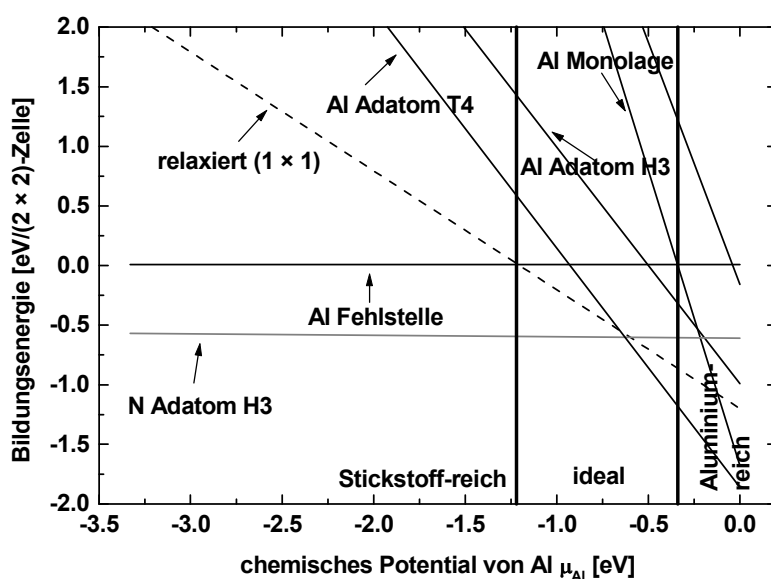


Abbildung 2.3: Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 2.1. Innerhalb des markierten Bereichs des chemischen Potentials sind sowohl eine Oberfläche aus Stickstoff-Atomen als auch aus Aluminium-Atomen stabil (“idealer“ Bereich).

Innerhalb des als “ideal“ markierten Bereichs sind alle Rekonstruktionen der Oberfläche stabil, welche eine Bedeckung mit Adatomen mit maximal einer Drittel Monolage besitzen. Überschreitet die Bedeckung eine Monolage und ist gleichzeitig stabil, so ermöglicht dies die Akkumulation von Aluminium, d.h. das Wachstum wird “Aluminium-reich“ und es kann zur Ausbildung einer metallischen Schicht bzw. von Aluminium-Tröpfchen kommen. Die Grenze zwischen “idealem“ und “Stickstoff-reichem“ Wachstum markiert die Situation, bei welchem eine weitere Absenkung des chemischen Potentials jegliche mit Aluminium bedeckte Oberfläche instabil werden lässt. Insgesamt ergibt sich ein Wachstumsfenster (“ideal“), innerhalb dessen das AlN-Wachstum auch bei kleinen Schwankungen der Wachstumsparameter stattfinden kann.

Die Größe dieses Wachstumsfenster ist von der Substrat-Temperatur abhängig. Ausgehend von der Annahme eines stets konstanten Stickstoff-Flusses können dessen Grenzen als Funktion des Aluminium-Flusses Φ_{Al} sowie der Substrat-Temperatur konstruiert werden. Die Grenze zwischen Stickstoff-reichem und “idealem“ Wachstum ist von der Substrat-Temperatur nahezu unabhängig. Identische Aluminium- und Stickstoff-

Flüsse ermöglichen die Aufrechterhaltung einer Oberflächenrekonstruktion, bei welcher sich eine drittel Monolage Stickstoff auf der Oberfläche befindet. Jedes auftreffende Aluminium-Atom kann umgehend adsorbiert und in den Kristallverbund eingegliedert werden. Daher ist die Desorption von Aluminium- (und Stickstoff-) Atomen vernachlässigbar und die Grenze zwischen diesen beiden Wachstums-Regimen nur sehr schwach von der Substrat-Temperatur abhängig.

Mit steigendem Aluminium-Fluss verschiebt sich die Bedeckung der Oberfläche von einer drittel Monolage Stickstoff zunehmend zu einer Bedeckung der Oberfläche mit Aluminium-Atomen. Eine steigende Substrat-Temperatur führt daher zu einer zunehmenden Desorption von Aluminium-Atomen. Dies kann durch einen steigenden Aluminium-Fluss ausgeglichen werden. Die Grenze zwischen “idealem“ und Aluminiumreichem Wachstum wird durch die Stabilität einer Oberfläche mit einer Monolage Aluminium definiert, wobei die stabilste Rekonstruktion eine Oberflächenbedeckung mit einer drittel Monolage Aluminium ist. Diese ungebundenen Aluminium-Atome auf der Oberfläche können desorbieren, wobei eine exponentielle Abhängigkeit von der Substrat-Temperatur T_{Su} und einer für Aluminium typischen Aktivierungsenergie $E_{akt,Al}$ vorliegt: Die Desorption ist proportional zu $\exp(-E_{akt,Al}/kT_{Su})$.

Ein entsprechend diesen Überlegungen berechnetes Wachstumsdiagramm für AlN ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Hierbei wird ein Stickstoff-Fluss Φ_N zu $\Phi_N = \Phi_{Al,0} = 8.85 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ angenommen. Dieser kann experimentell aus der Wachstumsrate von AlN abgeschätzt werden, welches nahe dem Aluminium-reichen Wachstum-Regime hergestellt wird und somit durch den Stickstoff-Fluss limitiert ist. Die Aktivierungsenergie der Desorption des Aluminium ist annähernd identisch mit der Aktivierungsenergie des Strahldrucks der Effusionszelle von 2.9 eV. Somit ergibt sich für die Grenze zwischen “idealem“ und Aluminium-reichem Wachstum

$$\Phi_{Al} = \Phi_{Al,0} + A \cdot \exp\left(-\frac{E_{akt,Al}}{kT_{Su}}\right) \quad (2.1)$$

mit den Parametern $A = 1.75 \times 10^{27} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und $E_{akt,Al} = 2.9 \text{ eV}$. Der Parameter A kann aus der Wachstumsrate von AlN, welches unter Stickstoff-reichen Bedingungen hergestellt wurde, ermittelt werden. In diesem Fall ist die Wachstumsrate durch den Aluminium-Fluss limitiert.

Das theoretisch berechnete Wachstumsfenster stimmt sehr gut mit experimentellen Messungen von Koblmüller *et al.* überein [Kob 03]. Insbesondere die mögliche Variation des Aluminium-Flusses wird vom Modell exzellent vorhergesagt. Z.B. beträgt das Verhältnis aus maximalem zu minimalem Aluminium-Fluss bei einer Substrattemperatur von 860°C etwa 1.35, was einer Temperaturdifferenz der Aluminium-Zelle von etwa 15°C entspricht.

2.1.2 Defektbildung und Einbau von Fremdatomen in AlN

Die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Kristalldefekts bzw. des Einbaus eines Fremdatoms kann mittels dessen Bildungsenergie E_{form} abgeschätzt werden. Die Bildungsenergie beschreibt eine energetische Barriere, welche überwunden werden muss, um den Defekt bilden zu können. Die Defekt-Konzentration bzw. die Konzentration von Fremdatomen $[F]$ ist gegeben durch

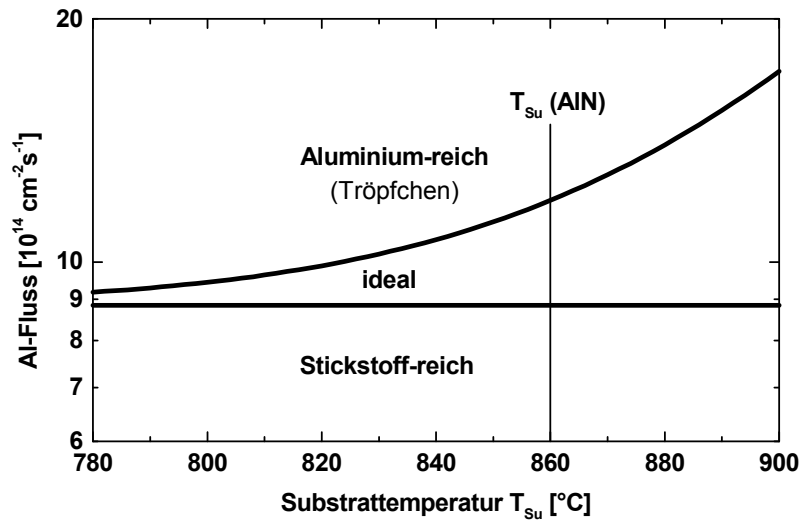


Abbildung 2.4: Berechnetes Wachstumsdiagramm für AlN.

$$[F] \propto \exp\left(-\frac{E_{form}}{kT_{Su}}\right). \quad (2.2)$$

Ebenso wie bei der Bildung einer stabilen Oberfläche kann durch die Defektbildung oder den Einbau von Fremdatomen Energie gewonnen werden, z.B. in Form einer Reduktion der Verspannung, welche durch andere Verunreinigungen hervorgerufen wird. Die Bildungsenergie ist wiederum vom chemischen Potential während des Wachstums bzw. von der Lage des Fermi-Niveaus während des Wachstums abhängig. Abbildung 2.5 zeigt die theoretisch berechneten Bildungsenergien einiger Defekte in AlN [Sta 02]. Eine niedrige Bildungsenergie bedingt eine hohe Konzentration des Defekts. Abbildung 2.6 zeigt eine Zusammenstellung der Bildungsenergien der wichtigsten Verunreinigungen Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium sowie der Aluminium-Fehlstelle.

Der Verlauf der Bildungsenergie als Funktion der Fermi-Energie hängt stark von der verwendeten Berechnungsmethode ab. Während z.B. Fara *et al.* [Far 99] eine höhere Bildungsenergie für den substitutionellen Einbau von Silizium unter Aluminium-reichen Bedingungen im Vergleich zum Einbau unter Stickstoff-reichen Bedingungen erhalten, stellen Stampfl *et al.* [Sta 02] das Gegenteil fest. Ebenso ist die Fermi-Energie während des Wachstums unterschiedlich. Wird *n*-Typ AlN gewachsen, so befindet sich die Fermi-Energie etwa bei 3.7 eV (N-reich) – 4 eV (Al-reich) [Far 99] bzw. 3.1 eV (N-reich) – 4.3 eV (Al-reich) [Sta 02]. Daher werden unter Stickstoff-reichen Wachstumsbedingungen bevorzugt Aluminium-Fehlstellen, V_{Al} , gebildet. Aluminium-reiche Bedingungen führen zur Bildung von Aluminium-Fehlstellen bzw. Stickstofffehlstellen V_N . Antisite-Defekte sind nach diesen Berechnungen unter keinen Wachstumsbedingungen in signifikanter Konzentration zu erwarten [Sta 02].

Die Position des Fermi-Niveaus unter den verschiedenen Bedingungen ergibt sich durch selbstkonsistente Berechnungen [Wal 93]: Für ein chemisches Potential wird die Bildungsenergie berechnet. Dies ergibt Konzentrationen der Defekte bzw. Fremdatome. Das Fermi-Niveau ergibt sich aus der Ladungsneutralität. In der Praxis befindet sich

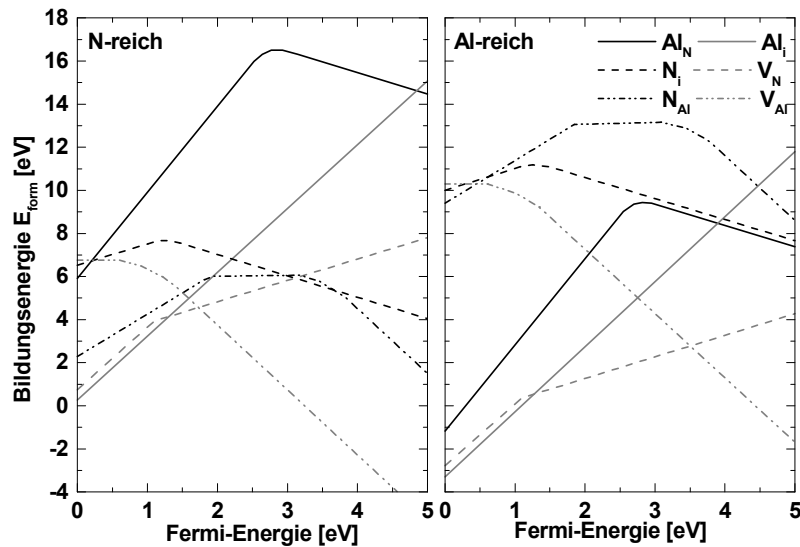


Abbildung 2.5: Bildungsenergie von Defekten in AlN als Funktion der Fermi-Energie während des Wachstums für Aluminium- bzw. Stickstoff-reiche Wachstumsbedingungen. Neben den Antisite-Defekten Al_N und N_{Al} sind der Einbau auf Zwischengitterplätze Al_i und N_i sowie Fehlstellen V_{Al} und V_N berücksichtigt (nach [Sta 02]). Ein Anstieg der Fermi-Energie ist gleichbedeutend mit einer steigenden n -Typ Dotierung.

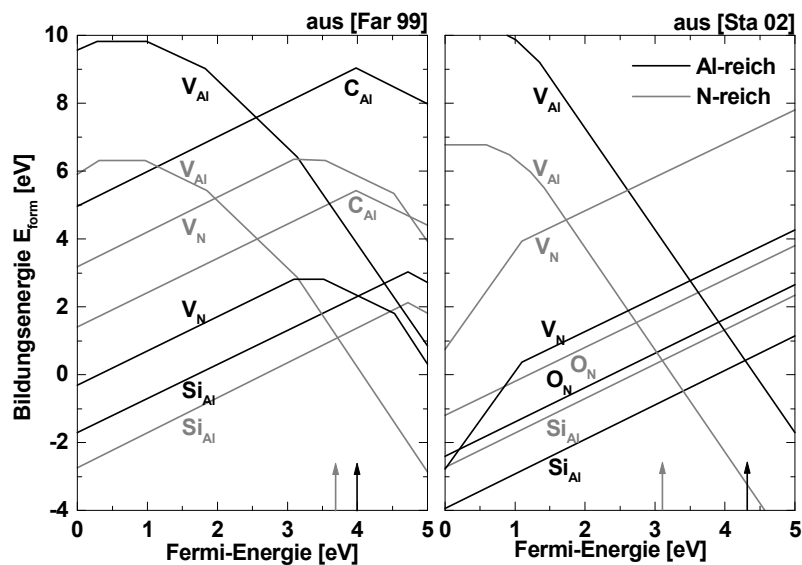


Abbildung 2.6: Bildungsenergie der Verunreinigungen Kohlenstoff, Sauerstoff, Silizium und der Aluminium-Fehlstelle für Aluminium- und Stickstoff-reiche Wachstumsbedingungen als Funktion der Fermi-Energie (nach [Far 99] und [Sta 02]). Die Pfeile deuten die Lage des Fermi-Niveaus bei Wachstum von n -Typ AlN bei den unterschiedlichen Wachstumsbedingungen an.

das Fermi-Niveau am Schnittpunkt der Bildungsenergien des flachsten Donators und des kompensierenden Defekts (z.B. V_{Al}) [Far 99].

Durch eine geeignete Wahl der Substrat-Temperatur können somit die Defektdichte sowie die Konzentration von Fremdatomen beeinflusst werden. Der tatsächliche Einbau kann aber noch von zusätzlichen Faktoren bestimmt sein. So besitzt Sauerstoff zwar eine hohe Bildungsenergie, jedoch reagiert Sauerstoff sehr effizient mit Aluminium zu Aluminium-Oxid¹. Neben der Bildungsenergie spielt der Haftkoeffizient des Fremdatoms auf der Oberfläche eine große Rolle für dessen Einbau in den Kristall. Ein Haftkoeffizient von 1 bedeutet, dass das Atom die Oberfläche nicht mehr verlassen kann und schließlich in den Kristall eingebaut wird, ein Haftkoeffizient von 0 hingegen ist gleichbedeutend mit einer sofortigen Desorption. Eine Abschätzung des Haftkoeffizienten kann aus dem Dampfdruck p des jeweiligen Elements gewonnen werden.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit v_{EV} eines Elements ist thermisch aktiviert und berechnet sich aus [Sou 86]

$$v_{EV} = v_{EV,0} \times \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.3)$$

mit dem Parameter $v_{EV,0}$ und der Aktivierungsenergie Q . Der Dampfdruck ist von derselben Aktivierungsenergie Q abhängig

$$p = p_0 \times \exp\left(-\frac{Q}{kt}\right), \quad (2.4)$$

wodurch sich für die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit v_{EV}

$$v_{EV} = v_{EV,0} \times \frac{p}{p_0} \quad (2.5)$$

ergibt. Der (Temperatur-abhängige) Dampfdruck kann experimentell ermittelt werden. Für Silizium wurden $v_{EV,0} = 1.21 \times 10^4$ m/s und eine Aktivierungsenergie von 4.1 eV gefunden [Sou 86]. Dies ergibt bei einer Temperatur von 860° eine Verdampfungsgeschwindigkeit von 7.3×10^{-6} nm/s, d.h. es dauert etwa eine 5 Stunden um eine Monolage Silizium zu verdampfen. Eigene Messungen der Aktivierungsenergie des Silizium-Dampfdrucks ergeben einen Wert von 3.95 eV, wonach das Verdampfen einer Monolage Silizium innerhalb etwa 1 Stunde geschehen sollte. Experimentell wurden jedoch auch deutlich höhere Werte für Q bis zu 4.56 eV bestimmt (siehe [Sou 86]). Daher kann für Silizium ein Haftkoeffizient von 1 angenommen werden.

2.1.3 Dotieren von AlN mit Silizium

Wie in Kapitel 1.4 diskutiert, wird zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von AlN die Ausbildung eines Störbandes bzw. eines Mott-Übergangs durch Dotieren mit Silizium angestrebt. Hierzu ist es notwendig, Silizium bis zu einer Konzentration von mehr als 6.6×10^{20} cm⁻³ in AlN einzubringen. Ausgehend von den theoretischen Betrachtungen der vorherigen Kapitel sollen im Folgenden die Wachstumsbedingungen auf die Möglichkeiten hin untersucht werden, solch hohe Dotierkonzentrationen zu erreichen.

¹Ob eine solche chemische Reaktion evtl. bereits in der Bildungsenergie berücksichtigt wird ist fraglich, da dies in den zitierten Veröffentlichungen nicht erwähnt wird.

Die Bildungsenergie für den substitutionellen Einbau von Silizium auf einen Aluminium-Gitterplatz hängt stark von den Wachstumsbedingungen ab (siehe Abbildung 2.6). Den Berechnungen von Stampfl *et al.* [Sta 02] zufolge ist zwar die Bildungsenergie für Stickstoff-reiche Bedingungen höher als für Aluminium-reiche Bedingungen, jedoch verschiebt sich gleichzeitig das Fermi-Niveau derart, dass kein Unterschied zwischen den Wachstumsbedingungen festgestellt werden kann. Im Gegensatz dazu sagen Fara *et al.* [Far 99] eine kleinere Bildungsenergie für Stickstoff-reiches Wachstum voraus. Zusätzlich mit der Verschiebung der Fermi-Energie ergibt sich ein Unterschied zwischen den Bildungsenergien des Silizium-Einbaus unter den unterschiedlichen Wachstumsregimes von etwa 1.3 eV. Bei einer Substrat-Temperatur von 860°C entspricht das einem Unterschied in der Einbauwahrscheinlichkeit von etwa 6×10^5 . Experimentell wird sich aufgrund der langen Verweildauer der Silizium-Atome auf der Oberfläche ein geringerer Unterschied ergeben. Es ist jedoch zu unterscheiden zwischen substitutionell eingebauten Silizium-Atomen und inkorporierten Silizium-Atomen, welche vom Kristall überwachsen werden und andere Positionen im Kristallgitter einnehmen. Insgesamt lässt sich somit sagen, dass das Wachstum unter Stickstoff-reichen Bedingungen stattfinden sollte, damit es zu einem effektiven substitutionellen Silizium-Einbau kommen kann.

Allerdings ist nicht bekannt, welche Auswirkungen ein massives Auftreten von Silizium auf das chemische Potential auf der AlN-Oberfläche und damit auf das Wachstum und den Silizium-Einbau hat. Es ist ebenfalls nicht bekannt, ob Silizium-dotiertes AlN mit einer Silizium-Konzentration von mehr als 0.7 % at. mittels MBE hergestellt werden kann, oder ob eine Löslichkeitsgrenze für Silizium existiert. Ein solches Limit gibt es z.B. im Fall von $B_xAl_{1-x}N$, wo der Bor-Einbau auf maximal 6 % der Al-Atome (3 % at.) [Gup 99] beschränkt ist. Ein Löslichkeitslimit für Silizium in AlN von mehr als 6 % at. wird jedoch für mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (metal-organic vapor-phase epitaxy, MOVPE) hergestelltes AlN berichtet [Kas 01].

Aufgrund der Unsicherheit der Bildungsenergie und des Einflusses von Silizium auf die Stabilität der Oberflächenrekonstruktion sowie der unbekanntenen Wachstumsbedingungen von $Al_{0.88}Si_{0.12}N$ -Legierungen [Kas 01] wurde der Silizium-Einbau in AlN im folgenden für die drei Wachstums-Regime "Aluminium-reich", "ideal", und "Stickstoff-reich" untersucht. Aluminium-reiches Wachstum zeichnet sich durch die Bildung von metallischen Tröpfchen auf der Oberfläche aus, Stickstoff-reiches Wachstum kann an einer, im Vergleich zu einer "ideal" gewachsenen, sehr rauen Oberfläche erkannt werden.

2.2 Wachstum von Silizium-dotiertem AlN

2.2.1 Herstellung der epitaktischen Schichten

Undotierte und Silizium-dotierte AlN-Schichten werden mittels Molekularstrahlepitaxie (molecular-beam epitaxy, MBE) auf Saphir-Substraten (2 Zoll Durchmesser) abgeschieden. Diese sind derart ausgerichtet, dass die pseudo-hexagonale [00.1]-Richtung senkrecht zur Substrat-Oberfläche steht ("c-plane" Saphir). Auf einem solchermaßen orientierten Substrat wächst AlN in (00.1)-Richtung auf (Al-face Polarität) [Dim 00]. Die Substrat-Temperatur wird durch thermische Strahlung von einer Wolframwendel geregelt. Um eine effiziente Ankopplung des Substrats zu diesem Heizer zu ermöglichen,

sind die Saphir-Substrate mit einer Rückseitenmetallisierung (500 nm Ti, 70 nm Pt) versehen. Dies erzeugt zudem eine homogenere Temperaturverteilung auf dem Substrat. Molekülstrahlen aus Aluminium und Silizium liefern Standard Knudsen-Zellen, atomarer Stickstoff wird mittels einer Oxford CARS rf Plasma-Zelle aus Stickstoffgas gewonnen. In das Plasma wird eine Leistung von 425 W eingekoppelt. Der Gasfluss beträgt etwa 1 sccm – 2 sccm, was zu einem Druck von 1.5×10^{-5} mbar während des Wachstums führt. Der Hintergrunddruck in der Wachstumskammer beträgt etwa 5×10^{-10} mbar. Die Asymmetrie der Molekularstrahlen aus den Zellen wird durch Rotation des Substrates (ca. 15 Umdrehungen pro Minute) teilweise kompensiert. Epitaktische Schichten besitzen somit lediglich einen Gradienten in radialer Richtung.

Vor dem Wachstum wird das sich auf Wachstums-Temperatur befindliche Saphir-Substrat zwei Minuten dem Stickstoff-Plasma ausgesetzt. Anschließend werden die Zellen geöffnet, d.h. jedes Wachstum beginnt Stickstoff-reich. Am Ende des Wachstums werden die Zellen verschlossen und der Stickstofffluss für zusätzliche 20 Sekunden aufrecht erhalten, um metallische Reste auf der Oberfläche zu verbrauchen. Anschließend wird die Substrat-Temperatur auf Raumtemperatur abgesenkt.

2.2.2 Optimierung der Wachstumsbedingungen von undotiertem AlN und Wachstum von Si-dotiertem AlN

Zur Findung der bestmöglichen Wachstumsbedingungen werden verschiedene Serien von undotiertem AlN auf c-plane Saphir gewachsen. Hierbei ist es das Ziel, sowohl die kristalline Qualität (Kristallitgröße, Versetzungsdichte) als auch die Oberflächenmorphologie zu optimieren. Zur Charakterisierung wurden Rasterkraftmikroskopie und Röntgendiffraktometrie benutzt.

Wachstumsrate

Durch Messungen der Schichtdicke bzw. der Wachstumsrate in Abhängigkeit vom Aluminium-Fluss (entsprechend einer veränderten Aluminium-Zellen-Temperatur) kann auf das III-V-Verhältnis während des Wachstums geschlossen werden. Die Wachstumsraten verschiedener Proben sind in Abbildung 2.7 dargestellt.

Die AlN-Wachstumsrate am Rand des Wafers ist unabhängig vom Aluminium-Fluss, d.h. der begrenzende Faktor ist der (im Vergleich zur Wafermitte geringere) Stickstoff-Fluss, weshalb der Randbereich der Wafer Aluminium-reich gewachsen wird. Dies wird auch an den hier gefundenen Aluminium-Tröpfchen deutlich, welche mit Durchmessern von etwa 5 bis 15 μm im optischen Mikroskop gut zu erkennen sind (siehe Abbildung 2.8).

Die Wachstumsrate im Wafer-Zentrum hingegen steigt mit zunehmendem Aluminium-Fluss an. Der Anstieg der Wachstumsrate ist jedoch schwächer ausgeprägt als der dafür nötige Anstieg des Aluminium-Flusses. Durch die zunehmende Bedeckung der Oberfläche mit Aluminium steigt zum einen die Desorption des Aluminium an, zum anderen muss auftreffender Stickstoff im Falle hoher Aluminium-Flüsse zunächst durch die Aluminium-Schicht hindurch diffundieren, ehe er eine Bindung mit dem Kristall eingehen kann. Innerhalb eines Übergangsbereichs steigt die Wachstumsrate linear mit dem Aluminium-Fluss an, ehe eine Sättigung auftritt, da hier die Wachstumsbedingungen Aluminium-reich werden und es zur Ausbildung einer metallischen Schicht (bzw.

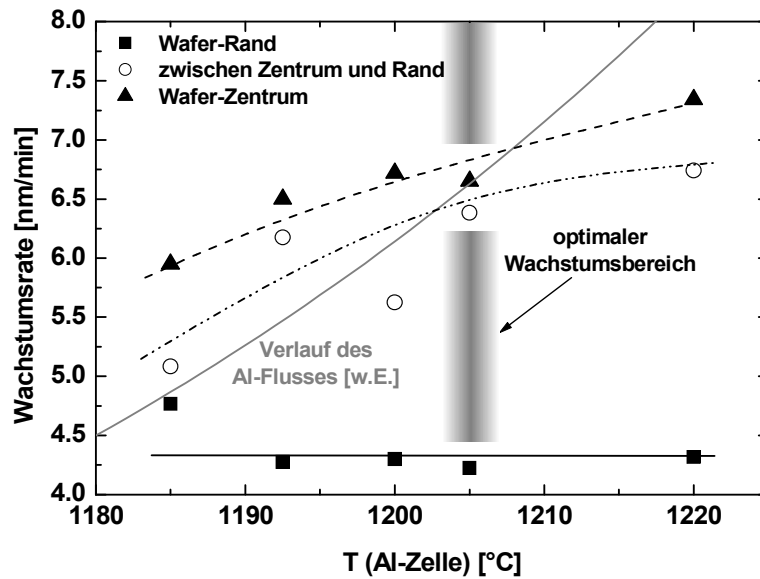


Abbildung 2.7: AlN-Wachstumsrate in Abhängigkeit von der Aluminium-Zellen-Temperatur $T(\text{Al-Zelle})$. Die Substrattemperatur beträgt 835°C , der von Stickstoffgas hervorgerufene Hintergrunddruck in der Wachstumskammer ist $p_{\text{MBE}} = 1.5 \times 10^{-5}$ mbar. Zum Vergleich ist der Verlauf des Aluminium-Flusses als Funktion der Zellen-Temperatur eingetragen.

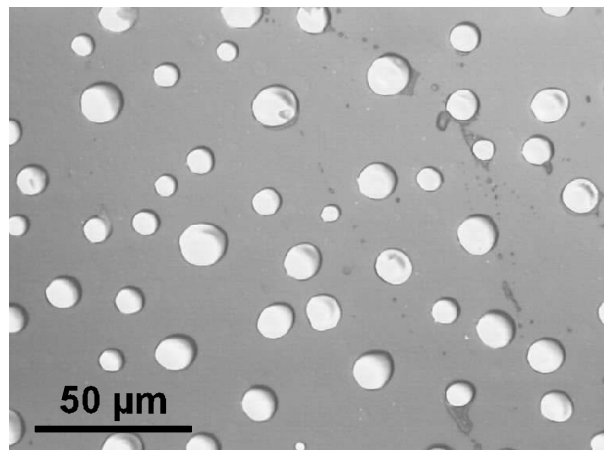


Abbildung 2.8: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Aluminium-reich gewachsenen Probe. Metallische Tröpfchen sind deutlich erkennbar.

Aluminium-Tröpfchen) auf der Probe kommt. Dieser Übergangsbereich befindet sich in der Regel sehr nahe am Bereich des Wafers, wo es zur Tröpfchenbildung kommt. Somit liegt hier die Vermutung nahe, dass es sich um den "idealen" Bereich handelt. Dieser Bereich verschiebt sich von Probe zu Probe u.U. leicht. Anhand der Aluminium-Zellen-Temperatur, bei welcher sich gerade noch keine Sättigung der Wachstumsrate zeigt, kann der zum stöchiometrischen Wachstum benötigte Aluminium-Fluss aus der

Wachstumsrate berechnet werden. Zum Wachstum der epitaktischen AlN-Schichten muss somit eine Aluminium-Zellen-Temperatur von etwa 1200°C – 1205°C verwendet werden.

Oberflächenmorphologie

Die Herstellung von epitaktischen Proben ist idealerweise verbunden mit “step-flow“-Wachstum (zweidimensionales Wachstum), d.h. das schichtweise Aufbringen von AlN-bilayern, sowie einer damit verbundenen geringen rms (rms = root mean square) Oberflächenrauigkeit von typischerweise weniger als 0.5 nm. Abbildung 2.9 zeigt exemplarisch Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen von undotiertem AlN für die drei Wachstums-Regime Stickstoff-reich (oben), “ideal“ (links unten) und Aluminium-reich (rechts unten).

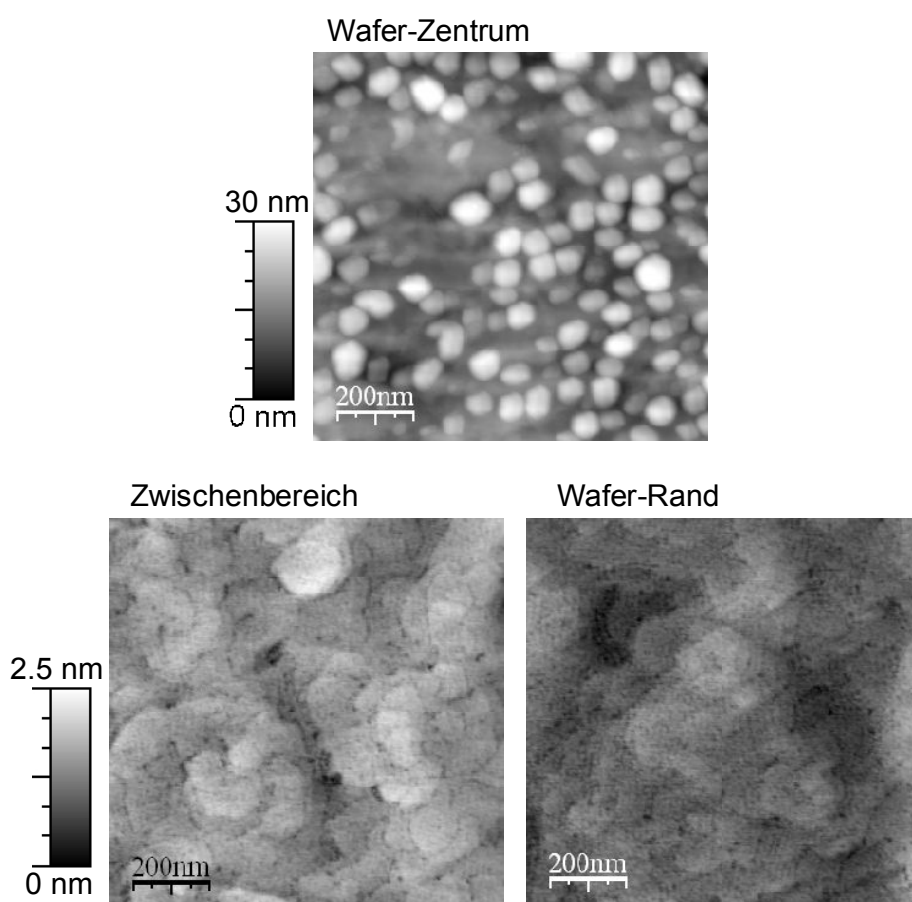


Abbildung 2.9: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme von undotiertem AlN. Das Wachstums-Regime ist hierbei Stickstoff-reich (oben), “ideal“ (links unten) und Aluminium-reich (rechts unten). Die Schichtdicke beträgt zwischen 500 nm (Wafer Rand) und 800 nm (Wafer Zentrum). Die Wachstumsparameter sind: $T(\text{Al-Zelle}) = 1200^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{MBE}} = 1.5 \times 10^{-5}$ mbar, $T_{\text{Su}} = 835^{\circ}\text{C}$. Dieses und auch alle folgenden AFM-Bilder wurden mit der Software WSxM [WSxM] erstellt.

Stickstoff-reiche Bedingungen führen zu einer sehr rauhen, ungleichmäßigen Oberfläche. Das Auftreten atomarer Stufen deutet hingegen zweidimensionales Wachstum unter “idealen“ und Aluminium-reichen Bedingungen an. Dies spiegelt sich in einer sehr geringen Oberflächenrauigkeit wider. Abbildung 2.10 zeigt die rms Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von der Aluminium-Zellen-Temperatur für verschiedene Orte auf einem Wafer.

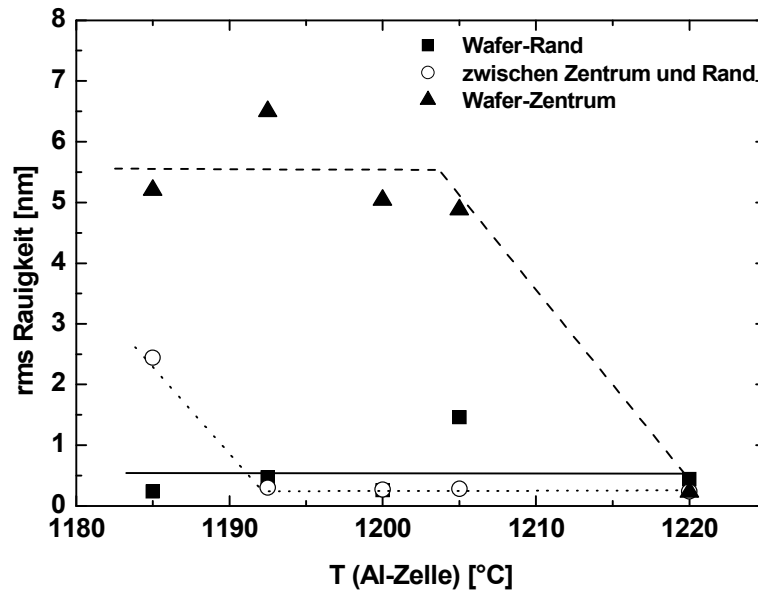


Abbildung 2.10: Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von der Aluminium-Zellen-Temperatur für Aluminium-reiche, ideale und Stickstoff-reiche Wachstumsbedingungen ($T_{Su} = 835^{\circ}\text{C}$, $p_{MBE} = 1,5 \times 10^{-5}$ mbar). Die vermessene Fläche beträgt jeweils $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

Aluminium-reiches Wachstum am Wafer-Rand ergibt eine glatte Oberfläche mit einer rms-Rauigkeit von in der Regel weniger als 1 nm. Unter “idealen“ Wachstumsbedingungen im Zwischenbereich ist das III-V-Verhältnis deutlich geringer im Vergleich zu Aluminium-reichen Bedingungen. Dies führt mit sinkendem Aluminium-Fluss zum Übergang in das Stickstoff-reiche Regime und damit zu einem Anstieg der Oberflächenrauigkeit. Ein ähnlicher Übergang von Stickstoff-reichen zu “idealen“ Bedingungen ist mit steigendem Aluminium-Fluss erkennbar: Die Rauigkeit nimmt von etwa 5,5 nm auf weniger als 0,5 nm ab.

Sehr Aluminium-reiches Wachstum führt aufgrund der stabilen Oberflächenrekonstruktion sowie einer Erhöhung der Mobilität der Aluminium-Adatome stets zu einer glatten Oberfläche. Die Mobilität der Adatome wird durch die Absättigung von Stickstoff-dangling bonds erreicht [Kob 03]. Die geringe Rauigkeit kann jedoch nur zwischen den metallischen Tröpfchen festgestellt werden. Nach Entfernen der metallischen Tröpfchen mit Carot’scher Lösung (H_2SO_4 und H_2O_2 im Verhältnis von ca. 2 : 1) sieht man in Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen Mulden (siehe Abbildung 3.10).

Kristallqualität

Zur Charakterisierung der kristallinen Qualität wird die Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM) der am (00.2)-Reflex aufgenommenen rocking curves verwendet. Die FWHM ist bestimmt durch die laterale Kristallitgröße sowie die Schraubenversetzungsdichte, wobei eine hohe laterale Kristallitgröße sowie eine geringe Schraubenversetzungsdichte zu einer geringen FWHM führen. Eine ausführliche Diskussion der Verbreiterung der rocking curve findet sich in Kapitel 4.2.

Die laterale Kristallitgröße ist zum einen bestimmt durch die Größe der Kristallite nach der Nukleation. Die Größe der Nukleations-Kristallite bestimmt auch die Dichte der Schraubenversetzungen. Durch Koaleszenz kleiner Kristallite bilden sich größere Kristallite, im Idealfall entsteht ein Einkristall. Sowohl für die Bildung großer Kristallite während der Nukleation als auch für die Koaleszenz sind Aluminium-Adatome mit einer hohen Mobilität notwendig, d.h. die Wachstums-Parameter müssen auf diese Bedingungen abgestimmt werden. Abbildung 2.11 zeigt die Abhängigkeit der FWHM der rocking curves von der Aluminium-Zellen-Temperatur.

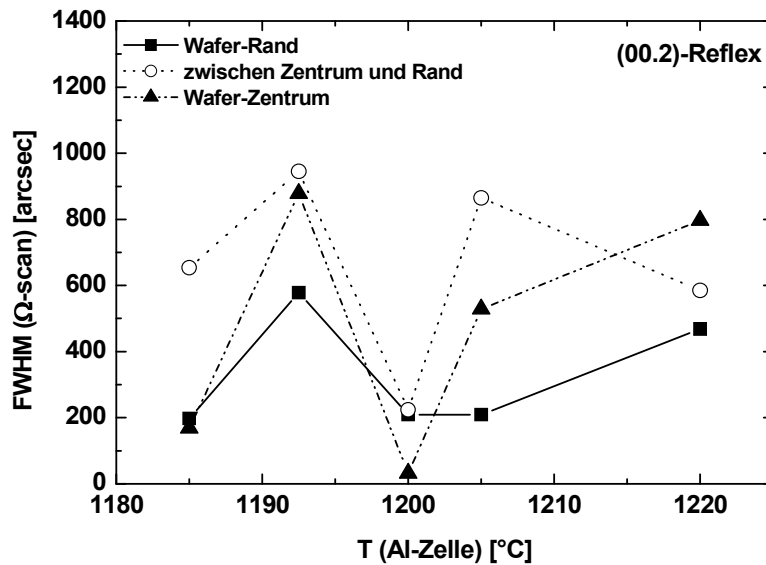


Abbildung 2.11: FWHM der am (00.2)-Reflex aufgenommenen rocking curves in Abhängigkeit der Al-Zellen-Temperatur für drei Bereiche des Wafers, entsprechend Aluminium-reich, "ideal" und Stickstoff-reich ($T_{Su} = 835^{\circ}\text{C}$, $p_{MBE} = 1.5 \times 10^{-5}$ mbar).

Ein optimaler Aluminium-Fluss liegt bei den verwendeten Wachstumsparametern für eine Aluminium-Zellen-Temperatur von 1200°C vor. Eine Erhöhung des Aluminium-Flusses führt zu einer Erhöhung der Zahl der Kristallite während der Nukleation. Dies führt zu einem Anstieg der Versetzungsdichte aufgrund der vermehrten Koaleszenz der Einzelkristallite. Ein zu geringer Aluminium-Fluss unterbindet hingegen die Koaleszenz zunehmend. Dies führt zu einer Abnahme der FWHM der rocking curve, da ohne Koaleszenz von Kristalliten die Bildung von Schraubenversetzungen stark abnimmt und daher allein die laterale Kristallitgröße die FWHM bestimmt.

Substrat-Temperatur

Eine weitere entscheidende Rolle beim Wachstum spielt neben dem III-V-Verhältnis vor allem die Substrat-Temperatur. Bei konstantem III-V-Verhältnis wird hierdurch das tatsächliche III-V-Verhältnis auf der wachsenden Oberfläche bestimmt: Eine Erhöhung der Substrat-Temperatur sorgt für eine Zunahme der Desorption von Aluminium-Adatomen. Aufgrund der starken Bindung der reaktiven Stickstoff-Atome an den AlN-Kristall ist die Desorption der Stickstoff-Adatome im Vergleich dazu zu vernachlässigen. Sofern eine Erhöhung der Substrat-Temperatur nicht zu einem Übergang zu Stickstoff-reichen Wachstumsbedingungen führt, erhöht diese die Beweglichkeit der Aluminium-Adatome, da z.B. bereits mit dem AlN-Kristall eingegangene Bindungen an fehlerhaften Gitterplätzen leichter wieder aufgebrochen werden können. Abbildung 2.12 zeigt die Abhängigkeit der FWHM der rocking curve des (00.2)-Reflexes sowie die rms Oberflächenrauigkeit von der Substrat-Temperatur.

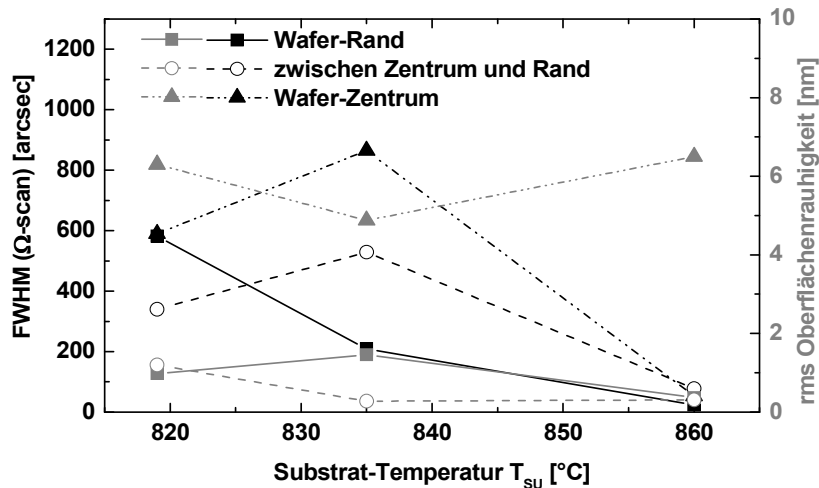


Abbildung 2.12: FWHM der rocking curves des (00.2)-Reflexes und die rms Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von der Substrat-Temperatur T_{su} für drei Bereiche des Wafers, entsprechend Aluminium-reich, "ideal" und Stickstoff-reich.

Eine Erhöhung der Substrat-Temperatur führt unabhängig von den Wachstumsbedingungen (Aluminium-reich, "ideal" bzw. Stickstoff-reich) zu einer Abnahme der FWHM der Rocking curve. Ebenfalls verringert sich die Oberflächenrauigkeit mit steigender Substrat-Temperatur unter Aluminium-reichen und "idealen" Bedingungen. Die Wachstumsrate wird nur gering von der Substrat-Temperatur beeinflusst, allein unter Aluminium-reichen Bedingungen ist eine Abnahme der Wachstumsrate um ca. 10 % festzustellen. Eine Substrat-Temperatur von 860°C erlaubt die Herstellung von kristallin hochwertigen epitaktischen AlN-Schichten unter allen Wachstumsbedingungen und wird daher im folgenden als Substrat-Temperatur gewählt.

Wachstum von Silizium-dotiertem AlN

Ausgehend von diesen Untersuchungen wurde eine Serie von Silizium-dotiertem AlN mittels Molekularstrahlepitaxie auf Saphir-Substraten hergestellt. Die Substrat-Tem-

peratur beträgt dabei 860°C . Die Aluminium-Zellen-Temperatur ist 1205°C , entsprechend einem Aluminium-Fluss von etwa $10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Der Silizium-Fluss ist die einzige Variable und wurde zwischen $9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ durch Variation der Si-Zellen-Temperatur im Bereich von 840°C bis 1320°C variiert.

Kapitel 3

Chemische Zusammensetzung von Silizium-dotiertem AlN

Zur Untersuchung des Einflusses der Silizium-Dotierung auf z.B. die elektrischen Eigenschaften von AlN:Si ist es notwendig, die Konzentration der Silizium-Atome sowie anderer Verunreinigungen zu kennen. Daneben ist auch deren laterale und vertikale Verteilung in der Epischicht von Interesse. Die Bestimmung der vertikalen Verteilung der chemischen Elemente in AlN erfolgt mittels der ERD-Analyse (elastic recoil detection analysis ERDA), die laterale Verteilung kann mittels lateral aufgelöster Röntgenfluoreszenz bestimmt werden.

3.1 Methoden zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von AlN:Si

3.1.1 Lateral aufgelöste Röntgenfluoreszenz

Lateral aufgelöste Röntgenfluoreszenz-Messungen wurden am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble durchgeführt. Als Quelle der Röntgenstrahlen zur Anregung der Fluoreszenz dient ein Synchrotron der “dritten Generation“. Im Vergleich zu einem Synchrotron der “zweiten Generation“ besitzt das Synchrotron der “dritten Generation“ eine vergleichsweise geringe Emittanz (Emissionsvermögen), d.h. eine relativ geringe Gesamtmenge an Photonen wird erzeugt. Während die spektrale Breite in “älteren“ Synchrotrons sehr hoch ist, ist gleichzeitig die Intensität innerhalb eines schmalen Energiebereichs verhältnismäßig gering. Viele Experimente benötigen jedoch nur einen spektral engen Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum, wobei gleichzeitig eine hohe Intensität erwünscht ist. Ein Synchrotron der “dritten Generation“ ist optimiert auf eine möglichst hohe spektrale Helligkeit (Brillanz), d.h. Photonen je Fläche, Sekunde und Raumwinkel innerhalb einer gewissen (engen) Bandbreite (z.B. innerhalb $\pm 0.1\%$ um die gewünschte Energie). Im Vergleich mit der Synchrotronstrahlung, welche ursprünglich als Röntgenquelle verwendet wurde, erzielen Synchrotrons der “dritten Generation“ eine um etwa $10^3 - 10^4$ -Mal so hohe Brillanz [X-ray 01].

Hierzu werden Elektronen in einem Speicherring mit einer Energie von 6 GeV zur Emission von Röntgenstrahlen angeregt. Dies geschieht durch den Einsatz von Undulatoren, welche eine periodische magnetische Struktur der Periodenlänge λ_u zur Ablen-

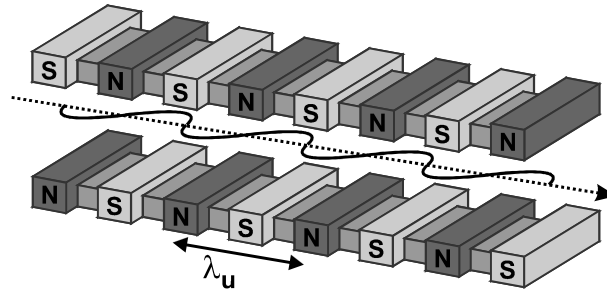


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Undulators und die durch die periodische Anordnung eines Wechsel-Magnetfeldes induzierte oszillierende Bewegung eines Elektrons.

kung der Elektronen erzeugen (siehe Abbildung 3.1).

Die Elektronen emittieren entlang der Tangenten ihrer Trajektorie Röntgenstrahlen aufgrund ihrer Oszillation in diesem periodischen Magnetfeld:

$$B(x) = B_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_u}\right) \quad (3.1)$$

Ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung der Elektronenbewegung ist der Ablenk-Parameter K

$$K = \frac{eB_0\lambda_u}{2\pi m_e c} \quad (3.2)$$

Gilt $K \leq 1$, so ist die maximale Auslenkung der Elektronenbahn $\delta = K/\gamma$ ($\gamma = E_e/m_e c^2$) sehr klein, und es dominiert die konstruktive Überlagerung von Röntgenstrahlen, da sich das Elektron auch weiterhin entlang seiner ursprünglichen Richtung bewegt, in welche ebenfalls die Emission der Röntgenstrahlen geschieht. Wird die Auslenkung zu groß, so kann der interferierende Anteil der Röntgenstrahlen vernachlässigt werden, da die Emission zunehmend in einen immer größeren Raumbereich stattfindet. Dies nennt man einen Wiggler. Um konstruktive Interferenz zu ermöglichen, muss die Periodenlänge des Undulators λ_u auf die gewünschte Wellenlänge der Röntgenstrahlen abgestimmt sein. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlen mit der niedrigsten Energie (1. Harmonische) beträgt

$$\lambda_1 = \frac{1 + \frac{1}{2}K^2}{2\gamma^2} \lambda_u \quad (3.3)$$

“Oberschwingungen“ mit anderen Wellenlängen sind ebenfalls möglich, diese sind jedoch deutlich unterdrückt und spektral auch wesentlich breiter. Die energetische Breite des Spektrums der n -ten Harmonischen hängt von der Anzahl N der Perioden von Magneten ab:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{\Delta\omega}{\omega} \approx \frac{1}{nN} \quad (3.4)$$

Ein typischer Undulator besitzt etwa 50 – 100 Perioden, weshalb die spektrale Breite lediglich 1 – 2 % der mittleren Energie beträgt. Diese kann durch einen zusätzlichen Monochromator verkleinert werden, womit typischerweise eine Breite von etwa 0.1 %

Element	K-Absorptionskante	$K\alpha_1$ -Linie
Silizium	1839 eV	1739.98 eV
Aluminium	1559.6 eV	1486.7 eV
Sauerstoff	543.1 eV	524.9 eV
Stickstoff	409.9 eV	392.4 eV
Kohlenstoff	284.2 eV	277 eV

Tabelle 3.1: K-Absorptionskante und $K\alpha_1$ -Linie der wichtigsten in AlN:Si vorhandenen Elemente [X-ray 01].

der mittleren Energie erreicht wird. Hierzu wird der Röntgenstrahl zweimal an geeigneten Netzebenen eines Einkristalls reflektiert. Bei einer Energie von etwa 6 keV wird Silizium in (111)-Orientierung benutzt, bei 2.5 keV kann Silizium in (220)-Orientierung verwendet werden.

Der entstandene monochromatische Röntgenstrahl muss auf die Probe fokussiert werden. Hierzu werden Zonenplatten verwendet. Höhere, unerwünschte Beugungsordnungen der Zonenplatte werden durch eine Blende aus dem Strahl entfernt. Durch diese Optik ist es möglich, einen Photonen-Fluss von etwa $4 \times 10^{17} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ – $4 \times 10^{19} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ zu erhalten.

Zur Untersuchung der Silizium-dotierten AlN-Schichten wurde eine Röntgenphotonenenergie von 2.5 keV gewählt. Diese Energie erlaubt die Anregung der inneren Elektronen der wichtigsten Elemente Silizium, Aluminium, Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff (siehe Tabelle 3.1), die in diesen Schichten auftreten. Eine höhere Energie führt lediglich zur Anregung von eventuell vorhandenen anderen Verunreinigungen, welche z.B. durch die chemische Reinigung mittels Carot'scher Säure auf der Probe adsorbiert sind, und der Überdeckung der gewünschten Signale, sowie einer spektralen Verbreiterung der Röntgenstrahlen. Mittels Blenden und durch Fokussieren konnte ein Strahl mit einem $300 \text{ nm} \times 700 \text{ nm}$ großen Querschnitt erhalten werden. Die zu untersuchende Probe wird auf einem Positionierer montiert, wodurch die Probe bewegt und somit vom Röntgenstrahl gescannt werden kann.

Die einfallenden Röntgenphotonen schlagen tief sitzende Elektronen aus ihren Schalen heraus. Die frei gewordenen Plätze werden von Elektronen aus äußeren Schalen besetzt, wobei diese die für den Übergang charakteristischen Linien aussenden, welche von einem Detektor aufgezeichnet werden. Aus der Intensität der Sekundärstrahlung kann qualitativ auf die Konzentration des jeweiligen Elements geschlossen werden, quantitative Aussagen sind aufgrund der unterschiedlichen Streuquerschnitte bei der Absorption der anregenden Röntgenphotonen sowie der neuerlichen Absorption der emittierten K_α -Photonen nur sehr schwierig zu treffen (siehe Abbildung 3.2). Bei den hier vermessenen Proben wurden jeweils quadratische Bereiche mit einer Kantenlänge von $20 \mu\text{m}$ bei einer Auflösung von 140×60 Pixeln untersucht. Hierbei wird je Bildpunkt ein Röntgenlumineszenz-Spektrum aufgenommen. Die Konzentration des untersuchten Elements ist proportional zur Anzahl der counts innerhalb eines energetischen Bereichs um die K_α -Linie.

Aufgrund des geringen Massenabsorptionskoeffizienten von AlN ($\mu_{\text{AlN}} = 920 \text{ cm}^2/\text{g}$ für Röntgenstrahlen mit einer Energie von 2.5 keV; [Ber]) beträgt die durch eine $1 \mu\text{m}$ dicke Epi-Schicht transmittierte Intensität der anregenden Röntgenstrahlen noch etwa

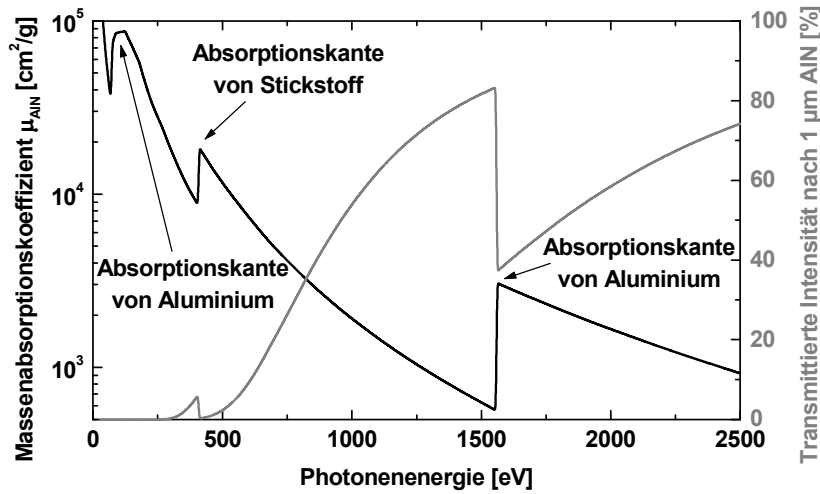


Abbildung 3.2: Massenabsorptionskoeffizienten von AlN und die Intensität der Röntgenstrahlen nach Durchlaufen einer 1 μm dicken AlN-Schicht als Funktion der Photonenenergie. (Daten von [Ber])

74 % ($I/I_0 = \exp(-\mu_{\text{AlN}}\rho d)$; ρ ist die Dichte von AlN und d die Schichtdicke). Abbildung 3.2 zeigt den Massenabsorptionskoeffizienten von AlN als Funktion der Photonenenergie.

Somit ist es folglich nur möglich, eine über die gesamte Schichtdicke gemittelte Zusammensetzung der Epischicht zu erhalten.

3.1.2 Bestimmung der vertikalen Schichtzusammensetzung

Die Bestimmung der vertikalen Zusammensetzung erlaubt die Analyse elastisch gestreuter Atomkerne (elastic recoil detection analysis, ERD-Analyse). Hierbei werden mittels hochenergetischer schwerer Ionen die Atome der zu untersuchenden Probe quasi-elastisch aus dem Kristallgitter herausgestoßen. Diese Projektile werden von einem Tandem-Van-de-Graaff-Beschleuniger erzeugt, wobei die kinetische Energie der verwendeten Iod-Ionen (Isotop 127) 170 MeV beträgt. Die Ionen sind stark positiv geladen und haben üblicherweise mehr als 20 ihrer Elektronen verloren.

Der Strahl der 170 MeV $^{127}\text{I}^{n+}$ -Ionen ($n > 20$) besitzt eine Ausdehnung von etwa $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, weshalb diese Art der Bestimmung der Schichtzusammensetzung keine Aussage über eine laterale Verteilung der chemischen Elemente zulässt.

Der Ionenstrahl trifft auf die Probe unter einem Winkel von 15° . Die Ionen stoßen mit den Atomen der zu untersuchenden Probe, wobei dieser Stoß quasi-elastisch ist, da die Bindungsenergie der Atome im Kristallgitter von einigen eV im Vergleich zur hohen Energie der Ionen vernachlässigbar ist. Die gestreuten Atome (Ejektile) verlassen den Kristallverbund und werden unter einem Streuwinkel von 38° nachgewiesen. Abbildung 3.3 zeigt die Versuchsanordnung schematisch.

Zur Detektion der Ejektile dienen ein Halbleiter-Detektor, welcher deren kinetische Energie E_{Rest} nach Durchlaufen von zwei Gasdetektoren ermittelt, sowie zwei Gas-

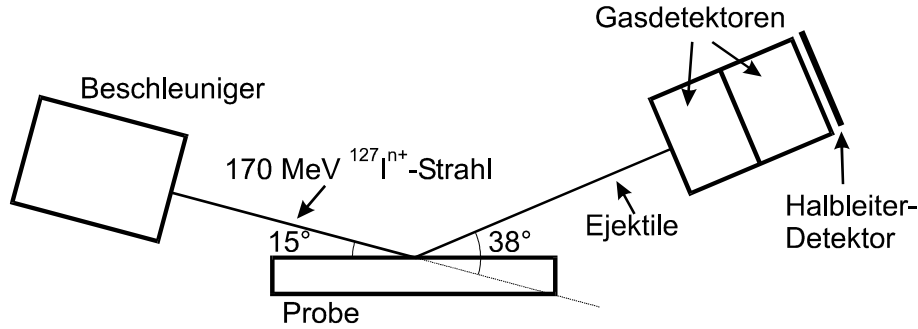


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die ERD-Analyse.

detektoren, welche CF_4 (100 mbar Druck) verwenden. In den beiden Gasdetektoren verlieren die Ejektile durch Ionisation des CF_4 -Gases eine Energie ΔE von [Lin 76]

$$\Delta E \propto \frac{Z^2 m}{E} \ln E. \quad (3.5)$$

Z ist die Ladung und m die Masse des Ejektils. Der Energieverlust der Ejektile ist somit sehr von dessen Masse m (hierdurch kann das Element zugeordnet werden), sowie von der gesamten kinetischen Energie des Ejektils $E = \Delta E + E_{\text{Rest}}$ abhängig. Die kinetische Energie des Ejektils E_{eje} ist bestimmt vom maximal möglichen Energieübertrag vom Iod-Ion der Energie E_{proj} :

$$\frac{E_{\text{eje}}}{E_{\text{proj}}} = \frac{4mM}{(m+M)^2} \cos^2 \alpha \quad (3.6)$$

Der Energieübertrag ist nur vom Streuwinkel α und von den Massen des Projektils M und des Ejektils m abhängig und umso effektiver, je geringer deren Unterschied ist. Die hierbei übertragene kinetische Energie verringert sich aufgrund der Wechselwirkung des Ejektils mit dem zu durchquerenden Teil der Probe, ehe es in den Detektor gelangt. Die Ejektile mit der höchsten Gesamtenergie stammen somit von der Oberfläche der Probe, Ejektile aus tiefer liegenden Bereichen erfahren hingegen einen Energieverlust, welcher sich unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit den Atomen der darüberliegenden Schicht modellieren lässt.

Eine Zuteilung der ermittelten Signale zu den verschiedenen chemischen Elementen kann durch eine Auftragung des Element-spezifischen Energieverlusts in den Gasdetektoren ΔE gegen die Gesamtenergie E erfolgen. Abbildung 3.4 zeigt dies für einige typische in Silizium-dotiertem AlN vorkommende chemische Elemente.

Die einzelnen detektierten Ereignisse reihen sich an den in Abbildung 3.4 skizzierten Kurven auf. Von der Probenoberfläche gestreute Atome erleiden keinen Energieverlust durch die Probe und weisen somit die höchstmögliche Gesamtenergie auf. Experimentell werden die hier gezeigten Kurven deutlich verbreitert. Im Falle der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff ist der Abstand der Energieverlust-Kurven so groß, dass die Verbreiterung keinen nennenswerten Einfluss auf das Detektionslimit besitzt. Zwischen Aluminium und Silizium ist der Abstand jedoch aufgrund des kleinen Unterschiedes der atomaren Massen deutlich geringer und es werden mit steigender Dauer der Messung eine zunehmende Anzahl von Ereignissen dem Silizium zugewiesen, welche z.B. von Aluminium oder von Aluminium und Wasserstoff gleichzeitig erzeugt werden.

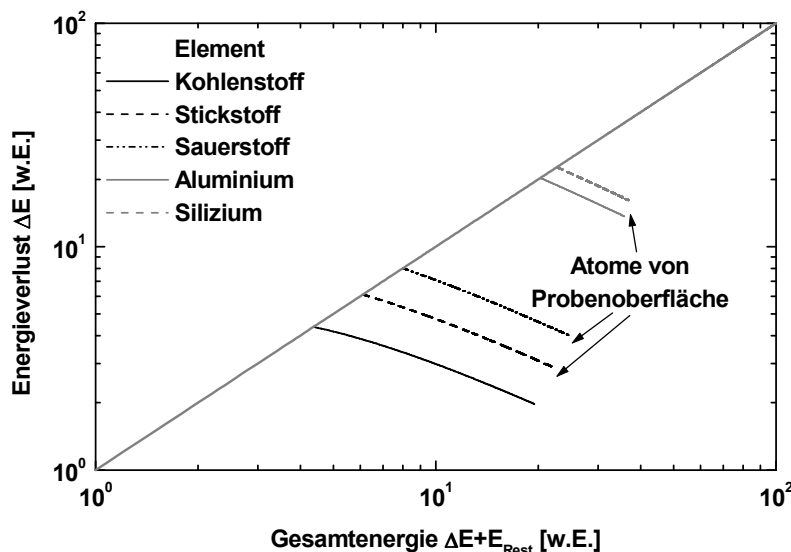


Abbildung 3.4: Energieverlust ΔE als Funktion der Gesamtenergie E für einige chemische Elemente in dotiertem AlN. Der Energieverlust im Gasetektor kann maximal so groß sein wie die Gesamtenergie.

Dem kann durch eine geringere Rate der Ereignisse entgegengewirkt werden. Die Dauer der Messung kann nicht beliebig erhöht werden, da die Probe durch den Beschuss mit hochenergetischen Ionen degradiert.

Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung wird iterativ vorgegangen: Die Ereignisse mit den höchsten Gesamtenergien werden Atomen zugewiesen, welche sich auf der Oberfläche befunden haben. Hieraus kann die Zusammensetzung der Oberfläche bestimmt werden. Im nächsten Schritt wird die atomare Schicht unter der Oberfläche betrachtet. Unter Berücksichtigung des Energieverlustes beim Durchflug durch die Oberflächenschicht (einschließlich der Streuquerschnitte der Atome der Oberfläche) kann wiederum die Zusammensetzung dieser Schicht berechnet werden. Iterativ wird die gesamte Schicht berechnet, wobei stets die vorher ermittelte Zusammensetzung der darüberliegenden Schichten in die Berechnung eingebracht wird.

Während einer Messdauer von etwa 15 – 30 Minuten werden etwa $1 - 2 \times 10^6$ Ereignisse festgestellt. Um zuverlässig die Konzentration eines Elements ermitteln zu können, sind einige 100 Ereignisse notwendig, welche diesem Element eindeutig zugewiesen werden können. Dies bestimmt das Auflösungsvermögen der Messung. Aufgrund der Unsicherheiten bei der Zuweisung von Ereignissen zum Element Silizium vor allem bei geringen Konzentrationen ergibt sich ein Detektionslimit von etwa $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Aufgrund der relativ geringen Statistik an Ereignissen von insgesamt “nur“ $1 - 2 \times 10^6$ ist die Bestimmung der Konzentration von Elementen nur mit einem relativ großen Fehler möglich. Zusätzlich zur geringen Statistik verfälschen z.B. Überlagerungen von Detektionsereignissen, wie sie etwa bei mehr als etwa 1000 – 2000 Ereignissen je Sekunde auftreten, die Messung. Bei einer solchen Überlagerung werden z.B. zwei Stickstoffatome gleichzeitig detektiert, was scheinbar einem Atom der doppelten Masse (Silizium) entspricht. Insgesamt ergibt sich für ERD-Messungen ein Unsicherheitsfaktor von etwa

1.5, d.h. die gemessene Konzentration kann von der tatsächlichen um einen Faktor 1.5 abweichen. Der Einfallswinkel von 15° bestimmt die Auflösung in der Tiefe zu etwa 10 nm.

Eine Verringerung des Einfallswinkels würde die Tiefenauflösung zwar deutlich erhöhen [Dol 98], erlaubt jedoch keine Bestimmung der Materialzusammensetzung in einer Tiefe von einigen 100 nm. Bei der Bestimmung der Silizium-Konzentration $[Si]$ in AlN ist nicht nur die absolute Konzentration wichtig, sondern vor allem die Konzentration als Funktion der Tiefe, wofür eine Auflösung von 10 nm ausreicht.

Die ERD-Analyse kann ausschließlich die Konzentration eines Elements bestimmen, nicht jedoch die Bindungsverhältnisse zu den Nachbaratomen. Eine sehr rauhe Oberfläche mit einer rms-Rauigkeit von mehr als dem Auflösungsvermögen hingegen kann die ERD-Analyse beeinträchtigen, indem eine zu große Oberfläche simuliert wird, welche eine scheinbar höhere atomare Packungsdichte aufweist und somit eine erhöhte Konzentration eines Elements ergibt.

3.2 Einfluss Metall-reicher Wachstumsbedingungen auf den Silizium-Einbau

Aufgrund des inhomogenen Flusses von Aluminium und Silizium auf den Saphir-Wafer sowie der kleinen Unterschiede der Substrattemperatur herrschen an unterschiedlichen Orten auf dem Substrat unterschiedliche Wachstumsbedingungen. Der Unterschied des Siliziumflusses auf die Probe ist hingegen vernachlässigbar gering, wie später noch diskutiert wird (siehe Kapitel 3.6.2). Dies ermöglicht die Untersuchung des Silizium-Einbaus für eine Vielzahl von Wachstumsbedingungen mit einer geringen Anzahl von Proben. Um den Einfluss von Metall-reichen Wachstumsbedingungen zu untersuchen, wurden daher Proben aus dem Randbereich der Wafer verwendet.

3.2.1 Tiefenabhängige Schichtzusammensetzung

Abbildung 3.5 zeigt mittels ERD-Analyse gewonnene Tiefenprofile von Metall-reich gewachsenen AlN-Epischichten für einige Silizium-Flüsse bzw. Silizium-Zellen-Temperaturen.

Metall-reiches Wachstum resultiert in einer sehr ausgeprägten Abhängigkeit der Silizium-Konzentration $[Si]$ von der Tiefe. In allen Proben wird eine Akkumulation von Silizium in einer oberflächennahen Schicht festgestellt. Der Akkumulation folgt eine kontinuierliche Abnahme der Silizium-Konzentration mit zunehmender Tiefe. Bis zu einer Silizium-Zellen-Temperatur von 1240°C zeigen alle Schichten ab einer Tiefe von etwa 250 nm keine messbare Silizium-Konzentration. Ein höherer Silizium-Fluss führt zu einer wesentlich langsameren Abnahme der Silizium-Konzentration mit zunehmender Tiefe.

Unabhängig vom Silizium-Fluss ist die Silizium-Konzentration in allen Proben in hinreichender Entfernung von der Oberfläche kleiner als $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, was dem Detektionslimit der ERD-Analyse entspricht. Mit steigender Silizium-Zellen-Temperatur steigt lediglich die Silizium-Konzentration nahe der Oberfläche. Dies lässt vermuten, dass es sich bei dem detektierten Silizium im wesentlichen nicht um in den AlN-Kristall eingebautes Silizium handelt, sondern um Silizium-Ausscheidungen. Mittels

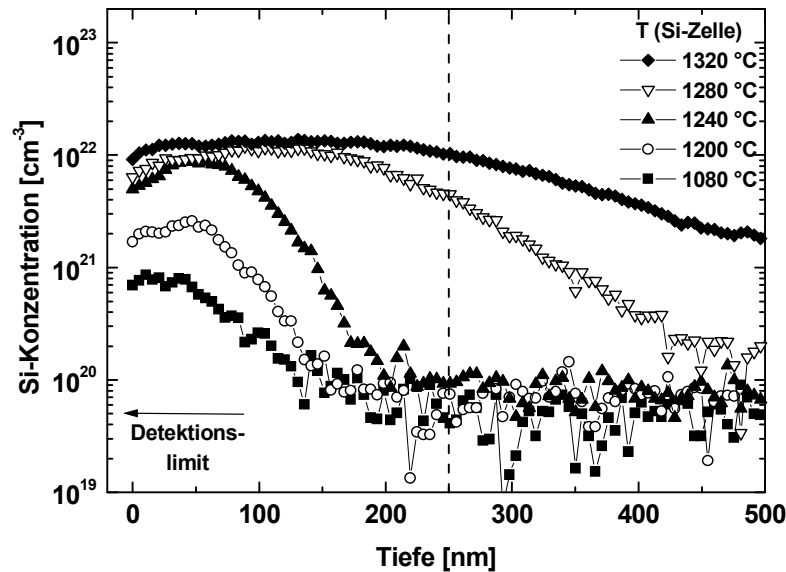


Abbildung 3.5: Tiefenprofile von Silizium in Metall-reich gewachsenem AlN:Si für verschiedene Silizium-Zellen-Temperaturen.

Raman-Spektroskopie kann dies belegt werden. Einen weiteren Hinweis auf Silizium-Ausscheidungen liefert die laterale Schichtzusammensetzung, bestimmt aus lateral aufgelösten Röntgenfluoreszenz-Messungen.

3.2.2 Laterale Silizium-Verteilung

In Abbildung 3.6 ist die aus lateral aufgelösten Röntgenfluoreszenz-Messungen gewonnene laterale Verteilung von Silizium für Silizium-Flüsse zwischen $\Phi_{Si} = 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und $\Phi_{Si} = 6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (entsprechend Silizium-Zellen-Temperaturen zwischen 1040 °C und 1320 °C, vgl. Kapitel 3.4) dargestellt.

Durch Vergleich der lateralen Silizium-Verteilung mit der Tiefen-aufgelösten Verteilung (Abbildung 3.5) kann ein Detektionslimit von ca. $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (gemittelt über die gesamte Dicke der Probe) abgeschätzt werden. Die Tiefenprofile der AlN-Schichten mit einem Silizium-Fluss entsprechend den Zellen-Temperaturen 1080 °C und 1200 °C sind sehr ähnlich, weshalb sich eine ebenfalls ähnliche laterale Verteilung erwarten lässt. Bei einer Silizium-Zellen-Temperatur von 1120 °C kann jedoch keinerlei laterale Variation festgestellt werden, weshalb das Silizium-Detektionslimit über der maximalen Konzentration dieser Schicht liegen sollte.

Bei einem geringen Silizium-Fluss ist keinerlei räumliche Verteilung der Intensität der Silizium K_{α} -Linie erkennbar. Ab einem Silizium-Fluss von etwa $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ können ringförmige Strukturen aus Silizium mit einem Durchmesser von ca. $5 \mu\text{m}$ erkannt werden. Eine weitere Erhöhung des Silizium-Flusses führt zu einer deutlicheren Ausbildung der Ringstruktur. Die Ringe besitzen dabei einen Durchmesser von bis zu $10 \mu\text{m}$ und sind damit von ähnlicher Größe wie die beobachteten metallischen Tröpfchen. Abbildung 3.7 zeigt die laterale Silizium-Verteilung einer Probe, welche sowohl

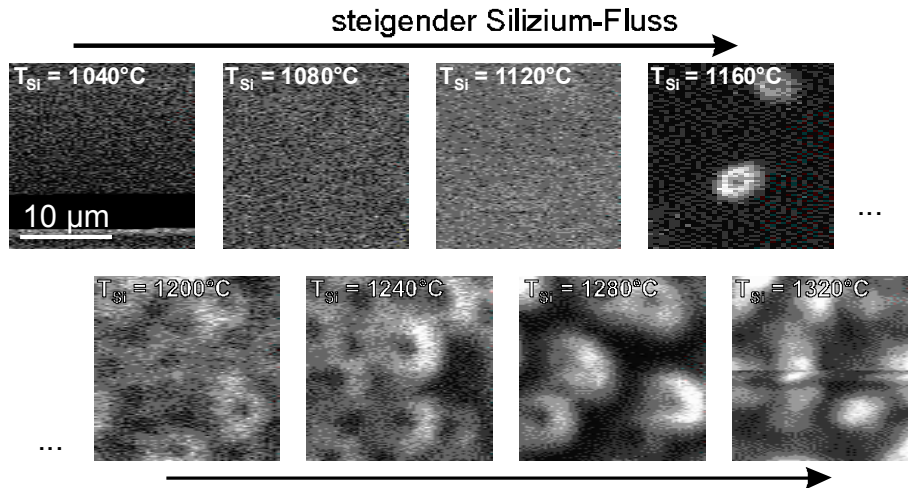


Abbildung 3.6: Laterale Silizium-Verteilung von Metall-reich gewachsenem AlN. Der zugegebene Silizium-Fluss steigt von links oben nach rechts unten von $\Phi_{Si} = 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ auf $\Phi_{Si} = 6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Die Silizium-Zellen-Temperaturen variiert zwischen 1040°C und 1320°C . Die Silizium-Konzentration steigt von schwarz nach weiß an. Metallische Tröpfchen auf der Probenoberfläche wurden vor der Messung mittels Carot'scher Säure entfernt.

unbehandelt als auch nach dem Entfernen der metallischen Aluminium-Tröpfchen mit Carot'scher Säure ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=2:1$) vermessen wurde. In beiden Fällen sind die Ringe gut zu erkennen.

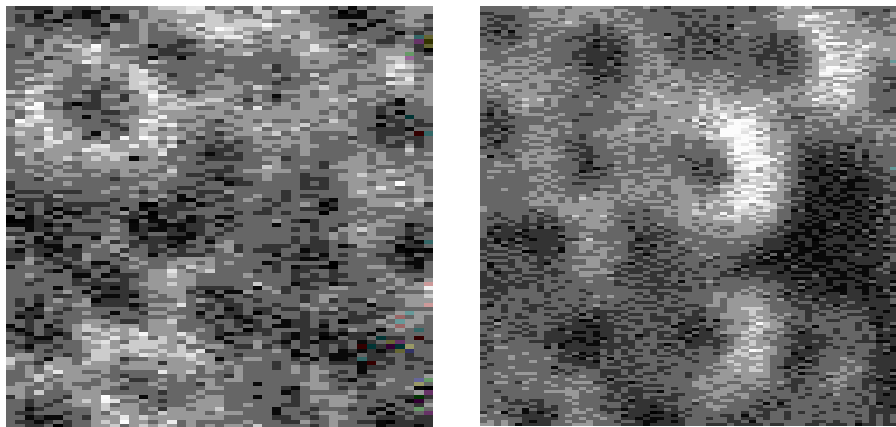


Abbildung 3.7: Laterale Verteilung von Silizium vor (links) und nach Ätzen in Carot'scher Säure. Die Kantenlänge beträgt $20 \mu\text{m}$, der Silizium-Fluss ist etwa $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$

Die Ergebnisse der ERD-Analyse und die laterale Verteilung des Siliziums können anhand des folgenden Modells erklärt werden.

3.2.3 Modell zur Verteilung des Silizium in und auf AlN

Bei sehr Metall-reichem Wachstum von AlN befindet sich während des Wachstums eine geschlossene metallische Aluminium-Schicht auf der wachsenden Probe, welche thermodynamisch stabil ist (siehe Kapitel 2.1.1). Auftreffende Stickstoff-Atome besitzen unter diesen Bedingungen ein sehr niedriges chemisches Potential und neigen daher zur Bildung von AlN. Aufgrund der nur sehr geringen Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Aluminium (1×10^{-11} at. % beim Schmelzpunkt von Aluminium bzw. 2×10^{-6} at. % bei 1000°C ; [Lan 91]) diffundiert Stickstoff gut durch die Aluminium-Schicht und verbindet sich auf der AlN-Oberfläche zu AlN. Silizium-Atome andererseits können sehr gut in Al gelöst werden, wie das binäre Phasendiagramm in Abbildung 3.8 zeigt.

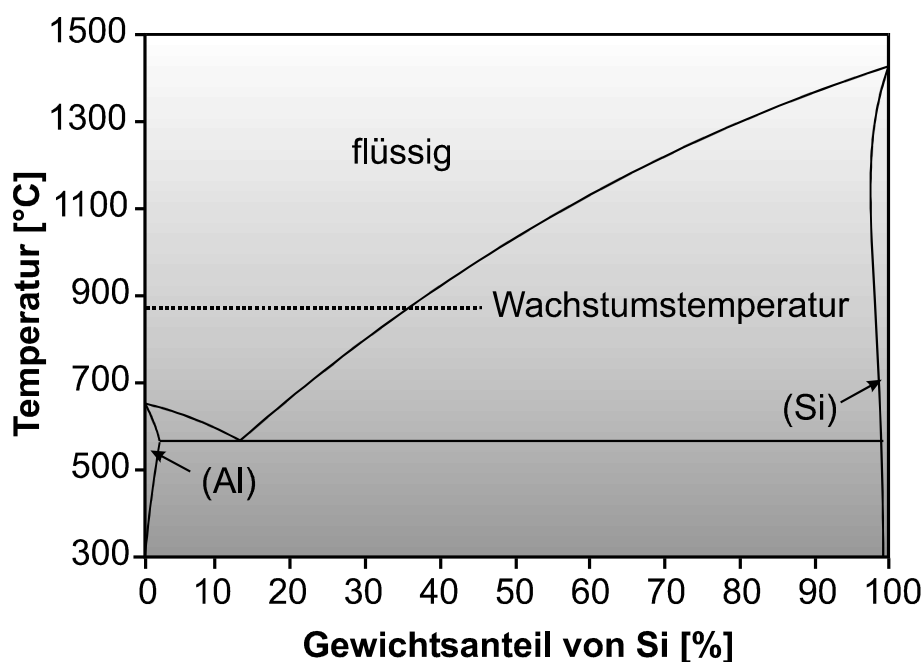


Abbildung 3.8: Phasendiagramm des Aluminium-Silizium-Legierungssystems.

Insbesondere kann in Aluminium bei einer Temperatur von 860°C ein Silizium-Gewichtsanteil von mehr als 35 % gelöst werden. Dies ist deutlich mehr als durch den verhältnismäßig geringen Silizium-Fluss nachgeliefert werden kann. Daher reichert sich Silizium in der metallischen Aluminium-Schicht an, ohne jedoch in den AlN-Kristall in nennenswerten Mengen eingebaut zu werden. Ein höherer Si-Fluss führt lediglich zu einer stärkeren Anreicherung in der Al-Schicht.

Nach Beendigung des Wachstums (die Substrat-Temperatur ist bei 860°C) liegt demnach folgende Schichtstruktur vor: Auf der AlN-Epischicht befindet sich eine metallische Aluminium-Schicht. Diese enthält einen dem Silizium-Fluss proportionalen Anteil an Silizium. Wird die Substrat-Temperatur gesenkt, so minimiert die Aluminium-Schicht ihre Oberfläche durch Ausbildung der später sichtbaren metallischen Tröpfchen. Eine Abkühlung der Aluminium-Silizium-Verbindung führt aufgrund der Verringerung der Löslichkeit des Silizium in Aluminium zu einer Ausscheidung von Silizium (siehe Abbildung 3.8). Dies geschieht bevorzugt an den kältesten Punkten. Diese befinden sich auf der AlN-Oberfläche, da sich die AlN-Epischicht neben der Abgabe

der Wärme durch Strahlung auch durch Wärmeleitung zum Saphir-Substrat und zum Substrat-Halter abkühlt. Zum Zeitpunkt der Silizium-Ausscheidung hat sich die metallische Aluminium-Silizium-Schicht schon in einzelne Tröpfchen aufgeteilt, weshalb sich das Silizium in der beobachteten ringförmigen Anordnung ausscheidet. Beim anschließenden selektiven Ätzen der Aluminium-Tröpfchen bleiben diese Ausscheidungen auf der Probe zurück. Abbildung 3.9 stellt diesen Vorgang nochmals graphisch dar.

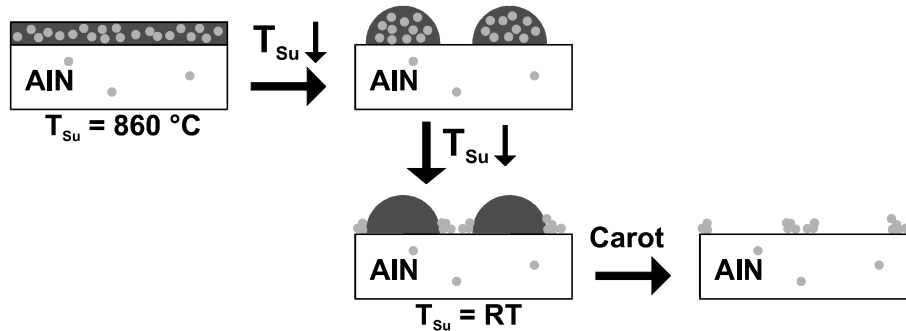


Abbildung 3.9: Entstehung der ringförmigen Silizium-Ausscheidungen. Während des Abkühlens der Probe bilden sich Aluminium-Silizium-Tröpfchen. Bei weiterer Abkühlung wird an der kalten AlN-Oberfläche Silizium ausgeschieden, welches auch nach selektivem Ätzen der Aluminium-Tröpfchen mit Carot'scher Lösung zurückbleibt.

Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Tiefenabhängigkeit der Silizium-Konzentration liefert eine Verfeinerung des eben vorgestellten Modells. Nach dem Entfernen der metallischen Tröpfchen findet sich eine Vielzahl tiefer "Krater" mit einer dem Durchmesser der Tröpfchen vergleichbaren räumlichen Ausdehnung (siehe Abbildung 3.10). Die Silizium-Ausscheidung bzw. -Anreicherung sollte nicht nur an Oberfläche der AlN-Epischicht stattfinden, sondern auch an der Grenzfläche zwischen den Tröpfchen und dem AlN Volumenmaterial ("Kraterwand"), da das Substrat während des Abkühlens kälter als die metallischen Tröpfchen sein sollte. Das Ergebnis dieses Modells der Silizium-Ausscheidung bzw. -Anreicherung ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

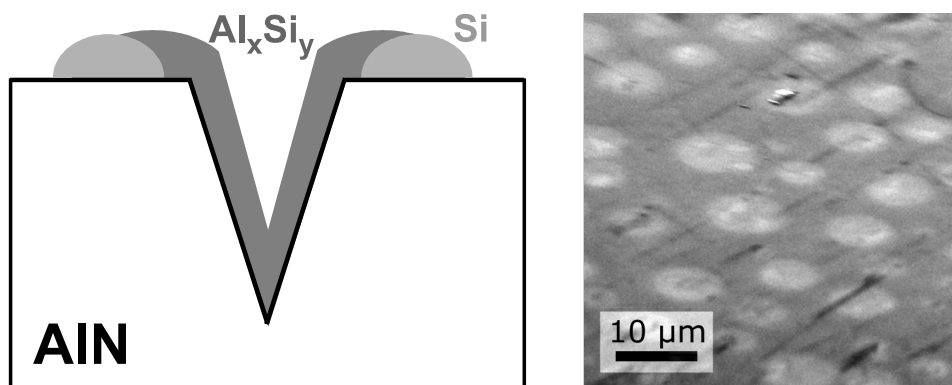


Abbildung 3.10: Verteilung des Silizium nach dem Ausscheidungsprozess und nach Entfernen des Aluminium-Tröpfchens (links). Rechts ist eine Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer geätzten AlN:Si-Probe gezeigt. Es sind Gruben erkennbar.

Diese Gruben sind mit einer dünnen Al_xSi_y -Schicht unbekannter Zusammensetzung ausgekleidet. Die Auskleidung kann an der unterschiedlichen Helligkeit dieser Bereiche in der Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme erkannt werden. Auf der Oberfläche außerhalb des Grabens befindet sich zudem elementares Silizium. Ausgehend von diesem Modell ist das Silizium zur Oberfläche hin angereichert und fällt dann linear mit der Tiefe ab. Abbildung 3.11 zeigt einige ausgewählte Daten aus Abbildung 3.5 in linearer Darstellung.

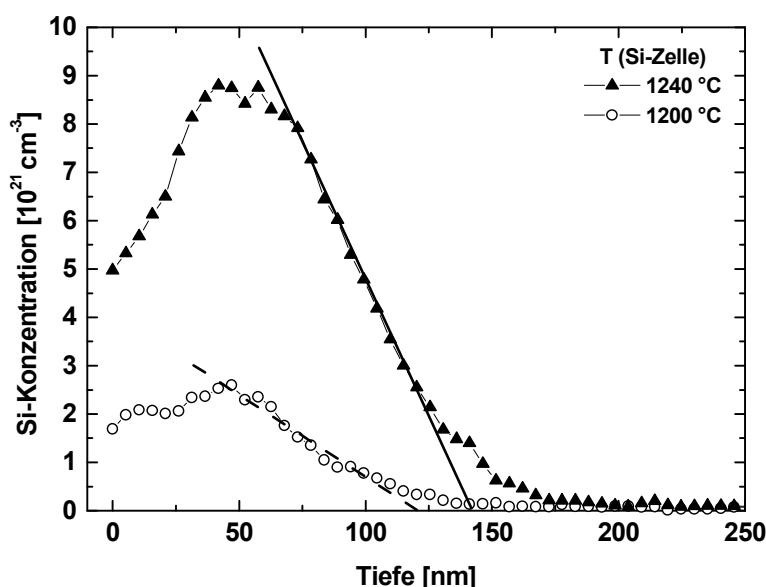


Abbildung 3.11: Lineare Darstellung einiger Daten aus Abbildung 3.5.

Zunächst ist ein Anstieg der Silizium-Konzentration mit zunehmender Tiefe zu beobachten. Dies kann auf Abschattungseffekte zurückgeführt werden, da der Einfallswinkel der hochenergetischen Iod-Ionen 15° beträgt und somit ein Teil der Oberfläche nicht von allen möglichen Ionen getroffen werden kann. Ebenfalls ist der Austrittswinkel der zu detektierenden Atome mit nur 23° sehr gering. Dies führt zu einer Fehlinterpretation von Silizium-Atomen, welche von der rückseitigen Oberfläche der Ausscheidungen stammen und damit vor ihrer Detektion zunächst eine Schicht unbekannter Dicke durchfliegen müssen, dabei Energie verlieren und somit scheinbar aus tieferen Regionen stammen. Der Beginn des Abfalls der Silizium-Konzentration kann somit zur Abschätzung der Dicke der Ausscheidungen an der Oberfläche dienen. Der folgende Abfall ist linear, was auf eine homogene Bedeckung einer Kegel-förmigen Vertiefung mit einer AlSi-Legierung schließen lässt. Innerhalb von ca. 200 nm sinkt die Silizium-Konzentration dann unter die Nachweisgrenze.

3.3 Silizium-Einbau in AlN unter "idealen" Wachstumsbedingungen

Eine Verringerung des III-V-Verhältnisses führt zu einer Reduktion und schließlich zur Auflösung der metallischen Aluminium-Schicht auf dem wachsenden AlN-Kristall. Unter "idealen" Bedingungen ist diese völlig verschwunden, es liegt jedoch noch immer eine stabile Oberfläche vor, welche gutes Kristallwachstum ermöglicht. Aufgrund der fehlenden Aluminium-Schicht kann auf die Probe auftreffendes Silizium leichter in die AlN-Schicht eingebaut werden. "Ideale" Wachstumsbedingungen sollten daher einen im Vergleich zu den Metall-reichen Bedingungen deutlich effektiveren Einbau von Silizium in AlN ermöglichen. Zudem erniedrigt sich nach Fara *et al.* [Far 99] die Bildungsenergie für den substitutionellen Silizium-Einbau bei einem Wechsel der Wachstumsbedingungen von Aluminium-reich nach Stickstoff-reich.

Abbildung 3.12 zeigt die mittels ERD-Analyse gewonnene Tiefenprofile der Silizium-Konzentration in unter "idealen" Bedingungen hergestellten AlN-Epischichten. Eine Dotierung mit Silizium ist deutlich besser möglich als unter Aluminium-reichen Wachstumsbedingungen.

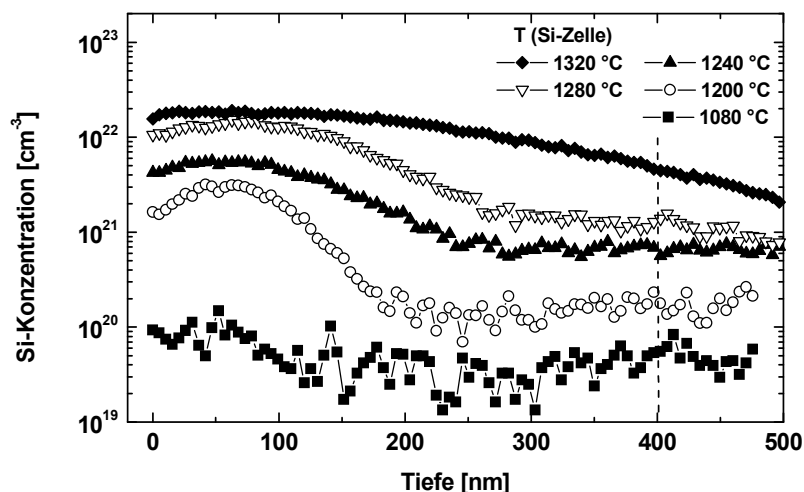


Abbildung 3.12: Tiefenprofile von Silizium-dotierten AlN-Epischichten, hergestellt unter den für AlN "idealen" Bedingungen. Die Silizium-Konzentrationen wurden in einer Tiefe von 400 nm (Markierung) bestimmt, um Effekte durch die Oberfläche (z.B. durch eine hohe Rauigkeit) auszuschließen.

Ein relativ geringer Silizium-Fluss (Silizium-Zellen-Temperatur von 1080 °C) führt zu einem in der Tiefe homogenen Einbau von Silizium. Mit steigendem Silizium-Fluss erhöht sich auch die Silizium-Konzentration im Kristall. Die bestimmte Silizium-Konzentration in Abhängigkeit von der Silizium-Zellen-Temperatur ist in Abbildung 3.13 gezeigt. Die Bestimmung der Silizium-Konzentration erfolgt in einer Tiefe von 400 nm, um einen möglichen Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auszuschließen.

Der Anstieg der Silizium-Konzentration mit zunehmender Silizium-Zellen-Temperatur bzw. Silizium-Fluss kann mittels einer Aktivierungsenergie von etwa (4.4 ± 0.4) eV

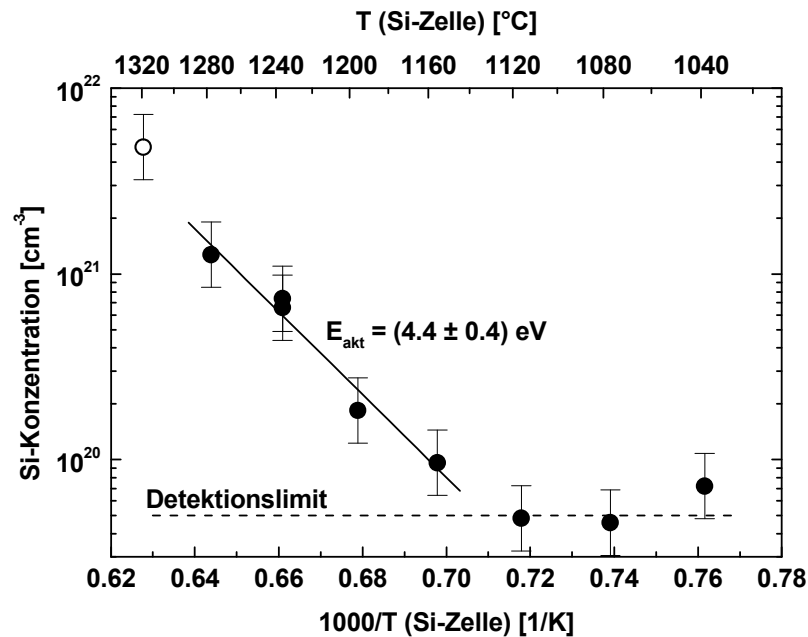


Abbildung 3.13: Arrhenius-Darstellung der Silizium-Konzentration in Abhängigkeit der Silizium-Zellen-Temperatur. Die epitaktischen Schichten sind unter “idealen“ Bedingungen hergestellt worden. Das Si-Tiefenprofil der bei einer Si-Zellen-Temperatur von 1320°C hergestellten AlN:Si-Epischicht ist auch in einer Tiefe von 400 nm noch nicht homogen.

beschrieben werden. Dies ist etwas höher als die Aktivierungsenergie des Silizium-Flusses von ca. (3.9 ± 0.2) eV. Dies bedeutet, dass die Zunahme der Silizium-Konzentration in der AlN-Schicht stärker ausfällt, als die Zunahme des Silizium-Flusses auf die Probe erwarten lassen würde. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt, eine mögliche Ursache sind die “idealen“ Wachstumsbedingungen.

Auch unter “idealen“ Wachstumsbedingungen kann sich eine Monolage Aluminium auf der Epischicht befinden (siehe Kapitel 2.1.1). Trifft zusätzlich eine große Menge Silizium (Fluss $> 10^{12}$ cm⁻²s⁻¹) auf die Probe, so wird die Oberflächenbedeckung durch Aluminium und Silizium erhöht und es kommt zur Ausbildung einer ähnlichen Schicht wie der metallischen Aluminium-Schicht bei sehr Aluminium-reichen Bedingungen. Diese Schicht kann wiederum Silizium lösen, und erst wenn eine Sättigung eintritt kann Silizium aus dieser Schicht zum AlN-Kristall gelangen. Die Sättigung passiert für hohe Silizium-Flüsse schneller als für niedrige Flüsse. Vom gesamten Silizium-Fluss auf die Probe wird somit ein fester Bruchteil des Siliziums in der Oberflächenschicht akkumuliert, der “Überschuss“, welcher im Vergleich zum Silizium-Fluss stärker ansteigt mit steigender Silizium-Zellen-Temperatur, wird in die Schicht inkorporiert.

Die Ausbildung einer solchen Schicht auf der Oberfläche zeigt sich auch in der Tiefen-Abhängigkeit der Silizium-Konzentration. Ebenso wie bei Metall-reich gewachsenen Schichten findet sich auch hier eine Akkumulation von Silizium nahe der Oberfläche, diese ist jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt. Neben der Silizium-Akkumulation wird auch eine Abnahme der Wachstumsrate mit steigendem Silizium-Fluss beobachtet. Ein Silizium-Fluss von $\Phi_{Si} = 6 \times 10^{13}$ cm⁻²s⁻¹ führt zu einer Verringerung

der Wachstumsrate um 15 %. Dies kann durch die Abschirmung der reaktiven Stickstoff-Spezies erklärt werden, welche zusätzlich durch die Aluminium-Silizium-Schicht diffundieren müssen, ehe sie in den Kristall eingebaut werden können.

Obwohl sich unter “idealen“ Bedingungen eine homogene Dotierung mit Silizium-Konzentrationen von mehr als 10^{21} cm^{-3} erreichen lassen, ist die stets vorhandene Silizium-Akkumulation nahe der Oberfläche nicht wünschenswert. Zur Herstellung von homogen dotierten Proben müßte anschließend die oberste Schicht weggeätzt werden. Dies kann nur mittels Ionenätzen geschehen, was wiederum zu Kristallschäden auch im darunterliegenden Material führt. Alternativ besteht die Möglichkeit, die Wachstumsbedingungen sehr Stickstoff-reich zu wählen.

3.4 Silizium-Dotierung von AlN unter Stickstoff-reichen Wachstumsbedingungen

Eine weitere Veränderung der Wachstumsbedingungen vom “idealen“ in das Stickstoff-reiche Regime erniedrigt die Bildungsenergie für den substitutionellen Einbau von Silizium in AlN weiter [Nor 97, Far 99] und sollte damit die Voraussetzungen für effektives Silizium-Dotieren von AlN nochmals verbessern. Zudem sollten diese Wachstumsbedingungen sicherstellen, dass sich keine Aluminium-Silizium-Schichten auf dem wachsenden Kristall befinden. Die in Abbildung 3.14 dargestellten Tiefen-aufgelösten Verteilungen von Silizium in AlN für einige Silizium-Zellen-Temperaturen zeigt eine solche Verbesserung.

Mit Ausnahme der beiden Proben, welche unter den höchsten Silizium-Flüssen her-

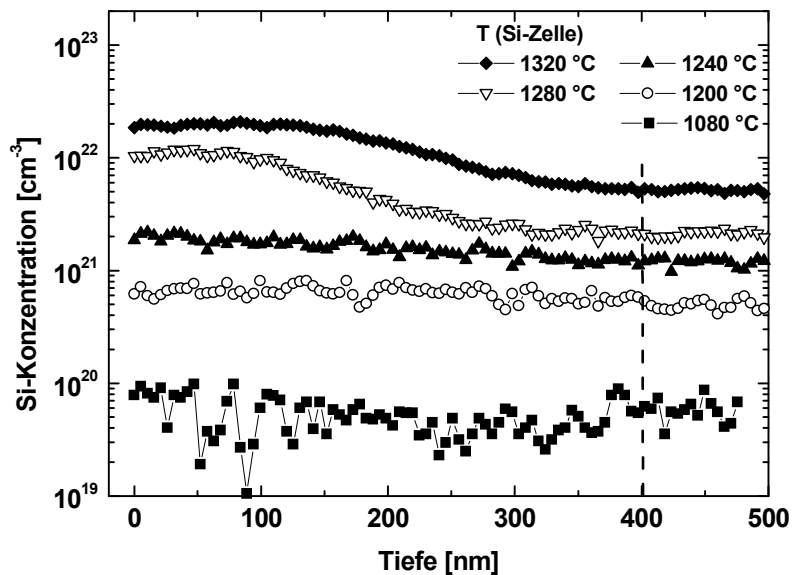


Abbildung 3.14: Tiefenprofile des Silizium in AlN-Epischichten, hergestellt unter Stickstoff-reichen Wachstumsbedingungen. Die Silizium-Konzentration wird in einer Tiefe von 400 nm ermittelt (Markierung).

gestellt wurden, finden sich keine Anzeichen für eine Silizium-Akkumulation an der AlN:Si-Oberfläche mehr. Der Silizium-Einbau erfolgt sehr homogen und effektiver als unter den "idealen" Bedingungen. So wird z.B. bei einer Silizium-Zellen-Temperatur von 1240°C unter sehr Stickstoff-reichen Bedingungen etwa 1.5-mal so viel Silizium inkorporiert wie die "idealen" Bedingungen ermöglichen.

In den beiden Schichten mit der höchsten Silizium-Konzentration ist wieder eine Akkumulation des Siliziums zur Oberfläche hin erkennbar. Diese Schichten weisen ebenfalls eine stark erhöhte Oberflächenrauigkeit auf (siehe Kapitel 5.1), wodurch sich die Anzahl der Atome nahe der Oberfläche vergrößert und somit die laterale Dichte der Atome erhöht wird. Die rms-Rauigkeiten der beiden Proben mit der zweithöchsten und der höchsten Silizium-Konzentration betragen 17 nm bzw. 26 nm. Entsprechend hoch sind die Abstände zwischen höchstem und niedrigstem Punkt (z-Range) in den Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen: 110 nm und 270 nm. Dies entspricht auch annähernd der Tiefe, ab welcher eine homogene Verteilung des Siliziums beobachtet wird.

Somit kann festgestellt werden, dass die Dotierung von AlN mit Silizium unter Stickstoff-reichen Bedingungen sehr effektiv gelingt. Dies zeigt auch die Abhängigkeit der Silizium-Konzentration von der Silizium-Zellen-Temperatur (Abbildung 3.15).

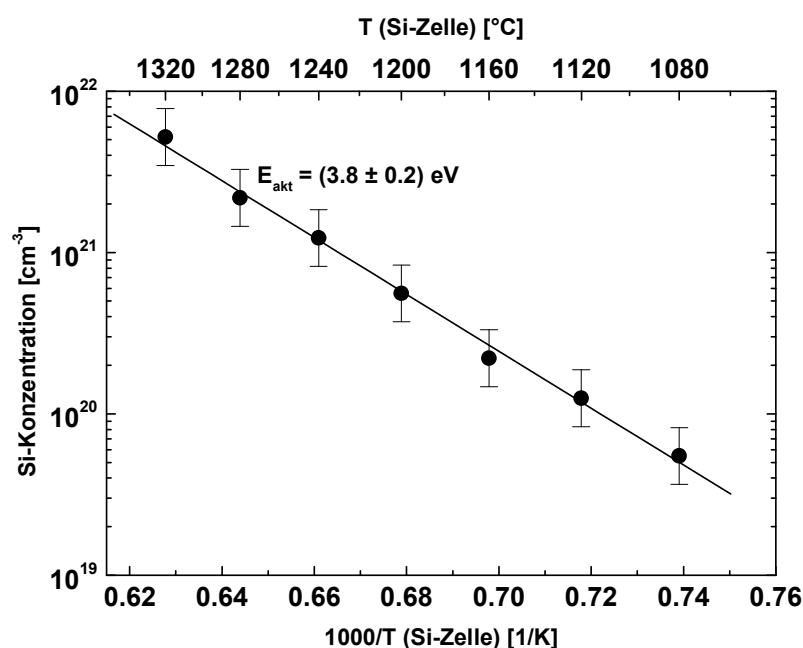


Abbildung 3.15: Arrhenius-Darstellung der Silizium-Konzentration in Abhängigkeit von der Silizium-Zellen-Temperatur. Die AlN:Si-Epischichten sind unter Stickstoff-reichen Bedingungen gewachsen worden.

Aus der Steigung der linearen Ausgleichsgeraden der Arrhenius-Darstellung kann eine Aktivierungsenergie von etwa (3.8 ± 0.2) eV berechnet werden, was gut mit der Aktivierungsenergie des experimentell ermittelten Silizium-Dampfdrucks von (3.9 ± 0.2) eV übereinstimmt. Daher kann auf einen sehr effektiven Einbau eines konstanten Anteil des auf der AlN-Schicht auftreffenden Siliziums in die Epischicht geschlossen werden.

Unter Berücksichtigung des hohen Haftkoeffizienten von etwa 1 kann der Silizium-Fluss als Funktion der Silizium-Zellen-Temperatur $T(Si - Zelle)$ bestimmt werden zu

$$\Phi_{Si}(T(Si - Zelle)) = \Phi_{Si,0} \times \exp\left(-\frac{E_{akt}(Si)}{kT(Si - Zelle)}\right) \quad (3.7)$$

mit den Parametern $\Phi_{Si,0} = 6.2 \times 10^{25} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und $E_{akt}(Si) = 3.8 \text{ eV}$. Dies ermöglicht darüber hinaus durch Extrapolation die Abschätzung der Silizium-Konzentration von Proben, während deren Wachstum Silizium-Zellen-Temperatur zu niedrig war, um eine Silizium-Konzentration oberhalb der Detektionsschwelle der ERD-Analyse von $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ zu dotieren.

Durch Stickstoff-reiches Wachstum ist es somit gelungen, homogen dotiertes AlN mit Silizium-Konzentrationen zwischen $7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ herzustellen.

3.5 Einfluss des III-V-Verhältnisses auf den Einbau von Silizium in AlN

Für den Einbau von Silizium sind entsprechend der bisher dargestellten Ergebnisse Stickstoff-reiche Bedingungen notwendig. Um als mögliche Ursachen für die Variation des Silizium-Einbaus z.B. eine Inhomogenität des Silizium-Flusses ausschließen zu können, werden alle Proben aus der Mitte des Wafers entnommen. Die Aluminium- und Silizium-Flüsse ($\Phi_{Si} = 6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) wurden dabei konstant gehalten, allein der Stickstoff-Partialdruck in der Wachstumskammer, d.h. der Fluss der reaktiven Stickstoff-Spezies und damit das III-V-Verhältnis wurde variiert. Abbildung 3.16 zeigt die Silizium-Konzentration sowie die Wachstumsrate in Abhängigkeit des Stickstoff-Partialdrucks.

Mit steigendem Stickstoff-Partialdruck wird ein Anstieg der Wachstumsrate beobachtet. Durch den Anstieg an reaktiven Stickstoff-Spezies wird die mittlere Verweildauer eines Aluminium-Adatoms auf der Oberfläche zwischen dem Auftreffen und dem Einbau, und somit die Aluminium-Desorption verringert, was zu einer Erhöhung der Wachstumsrate führt. Die Silizium-Konzentration besitzt ein Maximum bei einem Stickstoff-Partialdruck von etwa $1.5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$.

Abbildung 3.17 zeigt die Tiefenprofile der Silizium-Konzentration der mit unterschiedlichen Stickstoff-Flüssen hergestellten Epischichten. Ein niedriger Stickstoff-Partialdruck bzw. -Fluss führt zu Metall-reichen Bedingungen mit der dafür charakteristischen Silizium-Akkumulation nahe der Oberfläche. Eine Erhöhung des Stickstoff-Flusses führt zu Stickstoff-reichen Bedingungen und einem homogenen Silizium-Einbau. Ein weiterer Anstieg des Stickstoff-Flusses führt zu einer scheinbaren Abnahme der Silizium-Konzentration, während der Einbau weiterhin homogen mit der Tiefe ist. Der Rückgang der Silizium-Konzentration ist auf die erhöhte Wachstumsrate zurückzuführen. Der Anstieg der Wachstumsrate entspricht in etwa der Abnahme der Silizium-Konzentration.

Für einen vorgegebenen Silizium-Fluss kann somit die Silizium-Konzentration durch das III-V-Verhältnis zusätzlich variiert werden. Um eine maximale Konzentration zu erzielen, müssen die Wachstumsbedingungen Stickstoff-reich gewählt werden, jedoch nicht zu Stickstoff-reich, da in diesem Fall die gestiegene Wachstumsrate die Silizium-Konzentration verringert.

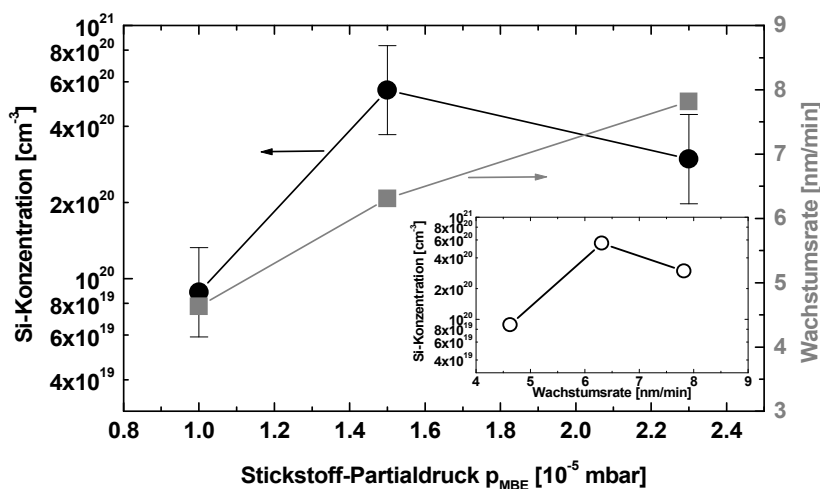


Abbildung 3.16: Silizium-Konzentration (in einer Tiefe von 400 nm) und Wachstumsrate in Abhängigkeit vom Stickstoff-Partialdruck in der Wachstumskammer, p_{MBE} . Die Aluminium- und Silizium-Flüsse ($\Phi_{Si} = 6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) wurden dabei nicht verändert. Der Einschub zeigt die Silizium-Konzentration in Abhängigkeit der Wachstumsrate.

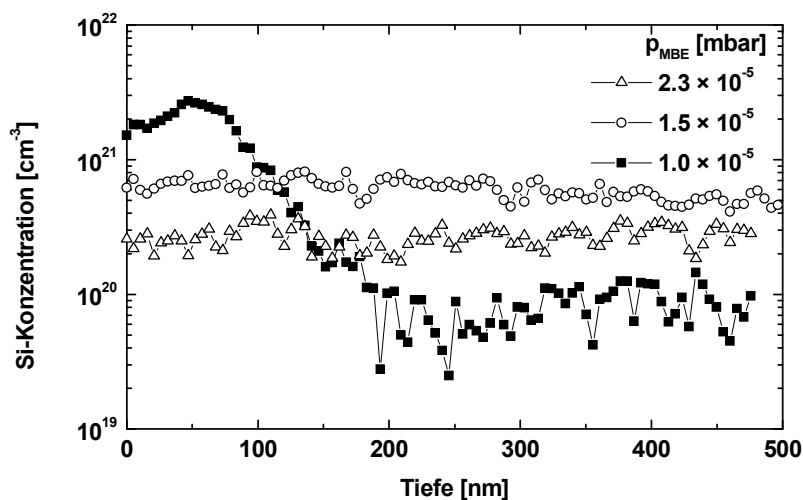


Abbildung 3.17: Tiefenprofile von Silizium für unterschiedliche Stickstoff-Partialdrücke in der Wachstumskammer. Weder der Aluminium-Fluss noch der Silizium-Fluss ($\Phi_{Si} = 6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) wurde dabei verändert.

3.6 Weitere Bestandteile der AlN:Si-Schichten

Abbildung 3.18 zeigt die Tiefenprofile der typischerweise in einer Stickstoff-reich gewachsenen AlN:Si-Probe vorkommenden chemischen Elemente. Die Konzentrationen anderer Verunreinigung sind unterhalb der Detektionsschwelle der ERD-Analyse von etwa $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

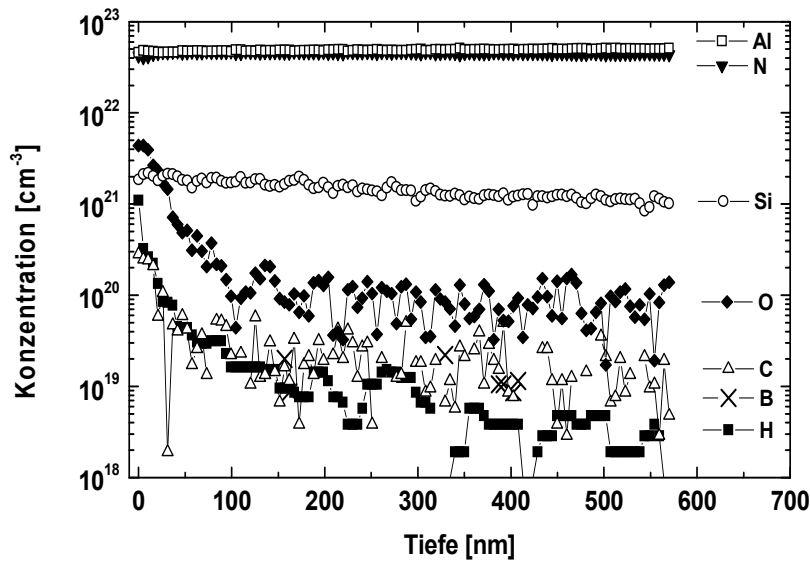


Abbildung 3.18: Tiefenprofile aller typischerweise in Stickstoff-reich gewachsenen AlN:Si-Epischichten vorkommenden chemischen Elemente. Der Silizium-Fluss beträgt $\Phi_{Si} = 1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Neben den in relativ geringer Konzentration auftretenden Verunreinigungen Wasserstoff und Bor sind vor allem Kohlenstoff und Sauerstoff zu beachten. Mit einer Konzentration von etwa $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ sollte vor allem Sauerstoff einen deutliche Einfluss z.B. auf die optischen Eigenschaften der AlN:Si-Schicht besitzen. Neben den unerwünschten Verunreinigungen ist das Dotierelement Silizium vorhanden. Die Bausteine des Kristalls Aluminium und Stickstoff besitzen eine Konzentration von etwa $4.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

3.6.1 Aluminium und Stickstoff

Aufgrund der sehr hohen Dotierkonzentration des Silizium von bis zu ca. 5 % aller im Kristall vorkommenden Atome können Variationen der Aluminium- oder Stickstoff-Konzentration in Abhängigkeit des Silizium-Flusses bzw. der Silizium-Zellen-Temperatur einen Hinweis auf die Einbau-Position des Siliziums in AlN ergeben. Die Konzentrationen von Aluminium und Stickstoff sind in Abbildung 3.19 dargestellt.

Der Unterschied zwischen den Konzentrationen von Aluminium und Stickstoff rührt von den unzulänglich bekannten Parametern her, welche in das Simulationsprogramm zur Auswertung der ERD-Analyse eingehen.

Während die Stickstoff-Konzentration unabhängig vom Si-Fluss ist, sinkt die Aluminium-Konzentration für sehr hohen Silizium-Fluss ab. Diese Abnahme der Aluminium-Konzentration $[Al]$ entspricht der Zunahme der Silizium-Konzentration, d.h. $[Al] + [Si]$ ist konstant. Dies weist auf einen substitutionellen Einbau der Silizium-Atome auf Aluminium-Gitterplätze hin, durch den Aluminium-Atome aus dem Kristall verdrängt werden. Ein Vergleich mit der in Abbildung 3.20 gezeigten Abhängigkeit der Aluminium- und Stickstoff-Konzentrationen in Metall-reich gewachsenen Proben kann

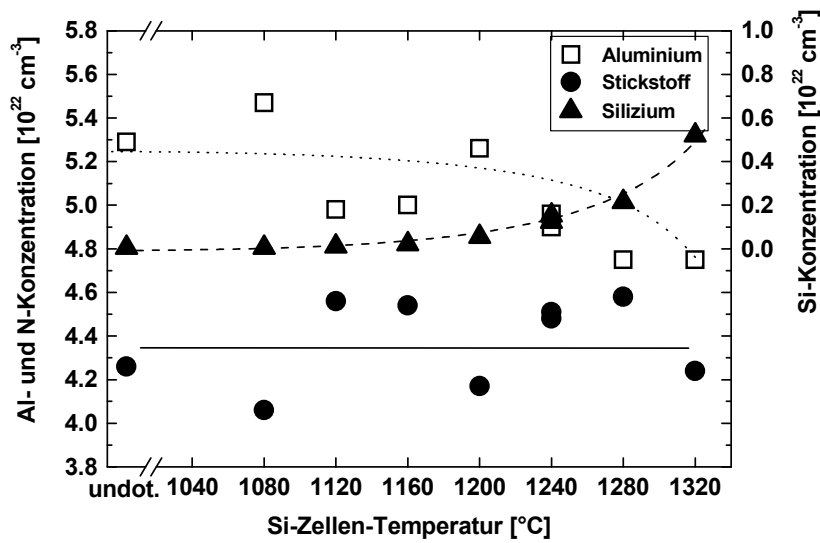


Abbildung 3.19: Silizium-, Aluminium- und Stickstoff-Konzentration in Stickstoff-reich gewachsenem AlN:Si.

ein Messartefakt ausschließen. Hier findet sich zwar ebenfalls ein Abfall der Aluminium-Konzentration, dieser ist jedoch deutlich geringer als bei Stickstoff-reichem Wachstum.

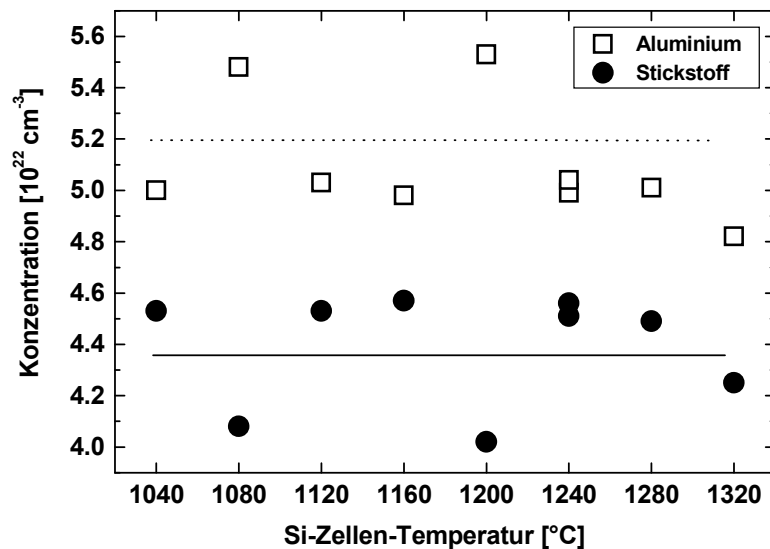


Abbildung 3.20: Aluminium- und Stickstoff-Konzentration in Metall-reich gewachsenem AlN.

Auf den substitutionellen Einbau der Silizium-Atome kann allein aus dem Vergleich der Konzentrationen geschlossen werden. Die Abnahme der Aluminium-Konzentration mit steigender Silizium-Konzentration ist deutlich geringer als die Messunsicherheit der Aluminium-Konzentration.

3.6.2 Verunreinigungen in AlN:Si

Wasserstoff und Kohlenstoff

Wasserstoff kann bis tief in die Probe (500 nm) in Spuren ($5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) festgestellt werden. In der Nähe der Oberfläche steigt die Konzentration des Wasserstoffs stark auf über 10^{20} cm^{-3} an. Der Ursprung des Wasserstoffs tief in der Probe liegt in der Wachstumskammer aus Edelstahl, wo dieser stets vorhanden ist (Partialdruck etwa 10^{-10} mbar).

Die Verteilung des Kohlenstoffs zeigt eine sehr ähnliche Abhängigkeit von der Tiefe in der AlN-Epischicht: In der Probe beträgt die Konzentration etwa $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Zur Oberfläche hin steigt sie auf mehr als 10^{20} cm^{-3} an. Die Kohlenstoff-Verunreinigung in der Probe stammt ebenfalls aus der Wachstumskammer (Spuren von Pumpenöl).

Die sehr ähnlichen Profile der Konzentrationen von Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atomen nahe der Oberfläche deuten auf eine identische Ursache hin. Eine Implantation durch die Iod-Ionen während der ERD-Analyse scheint mögliche, da während der Messung lediglich ein Vakuum von etwa 10^{-7} mbar herrscht und eine der Hauptverunreinigung in der Messkammer Kohlenwasserstoff-Verbindungen sind. Der Effekt einer rauhen Oberfläche kann ausgeschlossen werden, da die rms-Rauigkeit der analysierten Probe sehr gering ist (< 1 nm).

Bor

In Spuren kann in den AlN-Epischichten auch Bor nachgewiesen werden. Dabei ist dessen Konzentration geringer als $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Erst bei sehr hohen Si-Zellen-Temperaturen sind deutlich höhere Konzentrationen von ca. $1\text{--}2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ erkennbar. Dabei ist kein Einfluss der Wachstumsbedingungen zu erkennen.

Als Quelle für das Bor dient der pBN-(pyrolytisches Bornitrid) Tiegel der Silizium-Zelle. Die identische Konzentration von Bor, unabhängig von den Wachstumsbedingungen, ist ein Hinweis auf einen homogenen Bor-Fluss, welcher direkt proportional zum Silizium-Fluss aus derselben Zelle ist. Dies deutet einen sehr homogenen Silizium-Fluss über den gesamten Wafer an. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass der Silizium-Einbau in der Tat wesentlich von den Wachstumsbedingungen abhängt.

Sauerstoff

Die Haupt-Verunreinigungen in allen AlN-Epischichten ist Sauerstoff, welcher eine Konzentration von etwa $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ tief in der Probe aufweist. Zur Oberfläche hin steigt die Konzentration aufgrund der Oxidation derselben stark an und erreicht dabei mehr als $4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Der Anstieg zur Oberfläche hin kann durch die Oxidation der Probe sowie durch die Implantation durch die Iod-Ionen erklärt werden. Von Probe zu Probe variiert die Sauerstoff-Konzentration zwischen $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Eine Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen auf den Einbau von Sauerstoff ist nicht zu erkennen, obwohl theoretischen Berechnungen zufolge [Sta 02] der Einbau von Sauerstoff unter Metall-reichen Bedingungen wesentlich effektiver erfolgen sollte, da die Bildungsenergie in diesem Fall etwa 1 eV niedriger als im Stickstoff-reichen Fall ist.

Solch hohe Sauerstoff-Verunreinigungen scheinen typisch für MBE-gewachsenes AlN zu sein [Bra 03, Bor 05]. Über die Herkunft des Sauerstoffs kann jedoch nur spekuliert

werden. Eine Oxidation der Silizium-Quelle kann ausgeschlossen werden, da dann der Sauerstoff-Gehalt mit dem Silizium-Fluss korreliert sein müßte, was jedoch nicht beobachtet wird. Ebenso kann eine Kontamination der Aluminium-Quelle ausgeschlossen werden. Borisov *et al.* [Bor 05] beobachten einen steilen Anstieg der Sauerstoff-Konzentration in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ für $x \geq 0.85$. Eine Korrelation zum Aluminium-Fluss ist nicht vorhanden. Ebenso kann die Stickstoff-Zelle als Ursache ausgeschlossen werden. Dies würde in verschiedenen Proben (z.B. AlN und GaN) aus derselben Wachstumskammer zu etwa derselben Menge an Sauerstoff führen. Eine so hohe Verunreinigung von GaN mit dem flachen Donator Sauerstoff wird jedoch nicht beobachtet, da die freie Ladungsträgerkonzentration z.T. deutlich weniger als 10^{16} cm^{-3} beträgt.

Ein fehlendes Diffusionsprofil vom Saphir-Substrat her schliesst die Verunreinigung durch dieses ebenso aus. Es gibt zwar Berichte über die unerwünschte Dotierung durch das Substrat (z.B. [Pop 97, Nos 00]), jedoch nur für GaN. Über AlN ist Derartiges bis dato nicht berichtet. Saphir besitzt zudem eine sehr gute thermische Beständigkeit (Schmelztemperatur von Saphir $\approx 2040 \text{ }^\circ\text{C}$), weshalb eine thermische Zersetzung während des Wachstums unwahrscheinlich ist. Elementares Gallium jedoch ist für sein aggressives chemisches Verhalten bekannt, weshalb der Zersetzungsprozess wohl darauf zurückgeführt werden kann. Aluminium dagegen kann mit Saphir (Al_2O_3) nicht reagieren.

Aus dem Vergleich mit GaN sowie mit MOCVD-gewachsenem AlN ergibt sich eine weitere Möglichkeit für die Sauerstoff-Verunreinigung. Obwohl die Kristallgitter identisch sind, unterscheiden sich die Materialien in ihrer Defektdichte bzw. -struktur. MOCVD-AlN besitzt eine deutlich geringere Versetzungsdichte, insbesondere eine niedrigere Schraubenversetzungsdichte. Diese ist in GaN zwar in etwa so hoch wie in AlN, jedoch sind Schraubenversetzungen in GaN mit elementarem Gallium gefüllt [Nor 02], für AlN ist eine solche metallische Füllung nicht bekannt. Somit stehen für Sauerstoff prinzipiell offene Röhren zur Verfügung, in welchen es durch die gesamte Probe hindurchwandern und, ausgehend von diesen Pfaden, die gesamte Probe durch Diffusion oxidieren könnte. Einen Hinweis auf die Existenz von Schraubenversetzungen mit einem offenen Kern geben die Messungen zur Lichtabsorption (siehe Kapitel 7.2). Eine Korrelation zwischen der Sauerstoff-Konzentration und der Versetzungsdichte kann jedoch nicht festgestellt werden (Abbildung 3.21).

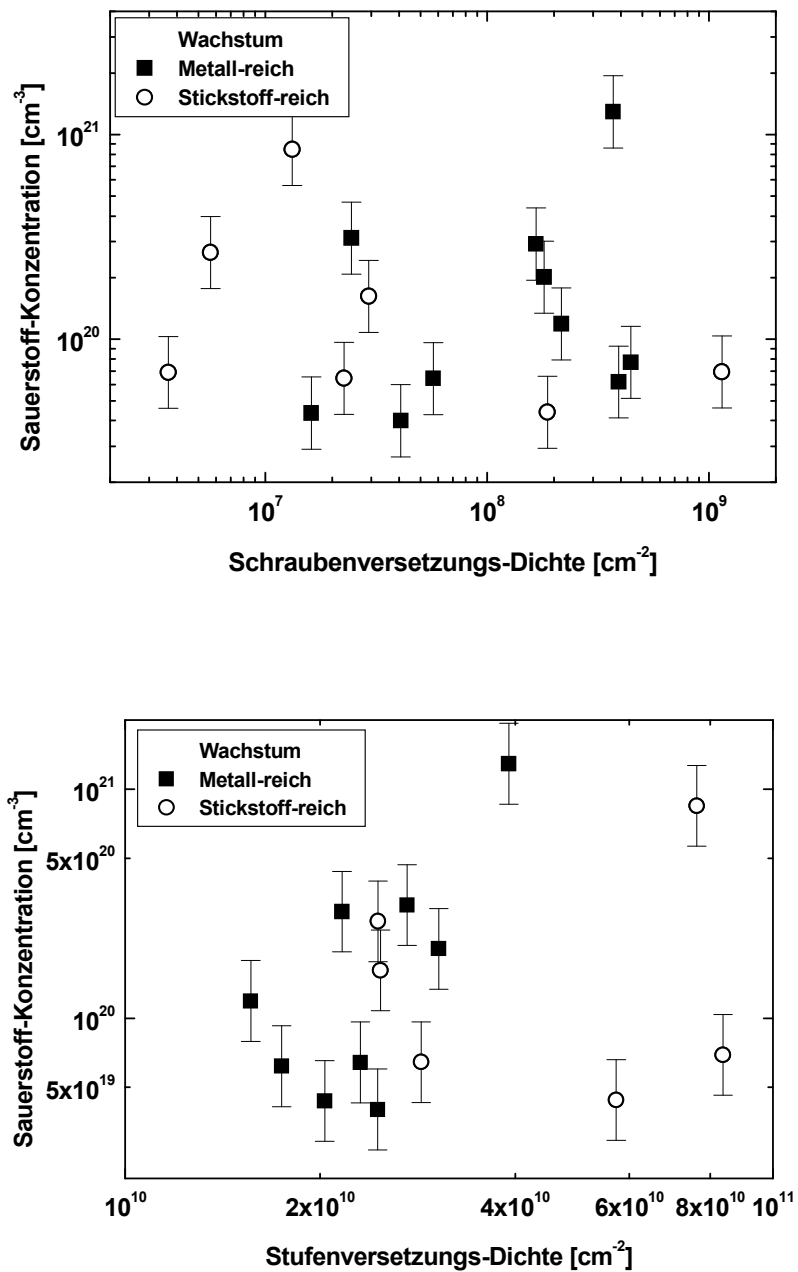


Abbildung 3.21: Sauerstoff-Gehalt als Funktion der Dichten der Schrauben- (oben) und Stufenversetzungen. Die Sauerstoff-Konzentration wurde in einer Tiefe von 400 nm bestimmt. Die Bestimmung der Versetzungsdichten wird in Kapitel 4.2.5 diskutiert.

Kapitel 4

Bestimmung der strukturellen Eigenschaften von AlN mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie

Zum besseren Verständnis der Interpretation der Ergebnisse der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie werden zunächst die verwendeten Methoden erläutert. Eine ausführliche Diskussion der Möglichkeiten der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie geben z.B. [War 69, Met 97, Gor 98], weshalb hier nur ein kurzer Überblick gegeben werden soll.

In der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie wird die Intensitätsverteilung eines gebeugten Röntgenstrahls als Funktion eines Winkels gemessen. Diese Winkel können mit einer sehr hohen Genauigkeit (0.0001°) gemessen werden. Die verwendete Röntgenstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (K_α -Linie von Kupfer) besitzt nur eine sehr geringe spektrale Breite ($\Delta\lambda/\lambda = 1.5 \times 10^{-4}$). Ebenso ist die Strahldivergenz des auf die Probe einfallenden Röntgenstrahls äußerst gering (12 arcsec) und führt nur zu einer unwesentlichen instrumentellen Verbreiterung z.B. von rocking curves. Ein hochauflösender Analysator (mit 3 Germanium-Kristallen in (220)-Orientierung) besitzt einen Akzeptanz-Winkel von 12 arcsec, was wiederum eine instrumentelle Verbreiterung z.B. des $2\Theta/\Omega$ -scans vermeidet.

Die ermittelte Abhängigkeit der gebeugten Intensität von einem Winkel erlaubt z.B. die Bestimmung einer Peak-Breite oder eines Netzebenenabstandes d mittels der Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2d \sin \Theta, \quad (4.1)$$

wobei n die Beugungsordnung eines Peaks ist, welcher ein Intensitäts-Maximum bei dem halben Streuwinkel Θ besitzt. Die Genauigkeit der Bestimmung des Netzebenenabstandes kann aus der differentiellen Bragg-Bedingung abgeschätzt werden:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cot \Theta \cdot \Delta \Theta. \quad (4.2)$$

Ein Streuwinkel von $2\Theta = 90^\circ$ ermöglicht somit eine Bestimmung des Netzebenenabstandes mit einer Genauigkeit von $\Delta d/d < 1.5 \times 10^{-4}$.

4.1 Theorie der Röntgenbeugung

Röntgenstrahlen wechselwirken mit Materie im wesentlichen auf zwei Arten: Ein Röntgenphoton kann absorbiert werden durch die Photo-Emission eines Elektrons oder die einfallende elektromagnetische Welle wird von einem Elektron gestreut. Diese als Thomson-Streuung bezeichnete Wechselwirkung des Röntgenphotons mit einem Elektron kann durch die klassische Elektrodynamik erklärt werden. Eine beschleunigte Ladung (Elektron) strahlt ihrerseits eine elektromagnetische Welle ab. Die Frequenz dieser abgestrahlten Welle entspricht der Frequenz der anregenden (Röntgen-)Welle. Die Energien der einfallenden und der gestreuten elektromagnetischen Wellen besitzen dieselbe Energie (elastische Streuung).

Die dynamische Streutheorie berücksichtigt die Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit den Elektronen des Festkörpers. Hierzu werden die Maxwell'schen Gleichungen mit den entsprechenden Randbedingungen gelöst. Dies ist die genaueste Theorie, für viele Anwendungen reicht jedoch eine Beschreibung der Röntgenbeugung durch einfachere Theorien aus.

4.1.1 Geometrische Streutheorie

Die geometrische Streutheorie berücksichtigt anstelle der diskreten Verteilung der Atome nur die Periodizität der Kristallebenen sowie die Interferenz zweier Röntgenstrahlen. Abbildung 4.1 skizziert die Beugung von zwei parallelen Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar. Der Gangunterschied der gebeugten Strahlen beträgt $\Delta\lambda = 2d \sin \Theta$. Konstruktive Interferenz entsteht, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt. Dies führt zur Bragg-Bedingung (Gleichung 4.1).

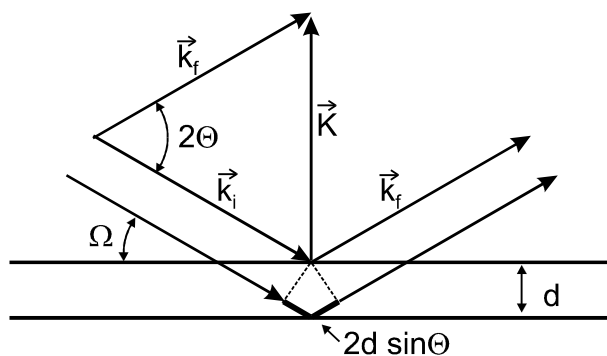


Abbildung 4.1: Beugung von parallelen Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar. Ebenso sind die Einfallswinkel relativ zur Probenoberfläche Ω und der Streuwinkel 2Θ skizziert. Durch die Beugung wird der Wellenvektor des einfallenden Röntgenstrahls \vec{k}_i um den Streuvektor \vec{K} nach \vec{k}_f umgelenkt.

Die Formulierung der Bragg-Bedingung mit Wellenvektoren führt auf die Laue-Bedingung

$$\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G} \quad (4.3)$$

Konstruktive Interferenz ergibt sich hierbei genau dann, wenn \vec{K} einem reziproken

Gittervektor \vec{G} entspricht. Zu jedem Kristallgitter mit den Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} kann ein reziprokes Gitter mit den reziproken Basisvektoren

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V_{EZ}} (\vec{b} \times \vec{c}) \quad ; \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{V_{EZ}} (\vec{c} \times \vec{a}) \quad ; \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{V_{EZ}} (\vec{a} \times \vec{b}) \quad (4.4)$$

definiert werden. V_{EZ} ist das Volumen der Elementarzelle im realen Raum. Bei einem unendlich ausgedehnten Kristall ist die Form der reziproken Gitterpunkte, deren Position durch die reziproken Gittervektoren $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ definiert ist, durch eine Delta-Funktion zu beschreiben. Aufgrund von Gitterfehlern sowie einer endlichen Kristallausdehnung kommt es jedoch zu einer Verbreiterung der reziproken Gitterpunkte. Ein Gitterpunkt im reziproken Raum entspricht einer Netzebenenschar im Realraum. Eine Verbreiterung eines reziproken Gitterpunktes läßt somit auf eine Störung der Netzebenenschar schließen.

Die geometrische Streutheorie erlaubt die Bestimmung des Betrages von Streuvektoren, d.h. von Netzebenenabständen. Eine Interpretation der Halbwertsbreite eines Reflexes ist jedoch innerhalb dieser Theorie nicht möglich, hierzu muss die kinematische Streutheorie benutzt werden.

4.1.2 Kinematische Streutheorie

Die kinematische Streutheorie kann z.B. neben der Breite von Reflexen auch das Auslösen mancher (verbotener) Reflexe erklären. Hierzu muss die Elektronenverteilung der Elementarzelle $\rho(\vec{r})$ und die Anzahl der beugenden Netzebenen berücksichtigt werden.

Wird angenommen, dass eine ebene Welle nach deren Streuung wieder als ebene Welle den Kristall verläßt und dass keine Mehrfachstreuungen vorkommen (Born'sche Näherung), so ist die Amplitude E_0 der gebeugten Welle proportional zur Fouriertransformierten der Ladungsverteilung

$$E_0 \propto \int \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r. \quad (4.5)$$

\vec{k} ist der Streuvektor und \vec{r} der (reale) Ortsvektor. Eine periodische Struktur der Ladungsverteilung ermöglicht eine Vereinfachung und auch teilweise exakte Lösung des Integrals. Hierzu wird ein quadratischer Kristall mit den Kantenlängen $N_a a$, $N_b b$ und $N_c c$ angenommen. (a , b und c sind die Beträge der Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} .)

$$\int_{\text{Kristall}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r = \underbrace{\sum_{n_a=1}^{N_a} \sum_{n_b=1}^{N_b} \sum_{n_c=1}^{N_c} \exp(i\vec{k} \cdot (n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}))}_{S(\vec{k})} \underbrace{\sum_{j=1}^{n_{\text{Basis}}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j f_j)}_{F(\vec{k})} \quad (4.6)$$

Das Integral zerfällt in zwei Anteile $S(\vec{k})$ und $F(\vec{k})$. $F(\vec{k})$ beschreibt den Einfluss der Positionen \vec{r}_j der n_{Basis} Basisatome unter Berücksichtigung der Atomformfaktoren f_j . $S(\vec{k})$ ist die (phasenrichtige) Aufsummierung der von jedem Gitterpunkt ausgehenden Einzelwellen. Die Intensität I_0 der gebeugten Welle ist proportional zu $|S(\vec{k})|^2$ und ergibt sich zu

$$I_0 \propto \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_a\vec{k}\cdot\vec{a}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{k}\cdot\vec{a}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_b\vec{k}\cdot\vec{b}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{k}\cdot\vec{b}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_c\vec{k}\cdot\vec{c}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{k}\cdot\vec{c}\right)}. \quad (4.7)$$

Ein Maximum der Intensität ergibt sich für $\vec{k}\cdot\vec{r} = 2\pi$. Abbildung 4.2 zeigt die normierte Intensität als Funktion von $\vec{k}\cdot\vec{a} = x$ im eindimensionalen Fall.

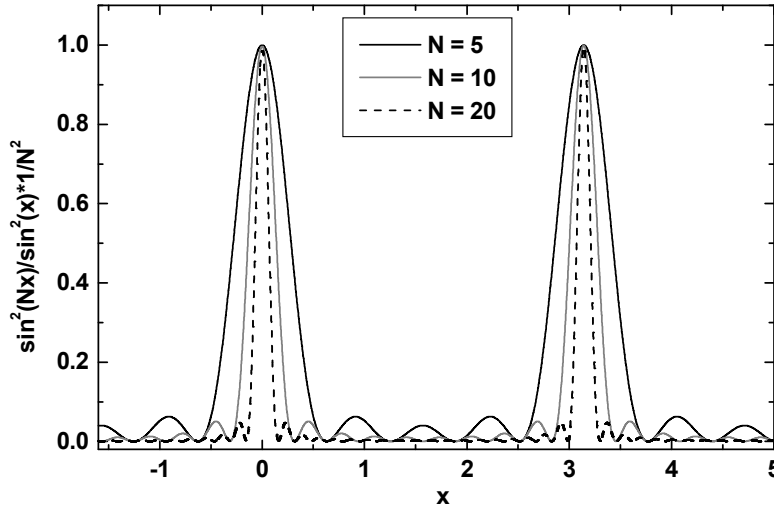


Abbildung 4.2: Intensität der gebeugten Welle als Funktion von $\vec{k}\cdot\vec{a} = x$ im eindimensionalen Fall für $N = 5, 10$ und 20 .

Mit steigender Anzahl N von beugenden Netzebenen steigt die Amplitude des Hauptmaximums proportional zu N^2 an, die Halbwertsbreite des Peaks sinkt zugleich mit $1/N$. Die Nebenmaxima haben den Abstand $\pi/N = \Delta\Theta$. Dies ermöglicht die Bestimmung der Anzahl der Netzebenen bzw. der Schichtdicke $L = Na$:

$$L = \frac{\lambda \sin \Theta}{\Delta\Theta \sin 2\Theta} \quad (4.8)$$

4.2 Experimentelle Bestimmung von strukturellen Eigenschaften

4.2.1 Gitterparameter

Gitterparameter werden aus Netzebenenabständen ermittelt. Dazu muss eine Reihe von Winkeln mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Abbildung 4.3 gibt einen Überblick über diese Winkel. Hierbei gilt $\tau = \Omega - \Theta$.

Bei der Bestimmung der Gitterparameter von hexagonalem AlN müssen zwei Parameter bestimmt werden, der a und der c Gitterparameter. Dies erfolgt durch Bestimmung der Position z.B. des (10.4)- oder (20.5)-Reflexes, d.h. durch Ermittlung des

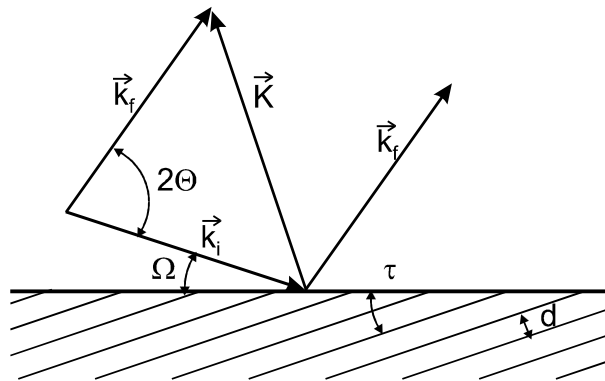


Abbildung 4.3: Einfallswinkel Ω , Streuwinkel 2Θ und Verkippungswinkel τ der Netzebenenchar gegenüber der Probenoberfläche. Diese Winkel sind durch $\tau = \Omega - \Theta$ verknüpft.

Betrages und der Richtung des nötigen Streuvektors. Abbildung 4.4 zeigt einen Schnitt durch den reziproken Raum, wobei die Beugungsebene in der Zeichenebene liegt.

Ist die Laue-Bedingung erfüllt, so steht der Streuvektor senkrecht auf der zu messenden Netzebenenchar und dessen Betrag kann in den Netzebenenabstand umgerechnet werden. Die Reflexe teilen sich dabei in zwei Gruppen auf: symmetrische und asymmetrische Reflexe. Bei symmetrischen Reflexen steht der Streuvektor senkrecht auf der Probenoberfläche. Der Eintrittswinkel Ω beträgt (bis auf kleine Abweichungen aufgrund fehlerhaften Probeneinbaus) die Hälfte des Streuvektors 2Θ , welcher parallel zu \vec{k}_\perp ist. Die Messung aller anderen Reflexe benötigt einen Streuvektor, der einen Winkel mit der Normalen auf die Probenoberfläche einschließt. Dies führt zu einem deutlichen Unterschied zwischen Einfallswinkel und Austrittswinkel, weshalb solche Reflexe

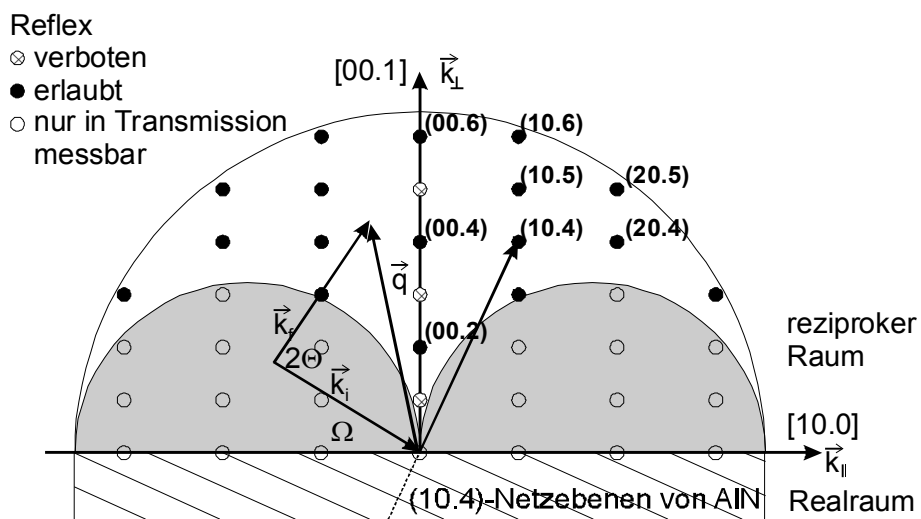


Abbildung 4.4: Schnitt durch den reziproken Raum von AlN. Die Beugungsebene liegt in der Zeichenebene. Der zur Detektion des (10.4)-Reflexes nötige Streuvektor steht senkrecht auf den (10.4)-Ebenen des AlN-Kristalls.

asymmetrisch genannt werden.

Ein asymmetrischer Reflex erlaubt die gleichzeitige Messung der a und c Gitterparameter. Hierzu muss der Verkippungswinkel τ der Netzebenen bestimmt werden. Mit dessen Hilfe kann dann der Streuvektor \vec{k} in einen Anteil senkrecht zur Probenoberfläche \vec{k}_\perp und einen Anteil parallel zur Probenoberfläche \vec{k}_\parallel zerlegt werden. Aus diesen Streuvektoren und der Berücksichtigung des Reflexes mit den Miller'schen Indizes (hk.l) ergeben sich die Gitterparameter zu

$$c = \frac{1}{q_\perp(\text{rlu})} \frac{\lambda}{2} l \quad \text{und} \quad a = \frac{1}{q_\parallel(\text{rlu})} \frac{\lambda}{\sqrt{3}} h. \quad (4.9)$$

$q_\perp(\text{rlu})$ und $q_\parallel(\text{rlu})$ sind dabei in Einheiten des reziproken Gitters (reciprocal lattice units, rlu) angegeben. Hierbei werden alle Streuvektoren mit dem Faktor $\lambda/4\pi$ skaliert. Dadurch wird der Radius der Ewaldkugel auf 1 normiert.

In der Praxis wird die Umgebung eines Reflexes durch eine Kartierung des reziproken Raumes (reciprocal space mapping) gewonnen. Durch eine Kombination aus $2\Theta/\Omega$ -scans und einer Veränderung des Ω -Winkels kann eine solche reciprocal space map angefertigt werden. Bei einem $2\Theta/\Omega$ -scan wird der 2Θ -Winkel doppelt so weit wie der Ω -Winkel verändert. Dadurch vergrößert sich der Betrag des Streuvektors, nicht jedoch dessen Ausrichtung. Bei einer Variation des Ω -Winkels wird der Einfallswinkel des Röntgenstrahls auf die Probe und somit auch die Richtung des Streuvektors verändert. Abbildung 4.5 zeigt eine reciprocal space map sowie die Richtungen der $2\Theta/\Omega$ - und Ω -scans.

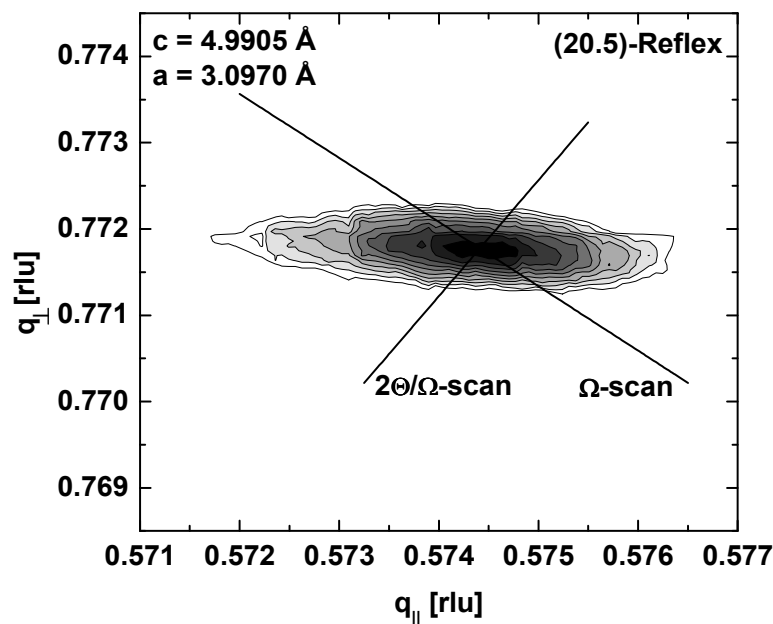


Abbildung 4.5: reciprocal space map des (20.5)-Reflexes von AlN:Si. Die Siliziumkonzentration beträgt $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Die Linien deuten den Weg eines $2\Theta/\Omega$ -scans bzw. eines Ω -scans an.

Prinzipiell können durch die Messung eines beliebigen asymmetrischen Reflexes beide Gitterparameter bestimmt werden. Dabei sollte zum einen ein Reflex mit möglichst hohen Miller'schen Indizes gewählt werden, um den relativen Fehler der Messung zu verkleinern.

Zusätzlich ist der Einfluss des AIN-Brechungsindex zu berücksichtigen. Dieser beträgt bei einer Wellenlänge von 1.5406 \AA (Cu K_α -Linie) $n = 1 - \eta$ mit $\eta = 8.5 \times 10^{-6}$ [Ber]. Abhängig vom Einfallswinkel bzw. Austrittswinkel der Röntgenstrahlen kann hierdurch ein relativer Fehler bei der Bestimmung der Gitterparameter von bis zu 1×10^{-4} auftreten.

Andererseits kann durch eine fehlerhafte Montage der Probe bzw. Justage der Netzebenen ein erheblicher Fehler der Messung entstehen. Liegt z.B. der Normalenvektor der zu untersuchenden Netzebenen nicht in der durch die einfallenden und austretenden Röntgenstrahlen definierten Ebene, sondern schließt mit dieser einen Winkel Ψ ein, so wird der gemessene Netzebenenabstand um den Faktor $\cos \Psi$ verkleinert. Ebenso kritisch ist eine Verdrehung der Probe um eine zur Probenoberfläche senkrechte Achse (φ -Winkel). Des Weiteren ist die optimale Ausrichtung der Probe problematisch. Abbildung 4.6 zeigt den Einfluss einer fehlerhaften Position der Probe.

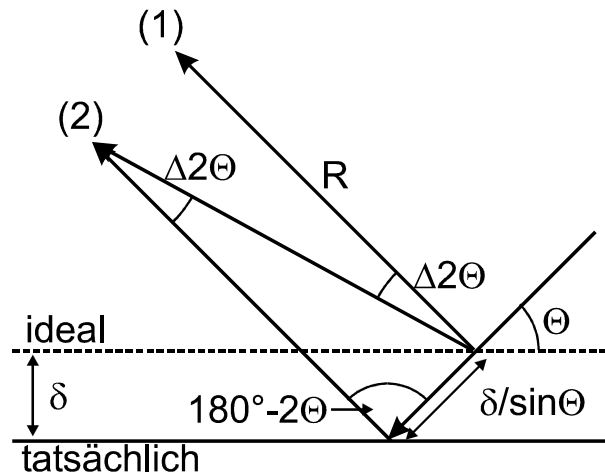


Abbildung 4.6: Auswirkung einer fehlerhaften Position der Probe. Statt den Reflex an der Position (1) zu messen, verschiebt sich dieser um $\Delta 2\Theta$ zu Position (2). R ist der Abstand zwischen Probe und Detektor. (nach [Sch 77])

Eine Verschiebung δ der Probe entlang der Oberflächennormalen führt zu einem lateral versetzten Auftreffen des Röntgenstrahls. Dies erzeugt einen Fehler von $\Delta 2\Theta$ beim experimentell bestimmten Streuwinkel 2Θ :

$$\frac{\sin \Delta 2\Theta}{\delta / \sin \Theta} = \frac{\sin (180^\circ - 2\Theta)}{R} \quad \text{und damit} \quad \Delta 2\Theta = -2 \frac{\delta}{R} \cos \Theta \quad (4.10)$$

R ist der Abstand zwischen Probe und Detektor. Ein solcher Messfehler führt auf einen Fehler der Gitterparameter von

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\delta \cos^2 \Theta}{R \sin \Theta}. \quad (4.11)$$

Insbesondere bei einem geringen Einfallswinkel kann dies einen deutlichen Fehler erzeugen. Mit $\Theta = 10^\circ$, $R = 30$ cm und $\delta = 10$ μm ergibt sich ein relativer Fehler von 1.86×10^{-4} , was größer als die instrumentelle Auflösung ist. Der Fehler verschwindet bei senkrechtem Einfall ($2\Theta = 180^\circ$).

Um einen solchen Fehler zu kompensieren, werden die Gitterparameter unter mehreren Einfalls- und Streuwinkeln bestimmt, wozu die (00.2), (00.4), (00.6), (10.4), (10.5), (10.6), (20.4) und (20.5)-Reflexe verwendet werden. Die hieraus erhaltenen Gitterparameter werden aufgrund des nicht-idealen Brechungsindex korrigiert und gegen die sogenannte Nelson-Riley-Funktion Y_{NR} aufgetragen [Nel 45]:

$$Y_{NR} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \Theta}{\Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} \right) \quad (4.12)$$

Θ ist der halbe Streuwinkel. Durch den ersten Term werden Fehler aufgrund der Strahldivergenz senkrecht zur Messebene und durch den zweiten eine mögliche fehlerhafte Position der Probe korrigiert [Sch 77]. Die Gitterparameter werden linear auf $Y_{NR} = 0$ ($\Theta = 90^\circ$, Rück-Reflexion der Röntgenstrahlen in die Quelle) extrapoliert, was die Gitterparameter a_{NR} und c_{NR} liefert. Dies ist beispielhaft in Abbildung 4.7 dargestellt.

Insbesondere Reflexe mit niedrigen Miller'schen Indizes bzw. flachen Einfallswinkeln der Röntgenstrahlen (z.B. die (00.2)- und (10.4)-Reflexe) weisen eine deutliche Abweichung (relativer Fehler: $2 - 3 \times 10^{-3}$) von den tatsächlichen Gitterparametern auf.

Aus der Steigung des Fits der Gitterparameter können prinzipiell Aussagen über die Verspannung der Schichten getroffen werden (vgl. die \sin^2 -Methode [Kus 02]). Die Vielzahl möglicher anderer Einflüsse (z.B. Probenfehlstellung) erlauben jedoch nur eine sehr ungenaue Abschätzung, weshalb alternative Methoden verwendet werden.

Zur Messung von reciprocal space maps wird in der Regel aufgrund der geringen gebeugten Intensität anstelle des Analysatorkristalls mit dem sehr geringen Akzeptanzwinkel eine Schlitzblende verwendet. Diese besitzt einen deutlich größeren Akzeptanzwinkel. Bei der Verwendung des Analysators würde dieses Problem der fehlerhaften Probenpositionierung nicht auftreten, da ein solcher Analysator selektiv auf die Einfallrichtung der gebeugten Röntgenstrahlen ist.

4.2.2 Homogene Verspannung von Kristallen

Ein Kristall kann auf zwei Arten homogen verspannt werden. Eine biaxiale Verspannung entsteht z.B. durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Epischicht. Dadurch entstehen während des Abkühlens der Probe nach dem Wachstumsende Kräfte, welche homogen in der Basalebene der Kristallite der Epischicht wirken. Diese können kompressiv (tensil) sein, wodurch die a Gitterparameter (z.B. bei AlN) verringert (vergrößert) werden. Zum Ausgleich erhöht (verkleinert) sich der c Gitterparameter. Der Kristall verformt sich dabei elastisch. Neben der biaxialen Verspannung kann eine hydrostatische Verspannung auftreten. Hierbei wirkt auf den Kristall von allen Seiten eine identische Kraft, weshalb sich die Gitterparameter alle verkleinern bzw. vergrößern. Eine hydrostatische Verspannung kann z.B. durch den homogenen Einbau von Verunreinigungen entstehen.

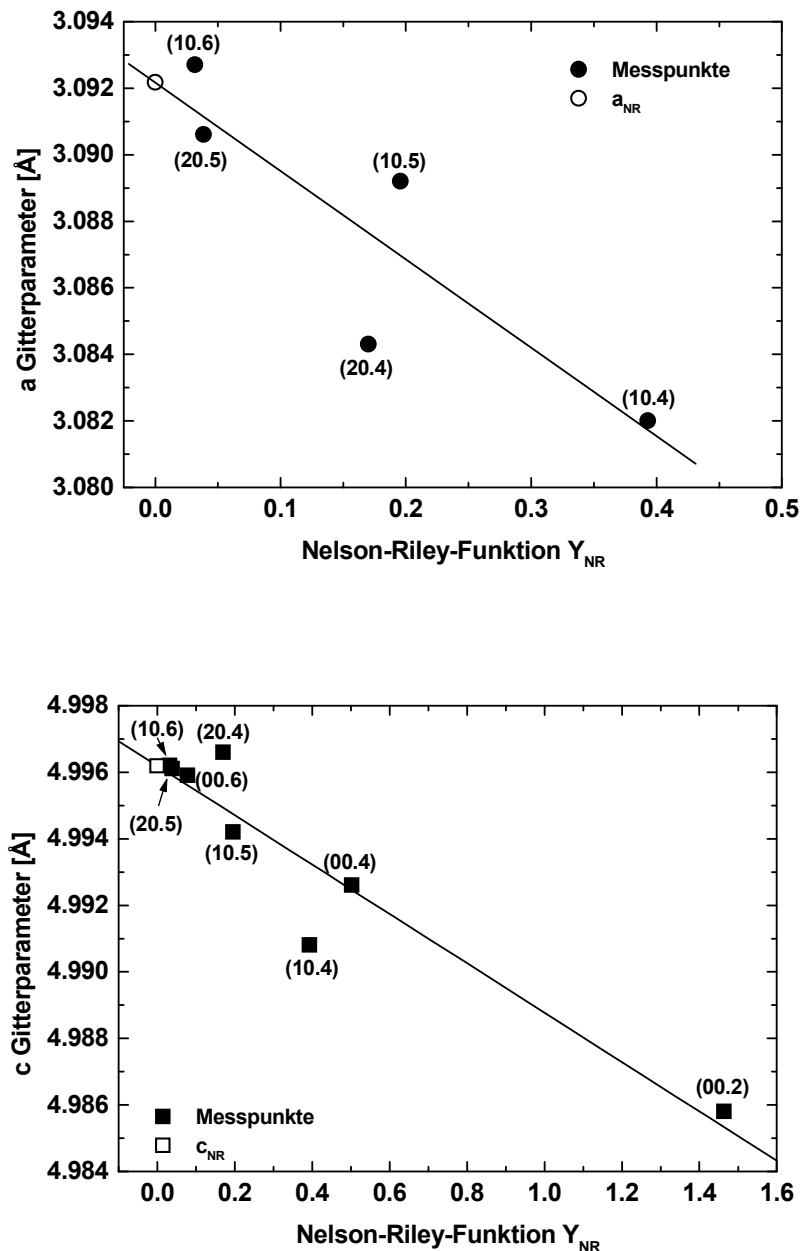


Abbildung 4.7: Bestimmung der a (oben) und c Gitterparameter (unten) nach Nelson-Riley [Nel 45]. Die an unterschiedlichen Reflexen bestimmten und aufgrund eines von 1 verschiedenen Brechungsindex für die Röntgenstrahlen korrigierten Gitterparameter werden gegen die Nelson-Riley-Funktion aufgetragen und anschließend nach $Y_{NR} = 0$ extrapoliert. Die hier gezeigte Probe hat eine Silizium-Konzentration von $[Si] = 5.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Eine homogene Verspannung bewirkt somit eine Änderung der Gitterparameter, d.h. aus dem Unterschied der gemessenen Gitterparameter zu den an nominell verspannungsfreien Kristallen gewonnenen Gitterparametern kann auf die Größe der Verspannung geschlossen werden. Abbildung 4.8 zeigt schematisch die Einflüsse von

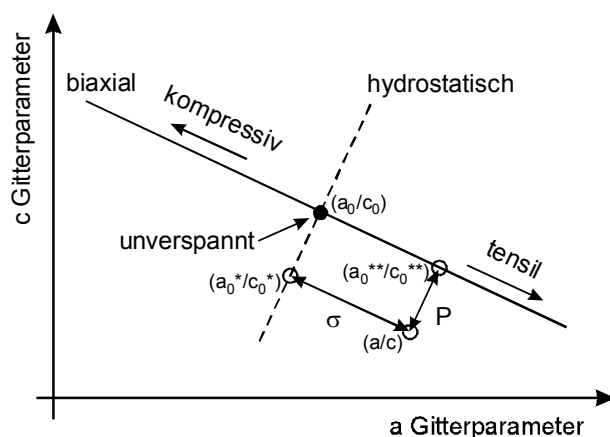


Abbildung 4.8: Einfluss von homogener Verspannung auf die Veränderung der Gitterparameter. Die Trennung der Verspannungen eines biaxial und hydrostatisch verspannten Kristalls ist ebenfalls skizziert. σ ist die biaxiale Verspannung und P ist die hydrostatische Verspannung. Die Bezeichnungen der vier Paare von Gitterparametern ist im Text erläutert.

biaxialer und hydrostatischer Verspannung auf die Gitterparameter.

Eine reine biaxiale Verspannung verändert die Gitterparameter entlang der in Abbildung 4.8 durchgezogen eingezeichneten Geraden. Die Steigung der Geraden dc/da ist durch das Poisson-Verhältnis ν gegeben:

$$\nu = -\frac{a_0}{c_0} \frac{dc}{da} \quad (4.13)$$

a_0 und c_0 sind die Gitterparameter eines unverspannten Kristalls. Die Abweichung der Gitterparameter von den entsprechenden Werten des unverspannten Kristalls kann zur Bestimmung der biaxialen Verspannung σ benutzt werden. Wie in Abbildung 4.8 skizziert, können die Effekte von biaxialer und hydrostatischer Verspannung graphisch voneinander getrennt werden.

Unter Zuhilfenahme des Elastizitätsmoduls E , welcher sich aus

$$E = C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{13}^2}{C_{33}} \quad (4.14)$$

berechnet (C_{xy} sind die elastischen Konstanten), kann σ aus der Verschiebung der Gitterparameter bestimmt werden:

$$\sigma = \frac{a - a_0^*}{a_0^*} \cdot E = -\frac{1}{\nu} \cdot \frac{c - c_0^*}{c_0^*} \cdot E. \quad (4.15)$$

a_0^* und c_0^* erhält man durch Parallelverschiebung der gemessenen Gitterparameter a und c in Richtung der durchgezogenen Linie (biaxiale Verspannung; siehe Abbildung 4.8).

Entlang der anderen, zur durchgezogenen Linie orthogonal stehenden Linie (siehe Abbildung 4.8) verändern sich die Gitterparameter unter dem Einfluss eines hydrostatischen Drucks. Diese Abweichung erlaubt die Berechnung der hydrostatischen Verspannung P mittels [Sha 99]:

$$P = 2B \frac{a - a_0^{**}}{a_0^{**}} \left(1 - \frac{C_{13}}{C_{33}} \right) \quad (4.16)$$

Der Gitterparameter a_0^{**} wird analog zu a_0^* konstruiert. Das Volumenmodul B berechnet sich aus

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}). \quad (4.17)$$

4.2.3 Heterogene Verspannung von Kristallen

Im Gegensatz zur homogenen Verspannung kann eine heterogene Komponente der Verspannung, z.B. aufgrund von Spannungsfeldern um Versetzungen, Leerstellen oder Fremdatome, nicht durch eine Änderung der Gitterparameter bestimmt werden. Jeder dieser Kristalldefekte bzw. Verunreinigungen führt zu einer Störung der Gitterperiodizität, was zu einer Verbreiterung des Reflexes führt (siehe Kapitel 4.1.2). Eine geringe Kristallit-Ausdehnung resultiert jedoch ebenfalls in einer Verbreiterung der Reflexe. Die Analyse nach Williamson und Hall [Wil 53] ermöglicht die Trennung der beiden Effekte.

Die Halbwertsbreiten B der an den (00.2), (00.4) und (00.6)-Reflexen gemessenen rocking curves werden mit dem lateralen Anteil des Streuvektors $\cos \Theta / \lambda$ multipliziert und dann gegen den vertikalen Anteil des Streuvektors $\sin \Theta / \lambda$ aufgetragen (siehe exemplarisch in Abbildung 4.9). Hierbei gilt [Wil 53]:

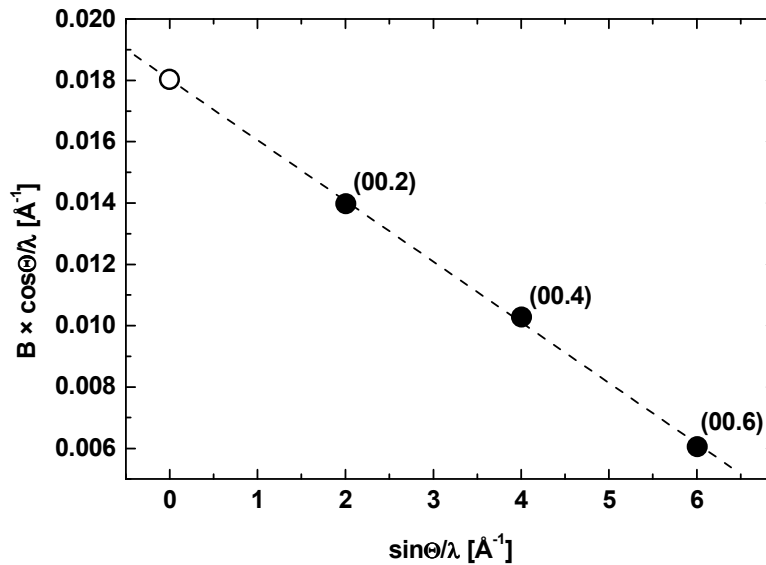


Abbildung 4.9: Williamson-Hall-Darstellung zur Trennung der Effekte der begrenzten lateralen Kristallitgröße und der heterogenen Verspannung. Der offene Kreis ist der extrapolierte Wert des Achsenabschnitts. Die Daten wurden an einer AlN:Si-Epischicht ermittelt, welche eine Silizium-Konzentration von $1,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ aufweist.

$$\frac{B \cdot \cos \Theta}{\lambda} = \frac{0.9}{2L_{lat}} + \frac{4\varepsilon \cdot \sin \Theta}{\lambda} \quad (4.18)$$

Durch lineares Extrapolieren der Messpunkte kann der Achsenabschnitt $0.9/(2L_{lat})$ bestimmt werden. Dieser liefert eine Abschätzung der lateralen Kristallitgröße L_{lat} , jedoch ist dieser Wert mit einem sehr hohen Fehler behaftet, da nur drei Messpunkten zur Verfügung stehen. Treten Inhomogenitäten der heterogene Verspannung bezüglich der Schichtdicke auf, so liegen zum einen die drei Messpunkte nicht auf einer Geraden und zum anderen können aus dem Achsenabschnitt keine physikalisch sinnvollen Werte der Kristallitgröße ermittelt werden (negativer Achsenabschnitt).

Der relative Fehler in der Steigung ist jedoch wesentlich geringer. Aus der Steigung kann die Verzerrung ε und damit auch die heterogene Verspannung $\sigma = E \cdot \varepsilon$ ermittelt werden. Eine analoge Analyse kann auch mit den Halbwertsbreiten der $2\Theta/\Omega$ -scans durchgeführt werden. Jedoch ist die Intensität der höher indizierten Reflexe bei AlN in der Regel zu gering, weshalb die Breite des (00.2)-Reflexes nur zur qualitativen Abschätzung der Veränderung der heterogenen Verspannung durch Dotieren mit Silizium verwendet wird.

4.2.4 Kristallitgröße

Eine endliche Ausdehnung des Kristallgitters führt zu einer Verbreiterung der Röntgenreflexe (siehe Kapitel 4.1.2). Dies kann zu einer Abschätzung der Kristallitgröße verwendet werden. Die laterale Kristallitgröße L_{lat} kann aus der Breite eines Profils über den Reflex bei einem konstanten Streuvektor senkrecht zur Basalebene der Kristalle bestimmt werden, die vertikale Kristallitgröße L_{vert} (senkrecht zur Probenoberfläche) benötigt ein Profil des Reflexes, welches bei einem festen Streuvektor parallel zur Probenoberfläche aufgenommen wird. Abbildung 4.10 zeigt den Verlauf der Profile exemplarisch.

Die benötigten Halbwertsbreiten können aus jedem beliebigen Reflex ermittelt werden. Experimentell zeigen Reflexe mit hohen Miller'schen Indizes verhältnismäßig geringe Intensitäten der gebeugten Röntgenstrahlen. Dies erfordert u.U. den Einsatz von (Peak-verbreiternden) Schlitzblenden. Daher werden die Peak-Profile am (00.2)-Reflex aufgenommen. Der scan zur Bestimmung der lateralen Kristallitgröße ist dabei der rocking curve sehr ähnlich, weshalb die Halbwertsbreite der rocking curve $\Delta\Omega$ verwendet wird. Das Profil zur die Ermittlung der vertikalen Kristallitgröße ist identisch mit einem $2\Theta/\Omega$ -scan, welcher die Halbwertsbreite $\Delta(2\Theta)$ liefert.

Aus den Halbwertsbreiten (diese sind im Bogenmaß einzusetzen) können die räumlichen Ausdehnungen der Kristallite mittels der Scherrer-Gleichungen [War 69] abgeschätzt werden:

$$L_{vert} = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\Delta(2\Theta) \cdot \cos \Theta} \quad (4.19)$$

$$L_{lat} = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\Delta\Omega \cdot \sin \Theta} \quad (4.20)$$

Dies gilt nur unter Vernachlässigung von anderen Beiträgen zur Peak-Breite, wie z.B. eine heterogene Verspannung, die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen $[\Delta(2\Theta)]$ oder

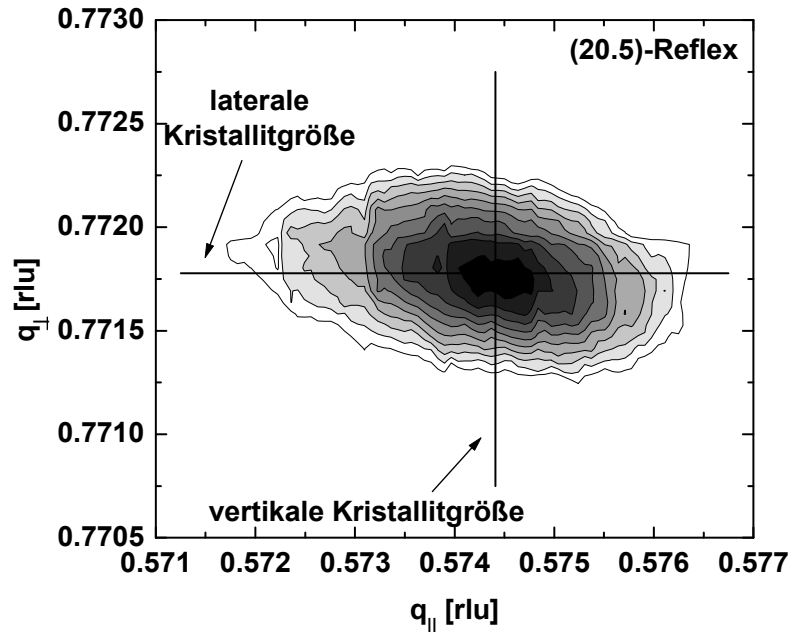


Abbildung 4.10: reciprocal space map des (20.5)-Reflexes von AlN:Si. Die Silizium-Konzentration beträgt $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Die Verläufe der zur Bestimmung der lateralen und vertikalen Kristallitgrößen benötigten Profile eines Röntgenreflexes sind skizziert.

die Krümmung des Substrats und die Verkipfung einzelner Kristallite gegeneinander aufgrund von Versetzungen ($\Delta\Omega$).

4.2.5 Schrauben- und Stufenversetzungsdichte

Versetzungen sind Liniendefekte und werden in die beiden Typen Stufenversetzung und Schraubenversetzung aufgeteilt. Hierbei dient zur Charakterisierung der Versetzung der Burgers-Vektor. Eine Überlagerung der beiden Formen kommt sehr häufig vor [Kio 04]. Eine Versetzung ist in Abbildung 4.11 schematisch dargestellt.

Durch das teilweise Einfügen einer zusätzlichen Netzebene werden die vorhandenen Netzebenen leicht gegeneinander verkippt bzw. verdreht (durch den Winkel α in Abbildung 4.11 angedeutet). Der Rand der zusätzlich eingefügten Netzebene definiert die Versetzungslinie. In Abbildung 4.11 geht die Versetzungslinie senkrecht in die Zeichenebene hinein.

Versetzungen in AlN treten in der Regel in "reiner" Form auf, d.h. sie sind keine Überlagerung von Versetzungen [Bai 05]. In den Abbildungen 4.12 und 4.13 sind eine Stufenversetzung bzw. eine Schraubenversetzung dargestellt, wie sie in dem hexagonalen AlN-Kristall auftreten können. Stufenversetzungen können sowohl mit einem gefüllten Kern als auch mit einem offenen Kern auftreten. Die hier dargestellten Versetzungs-Kerne sind die einfachsten möglichen. Insbesondere bei GaN gibt es Kerne in zahlreichen Varianten [Kio 04].

Neben der Versetzungslinie existiert in allen Versetzungen ein sogenannter Kern

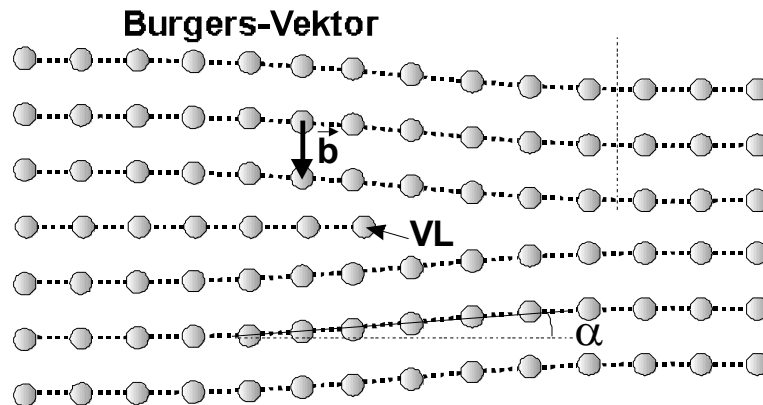


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung einer Versetzung in einem kubischen Gitter mit eingezeichnetem Burgers-Vektor \vec{b} . Die Versetzungslinie wird durch die Randatome der zusätzlichen Netzebene definiert (markiert durch "VL").

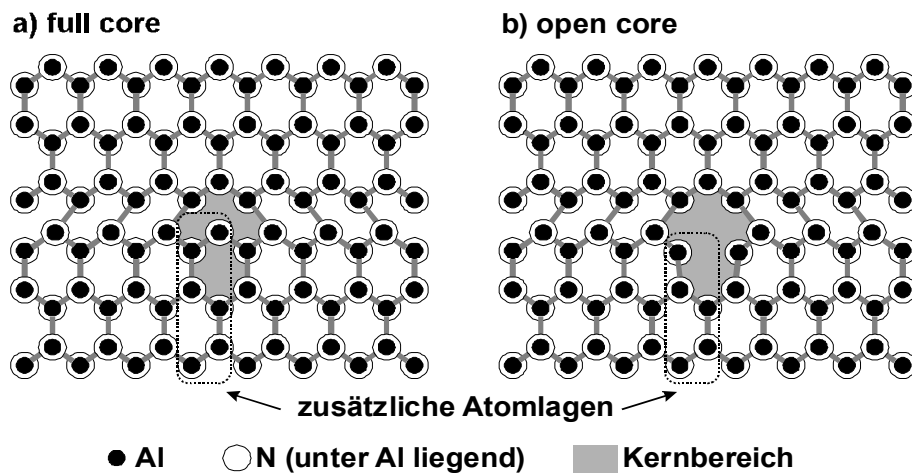


Abbildung 4.12: Stufenversetzung in AlN mit a) gefülltem Kern (full core) und b) offenem Kern (open core), von oben betrachtet (nach [Wri 98]). Die beiden zusätzlich eingefügten Atomlagen (Netzebenen) sind markiert, ebenso der Kernbereich der Versetzungen. Der Burgers-Vektor würde in dieser Ansicht von einem Atom waagrecht nach links zu seinem übernächsten Nachbarn im Kristallgitter zeigen.

(siehe die markierten Bereiche in Abbildung 4.12). Dies ist eine Art "Kanal" durch den Kristall. Dieser kann z.B. ein relativ großes Atom-freies Gebiet definieren [siehe die markierten Bereiche in Abbildung 4.12b) und 4.13b)]. Die atomare Hülle des Kerns (eine Monolage) wird als Kernwand bezeichnet.

Allen Versetzungen ist gemeinsam, dass aufgrund ihrer Anwesenheit die auf dem Burgers-Vektor \vec{b} senkrecht stehenden Netzebenen verdreht bzw. verkippt sind. Damit beeinflussen sie die Halbwertsbreite der rocking curve, welche auf die Verkipfung der Kristallite (tilt) sensitiv ist. Somit kann die Versetzungsdichte aus der Analyse der Halbwertsbreite $\Delta\Omega$ einer geeigneten rocking curve abgeschätzt werden. Hierzu sind rocking curves der Netzebenscharen zu untersuchen, auf welchen der Burgers-Vektor senkrecht steht. Die Dichte ρ der Versetzungen kann bestimmt werden aus [Dun 57]

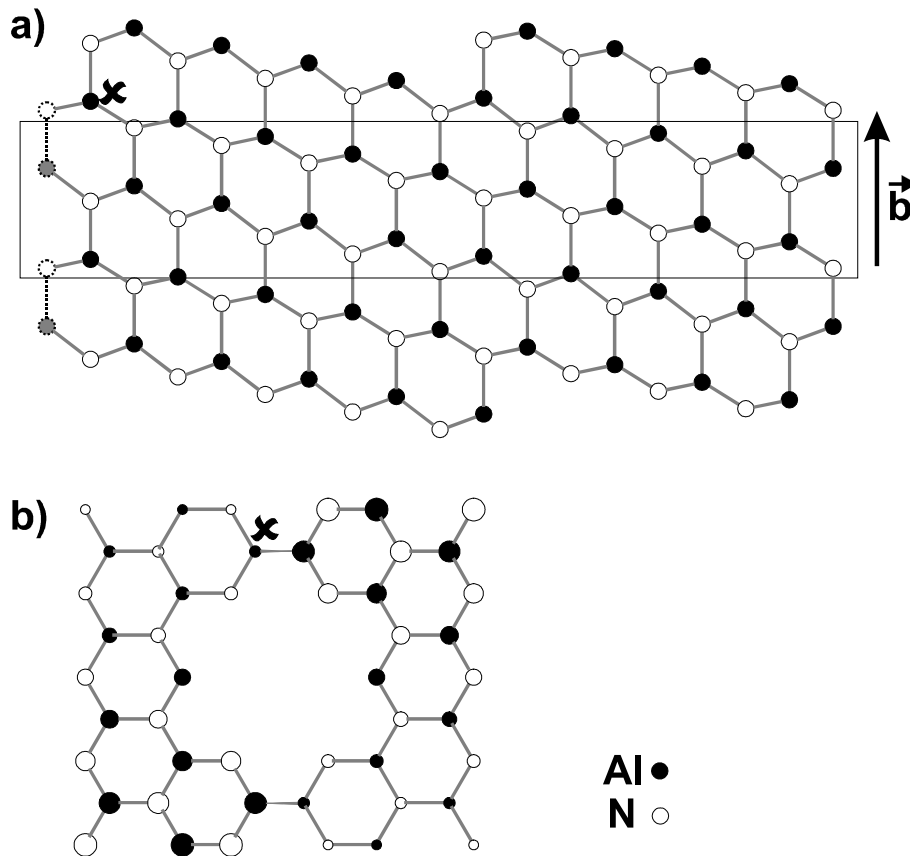


Abbildung 4.13: Schraubenversetzung in AlN. a) zeigt eine Projektion der Wand der open core-Versetzung, welche in Draufsicht in b) dargestellt ist (nach [Els 97]). Die Position der Atome ist durch deren Größe angedeutet, d.h. große Atome sind höher (in c -Richtung) gelegen als kleine.

$$\rho = \frac{\Delta\Omega^2}{4.35 \cdot |\vec{b}|^2}. \quad (4.21)$$

Schraubenversetzungen mit dem Burgers-Vektor $\vec{b} = [00.1]c$ führen zu einer Verkipfung der Basalnetzebenen, wodurch die FWHM der am (00.2)-Reflex aufgenommenen rocking curve beeinflusst wird. Stufen-Versetzungen verursachen hingegen eine Verdrehung der Kristallite um die c -Achse. Man kann auch von einer Verkipfung der Netzebenen sprechen, welche senkrecht zu den bei einer Schraubenversetzung verkippten Netzebenen liegt. Der Burgers-Vektor $\vec{b} = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]a$ liegt daher in der durch die Probe aufgespannten Ebene. Dies verhindert jedoch eine direkte Bestimmung der notwendigen FWHM der rocking curve des (10.0)-Reflexes, da dieser Reflex für ein Diffraktometer unzugänglich ist (sowohl der Einfall- als auch der Austrittswinkel der Röntgenstrahlen betragen 0°).

Im Falle der Stufenversetzungen sind die Kristallite gegeneinander um einen “twist“-Winkel verdreht. Die Bestimmung des twists ist prinzipiell auch mittels eines φ -scans möglich. Hierbei wird der Reflex aufgrund einer vertikalen Strahldivergenz (vertikal zur Ebene, welche durch die einfallenden und austretenden Röntgenstrahlen definiert ist)

verbreitert. Diese (unbekannte) Divergenz kann auch durch die verwendete Querblende nicht kompensiert werden. Darüber hinaus können φ -Winkel nur mit einer Genauigkeit von 0.01° bestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des twists ist eine Analyse der Breite der rocking curves der symmetrischen Reflexe (00.1) nach Williamson und Hall [Met 97]. Diese Methode erfordert das Extrapolieren dreier Messwerte und führt zu sehr ungenauen Ergebnissen. Erschwerend kommt hinzu, dass die Halbwertsbreiten der rocking curves der symmetrischen Reflexe sehr unempfindlich bezüglich Stufenversetzungen sind [Sun 02]. Wesentlich genauere Werte für die Stufenversetzungsdichte können mit der FWHM der entsprechenden rocking curve ermittelt werden. Eine solche rocking curve sollte für Netzebenen bestimmt werden, deren Normalenvektor möglichst wenig gegenüber dem Burgers-Vektor der Versetzung verkippt ist.

Die Bestimmung der benötigten rocking curve-Breite (z.B. des (10.0)-Reflexes) kann durch Extrapolation der FWHM der rocking curves anderer Reflexe erfolgen. Hierzu müssen die FWHMs mehrerer rocking curves von asymmetrischen Reflexen bestimmt werden. In asymmetrischen Reflexen haben sowohl Stufenversetzungen als auch Schraubenversetzungen einen Einfluss auf die Verkipfung der asymmetrischen Netzebenen. Bei einem Übergang von einer symmetrischen Netzebene zu einer dazu senkrecht stehenden Netzebene verringert sich der Beitrag der der Schraubenversetzungen zur Ebenen-Verkipfung und der Einfluss der Stufenversetzungen steigt in gleichem Maße an. Diese Beiträge sind proportional zur Versetzungsdichte bzw. $\Delta\Omega^2$ (einer entsprechenden rocking curve). Damit ergibt sich als einfachster Zusammenhang für die FWHM der rocking curve als Funktion des Winkels zwischen der symmetrischen Netzebene und der asymmetrischen Netzebene [Sri 97, Sun 02]¹

$$\Delta\Omega(\Psi) = \sqrt{(\Delta\Omega_0 \cos \Psi)^2 + (\Delta\Omega_{90} \sin \Psi)^2}. \quad (4.23)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die Halbwertsbreiten in einer Geometrie gemessen werden, bei welcher der Röntgenstrahl auf eine um den Winkel Ψ verkippte Probe einfällt (skewed geometry, siehe Abbildung 4.14).

Bei der Standard-Geometrie zur Vermessung asymmetrischer Reflexe liegt der Normalenvektor der Probenoberfläche \vec{n} in der von den ein- und ausfallenden Röntgenstrahlen aufgespannten Messebene (koplanare Geometrie). Zur Messung der asymmetrischen Reflexe wird die Probe um einen offset-Winkel verkippt. Die Winkel, unter welchen die Röntgenstrahlen auf die Probenoberfläche ein- bzw. ausfallen (Θ_{in} und Θ_{out}) sind nicht gleich, was zur Namensgebung der asymmetrischen Reflexe führt.

In der verkippten Geometrie wird der offset-Winkel durch einen (ebenso großen) Winkel Ψ ersetzt, um den der Normalenvektor \vec{n} aus der Messebene herausgedreht wird. Hierdurch wird es möglich, in einer pseudo-symmetrischen Geometrie zu messen, bei welcher Θ_{in} und Θ_{out} gleich sind. Diese pseudo-symmetrische Geometrie ist notwendig, da es sonst zu einer Verfälschung der FWHMs der rocking curves kommt [War 69]:

¹Eine Erweiterung des Modells ermöglicht auch die Bestimmung der lateralen Kristallitgröße L_{lat} unter Berücksichtigung des Betrages des reziproken (00.2)-Gittervektors K [Lee 05]:

$$\Delta\Omega(\Psi) = \sqrt{(\Delta\Omega_0 \cos \Psi)^2 + (\Delta\Omega_{90} \sin \Psi)^2 + \frac{2\pi}{L_{\text{lat}}K}}. \quad (4.22)$$

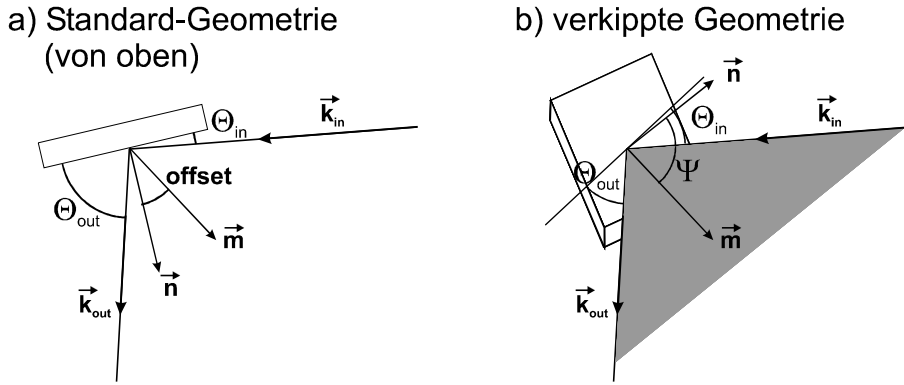


Abbildung 4.14: a) Standard-Geometrie und b) verkippte Geometrie (skewed geometry) zur Vermessung asymmetrischer Reflexe.

$$\Delta\Omega^* = \Delta\Omega \sqrt{\frac{\sin(\Theta - \tau)}{\sin(\Theta + \tau)}} \quad (4.24)$$

$\Delta\Omega^*$ ist die ermittelte Halbwertsbreite. $\Delta\Omega$ ist jedoch die tatsächliche Halbwertsbreite, welche durch den Wurzelterm, in welchen $\Theta_{in} = \Theta - \tau$ und $\Theta_{out} = \Theta + \tau$ mit dem offset-Winkel τ eingehen, verkleinert wird. Diese Verbreiterung kann nicht rein rechnerisch korrigiert werden, da z.B. eine Krümmung der Epischicht ebenfalls die FWHM beeinflusst und diese nicht ausreichend genau messbar ist.

Die pseudo-symmetrische Geometrie erlaubt zudem die Messung von weiter verkippten Netzebenen, welche wesentlich sensitiver gegenüber dem durch die Stufenversetzungen hervorgerufenen twist der Kristallite sind. Im Falle der Standard-Geometrie ist ein maximaler offset-Winkel von $\tau = 61.59^\circ$ im Falle des (30.3)-Reflexes möglich.

Nach der Bestimmung der FWHMs werden diese mit Gleichung 4.24 gefittet und nach $\Psi = 90^\circ$ extrapoliert, was die Breite der (10.0)-rocking curve $\Delta\Omega_{90}$ ergibt. Ein Beispiel einer solchen Bestimmung von $\Delta\Omega_{90}$ ist in Abbildung 4.15 gezeigt.

Die Breite der am (10.1)-Reflex gemessenen rocking curve stimmt innerhalb von max. 10 % mit dem durch eine Ausgleichsfunktion ermittelten Wert der Breite der rocking curve des (10.0)-Reflexes überein. Daher kann für eine Abschätzung die Breite der rocking curves der (10.1)-Reflexe als gute Näherung verwendet werden.

Die Verwendung von rocking curves, gemessen in verkippter pseudo-symmetrischer Geometrie, anstelle von φ -scans zur Bestimmung des twists erlaubt eine deutlich höhere Genauigkeit, obwohl die beiden Messungen im Grenzfall $\Psi = 90^\circ$ identisch sind. Die Messung der rocking curve erfolgt mit einer Auflösung von 0.0001° und wird nicht instrumentell verbreitert.

Die Bestimmung der Versetzungsdichten nach Gleichung 4.21 liefert nur unter der Voraussetzung realistische Werte, dass die Versetzungen untereinander nicht korreliert sind, d.h. z.B. nicht lokal gehäuft auftreten [Kag 05]. Zur Abschätzung der Korrelation wird die dimensionslose Kenngröße

$$M = L_{lat} \cdot \sqrt{\rho_V} \quad (4.25)$$

benutzt. ρ_V ist die gesamte Versetzungsdichte. M ergibt sich aus der Fourier-Trans-

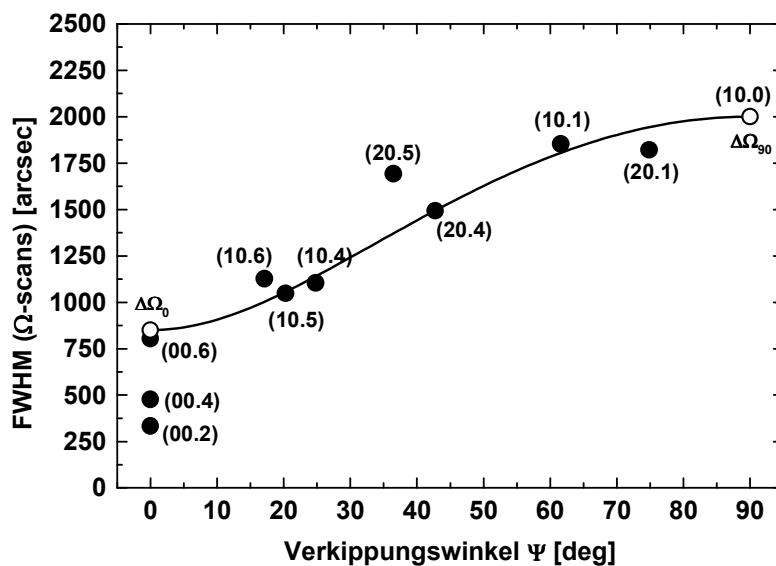


Abbildung 4.15: FWHMs mehrerer Reflexe in Abhängigkeit vom Verkippungswinkel Ψ . Die Punkte sind mittels Gleichung 4.23 gefittet. Die FWHM bei $\Psi = 90^\circ$ entspricht der FWHM der rocking curve des (10.0)-Reflexes. Die Silizium-Konzentration der $1.2 \mu\text{m}$ dicken AlN:Si-Epischicht beträgt $7.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

formation der Korrelationsfunktion zwischen Versetzungen. Ist $M \approx 1$, so sind die Versetzungen stark miteinander korreliert. Dies ist z.B. der Fall, wenn Versetzungen an einzelnen Punkten gehäuft auftreten (etwa an einem anderen Defekt) und dadurch die von ihnen erzeugten Spannungsfelder gegenseitig abschirmen können. In diesem Fall erhält man um bis zu einer Größenordnung zu niedrige Versetzungsdichte.

Bei den hier untersuchten Proben ist $M > 10$, was bedeutet, dass die Versetzungen unkorreliert sind. Dieser Zahlenwert wurde durch Benutzung der Formel für statistisch verteilte Versetzungen (Gleichung 4.21) erhalten. Wären die tatsächlichen Versetzungsdichten noch höher, so wäre auch M noch höher, was wiederum den statistischen Charakter der Versetzungen noch mehr verdeutlichen würde.

Kapitel 5

Morphologische und strukturelle Eigenschaften von AlN:Si

Die Auswirkungen einer sehr hohen Silizium-Dotierung von bis zu $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und darüber hinaus auf die morphologische und strukturelle Eigenschaften von AlN:Si sind nur unzureichend untersucht worden, systematische Studien zu einem größeren Bereich der Silizium-Konzentration fehlen völlig. Veröffentlichte Ergebnisse beziehen sich meist auf einige wenige Proben, bei denen zudem die Silizium-Konzentration nur innerhalb eines sehr geringen Bereichs (max. 2 Größenordnungen) variiert wurde.

Ive et al. [Ive 05] berichten von einem Anstieg der rms Oberflächenrauigkeit von 0.07 nm auf 1.0 nm bei einer Erhöhung der Silizium-Konzentration auf $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Ebenso verbreitert sich die am (00.2)-Reflex gemessene rocking curve von 250 arcsec auf 540 arcsec. Dagegen konnte kein systematischer Einfluss auf die rocking curve des asymmetrischen (10.2)-Reflexes festgestellt werden. Diese AlN-Schichten wurden mittels MBE auf 6H-SiC unter leicht Metall-reichen bzw. "idealen" Wachstumsbedingungen hergestellt.

Kasu et al. [Kas 01] fanden eine deutliche Abnahme des c Gitterparameters mit zunehmender Silizium-Konzentration von 0.7 % bei $[Si] = 5.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, eine Veränderung des a Gitterparameters konnte nicht festgestellt werden. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die 0.2 μm dicke Silizium-dotierte AlN-Schicht auf eine undotierte, ebenfalls 0.2 μm dicke AlN-Schicht (mit MOVPE auf 6H-SiC) abgeschieden wurde.

Neben den berichteten Abhängigkeiten der Oberflächenrauigkeit, der Breite der rocking curve und der Gitterparameter sollte eine Silizium-Konzentration von mehr als 1 % at. auch einen deutlichen Einfluss auf die Kristallstruktur (z.B. die Kristallitgröße) sowie die Bildung von Defekten wie z.B. Versetzungen ausüben. Im folgenden werden die Auswirkungen einer Silizium-Dotierung zwischen $7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ bzw. der Anwesenheit von Silizium während des Wachstums auf die morphologischen und strukturellen Eigenschaften der AlN-Epischichten diskutiert.

Die Raman-Spektroskopie ermöglicht die Bestimmung der Verspannung in Abhängigkeit der Silizium-Konzentration. Eine Bestätigung der hierdurch gefundenen Ergebnisse ergibt sich aus hochaufgelösten Röntgendiffraktometrie (high resolution X-ray diffraction, HRXRD)-Untersuchungen. Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)-Messungen bestätigen die gefundenen Strukturwechsel aufgrund des Einbaus großer Mengen von Silizium. Die Auswirkungen der Silizium-Dotierung auf die Oberflächenmorphologie wird mittels Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) un-

tersucht.

5.1 Oberflächenmorphologie

Eine Veränderung der Wachstumsbedingungen von Aluminium-reich zu Stickstoff-reich führt in der Regel zu sehr rauhen Oberflächen [Kob 03] aufgrund der instabilen Oberflächenrekonstruktion (siehe Kapitel 2.1.1). Dies steht in Einklang mit der ermittelten rms (root mean square)-Rauigkeit der undotierten und schwach dotierten ($[Si] < 1.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, entspricht einem Si-Fluss von $\Phi_{Si} < 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) unter Stickstoff-reichen Bedingungen gewachsenen AlN-Schichten im Bereich von etwa 3 nm – 8 nm, wie in Abbildung 5.1 gezeigt. Bis zu diesem Fluss ist die Oberflächenrauigkeit unabhängig vom Silizium-Fluss.

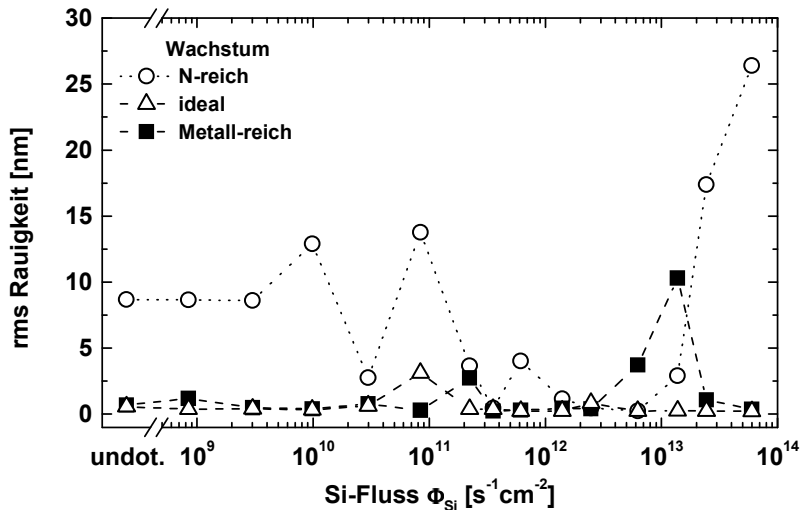


Abbildung 5.1: rms-Rauigkeit der Oberfläche in Abhängigkeit vom Silizium-Fluss für Stickstoff-reich, “ideal“ und Metall-reich gewachsenes AlN:Si.

Eine Erhöhung des Silizium-Flusses führt zu einem starken Abfall der Oberflächenrauigkeit auf weniger als 1 nm bei einer Silizium-Konzentration von etwa $[Si] = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($\Phi_{Si} = 6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Dies deutet auf einen Einfluss des Siliziums auf das Wachstum hin. Eine weitere Erhöhung von Φ_{Si} auf mehr als $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ führt wiederum zu einem starken Anstieg der Rauigkeit auf mehr als 15 nm (siehe Abbildung 5.1).

Im Gegensatz dazu führen sowohl Metall-reiches als auch “ideales“ Wachstum zu sehr glatten Oberflächen mit einer rms Rauigkeit von weniger als 1 nm – 2 nm. Ein möglicher Einfluss von Silizium ist nicht zu erkennen. Aufgrund der sehr guten Oberflächenmorphologie ist eine weitere Verbesserung nur sehr schwer erkennbar. Unter diesen Bedingungen können auf den Proben atomare Stufen sowie Schraubenversetzungen erkannt werden, welche zur Oberfläche durchstoßen (siehe Abbildung 5.2). Hieraus lässt sich eine Schraubenversetzungsdichte von etwa $(4 - 8) \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ abschätzen.

Solch ein Indiz für zweidimensionales Wachstum kann bei Stickstoff-reich gewachsenen Proben nicht erkannt werden. Dies kann auf die unter N-reichen Bedingungen

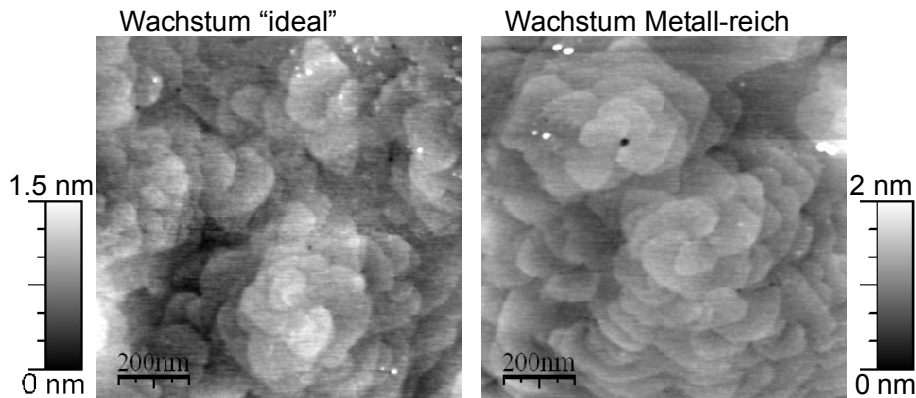


Abbildung 5.2: AFM-Aufnahmen ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) einer “ideal“ (links) und einer Metall-reich (rechts) gewachsenen AlN:Si-Schicht. Der Silizium-Fluss beträgt $\Phi_{Si} = 6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Schraubensetzungen sind auf beiden Aufnahmen anhand ihrer typischen Wendeltreppenform erkennbar.

instabile Oberfläche zurückgeführt werden. Im Falle der Metall-reichen Bedingungen erfolgt während des Abkühlens sehr schnell die Bildung der metallischen Tröpfchen (was z.B. zu Abschattungseffekten bei RHEED-Aufnahmen führt), und die abkühlende Oberfläche wird durch das Aluminium stabilisiert.

5.2 Nukleation

Ein Einfluss des Siliziums auf das Wachstums kann auch an der Größe der Kristallite nach der Nukleation erkannt werden. Zur Untersuchung dieses Einflusses wurden dotierte ($\Phi_{Si} = 6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) und undotierte Nukleationsschichten unter Stickstoff-reichen und Metall-reichen Bedingungen hergestellt. Die Depositionsdauer betrug 30 sec, was einer nominellen Schichtdicke von etwa 3 nm entspricht.

Unter Metall-reichen Bedingungen während der Nukleation kann kein Einfluss des Siliziums auf die Kristallitgröße erkannt werden. Der Durchmesser der Kristallite nach der Nukleation beträgt jeweils etwa 50 nm. Dagegen kann bei Stickstoff-reichen Bedingungen eine Erhöhung der durchschnittlichen Kristallitgröße von 20 nm auf 30 nm erkannt werden (siehe Abbildung 5.3)

In keiner der AFM-Aufnahmen kann ein Anzeichen für die Ausbildung von strukturell hochwertigen Kristalliten gefunden werden, wie z.B. atomare Stufen. Insbesondere die unter Stickstoff-reichen Bedingungen hergestellten Nukleationsschichten scheinen aus amorphen Clustern zu bestehen. Eine solche Nukleation mit zufällig ausgerichteten Kristalliten wurde für eine vergleichbare Schichtdicke (2.5 nm) auch von Moe *et al.* [Moe 06] gefunden (siehe Abbildung 5.4). Gut orientierte Kristallite treten erst bei einer Schichtdicke von mindestens 10 nm auf.

AFM-Aufnahmen von Nukleationsschichten, welche unter Metall-reichen Bedingungen hergestellt wurden, zeigen keinen Einfluss der Silizium-Dotierung. Im Gegensatz dazu deuten die Analysen der Oberflächen des Volumenmaterials und der Nukleationsschichten einen unterstützenden Effekt von Silizium bei Stickstoff-reichen Bedingungen an. Dies zeigt sich anhand von flachen Oberflächen und großen Kristalliten nach der

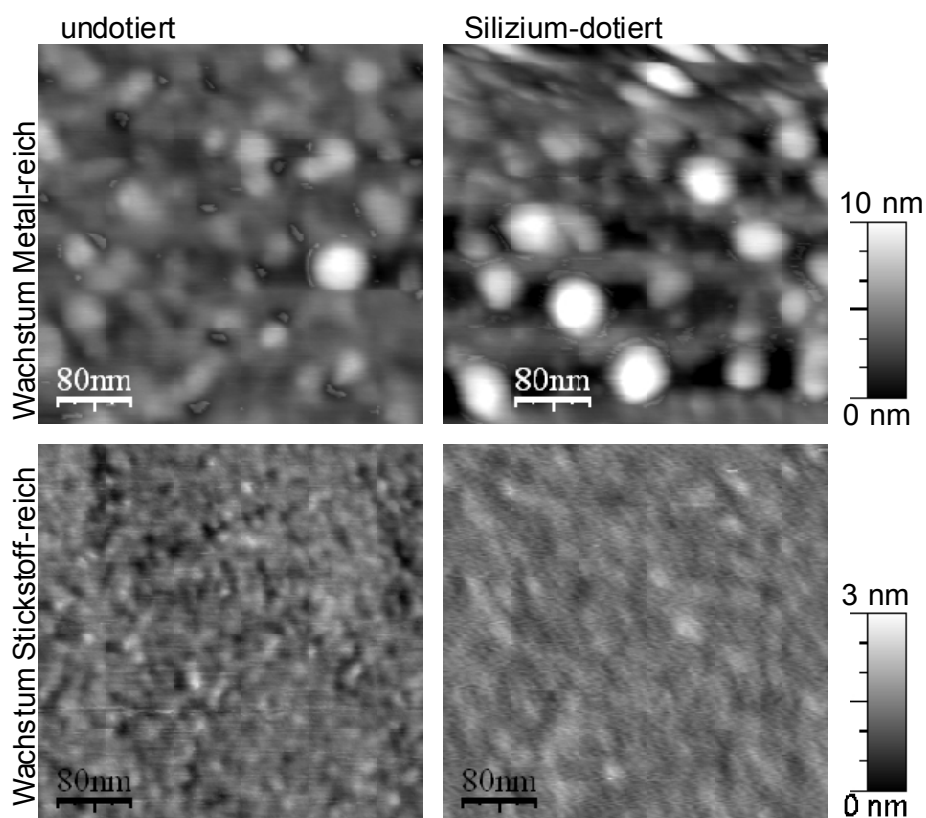


Abbildung 5.3: AFM-Aufnahmen ($400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$) von Nukleationsschichten. Links sind undotierte, rechts dotierte ($\Phi_{Si} = 6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) Schichten gezeigt. Die beiden oberen Nukleationsschichten wurden unter Metall-reichen, die unteren unter Stickstoff-reichen Bedingungen hergestellt. Die Wachstumsdauer betrug 30 sec, was einer Schichtdicke von etwa 3 nm entspricht.

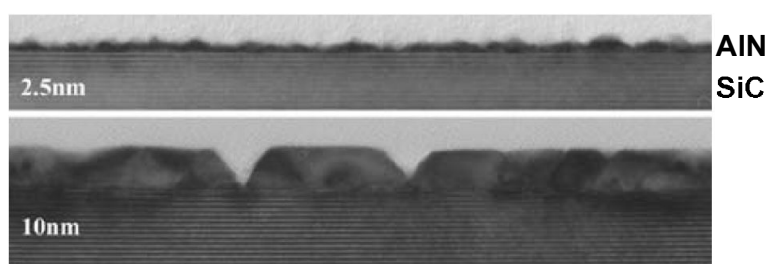


Abbildung 5.4: Transmissions-Elektronen-Mikroskopie-Aufnahmen von AlN-Nukleationsschichten. (aus [Moe 06])

Nukleation. Für die untersuchten Wachstumsbedingungen ergibt sich ein optimaler Silizium-Fluss von $\Phi_{Si} = 6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Dies ist ein erster Hinweis auf ein Surfactant-ähnliches Verhalten von Silizium beim Wachstum von AlN mittels PAMBE. Kürzlich durchgeführte Untersuchungen mittels RHEED fanden ebenfalls Hinweise auf einen unterstützenden Effekt von Silizium bei der Rekonstruktion der Oberfläche [Leb 05]. Eine Verbesserung der Oberflächen-

morphologie von undotiertem AlN konnte durch eine Veränderung der Wachstumsbedingungen von Stickstoff-reich nach Aluminium-reich erzielt werden [Kob 03] (siehe Kapitel 5.1). Dies kann mit einer erhöhten Oberflächenbeweglichkeit der Aluminium-Adatome erklärt werden, welche vermutlich durch die aus der Stickstoff-terminierten Oberfläche herausragenden dangling bonds beschränkt ist. In analoger Weise kann der Surfactant-ähnliche Effekt des Si erklärt werden: Eine teilweise Sättigung der Stickstoff-dangling bonds durch Silizium führt zu einer höheren Aluminium-Adatom-Beweglichkeit und damit zu einer Verbesserung des Wachstums.

Silizium ist aber kein Surfactant im eigentlichen Sinne, da es nicht nur als Katalysator für das Wachstum fungiert, sondern auch in die Probe eingebaut wird. Silizium scheint lediglich den Adatomen auf dem wachsenden AlN-Kristall eine höhere Reichweite zu ermöglichen und somit eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für einen idealen Gitterplatz. Das Silizium kann daher als Auto-Surfactant bezeichnet werden.

Im Gegensatz zu dem hier beobachteten Surfactant-Effekt von Silizium zeigt es bei Wachstum von GaN keinen solchen Effekt. Hierbei ist es als Anti-Surfactant bekannt (unter Stickstoff-reichen Wachstumsbedingungen [Ros 02]). Auch beim Wachstum von AlGaIn mit niedrigem Al-Gehalt ($< 25\%$) ist Silizium für das Wachstum hinderlich [Tan 96, Hir 98].

5.3 Gitterparameter

Zur Bestimmung des Einflusses des eingebauten Siliziums auf die a und c Gitterparameter von AlN wurden reciprocal space maps aufgenommen. Die tatsächlichen Werte der Gitterparameter wurden aufgrund der Abweichung des AlN-Brechungsindex von 1 korrigiert und anschließend mittels der Nelson-Riley-Analyse ermittelt (siehe Kapitel 4.2.1). Abbildung 5.5 zeigt die derart gewonnenen Werte der a und c Gitterparameter. Zum Vergleich sind die lediglich an den (20.5)-Reflexen und ohne weitere Korrektur bestimmten Gitterparameter dargestellt. Der Unterschied zwischen den so bestimmten Werten ist in der Regel kleiner als 0.05 %.

Für Proben mit einer Silizium-Konzentration von bis zu $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ kann kein nennenswerter Einfluss des Siliziums ausgemacht werden. Eine weitere Erhöhung von $[Si]$ führt zu einem Anstieg von c_{NR} um 1 pm und einer gleichzeitigen Verringerung von a_{NR} um 1.2 pm bei einer Silizium-Konzentration von $[Si] = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht einer Abnahme des Volumens der Einheitszelle um 0.6 %. Eine nochmalige Erhöhung von $[Si]$ bewirkt eine Gitterrelaxation und die Gitterparameter nähern sich den entsprechenden Werten von undotiertem und schwach dotiertem AlN an.

Der an der AlN-Schicht mit einer Silizium-Konzentration von $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bestimmte a_{NR} Gitterparameter weist eine starke Abweichung vom am (20.5)-Reflex bestimmten Wert auf. Dies ist auf eine in der Tiefe inhomogene Relaxation der Epischicht zurückzuführen. Aufgrund des flachen Einfallswinkels der Röntgenstrahlen von etwa 37° liefert eine Messung am (20.5)-Reflex Gitterparameter des Kristalls nahe der Oberfläche, Messungen am (10.6)-Reflex mitteln wegen des steileren Einfallswinkels von etwa 59° über den gesamten Kristall.

In Abbildung 5.5 sind ebenfalls die Werte der Gitterparameter von unverspanntem AlN eingetragen. Diese sind jedoch nicht eindeutig bekannt. Abbildung 5.6 zeigt einige der in der Literatur berichteten a und c Gitterparameter von AlN.

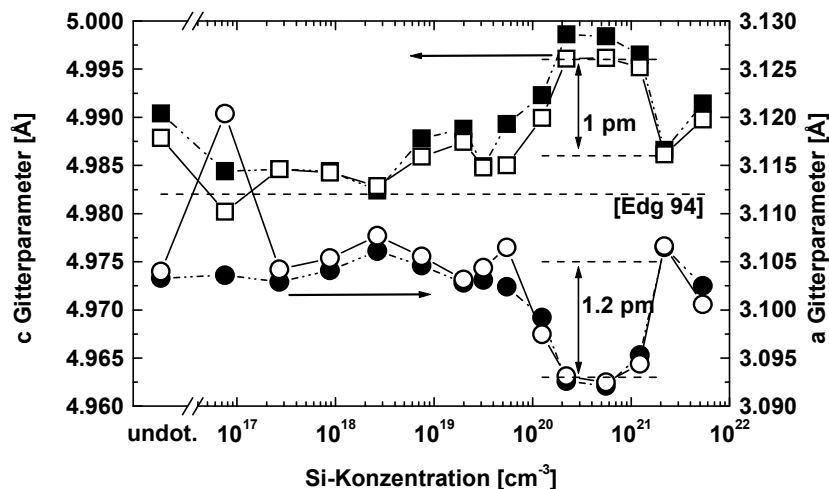


Abbildung 5.5: a und c Gitterparameter in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration. Die offenen Symbole entsprechen den Gitterparametern aus der Nelson-Riley-Analyse (a_{NR} und c_{NR}), die gefüllten Symbole den nur am (20.5)-Reflex bestimmten Gitterparametern ($a_{(20.5)}$ und $c_{(20.5)}$). Ebenfalls eingezeichnet sind die Werte der Gitterparameter von unverspanntem AlN nach [Edg 94] (gestrichelte Gerade).

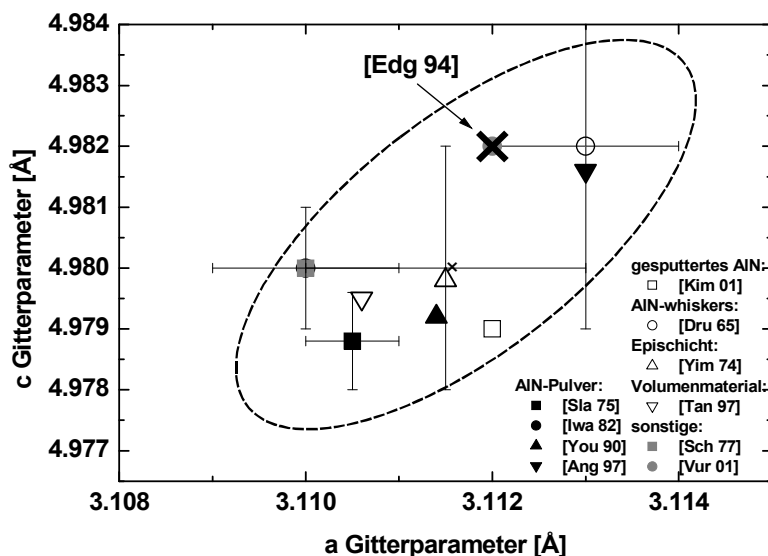


Abbildung 5.6: Übersicht über die in der Literatur berichteten a und c Gitterparameter von AlN. Die für die Diskussion als Referenz verwendeten Gitterparameter nach [Edg 94] sind markiert.

Eine bloße Mittelung der Abbildung 5.6 gezeigten Gitterparameter würde $a = 3.1118 \text{ \AA}$ und $c = 4.9806 \text{ \AA}$ ergeben. Sowohl AlN in Pulverform als auch gesputtertes AlN enthält eine relative hohe Konzentration von Sauerstoff, weshalb der c Gitterparameter kleiner als der c Gitterparameter von reinem AlN ist [Sla 73]. Gitterparameter

von $a_0 = 3.112 \text{ \AA}$ und $c_0 = 4.982 \text{ \AA}$ [Edg 94] scheinen daher den tatsächlichen Werten am nächsten zu kommen. Diese Gitterparameter werden daher im folgenden als Referenz verwendet.

Die in den untersuchten Proben gemessenen Gitterparameter weichen deutlich von den in der Literatur berichteten Werten ab. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt. Eine Möglichkeit ist eine nur teilweise Relaxation des Kristalls. Die kritische Schichtdicke von AlN auf Saphir beträgt zwar nur 4.5 \AA [Kim 99, Kim 01] (entsprechend einer kritischen biaxialen Verspannung von 9.2 GPa), jedoch ist für GaN bekannt, dass die Gitterparameter erst bei deutlich höheren Schichtdicken gegen die Werte der Gitterparameter von unverspanntem GaN streben [Cas 04]. Ein Einfluss des hohen Sauerstoff-Gehalts von etwa $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ kann wohl ausgeschlossen werden, da der c Gitterparameter mit steigender Sauerstoff-Konzentration kleiner wird [Sla 73].

5.4 Homogene Verspannung und Poisson-Verhältnis

Aus der in Abbildung 5.7 gezeigten Korrelation des c Gitterparameters mit dem a Gitterparameter kann auf den biaxialen Charakter der Verspannung der Epischichten geschlossen werden (siehe Kapitel 4.2.2). Die im Vergleich zum unverspannten Wert von AlN gemessenen kleineren a_{NR} Gitterparameter weisen auf eine kompressive Verspannung hin. Daneben ist ein hydrostatischer Anteil der Verspannung erkennbar.

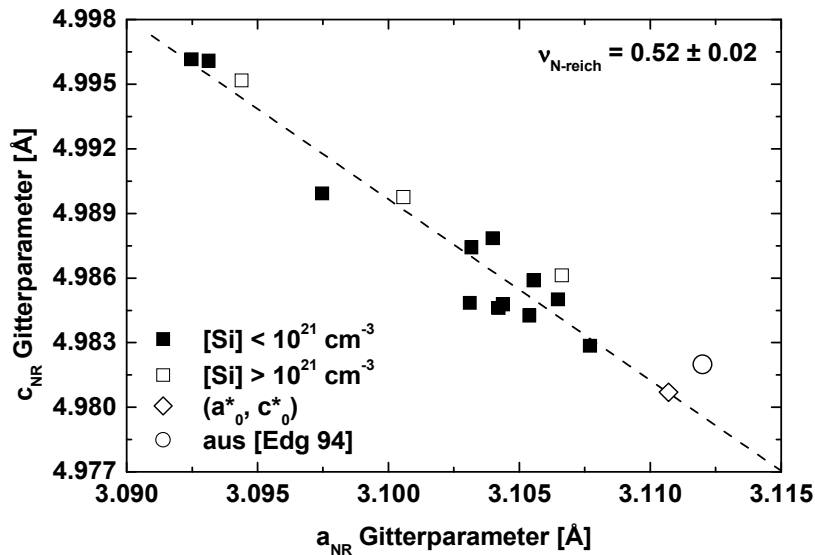


Abbildung 5.7: c_{NR} in Abhängigkeit von a_{NR} . Aus der Steigung des Fits kann das Poisson-Verhältnis zu $\nu = 0.52 \pm 0.02$ bestimmt werden. $c_0^* = 4.9807 \text{ \AA}$ und $a_0^* = 3.1107 \text{ \AA}$ sind die um den hydrostatischen Anteil der Verspannung bereinigten Gitterparameter.

Ebenso wie es für GaN beobachtet wird [Rom 00], scheinen die Gitterparameter nur durch die homogene Verspannung bestimmt zu sein und nicht etwa durch eine

Referenz	C_{11} [GPa]	C_{12} [GPa]	C_{13} [GPa]	C_{33} [GPa]	B [MPa]	P [MPa]
[Wri 97]	396	137	108	373	223.3	126.6
[Shi 98]	398	142	112	383	227.3	134.2

Tabelle 5.1: Elastische Konstanten und das daraus berechnete Volumenmodul B und die hydrostatische Verspannung P .

Veränderung des durchschnittlichen atomaren Abstandes durch den Einbau von Silizium. Sogar für $[Si] > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ scheinen die Gitterparameter hauptsächlich durch die Silizium-induzierte Verspannung und nicht durch die Bildung einer AlSiN-Legierung mit anderen Gitterparametern beeinflusst zu sein. Abbildung 5.7 zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen c_{NR} und a_{NR} . Die Steigung der Fit-Geraden $\Delta c/\Delta a$ ist durch das Poisson-Verhältnis ν bestimmt:

$$\frac{\Delta c}{c_0^*} = -\nu \frac{\Delta a}{a_0^*} \quad \text{bzw.} \quad \nu = -\frac{a_0^* \Delta c}{c_0^* \Delta a} \quad (5.1)$$

Der aus der Steigung des linearen Fits der Messpunkte aus Abbildung 5.7 berechnete Wert des Poisson-Verhältnisses beträgt $\nu = 0.52 \pm 0.02$. Dieser Wert für das erhaltene Poisson-Verhältnis befindet sich innerhalb der in der Literatur berichteten Werte zwischen 0.509 und 0.665 [Wri 97].

Aus Abbildung 5.7 kann neben der biaxialen Verspannung, welche die Gitterparameter entlang des linearen Fits bewegt, ein hydrostatischer Anteil der Verspannung beobachtet werden. Die Abweichung des Fits vom Wert der Gitterparameter des unverspannten Kristalls [Edg 94] (senkrecht zum Fit) ist auf eine hydrostatische Verspannung zurückzuführen. Die für die Berechnungen der hydrostatischen Verspannung notwendigen elastischen Konstanten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Im Mittel zeigen die AlN-Epischichten eine hydrostatische Verspannung von etwa 130 MPa. Abbildung 5.8 zeigt die hydrostatische Verspannung in Abhängigkeit von der Sauerstoff- und der Kohlenstoff-Konzentration in der Epischicht. Es zeigt sich keinerlei Korrelation der hydrostatischen Verspannung mit der Konzentrationen dieser Verunreinigungen.

Alle untersuchten Epischichten sind biaxial kompressiv verspannt. Diese Verspannung ist stark von der Silizium-Konzentration abhängig. Abbildung 5.9 zeigt die Abhängigkeit des c Gitterparameters und die daraus abgeleitete Abhängigkeit der biaxialen Verspannung von der Silizium-Konzentration. Es ergibt sich ein Anteil der Verspannung von (0.6 ± 0.2) GPa, welcher unabhängig von der Silizium-Konzentration ist und durch eine nur teilweise Relaxation des AlN:Si Kristalls erklärt werden kann.

Die $[Si]$ -abhängige biaxiale Verspannung beträgt bis zu (2 ± 0.2) GPa bei $[Si] = 5.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (siehe Abbildung 5.9). Ein höherer Silizium-Gehalt führt zu einer stark ausgeprägten Gitterrelaxation, die mit einer Verringerung der Verspannung einhergeht.

Unabhängig davon ergibt eine Bestimmung der Verspannung mittels Raman-Spektroskopie identische Resultate, wie in Abbildung 5.9 gezeigt. Hierbei wird die Verspannung aus der Verschiebung der E_2 -Raman-Mode im Vergleich zu ihrer Position im unverspannten Fall bei 655.5 cm^{-1} [Gon 01, Str 04] bestimmt. Zur Bestimmung der Verspannung wird ein biaxialer Verspannungskoeffizient von $(3.39 \pm 0.64) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ [Gle 03] verwendet. Aus dieser alternativen Messmethode ergibt sich eine maximale Silizium-induzierte biaxiale Verspannung von (2.1 ± 0.1) GPa, was sehr gut mit den

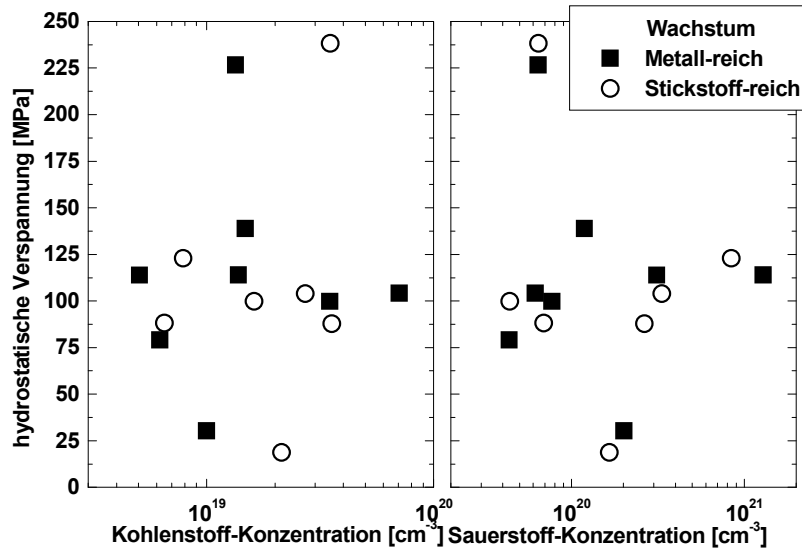


Abbildung 5.8: Hydrostatische Verspannung als Funktion der Konzentrationen der Hauptverunreinigungen Kohlenstoff und Sauerstoff in AlN.

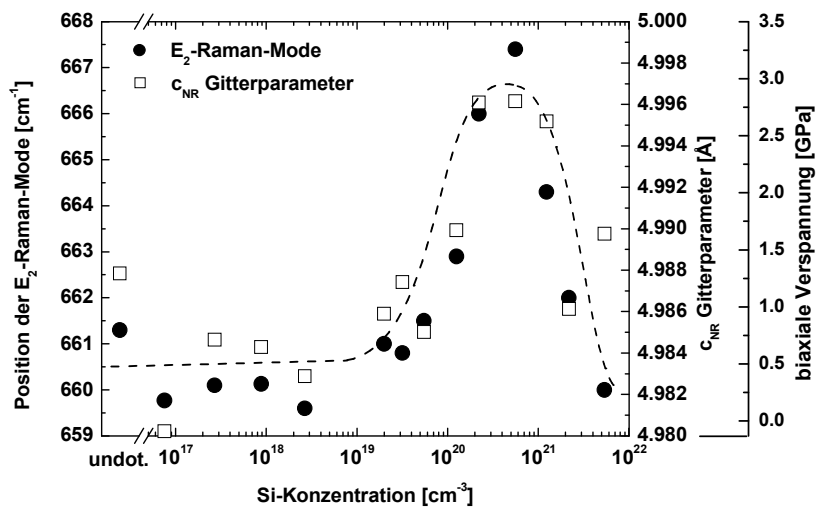


Abbildung 5.9: Position der E_2 -Raman-Mode und c_{NR} Gitterparameter in Abhängigkeit von der Silizium-Konzentration. Ebenfalls gezeigt ist die aus den Gitterparametern berechnete Silizium-induzierte biaxiale Verspannung.

Ergebnissen der HRXRD-Messungen übereinstimmt.

Einzig die $[Si]$ -unabhängige Verspannung ist mit (1.5 ± 0.25) GPa deutlich größer als der mittels HRXRD bestimmte Wert. Dies kann z.B. daran liegen, dass die Proben zur Bestimmung der Literatur-Werte von Gitterparameter [Edg 94] und von Raman-Linien [Gon 01, Str 04] nicht identisch waren.

Die Raman-Messungen wurden mit der 514.5 nm Linie eines Ar^+ -Ionen-Lasers

durchgeführt. Das Laserlicht (2.5 mW Leistung) wird auf einen Punkt mit einem Durchmesser von etwa 1–2 μm fokussiert. Ein DILOR XY Modular Laser Raman Spektrometer und eine LN2-gekühlte Si CCD-Kamera werden zur spektral aufgelösten Detektion des gestreuten Lichts benutzt. Obwohl dies zu einer Leistungsdichte von 80–320 kW/cm^2 führt, ergibt sich keine nennenswerte Erhöhung der Temperatur aufgrund der guten Wärmetransporteigenschaften des AlN und der geringen Absorption des Laserlichts.

Selbst dann, wenn das gesamte Licht absorbiert werden würde, so würde die damit einhergehende Erhöhung der Temperatur eine Verschiebung der Ramanlinie zu kleineren Wellenzahlen von $2.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ [Lin 99] bzw. $(2.22 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ [Hay 00] für Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur bedingen. Die experimentellen Bedingungen und die Absorptionseigenschaften der verwendeten AlN-Schichten von [Gon 01] und [Str 04] sind nicht bekannt. Eine im Vergleich zu der hier verwendeten deutlich intensivere Anregung, wie sie in Mikro-Raman-Messungen leicht erreicht wird, könnte zu einem starken Temperaturanstieg führen. Schon eine Erhöhung der Temperatur um etwa 100 K kann die Differenz zu den HRXRD-Messungen erklären.

5.5 Vertikale und laterale Kristallitgröße

Zur Bestimmung der vertikalen und lateralen Kohärenzlänge bzw. Kristallitgröße wurden $2\Theta/\Omega$ -scans und rocking curves gemessen. Hierbei wurde ein $3 \times \text{Ge}(220)$ Sekundäranalysator eingesetzt, um eine instrumentelle Peak-Verbreiterung (bei den $2\Theta/\Omega$ -scans) zu unterbinden.

Abbildung 5.10 zeigt die Abhängigkeit der FWHM der $2\Theta/\Omega$ -scans von der Silizium-Konzentration und die aus der FWHM bestimmte vertikale Kristallitgröße.

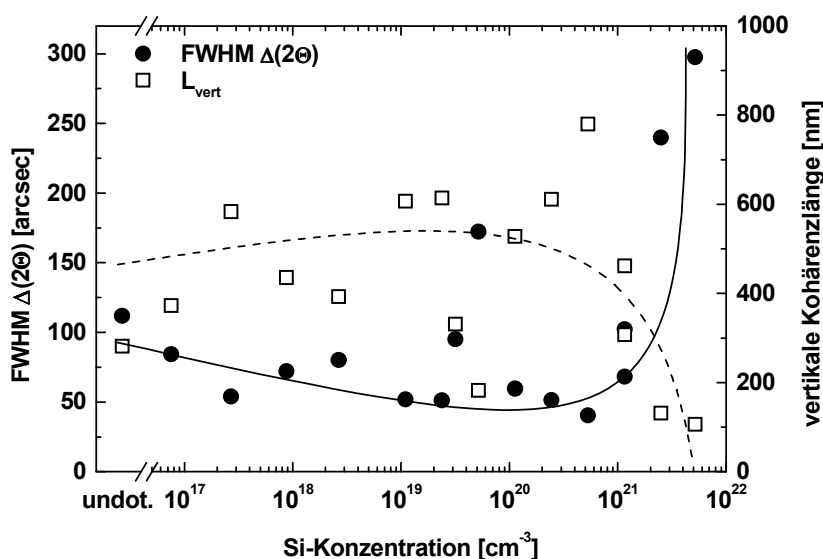


Abbildung 5.10: FWHM der $2\Theta/\Omega$ -scans und die aus der FWHM bestimmte vertikale Kristallitgröße in Abhängigkeit von der Silizium-Konzentration.

Mit steigender Silizium-Konzentration nimmt die Halbwertsbreite des $2\Theta/\Omega$ -scans von ca. 100 arcsec bei undotiertem AlN auf 50 arcsec für $[Si] = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ab, dazwischen beträgt die FWHM etwa 60 arcsec – 75 arcsec. Dies ergibt eine vertikale Kohärenzlänge von etwa 400 nm – 500 nm, was etwa einem Drittel bis zur Hälfte der Schichtdicke entspricht. Eine Erhöhung der Silizium-Konzentration auf $[Si] > 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ führt zu einem Anstieg der Halbwertsbreite auf mehr als 250 arcsec (die vertikale Kohärenzlänge ist etwa ein Zehntel der Schichtdicke).

MBE-Wachstum liefert jedoch säulenartige Kristallite, deren vertikale Ausdehnung nahezu genau der Schichtdicke entspricht. Dies wird in TEM-Analysen auch beobachtet (siehe Kapitel 5.6.2). Eine mögliche Begrenzung der vertikalen Kohärenzlänge durch eine begrenzte Eindringtiefe der Röntgenstrahlen kann ausgeschlossen werden. Zwar beträgt die Extinktionslänge der Röntgenstrahlen für den (00.2)-Reflex nur $0.73 \mu\text{m}$ [Met 97], die gemessenen Halbwertsbreiten sind jedoch deutlich größer als die intrinsische Halbwertsbreite von 14 arcsec für Volumenkristalle. Daher muss ein großer Anteil der FWHM auf heterogene Verspannung zurückgeführt werden.

Der starke Anstieg der FWHM $\Delta(2\theta)$ für $[Si] > 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ liegt an einer deutlich schlechteren kristallinen Qualität, welche sich auch durch eine deutlich erhöhte Oberflächenrauigkeit bemerkbar gemacht hat und sich auch in einer kleinen lateralen Kristallitgröße zeigt.

In Abbildung 5.11 sind die Halbwertsbreite FWHM der am (00.2)-Reflex gemessenen rocking curves sowie die nach Gleichung 4.20 bestimmte laterale Kohärenzlänge in Abhängigkeit von der Silizium-Konzentration dargestellt.

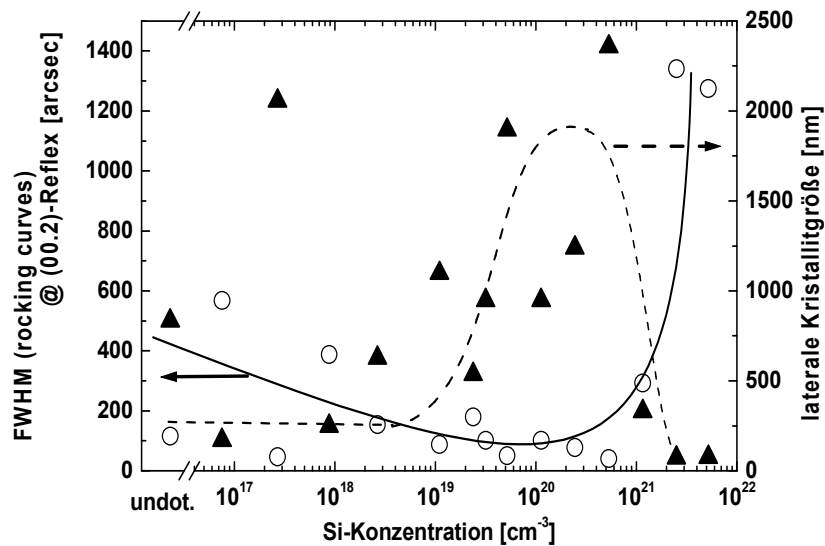


Abbildung 5.11: FWHM der am (00.2)-Reflex gemessenen rocking curves und die daraus bestimmte laterale Kohärenzlänge.

Die FWHM nimmt mit steigender Silizium-Konzentration von etwa 400 arcsec für undotiertes AlN auf etwa 100 arcsec bei einer Silizium-Konzentration von $[Si] = 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ab. Eine weitere Erhöhung von $[Si]$ führt zu einem starken Anstieg der FWHM auf mehr als 1200 arcsec. Die laterale Kristallitgröße folgt dem entgegen-

gesetzten Trend: eine maximale laterale Kohärenzlänge von mehr als $1 \mu\text{m}$ wird bei $[Si] = 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erreicht.

Die Silizium-Konzentration, bei welcher die minimale FWHM der rocking curve bzw. die maximale Kristallitgröße gemessen werden, fällt genau mit derjenigen Konzentration zusammen, für welche die Schichten mit der kleinsten rms-Rauigkeit hergestellt werden können. Dies bestätigt nochmals den positiven Einfluß der mittleren Silizium-Konzentration auf das AlN-Wachstum.

5.6 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Für Aufnahmen des Probenquerschnitts mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (XTEM, cross-section transmission electron microscopy) wurden die Proben mechanisch und mittels Ar^+ -Ionen milling in einem Gatan Präzisionspoliersystem gedünnt. Die Untersuchungen wurden mit einem TECNAI 20-S TWIN (FEI) Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt¹. Dies entspricht einer de-Broglie-Wellenlänge von 2.74 pm. Neben Aufnahmen des Probenquerschnitts wurden auch Untersuchungen mittels Elektronenbeugung durchgeführt.

5.6.1 Elektronenbeugung

Mit einem ausreichend "monochromatischen" Elektronenstrahl kann (in Analogie zum Debye-Scherrer-Verfahren) eine Elektronenbeugung (selective area electron diffraction, SAED) an ausgewählten Positionen auf der Probe durchgeführt werden. Hierbei kann ein Schnitt durch den reziproke Raum direkt abgebildet werden (siehe schematisch in Abbildung 4.4). Entsprechend können Verbreiterungen der Reflexe interpretiert werden.

In Abbildung 5.12 sind SAED-Aufnahmen von AlN:Si mit verschiedenen Silizium-Konzentrationen gezeigt. Hierbei wurden die Proben im Querschnitt und damit die AlN:Si-Epischicht und das Saphir-Substrat gleichzeitig untersucht. Dies ermöglicht zudem die Bestimmung der epitaktischen Ausrichtung von AlN auf Saphir. Der Durchmesser des Elektronenstrahls betrug ca. $1 \mu\text{m}$ und dessen Tiefenschärfe etwa 1 mm.

Aus den Abbildungen 5.12a)-c) kann die gute epitaktische Ausrichtung von AlN auf Saphir mit nur einer Ausrichtungsdomäne erkannt werden. Die folgende epitaktische Ausrichtung für $[Si] < 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ wird beobachtet:

$$[00.1]\text{AlN} \parallel [00.1]\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ und } [2\bar{1}.0]\text{AlN} \parallel [0\bar{1}.0]\text{Al}_2\text{O}_3.$$

Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus XRD-Untersuchungen, wie aus dem Vergleich der in Abbildung 5.13 gezeigten φ -scans zu schließen ist (siehe Kapitel 8.5.1).

In der SAED-Aufnahme von undotiertem AlN sind in horizontaler Richtung feine Streifen (streaking) zu erkennen (Abbildung 5.12 a) und e)). Solche Streifen in vertikaler Richtung können von Stapelfehlern in c -Richtung hervorgerufen werden [Zak 05]. Analog dazu kann somit ein Streifen in horizontaler Richtung als Stapelfehler senkrecht zur

¹Die Probenpräparation und die Untersuchungen wurden an der TU Ilmenau von Fernando Morales durchgeführt

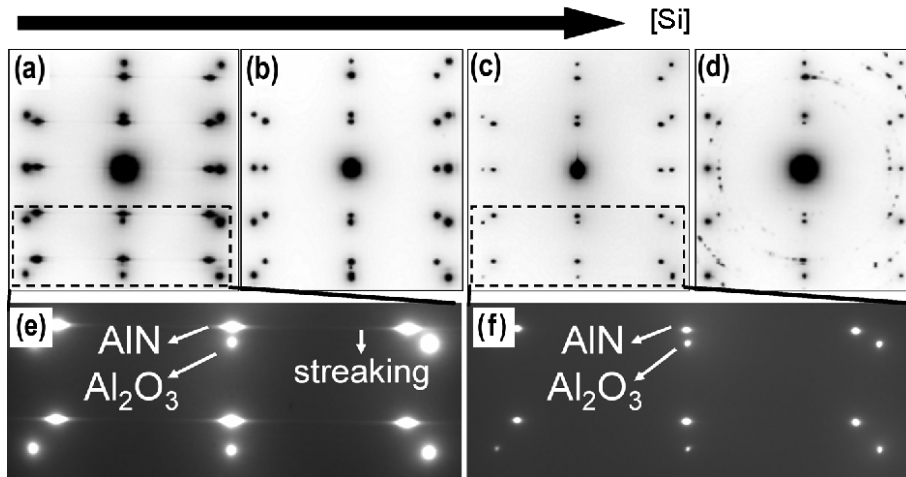


Abbildung 5.12: Selective area electron diffraction Aufnahmen von Silizium-dotiertem AlN mit den Konzentrationen: a) undotiert; b) $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; c) $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; d) $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Vergrößerte Ausschnitte der Aufnahmen a) und c) sind in den Teilbildern e) und f) gezeigt.

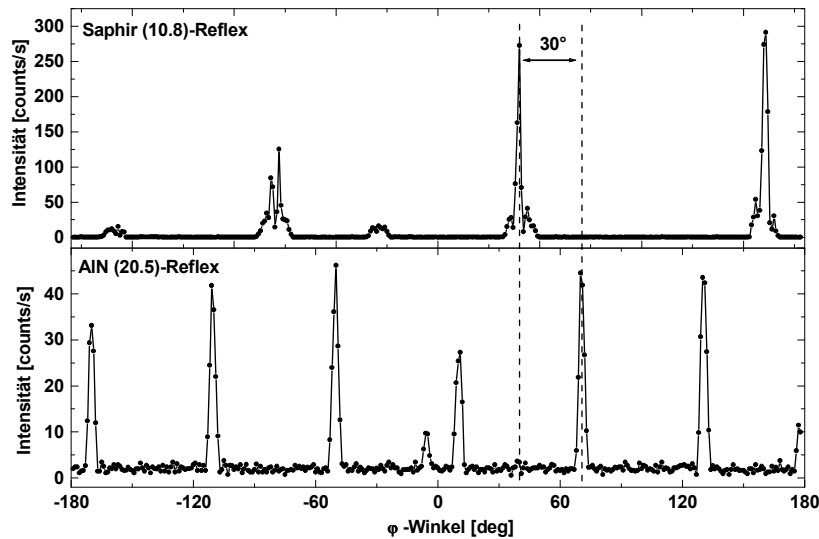


Abbildung 5.13: φ -scans von AlN [(20.5)-Reflex] und Saphir [(10.8)-Reflex]. Die relative Verschiebung der Reflexe um 30° lässt auf die oben angegebene epitaktische Ausrichtung schließen.

Wachstumsrichtung aufgefasst werden. Ein solcher lateraler Stapelfehler schränkt die laterale Kohärenzlänge ein und führt somit zu einer Peak-Verbreiterung. Dieser Kristallfehler ist als Grenzfläche zwischen Domänen unterschiedlich ausgerichteter Phasen von AlN bekannt (domain phase boundary, DPB). Damit verbunden sind flache Defektzustände innerhalb der Bandlücke (etwa 120 meV über der Valenzbandkante und 110 meV unter der Leitungsbandkante [Nor 05]).

Abbildung 5.14 zeigt eine mögliche Struktur dieses Defekts. Eine DPB entsteht

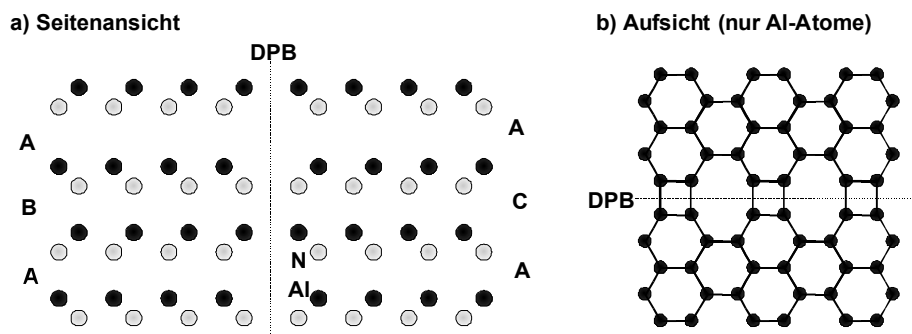


Abbildung 5.14: Skizze einer domain phase boundary (DPB) in Wurtzit-AlN.

durch die Koaleszenz zweier Wurtzit-Kristallite. Diese Wurtzit-Kristallite besitzen unterschiedliche Stapelfolgen, z.B. A – B – A – B und A – C – A – C. Koaleszieren die beiden Kristallite, so kommt es an der Grenzfläche zu fehlerhaften Bindungen. In der Aufsicht dieser Struktur (nach [Nor 05]) erkennt man die Ausbildung von 4er- und 8er-Ringen anstelle der hexagonalen 6er-Ringe. Daher kommt es zu einer Vielzahl von unterschiedlichen Bindungslängen (vor allem in a -Richtung) und somit zu einer Verbreiterung der Reflexe in horizontaler Richtung.

Mit steigender Silizium-Konzentration ist ein Verschwinden des streaking zu beobachten. Zusätzlich nimmt die Breite der Reflexe ab [siehe Abbildung 5.12b), c) und f)]. Dies deutet einen Anstieg der Kristallitgröße und eine damit verbundene Verringerung der DPBs in den AlN-Schichten an.

Wird die Silizium-Konzentration auf mehr als $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ erhöht, so verschlechtert sich die epitaktische Orientierung von AlN auf Saphir drastisch: Zusätzliche Reflexe erscheinen auf Kreisbogen [Abbildung 5.12d)]. Dies deutet das Auftreten von polykristallinen Phasen mit fehlorientierten Kristalliten an, was auch mittels XTEM-Aufnahmen bestätigt werden kann (Kapitel 5.6.2).

5.6.2 XTEM-Analyse

Bezüglich Kristallitgrößen und Versetzungsdichten können HRXRD-Untersuchungen lediglich Abschätzungen liefern, d.h. Mindestgrößen für die Kristallite und Obergrenzen der Versetzungsdichten. Darüber hinaus sind dies stets über einen großen Bereich gemittelte Werte, während die detaillierte Mikrostruktur der Kristalle nicht aufgelöst wird. XTEM-Untersuchungen erlauben hingegen eine exakte Analyse der Mikrostruktur in einem kleinen Bereich der Probe.

Abbildung 5.15 zeigt XTEM-Aufnahmen von undotierten und dotierten ($[Si] = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $[Si] = 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) AlN-Epischichten.

Die hier gezeigten "bright field" XTEM-Aufnahmen wurden entlang der $[2\bar{1}.0]$ -Richtung aufgenommen. Daher sind Stufenversetzungen in den Aufnahmen nicht zu erkennen, Schraubenversetzungen sind hingegen sichtbar. In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der HRXRD-Untersuchungen ist eine deutliche Zunahme der lateralen Kristallitgröße mit steigender Silizium-Konzentration zu erkennen. Eine Erhöhung der Kristallitgröße kann dabei bereits schon an der AlN/Saphir-Grenzfläche, d.h. während der Nukleation, beobachtet werden. Die vertikale Ausdehnung der Kristallite entspricht

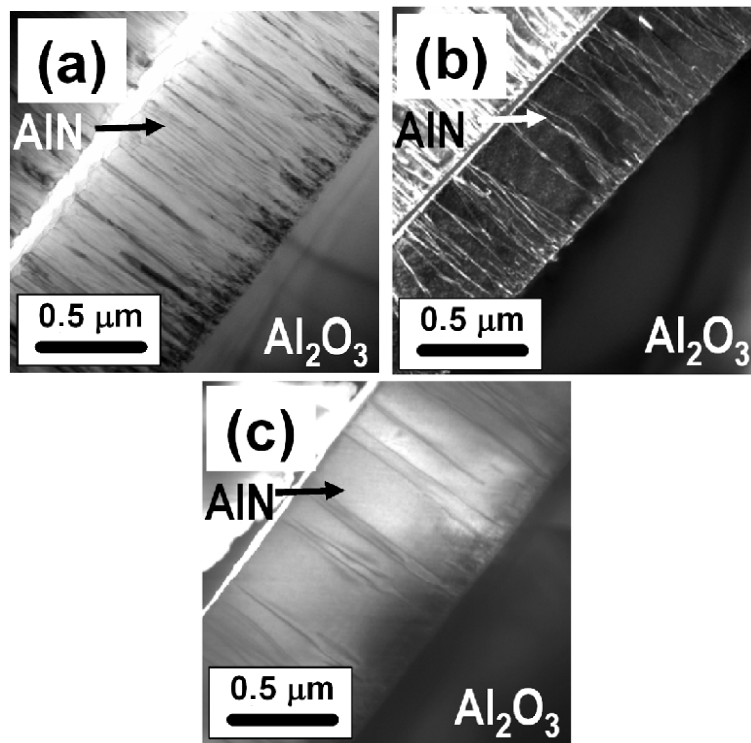


Abbildung 5.15: XTEM-Aufnahmen von a) undotiertem und dotiertem AlN (b) $[Si] = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und c) $[Si] = 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

darüber hinaus der Schichtdicke der AlN:Si-Epischicht, weshalb die Verbreiterung der $2\Theta/\Omega$ -scans hauptsächlich auf die heterogenen Verspannung, z.B. in Verspannungsfeldern um Versetzungen herum, zurückgeführt werden kann. Eine Abnahme der Schraubenversetzungsdichte mit steigender Silizium-Konzentration deutet wiederum den Einfluss des Siliziums auf das Wachstum an.

Ein weiterer Anstieg der Silizium-Konzentration führt zur Ausbildung von polykristallinen Phasen, wie auch schon in den SAED-Aufnahmen (siehe Abbildung 5.12d)) beobachtet wurde.

5.7 Modell zur Entstehung von polykristallinen Phasen in AlN:Si

Die Abnahme der kristallinen Qualität für $[Si] > 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ kann auf zwei Si-induzierte Effekte zurückgeführt werden.

Aufgrund seiner Surfactant-Eigenschaften erhöht Silizium die Beweglichkeit der Aluminium-Adatome während des Wachstums. Dies unterstützt das gute kristalline Wachstum. Unabhängig von der Ausrichtung der einzelnen Kristallite findet das Wachstum bevorzugt in $[00.1]$ -Richtung statt, und damit wachsen auch fehlorientierte Kristallite weiter, wie sie z.B. nach der Nukleation vorliegen (siehe Kapitel 5.2) [Hef 99]. Während des Wachstums treffen fehlorientierte Kristallite auf die Seitenfläche gut ausgerichteter Kristallite und ihr Wachstum stoppt. Schließlich werden fehlorien-

tierte Kristallite lateral überwachsen und es bleibt eine ideale (00.1)-Oberfläche zurück. Abbildung 5.16 stellt diesen Prozess schematisch dar.

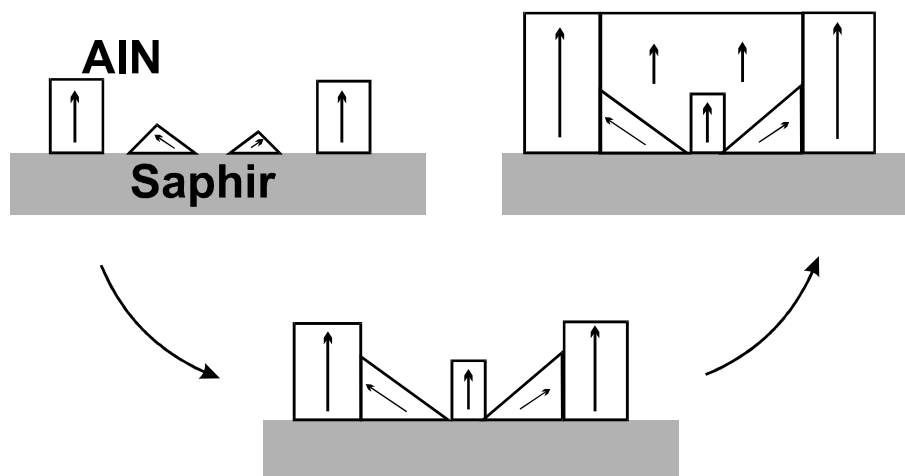


Abbildung 5.16: Schematische Darstellung des Überwachsens von nach der Nukleation fehlerhaft ausgerichteten Kristalliten. Die Pfeile deuten die [00.1]-Richtung der einzelnen Kristallite an (aus [Hef 99]).

Andererseits haben Silizium-Atome einen sehr hohen Sticking-Koeffizienten. Die hohe Bindungsenergie zwischen Silizium und Stickstoff (> 5 eV/Atom [Bri 98, Kim 03]) bewirkt zudem, dass Silizium-Atome auf der AlN-Oberfläche wegen der kovalenten Bindung an den AlN-Kristall praktisch unbeweglich sind. Mit steigendem Silizium-Fluss erhöht sich zugleich die Wahrscheinlichkeit, dass mehrere Silizium-Atome nahe nebeneinander auftreffen und Si_xN_y -oder $\text{Al}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ -Cluster bilden. Die atomare Anordnung in einem solchen Cluster ist jedoch nicht bekannt. Amorphe Atom-Agglomerate könnten z.B. das Wachstum eines neuen, fehlorientierten Kristalliten induzieren. Sogar durch den idealen Einbau von Silizium in den AlN-Kristall auf Aluminium-Gitterplätzen kann ein solches fehlorientiertes Wachstum erzeugt werden. Eine Skizze der möglichen atomaren Verhältnisse bei der Bildung eines solchen neuen Kristallits ist in Abbildung 5.17 dargestellt.

Aufgrund des kleineren Bindungsabstandes zwischen den Silizium- und den Stickstoff-Atomen von 1.7 \AA in Si_3N_4 [Jia 02] (zum Vergleich Al-N: 1.9 \AA [Wei 96]) wird die Oberfläche scheinbar gekrümmt, wodurch das Wachstum lokal in einer verkippten Richtung stattfindet. Diese Cluster können somit als Saat-Kristallite für neue AlN-Kristalle mit einer verkippten Orientierung dienen, d.h. es entstehen kontinuierlich neu ausgerichtete Kristallite, welche eventuell nicht mehr schnell genug überwachsen werden können. Die Erweiterung eines entsprechenden Modells von Heffelfinger *et al.* [Hef 99] ist in Abbildung 5.18 gezeigt.

Nach der Nukleationphase liegen sowohl gut orientierte als auch fehlorientierte Kristallite vor [Abbildung 5.18a)]. Diese Kristallite wachsen bevorzugt entlang der [00.1]-Richtung weiter. Gleichzeitig können neue Kristallite aufgrund der Si_xN_y -Cluster entstehen [Abbildung 5.18b)]. Fehlorientierte Kristallite können überwachsen werden, wenn die Rate der Neubildung der Kristallite niedrig genug ist, ansonsten ist die Bildung von polykristallinem Material unausweichlich [Abbildung 5.18c)-d)].

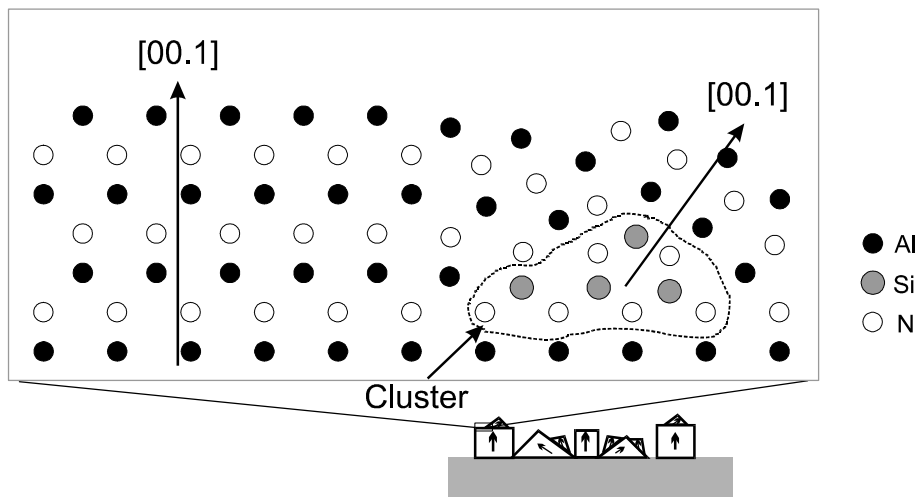


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung der möglichen atomaren Anordnung unter dem Einfluss einer lokal erhöhten Silizium-Konzentration zur Erklärung der Entstehung eines verkippten AlN-Kristalls. Der Si_xN_y -Cluster ist markiert. Der untere Teil des Bildes ist ein Ausschnitt aus Abbildung 5.18.

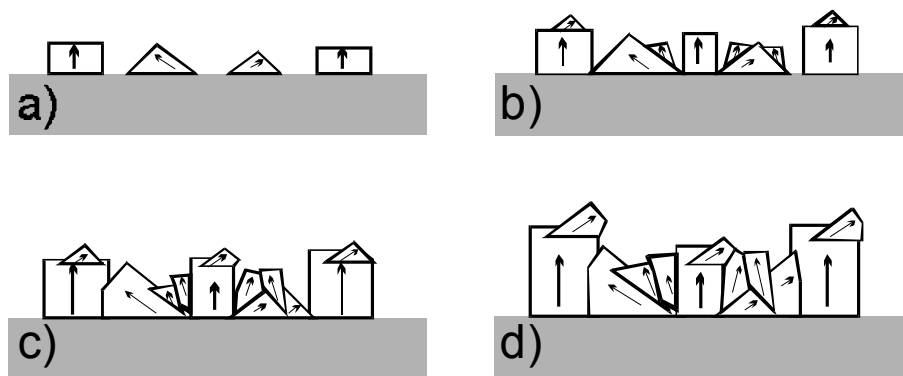


Abbildung 5.18: Erweitertes Wachstumsmodell von Heffelfinger *et al.* [Hef 99]. Die fortwährende Neubildung von Saat-Kristalliten führt in Verbindung mit der guten Oberflächenbeweglichkeit der Aluminium-Adatome zu polykristallinem AlN.

Zur Abschätzung der Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Si_xN_y -Clusters wurden Simulationen durchgeführt. Hierbei wird ein $3 \times 3 \times 3$ Atome fassendes Volumen $10^5 - 10^6$ -mal statistisch mit einer der Silizium-Konzentration im AlN-Kristall entsprechenden Wahrscheinlichkeit besetzt. Anschließend wird geprüft, wie viele Silizium-Atome sich in diesem Volumen befinden. Die Anzahl der zur Bildung eines Clusters notwendigen Silizium-Atomen ist nicht bekannt, daher werden Cluster im folgenden derart definiert, dass sich mindestens n Silizium-Atome in einem untersuchten Volumen befinden. Es wird darüber hinaus angenommen, dass stets nur Aluminium-Plätze substitutionell besetzt werden, was durch die Ergebnisse der ERD-Analyse gestützt wird (siehe Kapitel 3.6). Abbildung 5.19 zeigt den simulierten Anteil von Silizium-Atomen in Clustern in Abhängigkeit der Silizium-Konzentration.

Mit steigender Silizium-Konzentration steigt der Anteil der Silizium-Atome in Clus-

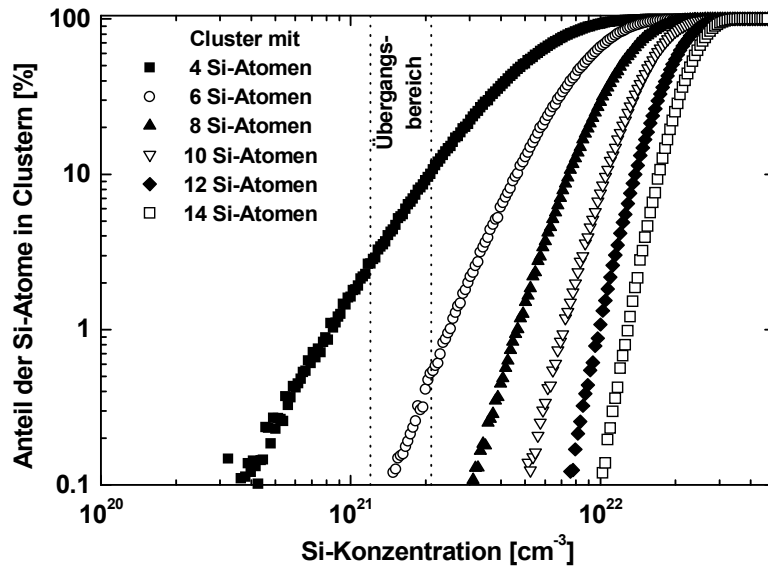


Abbildung 5.19: Anteil von Silizium-Atomen in Clustern als Funktion der Silizium-Konzentration. Als Cluster werden hierbei Silizium-Akkumulationen von mindestens 4, 6, 8, 10, 12 bzw. 14 Silizium-Atomen innerhalb eines $3 \times 3 \times 3$ Atome großen Volumens bezeichnet.

tern ab einer kritischen Silizium-Konzentration drastisch an (Perkolations-Effekt). Innerhalb des als “Übergangsbereich“ ($[Si] = 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ bis $[Si] = 2.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) gekennzeichneten Bereichs ist ein starker Anstieg des Anteils von Silizium-Atomen in Clustern zu beobachten. Für Silizium-Konzentrationen kleiner als dieser Übergangsbereich wurden keine polykristallinen Phasen in AlN:Si entdeckt, bei einer höheren Konzentration treten diese jedoch auf.

Unter der Annahme, dass zu jedem Cluster ein einziger Kristallit existiert kann auf die mittlere Größe der Kristallite geschlossen werden. Ist $x([Si])$ der Anteil der Silizium-Atome in einem Cluster mit n Silizium-Atomen je Cluster bei gegebener Konzentration $[Si]$, so beträgt die Konzentration der Cluster $x([Si]) \cdot [Si]/n$ und die Größe d_C eines (würfelförmigen) Kristallits (incl. des dazugehörigen Clusters) berechnet sich zu

$$d_C = (x([Si]) \cdot [Si]/n)^{-1/3}. \quad (5.2)$$

Aus den Grenzen des Übergangsbereichs und dem Anteil der Silizium-Atome in Clustern kann damit ein Bereich für die Größe der Kristallite ermittelt werden. Es ergibt sich ein starker Anstieg der Kristallitgröße mit steigender Anzahl von notwendigen Silizium-Atomen im Volumen, wie in Abbildung 5.20 gezeigt.

Aus den Ergebnissen der SAED- und XTEM-Untersuchungen kann die wahrscheinliche Kristallitgröße auf einen Bereich von 10 nm bis 50 nm eingeschränkt werden: Wäre die Größe unter 10 nm, so wäre eine Ausrichtung der einzelnen Kristallite entlang einer Vorzugsrichtung nicht mehr möglich, und in den SAED-Aufnahmen würden neben den auch schon vorher vorhandenen Reflexen keine zusätzlichen Reflexe mehr auftauchen, sondern nur Ringe entstehen. Andererseits kann die Kristallitgröße 50 nm nicht überschreiten, da ansonsten keine “homogene“ polykristalline Schicht in den XTEM-

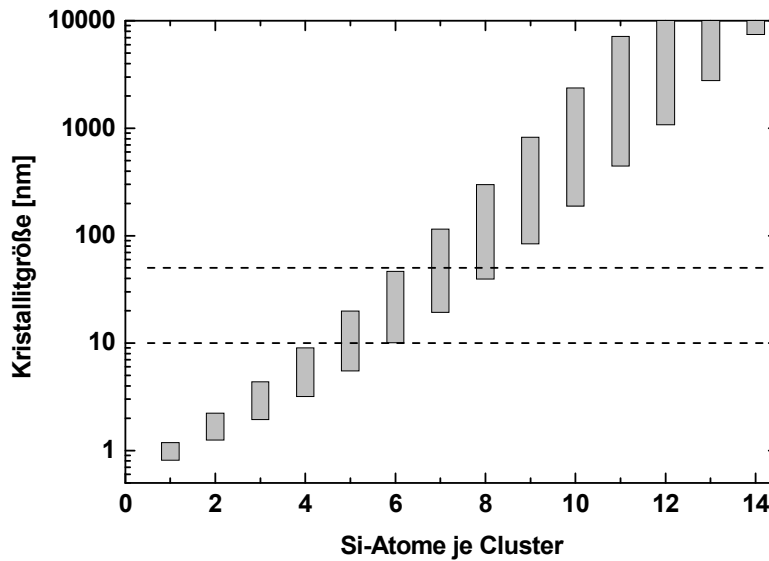


Abbildung 5.20: Simulierte Kristallitgröße in polykristallinem AlN in Abhängigkeit der zur Clusterbildung notwendigen Anzahl der Silizium-Atome je Cluster.

Untersuchungen festgestellt werden könnte. Dies lässt darauf schließen, dass unter den in der Simulation angenommenen Bedingungen die Cluster etwa sechs Silizium-Atome enthalten müssen, um polykristallines Wachstum hervorzurufen.

5.8 Versetzungsdichte

5.8.1 Einfluss des Silizium-Flusses auf die Versetzungsdichten

TEM-Untersuchungen erlauben eine direkte Bestimmung der Versetzungsdichten. Hierbei kann jedoch nur ein kleiner Teil der Probe untersucht werden, zudem ist ein erheblicher experimenteller Aufwand vonnöten. Die Röntgendiffraktometrie bietet ebenfalls die Möglichkeit, die Dichten der Schrauben- und Stufenversetzungen abzuschätzen (siehe Kapitel 4.2.5) und deren Abhängigkeit von der Silizium-Konzentration zu ermitteln.

Aus der Halbwertsbreite der am (00.2)-Reflex gemessenen rocking curve $\Delta\Omega$ kann nach Gleichung 4.21 unter Vernachlässigung anderer Beiträge zur FWHM der rocking curve eine obere Grenze für die Schraubenversetzungsdichte berechnet werden. Abbildung 5.21 zeigt die Dichte der Schraubenversetzungen für Stickstoff-reich sowie für Metall-reich gewachsenen Schichten in Abhängigkeit des Silizium-Flusses.

Die Schraubenversetzungsdichte in Metall-reich hergestellten Proben ist um etwa einen Faktor 5 höher als in Stickstoff-reich gewachsenen Proben, mit Ausnahme der sehr hoch dotierten Schichten. Die Versetzungsdichte der Metall-reich hergestellten AlN-Schichten weist überraschenderweise eine ähnliche Abhängigkeit vom Silizium-Fluss auf, was bedeutet, dass Silizium zumindest während der Nukleationsphase auch das Wachstum unter Metall-reichen beeinflussen kann. Undotiertes (Metall-reich hergestelltes) AlN besitzt eine Schraubenversetzungsdichte von etwa 10^9 cm^{-2} . Bei einem Silizium-Fluss von $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ weist die Schraubenversetzungsdichte ein Minimum

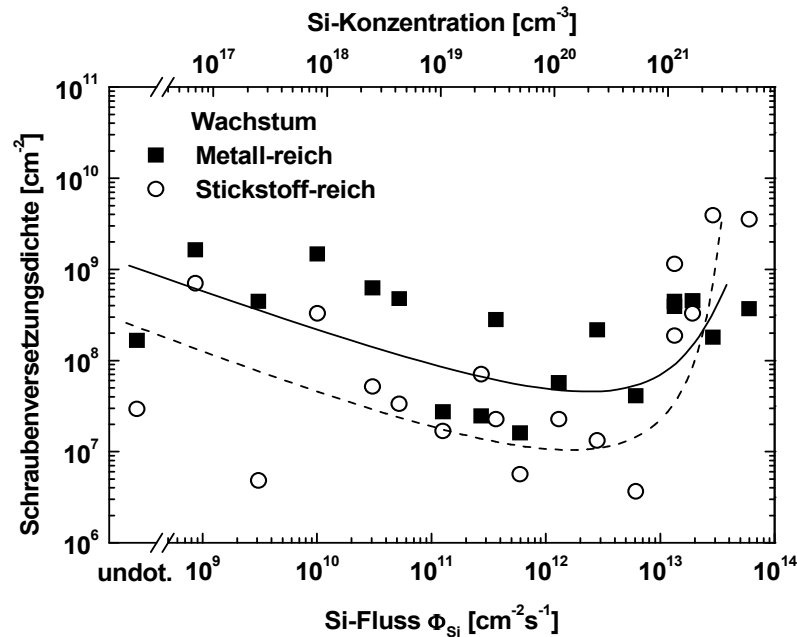


Abbildung 5.21: Dichte der Schraubenversetzungen in Abhängigkeit vom Silizium-Fluss. Die obere Skala, welche die Silizium-Konzentration zeigt, gilt nur für Stickstoff-reich gewachsene Proben.

von etwa 10^8 cm^{-2} auf. Eine Erhöhung des Silizium-Flusses führt zu einem Anstieg der Versetzungsdichte auf bis zu $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Die Dichte der Schraubenversetzungen in Stickstoff-reich gewachsene Proben durchläuft ebenfalls ein Minimum, hier hat die Versetzungsdichte jedoch nur einen Wert von etwa 10^7 cm^{-2} bei $[Si] = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Undotiertes AlN hat in diesem Fall eine Versetzungsdichte von ca. 10^8 cm^{-2} , für sehr hohe Dotierungen wird eine Versetzungsdichte von ca. $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ beobachtet.

Aus der Halbwertsbreite der am (10.1)-Reflex gemessenen rocking curve wird die Stufenversetzungsdichte bestimmt. Abbildung 5.22 zeigt deren Abhängigkeit vom Silizium-Fluss für Metall-reich und Stickstoff-reich hergestellte Proben.

Die Stufenversetzungsdichte zeigen in Metall-reich hergestellten AlN-Schichten keine Abhängigkeit vom Silizium-Fluss. Die Versetzungsdichte beträgt etwa $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. In Stickstoff-reich gewachsenen Proben beträgt die Stufenversetzungsdichte für $[Si] < 1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ebenfalls $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Mit steigender Silizium-Konzentration durchläuft die Versetzungsdichte ein Maximum von etwa $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ für $[Si] = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und sinkt bei einer weiteren Erhöhung der Silizium-Konzentration auf $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ für $[Si] = 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ab.

Damit folgt der Verlauf der Stufenversetzungsdichte dem des Gitterparameters c_{NR} von Stickstoff-reich gewachsenen AlN:Si-Epischichten. Das Maximum der Versetzungsdichte tritt jedoch bei einer geringfügig höheren Silizium-Konzentration auf.

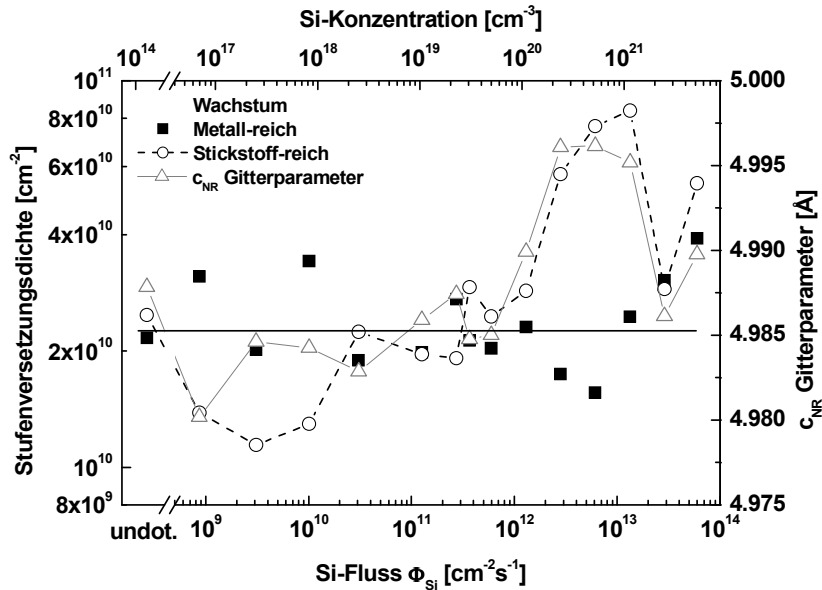


Abbildung 5.22: Stufenversetzungsdichte in Metall-reich und Stickstoff-reich hergestellten AlN-Epischichten in Abhängigkeit vom Silizium-Fluss. Die obere Skala, gilt nur für Stickstoff-reich gewachsene Proben. Ebenso gezeigt ist der Gitterparameter c_{NR} von Stickstoff-reich hergestellten AlN:Si-Epischichten.

5.8.2 Bildung von Versetzungen

Die ermittelten Abhängigkeiten der Versetzungsdichten von der Silizium-Konzentration erlauben eine Unterscheidung der Bildungsmechanismen der Versetzungen. Schraubenversetzungen werden nach der Nukleation aufgrund des Zusammenwachsens von zwei oder mehreren Kristalliten mit unterschiedlichen Stapelfolgen gebildet. Ebenso können atomare Stufen im Substrat für eine Verschiebung der Stapelfolgen sorgen [Ruv 99]. Alternativ kann dieses Zusammenwachsen zur Bildung von DPBs führen, wie sie auch in der SAED-Untersuchung festgestellt wurden. Aufgrund der Unterstützung von Silizium während der Nukleationsphase (siehe Kapitel 5.2) wird die Bildung größerer Kristallite durch die Zugaben von Silizium gefördert. Hierdurch wird die Anzahl der koaleszierenden Kristallite und damit die Anzahl der Korn- und Domängengrenzen reduziert. Dies führt zu einer Reduktion der Schraubenversetzungsdichte. Dieser Effekt kann auch bei Metall-reich gewachsenen Schichten festgestellt werden. In diesem Fall kann Silizium das Wachstum nur zu Beginn unterstützen, d.h. ehe sich die metallische Aluminium-Schicht ausgebildet hat.

Im Gegensatz dazu gibt es zwei Mechanismen zur Bildung von Stufenversetzungen: Zum einen bewirkt die Heteroepitaxie von AlN auf Saphir eine Gitterfehlانpassung, welche zwar durch ein Koinzidenzgitter teilweise ausgeglichen werden kann, jedoch immer noch eine Stufenversetzungsdichte von etwa 10^{10} cm^{-2} erzeugt [Kai 98, Keh 01]. Andererseits werden Stufenversetzungen zur Verspannungsreduktion gebildet. Dies ist in Abbildung 5.22 daran zu erkennen: Der Anstieg des c_{NR} Gitterparameters bzw. der Verspannung ist gegenüber dem Anstieg der Versetzungsdichte zu geringeren Silizium-Konzentrationen verschoben. Dies bedeutet, dass die Stufenversetzungsdichte erst dann

ansteigt, nachdem eine kritische Verspannung von ca. 2.5 GPa im Kristall aufgebaut worden ist.

Sowohl bei der Bildung der Schrauben- als auch der Stufenversetzungen ist der Einfluss des Siliziums maßgeblich: Epitaktische Schichten, welche unter dem Einfluss des Siliziums gewachsen werden und daher aus verhältnismäßig großen Kristalliten aufgebaut sind, besitzen deutlich weniger Schraubenversetzungen, dafür aber wesentlich mehr Stufenversetzungen als z.B. undotierte Schichten mit Kristalliten "normaler" Größe. Dies wirkt sich unmittelbar auf das Verhältnis der Versetzungsdichten aus. Übereinstimmend mit anderen Berichten zu Gruppe III-Nitriden (z.B. [Lee 04, Bai 06]) ist die Stufenversetzungsdichte höher als die Schraubenversetzungsdichte. Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen, welche ein Verhältnis der Dichten von etwa einer Größenordnung finden, wird in den hier untersuchten Schichten ein deutlich höheres Verhältnis von 2 – 3 Größenordnungen festgestellt (siehe Abbildung 5.23).

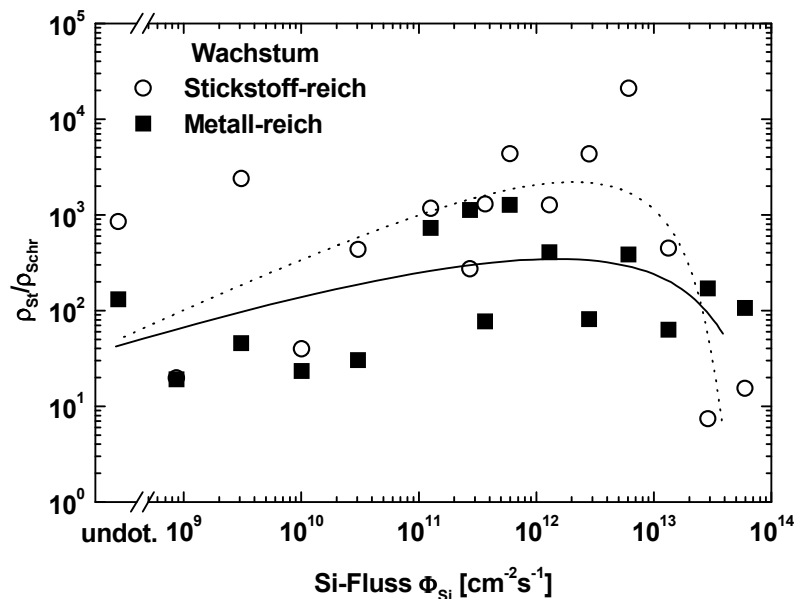


Abbildung 5.23: Verhältnis der Stufenversetzungsdichte ρ_{St} zur Schraubenversetzungsdichte ρ_{Schr} als Funktion des Silizium-Flusses.

Im Falle von Stickstoff-reich gewachsenen Proben erhöht sich das Verhältnis mit steigender Silizium-Konzentration von etwa 50 für undotiertes und leicht dotiertes AlN auf mehr als drei Größenordnungen für $[Si] = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, gefolgt von einem Rückgang auf etwa 10 bei den höchstdotierten Schichten. Eine ähnliche Abhängigkeit ist auch für Metall-reich gewachsene Schichten beobachtbar, jedoch deutlich weniger ausgeprägt. Das maximale Verhältnis beträgt etwas mehr als zwei Größenordnungen. In diesem Verhältnis spiegelt sich vor allem die Abhängigkeit der Schraubenversetzungsdichte vom Silizium-Fluss wider.

5.9 Heterogene Verspannung

Die hohen Konzentrationen von Versetzungen sowie von Fremdatomen induziert eine heterogene Verspannung in den Epischichten. Diese kann mittels der in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Williamson-Hall-Analyse bestimmt werden. Abbildung 5.24 zeigt die so erhaltene Abhängigkeit der heterogenen Verspannung von der Silizium-Konzentration.

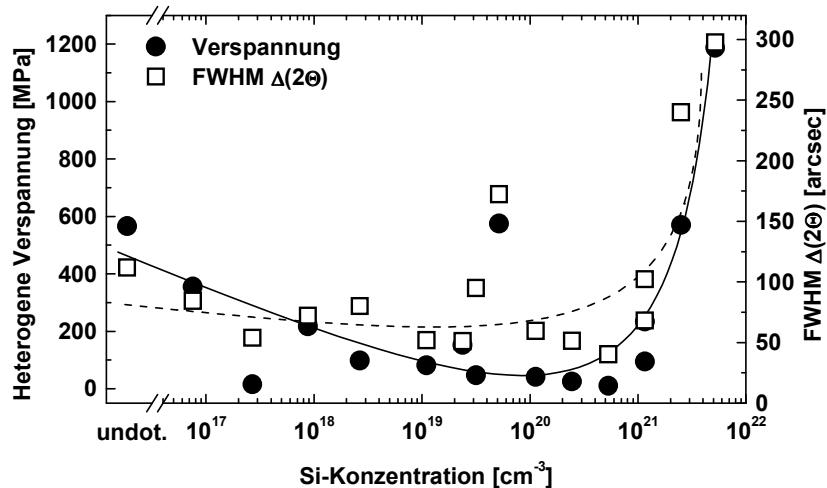


Abbildung 5.24: Heterogene Verspannung und die Halbwertsbreite FWHM $\Delta(2\theta)$ der am (00.2)-Reflex aufgenommenen $2\theta/\Omega$ -scans in Abhängigkeit von der Silizium-Konzentration.

Mit steigender Silizium-Konzentration nimmt die Verspannung von 500 MPa bei undotiertem AlN auf weniger als 50 MPa bei $[Si] = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ab. Eine höhere Silizium-Konzentration erzeugt eine heterogene Verspannung von mehr als 1 GPa im Falle der am höchsten dotierten Schichten.

Diese Abhängigkeit kann auch durch eine Analyse der Halbwertsbreite der $2\theta/\Omega$ -scans erkannt werden, wenngleich diese Methode im Vergleich zur Williamson-Hall-Analyse weniger empfindlich ist. Für eine Silizium-Konzentration von bis zu $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich eine FWHM von etwa 60 – 75 arcsec, entsprechend einer vertikalen Kohärenzlänge von ca. 400 nm – 500 nm, was etwa $1/3 - 1/2$ der Dicke der AlN:Si-Schicht entspricht.

Die deutliche Abweichung des Messpunktes bei $[Si] = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ist kein Messartefakt, wie durch die beiden unabhängigen Messmethoden bestätigt wird. Der Ursprung der heterogenen Verspannung ist nicht bekannt.

Die Abhängigkeit der heterogenen kompressiven Verspannung folgt dem Trend der Schraubenversetzungsdichte (die Stufenversetzungen sind bei den verwendeten scans praktisch nicht detektierbar) bzw. der inversen lateralen Kristallitgröße. Dies legt nahe, dass die hauptsächliche Quelle der Verspannung die Versetzungen sowie die Korngrenzen sind. Im Falle der am höchsten dotierten Schichten wird aufgrund der zahlreichen Grenzflächen in den polykristallinen Phasen übermäßig viel Verspannung aufgebaut.

Kapitel 6

Elektrische Eigenschaften von AlN:Si

Entscheidend für einen Einsatz von AlN in Bauelementen sind dessen elektrischen Eigenschaften sowie die Möglichkeit, diese gezielt durch Dotieren mit Silizium beeinflussen zu können. Da ein effektiver Einbau von Silizium in AlN nur unter Stickstoffreichen Wachstumsbedingungen stattfindet (siehe Kapitel 3.2 – 3.5), beschränkt sich die Diskussion im folgenden auf Stickstoff-reich gewachsene AlN:Si-Proben. Neben der gewünschten Dotierung mit Silizium sind einige weitere Verunreinigung in den Epischichten vorhanden, wie z.B. Kohlenstoff und vor allem Sauerstoff, welche die elektrischen Eigenschaften ebenfalls beeinflussen können. Solche Fremdatome können sog. DX-Zentren ausbilden.

6.1 Das DX-Zentrum in AlN

Der Name “DX-Zentrum“ leitet sich von zwei parallel auftretenden Effekten ab [Lan 79]: Die Defekt-Konzentration ist in der Regel proportional zur Konzentration von flachen Donatoren (daher die Verbindung zum Donator “D“) und diese Art von Defekt verhält sich entschieden nicht wie ein “effektiver-Masse-Defekt“, sondern wie ein unbekannter (“X“) Defekt. Ursprünglich wurde dieser Name für einen speziellen Defekt in AlGaAs eingeführt, jedoch können DX-Zentren in allen Halbleitern gebildet werden, sowohl in stark ionischen (z.B. AlN), als auch in nahezu kovalenten Halbleitern wie z.B. InSb [Por 74, Dmo 76].

Viele Defekte in Festkörpern sind zu einem gewissen Grad mit der Verspannung des Kristallgitters verbunden, etwa eine Gitterfehlstelle oder auch flache Donatoren oder Akzeptoren, deren Tiefe von der Verspannung des Kristalls abhängt. Die Bildung eines DX-Zentrums ist zudem mit einer lokalen Relaxation des Kristallgitters verbunden.

Wird ein Fremdatom in AlN z.B. auf einem Aluminium-Platz substitutionell eingebaut, so sollte es vier Bindungen zu den angrenzenden Stickstoff-Atomen ausbilden. Bei Einbau eines kleinen Atoms (C, Si, O) kann der “ideale“ Bindungsabstand zwischen dem Fremdatom und den Stickstoff-Atomen sehr viel kleiner sein (z.B. Al-N: 1.9 Å [Wei 96], Si-N: 1.7 Å [Jia 02] und Al-O: 1.76 Å – 1.98 Å [Sha 00]), wodurch es zu einer Verspannung des Gitters kommt. Diese Verspannung kann durch z.B. durch Aufbrechen einer der vier Bindung abgebaut werden.

Silizium wird in AlN präferentiell substitutionell auf Aluminium-Gitterplätzen eingebaut. Die möglichen Szenarien für gebrochene atomare Bindungen sind in Abbildung 6.1 skizziert. Beim γ -broken bond bricht die Bindung zu einem Stickstoff-Atome in einer darüberliegenden bilayer auf, d.h. in c -Richtung. Im Gegensatz dazu gibt beim α -broken bond eine der drei Bindungen des Fremdatoms zu einem der Stickstoff-Atome in der gemeinsamen bilayer nach.

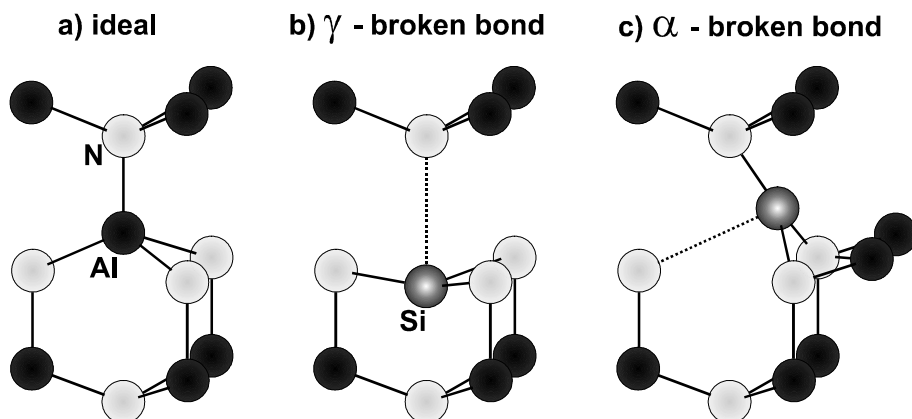


Abbildung 6.1: Idealer AlN-Kristall [a)] und die beiden Möglichkeiten für das Aufbrechen einer Bindung zwischen einem Silizium-Atom auf einem Aluminium-Gitterplatz und dessen Stickstoff-Nachbarn: b) γ -broken bond und c) α -broken bond. Gebrochene Bindungen sind gepunktet eingezeichnet. (nach [Par 97])

Wird jedoch z.B. Sauerstoff eingebaut, so geschieht dies substitutionell auf Stickstoff-Gitterplätzen, wodurch sich die in Abbildung 6.2 skizzierten Möglichkeiten für das Aufbrechen von Bindungen ergeben.

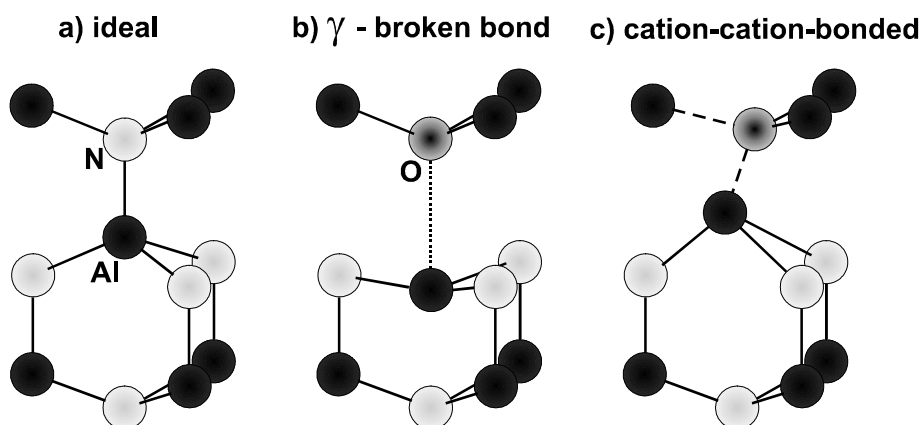


Abbildung 6.2: a) idealer AlN-Kristall; b) Möglichkeit für das Aufbrechen einer Bindung (gepunktet eingezeichnet) zwischen einem Sauerstoff-Atom auf einem Stickstoff-Gitterplatz und dessen Aluminium-Nachbarn in der benachbarten bilayer: γ -broken bond; c) Lockerung zweier Bindungen zu Aluminium-Atomen bei gleichzeitiger Verschiebung des Fremdatoms: cation-cation-bonded. (nach [Par 97])

Neben der γ -broken bond Konfiguration ist hier die sogenannte cation-cation-bonded (CCB) Konfiguration möglich. Das Sauerstoff-Atom verschiebt sich hierbei in Richtung zweier benachbarter Aluminium-Atome, wobei die Bindungen zu den beiden anderen Aluminium-Atome gelockert werden. Durch das Lockern bzw. Aufbrechen von Bindungen können die einzelnen Atome sich in einer energetisch günstigeren Konfiguration anordnen. Aufgrund der Verschiedenartigkeit dieser Relaxationen ergeben sich demnach auch unterschiedliche Energiegewinne und andere energetische Niveaus der resultierenden Defekte. In allen Fällen kostet das Aufbrechen einer Bindung jedoch erheblich mehr Energie, als durch die Gitterrelaxation gewonnen wird, weshalb ein Fremdatom in einem nicht zu stark verspannten Kristall alle vier Bindungen beibehält. Unterschreitet jedoch der Abstand zweier Fremdatome eine kritische Länge, so kann eines der Fremdatome ein überzähliges Elektron an das andere abgeben, wobei zusätzliche elektronische Energie durch die Paarung der beiden Elektronen frei wird (siehe Abbildung 6.3). Insgesamt kann dann evtl. der Energiegewinn aus Gitterrelaxation und Elektronenpaarung die Bindungsenergie übersteigen.

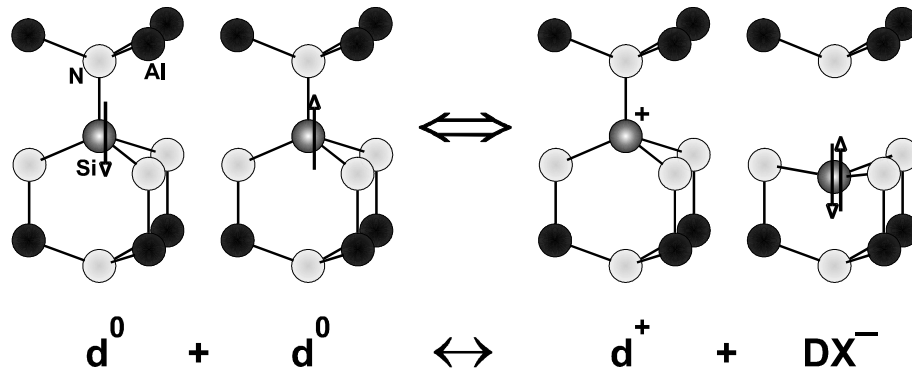


Abbildung 6.3: Elektronentransfer zwischen zwei Fremdatomen und Aufbrechen einer Bindung, gezeigt am Beispiel zweier γ -broken bond Konfigurationen. Die Pfeile symbolisieren die Elektronen mit ihren jeweiligen spins.

Aus zwei neutralen flachen Donatoren d^0 entsteht somit ein einfach positiv geladener Atomrumpf sowie ein negativ geladenes DX-Zentrum:



Die Energie U wird dabei frei und muss zusätzlich aufgewendet werden, um z.B. ein Elektron zum Stromtransport aktivieren zu können. Dies wird auch bei der Darstellung im Konfigurations-Koordinaten-Diagramm deutlich (Abbildung 6.4, [Wal 98]), welches am Beispiel eines Sauerstoff-DX-Zentrums die Gesamtenergie von Kristallgitter und Elektronen in Abhängigkeit von der Verschiebung des Fremdatoms aus der Ruhelage des normalerweise an diesem Platz ansässigen Atoms angibt.

Bei genügend hoher Verschiebung des Fremdatoms und der Überwindung der energetischen Barriere E_C kann die Summe aus elektronischer und Gitter-Energie abgesenkt werden. Hierdurch wird das negativ geladene DX-Zentrum O^- im Vergleich zum flachen neutralen Donators O^0 energetisch stabiler. Um diesen Zustand wieder in einen normalen flachen Donator-Zustand zurück zu verwandeln, wird die Energie E_E benötigt. Neben der starken Absenkung des Donator-Niveaus zeichnet sich das DX-Zentrum

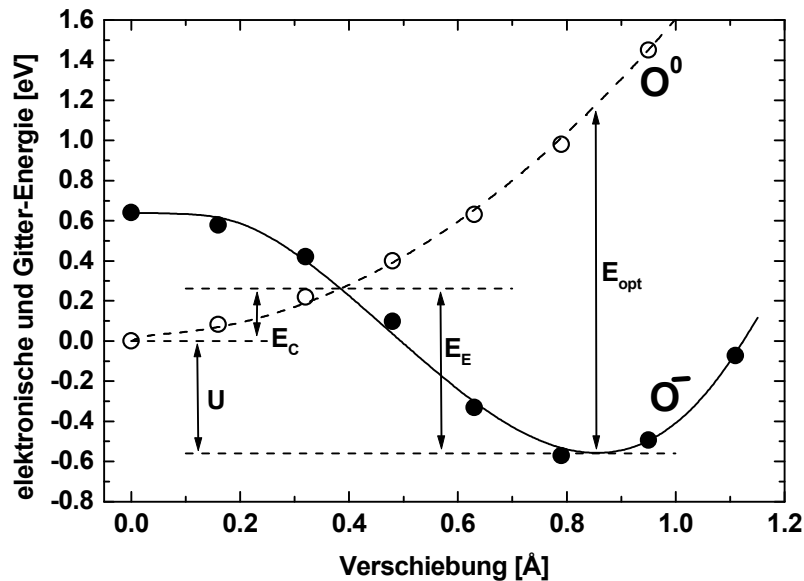


Abbildung 6.4: Theoretisch von C.G. Van de Walle [Wal 98] berechnetes Konfigurations-Koordinaten-Diagramm eines Sauerstoff-DX-Zentrums in AlN. U ist der Energiegewinn durch die DX-Formation, E_{opt} die optische Ionisierungsenergie, E_E und E_C sind die energetischen Barrieren für die Auflösung bzw. die Bildung des DX-Zustandes.

durch die Möglichkeit aus, in dem um die Energie U höher liegenden lokalen Minimum bei keiner Verschiebung des Fremdatoms zeitweise Elektronen zu speichern. Dies kann sich z.B. durch Persistenzeffekte beim Stromtransport bemerkbar machen.

Die wichtigsten Verunreinigungen in MBE-gewachsenem AlN sind Sauerstoff und Kohlenstoff (siehe Kapitel 3.6). Silizium ist hingegen der vielversprechendste Dotierstoff um n -Typ AlN zu erhalten. In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse theoretischer Berechnungen zur Bildung und Stabilität von DX-Zentren durch Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium in AlN zusammengefasst. Dem zufolge bilden Kohlenstoff und Sauerstoff DX-Zentren in AlN, über die exakte atomare Konfiguration (α -BB oder γ -BB) herrscht jedoch Uneinigkeit. Bezüglich der Bildung eines DX-Zentrums aus Silizium kann keine eindeutige Aussage aus den Berechnungen gewonnen werden, da sowohl stabile DX-

Referenz	Kohlenstoff C _N	Sauerstoff O _{Al}	Silizium Si _{Al}
[Mat 96]		γ -BB	
[Bog 97]	γ -BB		γ -BB
[Par 97]	α -BB, γ -BB	α -BB	α -BB
[Wal 98]		γ -BB	instabil

Tabelle 6.1: Ergebnisse theoretischer Berechnungen zur Bildung und Stabilität eines DX-Zentrums in AlN verursacht durch Kohlenstoff, Sauerstoff oder Silizium. “BB“ bedeutet broken bond, “instabil“ deutet an, dass kein DX-Zentrum gebildet wird.

Zentren vorhergesagt werden [Bog 97, Par 97], als auch die Instabilität gegenüber der DX-Bildung [Wal 98].

Experimentellen Ergebnissen zufolge gibt es Anzeichen dafür, dass Silizium in AlN ein DX-Zentrum ausbildet. Zeisel *et al.* [Zei 00] konnten ein solches DX-Verhalten von Silizium in AlN ($[Si] = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ mittels spektral aufgelöster Photoleitung und paramagnetischer Resonanz beobachtet.

Skierbiszewski *et al.* [Ski 99] stellten in Silizium-dotiertem $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.52 \leq x \leq 0.58$; $[Si] = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \dots 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) eine energetische Absenkung der energetischen Niveaus von Silizium mit steigendem Aluminium-Gehalt fest. Hierbei existieren der effektive-Masse-Zustand und das DX-Zentrum gleichzeitig. Das Niveau des Silizium-DX-Zentrums befindet sich ab einem Aluminium-Gehalt von etwa $x = 0.5$ innerhalb der Bandlücke und sinkt mit steigendem Aluminium-Gehalt (ca. $\partial E_{DX}/\partial x \approx -0.7 \text{ eV}$). Ab einem Aluminium-Gehalt von $x = 0.6$ ist das Silizium-DX-Zentrum der Grundzustand. Bei diesen Untersuchungen wurde die Ladungsträgerdichte als Funktion eines hydrostatischer Druck von bis zu 1.5 GPa ermittelt. Aufgrund des hydrostatischen Drucks verringern sich beide Gitterparameter, aufgrund des Poisson-Verhältnisses von etwa 0.5 ist die Änderung des a Gitterparameters stärker als die des c Gitterparameters ausgeprägt. Daher erhöht sich das c/a -Verhältnis, d.h. die Einheitszelle wird in c -Richtung gestreckt und somit wird eine Ausbildung eines γ -broken bonds unterstützt.

6.2 Elektrische Eigenschaften von n -Typ AlN - Literaturübersicht

Theoretischen Berechnungen zufolge wird die Beweglichkeit von Elektronen in AlN bei Raumtemperatur durch Phononenstreuung begrenzt auf maximal $300 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ [Chi 94]. Hierbei wurde eine (zu hohe) effektive Elektronen-Masse von $0.48 m_e$ angenommen. Unter Verwendung einer effektiven Elektronen-Masse von $0.3 m_e$ [Vur 01] ergibt sich eine maximale Beweglichkeit bei Raumtemperatur von etwa $600 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Monte-Carlo-Simulationen des Elektronen-Transports in AlN [Alb 98] ergeben eine starke Abhängigkeit der Beweglichkeit sowohl von der Temperatur, als auch von der Ladungsträgerdichte und dem Kompensations-Verhältnis der Donatoren zu den Akzeptoren. Bei 300 K und einem Kompensations-Verhältnis von 0, d.h. ohne Kompensation von Donatoren, kann bei einer Donator-Konzentration von $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ eine Elektronenbeweglichkeit von bis zu $850 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ erreicht werden. Eine Erhöhung der Donator-Konzentration führt zu einer Erniedrigung der Beweglichkeit auf etwa $300 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Trotz der Unklarheiten bezüglich des Verhaltens von Silizium in AlN gilt es als der vielversprechendste Donator. Abbildung 6.5 gibt einen Überblick über die in der Literatur berichteten Elektronenkonzentrationen und Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Silizium-Donator-Konzentration.

Mit zunehmender Silizium-Konzentration wird ein Anstieg der Elektronenkonzentration sowie eine Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit beobachtet, wie es nach theoretischen Berechnungen zu erwarten ist. Ein Vergleich zwischen der Silizium-Konzentration und der Elektronenkonzentration zeigt, dass die Dotiereffizienz von Silizium sehr gering ist. Die beobachtete Ladungsträgerkonzentration ist daher sehr gering

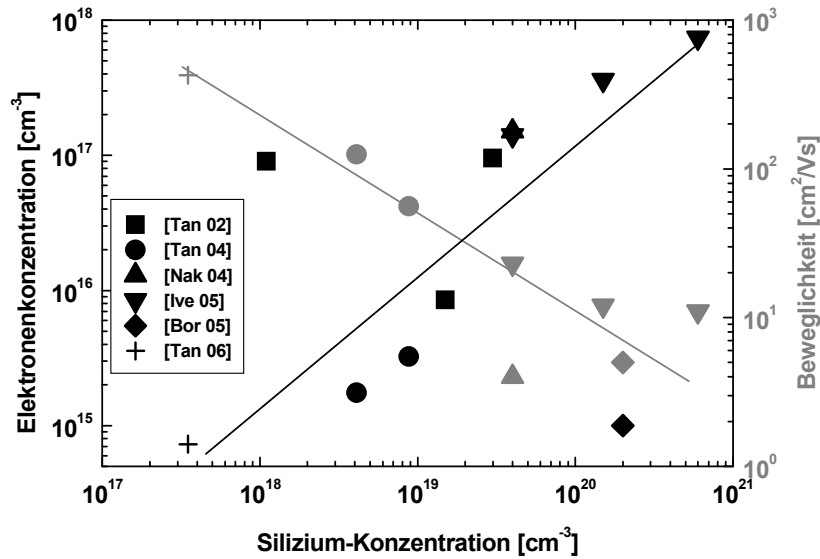


Abbildung 6.5: Elektronenkonzentrationen und Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Silizium-Donator-Konzentration. Die AlN-Schichten wurden folgendermaßen hergestellt: mit MOVPE auf SiC [Tan 02, Tan 04, Tan 06]; mit MOCVD auf AlN-Template [Nak 04]; mit MBE auf SiC [Ive 05]; mit MBE auf Saphir [Bor 05].

($n < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [Ive 05]) und die maximale elektrische Leitfähigkeit beträgt lediglich $\sigma = 1.3 (\Omega\text{cm})^{-1}$ [Ive 05].

Sehr große Diskrepanzen gibt es bei den berichteten Werten für die Tiefe des Silizium-Donators. Es werden Aktivierungsenergien (z.B. der Leitfähigkeit oder der Ladungsträgerdichte) zwischen 86 meV und 254 meV festgestellt, unabhängig von der Herstellungsmethode (siehe Abbildung 1.7). Ebenso unsicher ist der Anstieg der Ladungsträgerdichte mit steigender Dotierkonzentration.

Taniyasu *et al.* [Tan 02] fanden in mittels MOVPE auf SiC hergestellten AlN-Schichten eine maximale Silizium-Konzentration von $[Si] = 1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, bis zu welcher ein Anstieg der Ladungsträgerkonzentration auf bis zu $n = 9.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zu beobachten ist¹. Eine weitere Erhöhung auf $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ führt zu einer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration, eine weitere Erhöhung der Silizium-Konzentration führt zu AlN Epi-Schichten mit einer sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit. Dies wird auf Autokompensation durch den zunehmenden Einbau von Silizium auf Stickstoff-Plätzen und damit die Bildung von Akzeptor-ähnlichem Si_N zurückgeführt. Ebenfalls möglich ist die Bildung von Aluminium-Fehlstellen, eines dreifachen Akzeptors bei einer hohen Silizium-Konzentration [Sta 99]. Die Bildung von DX-Zentren mit zunehmender Silizium-Konzentration ist ebenfalls nicht auszuschließen, insbesondere wenn in Betracht gezogen wird, dass durch den Einbau von Silizium in das AlN-Kristallgitter eine Gitterverzerrung induziert werden kann [Ski 99]. Ebenfalls möglich ist auch die zunehmende Bildung von Stickstoff-Fehlstellen V_N . Während diese in GaN flache Donatoren sind (etwa 30 meV tief), beträgt ihr energetischer Abstand zum Leitungsband in AlN

¹In derselben Veröffentlichung berichten Taniyasu *et al.* auch von einer AlN-Schicht mit $[Si] = 1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $n = 9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

etwa 260 bis 300 meV [Jen 89, Nep 04].

6.3 Probenpräparation und Meßmethoden

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von Silizium-dotiertem AlN wurden Ohm'sche Kontakte aufgebracht. Auf etwa 4 mm × 4 mm großen Proben wurden 30 nm Titan, gefolgt von 70 nm Aluminium durch thermisches Verdampfen aufgebracht. Diese Metalle wurden anschließend bei einer Temperatur von etwa 850 °C ca. 5 min lang einlegiert. Es wurden sowohl 2-Punkt- als auch 4-Punkt-Kontaktgeometrien hergestellt. Die Abstände zwischen den Kontakten betragen jeweils ca. 1 – 3 mm.

Konzentration und Beweglichkeit der Ladungsträger wurden aus Hall-Messungen ermittelt (van der Pauw-Geometrie [Pau 58]). Temperatur-abhängige Messungen liefern die Ionisierungsenergie der Silizium-Donatoren. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit σ der AlN:Si-Epischichten bei Raumtemperatur wurden Strom-Spannungs-Charakteristiken benutzt. Kontrollexperimente mit 4-Punkt-Messungen ergaben nahezu identische Ergebnisse.

Für Tieftemperatur-Messungen wurde die Temperatur der AlN:Si-Proben in einem Helium-Kryostaten zwischen Raumtemperatur und 4.2 K variiert. Hochtemperatur-Messungen wurden im Vakuum (ca. 10^{-7} mbar) zwischen Raumtemperatur und 750 °C durchgeführt.

6.4 Elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur

Wichtig für die Verwendbarkeit von AlN in elektronischen Bauelementen ist dessen elektrische Leitfähigkeit σ . Diese kann aus (linearen) Strom-Spannungs-Charakteristiken ermittelt werden:

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{I \cdot a}{U \cdot d \cdot b}. \quad (6.2)$$

j ist die Stromdichte, E die elektrische Feldstärke, I der Strom, U die Spannung und a , b und d bezeichnen den Abstand der Kontakte, die Breite der Proben sowie die Probendicke. Abbildung 6.6 zeigt die hieraus ermittelte Leitfähigkeit von AlN in Abhängigkeit von der Silizium-Konzentration.

Die ermittelte Abhängigkeit kann in drei Bereiche der Dotierkonzentration unterteilt werden. Im Bereich 1 ist ein Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Silizium-Konzentration zu beobachten. Undotiertes AlN weist eine Leitfähigkeit von weniger als $10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$ auf. Mit zunehmender Silizium-Konzentration steigt die Leitfähigkeit bis auf $4 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei $[Si] = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Eine weitere Erhöhung der Silizium-Konzentration führt zu einer Verringerung der Leitfähigkeit auf $4 \times 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei $[Si] = 5.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (Bereich 2). Wird jedoch eine Silizium-Konzentration von etwa $[Si] = 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ überschritten (Bereich 3), so erfolgt eine drastische Erhöhung der Leitfähigkeit auf bis zu $0.4 (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Die Leitfähigkeit von undotiertem AlN von etwa $5 \times 10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$ kann durch die hohe Konzentration von Verunreinigungen (siehe Kapitel 3.6) sowie mögliche Kristalldefekte wie Stickstoff-Fehlstellen oder domain phase boundaries erklärt werden. Zudem kann ein möglicher parasitärer Stromtransport entlang der defektreichen Grenzfläche

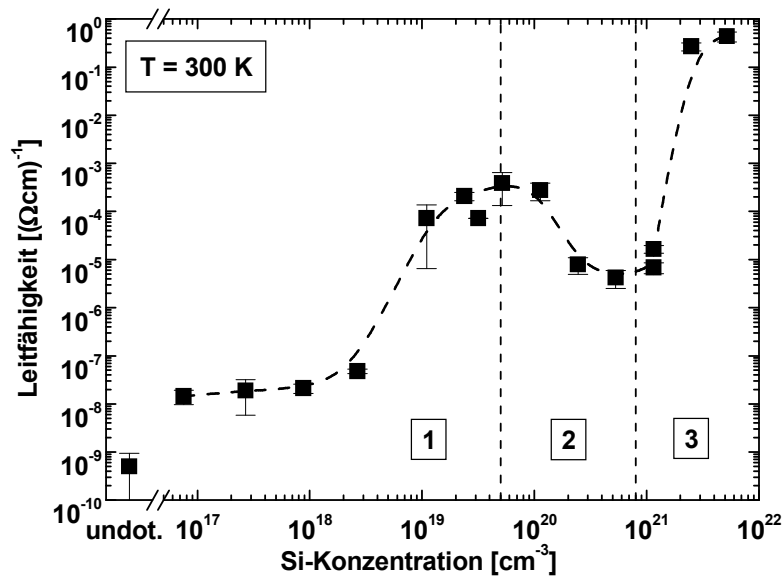


Abbildung 6.6: Elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von Silizium-dotiertem AlN in Abhängigkeit von der Silizium-Konzentration.

zwischen AlN und Saphir (siehe TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.15) nicht ausgeschlossen werden.

Mit steigender Silizium-Konzentration kann ein leichter Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet werden. Dieser Anstieg ist jedoch deutlich schwächer als aufgrund der Zunahme der Donator-Konzentration zu erwarten wäre. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das AlN:Si bei diesen verhältnismäßig geringen Silizium-Konzentrationen aufgrund von Verunreinigungen kompensiert ist. Ein möglicher Kandidat hierfür ist die hohe Verunreinigung mit Kohlenstoff (typischerweise $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; vgl. Abbildung 3.18). Eventuell vorhandene freie Elektronen werden von DX-Zentrum-bildenden Kohlenstoff-Atomen eingefangen und können daher nicht zum Stromtransport beitragen.

Übersteigt die Dichte der Silizium-Donatoren die der kompensierenden Verunreinigungen, so können freie Elektronen im Leitungsband existieren. Dies führt zu dem beobachteten starken Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmender Silizium-Konzentration, sobald diese größer als die Konzentration der Kohlenstoff-Verunreinigung ist.

Der Abfall der Leitfähigkeit mit steigender Silizium-Konzentration im Bereich 2 kann durch die zunehmende Verspannung des AlN erklärt werden. Im Dotierbereich von $[Si] = 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bis $[Si] = 8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ nimmt die biaxiale kompressive Verspannung um etwa 2.1 GPa zu (vgl. Abbildung 5.9). Dadurch wird der AlN-Kristall entlang der c -Achse gestreckt und es wird zunehmend wahrscheinlicher, dass z.B. die Bindung zwischen dem Silizium-Dotieratom und seinem in c -Richtung nächstgelegenen Stickstoff-Nachbaratom aufbricht (γ -broken bond; siehe Abbildung 6.1). Der Verlust an Gitterenergie wird dabei umso größer, je stärker der Kristall verspannt ist, d.h. die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von DX-Zentren sollte mit steigender Verspannung ebenfalls zunehmen.

Eine solche Autokompensation durch die Bildung von DX-Zentren wurde auch von Taniyasu *et al.* [Tan 02] vorgeschlagen. Allerdings findet im dort beschriebenen Fall die Sättigung der Leitfähigkeit mit steigender Silizium-Konzentration bereits bei einer etwa 10-mal niedrigeren Konzentration von $4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ statt. Dieser Unterschied könnte auf ein anderes Substrate (SiC) bzw. eine andere Wachstumsmethode (MOCVD) zurückzuführen sein.

Abbildung 6.7 zeigt zur Verdeutlichung des obigen Modells die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der biaxialen Verspannung (bestimmt aus der Position der c_{NR} Gitterparameter). Mit zunehmender Verspannung ist eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten.

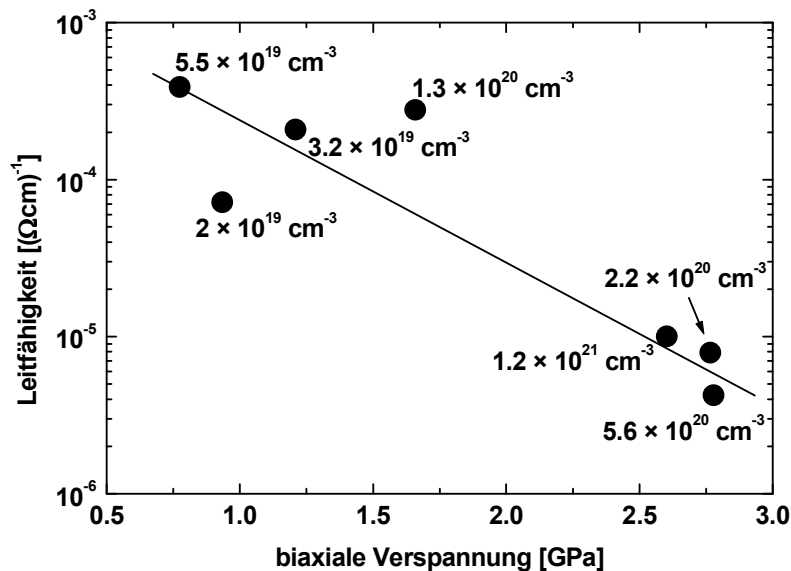


Abbildung 6.7: Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der biaxialen Verspannung für Silizium-Konzentrationen zwischen $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Die Verspannung wurde aus den c_{NR} Gitterparametern bestimmt.

Die (lokal) minimale elektrische Leitfähigkeit im Bereich einer Silizium-Konzentration von etwa $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ wird von zwei konkurrierenden Effekten bestimmt: Zunehmende Kompensation durch die Bildung von DX-Zentren und die zunehmende Bildung von polykristallinen Bereichen (siehe Kapitel 5.7). Aufgrund der dort sehr hohen Defektdichte sollte die Leitfähigkeit sehr hoch sein, ähnlich der defektreichen Grenzfläche zwischen AlN und dem Saphir-Substrat.

Der starke Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit für eine Silizium-Konzentration von mehr als $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ kann auf die Ausbildung eines Störbandes durch die vermehrte Bildung von polykristallinem $\text{Al}_x\text{Si}_y\text{N}$ zurückgeführt werden. Hierbei müssen Elektronen nicht mehr ins Leitungsband angeregt werden, sondern der Stromtransport findet nun hauptsächlich in diesem Störband statt. Hier handelt es sich um den sogenannten *variable range hopping transport*. Hinweise darauf ergeben sich aus der Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen.

6.5 Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit

6.5.1 Niedrige Temperaturen (4 K – 300 K)

Der Nachweis, dass sich für $[Si] > 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ tatsächlich ein Störband ausbildet, kann mittels der Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen erfolgen. Diese verhält sich in diesem Fall wie

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right]. \quad (6.3)$$

σ_0 ist die Leitfähigkeit bei $T = \infty$. Mittels des Parameters T_0 kann die Lokalisierung der den hopping transport unterstützenden Defekte bestimmt werden [Ito 00]:

$$kT_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2.8e^2}{\epsilon_r\eta} \quad (6.4)$$

η ist die Lokalisierungslänge.

Während es für Proben mit $[Si] \leq 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ aufgrund des Ausfrierens der Ladungsträger nicht möglich war, die Leitfähigkeit für Temperaturen unterhalb von etwa 200 K zu ermitteln, zeigten die sehr hoch dotierten Proben ein deutliches Signal in der 4-Punkt-Messung der Leitfähigkeit. Abbildung 6.8 zeigt die Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeit als Funktion von $T^{-1/4}$. Der lineare Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Leitfähigkeit und $T^{-1/4}$ ist ein klarer Hinweis auf variable range hopping transport.

Für die Lokalisierungslänge η ergeben sich folgende Werte:

$[Si]$	η
$2.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	70 nm
$5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	170 nm

Die hier gefundenen Werte für die Lokalisierungslänge stimmen etwa mit den aus Röntgenuntersuchungen bestimmten lateralen Kristallitgrößen von etwa 75 nm überein. Daher liegt die Vermutung nahe, dass der hopping transport im Wesentlichen zwischen einzelnen Kristalliten erfolgt. Ein hoher Anteil dieser Kristallite sollte sehr gut leitfähig sein, d.h. aus polykristallinem Material bestehen. Dies würde auch die sehr schlechte Leitfähigkeit von Proben mit einer Silizium-Konzentration von weniger als $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ erklären: Es sind noch nicht ausreichend polykristalline Bereiche gebildet worden, um den Strom effizient um die stark kompensierten Kristallite heranzuleiten.

Die höhere Lokalisierungslänge von 170 nm für AlN:Si mit $[Si] = 5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ kann dadurch erklärt werden, dass die Tendenz zur Ausbildung polykristallinen Materials mit der Silizium-Konzentration zunimmt (vgl. Kapitel 5.7) und somit größere Bereiche schlechteren Materials gebildet werden.

6.5.2 Hohe Temperaturen (300 K – 1000 K)

Die Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit von AlN:Si-Epischichten bei hohen Temperaturen ist in Abbildung 6.9 exemplarisch für eine undotierte sowie zwei Proben

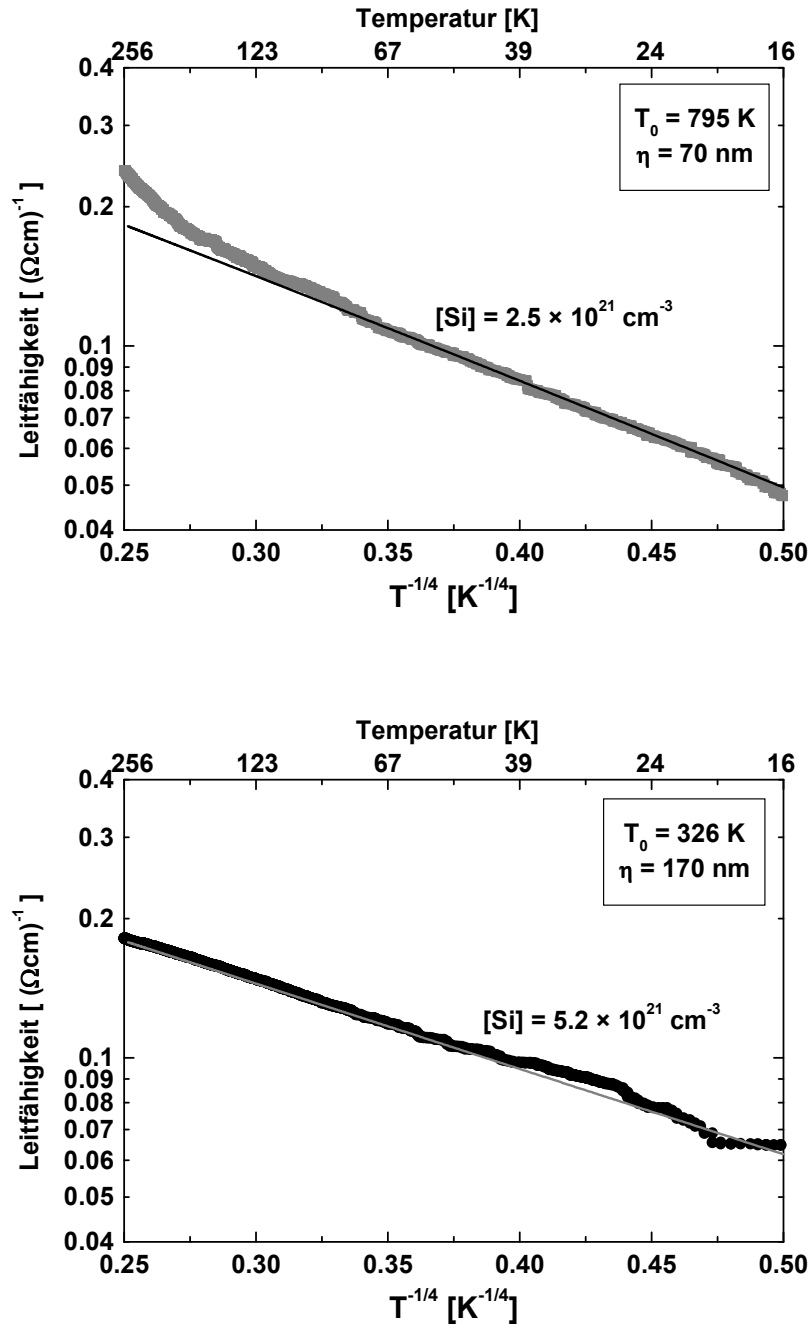


Abbildung 6.8: Leitfähigkeit von Silizium-dotiertem AlN mit $[Si] = 2.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (oben) und $5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (unten) als Funktion von $T^{-1/4}$. Der Fit-Parameter T_0 und die daraus berechnete Lokalisierungslänge sind jeweils angegeben.

mit Dotierkonzentrationen von $[Si] = 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und $[Si] = 5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ gezeigt.

Aufgrund des ausgebildeten Störbandes ist die Leitfähigkeit der am höchsten dotierten Probe ($[Si] = 5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) nur schwach thermisch aktiviert mit einer Aktivierungsenergie von lediglich $(48 \pm 2) \text{ meV}$. Im Gegensatz dazu zeigt die Leitfähigkeit von AlN:Si-Epischichten mit einer für die Ausbildung des Störbandes zu geringen Silizium-

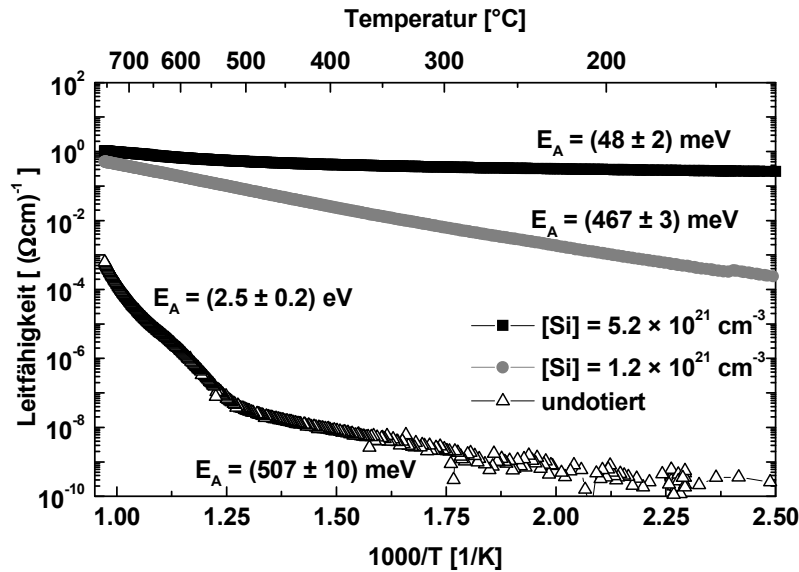


Abbildung 6.9: Arrhenius-Darstellung der Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit von AlN:Si mit Silizium-Konzentrationen: undotiert, $[Si] = 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und $[Si] = 5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Konzentration (hier: $[Si] = 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) eine deutliche Temperatur-Abhängigkeit. Hieraus kann eine thermische Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit von $(467 \pm 3) \text{ meV}$ bestimmt werden.

Die Leitfähigkeit von undotiertem AlN kann in zwei Bereiche unterteilt werden: zwischen Raumtemperatur und ca. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich eine Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit von $(507 \pm 10) \text{ meV}$. Mit zunehmender Temperatur ist die Aktivierung eines weiteren Defekts zu beobachten. Dieser besitzt eine Aktivierungsenergie von $(2.5 \pm 0.2) \text{ eV}$ - $0.5 \text{ eV} = (2 \pm 0.2) \text{ eV}$.

Bei geringen Temperaturen können eine Vielzahl von flachen Defekten zur Leitfähigkeit beitragen (siehe hierzu auch Abbildung 7.1). Hierzu gehören z.B. Stickstoff-Fehlstellen mit einer Aktivierungsenergie von $260 \text{ meV} - 300 \text{ meV}$ [Jen 89, Nep 04] oder Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigungen. Aufgrund dieser Vielzahl von möglichen Defekten kann die ermittelte Aktivierungsenergie von $(507 \pm 10) \text{ meV}$ nicht als Aktivierungsenergie eines einzelnen Defekts angesehen werden, sondern sie ergibt sich aus dem Zusammenspiel aller Defekte. Daher ist keine eindeutige Zuweisung möglich.

Ebenso schwer ist die Zuordnung eines Defektes zur beobachteten Aktivierungsenergie bei höheren Temperaturen. Aufgrund der zahlreichen Kandidaten ist auch hier die Aktivierungsenergie als das Resultat vieler möglicher Defekte zu interpretieren. Ein möglicher Kandidat für einen passenden Defekt ist jedoch eine mit Sauerstoff dekorierte Aluminium-Fehlstelle, wie auch optische Untersuchungen mittels Kathodolumineszenz (Kapitel 7.4) zeigen.

Aufgrund dieses zweiten Defekts bzw. Defektgruppe zeigt die Leitfähigkeit von Silizium-dotiertem AlN bei einer Temperatur von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ eine der bei Raumtemperatur qualitative ähnliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Silizium-Konzentration mit einer Leitfähigkeit zwischen $1 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$ (undotiertes AlN) und $3 (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei $[Si] = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Diese ist sogar höher als die Leitfähigkeit der Proben mit

$[Si] > 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ von lediglich etwa $1 (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit wurden im folgenden im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und $500 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt um eine Überlagerung des tatsächlichen Effekts durch diesen zusätzlichen Effekt aufgrund des tiefen Defekts auszuschließen. Abbildung 6.10 zeigt die so ermittelte Aktivierungsenergie von der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Silizium-Konzentration.

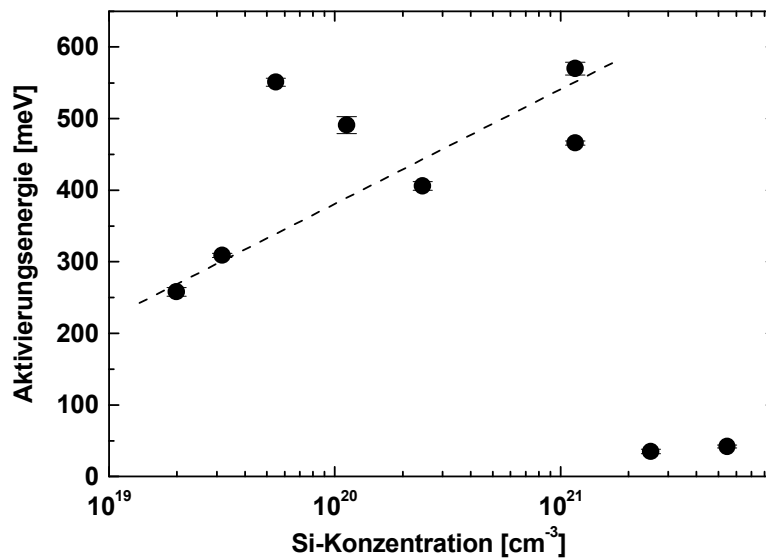


Abbildung 6.10: Thermische Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit als Funktion der Silizium-Konzentration.

Mit steigender Silizium-Konzentration von $[Si] = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf $[Si] = 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ wird auch ein Anstieg der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit von ca. 250 meV auf 550 meV beobachtet. Die theoretisch erwartete Variation der Beweglichkeit mit zunehmender Dotierkonzentration ist zu gering, um die Abhängigkeit der Leitfähigkeit zu erklären (vgl. [Alb 98]). Eine mögliche Erklärung kann die mit zunehmender Silizium-Konzentration ebenfalls steigende biaxiale Verspannung der Epischichten geben. Ein solcher Zuwachs der Verspannung kann die Bildung von DX-Zentren unterstützen und somit zu einer Verringerung der Ladungsträgerdichte führen.

6.6 Ladungsträgerdichte

Aufgrund des sehr hohen spezifischen Widerstandes der AlN:Si-Epischichten von z.T. mehr als $10^5 \Omega\text{cm}$ ist die Bestimmung der freien Ladungsträgerdichte auf einige wenige Proben beschränkt. Abbildung 6.11 zeigt die aus Hall-Messungen ermittelte Ladungsträgerdichte zusammen mit der Leitfähigkeit als Funktion der Silizium-Konzentration.

Die Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte ist der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Silizium-Konzentration sehr ähnlich. Dies bedeutet, dass die Leitfähigkeit im Wesentlichen durch die Ladungsträgerdichte bestimmt wird und die Beweglichkeit nur

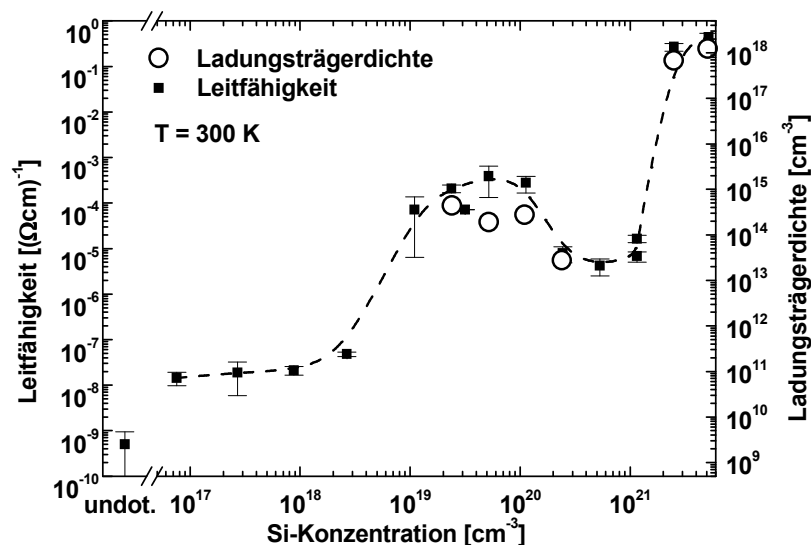


Abbildung 6.11: Leitfähigkeit und Ladungsträgerdichte von Silizium-dotiertem AlN in Abhängigkeit der Silizium-Konzentration.

eine untergeordnete Rolle spielt. Diese starke Abhängigkeit zeigt sich auch in den Resultaten der Untersuchungen der thermischen Aktivierung der Ladungsträgerdichte (siehe Abbildung 6.12).

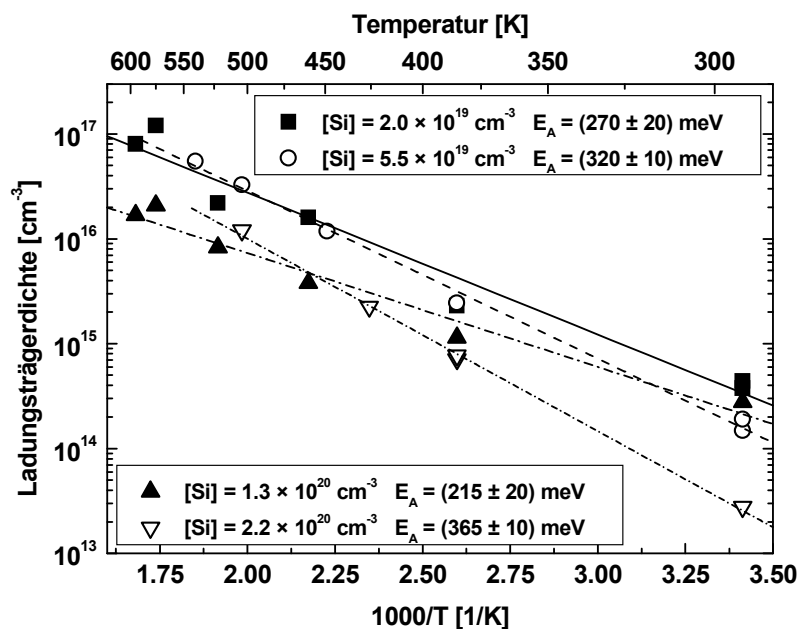


Abbildung 6.12: Arrhenius-Darstellung der aus Hall-Messungen bestimmten Ladungsträgerdichte.

Die Ladungsträgerdichte erhöht sich mit steigender Temperatur und ist bei etwa 600°C um mehr als zwei Größenordnungen höher im Vergleich zu den Werten bei Raum-

temperatur. Ein Vergleich der thermischen Aktivierungsenergien der Ladungsträgerdichte und der Leitfähigkeit verdeutlicht die dominante Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ladungsträgerdichte (Abbildung 6.13). Die ermittelten Aktivierungsenergien der Ladungsträgerdichte entsprechen (mit zwei Ausnahmen) sehr gut den Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit.

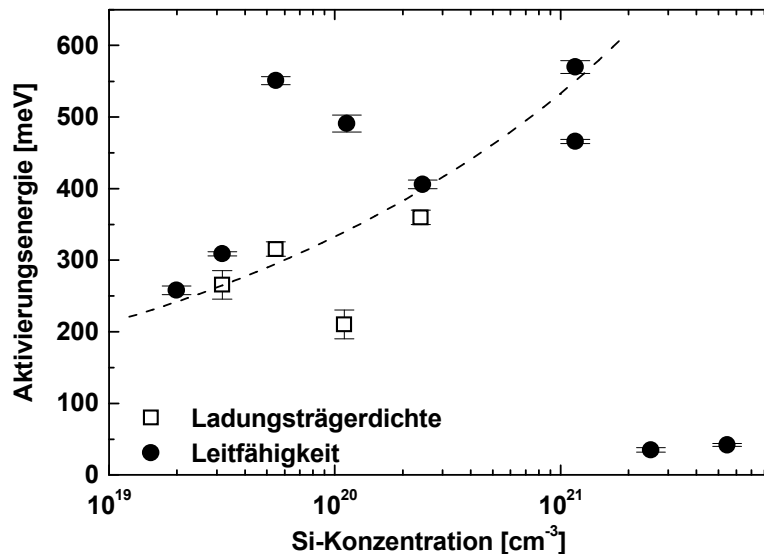


Abbildung 6.13: Thermische Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit und der Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Silizium-Konzentration.

Die starken Abweichung der Aktivierungsenergien von Leitfähigkeit und Ladungsträgerdichte für Silizium-Konzentrationen von etwa $[Si] = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $[Si] = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ können durch die relative starke thermische Aktivierung der Ladungsträgerbeweglichkeit (siehe Tabelle 6.2) erklärt werden.

Der starke Anstieg der Aktivierungsenergie bzw. der Tiefe des Donators kann durch die Bildung von Silizium-DX-Zentren erklärt werden. Mit zunehmender Silizium-Konzentration steigt die Verspannung und somit die Neigung zur Bildung von DX-Zentren. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Resultaten von Skierbiszewski *et al.* [Ski 99], die eine Abnahme der Ladungsträgerkonzentration mit zunehmender Verspannung feststellten.

Sehr hohe Dotierkonzentrationen führen zur Ausbildung eines Störbandes. Hierbei kann nicht zweifelsfrei unterschieden werden, ob das Störband aufgrund der hohen Silizium-Konzentration gebildet wird oder aufgrund der zunehmenden Dominanz polykristalliner Bereiche in der Epischicht (siehe Kapitel 5.6.2).

Mit steigender Silizium-Konzentration bzw. Verspannung der Epischicht scheint sich der Charakter der Silizium-Donatoren von einem “flachen“ Donator zu einem tiefen DX-Zentrum zu verändern. An diesen Proben durchgeführte Messungen der paramagnetischen Resonanz der Elektronen (electron paramagnetic resonance, EPR) zeigen jedoch keine eindeutigen Hinweise auf ein DX-Verhalten der Silizium-Donatoren [Hub 06]. Insbesondere ist keine Abhängigkeit der Spin-Dichte von der Silizium-Kon-

zentration zu erkennen, ebenso ist die Spin-Dichte kleiner als 10^{17} cm^{-3} und somit deutlich geringer als die Silizium-Dotierkonzentration.

Neben der Bildung von DX-Zentren könnte die Kompensation des AlN:Si auch durch den vermehrten Einbau von Silizium auf Stickstoff-Plätze geschehen. Diese könnten als Akzeptoren freie Elektronen binden bzw. mit dem überzähligen Elektron eines benachbarten Silizium-Atoms (auf einem Aluminium-Gitterplätzen) die freie Bindung absättigen.

6.7 Ladungsträger-Beweglichkeit

Aus dem Vergleich der Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit und der Ladungsträgerdichte (Abbildung 6.13) konnte bereits darauf geschlossen werden, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger eine schwächere Temperatur-Abhängigkeit als deren Konzentration besitzen sollte. Während die aus Hall-Messungen ermittelte Beweglichkeit der Elektronen in Proben mit einem ausgebildeten Störband ($[Si] > 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) bei Raumtemperatur etwa $1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ betragen, ist die Beweglichkeit in AlN:Si-Epischichten ohne ein solches Störband nur etwa $0.02 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ (siehe Abbildung 6.14).

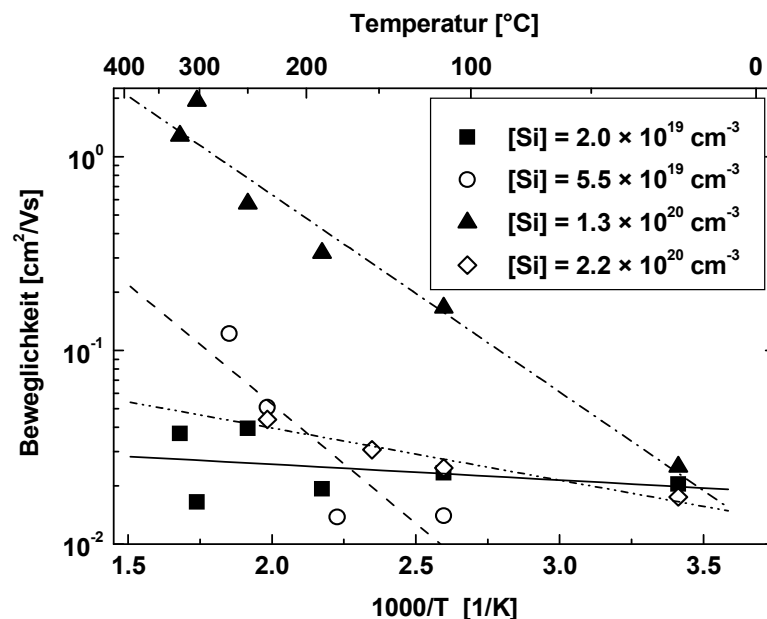


Abbildung 6.14: Arrhenius-Darstellung der Elektronen-Beweglichkeit in AlN:Si für verschiedene Silizium-Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur.

Unabhängig von der Silizium-Konzentration zeigt die Ladungsträger-Beweglichkeit in allen Proben eine thermisch aktivierte Zunahme. Während die Aktivierungsenergie dieser Zunahme für AlN:Si-Schichten mit $[Si] = 2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ nur $(15 \pm 10) \text{ meV}$ beträgt, steigt sie bei $[Si] = 5.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf 245 meV und sinkt bei einer weiteren Erhöhung der Silizium-Konzentration auf 53 meV bei $[Si] = 2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Diese sehr unterschiedlichen Temperatur-Abhängigkeiten erlauben die Bestimmung der limitierenden Faktoren der Beweglichkeit, wie z.B. die Streuung an neutralen Verun-

$[Si]$ [cm^{-3}]	2.0×10^{19}	5.5×10^{19}	1.3×10^{20}	2.2×10^{20}
$[O]$ [cm^{-3}]	5×10^{20}	2.7×10^{20}	6.4×10^{19}	4.4×10^{19}
$[C]$ [cm^{-3}]	8×10^{18}	3.6×10^{19}	3.5×10^{19}	1.6×10^{19}
$[Si] + [O] + [C]$ [cm^{-3}]	5.3×10^{20}	3.6×10^{20}	2.3×10^{20}	2.8×10^{20}
E_μ [meV]	15 ± 10	245 ± 50	200 ± 10	53 ± 5
n [cm^{-3}]	4.4×10^{14}	1.9×10^{14}	2.8×10^{14}	2.8×10^{13}
L_{lat} [nm]	537 ± 6	1895 ± 75	950 ± 20	1240 ± 30
ρ_{St} [cm^{-2}]	2.3×10^{10}	2.9×10^{10}	3.4×10^{10}	6.8×10^{10}
ρ_{Sch} [cm^{-2}]	7.1×10^7	5.7×10^6	2.3×10^7	1.3×10^7
rms Rauigkeit [nm]	3.7	4.0	1.2	0.5

Tabelle 6.2: Thermische Aktivierungsenergien der Beweglichkeit E_μ , Sauerstoff-Konzentration $[O]$, Kohlenstoff-Konzentration $[C]$, Ladungsträgerdichte n bei Raumtemperatur, laterale Kristallitgröße L_{lat} , die Dichten der Stufenversetzungen ρ_{St} sowie der Schraubenversetzungen ρ_{Sch} und die rms Oberflächenrauigkeit der untersuchten Proben mit der Silizium-Konzentration $[Si]$.

reinigungen. Tabelle 6.2 fasst hierzu einige wichtige Eigenschaften der untersuchten Proben zusammen.

In allen untersuchten Proben befindet sich eine hohe Konzentration von Fremdatomen. Insgesamt beträgt deren Konzentration stets mehr als $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Sollten diese Fremdatome nur tiefe elektronische Niveaus besitzen, so würden sie den Stromfluss hauptsächlich als neutrale Streuzentren beeinflussen. Damit würde die Konzentration der geladenen Streuzentren etwa der Ladungsträgerkonzentration entsprechen und stets weniger als $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ betragen. Eine solch geringe Anzahl von ionisierten Störstellen sollte die Ladungsträgerbeweglichkeit nur minimal beeinflussen und könnte somit in keinsten Weise die ermittelten niedrigen Werte von weniger als $0.1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ erklären.

Aufgrund der Kompensation kann die Dichte der geladenen Störstellen jedoch deutlich höher sein. Wenn ein Fremdatom jeweils ein Elektron an ein anderes Fremdatom abgeben würde, so wäre die aus Hall-Messungen bestimmte Ladungsträgerdichte davon unbeeinflusst, jedoch ergäbe sich eine Dichte der ionisierten Störstellen von deutlich mehr als 10^{20} cm^{-3} bei der hier vorliegenden Probenverunreinigung.

Aufgrund der strukturellen Defekte wie z.B. einer beschränkten Größe der einzelnen Kristallite und der damit verbundenen hohen Anzahl von Korngrenzen sowie der hohen Versetzungsdichten kommt es zu einer zusätzlichen Streuung der Ladungsträger. Abbildung 6.15 zeigt exemplarisch den theoretischen Verlauf der Elektronenbeweglichkeit als Funktion der Temperatur sowie mögliche Einzelbeiträge zur Beweglichkeit. Es wurde dabei eine Konzentration der ionisierten und der neutralen Störstellen von je $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ angenommen.

Die Beweglichkeit als Funktion der Dichte der neutralen Störstellen n_N berechnet sich nach [Bal 00] zu:

$$\mu = \frac{\sqrt{m^* R^*} e}{\sqrt{6\pi^3 n_N \hbar^2}} \left(2\sqrt{\frac{kT}{0.75R^*}} + \sqrt{\frac{0.75R^*}{kT}} \right) \quad (6.5)$$

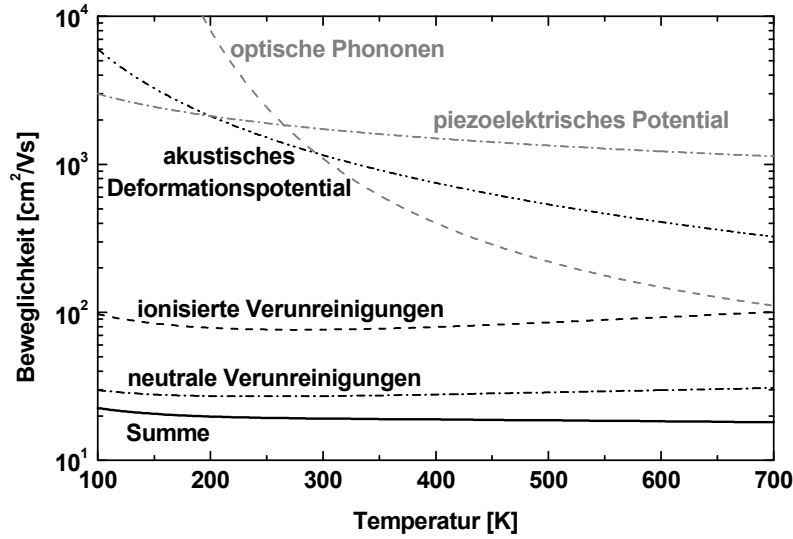


Abbildung 6.15: Arrhenius-Darstellung der theoretisch berechneten Elektronenbeweglichkeit in AlN in Abhängigkeit von der Temperatur [Bal 00, Tan 04, Zre 98]. Die Summe der einzelnen Einflüsse auf die Beweglichkeit wurde entsprechenden der Matthiesen'schen Regel berechnet: $\sum 1/\mu = \sum_i 1/\mu_i$. Hierbei wurde eine Konzentration der ionisierten und der neutralen Störstellen von $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ angenommen.

mit

$$R^* = \frac{m^* e^4}{32\pi^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}. \quad (6.6)$$

Der Beitrag durch die Streuung an ionisierten Verunreinigungen der Konzentration n_I mit der Ladung z ist [Bal 00]

$$\mu = \frac{64\sqrt{\pi}\varepsilon_0^2\varepsilon^2(2kT)^{3/2}}{\sqrt{m^*}n_I z^2 e^3} \frac{1}{\log\left[1 + \left(\frac{12\pi\varepsilon_0\varepsilon kT}{n_I^{1/3} z e^2}\right)^2\right]}. \quad (6.7)$$

Der Einfluss der anderen Beiträge wie z.B. der optischen Phononen ist bei den hier gemachten Annahmen auch bei höheren Temperaturen verhältnismäßig gering. Zu diesen hier betrachteten Beiträgen kommen noch die schon erwähnten Einflüsse der Kristalldefekte, wie z.B. Korngrenzen und Versetzungen. Quantitative Aussagen hierzu lassen sich jedoch nur schwer treffen.

In der Regel ist die Ladungsträgerbeweglichkeit kaum thermisch aktiviert. Die gemessenen Werte der Aktivierungsenergie betragen maximal $53 \pm 5 \text{ meV}$. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Beweglichkeit im Wesentlichen durch die Streuung an neutralen Störstellen beschränkt ist, da diese Abhängigkeit nur eine sehr schwache Temperatur-Abhängigkeit aufweist. Mögliche Kandidaten für die neutralen Störstellen sind neben den bereits erwähnten (neutralen) Fremdatomen wie z.B. Kohlenstoff und Sauerstoff und den Versetzungen auch Potentialfluktuationen. Diese können z.B. durch Stapelfehler beim Kristallwachstum entstehen, wodurch anstelle des hexagonalen

Wurtzitgitters das kubische Zinkblendegitter gebildet wird. Kubisches AlN besitzt eine etwas geringere Bandlücke von lediglich 4.9 eV [Vur 01]. Die Bandstruktur kann lokal auch durch den Einbau von Fremdatomen und der damit verbundenen Gitterverzerrung gestört werden. Hieraus resultiert die heterogene Verspannung, die z.T. deutlich mehr als 50 MPa beträgt (siehe Kapitel 5.9). In ähnlicher Weise können Versetzungen auf die Bandstruktur des AlN einwirken. Hierdurch kommt es zur Ausbildung von Band-Tails (siehe auch Kapitel 7.3.2).

Im Falle der beiden Proben mit Silizium-Konzentrationen von $[Si] = 5.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $[Si] = 1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, in welchen die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit deutlich größer als 50 meV (245 ± 50 bzw. 200 ± 10) ist, kann der limitierende Faktor der Beweglichkeit nicht mehr die Streuung an neutralen Störstellen allein sein. In diesen Fällen steigt die Beweglichkeit mit der Temperatur an und ist bei einer Temperatur von etwa 300°C mit ca. $0.1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ bzw. $2 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ signifikant höher als die Beweglichkeit in den anderen Proben (vgl. Abbildung 6.14).

Die Ursache dieses starken Anstiegs der Beweglichkeit mit steigender Temperatur ist unbekannt. Die starke Zunahme könnte durch die Ionisierung neutraler Verunreinigungen bzw. Donatoren ermöglicht werden. Allerdings würde für eine Zunahme der Beweglichkeit um einen Faktor 10 auch die Anzahl der neutralen Verunreinigungen um einen Faktor 10 verringert werden müssen. Zusätzliche Einflüsse auf die Beweglichkeit könnten durch die Veränderung der kristallinen Eigenschaften zustande kommen. Eine Verringerung der biaxialen Verspannung bei einem Anstieg der Temperatur kann vielfältige Auswirkungen auf die Elektronen-Beweglichkeit haben: Z.B. nimmt die Aktivierungsenergie der Ladungsträgerdichte ab, die effektive Masse der Elektronen könnte sich verändern (hierzu sind jedoch keine experimentellen Ergebnisse bekannt) oder lokal sehr hohe Verspannungsfelder können teilweise abgebaut werden. Da diese Effekte allesamt nicht besonders groß sind, sollte sich ein solcher Effekt auch nur innerhalb eines kleinen Dotierintervalles zeigen, in welchen die Beweglichkeits-limitierenden Effekte von den Beweglichkeits-fördernden Einflüssen maximal kompensiert werden.

Kapitel 7

Optische Eigenschaften von AlN:Si

Um in optoelektronischen Bauelementen Anwendung zu finden, müssen die optischen Eigenschaften des Silizium-dotierten AlN von entsprechend hoher Qualität sein. Hierbei ist sowohl die Absorption als auch die Emission von Licht wichtig. Defekte können Absorptionsbanden ausbilden oder zusätzliche optische Übergänge ermöglichen, wodurch ein deutlicher Anteil der emittierten Photonen eine im Vergleich zur gewünschten Emissionswellenlänge erhöhte Wellenlänge besitzt. Dies führt zu einer Abnahme der Effizienz des Bauelements.

Die Lichtabsorption wurde mittels photothermischer Deflektions-Spektroskopie untersucht (durchgeführt an der TU Ilmenau). Kathodolumineszenz-Untersuchungen wurden an der Universität Göttingen durchgeführt. Temperatur-abhängige Messungen der Lumineszenz unterstützen die Zuordnung von Emissionsbanden zu den verursachenden Defekten bzw. Verunreinigungen.

7.1 Optische Eigenschaften von AlN und AlN:Si – Literaturübersicht

7.1.1 Defekte in AlN

Die Ursache von Absorptionsbanden in der Bandlücke und Defekt-Lumineszenz sind z.B. Kristalldefekte oder Verunreinigungen in AlN. Abbildung 7.1 zeigt eine Übersicht über die (in der Regel theoretisch berechneten) energetischen Positionen innerhalb der Bandlücke der wichtigsten Punktdefekte in AlN (V_{Al} , V_N , N_{Al} , Al_N), der Verunreinigungen (C_N , C_{Al} , O_N), der Stufenversetzungen, sowie der DPBs.

Diese Vielzahl an Defekten, welche praktisch über die gesamte Bandlücke verteilt und auch stets in epitaktischen Schichten vorhanden sind, machen eine eindeutige Zuordnung der Lumineszenz bzw. der Absorption zu einem bestimmten Defekt in Experimenten sehr schwierig. Während Fehlstellen bzw. Anti-site-Defekte noch innerhalb eines relativ kleinen energetischen Bereichs liegen, bildet z.B. Kohlenstoff viele Defekt-Niveaus, welche über die gesamte Bandlücke verteilt sind. Darüber hinaus können die Defekte interagieren und z.B. (V_{Al} -O)-Komplexe bilden, was zu zusätzlichen energetischen Niveaus führt.

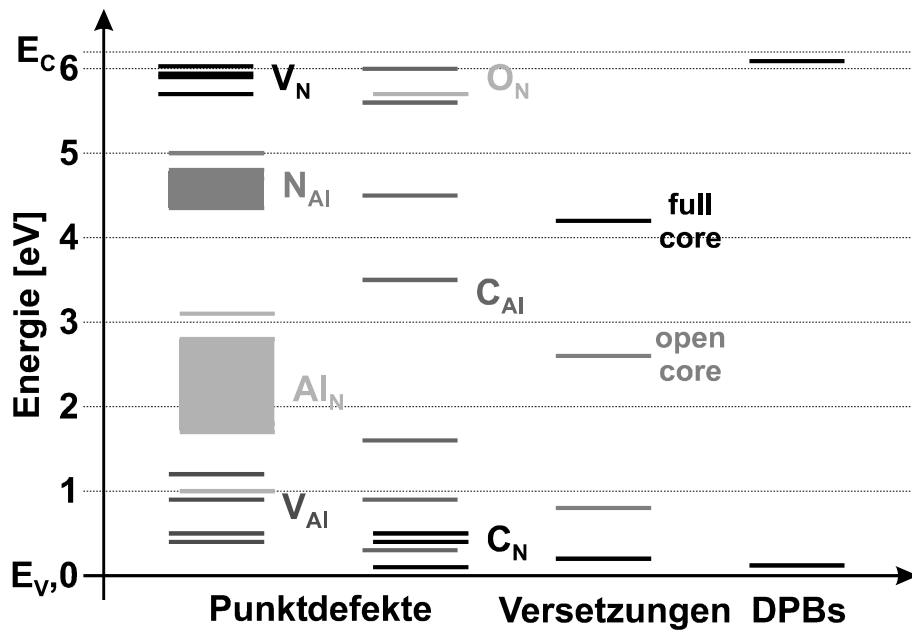


Abbildung 7.1: Energetische Positionen der wichtigsten Defekte innerhalb der Bandlücke von AlN. Quellen: V_{Al} : [Gor 99a], [Gor 02], [Jen 89]; V_N : [Gor 99a], [Jen 89], [Nep 04], [Tan 92]; N_{Al} , Al_N : [Gor 99a], [Jen 89], [Tan 92]; C_N : [Bog 96], [Gor 99a], [Jen 89]; C_{Al} : [Bog 97], [Gor 99a]; O_N : [McC 98]; Stufenversetzungen: [Wri 98]; DPBs: [Nor 05]

7.1.2 Absorption von Licht

Experimentell werden in undotiertem AlN für Photonen mit einer Energie geringer als die Bandlücke zwei Absorptionsbanden festgestellt. Absorption bei etwa 2.8 eV – 2.9 eV wird hierbei auf Stickstoff-Fehlstellen zurückgeführt, diejenige im Bereich von 3.5 eV bis 5.2 eV wird durch Sauerstoff erzeugt [Sla 02]. Eine Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration von etwa $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf ca. $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ führt dabei zu einer Verschiebung des Absorptionspeaks von 4.3 eV zu 4.8 eV [Sla 02].

In diesen Messungen wurden lokale Maxima des Absorptionskoeffizienten beobachtet. Dies ist nur bei optischen Anregungen von Elektronen zwischen zwei diskreten Niveaus möglich. Abbildung 7.2 zeigt eine schematische Darstellung dieses Übergangs (T_6) sowie der weiteren möglichen optischen Übergänge.

Neben der Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband (Übergang T_1) sind Übergänge zwischen dem Band-Tail des Valenz-(Leitungs-)band und dem Leitungs-(Valenz-)band (T_2 bzw. T_3) möglich. Darüber hinaus können Elektronen vom Valenzband in unbesetzte Defektniveaus angeregt werden (T_4), Elektronen aus Defekten ins Leitungsband (T_5) und auch Anregungen zwischen einzelnen Defektniveaus sind möglich (T_6). Einzig ein solcher Übergang T_6 erzeugt ein lokales Maximum des Absorptionskoeffizienten.

In nominell undotiertem AlN scheinen somit Stickstoff-Fehlstellen und Sauerstoff die optischen Eigenschaften zu dominieren. Hierbei muss angemerkt werden, dass die Wachstumsbedingungen der Proben, welche in [Sla 02] untersucht wurden, nicht bekannt sind. Stickstoff-reiche Wachstumsbedingungen können z.B. zu einer Vielzahl an

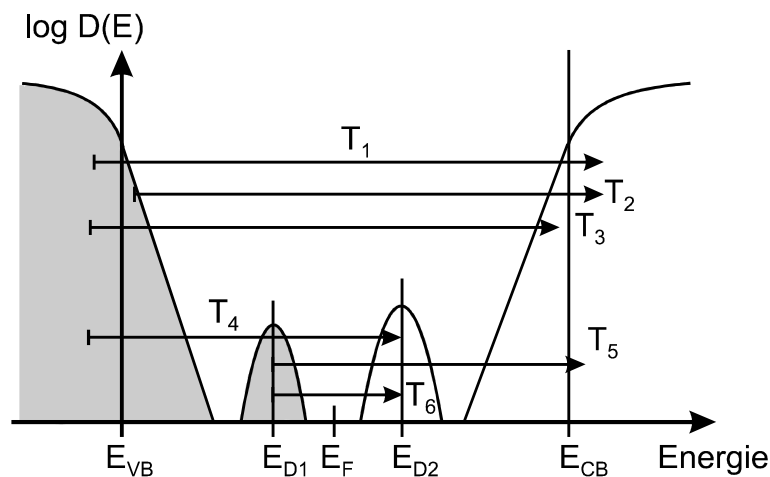


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung optischer Übergänge sowie der Zustandsdichte als Funktion der energetischen Position in der Bandlücke. Neben den von Valenz- und Leitungsband ausgehenden Band-Tails sind innerhalb der Bandlücke zwei Niveaus eines lokalisierten Defekts skizziert. Besetzte Zustände sind grau dargestellt.

Aluminium-Fehlstellen führen (siehe Kapitel 2.1.2), welche die optischen Eigenschaften analog zu den berichteten Stickstoff-Fehlstellen beeinflussen können. Zu einem möglichen Einfluss einer Dotierung mit Silizium auf das Absorptionsverhalten von AlN sind keine veröffentlichten Ergebnisse bekannt.

7.1.3 Lumineszenz von dotiertem und undotiertem AlN

Defektlumineszenz

Lumineszenz-Experimente zeigen in AlN in der Regel zwei breite Emissions-Banden. Emission im Bereich zwischen etwa 4.35 eV und 4.8 eV wird der Rekombination eines Elektrons in einem Donator-Zustand mit einem Loch in einem Akzeptor-Zustand von Sauerstoff-Komplexen zugeordnet [Sla 02, Sal 03], wie z.B. $V_{Al}^{3-} - 3 \times O_N^+$, bei welchem 3 Sauerstoff-Atome um eine Aluminium-Fehlstelle angeordnet sind. Theoretische Modelle unterstützen dies [Mat 96, Sta 98]. Eine Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration führt zu einer Rotverschiebung der Lumineszenz [Sla 02], was darauf schließen lässt, dass der strahlende Übergang vom Donator-Niveau in den Sauerstoff-Komplex-Zustand stattfindet. Eine Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration würde zu einer Verbreiterung des Defekt-Zustandes in der Bandlücke führen, wobei sich die Energie der am optischen Übergang beteiligten Photonen verringern würde. Lumineszenz bei 4.4 eV wurde auch Kohlenstoff-Verunreinigungen zugeschrieben [Tan 98], jedoch wurden hierzu bislang keine genaueren Studien veröffentlicht.

Eine zweite Emissions-Bande kann zwischen 3.2 eV und 3.6 eV beobachtet werden [Shi 01, Sla 02, Bra 03]. Diese Lumineszenz wird ebenfalls Sauerstoff zugeschrieben [Shi 01, Sla 02]. Aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit der gelben Lumineszenz in GaN kann deren Ursache besser verstanden werden. Perry *et al.* [Per 98] haben hierzu die Abhängigkeit der Lumineszenz-Energie der in GaN als "gelbe" Lumineszenz bekannten Emission für AlGaN bei einer Variation des Aluminium-Gehalts zwischen 0 und 100 %

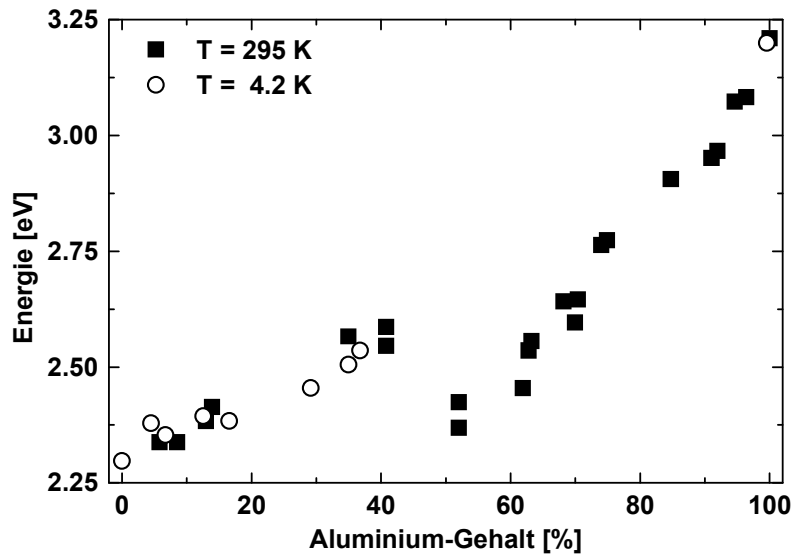


Abbildung 7.3: Abhängigkeit der Energie der (‘gelben’) Lumineszenz in AlGaN vom Aluminium-Gehalt (aus [Per 98]).

ermittelt (siehe Abbildung 7.3).

Mit steigendem Aluminium-Gehalt erhöht sich zunächst auch die Energie der emittierten Photonen. Bei einem Aluminium-Gehalt von etwa 40 % – 50 % wird eine Abnahme der Energie beobachtet. Eine weitere Erhöhung des Aluminium-Gehalts führt zu einem neuerlichen Anstieg der Energie der Lumineszenz auf 3.2 eV.

Eine analoge Verschiebung der Peak-Position der ‘gelben’ Lumineszenz in GaN zu einer höheren Energie kann auch unter hydrostatischem Druck beobachtet werden [Sus 95]. Es wird vermutet, dass bei einer Erhöhung des Aluminium-Gehalts der Zustand eines flachen Donators relativ zum Leitungsband absinkt und ab einem kritischen Aluminium-Gehalt innerhalb der Bandlücke liegt. Eine Möglichkeit für einen solchen Defekt ist Sauerstoff, welcher substitutionell auf einem Stickstoff-Platz eingebaut wird [Wet 97] und für einen Aluminium-Gehalt von mehr als ca. 35 % ein DX-Zentrum ausbildet [Ski 99].

Abbildung 7.4 zeigt noch einmal die Energie der ‘gelben’ Lumineszenz in Abhängigkeit des Aluminium-Gehalts [Nam 05]. Zusätzlich sind im rechten Teilbild die Leitungs- und Valenzbandkanten von AlGaN eingezeichnet, wobei ein Leitungsband-Offset von 70 % des Unterschieds der Bandlücken von GaN zu AlGaN angenommen wurde.

In dieser Darstellung kann erkannt werden, dass die Verschiebung des Lumineszenz-Maximums im Wesentlichen durch die Veränderung der Bandlücke zustande kommt. Bei einem Aluminium-Gehalt von ca. 35 % wandert das Niveau des Sauerstoffs in die Bandlücke und bildet ein DX-Zentrum [Ski 99]. Bei diesem Übergang ändert sich somit der Charakter von Sauerstoff in AlN, welcher nun danach strebt, ein zusätzliches Elektron aufzunehmen, anstatt eines abzugeben. Eine solche Quelle für Elektronen kann z.B. eine V_{Al} darstellen. Die Abgabe des Elektrons an Sauerstoff kann damit aus einem V_{Al} -O-Komplex eine reine V_{Al} ermöglichen (vgl. γ -broken-bond DX-Zentrum, Abbildung 6.2), wodurch auch ein neues Defektniveau in der Bandlücke entsteht. Die

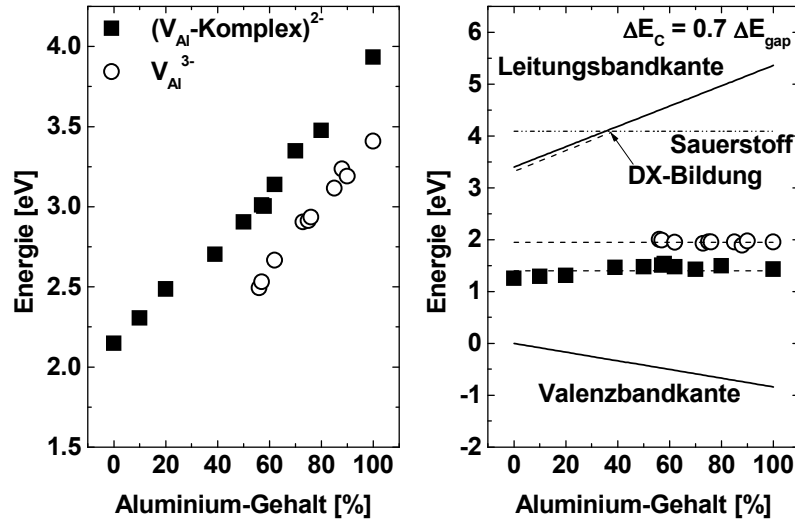


Abbildung 7.4: Energie der ‘gelben’ Lumineszenz in Abhängigkeit vom Aluminium-Gehalt (aus [Nam 05]). Im rechten Teilbild sind die Leitungs- und Valenzbandkanten von AlGa_N eingezeichnet sowie die (hypothetische) Lage des Sauerstoff-Niveaus.

Lumineszenz-Energie des neu gebildete Niveaus ist ca. 0.5 eV geringer als diejenige des V_{Al}-O-Komplexes.

Bandkanten-nahe Emission

Lumineszenz-Untersuchungen von AlN zeigen bei tiefen Temperaturen (6 K – 10 K) eine vergleichsweise scharfe Emissionslinie in der Nähe der Bandlücke im Bereich von 5.965 eV bis 6.040 eV [Shi 01, Li 02, Nam 03]. Die Rekombination eines freien A-Exzitons FX_A führt zu einer Photonenemission mit einer Energie zwischen 6.023 eV und 6.033 eV [Che 04, Sil 04, Sil 05]. Bei einer um 15 meV geringeren Energie kann die Emissionslinie des an einen neutralen Donator gebundenen Exzitons D⁰X beobachtet werden [Sil 04]. Die große Variation der beobachteten Positionen der Bandkanten-nahen Emission kann durch die unterschiedliche Verspannung der Proben erklärt werden. Die Verschiebung der Emissionslinie durch die Gitterverzerrung $e_a = (a - a_0)/a_0$ wird hierbei durch den biaxialen Verspannungskoeffizienten $\partial E_{XA}/\partial e_a = -21.55$ eV [Wag 02] beschrieben.

Mit steigender Temperatur verringert sich die Energie der Emissionslinie entsprechend der Verkleinerung der Bandlücke $E_{gap}(T)$. Hierfür gibt es eine Reihe von Parametrisierungen: Unter Berücksichtigung der Bose-Einstein-Statistik für Phononen der Frequenz $\Omega = k\Theta/\hbar$ (Θ : Temperatur) ergibt sich [Vin 84, Lau 87]

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - \frac{2a_{EP}}{\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 1}. \quad (7.1)$$

a_{EP} beschreibt die mittlere Wechselwirkungs-Energie zwischen Exzitonen und Phononen [Nam 04]. Die Varshni-Gleichung parametrisiert die Temperatur-Abhängigkeit der Bandlücke gemäß [Var 67]:

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - \alpha \cdot \frac{T^2}{T + \beta} \quad (7.2)$$

α und β sind die Varshni-Koeffizienten. Diese Gleichung berücksichtigt experimentelle Befunde, wonach die Bandlücke bei geringen Temperaturen quadratisch mit der Temperatur abnimmt, bei hohen Temperaturen hingegen linear. Tabelle 7.1 gibt eine Übersicht über experimentell gefundene Werte für die Varshni-Koeffizienten bzw. a_{EP} und Θ für AlN. Allerdings streuen die experimentellen Daten unterschiedlicher Autoren noch sehr stark.

α [meV/K]	β [K]	a_{EP} [meV]	Θ [K]	Bereich [K]	Referenz
1.799	1462	471	725	0 – 300	[Guo 94, Guo 01]
2.59 ± 0.3	2030 ± 100	670 ± 40	1000 ± 50	10 - 800	[Nam 04]
1.5 ± 0.1	1300 ± 100	140 ± 50	426 ± 100	10 - 300	aus [Tan 98]
1.9	1700	300	630	10 - 300	aus [Kuo 02]

Tabelle 7.1: Übersicht über experimentell gefundene Werte für die Varshni-Koeffizienten bzw. a_{EP} und Θ . Die Parameter aus [Tan 98] und [Kuo 02] wurden mittels den dort berichteten Daten selbst gefittet. Lineare Fits, welche sich auf den (linearen) Abfall im Bereich von etwa 200 K – 300 K beschränken ergeben eine Verkleinerung der Bandlücke um 0.51 meV/K [Tan 98] bzw. 0.53 meV/K [Kuo 02].

Alle diese Daten wurden an nominell undotierten AlN-Proben gewonnen. Zum Einfluss von Silizium auf die Bandkanten-nahe Lumineszenz gibt es bis dato systematische Untersuchungen nur für Silizium-Konzentrationen zwischen $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [Nam 03]. Diese Proben wurden mittels MOCVD auf Saphir-Substraten abgeschieden. Mit steigender Silizium-Konzentration wurde eine Verschiebung des Lumineszenz-Peaks von 6.024 eV auf 5.991 eV sowie eine Verbreiterung des Peaks von 16.8 meV auf 20.0 meV festgestellt. Die Verringerung der Energie der Lumineszenz wird auf Bandlückenrenormalisierung zurückgeführt (siehe dazu Kapitel 7.3.2). Der Anstieg der Halbwertsbreite des Peaks wird zufälligen Fluktuationen der Verteilung des Silizium-Donators zugeschrieben [Sch 97]. Diese führen zu Fluktuationen der Dotier-Konzentration und somit auch zu lokalen Variationen des elektrischen Potentials. Um den Effekt solcher Fluktuationen zu bestimmen, wird angenommen, dass Fluktuationen nur innerhalb eines Kugel-förmigen Volumens mit der Debye- bzw. Thomas-Fermi-Abschirmlänge r_S als Radius einen Einfluss auf das Potential besitzen. Unter der Annahme, dass die Wahrscheinlichkeit der Dotier-Konzentration von Donatoren und Akzeptoren $[N_D] + [N_A]$ eine Poisson-Verteilung aufweist, ergibt sich für die mittlere Fluktuation der elektrischen Ladung

$$\Delta Q = e\sqrt{(4/3)\pi([N_D] + [N_A])r_S^3}. \quad (7.3)$$

Aus der Ladungsverteilung kann das Potential berechnet werden, sowie dessen mittlere Abweichung $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \frac{2e}{3\epsilon}\sqrt{([N_D] + [N_A])\frac{r_S}{3\pi}}e^{-3/4}. \quad (7.4)$$

ε ist die Dielektrizitätskonstante, das e nach der Wurzel ist die Euler'sche Zahl. Aus der mittleren Abweichung ergibt sich eine Halbwertsbreite $\Gamma([N_D] + [N_A])$ der Bandkanten-nahen Lumineszenz zu:

$$\Gamma([N_D] + [N_A]) = \Gamma_0 + \Delta\Gamma \approx \Gamma_0 + \frac{e^2}{4\varepsilon} \sqrt{([N_D] + [N_A])r_S}. \quad (7.5)$$

7.2 Absorption von Licht in Silizium-dotiertem AlN

Die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonen-Energie erlaubt die Ermittlung energetischer Niveaus und damit u.U. auch die Identifizierung bestimmter Kristalldefekte. Die Messungen des Absorptionskoeffizienten wurden mittels photothermischer Deflektions-Spektroskopie (PDS) [Boc 80] an der TU Ilmenau durchgeführt. Um die Bildung von Silizium-induzierten Defekten zu bestimmen, wurde die Absorption für verschiedene Silizium-Konzentrationen ermittelt (Abbildung 7.5).

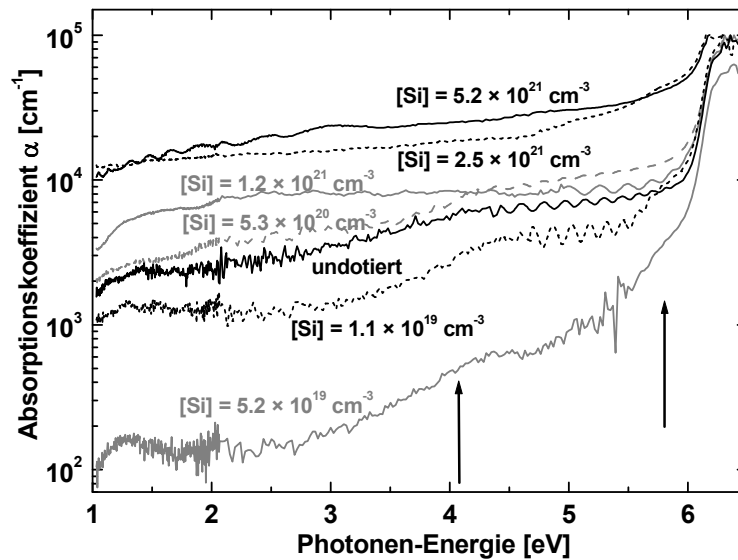


Abbildung 7.5: Absorptionskoeffizient von Silizium-dotiertem AlN in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Die Silizium-Konzentration variiert zwischen $1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Zum Vergleich ist auch die Messung an einer undotierten AlN-Epischicht dargestellt.

Der in Kapitel 5 diskutierte Surfactant-ähnliche Einfluss des Siliziums auf das Wachstum bzw. die Kristallqualität kann auch bei den optischen Eigenschaften beobachtet werden. Eine Silizium-Dotierung mit einer Konzentration von $1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ führt zu einer Abnahme der Absorption unterhalb der Bandlücke im Vergleich zur Absorption von undotiertem AlN. Eine Erhöhung der Silizium-Konzentration auf $5.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ führt zu einer weiteren Abnahme des Absorptionskoeffizienten. Eine weitere Erhöhung der Silizium-Konzentration führt schließlich zu einem Anstieg des Absorptionskoeffizienten.

Die Oszillationen des Absorptionskoeffizienten einiger Proben im Bereich um ca. 5 eV sind wahrscheinlich auf Interferenzen des zu absorbierenden Lichts zurückzuführen. Eine Berechnung der Schichtdicke der AlN-Epischicht aus diesen Oszillationen ergibt etwa die erwarteten Schichtdicken.

Eine Dotierung mit Silizium von bis zu $5.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ führt zu einer Erhöhung der lateralen Kristallitgröße sowie einer Verringerung der Schraubenversetzungsdichte (siehe Abschnitte 5.5, 5.6.2 und 5.8.1). Dies bedeutet, dass die Absorption von undotiertem AlN von Kristallfehlern dominiert wird, nämlich von Korngrenzen und Schraubenversetzungen. Aufgrund der Abnahme des Einflusses dieser Kristalldefekte treten die Auswirkungen anderer Defekte deutlicher hervor: Zwei Schultern des Absorptionskoeffizienten bei etwa 4.1 eV sowie bei 5.8 eV sind zu beobachten. Durch einen Vergleich der Aktivierungsenergie des Silizium-Donators mit der beobachteten Schulter kann der Anstieg des Absorptionskoeffizienten bei 5.8 eV durch die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in einen unbesetzten Zustand des flachen Silizium-Donators erklärt werden. Die Schulter bei ca. 4.1 eV scheint mit Aluminium-Fehlstellen und/oder Sauerstoff-Verunreinigungen in Verbindung zu stehen. Genauere Untersuchungen zu diesem Defekt werden in Abschnitt 7.4 vorgestellt. In einigen Fällen ist hier anstelle einer Schulter auch ein Maximum zu beobachten, z.B. für $[Si] = 5.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Neben diesen beiden Schultern können bei genauerer (mathematischer) Betrachtung zwei weitere Schultern bzw. sogar Maxima bei ca. 3 eV bzw. 1 eV beobachtet werden. Dies ermöglicht eine Beschreibung des Absorptionsspektrums durch die Annahme einer Bandlücke, vier Defekten sowie einem Urbach-tail, d.h. einem exponentiellen Abfall des Absorptionskoeffizienten nahe der Bandlücke mit abnehmender Photonen-Energie, welcher durch die Urbach-Energie E_U charakterisiert ist [Urb 53]:

$$\alpha(E) = \alpha_{0,Defekt} \exp\left(\frac{E - E_{gap}}{E_U}\right) \quad (7.6)$$

Dieser exponentielle Abfall entsteht z.B. durch optische Anregung von Zuständen in die Ausläufer des Leitungsbandes (oder aus den Ausläufern des Valenzbandes heraus; Band-Tail). Somit ermöglicht die Urbach-Energie eine qualitative Abschätzung der Verteilung der Zustandsdichte in den Band-Tails. Eine Ursache für solche Band-Tails können z.B. Abweichungen der Bindungslängen und -winkel im Halbleiter von dessen idealen Werten sein (siehe auch Kapitel 7.3.2).

Der Absorptionskoeffizient α hängt vom Wirkungsquerschnitt σ ab: $\alpha = N_D \sigma$, mit der Defektdichte N_D als Proportionalitätsfaktor. Der Wirkungsquerschnitt wiederum ist stark von der elektronischen Umgebung des anzuregenden Elektrons abhängig. Nach Inkson *et al.* [Ink 81] besitzen die vier zu betrachtenden Wirkungsquerschnitte der Photoionisation von tiefen Defekten die folgenden Abhängigkeiten:

Übergang	vertikal	nicht-vertikal
verboten	$\sigma_A \propto \frac{(\hbar\omega - E_D)^{3/2}}{\hbar\omega(\hbar\omega + E_D(m_D^*/m^* - 1))^2}$	$\sigma_C \propto \frac{(\hbar\omega - E_D)^{3/2}}{\hbar\omega}$
erlaubt	$\sigma_B \propto \frac{(\hbar\omega - E_D)^{1/2}}{\hbar\omega(\hbar\omega + E_D(m_D^*/m^* - 1))^2}$	$\sigma_D \propto \frac{(\hbar\omega - E_D)^{1/2}}{\hbar\omega}$

E_D ist die energetische Tiefe des Defekts und m_D^* die effektive Elektronenmasse im Defekts. Abbildung 7.6 zeigt diese Abhängigkeiten nochmals graphisch.

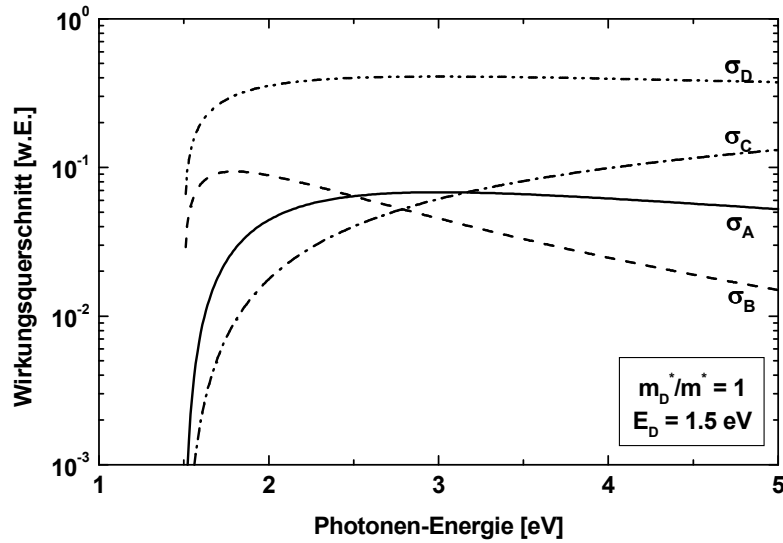


Abbildung 7.6: Wirkungsquerschnitt der Photoionisation von tiefen Defekten unter der Annahme $m_D^* = m^*$ und $E_D = 1.5 \text{ eV}$. (nach [Ink 81])

Der Wirkungsquerschnitt des erlaubten vertikalen Übergangs σ_B besitzt ein deutliches Maximum. Dies ist auch bei σ_D (nicht-vertikaler Übergang) der Fall, jedoch deutlich weniger ausgeprägt.

Um die experimentell ermittelten Abhängigkeiten des Absorptionskoeffizienten $\alpha(E)$ von der Photonenergie für die unterschiedlichen Dotierkonzentrationen zu modellieren, wurden die vier Wirkungsquerschnitte sowie die Urbach-Energie verwendet. Es zeigt sich, dass alle Absorptionsspektren unter der Nebenbedingung $m_D^* = m^*$ gefittet werden können, d.h. die effektive Elektronenmasse ist im Defekt genauso groß wie im Halbleiter. Zur Beschreibung der experimentellen Daten reicht es aus, neben einem Vorfaktor für den Wirkungsquerschnitt die energetische Position des Defekts E_D in die Rechnung einzugeben. Abbildung 7.7 zeigt exemplarisch ein unter diesen Bedingungen modelliertes Absorptionsspektrum.

Es zeigt sich, dass es nicht möglich ist, die Spektren ausschließlich mittels der Wirkungsquerschnitte der erlaubten Übergänge zu beschreiben. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass eine relativ hohe Dichte von Defekten in den AlN:Si-Epischichten vorhanden sind. Diese Defekte werden durch das Dotieren mit Silizium induziert, was sich z.B. daran zeigt, dass zur Beschreibung des Absorptionskoeffizienten der undotierten AlN-Epischicht zwei erlaubte und eine verbotene optische Anregung ausreichen, mit steigender Silizium-Konzentration aber zum einen mehr (bis zu sechs) und zum anderen mehr verbotene Übergänge verwendet werden müssen. Abbildung 7.8 gibt einen Überblick über die gefundenen Defektniveaus als Funktion der Silizium-Konzentration.

Aus den Modellierungen der experimentellen Ergebnisse können fünf Defekte in der Bandlücke identifiziert werden: bei ca. 1.0 eV, 1.8 eV, 2.7 eV, 3.9 eV und um 5 eV. Der Defekt um 5 eV ist in undotiertem AlN nicht erkennbar und in dotiertem AlN sinkt das Niveau von 5.5 eV ($[Si] = 1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) mit steigender Silizium-Konzentration auf 4.5 eV ab ($[Si] = 5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Bei dieser Photoionisation handelt es sich zudem um einen verbotenen Prozess. Dies bedeutet, dass hier sehr defektreiche Gebiete

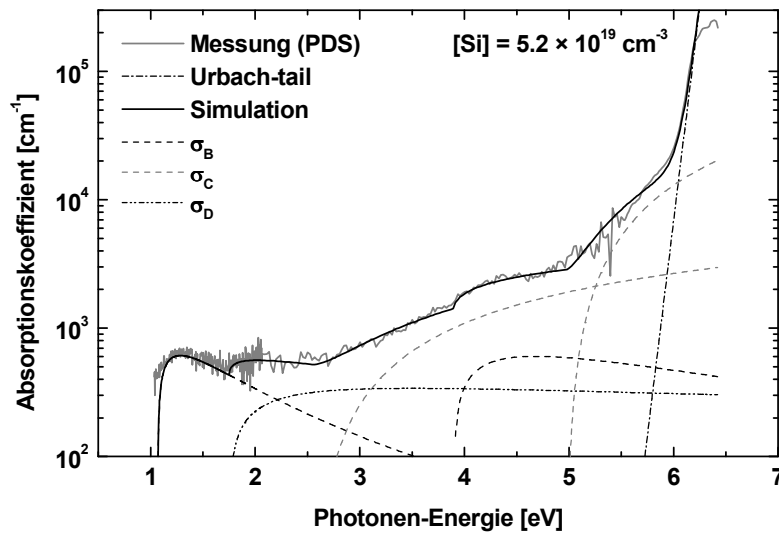


Abbildung 7.7: Experimentell bestimmtes und simuliertes Spektrum des Absorptionskoeffizienten. Die Absorptionskurven der einzelnen Defekte sind ebenfalls gezeigt.

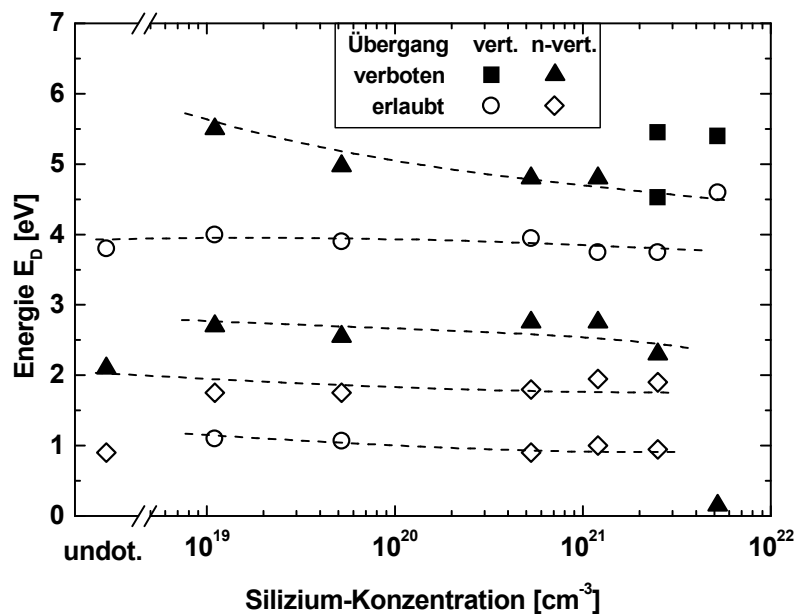


Abbildung 7.8: Aus den Simulationen ermittelte Werte für E_D als Funktion der Silizium-Konzentration. Der Fehler bei der Bestimmung der Energie E_D beträgt ca. 0.1 eV. "vert." kennzeichnet vertikale Übergänge, "n-vert." nicht-vertikale optische Übergänge.

der Epischicht zur Photonabsorption beitragen. Die Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration deutet darauf hin, dass Silizium die Struktur dieser defektreichen Gebiete beeinflusst. Bei den defektreichen Gebieten könnte es sich z.B. um $\text{Al}_x\text{Si}_y\text{N}$ -Cluster

handeln, jedoch ist eine genaue Zuordnung nicht sicher möglich.

Die Niveaus aller anderen Defekte sind im wesentlichen unabhängig oder nur sehr leicht von der Silizium-Konzentration abhängig (< 0.2 eV Verschiebung). Jedoch scheint die Silizium-Konzentration dennoch die innere Struktur der Defekte zu beeinflussen (z.B. mittels der Verspannung), da hier z.B. eine verbotene Anregungen mit zunehmender Silizium-Konzentration erlaubt wird (siehe den Defekte bei ca. 1.8 eV). Diese Defekte sind somit Defekte des AlN-Kristalls, wie z.B. Gitterfehlstellen. Aufgrund der Vielzahl von Defekten in AlN (vgl. Abbildung 7.1) ist eine eindeutige Zuweisung nicht möglich.

Bei den in Abbildung 7.5 gezeigten Spektren des Absorptionskoeffizienten ist ein Abflachen des Anstiegs des Absorptionskoeffizienten an der Bandkante mit steigender Silizium-Konzentration zu beobachten, d.h. die Urbach-Energie steigt an. Des weiteren ist eine Verkleinerung der Bandlücke E_{gap} zu beobachten (Abbildung 7.9).

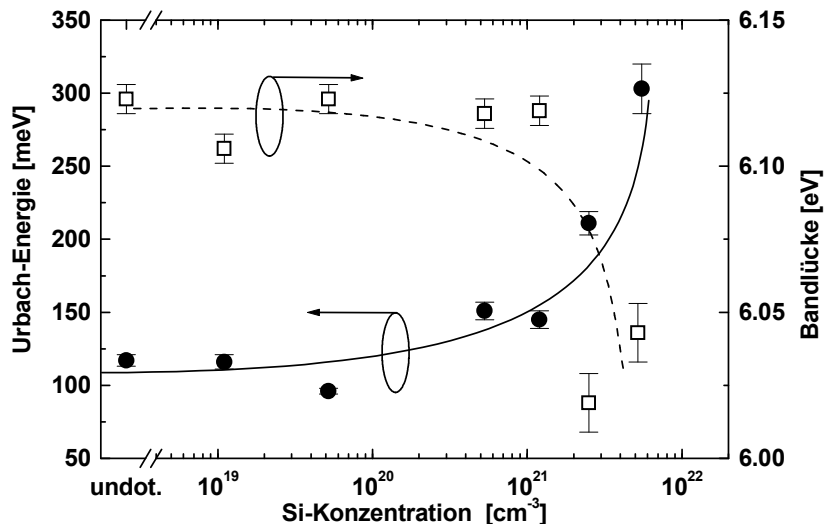


Abbildung 7.9: Optische Bandlücke (Definition nach Gleichung 7.6) und Urbach-Energie von AlN:Si in Abhängigkeit der Silizium-Konzentration.

Der Anstieg der Urbach-Energie kann durch eine zunehmende Ausbildung einer $\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ -Legierung bzw. von Clustern erklärt werden, welche in den Kristallverbund mit steigender Silizium-Konzentration auch eine zunehmende Zahl von störenden Defekten bzw. Fremdatomen einfügen (z.B. durch polykristalline Einschlüsse in der AlN:Si-Matrix). Ein ähnlicher Anstieg der Urbach-Energie wird auch bei der Bildung von Legierungen beobachtet (z.B. durch Zugabe von Aluminium zu GaN [Bru 97]). Die Verkleinerung der Bandlücke ist mit der Bildung von Band-Tails korreliert (siehe Kapitel 7.3.2), wobei die Ausbildung der polykristallinen Phasen in AlN:Si hierfür die Ursache sein kann.

7.3 Bandlücken-nahe Lumineszenz

7.3.1 Einfluss der Silizium-Konzentration

Die optische Anregung von Lumineszenz in AlN ist mit Schwierigkeiten verbunden, da eine Lichtenergie von 6.2 eV ($\lambda = 200$ nm) zur Anregung von Ladungsträgern aus dem Valenzband über die Bandlücke hinweg benötigt wird. Eine alternative Methode ist die Kathodolumineszenz (cathodoluminescence, CL), bei welcher die Ladungsträger in der Probe anstelle mit Licht mit Elektronen angeregt werden. Eine Energie von mehr als 6.2 eV ist hier problemlos zu erzeugen.

Kathodolumineszenz-Spektren wurden innerhalb eines Temperaturbereichs von 10 K bis 300 K aufgenommen.¹ Hierzu wurden die Proben in einen Kryostaten eingebaut und mit einer Spectra EQ-22 Elektronenkanone angeregt, welche mit einer Beschleunigungsspannung von 4 keV betrieben wurde. Eine Stromdichte zwischen 1 mA/cm² und 2 mA/cm² wurde hierbei verwendet, wobei stets eine Fläche mit einem Durchmesser von 1 mm bestrahlt wurde. Die Lumineszenz-Licht wurde in ein Czerny-Turner-Spektrometer (Jobin Yvon 1000M) fokussiert und mit einem Photomultiplier (Hamamatsu R928, im Bereich von 3 eV bis 5 eV) oder einer CCD-Kamera detektiert (im Falle von Messungen der Emission nahe der Energie der Bandlücke).

Die Kathodolumineszenz-Spektren von Silizium-dotiertem AlN (bei $T = 11$ K) zeigen eine scharfe Emissionslinie in der Nähe der Bandlücke im Bereich von 6.00 eV – 6.08 eV. In Abbildung 7.10 ist die Abhängigkeit dieser Emissionslinie von der Silizium-Konzentration gezeigt.

Die Kathodolumineszenz-Spektren von AlN mit einer relativ niedrigen Silizium-Konzentration von $[Si] < 2 \times 10^{20}$ cm⁻³ zeigen neben der Haupt-Emissionslinie Phononen-Replika. Die energetischen Abstände betragen $E_{LO} = (100 \pm 5)$ meV, was gut mit dem Wert für longitudinale optische Phononen in AlN von 99.2 meV [Chi 94] übereinstimmt. Die beobachtete Emissionslinie kann einer exzitonischen Rekombination zugeordnet werden, höchstwahrscheinlich dem neutralen, an einen Donator gebundenen, Exziton D⁰X [Nam 03]. Die Energie der Emissionslinie des D⁰X ist 15 meV geringer als die des freien Exzitons, FX_A.

Mit zunehmender Silizium-Konzentration ist sowohl eine Verschiebung des Peaks von etwa 6.08 eV für undotiertes AlN zu ca. 6.00 eV für eine Silizium-Konzentration von 5.2×10^{21} cm⁻³ zu beobachten, sowie eine Zunahme der Peakbreite (siehe Abbildung 7.11).

Die Halbwertsbreite Γ steigt von etwa 35 meV bei undotiertem AlN auf mehr als 80 meV für $[Si] > 1 \times 10^{21}$ cm⁻³ an. Diese Verbreiterung kann durch Fluktuationen aufgrund der zufälligen Verteilung der Fremdatome erklärt werden (siehe auch Gleichung 7.5 [Sch 97, Nam 03]):

$$\Gamma = \Gamma_0 + \beta\sqrt{[Si]} \quad (7.7)$$

Eine Erhöhung der Silizium-Konzentration führt zu einer weiteren Verbreiterung auf bis über 100 meV, was eine zunehmend inhomogene Verteilung der Silizium-Donatoren andeutet. Γ_0 beträgt 34 meV, was höher als der von Nam *et al.* berichtete Wert von $\Gamma_0 = 15.1$ meV [Nam 03] ist. Im Gegensatz zu Berichten dieser Gruppe (Verschiebung

¹Die Messungen wurden von Eva Monroy an der Universität Göttingen durchgeführt.

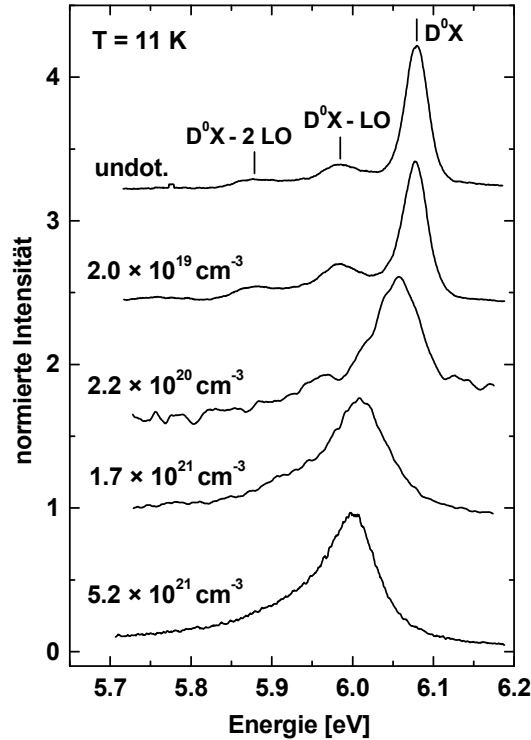


Abbildung 7.10: Kathodolumineszenz-Spektren von Silizium-dotiertem AlN nahe der Bandkante für unterschiedliche Silizium-Konzentrationen.

der Emissionslinie um ca. 25 meV bei einer Erhöhung der Silizium-Konzentration von $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ auf $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) wird in den hier untersuchten Proben eine Abnahme der Energie der Emissionslinie erst bei sehr viel höheren Silizium-Konzentrationen beobachtet. Abbildung 7.12 zeigt dies im Vergleich mit aus PDS-Messungen extrahierten Werten für die optische Bandlücke.

Eine systematische Verschiebung zu kleineren Energien mit steigender Silizium-Konzentration wird beobachtet. Messungen des Absorptionskoeffizienten mittels PDS (siehe Kapitel 7.2) zeigen ebenfalls eine Verkleinerung der Bandlücke mit steigender Silizium-Konzentration (siehe Abbildung 7.12). Hierfür kann nicht die Verspannung die Ursache sein, da der biaxiale Verspannungskoeffizient $\partial E_{\text{XA}}/\partial \varepsilon = -21.55 \text{ eV}$ [Wag 02] negativ ist. Die mittels HRXRD bestimmte relative Verspannung ε ist stets negativ, weshalb die Bandlücke größer werden müsste. Zudem folgt die relative Verspannung nicht dem eindeutigen Trend der Emissionslinie nahe der Bandlücke (vgl. Abbildung 5.9).

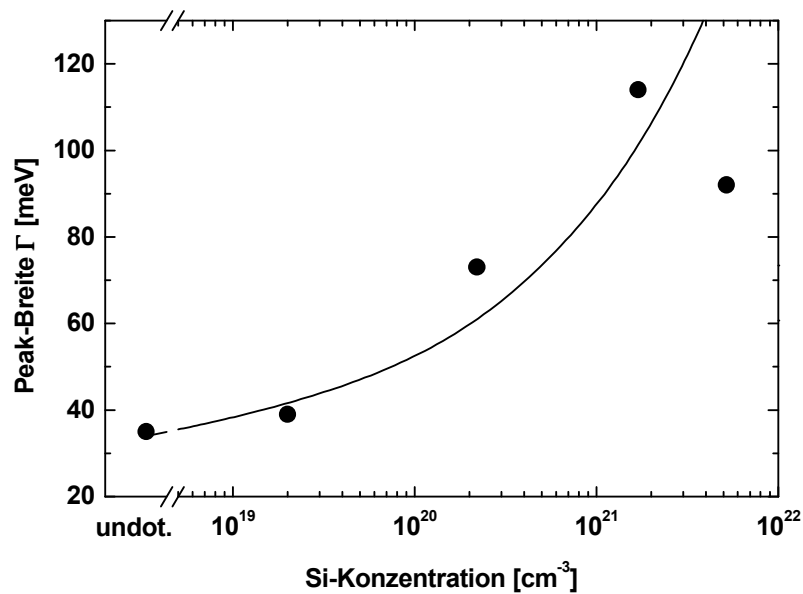


Abbildung 7.11: Breite Γ des CL-Peaks in Abhängigkeit von der Silizium-Konzentration. Die durchgezogene Kurve ist ein Fit nach Gleichung 7.7: $\Gamma_0 = 34$ meV; $\beta = 1.5 \times 10^{-9}$ meV \times cm^{3/2}

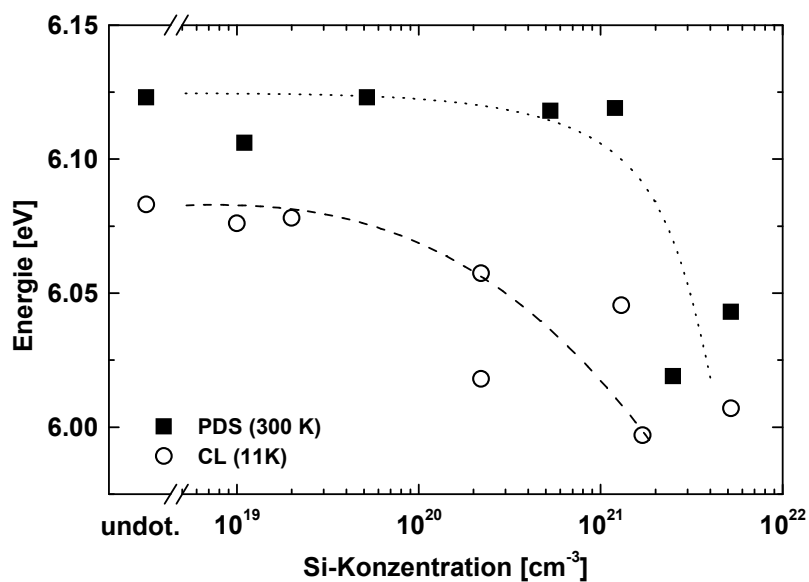


Abbildung 7.12: Vergleich der optischen Bandlücke (bestimmt aus PDS-Messungen) mit der Position der Lumineszenzlinie nahe der Bandlücke in Abhängigkeit von der Silizium-Konzentration.

7.3.2 Verkleinerung der Bandlücke

Eine Verkleinerung der optisch gemessenen Bandlücke kann auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden, die im folgenden diskutiert werden sollen. Es gilt hierbei, eine Verkleinerung der Bandlücke um mindestens 80 meV (siehe Abbildung 7.12) zu erklären.

Bandlückenrenormalisierung

Durch Dotieren wird die Bandstruktur eines idealen Halbleiters beeinflusst. Insbesondere bei stark dotierten Halbleitern ist eine Vielzahl von Fremdatomen ins Kristallgitter eingebaut, von denen jedes einen lokalisierten Zustand innerhalb der Bandlücke generiert. Bei sehr hohen Dotier-Konzentrationen beginnen diese lokalisierten Zustände miteinander zu wechselwirken und können auch Störbander bilden, welche u.U. sogar mit dem Leitungs- oder dem Valenzband verschmelzen (Mott-Übergang). Die Elektronen im Leitungsband bilden hierbei mit den Elektronen von den Donatoren ein Elektronengas, welches sowohl mit sich selbst, als auch mit den positiv geladenen Donatoren wechselwirken und dadurch die parabolische Elektronendispersion des nicht-wechselwirkenden Elektronengases verändern kann.

Elektronen stoßen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung einander ab. Zudem wirkt aufgrund des Pauli-Prinzips eine zusätzliche abstoßende Kraft, welche zwischen Elektronen (oder Löcher) mit gleichem Spin wirkt. Aufgrund dieser räumlichen Trennung der Elektronen wirkt auf ein einzelnes Elektron nicht die abstoßende Kraft eines homogenen Elektronengases sondern das gemeinsame Potential einer Vielzahl von Ladungen. Dies ergibt insgesamt ein etwas geringeres repulsives Potential, als von einem Elektronengas erwartet werden würde, was äquivalent mit einer Erhöhung des attraktiven Potentials ist. Der Unterschied der beiden Potentiale wird Austausch-Energie genannt [Mah 80].

Theoretische Berechnungen [Ber 81, Wal 90] ergeben eine Veränderung der Energie des Grundzustandes eines Elektrons um

$$\Delta E_{ex} = -\frac{2e^2 k_F}{\pi \varepsilon} - \frac{e^2}{2\varepsilon \lambda} \left(1 - \frac{4}{\pi} \arctan(k_F \cdot \lambda) \right) \quad (7.8)$$

mit der statischen Dielektrizitätskonstante ε und dem Fermi-Wellenvektor $k_F = (3\pi^2 n/N_C)^{1/3}$, wobei N_C die Anzahl der äquivalenten Leitungsband-Minima ist. λ ist die der Ladungsträgerdichte n entsprechende Abschirmlänge.

Neben der Austausch-Wechselwirkung zwischen den Elektronen ist die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den ionisierten Donatoren zu berücksichtigen. Diese interagieren (näherungsweise) über ein abgeschirmtes Coulomb-Potential, das Yukawa-Potential. Die Berechnung dieser Wechselwirkung ergibt eine Änderung der Bandlücke um

$$\Delta E_{el,Don} = -\frac{4\pi n e^2 \lambda^3}{\varepsilon a_0^*} = -\frac{e\hbar}{2} \left(\frac{\pi^3 n}{\varepsilon_0 m^*} \right)^{1/2}. \quad (7.9)$$

mit dem effektiven Bohr-Radius $a_0^* = \varepsilon \hbar^2 / m^* e^2$. Die Effekte der Bandlückenrenormalisierung können in einer einfachen, allgemeinen Gleichung zusammengefasst wer-

den, welche es erlaubt die Änderung der Bandlücke für einen beliebigen Halbleiter als Funktion der Ladungsträgerdichte zu berechnen [Jai 90]:

$$\frac{\Delta E_{gap}}{Ry^*} = \frac{1.83}{r_s} \frac{\Lambda}{N_C^{1/3}} + \frac{0.95}{r_s^{3/4}} + \frac{\pi}{2} \frac{1}{r_s^{3/2} N_C} \left(1 + \frac{m_{min}^*}{m_{maj}^*} \right) = A \cdot n^{1/3} + B \cdot n^{1/4} + C \cdot n^{1/2} \quad (7.10)$$

Ry^* ist die effektive Rydberg-Energie eines an eine Donator/Akzeptor gebundenen Ladungsträgers (Bindungsenergie im effektiven-Wasserstoff-Modell; siehe Gleichung 1.6), $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}/a_0$ der durchschnittliche Abstand zwischen zwei Ladungsträgern normiert auf den effektiven Bohr-Radius, m_{min}^* und m_{maj}^* sind die effektiven Massen der Minoritäts- und der Majoritätsladungsträger und Λ ein Korrektur-Faktor, welcher die Anisotropie der Bänder berücksichtigt. Es gilt $\Lambda = 0.75$ wenn $N_C = 2$ und $\Lambda = 1$ wenn $N_C \neq 2$ ist [Jai 90]. Der zweite Term aus Gleichung 7.8 fehlt hier, was durch eine Anpassung des Vorfaktors ausgeglichen wird. In dieser Gleichung ist zusätzlich die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern berücksichtigt (mittlerer Term) [Mah 80, Ser 86]. Hier wurde ebenfalls eine Näherung gemacht, welche das Verhältnis der effektiven Elektronen- und Lochmassen $m_h^*/m_e^* = 1$ setzt.

Es lässt sich erkennen, dass die Effekte der Bandlückenrenormalisierung in Gruppe III-Nitriden deutlich schwächer ausfallen sollten, als z.B. in den Arseniden, da der effektive Bohr-Radius in den Nitriden aufgrund der kleinen dielektrischen Konstanten ebenfalls kleiner werden, was sich in einem größeren r_s und damit in einer kleineren ΔE_{gap} niederschlägt.

In allen diesen Berechnungen wurde stets vorausgesetzt, dass flache, effektive-Masse-Donatoren vorliegen, was für Silizium in AlN möglicherweise nicht zutrifft. Näherungsweise kann der Effekt in sehr hoch dotierten Schichten jedoch abgeschätzt werden, wenn aus einer Aktivierungsenergie von $E_{akt} = 200$ meV (siehe Abbildung 6.13) der Ladungsträgerdichte ein angepasster effektiver Bohr-Radius a_0^* berechnet wird:

$$a_0^* = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r E_{akt}} \quad (7.11)$$

Wird zudem eine Ladungsträgerdichte von $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ angenommen, so ergibt sich mit einem effektiven Bohr-Radius von $a_0^* = 2.1 \times 10^{-8} \text{ cm}$ eine Verkleinerung der Bandlücke von etwa 9 meV.

Der Bandkantenrenormalisierung wirkt jedoch die Moss-Burstein-Shift entgegen. Durch das sukzessive Auffüllen von Zuständen im Leitungsband müssen Elektronen immer höher angeregt werden, um einen unbesetzten Zustand zu finden. Die daraus folgende Erhöhung der optischen Bandlücke berechnet sich zu

$$\Delta E_{gap}^{BM} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e^*}. \quad (7.12)$$

Es ergibt sich für eine Dichte der freien Ladungsträger von $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ eine Vergrößerung der Bandlücke um 2 meV und somit insgesamt eine Verkleinerung der Bandlücke um etwa 7 meV, was deutlich geringer ist als die experimentell ermittelten 80 meV.

Interne Reabsorption

Das Lumineszenzlicht wird in der Probe durch die Anregung und Rekombination von Ladungsträgern erzeugt. Dadurch legt das Licht notwendigerweise eine gewisse Strecke innerhalb des Halbleiters zurück und kann dabei auch wieder absorbiert werden. Da der Absorptionskoeffizient zur Bandkante exponentiell ansteigt, werden Photonen mit höherer Energie verhältnismäßig stärker absorbiert. Durch diese bevorzugte Absorption der höherenergetischen Photonen kann eine scheinbare Verschiebung der Peak-Position entstehen [Kno 98]. Eine Berechnung dieses Effekts in AlN ergibt jedoch nur eine sehr geringe Verschiebung des Lumineszenzpeaks von ca. 1 meV.

Band-Tails

Band-Tails können ebenso wie die Bandlückenrenormalisierung durch Dotieren entstehen: Aufgrund des Einbaus von zufällig angeordneten Fremdatomen werden für jedes dieser Fremdatome Zustände innerhalb der Bandlücke ausgebildet. Zusätzlich werden diese durch die bei der Bandlückenrenormalisierung beschriebenen Vielteilchen-Effekte verschoben. Abhängig von der lokal unterschiedlichen Umgebung um ein Fremdatom (z.B. befindet sich ein zweites direkt daneben) wird sich auch der energetisch Zustand bei einer leicht unterschiedlichen Energie befinden. Die Entstehung des Band-Tails soll im folgenden anhand eines einfachen Modells erklärt werden. Eine zufällige Anordnung von Fremdatomen mit attraktivem Potential liefert den in Abbildung 7.13 dargestellten Verlauf des Potentials [Mie 92].

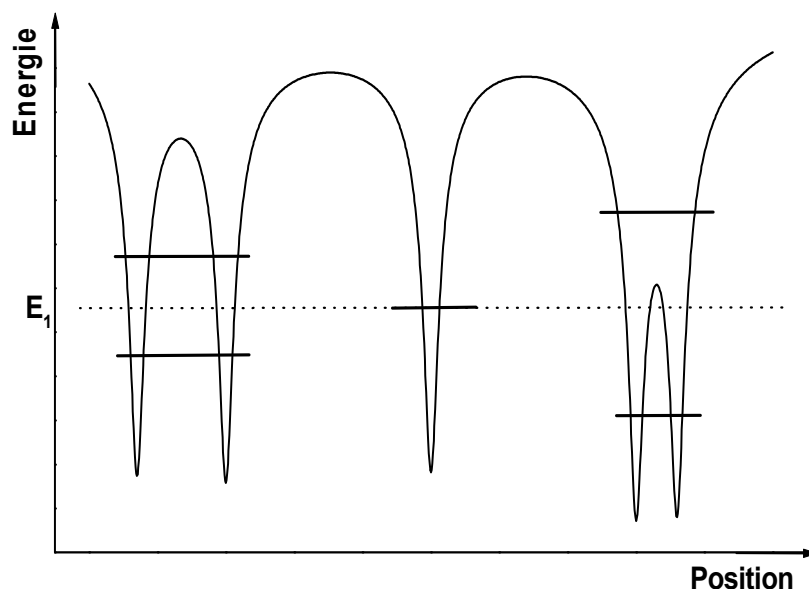


Abbildung 7.13: Schematische Darstellung des Potentials eines schwach dotierten Materials. Isolierte Fremdatome besitzen ein attraktives Potential mit dem Grundniveau E_1 . (nach [Mie 92])

Isolierte Fremdatome besitzen ein Niveau bei der Energie E_1 . Kommen sich zwei Fremdatome näher, so spalten sich die Einzelniveaus in ein tieferes (bindendes) und

ein höheres (anti-bindendes) Niveau auf. Diese Aufspaltung nimmt zu je näher sich die beiden Atome kommen. Ist die Konzentration der Fremdatome nicht zu hoch, wird sich also die Mehrheit der Niveaus bei E_1 befinden. Tiefere (und höhere) Niveaus bilden sich entsprechend der Wahrscheinlichkeit, dass zwei oder mehrere Atome geringere Abstände zueinander besitzen. Die Dichte der Zustände sollte somit in etwa der Wahrscheinlichkeit entsprechen, dass sich zwei Atome in der entsprechenden Entfernung zueinander befinden.

Bei sehr hohen Dotier-Konzentrationen wird das Potential hingegen im Wesentlichen von großräumigen Fluktuationen der Dichte der Fremdatome bestimmt sein und die Positionen der einzelnen Atome ist nicht mehr ausschlaggebend, da die Elektronen untereinander über das langreichweitige Coulomb-Potential wechselwirken. Solche Fluktuationen können z.B. durch Cluster von Fremdatomen erzeugt werden, welche Bindungslängen und Bindungswinkel des idealen Kristalls stören, z.B. durch unterschiedliche lokale Verspannung oder auch durch die thermische Bewegung des Kristalls.

Eine Vielzahl von Modellen wurde zur Beschreibung der Abhängigkeit der optischen Bandlücke von der Ausbildung von Band-Tails erstellt [Kan 63, Low 86, Mie 91, Mie 92, Arn 01]. Tabelle 7.2 fasst einige theoretisch berechnete Ergebnisse zur Verringerung der optischen Bandlücke ΔE_{Gap} zusammen.

Referenz	Material	Dotierung	Temperatur	ΔE_{Gap}
[Low 86]	Si	$[D] = 1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ $[A] = 6.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	300 K	53 meV
[Mie 91]	GaAs	$[D] = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	0 K	> 100 meV
[Arn 01]	GaN	$[D] = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	ca. 2 K	> 160 meV

Tabelle 7.2: Theoretisch berechnete Verringerung der Bandlücke ΔE_{Gap} aufgrund von Band-Tailing. $[D]$ ($[A]$) ist die Donator(Akzeptor)-Konzentration.

Allen diesen Modellen ist gemein, dass sie stets flache Donatoren annehmen, d.h. bei Raumtemperatur würde jedes Fremdatom ein Elektron ins Leitungsband abgeben und somit zu einer Abschirmung der ionisierten Donatoren beitragen. In einem anderen Extremfall wurde die Ausbildung von Band-Tails in einer Raumladungszone untersucht [Low 85]. Aufgrund der fehlenden elektrischen Abschirmung der ionisierten Fremdatome wurde ein deutlich tieferes Eindringen der Band-Tails in die Bandlücke festgestellt. Es existiert jedoch kein Modell für einen sehr hoch dotierten Halbleiter, der auch bei Raumtemperatur kaum freie Ladungsträger besitzt. Dies entspricht in etwa einer Situation, wie sie für niedrige Temperaturen auftritt. Im Vergleich mit den Resultaten der Berechnungen für GaN [Arn 01] kann auch die Verkleinerung der Bandlücke von Silizium-dotiertem AlN von etwa 80 meV bei 11 K bzw. um 150 meV bei 300 K durch die Ausbildung von Band-Tails erklärt werden.

Aufgrund der geringen freien Ladungsträgerdichte sowie der Generation des Lumineszenz-Lichts innerhalb der obersten 200 nm der AlN:Si-Epischicht tragen die Bandlückenrenormalisierung sowie die interne Reabsorption des Lichts nur sehr wenig zur experimentell beobachteten Verkleinerung der optischen Bandlücke bei. Die vorhandenen Modelle zur Bildung von Band-Tails hingegen können die Verkleinerung der Bandlücke um 80 meV bzw. 150 meV erklären.

Ein Vergleich des Verlaufs der experimentell bestimmten Abnahme der optischen Bandlücke mittels CL und PDS (siehe Abbildung 7.12) kann einen Hinweis auf die Ursache des Band-Tailing liefern. Die Bandlücke, welche aus PDS-Messungen ermittelt wurde, ist zunächst scheinbar unabhängig von der Silizium-Konzentration, ehe sie sich für $[Si] > 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ schlagartig verringert. Im Gegensatz dazu ist der Verlauf der Position der D^0X -Rekombination kontinuierlicher. Dies kann auf AlSiN-Cluster als Ursache für die Band-Tails zurückgeführt werden. Auch bei niedrigen Silizium-Konzentrationen sind diese vorhanden, wenn auch in niedriger Konzentration, und könnten als Einfang-Zentren für Elektronen wirken, weshalb die beobachtete Lumineszenz bevorzugt aus diesen Bereichen der Probe stammt. Die Wirkung der Cluster ist daher in Kathodolumineszenz-Messungen im Vergleich zu PDS-Messungen schon bei einer deutlich geringeren Silizium- bzw. Cluster-Konzentration beobachtbar.

7.3.3 Temperatur-Abhängigkeit

Abbildung 7.14 zeigt die Temperatur-Abhängigkeit der Lumineszenz einer Si-dotierten AlN-Schicht mit $[Si] = 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ nahe der Bandlücke. Die Lumineszenz ist auch bei Raumtemperatur sehr intensiv. Die energetische Position des Peaks als Funktion der Temperatur besitzt in etwa denselben Verlauf wie die Energie der Bandlücke, wie in Abbildung 7.15 gezeigt.

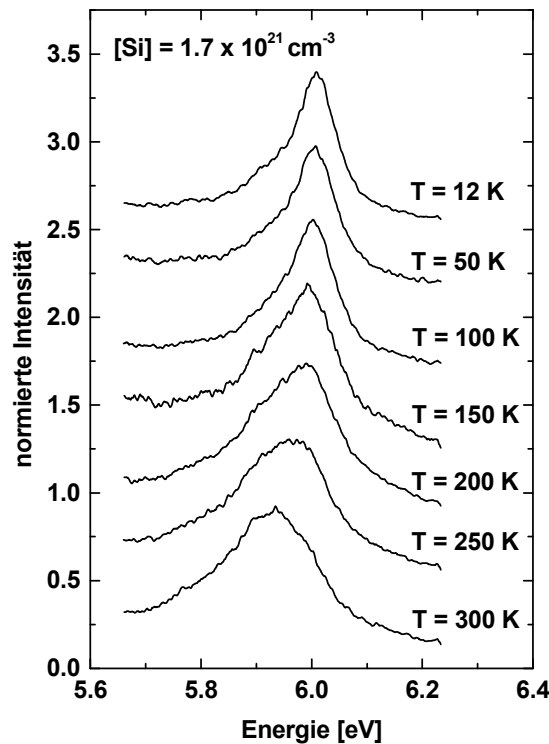


Abbildung 7.14: CL-Spektren einer AlN-Schicht mit $[Si] = 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ für Temperaturen zwischen 12 K und Raumtemperatur.

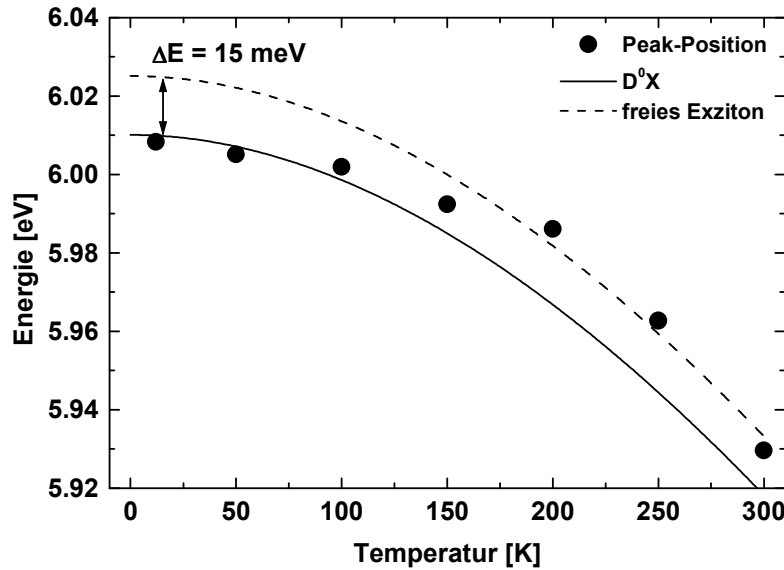


Abbildung 7.15: Energetische Position der CL-Emissionslinie nahe der Bandkante ($[Si] = 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$).

Die Abhängigkeit der Position der Emissionslinie von der Temperatur wird gut mittels der Varshni-Gleichung [Var 67] für die Energie der Bandlücke beschrieben (bei angepasstem $E(0)$ für die D^0X). Hierbei wurden die Parameter $E_{D^0X}(0) = 6.0101 \text{ eV}$, $\alpha = 1.799 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ und $\beta = 1462 \text{ K}$ für AlN [Guo 94, Guo 01] verwendet. Um den Übergang von D^0X zu freien Exzitonen zu veranschaulichen wird die Funktion nochmals eingezeichnet, jedoch um 15 meV (Bindungsenergie des Exzitons an den Donator) zu höheren Energien verschoben. Hieraus kann abgeleitet werden, dass bei niedrigen Temperaturen die Emission aufgrund der Rekombination eines D^0X passiert, während mit steigender Temperatur sich wieder freie Exzitonen bilden. Im mittleren Temperaturbereich sollten somit zwei Emissionspeaks auftreten, die beiden Exzitonen können im Spektrum jedoch aufgrund ihrer Breite nicht aufgelöst werden. Das CL-Spektrum, welches bei einer Temperatur von 200 K gemessen wurde scheint jedoch zwei Maxima aufzuweisen. Der Abstand dieser beiden Maxima beträgt mit ca. 45 meV deutlich mehr als die zu erwartenden 15 meV . Abbildung 7.16 zeigt die Entwicklung der Halbwertsbreite des Emissionspeaks mit steigender Temperatur.

Die Halbwertsbreite steigt mit der Temperatur von ca. 89 meV bei 12 K auf etwa 230 meV bei Raumtemperatur an. Die Halbwertsbreite Γ der Emissionslinie kann durch

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{ph}T + \frac{\Gamma_{LO}}{\exp\left(\frac{h\nu_{LO}}{kT}\right) - 1} \quad (7.13)$$

beschrieben werden [Lau 87, Nam 04]. Γ_0 ist die intrinsische Halbwertsbreite aufgrund von Verunreinigungen und Kristallfehlern, γ_{ph} ist eine effektive Kopplungskonstante von Elektronen mit akustischen Phononen und Γ_{LO} ist die Stärke der Wechselwirkung von Elektronen mit LO-Phononen mit einer Energie von $h\nu_{LO} = 99.2 \text{ meV}$ [Chi 94]. Der Anstieg der Halbwertsbreite kann durch die Zunahme der Wechselwirkung der Elektronen mit Phononen erklärt werden, deren Anzahl ebenfalls mit der

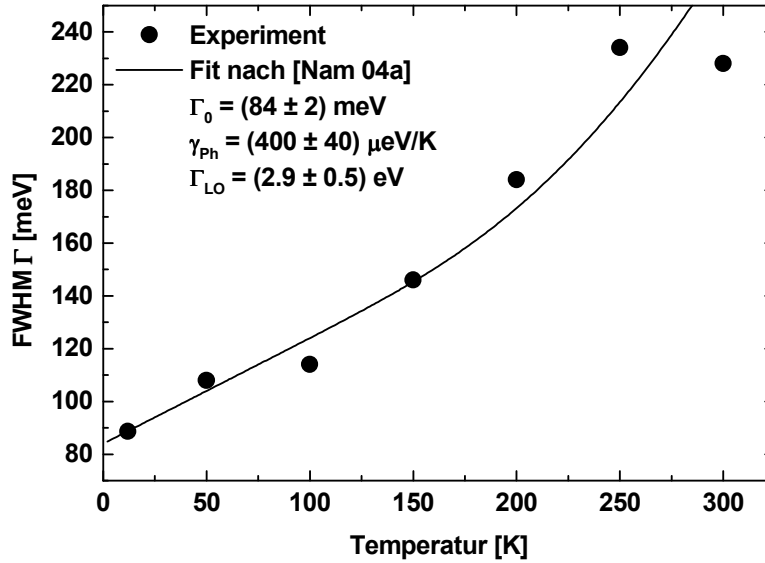


Abbildung 7.16: Halbwertsbreite der CL-Emissionslinie von AlN mit einer Silizium-Konzentration von $[Si] = 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ nahe der Bandkante.

Temperatur ansteigt. Die experimentellen Daten wurden nach Gleichung 7.13 gefittet, wodurch sich folgende Werte ergaben: $\Gamma_0 = (84 \pm 2) \text{ meV}$, $\gamma_{ph} = (400 \pm 40) \mu\text{eV/K}$ und $\Gamma_{LO} = (2.9 \pm 0.5) \text{ eV}$.

Ein direkter Vergleich mit den in [Nam 04] erhaltenen Ergebnissen ist nicht möglich, da es sich dort um undotiertes, mit MOVDC hergestelltes AlN mit anderen Verunreinigungen handelt. Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit die Werte für die Kopplungskonstanten bei hohen Temperaturen gewonnen. Eine Analyse der Peak-breiten bei niedrigen Temperaturen (bis max. 300 K) ergeben physikalisch nicht sinnvolle Resultate (negatives γ_{ph}). Es ist jedoch anzumerken, dass die Werte für Γ_{LO} gut übereinstimmen.

7.4 Defektbänder in der Bandlücke

Kathodolumineszenz-Spektren von undotiertem und dotiertem AlN zeigen zwei intensive Defektbänder in den Bereichen um 3.6 eV und 4.4 eV (siehe Abbildung 7.17). Während bei undotiertem AlN beide Defektbänder nahezu die gleiche Intensität aufweisen, steigt die Lumineszenz des Defektbandes um 3.6 eV relativ zur anderen mit steigender Silizium-Konzentration stark an.

Darüber hinaus ist die energetische Position der Emission bei etwa 4.4 eV unabhängig von der Silizium-Konzentration. Im Gegensatz dazu verschiebt sich die Lumineszenz bei 3.6 eV in undotiertem AlN um etwa 0.2 eV zu kleineren Energien für $[Si] = 5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Eine sehr ähnliche Verschiebung ist für die Bandlücke zu beobachten (siehe Abbildung 7.12). Daher kann das Defektband um 3.4 eV – 3.6 eV der Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband bzw. dem Donatorniveau in einen Defekt mit einem konstanten Niveau innerhalb der Bandlücke zugeordnet werden. Aufgrund der Ähnlichkeit dieser Lumineszenz mit der ‐gelben‐ Lumineszenz in

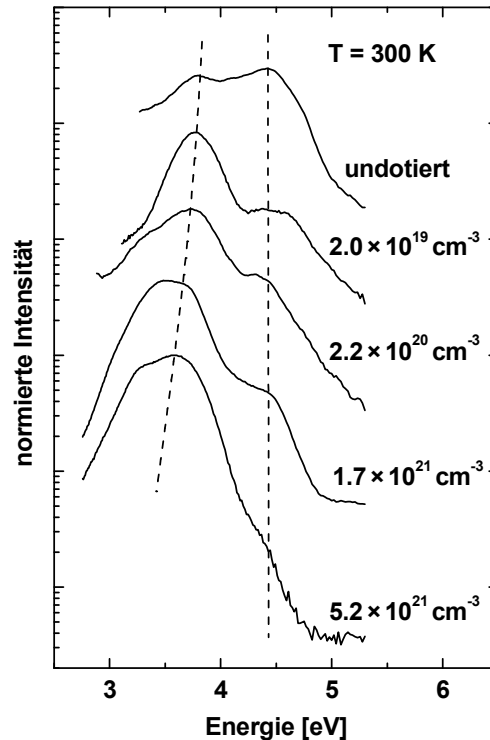


Abbildung 7.17: Kathodolumineszenz-Spektren von unterschiedlich dotierten AlN-Schichten in Bereich der Defektbänder um 3.6 eV und 4.4 eV.

GaN (siehe Kapitel 7.1.3) ist dieser Defekt wahrscheinlich eine Aluminium-Fehlstelle, welche zusätzlich mit Sauerstoff dekoriert sein kann.

Zum besseren Verständnis dieser Defektlumineszenz wurde die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzbanden untersucht. Abbildung 7.18 zeigt die Kathodolumineszenz-Spektren einer undotierten sowie einer Silizium-dotierten AlN-Probe ($[Si] = 5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) für Temperaturen zwischen 11 K und Raumtemperatur.

In undotiertem AlN nimmt die Defektlumineszenz bei 3.6 eV mit steigender Temperatur im Vergleich zur Lumineszenz bei 4.4 eV stark ab. Im Vergleich dazu ist die Lumineszenzband um 3.6 eV bei sehr stark dotierten Proben auch bei Raumtemperatur noch deutlich erkennbar, dies überdeckt sogar die Lumineszenz um 4.4 eV nahezu vollständig. Die Intensität der Lumineszenz nimmt in beiden Fällen mit steigender Temperatur ab. Abbildung 7.19 zeigt die Abhängigkeit der Intensität der Lumineszenz um 3.6 eV von der Temperatur. Hierbei wurde die gemessene Intensität im Bereich von 3.0 eV bis 3.7 eV aufintegriert.

Der Verlauf der Intensität kann als Funktion der Temperatur $I(T)$ mittels [Li 01]

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \cdot \exp\left(-\frac{E_{akt}}{kT}\right)} \quad (7.14)$$

beschrieben werden. C ist ein freier Parameter, I_0 ist die Sättigungs-Intensität bei

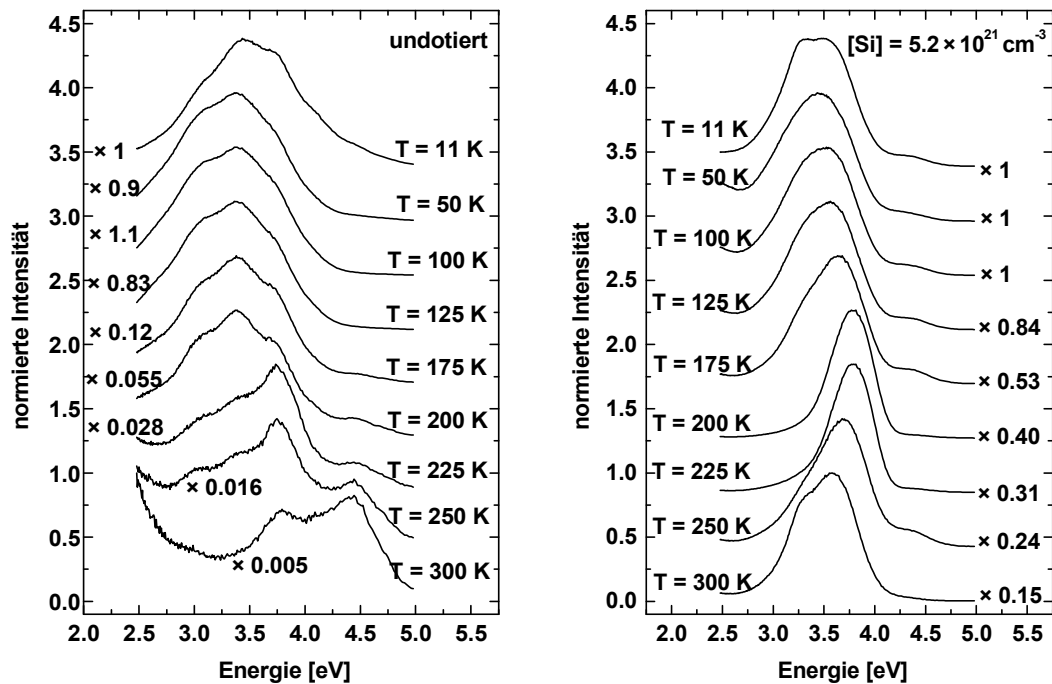


Abbildung 7.18: CL-Spektren einer undotierten sowie einer dotierten ($[Si] = 5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) Probe zwischen $T = 11 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$. Die inversen Normalisierungsfaktoren sind ebenfalls angegeben.

niedrigen Temperaturen und E_{akt} ist die Aktivierungsenergie zur Beschreibung des thermischen Quenches der Lumineszenz. Dieses Quenchen erfolgt in undotierten Proben mit einer charakteristischen Energie von $(120 \pm 10) \text{ meV}$, bei dotierten Proben mit $(70 \pm 10) \text{ meV}$.

Wie bereits erwähnt wird diesem Defektband als Ursache die Rekombination aus einem flachen Silizium-Donator in einen Komplex mit einer Aluminium-Fehlstelle zugewiesen. Die bei der sehr hoch dotierten Probe gefundene charakteristische Energie von $(70 \pm 10) \text{ meV}$ stimmt sehr gut mit der Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit von 61 meV (siehe Abbildung 6.13) überein, was das Modell für die Ursache der Defektlumineszenz unterstützt. Für Silizium-Konzentrationen von weniger als $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ trifft das Modell jedoch nicht mehr zu, da hier keine flachen Silizium-Donatoren vorliegen.

Einen deutlichen Hinweis darauf, dass als Ursache für die beiden Lumineszenzbänder zwei unterschiedliche Defekte verantwortlich sind, gibt eine Kartierung der Proben. Hierbei wurden die Proben in einem FEI Quanta200 Rasterelektronenmikroskop untersucht (10.7 kV Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls, d.h. maximale Eindringtiefe $1 \mu\text{m}$) und die Lumineszenz mittels eines Jovin Yvon HR460 Monochromators sowie einer CCD-Kamera orts aufgelöst detektiert. Hierbei wurden die in Abbildung 7.20 gezeigten Intensitäten der Lumineszenz bei der jeweils angegebenen Energie in einem ca. 150 meV breiten Energie-Fenster ermittelt.

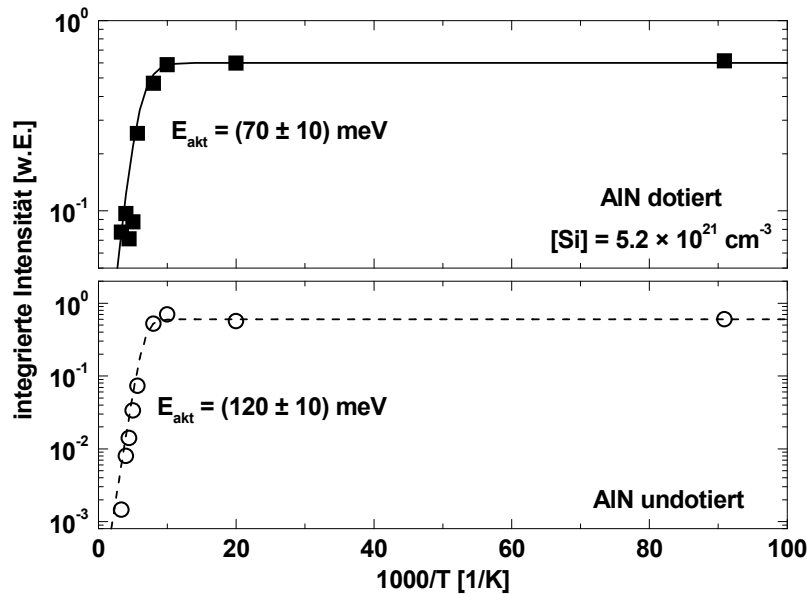


Abbildung 7.19: Arrhenius-Darstellung der zwischen 3.0 eV und 3.7 eV integrierten Intensität der Defektlumineszenz einer undotierten und einer dotierten ($[Si] = 5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) AlN-Epischicht. Die Messpunkte wurden nach Gleichung 7.14 gefittet.

Es sind deutliche Inhomogenitäten auf Mikrometer-Skala zu erkennen, insbesondere haben die Lumineszenzbanden unterschiedliche Ursprungsorte.

7.5 Licht-induzierte Leitfähigkeit

7.5.1 Spektral aufgelöste Photoleitung

Messungen der spektral aufgelösten Photoleitung sind sehr sensitiv auf elektrisch aktive Defekte, insbesondere wenn diese homogen in der Probe verteilt sind. Analog zur Messung der Absorption wird bei der Messung des Photostroms eine Mittelung über die gesamte beleuchtete Probe vorgenommen, d.h. eine “Bevorzugung“ von defektreichen Gebieten wie bei Lumineszenz-Untersuchungen gibt es nicht. Abbildung 7.21 zeigt spektral aufgelöste Photoleitfähigkeitsmessungen nahe der Bandlückenenergie für verschiedene Silizium-Konzentrationen.

Für Photonen-Energien kleiner als 4 eV nimmt die Photoleitfähigkeit stetig ab (nicht gezeigt). Im Bereich zwischen 4 eV und 6 eV hingegen sind einige Besonderheiten zu erkennen. Ebenso wie auch in den PDS-Messungen beobachtet, steigt die Absorption bzw. Photoleitfähigkeit unterhalb der Bandlücke mit steigender Silizium-Konzentration an. Darüber hinaus tritt bei etwa 4.9 eV ein breites lokales Maximum der Photoleitfähigkeit auf, welches mit steigender Silizium-Konzentration zunehmend stärker ausgeprägt wird. Dies ist ebenfalls in den PDS-Messungen zu beobachten, allerdings ist dort das Maximum bei ca. 4.5 eV zu beobachten.

Um ein Maximum in der Absorption zu erhalten, muss entweder eine optische Anregung von einem diskreten Niveau in ein weiteres diskretes Niveau erfolgen oder aber der

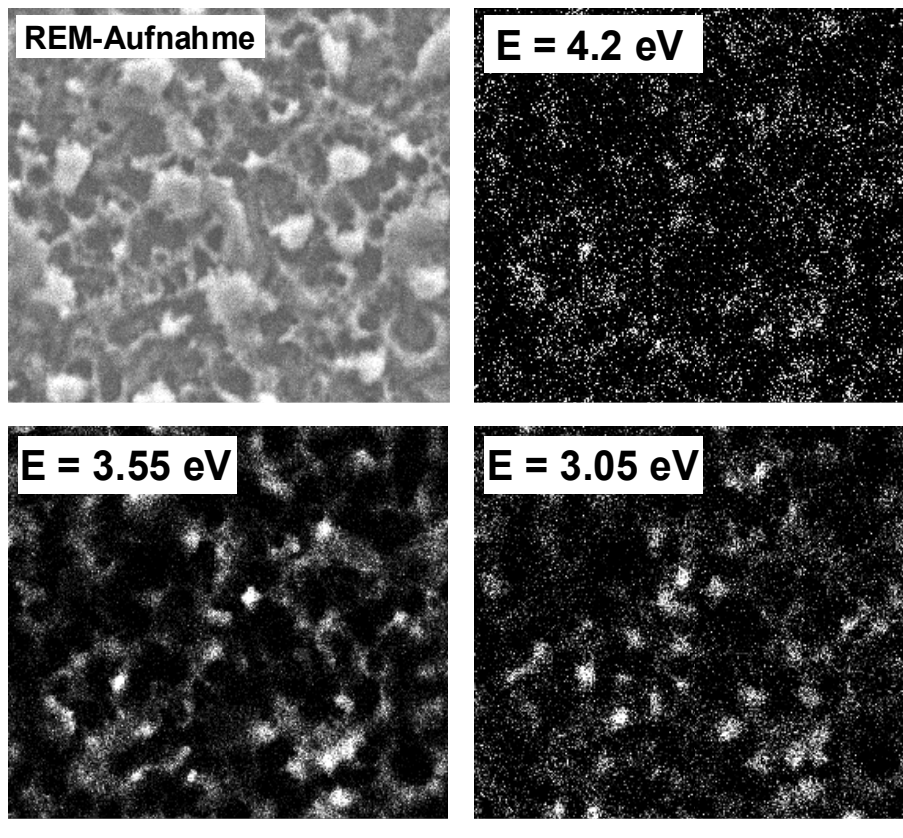


Abbildung 7.20: Kartierung einer Probe ($[Si] = 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) bei unterschiedlichen Photonenenergien. Der Ausschnitt ist jeweils $32 \mu\text{m} \times 28 \mu\text{m}$ groß. Ebenfalls ist eine Rasterelektronenmikroskopie der Probenoberfläche gezeigt.

Wirkungsquerschnitt der Photoionisation ein Maximum aufweisen (siehe Kapitel 7.2). Etwa 5 eV unterhalb der Leitungsbandkante befinden sich die elektrischen Niveaus der Aluminium-Fehlstelle (siehe Abbildung 7.1). Eine Erhöhung der Dotierkonzentration sollte das Fermi-Niveau im Halbleiter anheben, wodurch zugleich die Bildungsenergie der Aluminium-Fehlstelle gesenkt wird (siehe Abbildung 2.6; [Far 99, Sta 02]) und sich deren Konzentration erhöht. Damit ergibt sich als Kandidat für den zugrunde liegenden Defekt eine (möglicherweise mit Sauerstoff dekorierte) Aluminium-Fehlstelle.

Um die Empfindlichkeit in diesen Experimenten zu steigern wurden gehopptes Licht (ca. 4 Hz) und die Lock-In-Technik verwendet. Daher kann in den Experimenten nur der Wechselstromanteil des Photostroms gemessen werden. Somit ermöglicht diese Messung keine Aussage über den Gleichstromanteil. Insbesondere kann keine Aussage über mögliche Persistenzeffekte getroffen werden.

7.5.2 Persistenz-Effekte

Tiefe Defekte können in Halbleitern starke Persistenz-Effekte hervorrufen. Dadurch verstummt z.B. ein Photo-generierter Strom nach Abschalten der Lichtquelle nicht sofort wieder, klingt langsam ab. Dieser Prozess kann empirisch mittels einer gestreckten exponentiellen Funktion beschrieben werden, der KWW-Funktion [Wil 70, Kat 04]

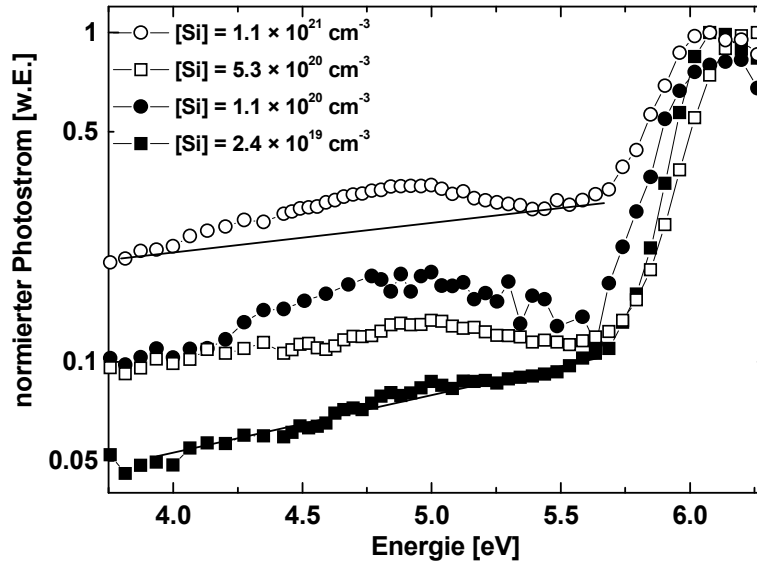


Abbildung 7.21: Spektral aufgelöste Photoleitfähigkeit für AlN-Proben mit unterschiedlicher Silizium-Konzentration.

$$I(t) = I_0 + I_{PPC} \exp \left[\left(-\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right]. \quad (7.15)$$

I_0 ist der Dunkelstrom, I_{PPC} der lichtinduzierte Photostrom, τ die Zeitkonstante und β der Zerfalls-Exponent. Eine Beschreibung des Abklingens von Photoströmen mittels dieser empirischen Funktion ist die gängigste Vorgehensweise, da ein allgemeines Modell für diesen Effekt nicht existiert. Dies liegt wohl auch daran, dass die Liste der möglichen zugrundeliegenden Defekte sehr lang ist. Zufällige Potentialschwankungen aufgrund einer nicht-stöchiometrischen Materialzusammensetzung [Bea 97, Jia 90], Kristallite mit kubischer Phase in einer hexagonalen Matrix [Rie 96] und Defekte mit bistabilem Charakter, wie z.B. DX-Zentren [Kle 01] wurden vorgeschlagen. Des Weiteren wird der Einfluss einer zusätzlichen Falle für Löcher diskutiert [Lin 00, Pol 00, Mur 02, Cai 04], weshalb der abfallende Photostrom mittels zweier Exponentialfunktionen beschrieben werden sollte. Alle diese vorgeschlagenen Defekte wirken dabei als (temporäre) Elektronenspeicher.

Neben der optischen Anregung von Persistenz-Strömen ist dies auch elektrisch möglich. So leiden etwa Transistoren darunter, dass der Kanalstrom nach nur geringer Betriebszeit seinen ursprünglichen Maximalwert nicht mehr erreicht [Noz 01]. Dies limitiert zudem die maximale Frequenz, mit welcher ein solcher Transistor geschaltet werden kann. Die charakteristische Größe solcher Persistenz-Effekte ist die Zeitkonstante τ .

Um einen Photostrom in AlN:Si anzuregen wurde eine monochromatische Lichtquelle verwendet. Nach dem Beginn des Beleuchtens der Probe wurde gewartet bis der Photostrom in Sättigung war, anschließend wurde die Beleuchtung abgeschaltet. Abbildung 7.22 zeigt für zwei Proben die Ein- und Ausschalttransienten des Stroms als Funktion der Zeit bzw. als Funktion der Beleuchtung.

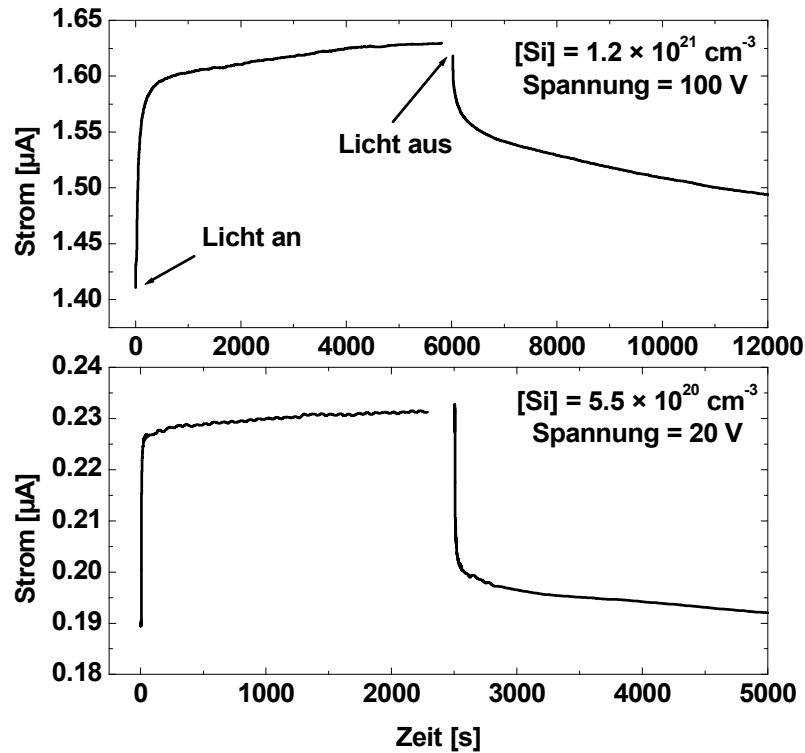


Abbildung 7.22: Ein- und Ausschalttransienten des Photostroms durch zwei AlN:Si-Proben. Die Wellenlänge des anregenden Lichts beträgt 380 nm, die Silizium-Konzentrationen und die angelegten Spannungen sind $[Si] = 5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und 20 V (unten) bzw. $[Si] = 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und 100 V (oben). Der Abstand zwischen den Kontakten war ca. 3 mm.

Neben dem absoluten Wert für die Größe des Photostroms fällt besonders auf, dass im Fall der geringer dotierten Probe sowohl der Anstieg des Stroms unmittelbar nach Beginn der Beleuchtung als auch der Abfall nach Ende der Beleuchtung deutlich schneller ist als bei der höher dotierten Probe. Die Zeitkonstante ist bei der geringer dotierten Probe mit $\tau = 150 \text{ s}$ kleiner als bei der höher dotierten Probe ($\tau = 3500 \text{ s}$). Abbildung 7.23 zeigt die Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ für die beiden AlN:Si-Proben mit den Silizium-Konzentrationen $[Si] = 5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und $[Si] = 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ in Abhängigkeit von der Energie der anregenden Photonen.

In allen untersuchten Proben beträgt der Zerfalls-Exponent β etwa 0.30 ± 0.05 , unabhängig von der Photonenergie oder der Silizium-Konzentration. In AlN:Si mit einer Silizium-Konzentration von $[Si] = 5.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ kann ein persistenter Photostrom beobachtet werden. Dieser klingt nach Ausschalten der Beleuchtung relativ schnell wieder ab, es ergibt sich eine Zeitkonstante τ , welche stets kleiner als 500 s ist. Mit zunehmender Photonenergie kann ein geringer Anstieg der Zeitkonstanten beobachtet werden, jedoch ist dieser deutlich schwächer ausgeprägt als der Anstieg der Zeitkonstanten bei AlN:Si mit einer Silizium-Konzentration von $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Hier wird für Photonenergien von weniger als 2.95 eV eine Zeitkonstante von ca. 500 s beobachtet. Bei einer Erhöhung der Photonen-Energie über diesen kritischen

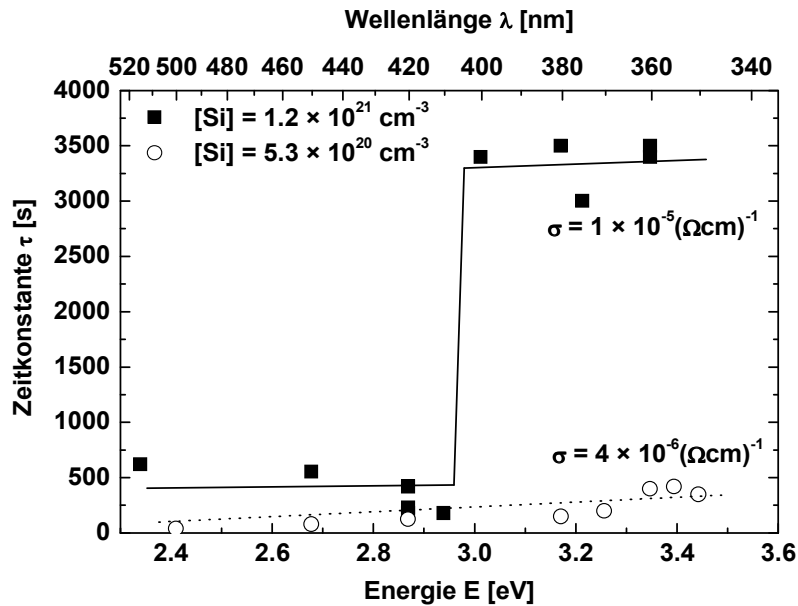


Abbildung 7.23: Zeitkonstante τ für zwei Silizium-dotierte AlN-Proben ($[Si] = 5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und $[Si] = 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) in Abhängigkeit der Photonen-Energie. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Proben sind ebenfalls angegeben.

Wert erfolgt ein sprunghafter Anstieg der Zeitkonstanten auf mehr als 3000 s. Ein sehr ähnliches Verhalten kann auch in AlGaN/GaN-Heterostrukturen beobachtet werden.

Allein aus den hier gezeigten Messungen lassen sich keine Aussagen zum zugrundeliegenden Defekt treffen, welcher den sprunghaften Anstieg der Zeitkonstanten induziert. Dieser sprunghafte Anstieg der Zeitkonstanten lässt jedoch vermuten, dass hier eine kritisch Photonenenergie überschritten wird, ab welcher Elektronen in einen Defekt angeregt werden. Die nun relativ hohe Zeitkonstante legt die Vermutung nahe, dass die Elektronen in diesem Defekt metastabil gespeichert werden und, um entkommen zu können, eine energetische Barriere überwinden müssen. Diese Voraussetzung erfüllen alle oben erwähnten Defekte, wie z.B. kubische Phasen oder DX-Zentren.

Im hier betrachteten Fall unterscheiden sich die beiden Proben nominell lediglich um einen Faktor 2 in der Silizium-Konzentration. Dies macht sich neben einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von $\sigma = 4 \times 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ auf $\sigma = 1 \times 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$ vor allem in einem Anstieg der Dichte der $\text{Al}_x\text{Si}_y\text{N}$ -Cluster bemerkbar (siehe Abbildung 5.19). Diese stellen somit einen weiteren Kandidaten für den der persistenten Photoleitfähigkeit zugrunde liegenden Defekt dar.

Kapitel 8

Wachstum auf Diamant

Die Erfindung des Transistors war der Auslöser einer beispiellosen Entwicklung der Elektronik. Das erste funktionierende Bauteil war ein bipolarer Transistor, entwickelt von John Bardeen und Walter Brattain [Bar 48] und William Shockley [Sho 49]. Von dort bis zu den heute allgegenwärtigen miniaturisierten Schaltungen war es noch ein weiter Weg. Ein wesentlicher Beitrag wurde 1958 von Jack S. Kilby geleistet, welcher die erste integrierte Schaltung entwickelte [Kil 76]. Seitdem hat sich die Komplexität von integrierten Schaltungen bzw. später von Mikrochips stetig erhöht. Insbesondere ist das Moore'sche Gesetz [Moo 65], das eine Verdopplung der Packungsdichte von Transistoren etwa alle 18 – 24 Monate voraussagt, seit 1959 gültig. In diesem Zeitraum wurde die Lithographie-Technologie (weiter-)entwickelt, welche es heute erlaubt, Strukturen mit einem Auflösungsvermögen von weniger als 40 nm Größe photolithographisch herzustellen [ASML]. Zugleich ist die Taktfrequenz, mit welcher elektrische Schaltungen betrieben werden, auf mehrere GHz angestiegen.

Diese rasante Entwicklung hat ein neues technologisches Problem hervorgebracht: Die Leistungsaufnahme eines Mikrochips steigt mit der Taktfrequenz stark an. Dies erfordert spezielle Maßnahmen zur Abführung der Wärme. Das Silizium-Substrat als Wärmesenke zu verwenden ist nicht ausreichend, da die thermische Leitfähigkeit von Silizium bei Raumtemperatur lediglich 1.5 W/cm·K beträgt. Im Vergleich dazu besitzt Kupfer eine thermische Leitfähigkeit von 4 W/cm·K (Silber: 4.3 W/cm·K), weshalb es auch als zusätzliche Wärmesenke eingesetzt wird. Das Material mit der höchsten bekannten thermischen Leitfähigkeit ist der indirekte Halbleiter Diamant (Bandlücke 5.47 eV), welcher je nach Materialqualität bis zu 20 W/cm·K erreichen kann [Ber 75, Bur 78]. Insbesondere wird eine Abnahme der thermischen Leitfähigkeit von Diamant bei einer Zunahme des optischen Absorptionskoeffizienten im infraroten Wellenlängenbereich bzw. der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet [Bur 78]. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei der thermischen Leitfähigkeit von AlN beobachtet, welche durch die Verunreinigung mit Sauerstoff stark abnimmt [Sla 02].

Um effektiv als Wärmesenke in integrierten Schaltungen eingesetzt werden zu können, muss Diamant sich in der erforderlichen Form synthetisch herstellen lassen. Dies kann z.B. unter hohen Drücken und Temperaturen geschehen, in der Praxis ist jedoch die Abscheidung aus der Gasphase heute der häufigste Weg. Auf diese Art wurden bereits großflächige (polykristalline) Diamant-Substrate von mehr als 10“ Durchmesser hergestellt [Rai 00]. Die Abscheidung aus der Gasphase ermöglicht es zudem, Diamant in die Silizium-Technologie zu integrieren, sowohl als reine Wärmesenke, als auch in

Form von Bauelementen [Rai 00]. Für Anwendungen in einer Vielzahl von Bauelementen besitzt Diamant jedoch einige Nachteile, welche durch Kombination mit anderen Halbleitern umgangen werden können. Eine Möglichkeit einer solchen Kombination mit einem anderen Halbleiter ist die Verbindung von Diamant mit AlN. Dieses besitzt ebenfalls eine hohe Bandlücke, eine gute thermische Stabilität und eine im Vergleich zu den konventionellen Halbleitern Silizium und GaAs sehr gute thermische Leitfähigkeit (vgl. Tabelle 8.2).

Zur Untersuchung der Möglichkeiten einer solchen Materialkombination wurde AlN (oder GaN) auf Diamant epitaktisch abgeschieden. Die Eigenschaften solcher Epischichten werden in Kapitel 8.5 diskutiert. Experimentelle Ergebnisse aus der Literatur werden in Kapitel 8.2 zusammengefasst. Simulationen der Leitungs- und Valenzbandkantenverläufe von Heteroübergängen helfen zum Verständnis der Möglichkeiten, aber auch der Grenzen von Bauelementen basierend auf solchen Heteroverbindungen (Kapitel 8.3). In Kapitel 8.4 werden die Experimente zum Wachstum von Gruppe III-Nitriden auf Diamant beschrieben. Zunächst wird ein Überblick der Eigenschaften von Diamant gegeben.

8.1 Materialeigenschaften von Diamant

Neben seiner Verwendung als Schmuckstein besitzt Diamant einige bemerkenswerte Vorzüge. Es ist sowohl das härteste existierende Material (10 auf der Mohs'schen bzw. 7000 auf der Knoop'schen Skala) und somit sehr beständig gegen Verkratzen, weshalb z.B. Diamant-Schutzschichten auf magnetischen Datenspeichern verwendet werden [Tsa 87, Tsa 88]. Diamant ist auch der beste Wärmeleiter mit einer Wärmeleitfähigkeit von bis zu 20 W/K·cm bei 300 K, abhängig von der Reinheit bzw. Qualität des Materials [Ber 75, Bur 78]. Seine gute chemische Beständigkeit ermöglicht einen Einsatz in aggressiven Medien, z.B. als Anodenmaterial bei der Aufbereitung verunreinigten Wassers [CSEM, Pup 01], zur Herstellung der stark oxidierenden Peroxidschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [Mic 00] oder zur elektrochemischen Erzeugung von Ozon [Sil 03]. Im Gegensatz dazu ist seine Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff, sowie mit oxidierend wirkenden Lösungen bei hohen Temperaturen von typischerweise über 600°C ein Nachteil. Studien an Diamant-Pulver zeigten, dass chemisch an der Diamant-Oberfläche gebundener Sauerstoff den Diamanten in Form von CO bzw. CO_2 bei Temperaturen von etwa 600 °C bzw. 500 °C verläßt [Tho 92, And 93], was einen Einsatz bei hohen Temperaturen unter realistischen Umgebungsbedingungen ohne eine geeignete Schutzschicht verbietet [Bar 36, Bar 36a, Wei 95].

Aufgrund seiner guten thermischen Stabilität, einer Dielektrizitätskonstanten von nur 5.7 und einer Durchbruchfeldstärke von bis zu 10 MV/cm (siehe Tabelle 8.2) ist Diamant sehr gut für Hochfrequenz- und Hochleistungs-Anwendungen in Bauelementen geeignet. Aufgrund einiger Nachteile, wie z.B. der indirekten Bandlücke oder der Schwierigkeiten bei der *n*-Typ-Dotierung gilt dies eventuell aber nur in Verbindung mit anderen Halbleitern, z.B. als *p*-Typ Substrat. Für die Anwendbarkeit von Diamant als Substratmaterial sind dessen strukturelle Eigenschaften im Vergleich zu denjenigen der aufgetragenen Schichten wichtig, bei einem Einsatz in einem elektronischen Bauelement sind hingegen die elektrischen Eigenschaften entscheidend.

8.1.1 Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften von Diamant hängen von der kristallinen Qualität sowie von der Reinheit des Materials ab. Anhand der durch die Hauptverunreinigungen Bor und Stickstoff verursachten optischen Absorption sowie der elektrischen Isolations-eigenschaften wird Diamant klassifiziert [Cus 52, Wal 79]. Tabelle 8.1 gibt einen Überblick über die vier Haupttypen des Diamant. Technologisch ist hierbei Typ IIb-Diamant wichtig, da dieser halbleitende Eigenschaften aufgrund der Dotierung mit Bor aufweist.

Typ Ia	enthält Stickstoff-Agglomerate gelbe Farbe spezifischer Widerstand $> 10^{15} \Omega\text{cm}$
Typ Ib	Stickstoff ist substitutionell eingebaut gelbe Farbe spezifischer Widerstand $> 10^{15} \Omega\text{cm}$ N ist tiefer Donator, $E_D = 1.7 \text{ eV}$
Typ IIa	enthält weniger als 50 ppm Stickstoff farbloser Diamant (Schmuckstein) spezifischer Widerstand $\approx 10^{13} \Omega\text{cm}$ keine optische Absorption im IR-Bereich $7 - 10 \mu\text{m}$
Typ IIb	Verunreinigung durch Bor spezifischer Widerstand bis zu $150 \Omega\text{cm}$ B ist "flacher" Akzeptor, $E_A = 370 \text{ meV}$

Tabelle 8.1: Haupttypen von Diamant

Ebenso wie AlN besitzt Diamant eine sehr niedrige Elektronenaustrittsarbeit, welche bei einer Wasserstoff-terminierten Oberfläche sogar negativ wird [Nem 98]. Zusammen mit der exzellenten Wärmeleitfähigkeit, der weiten Bandlücke, der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit, Sättigungsdriftgeschwindigkeit und Durchbruchfeldstärke (siehe Tabelle 8.2) ergibt dies ideale Voraussetzungen für einen Einsatz in elektronischen Bauelementen, z.B. als kalter Elektronenemitter [Oka 97], UV-Detektor [Cha 96] oder in surface acoustic wave (SAW) Bauelementen, welche aufgrund der Verwendung eines Diamant-Substrates deutlich höhere Schallgeschwindigkeiten erreichen [Ass 01]. Für eine gute Verwendbarkeit des Diamant in elektronischen Bauelementen ist eine effektive Dotierbarkeit von entscheidender Bedeutung.

p-Typ Diamant

Wie in Tabelle 8.1 zu sehen, ist undotierter Diamant ein sehr guter Isolator. Die Zugabe von Bor (z.B. während des CVD-Wachstums) ermöglicht die *p*-Typ-Dotierung [Col 71, Chr 73]. Bor ist der einzige bekannte Akzeptor mit einer relativ geringen Ionisierungsenergie von 0.37 eV [Mai 79, Lag 98]. Die Ionisierungsenergie ist abhängig von der Bor-Konzentration $[B]$. Mit steigender Bor-Konzentration sinkt diese und erreicht bei $[B] = (2.0 \pm 0.4) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ den Wert null, d.h. ein Metall-Isolator-Übergang (Mott-Übergang) findet statt [Bor 95, Bor 95a, Bus 03].

Die metallische Leitfähigkeit bei einer solch hohen Bor-Dotierung beträgt einige $100 (\Omega\text{cm})^{-1}$ [Bor 95a, Wer 97, Lag 98, Bus 03] und steigt mit steigender Bor-Konzentration auf über $1000 (\Omega\text{cm})^{-1}$ an ($[B] \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) [Bus 03]. Im Bereich zwischen $[B] = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $[B] = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ wird ein Transportmechanismus für die Ladungsträger durch "Hopping" zwischen nächsten Nachbarn [Wer 97, Lag 98] und durch Stromtransport in einem Störband [Wil 70a] vermutet. Geringere Dotierung mit einer Bor-Konzentration von lediglich 10^{17} cm^{-3} resultiert in einer Löcherdichte von $p = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und einer Löcherbeweglichkeit von $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ($\sigma = 1.6 \times 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$) [Tak 01].

***n*-Typ Diamant**

Ein möglicher Donator in Diamant ist Stickstoff, jedoch kann dieser sowohl substitutionell als auch in Form von Clustern eingebaut werden. Dies führt zu Schwierigkeiten, eine Ionisierungsenergie dieses Fremdatoms zu bestimmen. Zwei Niveaus im Abstand von $1.6 \text{ eV} - 1.7 \text{ eV}$ und 4 eV vom Leitungsband werden üblicherweise dem Stickstoff zugeschrieben [Far 69, Mai 79, Wal 79, Roh 96, Li 98]. Übergänge zwischen diesen beiden Niveaus könnten zu der beobachteten gelben Farbe Stickstoff-dotierter bzw. -verunreinigter Diamanten führen.

Ein weiterer Kandidat für einen Donator ist Phosphor. Es wurden ein Ladungsträsniveau 0.37 eV unterhalb der Leitungsbandkante [Wan 02] sowie Aktivierungsenergien des Phosphor-Donators zwischen 0.43 eV und 0.63 eV berichtet [Ghe 02, Gau 03, Suz 04, Cur 05, Koi 06]. Hierbei ist die Möglichkeit, die Ionisierungsenergie durch hohe Dotierkonzentrationen zu erniedrigen bzw. sogar einen Mott-Übergang zu erzeugen, nicht gegeben, da die Donator-Konzentration aufgrund der hohen Formierungsenergie von Phosphor und der damit verbundenen geringen Löslichkeit begrenzt ist [Kaj 91]. Dennoch konnte durch Dotieren mit Phosphor eine Leitfähigkeit von $660 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [Koi 06] in Diamant erzeugt werden.

Das Dotieren mit dem ebenfalls nur gering löslichen Schwefel [Kaj 91] erzeugt ebenfalls *n*-Typ Leitfähigkeit, die Ladungsträgerkonzentration ist thermisch aktiviert ($E_A(S) = 0.38 \text{ eV}$ [Sak 99] bzw. $E_A(S) = 360 \text{ meV}$ [Ghe 02]), d.h. das Schwefel-Niveau ist etwa 0.76 eV von der Leitungsbandkante entfernt, was sich auch aus theoretischen Berechnungen ergibt [Wan 02]. Durch Dotieren mit Schwefel konnte eine Ladungsträgerdichte von $1.07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur erreicht werden, die Leitfähigkeit beträgt jedoch nur ca. $0.1 (\Omega\text{cm})^{-1}$ [Gup 03]. Ob Schwefel jedoch tatsächlich ein Donator ist, muss noch geklärt werden, da eine Verunreinigung des Diamants mit Bor eine sehr ähnliche Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit ergibt und die ermittelte Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit sehr gut erklären kann [Kal 00]. Weitere Kandidaten für Donatoren sind Selen und Tellur [Gos 04].

Bauelemente

Aufgrund der Schwierigkeiten, Diamant *n*-Typ zu dotieren, sind die Mehrzahl der elektronischen Bauelemente unipolar [Gil 91]. Hierzu gehören z.B. Schottky-Dioden [Gil 88, Shi 89] oder MESFETs (Metall-Halbleiter Feldeffekt-Transistoren), welche das zweidimensionale Löchergas einer Wasserstoff-terminierten Diamant-Oberfläche ausnutzen [Kaw 94]. MESFETs mit Grenzfrequenzen von bis zu 40 GHz wurden hiermit realisiert [Ale 02].

Bipolare Bauelemente aus Diamant sind hingegen selten. Ein pn -Übergang konnte mittels Dotierungen mit Bor und Phosphor realisiert werden [Koi 01]. Eine solche Leuchtdiode funktioniert emittiert bei Raumtemperatur Photonen einer Energie von 5.27 eV und weist ein Verhältnis der Ströme in Vorwärts- und Rückwärts-Richtung von mehr als 5 Größenordnungen bei einer Spannung von ca. 25 V auf. Optimierte pn -Dioden können sogar solch ein Verhältnis von 10^9 bei einer Spannung von 25 V besitzen [Taj 04].

Dies deutet die Probleme der auf Diamant basierenden Bauelemente an. Insbesondere sollte die Emission einer Leuchtdiode in etwa der Energie der Bandlücke entsprechen. Eine Wellenlänge von 534 nm entspricht jedoch einer Energie von nur 2.3 eV. Diese Lichtemission wurde durch Stoßionisation aufgrund hoher elektrischer Felder erklärt. Darüber hinaus besitzt Diamant eine indirekte Bandlücke, was im Vergleich mit Halbleitern mit einer direkten Bandlücke zu einer deutlichen Erhöhung der nicht-strahlenden Rekombination von Elektronen und Löchern führt. Diese Probleme können z.B. durch die Kombination von p -Typ Diamant mit n -Typ AlN umgangen werden. Hierbei könnte der Diamant als Loch-Injektor in AlN agieren, welches eine direkte Bandlücke besitzt und sich daher für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen besser eignen sollte.

Dass Diamant ein hohes Anwendungspotential in elektronischen Bauelementen besitzt, zeigen dessen erstaunlichen elektronischen Eigenschaften, welche Tabelle 8.2 im Vergleich mit anderen technologisch wichtigen Halbleitern zeigt. Insbesondere die hohe Beweglichkeit der Löcher und die niedrige statische Dielektrizitätskonstante deuten die Vorteile in Hochfrequenz-Anwendungen an.

8.1.2 Eigenschaften des Kristallgitters von Diamant

Diamant in Verbindung mit AlN bzw. Gruppe III-Nitriden kann die Stärken beider Materialien kombinieren und den Weg zu neuen Bauelementen ebnen. Dazu muss es möglich sein, eines der Materialien als Substrat für das Wachstum des anderen zu verwenden. Aufgrund seiner Verfügbarkeit als Volumenmaterial und seiner hohen thermischen Stabilität ist dabei Diamant das geeignetere Substratmaterial für die Heteroepitaxie. Weiterhin muss sichergestellt sein, dass Kristallstruktur, thermische Ausdehnungskoeffizienten und Gitterparameter der abzuschneidenden Schicht mit denen des Substratmaterials kompatibel sind.

Kristallstruktur

Die technologisch wichtige Kristallstruktur der Gruppe III-Nitride ist die thermodynamisch stabile Wurtzit-Phase. Erste Versuche zum Wachstum von AlN auf Diamant zeigen, dass AlN (und auch GaN) so aufwachsen, dass deren c -Achse senkrecht auf dem Diamant-Substrat steht (siehe Kapitel 8.2). Somit liegt die hexagonale Grundfläche der Gruppe III-Nitride in der Ebene, die durch das Diamant-Substrat definiert wird. Diamant besitzt eine kubische Einheitszelle und daher liegt bei einer Ausrichtung des Diamant in (001)-Richtung eine Oberfläche mit einer kubischen Anordnung der Oberflächenatome vor. Im Gegensatz dazu weisen die [111]-Ebenen des Diamanten eine hexagonale Struktur auf. Aufgrund der identischen Kristallstruktur in der Substratebene ist zu erwarten, dass das Wachstum von Gruppe III-Nitriden auf Diamant in (111)-Orientierung zu einer besseren strukturellen Qualität der Epischicht führt.

Eigenschaft	Diamant	Si	GaAs	GaN	AlN
E_{gap} [eV]	5.47 (i) ^{a)}	1.12 (i) ^{a)}	1.42 ^{a)}	3.43 ^{j)}	6.14 ^{j)}
m_e^*/m_e	0.35 (t) ^{b)}	0.19 (t) ^{a)}	0.067 ^{a)}	0.20 ^{j)}	0.3 ^{j)}
	1.45 (l) ^{b)}	0.98 (l) ^{a)}			
m_h^*/m_e	2.12 (hh) ^{c)}	0.49 (hh) ^{a)}	0.45 (hh) ^{a)}	2.2 (hh) ^{j)}	3.3 ^{s)}
	0.70 (lh) ^{c)}	0.16 (lh) ^{a)}	0.082 (lh) ^{a)}	0.55 (lh) ^{j)}	
	1.06 (so) ^{c)}				
μ_e [cm ² /Vs]	2200 ^{d)}	1500 ^{a)}	8500 ^{a)}	1350 ^{k)}	426 ^{s)}
μ_h [cm ² /Vs]	1600 ^{d)}	500 ^{a)}	400 ^{a)}	150 ^{l)}	1 ^{s)}
v_{drift} [10 ⁷ m/s]	2.7 ^{d)}	1 ^{a)}	2 ^{a)}	2.5 ^{m)}	2 ^{m)}
F_{bd} [MV/cm]	10 ^{e)}	0.3 ^{a)}	0.4 ^{a)}	3 ⁿ⁾	3.3 ^{t)}
$\varepsilon(0)$	5.7 ^{a)}	11.9 ^{a)}	13.1 ^{a)}	9 ^{d)}	8.5 ^{d)}
v_{SAW} [km/s]	11 ^{f)}	4.8 ^{h)}	2.9 ⁱ⁾	4 ^{o)}	5.8 ^{o)}
λ_{therm} [W/cm·K]	20 ^{g)}	1.5 ^{a)}	0.46 ^{a)}	2 ^{p)}	3.2 ^{u)}
Härte [kg/mm ²]	10000 ^{d)}	1000 ^{d)}	600 ^{d)}	1080 ^{q)}	3900 ^{v)}
n (bei 590 nm)	2.41 ^{e)}	—	—	2.36 ^{r)}	2.05 ^{r)}

Tabelle 8.2: Bandlücke E_{gap} [(i): indirekte Bandlücke], effektive Elektronenmasse m_e^* [transversal (t) und longitudinal (l)], effektive Löchermasse m_h^* [heavy hole (hh), light hole (lh), split off (so)], Elektronen- und Löcher-Beweglichkeiten μ_e und μ_h , maximale Driftgeschwindigkeit der Elektronen v_{drift} , Durchbruchfeldstärke F_{bd} , statische Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(0)$, Wärmeleitfähigkeit λ_{therm} , Geschwindigkeit akustischer Oberflächenwellen v_{SAW} , Härte und Brechungsindex n bei einer Wellenlänge von 500 nm von Diamant im Vergleich mit den Halbleitern Si, GaAs, GaN und AlN. Alle Werte sind für eine Temperatur von 300 K angegeben. Quellen: a) [Sze 81]; b) [Ghe 99]; c) [Kon 93]; d) [Yod 96]; e) [Rai 00]; f) [Iri 03]; g) [Bur 78]; h) [Hon 03]; i) [Jun 97]; j) [Vur 01]; k) [Loo 01]; l) [Rub 93]; m) [Anw 01]; n) [Sie 99]; o) [Amb 98]; p) [Kot 01]; q) [Liu 02]; r) [Bru 97]; s) [Tan 06]; t) [Sta 01]; u) [Sla 73, Sla 87]; v) [Ino 92].

Thermische Ausdehnungskoeffizienten

Epitaktisches Wachstum von Gruppe III-Nitriden findet in der Regel bei hohen Temperaturen statt. Für gutes epitaktisches Wachstum von AlN auf Saphir wird z.B. eine Wachstumstemperatur von 860 °C benötigt. Während des Wachstums sind Epischicht und Substrat gitterangepasst oder bilden ein Koinzidenzgitter aus, d.h. die einzelnen Kristallgitter arrangieren sich in der Art, dass beide Kristallgitter verspannungsfrei sind. Kühlt die Probe nach dem Wachstums ab, so verringert sich der Atomabstand. Je größer der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{them} ist, desto höher ist die dadurch aufgebaute Verspannung, was sogar zu einem Aufreißen bzw. Abplatzen der epitaktischen Schicht führen kann. In Abbildung 8.1 sind die Ausdehnungskoeffizienten von Saphir, Diamant, GaN und AlN als Funktion der Temperatur gezeigt.

Die deutlich größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von AlN und GaN im Vergleich zu denen von Diamant führt zu einer stärkeren Kontraktion der Al(Ga)N-Schichten relativ zum Diamant, d.h. Al(Ga)N sollte nach dem Wachstum tensil verspannt sein.

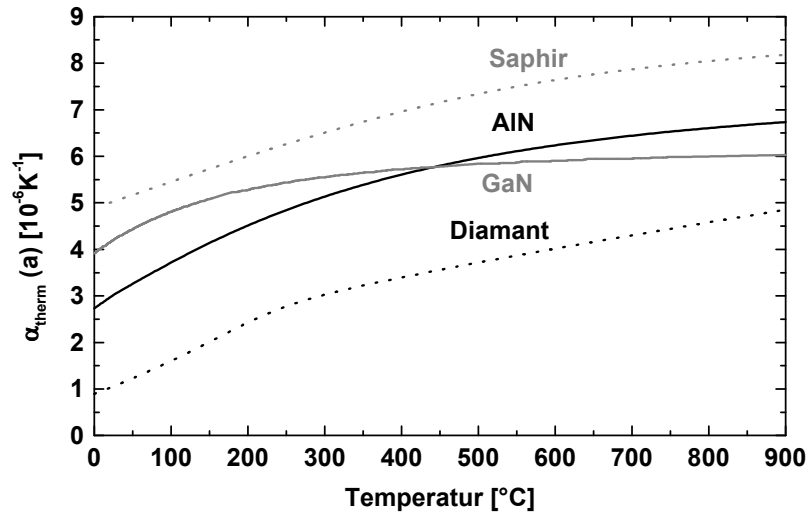


Abbildung 8.1: Thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{therm}(a)$ des a -Gitterparameters von Saphir [Yim 74], GaN [Rod 05] und AlN [Wan 98] sowie des Gitterparameters von Diamant [Sla 75].

	GaN	AlN	Diamant (001)	Diamant (111)
a	3.189 Å	3.112 Å	3.5668 Å	2.522 Å
c	5.185 Å	4.982 Å	3.5668 Å	6.178 Å

Tabelle 8.3: a - und c -Gitterparameter von GaN und AlN [Edg 94], Diamant (001) [Kai 59] und Diamant (111). Zum besseren Vergleich der Gitterparameter sind die kubischen Gitterparameter des Diamanten (111) in pseudo-hexagonale Gitterparameter umgerechnet worden.

Gitterparameter

Gruppe III-Nitride und Diamant besitzen sehr unterschiedliche Gitterparameter (siehe Tabelle 8.3). Dies hat zur Folge, dass die Gitterfehlpassung (Tabelle 8.4 sehr groß und daher gitterangepasstes Wachstum nicht möglich ist.

Trotz dieser hohen Gitterfehlpassungen kann es dennoch prinzipiell zu gutem epitaktischem Wachstum kommen, wie z.B. die Erfolgsgeschichte der blauen LED eindrucksvoll beweist: Beim Wachstum von GaN auf Saphir kommt es zur Ausbildung eines Koinzidenzgitters. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, dass etwa 8 laterale Stickstoff-Stickstoff-Abstände in AlN mit 9 lateralen Sauerstoff-Sauerstoff-Abständen in Saphir übereinstimmen [Sun 94] (10 Abstände der (10.0)-Ebenen von GaN entsprechen 8 – 9 a -Gitterparametern in Saphir [Kai 98]). Dies bedarf allerdings einer gleichzeitigen Verdrehung des GaN-Kristalls gegenüber dem Saphir-Kristall, wodurch es nur noch zu einer effektiven Gitterfehlpassung von 2 % kommt. Diese Art des Wachstums wird auch Epitaxie durch Domänenanpassung (domain matching epitaxy, DME) genannt [Nar 92, Zhe 94, Sun 94].

Gitterfehl- anpassung von	Substrat Diamant (001)	Substrat Diamant (111)	Substrat Saphir
GaN	-10.6 %	26.4 % (-27.0 %)	-33.0 % (-16.1 %)
AlN	-12.8 %	23.4 % (-28.8 %)	-34.6 % (-13.3 %)

Tabelle 8.4: Gitterfehl-anpassung von GaN und AlN beim Wachstum auf Diamant (001), Diamant (111) und Saphir. Die Werte in Klammern sind unter der Annahme errechnet, dass die hexagonalen Gitter um 30° gegeneinander verdreht sind.

8.2 AlN (GaN) auf Diamant - Literaturübersicht

Zur Fertigung der oben erwähnten SAW-Bauelemente wird AlN üblicherweise mittels reaktiven Sputterns auf Diamant abgeschieden [Ass 02, Elm 03, Mor 03]. So hergestellte AlN-Schichten sind sehr resistiv (bis zu $10^{14} \Omega\text{cm}$ spezifischer Widerstand), besitzen eine glatte Oberfläche (Rauigkeit (rms) geringer als 1 nm [Mor 02]) und es kann größtenteils auch eine bevorzugte Ausrichtung der c -Richtung des AlN senkrecht zum Diamant-Substrat festgestellt werden [Elm 03, Mor 02].

Insgesamt ist die kristalline Qualität gering, unabhängig von der Substrat-Orientierung. Abhängig von den Wachstumsbedingungen (z.B. Druck oder die am Substrat anliegende Spannung) werden bis zu 1 % Argon und 6 % Sauerstoff in die Schichten eingebaut [Lop 03]. SAED-Aufnahmen von gesputtertem AlN (im hier betrachteten Fall auf einem Si (001) Substrat) zeigen statt punktförmiger Reflexe Kreisbögen, welche auf eine polykristalline Kristallstruktur hinweisen [Mor 03]. Ebenso beträgt die laterale Kristallitgröße nicht mehr als 40 nm und die Intensität von Reflexen höherer Ordnung nimmt sehr schnell ab. Obwohl der (00.2)-Reflex in einem $2\Theta/\Omega$ -scan gut sichtbar ist, kann der (00.4)-Reflex nicht mehr nachgewiesen werden [Elm 03]. Dies deutet auf eine starke Zunahme der Breite der rocking curve mit der Ordnung des Reflexes hin und somit auf eine starke Verspannung der AlN-Schicht (vgl. die Analyse nach Williamson-Hall [Wil 53]). Diese Verspannung kann auch an den berichteten c Gitterparametern von bis zu 4.998 Å erkannt werden. Dies entspricht einer kompressiven Verspannung von etwa 1.5 GPa [Ass 02]. Da die Schichten auf Diamant (bzw. Silizium) aufgebracht wurden, sollte die Verspannung tensil sein. (Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Diamant (und auch von Silizium mit $2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Sze 81]) ist deutlich geringer als der von AlN; siehe Abbildung 8.1). Die Ursache dieser geringen Schichtqualität kann die hohe Wachstumsrate von bis zu $3.4 \mu\text{m/h}$, die Abscheidung bei einer zu niedrigen Substrattemperatur (eine Erhöhung der Substrattemperatur führt zu einer Verbesserung der kristallinen Eigenschaften, was z.B. der Abnahme der Breite der rocking curve erkannt werden kann [Iva 95]) oder auch die wahrscheinliche hohe Verunreinigung aufgrund des hohen Hintergrundsdrucks (ca. 10^{-6} mbar) [Mor 02] sein. Dennoch wurde in solchen AlN-Schichten akustische Oberflächenwellen mit einer Phasengeschwindigkeit von 17.1 km/s detektiert [Elm 03, Mor 03].

Eine deutliche Verbesserung der AlN-Schichtqualität sollte eine epitaktische Abscheidung bringen. Erste Versuche zum Schichtwachstum mittels Chemical Beam Epitaxy (chemischer Strahlepitaxie, CBE) auf Diamant bei einer Substrattemperatur von $540^\circ\text{C} - 575^\circ\text{C}$ zeigen jedoch nicht die erhoffte Verbesserung [Cha 99]: Bei einer $3 \mu\text{m}$ dicken AlN-Schicht wurde zwar eine Vorzugsorientierung festgestellt (die (00.1)-Richtung

des AlN steht senkrecht auf der Substrat-Ebene), jedoch ist auch diese Schicht tensil verspannt, ein Raman-Signal der AlN-Schicht konnte nicht gemessen werden. Die Plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD) hingegen erlaubt ein besseres Wachstum [Gon 02]. Auf einem polykristallinen Diamant-Template auf einem Silizium (001)-Substrat kann in c -Richtung orientiertes AlN bei einer Substrattemperatur zwischen 350°C und 550°C aufgewachsen werden. Die Größe der AlN-Kristallite beträgt dabei zwischen 0.1 μm und 0.2 μm .

Wesentlich bessere Resultate liefert das epitaktische Wachstum mittels CVD auf Diamant-Substraten der Orientierungen (001), (110) und (111) [Spi 98, Gor 99]. Bei einer Substrattemperatur von 1000°C wurden Schichten mit einer Dicke von bis zu 1 μm gewachsen und mittels Reflexionsbeugung hochenergetischer Elektronen (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) charakterisiert. Hierbei wurde bei Schichtdicken von weniger als 5 nm amorphes AlN festgestellt, bei dickeren Schichten hingegen kristallines. Bis zu einer Schichtdicke von 0.9 μm wurde epitaktisches Wachstum festgestellt, bei höheren Schichtdicken hingegen wurde das Auftreten einer Textur beim Wachstum auf Diamant in (001) und (110)-Orientierung beobachtet. Sind während des epitaktischen Wachstums auf Diamant (111) ausschließlich die [00.1]-Ebenen parallel zur Substrat-Oberfläche, so werden bei großen Schichtdicken auf Diamant (001) und (110)-Substraten auch die [10.3]- und [11.4]-Ebenen parallel zur Substrat-Oberfläche ausgerichtet [Gor 99]. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt. Des weiteren wurde die Bildung von Zwillingen-Kristallen beim Wachstum auf Diamant (111) beobachtet [Spi 98]. Die relative Orientierung von AlN zum Diamant (111)-Substrat konnte zu

$$(00.1)[11.0]\text{AlN} \parallel (111)[110]\text{C} \text{ bzw. } (01.1)[11.\bar{3}]\text{AlN} \parallel (111)[\bar{1}10]\text{C}$$

bestimmt werden.

All diese Wachstumsmethoden können jedoch nur AlN-Schichten mit einer lateralen Kristallitgröße von maximal 40 nm [Ass 02] erzeugen. Epitaktisches Wachstum scheint aber gleichzeitig die höhere Schichtqualität zu liefern, welche für den Einsatz der AlN-Schichten in Bauelementen unverzichtbar ist. Erste, noch nicht optimierte Experimente zum Wachstum mittels Molekularstrahl-Epitaxie (molecular beam epitaxy, MBE) deuten auch eine Verbesserung der Schichtqualität an [Vog 04]: Die bei einer Substrattemperatur von 815°C gewachsenen Schichten wiesen zwar eine Oberflächenrauigkeit von 1.9 nm (Diamant (001)) bzw. 1.7 nm und 6.2 nm (Diamant (111)), und auch die laterale Kristallitgröße beträgt lediglich maximal 50 nm (Diamant (111)), jedoch sind die c Gitterparameter zwischen 4.9695(2) Å und 4.9710(2) Å. Die AlN-Schichten sind unabhängig von der Orientierung der Diamant-Substrate tensil verspannt. Ebenso konnte die relative Ausrichtung zwischen AlN und dem Diamant-Substrat für die (111)-Orientierung bestätigt und die Ausrichtungen auf Diamant in (001)-Orientierung bestimmt werden. Hierbei wurden zwei AlN-Domänen gefunden, welche um 30° gegeneinander verdreht sind.

Neben der Verwendung in SAW-Bauelementen bietet die Verbindung von Diamant mit Gruppe III-Nitriden ein hohes Potential für neuartige Bauelemente.

Material	Austrittsarbeit	Leitungsband-Offset zu Diamant
Diamant (001)	0.65 eV	—
AlN (N-face)	0.30 eV	0.35 eV
AlN (Al-face)	0.85 eV	-0.2 eV

Tabelle 8.5: Austrittsarbeit der Elektronen [Nem 98] und daraus abgeleiteter Leitungsband-Offset zu Diamant (001). Die Oberflächen der untersuchten Proben waren nominell sauber, d.h. nicht terminiert.

8.3 Gruppe III-Nitrid/Diamant Heterostrukturen

Simulationen zu Heterostrukturen aus AlN und Diamant zeigen mögliche Anwendungen auf. In den mit nextnano³ [next] durchgeführten Berechnungen wurde der Leitungsband-Offset aus den Unterschieden der Austrittsarbeit der Elektronen [Nem 98] ermittelt. Die Oberflächen der untersuchten Proben waren nominell sauber, d.h. nicht terminiert. Tabelle 8.5 listet die verwendeten Parameter und den daraus erhaltenen Leitungsband-Offset auf. Im verwendeten Modell wurde die mögliche Ausbildung eines Grenzflächendipols nicht berücksichtigt

Abbildung 8.2 zeigt den Verlauf der Leitungs- und Valenzbandkanten und der Elektronen- und Löcherdichten in einer AlN/Diamant-Heterostruktur. Hierbei wurde AlN in Al-face bzw. N-face Polarität betrachtet, zudem wurden relaxiertes AlN und jeweils eine n -Typ Dotierung von 10^{16} cm^{-3} (auch in Diamant) angenommen.

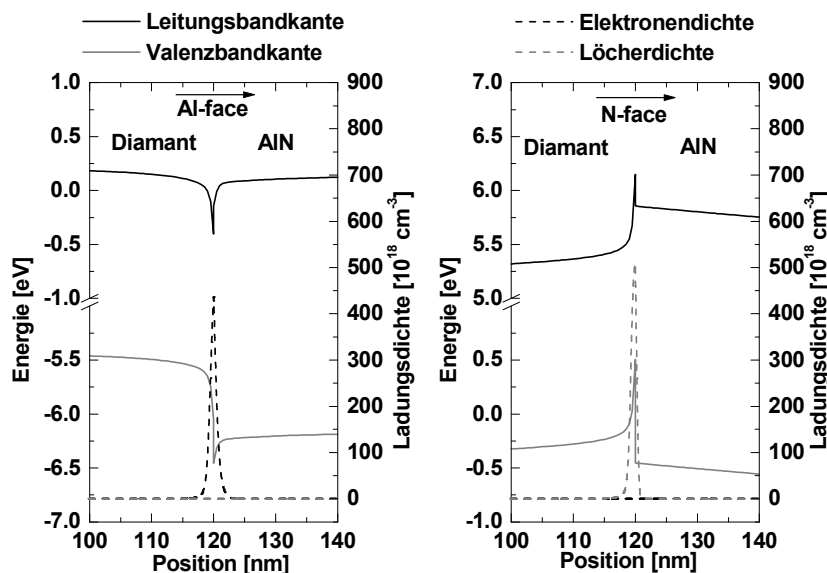


Abbildung 8.2: Verlauf der Leitungs- und Valenzbandkanten und der Elektronen- und Löcherdichten in einer AlN/Diamant-Heterostruktur. Al-face AlN ist links gezeigt, N-face AlN rechts. Eine n -Typ Dotierung von jeweils 10^{16} cm^{-3} wurde angenommen. Die Legende bezieht sich auf beide Graphen.

Aufgrund des Gradienten der Polarisierung an der AlN/Diamant-Grenzfläche bildet sich eine gebundene Grenzflächenladung aus, welche je nach Vorzeichen Elektronen bzw. Löcher anziehen und so ein zweidimensionales Elektronengas (2DEG) bzw. Löchergas (2DHG) der Dichte $5.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ induzieren kann. Während sich das 2DEG aufgrund des geringen Leitungsband-Offsets genau an der Grenzfläche befindet, ist das 2DHG deutlich in den Diamant hinein verschoben. Wasserstoff-terminierte Diamantoberflächen weisen ein 2DHG mit einer vergleichbaren Dichte auf [Hay 96], eine ungeschützte Oberfläche beeinträchtigt jedoch die Stabilität eines Bauelements, welches auf der Funktionalität dieser Oberfläche beruht, weshalb eine AlN-Schicht gleichzeitig als Schutzschicht dienen kann.

Aufgrund des geringen Leitungsband-Offsets zwischen AlN und Diamant befindet sich das 2DEG an der Grenzfläche. Die Austrittsarbeiten, und damit auch der Leitungsband-Offset, hängen sehr empfindlich von der Oberfläche ab. Wird z.B. anstelle einer freien Diamant (001) Oberfläche eine Sauerstoff-Terminierung angenommen, so steigt die Austrittsarbeit um 0.85 eV [Nem 98]. Dies führt zu einer Anhebung der Leitungsbandkante von AlN im Vergleich zu der von Diamant und damit zu einer Verschiebung des 2DEGs in den Diamanten. Die Beweglichkeit der Elektronen beträgt in Diamant etwa $2200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und ist damit etwa fünfmal so hoch wie in AlN (vgl. Tabelle 8.2). Dies könnte etwa in Hochleistungsbauelementen Anwendung finden, welche sehr hohe Stromdichten transportieren können.

Diamant ist aufgrund der Schwierigkeiten der *n*-Typ Dotierung in der Regel *p*-Typ. In Verbindung mit *n*-Typ AlN kann durch Kombination beider Materialien eine *pn*-Diode realisiert werden. Abbildung 8.3 zeigt die Verläufe von Leitungs- und Valenzbandkanten und der Ladungsdichten eines *p*-Diamant/*n*-AlN-Übergangs. Hierbei wurde $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $p = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und relaxiertes AlN angenommen.

Ebenso wie in Abbildung 8.2 zu erkennen ist, bestimmt die energetische Position der Leitungsbandkante das 2DEG bzw. 2DHG. Aufgrund der hohen Dotierkonzentration in Diamant können eventuell auftretende Felder effektiv abgeschirmt werden, wie im Falle des Al-face AlN auf Diamant in Abbildung 8.3 zu beobachten ist. Im Gegensatz dazu können von AlN Felder kaum abgeschirmt werden, wodurch bei N-face AlN auf Diamant im AlN eine sehr ausgedehnte Raumladungszone von mehreren 100 nm entsteht. Dies führt zu einem hohen Serienwiderstand in *pn*-Dioden.

Aufgrund der indirekten Bandlücke von Diamant muss eine Leuchtdiode aus dieser Materialkombination entsprechend entworfen werden, dass der *p*-Typ Diamant als Löcherinjektor für das *n*-Typ AlN arbeitet. Dies sollte bei N-face AlN schon bei kleinen Spannungen gut funktionieren, da die energetischen Unterschiede der Valenzbandkanten in AlN und Diamant nahe der Grenzfläche (ca. 10 nm entfernt) lediglich 0.3 eV beträgt. Schließlich muss das injizierte Loch weit in die AlN-Schicht diffundieren, ehe es mit einem Elektron rekombinieren kann. Wird hingegen Al-face AlN aufgewachsen, so ist die Raumladungszone in AlN wesentlich schmaler, was zu einer deutlichen Verringerung des Serienwiderstandes führen sollte. Aufgrund der positiven Grenzflächenladung bildet sich jedoch für die Injektion von Löchern in AlN eine Barriere aus, während die Injektion von Elektronen in den Diamant bevorzugt wird.

Alle diese Betrachtungen sind stark abhängig vom Leitungs- bzw. Valenzband-Offset. Eine Erhöhung des Leitungsband-Offsets ergibt in Al-face AlN auf Diamant eine Verringerung der Barriere, welche die Injektion von Löchern behindert. Eine polykristalline bzw. amorphe AlN-Nukleationsschicht auf dem Diamanten würde zwar

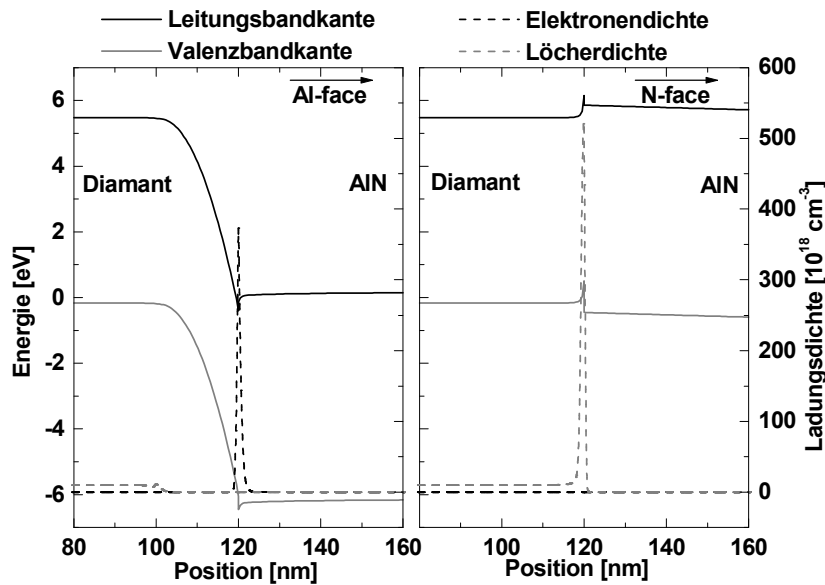


Abbildung 8.3: Verlauf der Leitungs- und Valenzbandkanten und der Elektronen- und Löcherdichten in einer p -Diamant/ n -AlN-Heterostruktur. Al-face AlN ist links gezeigt, N-face AlN rechts. Die Dotierkonzentrationen der relaxierten Schichten sind $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $p = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

die Polarisations-induzierte Grenzflächenladung verkleinern und die Ausbildung eines 2DEGs oder 2DHGs unterbinden, jedoch kann eine solche defektreiche Schicht zur nichtstrahlenden Rekombination von Elektronen und Löchern beitragen. Die Eigenschaften der Grenzfläche entscheiden somit zu einem großen Teil über die Charakteristiken einer solchen pn -Diode. Erste erfolgreiche Untersuchungen zu p -Diamant/ n -AlN-Leuchtdioden zeigen eine Lichtemission u.a. bei einer Photonenenergie von 4.8 eV [Mis 03].

8.4 Wachstum auf Diamant

Die im Rahmen dieser Arbeit auf Diamant abgeschiedenen Al(Ga)N-Schichten wurden mittels Plasma-unterstützter Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Quellen für Aluminium, Gallium und dem Dotierstoff Silizium sind Effusionszellen, elementarer Stickstoff wird von einer Plasmaquelle geliefert. Als Substrat für die Heteroepitaxie dient Diamant mit den Ausrichtungen (001) und (111).

8.4.1 Diamant-Substrate

Als Diamant-Substrate dienen kommerziell erhältliche einkristalline Diamanten der Firma Sumitomo Electric Europe Ltd. bzw. ProDiamond [Sumi, ProD], welche in (001)- und (111)-Ausrichtung erhältlich sind. Diese (undotierten) Diamant-Substrate werden zum einen direkt als Substrate für die Heteroepitaxie von Gruppe III-Nitriden verwendet. Die anderen Substrate wurden mit einer p -Typ bzw. einer undotierten homo-

epitaktischen Diamant-Schicht überwachsen. Dieser Schritt wurde von M. Kubovic (in der Gruppe von Prof. E. Born) an der Universität Ulm mittels Mikrowellenplasma-unterstützter Epitaxie aus der Gasphase (MWPECVD) durchgeführt. Methan und atomarer Wasserstoff werden dabei über ein geheiztes Substrat geführt, wobei die Anwesenheit von atomarem Wasserstoff für die Bildung von Diamant anstelle der thermodynamisch stabileren Graphit-Phase sorgt (siehe hierzu [Ant 90]). Die Dotierung erfolgt durch Zugabe von Bor, welches von einem Bor-Draht verdampft wird. Typische Wachstumsbedingungen sind Substrattemperaturen zwischen 850°C und 950°C, ein Verhältnis von Methan zu Wasserstoff $H_2:CH$ zwischen 10 und 2000, ein Druck während des Wachstums von 30 mbar – 100 mbar und eine Mikrowellenleistung von 750 W, was zu einer Wachstumsrate von etwa 0.4 $\mu\text{m}/\text{h}$ führt [Hay 98, Kat 05].

Tabelle 8.6 zeigt eine Übersicht der für die Heteroepitaxie verwendeten Diamanten. Die Diamant-Substrate (vor dem epitaktischen Bewachsen) zeigten in der Regel eine gelbe Färbung, was auf eine starke Verunreinigung mit Stickstoff schließen lässt. Neben der Orientierung und der Dotierung ist vor allem die Rauigkeit der Substrate ein wichtiger Parameter für die Heteroepitaxie von Gruppe III-Nitriden. Zusätzlich ist der jeweils verwendete Substrathalter angegeben.

Substrathalter

Die Diamant-Substrate sind quadratisch mit Kantenlängen zwischen 1.5 mm und 5 mm (0.3 mm bis 1 mm dick), weshalb 2-Zoll-Adapter aus Tantal gefertigt wurden. Wegen der großen Anzahl unterschiedlicher Größen der Diamanten mussten drei dieser Substrathalter verwendet werden. Abbildung 8.4 zeigt den schematischen Aufbau einer Diamant-Halterung.

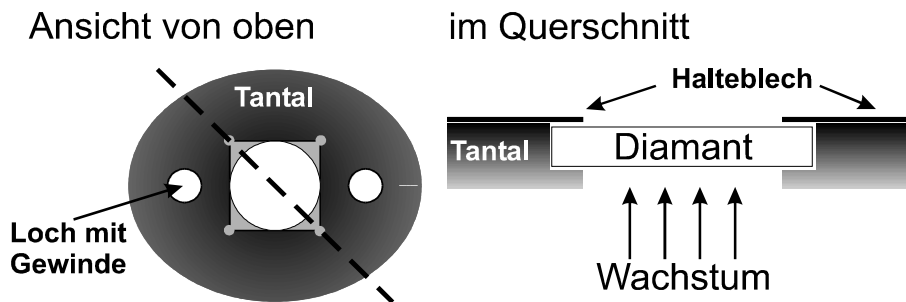


Abbildung 8.4: Schematischer Aufbau der Halterung für Diamant-Substrate.

Das Diamant-Substrat ruht auf seinen vier Ecken in der Halterung. Zusätzlich wird mittels zweier Schrauben ein Halteblech befestigt, welches das Substrat am Herausfallen hindert. Aufgrund dieser Befestigung findet ein sehr effektiver Wärmetransport zwischen dem Tantal-Halter und dem Diamant-Substrat statt, weshalb ein Temperaturgradient zwischen der Substratmitte und -rand entsteht. Dieser bleibt jedoch wegen der exzellenten thermischen Leitfähigkeit von Diamant gering.

8.4.2 Präparation der Substrate

Um vergleichbare Bedingungen für alle Diamant-Substrate gewährleisten zu können, sind eine Reihe von Präparations-Schritten notwendig, bevor die heteroepitaktische

Name	Orientierung	Dotierung	rms-Rauigkeit	Substrathalter
01	(001)	—	2.0 nm	II
02	(001)	—	2.2 nm	II
03	(001)	B-dot	2.1 nm	II
04	(001)	B-dot	0.85 nm	II
2B	(001)	p-/p++	1.0 nm	II
4B	(001)	p++	1.9 nm	II
ADLED1	(001)	B-dot (bulk)	0.56 nm	I
ADLED5	(001)	B-dot (bulk)	0.49 nm	I
B-dot	(111)	B-dot	2.0 nm	I
Diamant	(001)	?	0.13 nm	III
HE03	(001)	—	0.20 nm	III
HE04	(001)	p-Typ	0.75 nm	III
off gross	(001)	?	1.0 nm	III
WSI-2	(111)	?	1.0 nm	I
WSI-3	(111)	?	1.3 nm	I
SPM2	(001)	B-dot (p-)	1.6 nm	II
SC2	(001)	—	2.2 nm	II
SC30	(001)	—	1.8 nm	II
SC5H	(001)	—	1.2 nm	II
111a	(111)	—	0.31 nm	III
111b	(111)	—	0.22 nm	III
EN01PP	(001)	p+	0.72 nm	II
EN02	(001)	—	1.7 nm	II
SPP4	(001)	p+	0.92 nm	II
2A-111a	(111)	—	2.2 nm	II
2A-111b	(111)	—	0.64 nm	II

Tabelle 8.6: Übersicht über die verwendeten Diamant-Substrate. Die Ausrichtung, Dotierung, die Oberflächenrauigkeit vor dem ersten Bewachsen und der beim Wachstum verwendete Substrathalter (siehe Kapitel 8.4.1) sind angegeben.

Al(Ga)N-Schicht aufgewachsen werden kann.

Rückseitenmetallisierung

Unbedingt erforderlich für ein erfolgreiches Wachstum ist eine passende Substrattemperatur, um eine hinreichende Beweglichkeit der Adatome gewährleisten zu können. Abbildung 8.5 zeigt die spektrale Strahlungsenergiedichte eines schwarzen Strahlers, welcher eine Temperatur von 1000°C besitzt. Dies entspricht etwa der Temperatur der Substrateheizung im Manipulator. Im Vergleich dazu ist ein typischer Verlauf des Absorptionskoeffizienten von Diamant in Abhängigkeit von der Wellenlänge gezeigt.

Zwei Absorptionsbanden für eine Wellenlänge $< 0.5 \mu\text{m}$, zwischen $3 \mu\text{m}$ und $6 \mu\text{m}$ und zwischen $7.5 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ sind erkennbar, wobei die erste Bande auf Zwei-Phononen-Absorption in Diamant zurückgeführt werden kann [Wei 95]. Die zweite

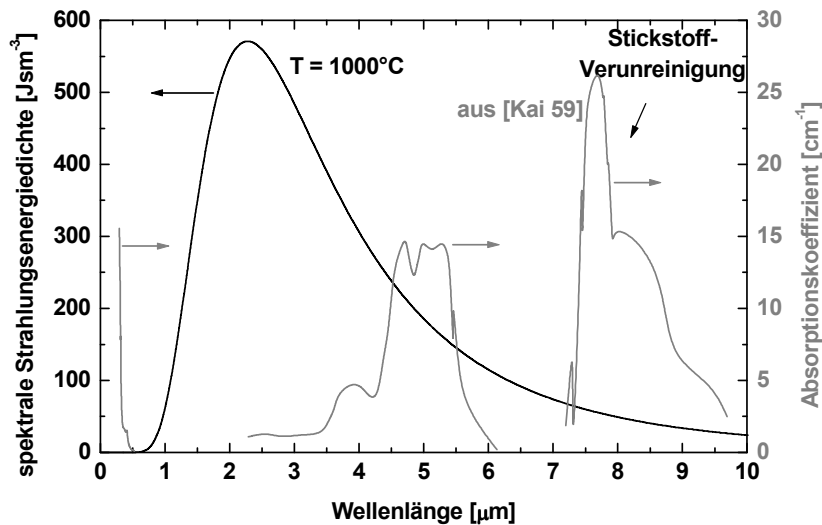


Abbildung 8.5: Spektrale Strahlungsenergiedichte eines schwarzen Strahlers ($T = 1000^{\circ}\text{C}$) und Absorptionskoeffizient von Diamant [Kai 59] in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Bande ist proportional zur Verunreinigung mit Stickstoff [Kai 59]. In der Nähe des Maximums der thermischen Emission des Heizers absorbiert Diamant hingegen sehr wenig. Selbst ein 1 mm dickes Diamant-Substrat würde nur maximal 25 % der eingestrahelten Leistung absorbieren. Daher wurde auf der Substrat-Rückseite eine Metallisierung (500 nm Titan, 70 nm Platin) als Absorberschicht für die thermische Strahlung des Heizdrahtes aufgebracht. Aufgrund der gleichmäßigen Wärmezufuhr sind daher eventuelle Temperaturgradienten nur sehr schwach ausgeprägt.

Der Nutzen einer solchen Rückseitenmetallisierung kann an der deutlichen Verbesserung sowohl der strukturellen als auch der morphologischen Eigenschaften erkannt werden. Abbildung 8.6 zeigt Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der Oberflächen von AlN-Schichten (ca. $0.5\ \mu\text{m}$ dick), welche unter ansonsten identischen Bedingungen mit und ohne Rückseitenmetallisierung gewachsen wurden.

Die Oberflächenrauigkeit nimmt etwa um einen Faktor zehn von 40 nm auf 4.8 nm ab. Daneben kann eine deutliche Verbesserung des Kristallwachstums festgestellt werden. Eine genauere Analyse der AFM-Aufnahmen ergibt zudem, dass der laterale Durchmesser der Kristallite von etwa 50 nm auf ca. 200 nm ansteigt. Dies kann auf die verbesserte Beweglichkeit der Aluminium-Adatome aufgrund der erhöhten Substrattemperatur zurückgeführt werden.

Terminierung der Diamant-Oberfläche

Neben der Substrattemperatur ist die Oberfläche des Substrats entscheidend für das Wachstum. Diese bestimmt in erster Näherung die Ausrichtung der Epischicht, z.B. c-plane und wahrscheinlich auch die Polarität. Daher ist es notwendig, eine homogene Diamant-Oberfläche zu Beginn des Wachstums bereitzustellen. Hierzu stehen im wesentlichen drei Möglichkeiten zur Verfügung: keine Oberflächenbehandlung, Wasserstoff-Terminierung und Sauerstoff-Terminierung [Wei 95].

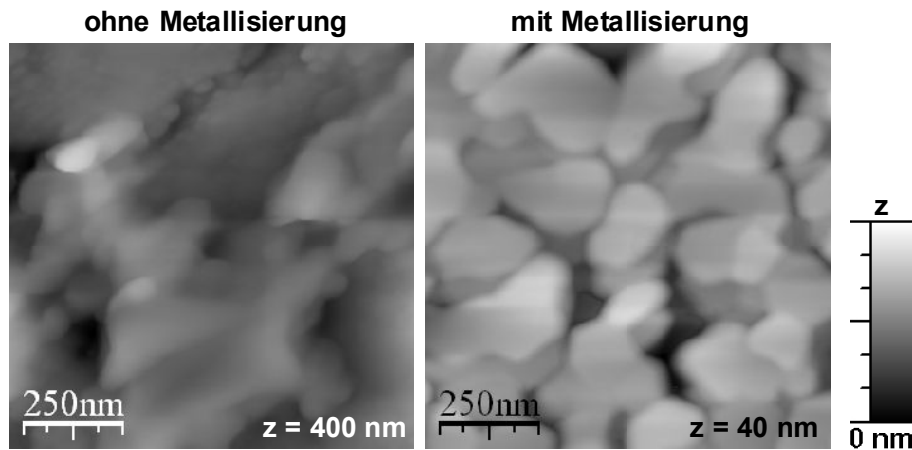


Abbildung 8.6: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen von AlN-Oberflächen nach Wachstum auf einem Diamant (001)-Substrat ohne bzw. mit einer Rückseitenmetallisierung.

Eine Wasserstoff-terminierte Diamant-Oberfläche ist bis zu Temperaturen von ca. 900°C stabil [Kaw 96], d.h. auch bei Wachstumstemperaturen ist diese Terminierung stabil. Der Einfluss einer Behandlung mit einem Stickstoff-Plasma auf die Wasserstoff-Terminierung muss jedoch untersucht werden. Im Gegensatz dazu ist die Sauerstoff-Terminierung bis zu Temperaturen von 500°C – 600°C [Tho 92, And 93] stabil, nach deren vollständiger Ablösung bei den höheren Wachstumstemperaturen bleibt idealerweise eine freie Oberfläche zurück. Die Sauerstoff-Terminierung wird mittels eines Sauerstoff-Plasmas erzeugt. Bei einem Sauerstoffdruck von 1.4 mbar und einer in das Plasma eingekoppelten Leistung von 200 W wird innerhalb von 5 min. eine Sauerstoff-Terminierung erzeugt [Hah 05], sowie das Diamant-Substrat gleichzeitig von organischen Verunreinigungen gesäubert.

8.4.3 Wachstum von Al(Ga)N auf Diamant

Auf solchermaßen vorbehandelten Diamant-Substraten werden Al(Ga)N-Schichten mittels Plasma-unterstützter Molekularstrahlepitaxie abgeschieden. Die Dicke der heteroepitaktisch abgeschiedenen Schichten beträgt stets ca. 0.3 μm . Das Wachstum selbst kann in drei Phasen unterteilt werden: Behandlung mit Stickstoff-Plasma, Nukleation und Schichtwachstum.

Prinzipiell bietet der Beginn des Wachstums die Möglichkeit, z.B. die Polarität der Schicht festzulegen. Wird das Wachstum jedoch Metall-reich begonnen (z.B. durch Aufbringen einer oder mehrerer Monolagen Aluminium, ehe der reaktive Stickstoff zum Wachstum beiträgt) so kann keine kristalline Schicht festgestellt werden. Ebenso erfolglos ist der Beginn des Wachstums mit einer Niedrig-Temperatur-Pufferschicht. Epitaktisches Wachstum findet statt, wenn Aluminium- und Stickstoff-Shutter gleichzeitig geöffnet werden bzw. eine längere Stickstoff-Plasma-Behandlung des Substrats dem Wachstum vorausgeht. Aus diesem Grunde wird des Diamant-Substrat vor Beginn des Wachstums stets 5 – 10 Minuten einem Stickstoff-Plasma ausgesetzt. Die Substrattemperatur entspricht hierbei der Temperatur, bei welcher auch das Wachstum beginnt.

Das Wachstum der Nukleations-Schicht dauert drei Minuten, was einer Schichtdicke

von etwa 15 nm entspricht. Anschließend folgt (ohne Unterbrechung des Wachstums) die Abscheidung der dickeren (ca. $0.3 \mu\text{m}$) Epi-Schicht. Die beiden Phasen können sich z.B. in der Substrattemperatur oder dem III-V-Verhältnis unterscheiden. Nach Beendigung des Wachstums wird die Stickstoff-Plasmazelle für weitere 20 sec offen gelassen, um Metall-Reste auf der Oberfläche (Al oder Ga) zu verbrauchen.

Der Stickstoff-Fluss wird so eingestellt, dass ein Hintergrunddruck in der Wachstumskammer von 1.6×10^{-5} mbar während des Wachstums von AlN und 2.5×10^{-5} mbar während des Wachstums von GaN herrscht. Dies entspricht einem Fluss von ca. 2–3 sccm. Zur Variation des Aluminium-Flusses wird die Temperatur der Aluminium-Zelle zwischen 1198°C und 1212°C variiert. Dies entspricht einer Variation des Flusses um $\pm 15\%$ des idealen Flusses, welcher bei einer Zelltemperatur von 1205°C auftritt. Leichte Verschiebungen der Wachstumsbedingungen zum Metall- bzw. Stickstoffreichen Regime werden hauptsächlich durch die Substrattemperatur verursacht, welche zwischen 810°C und 880°C beim Wachstum der Epischicht und zwischen 810°C und 895°C während der Nukleation variiert wird.

8.4.4 Rückgewinnung der Diamant-Substrate

Die chemische Stabilität der Diamant-Substrate sollte prinzipiell eine mehrmalige Verwendung ermöglichen. Hierbei wird zur Entfernung der Al(Ga)N-Epischichten heiße (90°C) 2-molare Kalilauge (KOH) verwendet. Metallische Reste, z.B. Aluminium-Tröpfchen, werden mittels Carot'scher Säure (Schwefelsäure (H_2SO_4)) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) im Verhältnis 3 : 1 entfernt.

Ebenso wie Diamant sind auch Gruppe III-Nitride resistent gegenüber Chemikalien, insbesondere wenn die kristalline Qualität der Epischichten ausreichend hoch ist. Die Zerstörung von AlN mittels KOH beginnt an Versetzungen. Hexagonale Löcher in der AlN-Schicht zeugen von einer hohen Ätzrate von AlN nahe einer Versetzung. Anschließend findet eine Aufweitung der Löcher statt [Zau 04]. Dieser Prozess ist relativ langsam, weshalb zur Reinigung der Diamant-Substrate Ätzdauern von bis zu 5 Stunden nötig sind, während der auch freigelegter Diamant angegriffen werden kann.

Sehr hochwertiger CVD-Diamant besitzt eine Versetzungsdichte von weniger als 10^6 cm^{-2} [Isb 02, Twi 04], typischerweise jedoch mehr als 10^7 cm^{-2} , besonders im Falle von Bor-dotiertem CVD-Diamanten [Blu 02], an welchen der Angriff der Säure stattfinden kann. Bereits nach zwei bis drei Reinigungsprozeduren sind tiefe Löcher zu erkennen, wie in Abbildung 8.7 gezeigt ist.

Natürlicher Diamant in (111)-Orientierung (ohne CVD-Epischicht) zeigt vor einem Bewachsen und anschließendem Freiätzen atomare Stufen. Nach Entfernen von AlN sind pyramidenförmige Gruben mit einer dreieckigen Grundfläche (aufgrund der Ausrichtung des Diamanten) von etwa 25 nm Tiefe erkennbar. Während bei natürlichem Diamant die Ätz-Schäden nur an der Oberfläche auftreten, dringen sie bei CVD-Diamant durch die gesamte Schicht und erzeugen tiefe Löcher ($> 100 \text{ nm}$) in der Epischicht. In diesem Fall besitzen die Löcher keine geordnete Ausrichtung, was ein irreguläres Ätzen durch Diamant von geringerer kristalliner Qualität vermuten lässt. Diese Instabilitäten verhindern die mehrmalige Verwendbarkeit als Substrat.

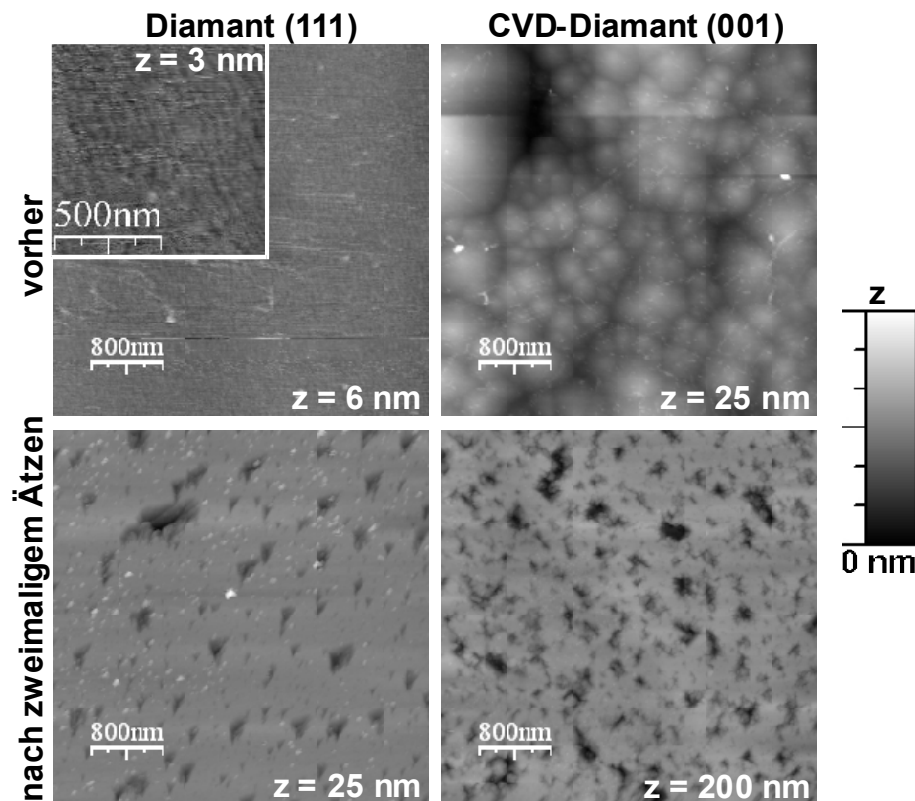


Abbildung 8.7: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen von Diamant (Ausrichtung (111) links) und (001) CVD-Diamant (rechts) nach zweimaligem Reinigen von AlN. Der Einschub zeigt atomare Stufen bei Diamant (111) vor einer Behandlung mit KOH. Die Höhenskala ist in den Teilbildern angegeben

8.5 Heteroepitaktisches AlN (GaN) auf Diamant

8.5.1 Epitaktische Ausrichtung von Al(Ga)N auf Diamant

Bestimmung der epitaktischen Ausrichtung

Mittels Röntgendiffraktometrie kann die relative Ausrichtung der Kristallite einer heteroepitaktischen Schicht zu den Kristallrichtungen des Substrats bestimmt werden. Die Kristalle werden hierzu um eine senkrecht zur Probenoberfläche stehende Achse rotiert (φ -scan). Dabei ist z.B. die $[00.1]$ -Richtung von c-plane AlN parallel zur Rotationsachse und die (00.1) -Ebenen liegen parallel zur Probenoberfläche. Einfalls- und Ausfalls-Winkel der Röntgenstrahlen werden entsprechend der Beugungsbedingung für einen asymmetrischer Reflex gewählt. Aus der Anzahl der detektierten Reflexe kann auf die Zähligkeit der Rotationsachse (und damit auch auf die Symmetrie des Kristalls) geschlossen werden. Darüber hinaus kann die Ausrichtung der detektierten Netzebenencharaktere als Funktion des φ -Winkels ermittelt werden.

Diese Messung ist sowohl für die Epischicht und das Substrat durchzuführen. Die Ausrichtungen der betrachteten Netzebenencharaktere als Funktion des φ -Winkels können direkt miteinander verglichen und somit die relativen Ausrichtungen der Kristalle ermittelt werden. Die Bestimmung der relativen epitaktischen Ausrichtung ist hierbei

sowohl in asymmetrischer Geometrie als auch in verkippter Geometrie mit identischen Einfalls- und Ausfalls-Winkeln der Röntgenstrahlen möglich. Die im folgenden gezeigten Messungen wurden (falls nicht anders angemerkt) in asymmetrischer Geometrie durchgeführt.

Ausrichtung von AlN und GaN auf Diamant (001)

Experimentell zeigt sich, dass die $[00.1]$ -Richtung des AlN- (oder GaN-) Kristalls parallel zur (001) -Richtung des Diamant in (001) -Orientierung ist. Dies kann ebenfalls aus der Untersuchung symmetrischer Reflexe vermutet werden. Abbildung 8.8 zeigt die Lage der zur Bestimmung der relativen epitaktischen Ausrichtung von AlN (GaN) auf einem Diamant (001) -Substrat verwendeten Netzebenen. Hieraus kann auch die Zähligkeit der beiden Rotationsachsen erkannt werden. AlN (GaN) besitzt eine 6-zählige (Achse entlang der $[00.1]$ -Richtung, Diamant (001) eine 4-zählige Achse entlang der $[001]$ -Richtung.

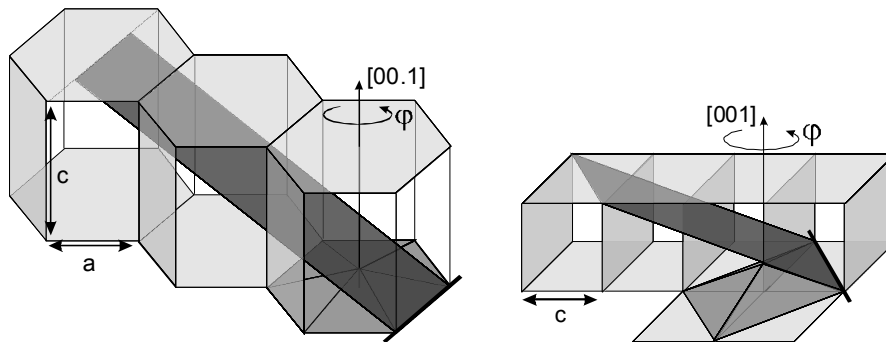


Abbildung 8.8: Schematische Darstellung der zur Bestimmung der relativen epitaktischen Ausrichtung von AlN (GaN) auf einem Diamant (001) -Substrat verwendeten Netzebenen. links: AlN (GaN) – (10.5) , rechts: Diamant in (001) -Orientierung – (311) .

Entsprechend der Zähligkeit n der jeweiligen Rotationsachse werden n Peaks in einer φ -Messung erwartet: Die Beugungsbedingung ist stets erfüllt, wenn die in Abbildung 8.8 am Fuße jeweils einer Netzebene eingezeichneten dickeren Verbindungslinien zwischen zwei Atomen senkrecht auf der durch die ein- und ausfallenden Röntgenstrahlen aufgespannten Ebene stehen (bei einer Messung in verkippter Geometrie wäre diese Linie parallel zur aufgespannten Ebene). In Abbildung 8.9 sind φ -scans von AlN und dem Diamant (001) -Substrat gezeigt. Als asymmetrische Netzebenen wurden die (10.5) -Ebenen von AlN und die (311) -Ebenen von Diamant benutzt.

Ein φ -scan um die zur $[001]$ -Richtung parallele Achse von Diamant (001) zeigt deutlich die 4-zählige Symmetrie dieser Rotationsachse. Eine analoge Messung an AlN (und auch an GaN) zeigt nicht die erwartete 6-zählige sondern eine 12-zählige Symmetrie dieser Rotationsachse. Dies ist gleichzeitig die höchste mögliche Zähligkeit, sofern eine feste Beziehung zwischen der Epi-Schicht und dem Substrat besteht, die sich als das kleinste gemeinsame Vielfache der einzelnen Zähligkeiten berechnet. Die aus den Untersuchungen an AlN (GaN) erhaltenen Peaks treten bei denselben φ -Winkeln auf wie bei Diamant, zusätzlich sind um jeweils $\pm 30^\circ$ verschobene Peaks zu erkennen. insgesamt

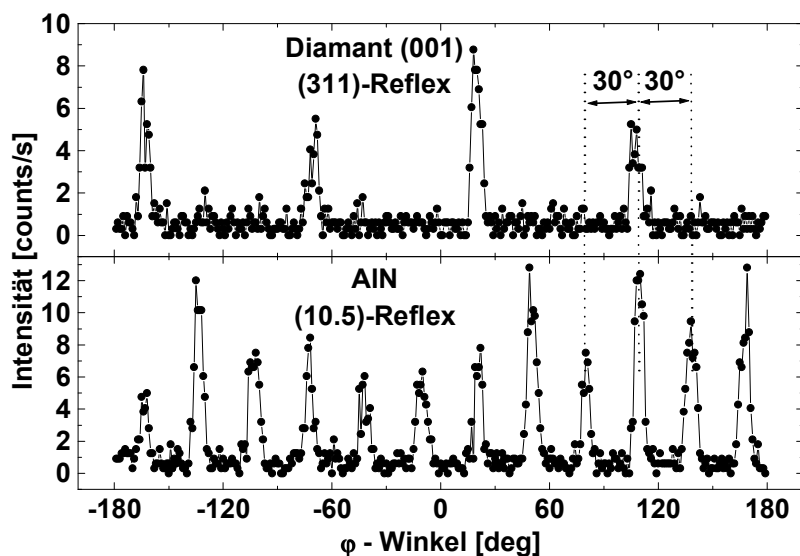


Abbildung 8.9: φ -scans von AlN und einem Diamant (001)-Substrat.

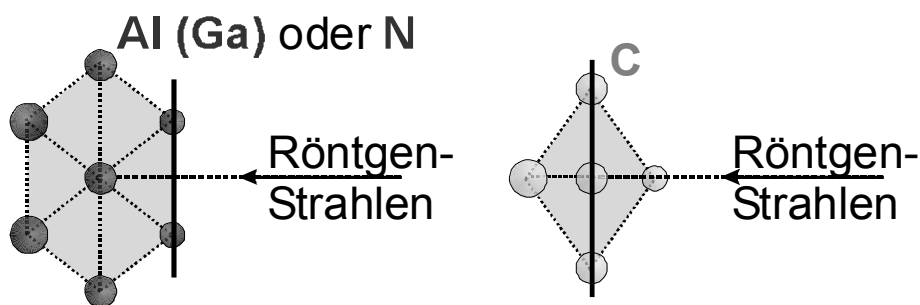


Abbildung 8.10: Lage der Basalebene des AlN- (GaN-) und des Diamant (001)-Gitters bei Erfüllung der Beugungsbedingung. Die Röntgenstrahlen fallen waagrecht ein und werden dann aus der Zeichenebene heraus gebeugt.

lassen sich die 12 Peaks in zwei Gruppen zu je 6 Peaks einteilen, innerhalb welcher die Abstände der Peaks zueinander 60° betragen.

Die experimentell ermittelte 12-Zähligkeit kann damit erklärt werden, dass AlN in zwei Domänen AlN_I und AlN_{II} vorliegt, welche um 30° um die Rotationsachse der Messung gegeneinander verdreht sind, wie aus dem Abstand der Peaks zu erkennen ist. Beide Domänen zeigen im φ -scan ein Signal von gleicher Intensität. Dies lässt auf eine gleichmäßige Verteilung der einzelnen Kristallite auf die beiden AlN-Domänen schließen. Dies verhindert z.B., dass eine der Domänen durch wiederholtes Überwachsen gegenüber der anderen bevorzugt hergestellt werden kann.

In Abbildung 8.10 ist die Lage der Basalebene des AlN- (GaN-) und des Diamant (001)-Gitters bei Erfüllung der Beugungsbedingung gezeigt. Die Röntgenstrahlen fallen waagrecht ein und werden von den (asymmetrischen) Netzebenen aus der Zeichenebene heraus gebeugt, wobei die von den Röntgenstrahlen aufgespannte Ebene senkrecht auf der Zeichenebene steht.

Bei Erfüllung der Beugungsbedingung steht die hier skizzierte Verbindungslinie (di-

cke schwarze Linie) senkrecht auf der von den Röntgenstrahlen aufgespannten Ebene. Treten bei einem bestimmten φ -Winkel Peaks sowohl bei der Vermessung der AlN-(GaN)-Epischicht und des Diamant (001)-Substrats auf, so bedeutet dies, dass beide Verbindungslinien gleichzeitig senkrecht auf der von den Röntgenstrahlen aufgespannten Ebene stehen, d.h. die relative Ausrichtung der Basalebene der Kristalle ist so, wie in Abbildung 8.10 skizziert. Hier sind die (10.0)-Ebenen von AlN (GaN) parallel zu den (110)-Ebenen von Diamant (001).

Werden Epischicht und Diamant (001)-Substrat beide um 90° um eine Achse gedreht, welche parallel zur [00.1] Richtung im AlN (GaN)-Gitter bzw. zur [001]-Richtung im Diamant (001)-Gitter ist, so wird experimentell wiederum ein Auftreten von Peaks im φ -scan bei beiden Kristallen beobachtet. Diamant besitzt bei einer solchen Rotation eine äquivalente Netzebenschar, welche die Beugungsbedingungen erfüllt, der AlN (GaN)-Kristall hingegen muss um weitere 30° rotiert werden, ehe auch dieser ein Signal im φ -scan induzieren kann. Nun sind die (11.0)-Ebenen von AlN (GaN) parallel zu den (110)-Ebenen von Diamant (001). In Abbildung 8.11 ist dies nochmals in Aufsicht für AlN verdeutlicht. Durch Drehung um 90° um eine Achse parallel zur [00.1]-Richtung können die beiden AlN-Domänen (incl. des Substrats) ineinander überführt werden.

Zusammen mit der Parallelität der Rotationsachsen ergibt dies folgende relative epitaktische Anordnung für die beiden AlN (oder GaN)-Domänen:

$$[00.1](10.0)\text{AlN}_I || [001](110)\text{C} \quad \text{und} \quad [00.1](11.0)\text{AlN}_{II} || [001](110)\text{C}$$

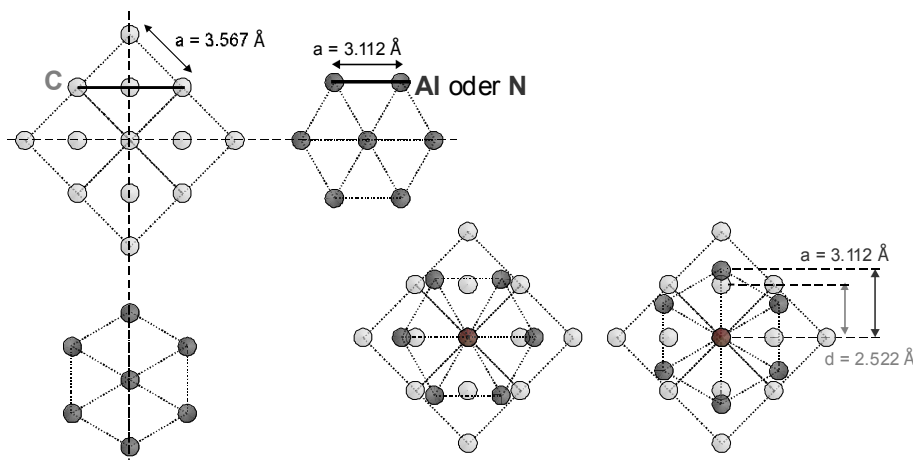


Abbildung 8.11: Epitaktische Anordnung von AlN auf Diamant (001). Links sind die beiden möglichen Domänen von AlN abseits des Diamanten gezeigt. Die gekennzeichneten Linien sind identisch mit denen aus Abbildung 8.9 und 8.10. Rechts unten sind die resultierenden Anordnungen nochmals gezeigt, diesmal für jede AlN Domäne einzeln. Die beiden Anordnungen lassen sich durch eine Rotation um eine zur [00.1]-Richtung des AlN-Kristalls parallele Achse um 90° ineinander überführen.

Die Ausbildung zweier um 30° gegeneinander verdrehter Domänen ist ebenfalls an der Oberflächenstruktur in Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen zu erkennen. Abbildung 8.12 zeigt dies am Beispiel einer AlN-Schicht auf einem Diamant (001)-Substrat.

Die hexagonale Struktur des AlN-Kristalls ist deutlich erkennbar. Im Ableitungsbild der eigentlichen Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme ist die relative Lage der Domänen

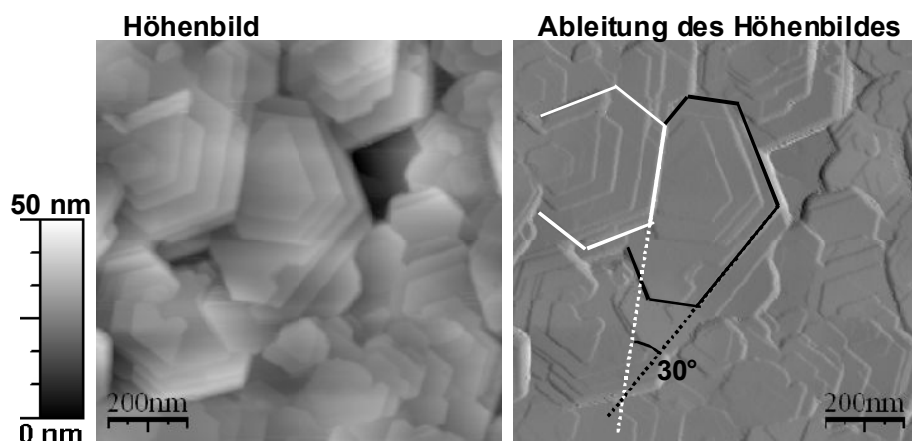


Abbildung 8.12: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme von AlN, abgeschieden auf einem Diamant (001)-Substrat. Sichtbar sind die beiden um 30° gegeneinander verdrehten Domänen. Die Skala gilt nur für das Höhenbild.

zueinander an zwei Kristalliten exemplarisch eingezeichnet. Die Kanten der Kristallite schließen jeweils einen Winkel von 30° ein.

Damit tritt eine zusätzliche Schwierigkeit im Vergleich zum Wachstum von AlN auf Saphir auf: Sowohl beim Wachstum auf Saphir als auch auf Diamant ist die Stapelfolge der atomaren Ebenen zufällig vorgegeben, da z.B. sowohl die Folge A – B – A – B – ... als auch die Folge B – C – B – C – ... eine Wurtzit-Struktur ergeben (siehe auch Kapitel 5.6.1). Dies führt zur Ausbildung von Grenzflächen zwischen AlN-Domänen mit unterschiedlichen Stapelfolgen. Aufgrund der identischen Ausrichtung der Basalebene der Kristallite kann in diesem Fall dennoch eine Koaleszenz der Kristallite stattfinden, was zur Bildung von domain phase boundaries (DPBs) führt. Dies ist jedoch nicht mehr der Fall, wenn die Basalebene gegeneinander verdreht sind, wie es beim Wachstum auf Diamant (001) beobachtet wird. In der Tat können scharfe Grenzen zwischen Bereichen unterschiedlicher Ausrichtungen bzw. Domänen beobachtet werden. Abbildung 8.13 zeigt hierzu eine AFM-Aufnahme einer AlN-Schicht auf Diamant (001).

Zusammenhängende, jedoch stark verzweigte Bereiche sind erkennbar. Diese Struktur kann durch folgenden Wachstumsprozess erklärt werden: Während der Nukleation findet eine zufällige Ausrichtung der AlN-Kristallite statt, d.h. ein Kristallit ist entweder Teil der Domäne AlN_I oder der Domäne AlN_{II} . Nach der Nukleation vergrößern sich die Kristallite sowohl in c -Richtung, als auch lateral, bis sie mit anderen zusammentreffen. Ist die Ausrichtung beider Kristallite gleich, d.h. gehören beide Kristallite derselben Domäne an, so können sie koaleszieren. Es scheinen dabei nur Kristallite einer Domäne gut zu koaleszieren, nicht jedoch Kristallite aus verschiedenen Domänen. Dies kann z.B. auch an einer Skizze der Domänengrenze erkannt werden (Abbildung 8.14).

Aufgrund der Fehlorientierung der Kristallite unterschiedlicher Domänen zueinander wäre ein Überwachsen der Kristallite anderer Domänen nur bei einer starken Gitterverzerrung möglich. Da kleine fehlorientierte Kristallite von der Mehrheit der gut ausgerichteten Kristallite überwachsen werden können (vgl. Kapitel 5.7) entstehen insgesamt größere Bereiche, welche nahe der Oberfläche ausschließlich aus Kristalliten einer Domäne bestehen.

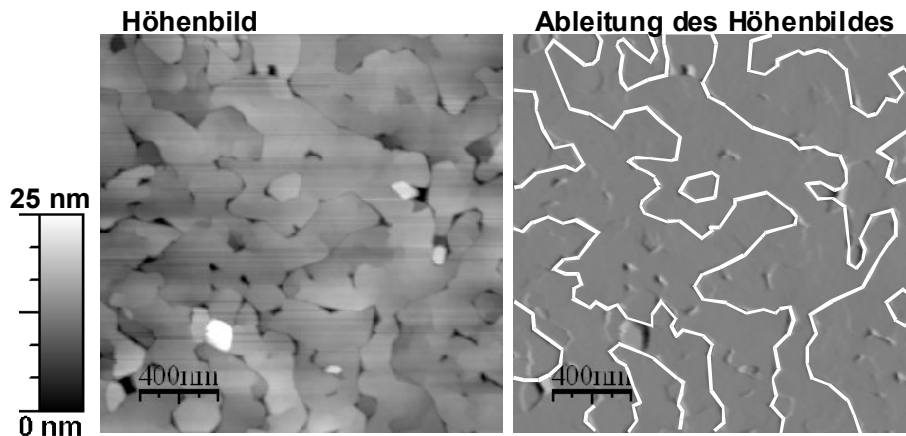


Abbildung 8.13: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme von AlN, abgeschieden auf Diamant (001). Rechts ist das Ableitungsbild gezeigt, in welchem die Lage der beiden AlN-Domänen skizziert ist. Die Höhenskala gilt nur für das linke Bild.

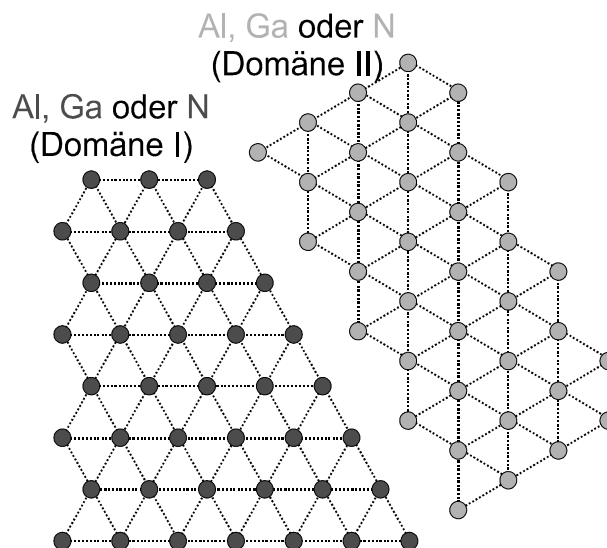


Abbildung 8.14: Skizze der Grenze zwischen den beiden AlN (oder GaN)-Domänen.

Diese Art der Entstehung der verästelten Bereiche unterschiedlicher Domänen kann in Simulationen gut nachvollzogen werden. Hierbei wird ein rechteckiges Gitter zufällig mit AlN_I - oder AlN_{II} -Domänen besetzt. Dabei entsteht die in Abbildung 8.15 links gezeigte Verteilung der beiden Domänen (schwarz bzw. weiß). Wird des weiteren angenommen, dass kleine Bereiche einer Domäne innerhalb der anderen Domäne von dieser überwachsen bzw. eingliedert wird, so entsteht die in Abbildung 8.15 rechts gezeigte Situation. Große zusammenhängende Bereiche von AlN-Kristalliten aus einer Domäne sind entstanden, ähnlich wie in Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen festgestellt werden kann (siehe Abbildung 8.13).

Das hier beobachtete Auftreten zweier um 30° gegeneinander verdrehter Domänen wird ebenso bei Wachstum von AlN auf einem Silizium-Substrat in (001)-Orientierung beobachtet (siehe z.B. [Leb 00]). Eine Bevorzugung einer der beiden Domänen kann das

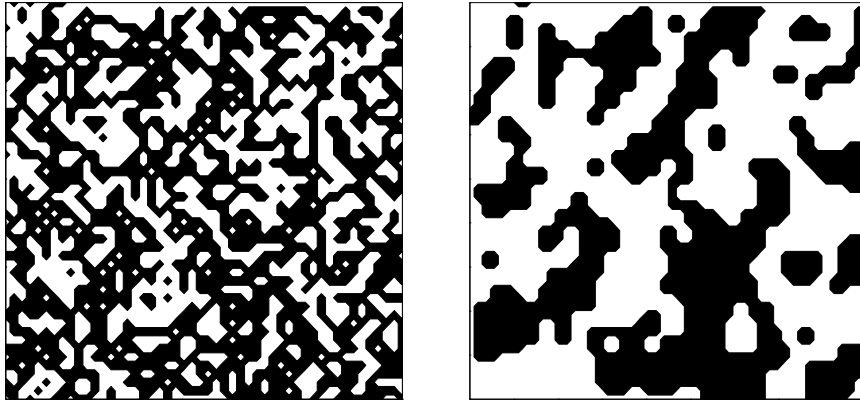


Abbildung 8.15: Simulation zur Koaleszenz von AlN beim Wachstum auf Diamant in (001)-Orientierung. Links ist die Verteilung der Kristallite auf die einzelnen Domänen direkt nach der Nukleation gezeigt, rechts nach dem Überwachsen kleinerer Bereiche durch die Kristallite der jeweils anderen Domäne.

Wachstum auf Silizium (001)-Substraten mit einer Fehlorientierung erzeugen [Leb 01, Job 05, Sch 06]. Dies legt einen ähnlichen Ansatz für AlN auf Diamant nahe.

Wachstum auf fehlorientiertem Diamant (001)

Zur Bestimmung des Einflusses einer Fehlorientierung des Substrats auf eine eventuelle Bevorzugung einer AlN-Domäne wurde eine auf eine um 2.5° fehlorientierten Diamant (001)-Substrat gewachsene AlN-Schicht untersucht. Hierbei ist die Richtung des Normalenvektors auf die Oberfläche in Richtung [110] verkippt. Abbildung 8.16 zeigt schematisch die erwünschte Anordnung der Basalebene von AlN (GaN) auf fehlorientiertem Diamant (001).

Atomare Stufen in der Diamant-Oberfläche sollen beim Wachstum auf fehlorientiertem Diamant die Ausrichtung der Basalebene von AlN (GaN) festlegen. Die atomaren Stufen dienen zur Unterdrückung einer Ausrichtung der hexagonalen Basalebene, bei welcher eine der Kanten des Hexagons einen Winkel ungleich 0° (bzw. 60°) zur Seitenfläche der Stufe einnimmt. Abbildung 8.17 zeigt φ -scans von asymmetrischen Reflexen, aufgenommen an AlN sowie dem fehlorientiertem Diamant (001)-Substrat. Die Messung ist hierbei in verkippter Geometrie (s.o.) durchgeführt.

Ebenso wie beim Wachstum auf nicht fehlorientierten Substraten wird eine 12-zählige Symmetrie festgestellt. Die Fehlorientierung beeinflusst die Ausrichtung der AlN-Kristallite aber in einem geringen Maße: Reflexe von AlN bei φ -Winkeln von etwa -10° , 50° , etc. zeigen eine deutlich erhöhte Intensität als für Winkel in einem Abstand von 30° . Dies lässt auf eine bevorzugte Orientierung der AlN-Kristallite schließen. Diese Vorzugs-Ausrichtung entspricht der in Abbildung 8.16 skizzierten Anordnung der Basalebene der AlN-Kristallite.

Eine Fehlorientierung von 2.5° ergibt somit eine asymmetrische Aufteilung der AlN-Kristallite auf die beiden möglichen Domänen. Durch Integration der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen innerhalb eines Intervalls von $\pm 15^\circ$ um einen der Reflexe und dem Vergleich der Summe der zu den jeweiligen Domänen gehörigen integrierten

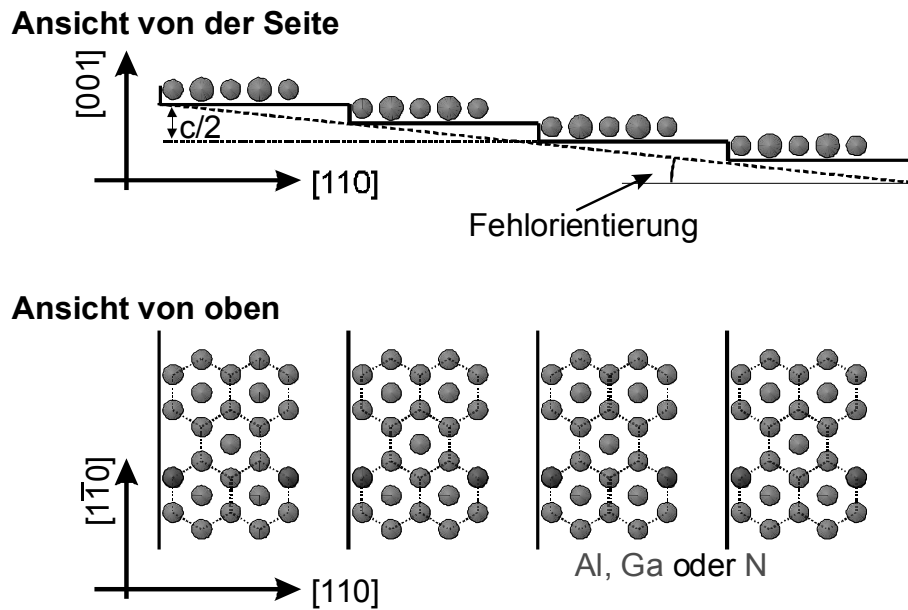


Abbildung 8.16: Schematische Anordnung der Basalebene von AlN auf fehlorientiertem Diamant.

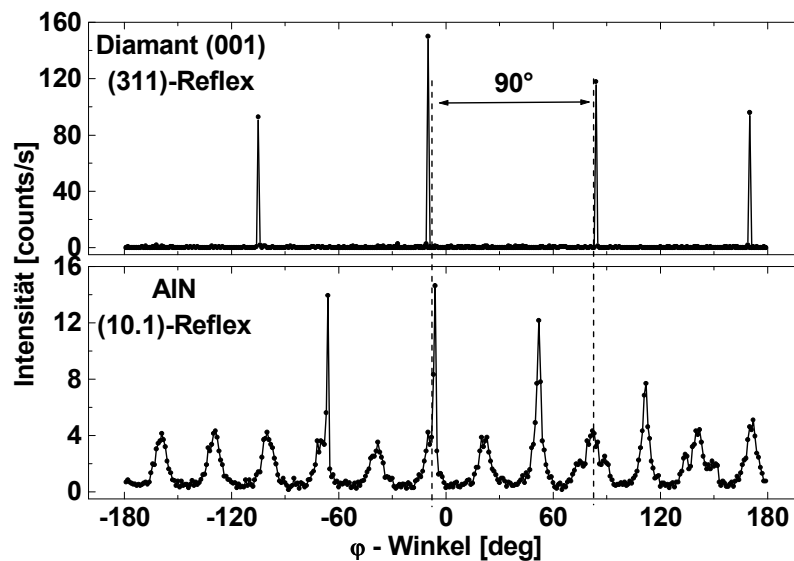


Abbildung 8.17: φ -scans von AlN und dem fehlorientiertem Diamant (001)-Substrat. Die Messung ist in verkippter Geometrie durchgeführt.

Intensitäten kann eine Aufteilung von 53 % : 47 % ermittelt werden. Um ein höheres Verhältnis zugunsten einer der Ausrichtungen zu erzielen, muss die Fehlorientierung wahrscheinlich noch deutlich erhöht werden. Beim Wachstum auf Silizium (001) wird ebenfalls erst ab einer Fehlorientierung von mehr als 4° eine einzelne AlN (GaN)-Domäne beobachtet [Leb 01, Job 05, Sch 06].

Ausrichtung auf Diamant (111)

Eine deutliche Verbesserung der Ausrichtung einzelner AlN (GaN)-Kristallite sollte durch die Verwendung von Diamant (111)-Substraten möglich sein. Die Rotationsachse parallel zur [111]-Richtung in Diamant besitzt eine 3-zählige Symmetrie. Damit ergibt sich für die höchstmögliche Zähligkeit 6, was der Symmetrie einer Rotation um eine Achse parallel zur [00.1]-Richtung der AlN (GaN)-Schicht entspricht. Somit sollten alle Kristallite identisch ausgerichtet sein und nur eine Domäne existieren. Ein Vergleich zwischen φ -scans von AlN (GaN) und dem Diamant (111)-Substrat zeigt die erwartete identische Ausrichtung aller AlN (GaN)-Kristallite (siehe Abbildung 8.18).

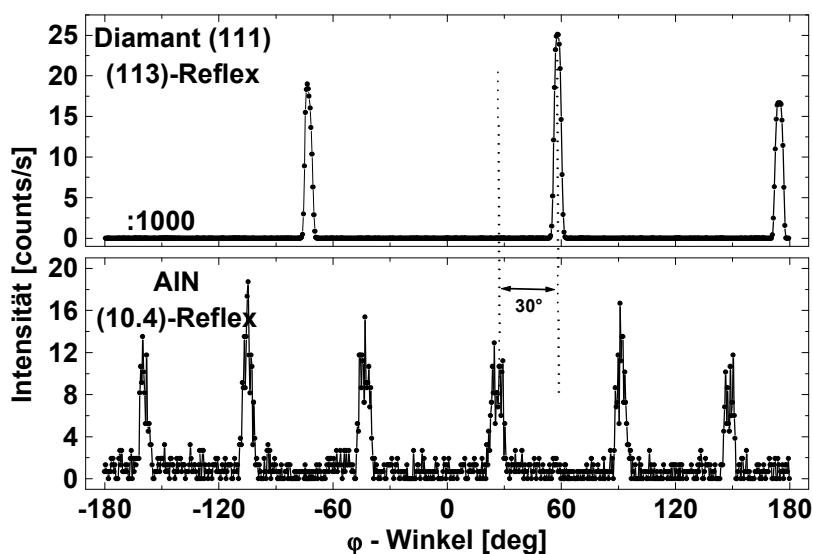


Abbildung 8.18: φ -scans von AlN auf einem Diamant (111)-Substrat und dem Diamant-Substrat.

Neben der erwarteten 3-zähligen Symmetrie von Diamant (111) wird eine 6-zählige Symmetrie bei AlN beobachtet. Die Peaks der beiden Messungen sind um 30° bzw. 90° gegeneinander verschoben. Aus dem Vergleich der Positionen der φ -Winkel, unter welchen die Beugungsbedingung erfüllt ist, kann in analoger Vorgehensweise wie oben auf die relative Ausrichtung der beiden Kristalle geschlossen werden. Die epitaktische Anordnung ergibt sich zu

$$[00.1](10.0)\text{AlN} \parallel [111](110)\text{C}.$$

Schematisch ist diese relative Anordnung nochmals in Abbildung 8.19 am Beispiel von AlN auf Diamant (111) gezeigt.

Ebenso ist in Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen nur eine Domäne zu erkennen (siehe Abbildung 8.20). Zudem kann eine deutlich verbesserte Koaleszenz der einzelnen Kristallite beobachtet werden: Im Vergleich zu Proben, die auf Diamant (001) abgeschieden wurden, besitzen AlN-Epischichten auf Diamant (111) etwa doppelt so große Kristallite (vgl. Abbildung 8.13).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die relative epitaktische Ausrichtung einer AlN- oder GaN-Epischicht auf Diamant in erster Linie vom Substrat abhängt.

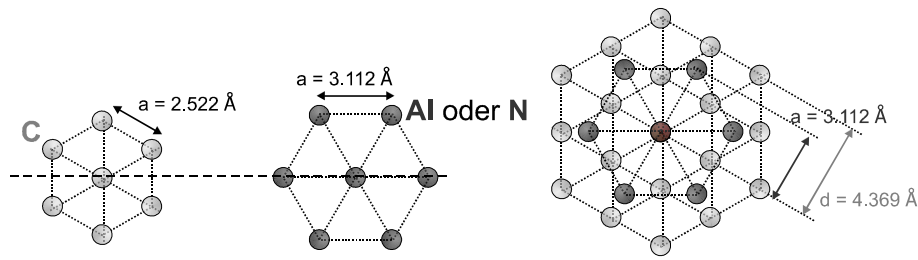


Abbildung 8.19: Relative epitaktische Anordnung von AlN auf Diamant (111).

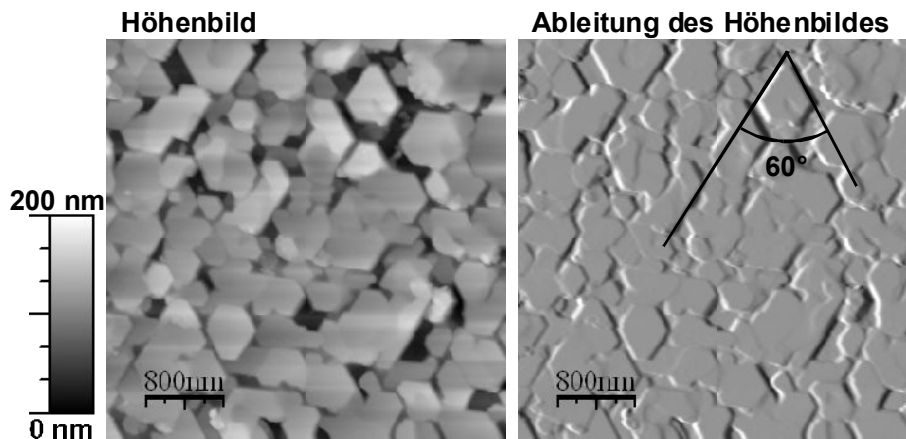


Abbildung 8.20: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme von GaN, abgeschieden auf Diamant in (111)-Orientierung. Die Höhenskala gilt nur für das Höhenbild.

Wachstum auf Diamant in (001)-Orientierung führt zur Ausbildung zweier, um 30° gegeneinander verdrehter Domänen. Eine Fehlorientierung des Diamant-Substrats von 2.5° bewirkt eine schwache Bevorzugung einer der beiden Domänen. Eine epitaktische AlN- oder GaN-Schicht, dessen Kristallite dieselbe Ausrichtung besitzen, kann auf Diamant in (111)-Orientierung hergestellt werden. Al(Ga)N wächst auf Diamant stets in c -Richtung auf.

8.5.2 Verspannung der AlN-Epischichten

Neben der relativen epitaktischen Ausrichtung und der damit eventuell verbundenen Ausbildung von zwei AlN- bzw. GaN-Domänen beeinflusst die Verspannung der Epischicht eine Vielzahl physikalischer Eigenschaften der Epischicht, z.B. die Bandlücke oder die Ionisierungsenergie von Donatoren (siehe Kapitel 6.4). Al(Ga)N und Diamant besitzen sehr unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten α_{therm} (siehe Abbildung 8.1), was zu einer Verspannung der dünnen AlN-Epischicht während des Abkühlens führt. Aufgrund des kleineren α_{therm} von Diamant wird die Al(Ga)N-Schicht tensil verspannt. Die relative Verspannung beträgt aufgrund der Abkühlung von der Wachstumstemperatur (860°C) auf Raumtemperatur etwa 2×10^{-3} . Experimentell kann die erwartete Abnahme des c -Gitterparameters beobachtet werden (siehe Tabelle 8.7). Die Dicke der hier untersuchten AlN-Schichten beträgt ca. $0.3 \mu\text{m}$. Der c -Gitterparameter ist am (00.2)-Reflex bestimmt worden.

Substrat	c [Å]	$c_{max} - c_{min}$ [Å]
Saphir	4,980	0,018
Diamant (001)	4,970	0,020
Diamant (111)	4,968	0,013

Tabelle 8.7: Mittlerer c Gitterparameter und dessen Variationsbereich ($c_{max} - c_{min}$) verschiedener AlN-Schichten, abgeschieden auf Saphir, Diamant (001) und Diamant (111), bestimmt aus der Position des symmetrischen (00.2)-Röntgenreflexes. Die Schichtdicken betragen etwa $0.3 \mu\text{m}$.

Der mittlere c -Gitterparameter von AlN auf Diamant ist mit $c = 4.970 \text{ \AA}$ (001) bzw. $c = 4.968 \text{ \AA}$ (111) deutlich kleiner als bei entsprechenden Vergleichsproben auf Saphir ($c = 4.980 \text{ \AA}$). Aus diesem Unterschied kann die relative Verspannung der AlN-Schichten zu etwa 1.7×10^{-3} abgeschätzt werden. Dies ist geringfügig weniger als aufgrund des Unterschiedes der thermischen Ausdehnungskoeffizienten erwartet wird (2×10^{-3}). Diese Differenz kann durch den Abbau der Verspannung durch die Bildung von Versetzungen sowie Rissen erklärt werden. Im Falle dicker Schichten ($\approx 2 \mu\text{m}$) kann die Bildung von Rissen auch im Lichtmikroskop beobachtet werden, wie in Abbildung 8.21 gezeigt.

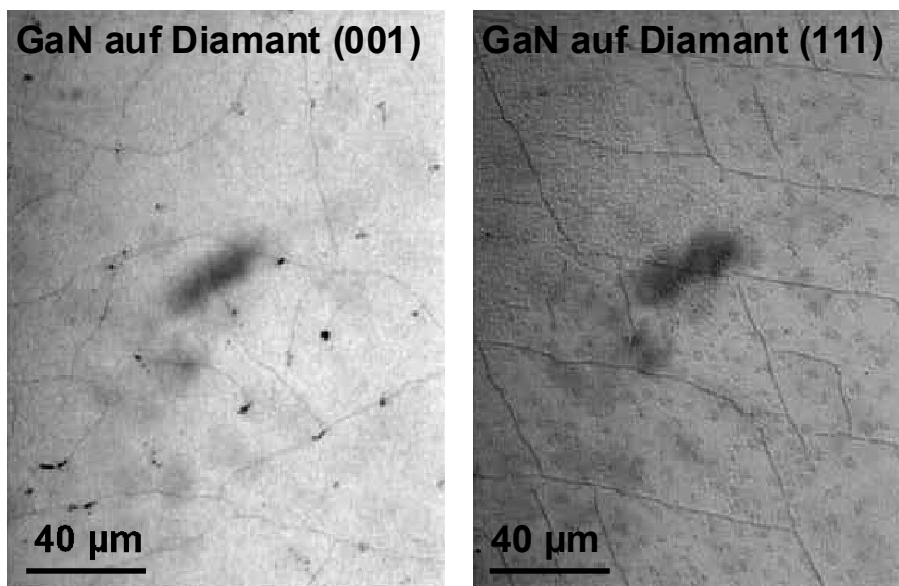


Abbildung 8.21: Lichtmikroskop-Aufnahmen von $2 \mu\text{m}$ dickem GaN, gewachsen auf Diamant-Substraten in (001)-Orientierung (links) bzw. (111)-Orientierung (rechts).

Der unregelmäßige Verlauf der Risse zeigt nochmals die Zusammensetzung der GaN-Schicht auf Diamant (001) aus Kristalliten, welche zufällig auf zwei Domänen verteilt sind. Im Gegensatz dazu zeigt auf Diamant (111) abgeschiedenes GaN Risse, welche ein hexagonales Muster erzeugen.

8.5.3 Oberflächenmorphologie

Die Oberflächenrauigkeit von AlN hängt stark von den Wachstumsparametern ab (vgl. Kapitel 2.1.1). Durch einen Vergleich mit dem Wachstum von AlN auf Saphir kann z.B. das ideale III-V-Verhältniss abgeschätzt werden. Abbildung 8.22 zeigt die auf einer Fläche von $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmte rms-Rauigkeit von AlN-Epischichten auf Diamant-Substraten der Orientierungen (001) und (111).

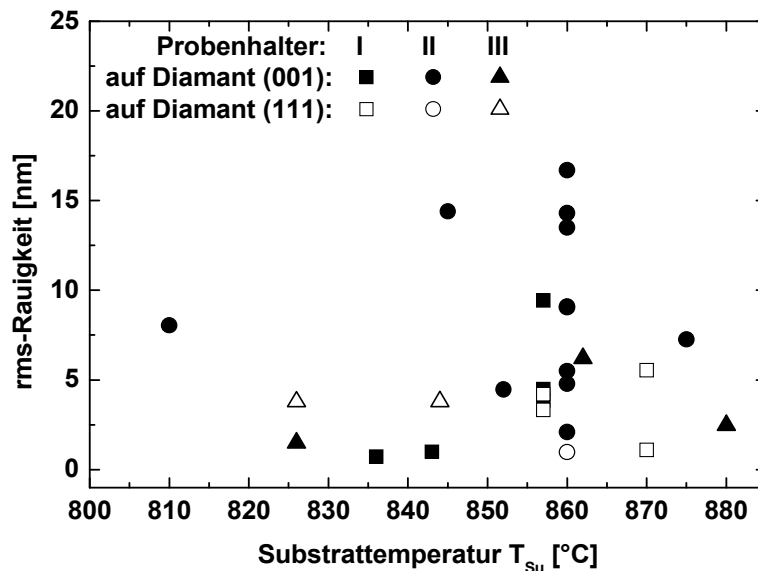


Abbildung 8.22: rms-Rauigkeit von AlN auf Diamant. Unterschiedliche Symbole entsprechen Proben, welche in unterschiedlichen Substrathaltern gewachsen wurden. Offene Symbole stehen für Wachstum auf Diamant (111), ausgefüllte Symbole für Wachstum auf Diamant (001).

Die rms-Rauigkeit zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur. Lediglich das Wachstum auf Diamant in (111)-Orientierung scheint allgemein zu glatten Oberflächen zu führen. Abbildung 8.23 zeigt die Oberflächenmorphologien sowie deren Ableitungsbilder von AlN auf Diamant-Substraten der Orientierungen (001) und (111). Diese Epischichten wurden unter identischen III-V-Verhältnissen gewachsen. Zum Vergleich ist eine AlN-Schicht gezeigt, welche auf Saphir abgeschieden ist.

Alle Kristallite zeigen Anzeichen für zwei-dimensionales Wachstum in Form von atomaren Stufen (im Ableitungsbild der Oberflächenmorphologie ist dies deutlicher erkennbar) innerhalb der Kristallite. Zwischen den Kristalliten, insbesondere bei einem Übergang zwischen zwei Domänen existieren Gräben, wie das Höhenprofil in Abbildung 8.23 zeigt.

8.5.4 Strukturelle Eigenschaften

Zur Diskussion der Abhängigkeit der strukturellen Eigenschaften des epitaktischen AlN auf einem Diamantsubstrat wird die Halbwertsbreite (FWHM) der am (00.2)-Reflex

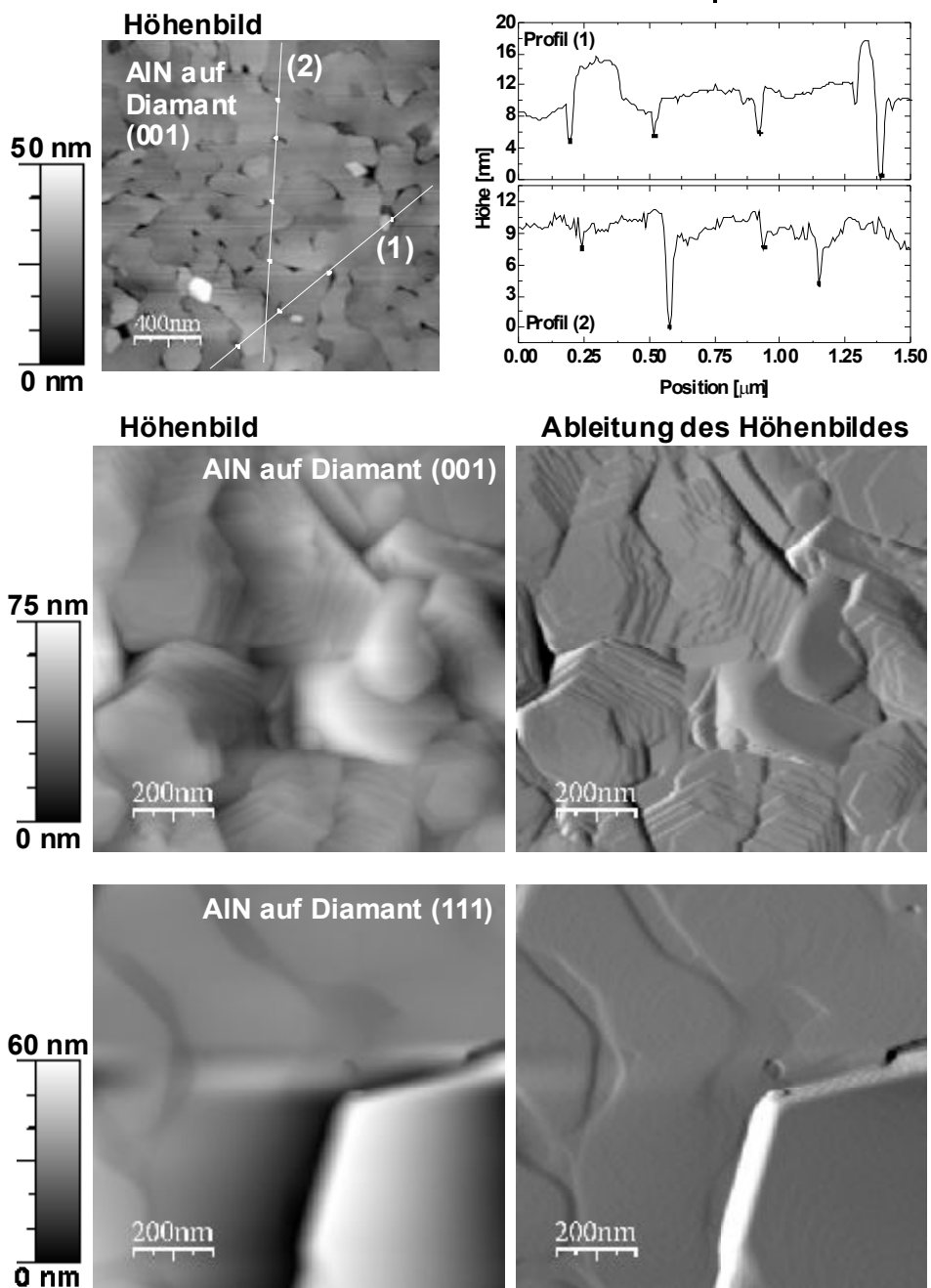


Abbildung 8.23: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen von AlN ($0.3 \mu\text{m}$ dick) auf Diamant in (001)-Orientierung (Mitte und oben links) und Diamant in (111)-Orientierung (unten). Die Ableitungen der Höhenbilder verdeutlichen atomare Stufen. Die beiden Linien im linken oberen Bild zeigen die Lage der Höhenprofile, welche rechts oben dargestellt sind.

gemessenen rocking curve verwendet. Diese wird durch die laterale Kristallitgröße und somit in hohem Maße von der Koaleszenz der Einzelkristallite beeinflusst. Eine unzureichende Koaleszenz zeigt sich somit durch eine Verbreiterung der FWHM der rocking curve. Die laterale Größe der Kristallite wird durch die Größe der Kristallite unmittel-

bar nach der Nukleationsphase bestimmt (vgl. Kapitel 5.2). Abbildung 8.24 zeigt daher die Abhängigkeit der Halbwertsbreite der rocking curves von der Substrattemperatur während der Nukleationsphase.

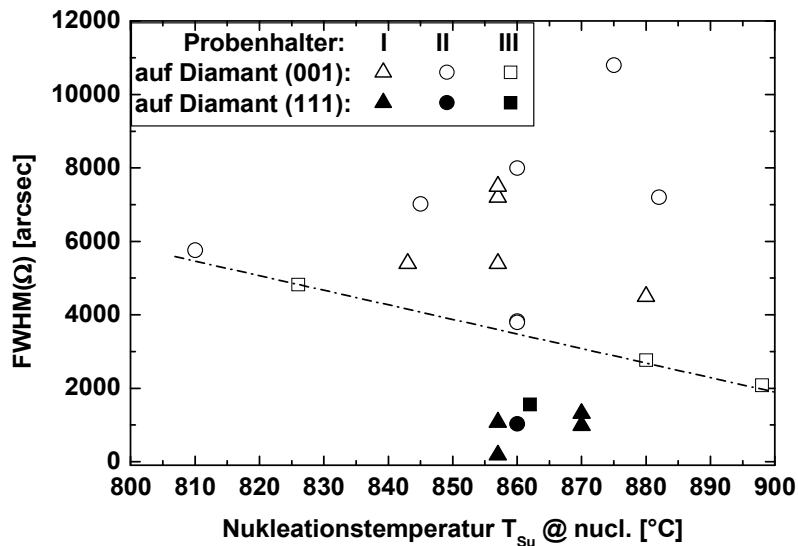


Abbildung 8.24: Halbwertsbreite (FWHM) der rocking curves, aufgenommen am (00.2)-Reflex. Unterschiedliche Symbole entsprechen Proben, welche mittels unterschiedlichen Substrathaltern gewachsen wurden. Offene Symbole deuten Wachstum auf Diamant (001) an, ausgefüllte Symbole ein Wachstum auf Diamant (111).

Das Wachstum auf Diamant in (111)-Orientierung führt im Vergleich zum Wachstum auf Diamant (001) zu deutlich niedrigeren Halbwertsbreiten der rocking curve. Während bei AlN auf Diamant (111) kein Einfluss der Substrattemperatur während der Nukleationsphase erkennbar ist, so scheint die Halbwertsbreite der rocking curve von AlN auf Diamant (001) mit steigender Nukleationstemperatur abzunehmen (angedeutet durch die Linie in Abbildung 8.24). Eine mögliche Ursache hierfür kann die Beweglichkeit der Aluminium-Adatome zu sein, welche mit steigender Substrattemperatur ebenfalls ansteigt (siehe Kapitel 5.2).

Trotz der Erhöhung der Beweglichkeit der Adatome beträgt die Halbwertsbreite von AlN mindestens 2000 arcsec, woraus sich eine laterale Kristallitgröße von etwa 50 nm abschätzen lässt. Die Analyse der Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen ermöglicht die Angabe einer Obergrenze für die Kristallitgröße von höchstens 200 nm. Ein großer Anteil der Halbwertsbreite der rocking curves ist somit auf die eingeschränkte laterale Kohärenzlänge zurückzuführen. Insbesondere beim Wachstum auf Diamant (001) ist diese von der Kristallitgröße unmittelbar nach dem Nukleationsphase abhängig, da die Koaleszenz nur sehr eingeschränkt möglich ist. Im Gegensatz dazu zeigen AlN-Schichten auf Diamant (111) Halbwertsbreiten von weniger als 200 arcsec, entsprechend einer lateralen Kristallitgröße von mehr als 500 nm. Eine solch hohe Kristallitgröße muss durch die Koaleszenz einzelner Kristallite zustande kommen, wie auch der Vergleich mit dem Wachstum auf Saphir bestätigt.

Bei zwei AlN-Epischichten auf Diamant (001) zeigten sich überraschend geringe

Werte der FWHM der rocking curve von 169 arcsec bzw. 322 arcsec. Die entsprechenden Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen zeigen jedoch, dass diese Schichten aus einzelnen, nicht koaleszierten Kristalliten bestehen, deren laterale Ausdehnung etwa 250 nm und mehr betragen, was zu einer FWHM von max. 390 arcsec führen würde unter Vernachlässigung des Einflusses von Schraubenversetzungen.

8.5.5 Bestimmung der Polarität

Um die kristalline Qualität von Al(Ga)N auf Diamant weiter verbessern zu können, ist es wichtig, die Polarität der Epischichten zu kennen, da abhängig von der Polarität leicht unterschiedliche Wachstumsbedingungen vonnöten sind, um eine stabile Oberfläche während des Wachstums und damit ein optimales Wachstum zu erhalten [Nor 97, Lee 03].

Eine Möglichkeit zur Ermittlung der Polarität ist die Bestimmung der Lage der Polarisations-induzierten Grenzflächenladung in einer GaN/AlGaN/GaN-Heterostruktur. Diese können aus der Position eines zwei-dimensionalen Elektronengases (2DEG) nahe einer der beiden Grenzflächen bestimmt werden [Par 03]. Hierzu wurde die in Abbildung 8.25 skizzierte Schichtfolge gewachsen.

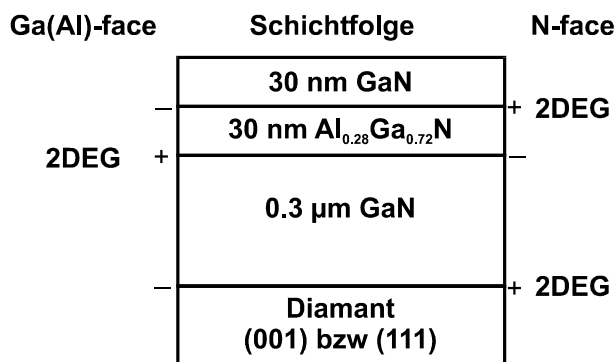


Abbildung 8.25: Schematischer Aufbau der zur Bestimmung der Polarität von AlN auf Diamant in (001)- und (111)-Orientierung verwendeten Proben. Die Vorzeichen der Polarisations-induzierten Grenzflächenladungen für Ga(Al)-face bzw. N-face Polarität sind angegeben, ebenso die Position von 2DEGs.

Direkt auf Diamant wird eine 0.3 μm dicke, undotierten GaN-Schicht abgeschieden. Darauf ist eine 30 nm dicke Al_{0.28}Ga_{0.72}N-Barriere aufgebracht. Eine 30 nm dicke GaN-Schicht bildet den Abschluss der Probe. Zur Beeinflussung der Polarität von AlN kann das Wachstum alternativ auch mit mit einer etwa 10 nm dicken zusätzlichen AlN-Nukleationsschicht begonnen werden. Der Aluminium-Gehalt der Barriere sowie dessen Dicke wurden mittels eines 2Θ/Ω-scans am symmetrischen (00.2)-Reflex bestimmt. Zum Vergleich wurde dieselbe Schichtfolge auf einem Saphir-Substrat gewachsen, auf welchem GaN in N-face Polarität ausgerichtet ist. Die Bestimmung der Position des 2DEGs erfolgt mittels Kapazitäts-Spannungs-Messungen. Dies erlaubt eine Bestimmung der Position mit einer Genauigkeit, welche der Ausdehnung der Elektronenwellenfunktion im Quantentopf entspricht [Kro 80, Sch 90]. Experimentell wird eine Genauigkeit von etwa 10 % erzielt. Abbildung 8.26 zeigt das Profil der Elektronendichte N_{CV} als Funktion der Tiefe in der Probe.

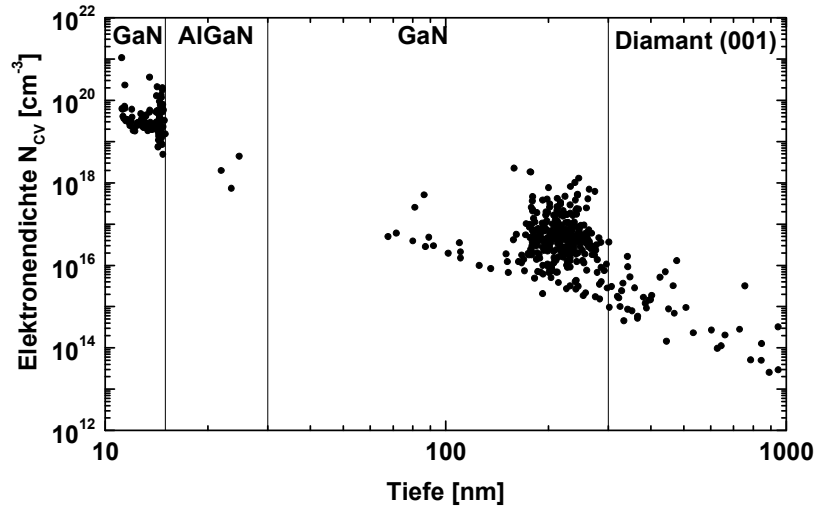


Abbildung 8.26: Ladungsträgerverteilung in Abhängigkeit von der Tiefe in der in Abbildung 8.25 skizzierten Probe.

Oberhalb der Barriere ist im Vergleich zu den anderen Bereichen der Probe eine stark erhöhte Elektronendichte erkennbar. Direkt unter der AlGaN-Barriere kann eine solche Akkumulation von Elektronen nicht beobachtet werden. Vor der Diamant-Schicht wird nochmals ein lokaler Anstieg der Konzentration von Ladungsträgern beobachtet.

Die Akkumulation von Elektronen oberhalb der AlGaN-Barriere (und deren gleichzeitiges Fehlen unterhalb der Barriere) kann auf die Bildung eines 2DEGs zurückgeführt werden. Hieraus folgt, dass GaN auf Diamant (001) in N-face Polarität aufwächst. Die zweite Elektronenansammlung in GaN vor dem Diamant-Substrat kann durch die sehr defektreiche GaN-Grenzschicht mit einer Vielzahl von flachen Donatoren, wie z.B. Stickstofffehlstellen erklärt werden.

Die hier erhaltenen Ergebnisse werden von Untersuchungen mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) bestätigt, welche für das Wachstum von AlN auf Diamant ebenfalls N-face Polarität zeigen [Wei 06]

8.6 Zusammenfassung

Heterostrukturen aus Gruppe III-Nitriden und Diamant besitzen eine Vielzahl von potentiellen Vorteilen und Möglichkeiten für neuartige Bauelemente. Es zeigt sich, dass epitaktisches Wachstum von AlN und GaN auf Diamant möglich ist. Wird als Substrat Diamant in (001)-Orientierung verwendet, so wächst Al(Ga)N in zwei Domänen auf, welche um 30° gegeneinander um eine zur (00.1)-Richtung parallelen Achse verdreht sind. Mittels fehlorientierter Substrate (2.5°) kann eine Bevorzugung einer der Domänen erreicht werden (53 % : 47 %). Diamant in (111)-Orientierung ermöglicht das Wachstum in einer Domäne. Der große Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten führt zu einer tensilen Verspannung der AlN-Epischicht. Während einzelne Kristallite exzellentes zweidimensionales Wachstum mit atomaren Stufen zeigen, be-

finden sich zwischen diesen Kristalliten tiefe Gräben. Elektrische Untersuchungen und XPS-Messungen deuten eine Ausrichtung in N-face Polarität von Gruppe III-Nitriden an.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden epitaktische AlN-Schichten untersucht. Diese wurden mittels Molekularstrahlepitaxie auf Saphir- und Diamant-Substraten abgeschieden.

Um qualitativ hochwertige Epischichten zu erhalten, wurden die Wachstumsparameter Substrat-Temperatur, Stickstofffluss und Aluminiumfluss (Gesamtfluss und III-V-Verhältnis) optimiert. Hierbei gelang es, undotiertes AlN auf Saphir-Substraten mit einer rms Oberflächenrauigkeit von weniger als 5 nm und einer FWHM der am (00.2)-Reflex aufgenommenen rocking curve unter 100 arcsec herzustellen.

Ausgehend von diesem optimierten AlN wurde Silizium als Dotierstoff hinzugefügt. Der Einbau des Siliziums in die Epischicht hängt stark von den Wachstumsbedingungen ab: Während unter Aluminium-reichen Wachstumsbedingungen praktisch kein Silizium in den AlN-Kristall inkorporiert wird, kann unter stöchiometrisch idealen Bedingungen AlN:Si hergestellt werden. Bei hohem Silizium-Fluss, welcher bei vollständigem Einbau des Siliziums in AlN eine Dotierkonzentration von etwa $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und mehr ergäbe, kann, ebenso wie unter Aluminium-reichen Bedingungen, eine Silizium-Akkumulation an der Oberfläche beobachtet werden. Ein über die Tiefe homogener Einbau von Silizium in AlN kann nur unter Stickstoff-reichen Wachstumsbedingungen erreicht werden. Unter diesen Wachstumsbedingungen konnte AlN:Si mit einer Silizium-Konzentration von $5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ hergestellt werden.

Der Einfluss der Dotierung von AlN mit Silizium auf die strukturellen Eigenschaften wurde mit hochauflösender Röntgendiffraktometrie untersucht. Übersteigt die Silizium-Konzentration $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, so zeigt sich eine deutliche Veränderung des AlN:Si Kristalls: der a -Gitterparameter nimmt um ca. 1.2 pm ab und der c -Gitterparameter um 1.0 pm zu, wenn die Silizium-Konzentration auf $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erhöht wird. Der Kristall wird durch die Zugabe von Silizium zusätzlich biaxial kompressiv verspannt (bis zu 2.0 GPa). Dieser Wert konnte durch Untersuchungen mit Raman-Spektroskopie bestätigt werden. Eine weitere Erhöhung der Silizium-Konzentration führt zu einer Relaxation des Kristallgitters.

Die FWHM der am (00.2)-Reflex gemessenen rocking curve nimmt mit steigender Silizium-Konzentration bis auf ca. 100 arcsec ab ($[Si] = 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), d.h. dass die laterale Kohärenzlänge bzw. die laterale Kristallitgröße auf mehr als 1 μm ansteigt. Eine weitere Erhöhung der Silizium-Konzentration führt zur Ausbildung polykristalliner Phasen. Dies ist auf die schlechte Beweglichkeit der Silizium-Adatome und die mit

zunehmendem Silizium-Fluss steigende Wahrscheinlichkeit zur Bildung von $\text{Al}_x\text{Si}_y\text{N}$ -Clustern zurückzuführen. Diese Cluster können als Keime für neue, willkürlich orientierte Kristallite dienen.

Die Ausbildung der polykristallinen Phasen konnte durch XTEM-Untersuchungen herausgefunden werden. Diese zeigen neben der schon erwähnten Zunahme der lateralen Kristallitgröße mit steigender Silizium-Konzentration auch eine Abnahme der Schraubenversetzungsdichte. Eine Reduzierung der Schraubenversetzungsdichte um mehr als eine Größenordnung konnte mit steigender Silizium-Konzentration beobachtet werden: von ca. $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ in undotiertem, Stickstoff-reich gewachsenem AlN sinkt die Dichte auf etwa $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ bei einer Silizium-Konzentration von $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Die Abnahme der Schraubenversetzungsdichte und die Zunahme der lateralen Kristallitgröße deuten auf ein Surfactant-ähnliches Verhalten von Silizium während des Wachstums hin. Dies wird von den Untersuchungen der rms Oberflächenrauigkeit von AlN:Si als Funktion der Silizium-Konzentration unterstützt: Undotiertes und schwach Silizium-dotiertes ($[\text{Si}] < 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) AlN besitzt eine rms Oberflächenrauigkeit von etwa 3 nm – 8 nm. Wird die Silizium-Konzentration auf etwa $[\text{Si}] = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erhöht, so sinkt die Oberflächenrauigkeit auf weniger als 1 nm.

Die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Versetzungsdichten von der Silizium-Konzentration lassen Rückschlüsse auf die Mechanismen zur Bildung der Versetzungen zu. Schraubenversetzungen entstehen bei der (nicht idealen) Koaleszenz einzelner Kristallite. Stufenversetzungen hingegen entstehen aufgrund des Abbaus von Verspannung, was aus den annähernd gleichen Abhängigkeiten der Schraubenversetzungsdichte sowie der c Gitterparameter von AlN:Si abgeleitet werden kann.

Aufgrund des starken Einflusses der Silizium-Konzentration auf die kristallinen Eigenschaften von AlN:Si Epischichten werden die elektrischen Eigenschaften von AlN:Si auf mehrfache Weise beeinflusst. Neben der Dichte der zur Abgabe von Elektronen vorhandenen Dotieratome verändern diese gleichzeitig ihre Neigung zur Dotierung. So steigt z.B. die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit von ca. 250 meV für verhältnismäßig schwach dotiertes und somit auch relativ leicht verspanntes AlN ($[\text{Si}] \approx 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) auf mehr als 500 meV für hoch dotiertes und somit stark verspanntes AlN ($[\text{Si}] \approx 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Dieser starke Anstieg der Aktivierungsenergie kann auf Kompensation des AlN:Si z.B. durch die Bildung von DX-Zentren oder den Einbau von Silizium auf Stickstoff-Plätzen erklärt werden. Die Abhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit (z.B. von der Silizium-Konzentration) sind dabei im Wesentlichen durch die entsprechende Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte bestimmt.

Messungen des Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonen-Energie zeigen fünf Defektbanden innerhalb der optischen Bandlücke. Aus der spektralen Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten kann geschlossen werden, dass die (zumeist verbotenen) optischen Anregungen z.T. in sehr defektreichen Gebieten des AlN:Si-Kristalls stattfinden müssen. Die Dotierung mit Silizium scheint das Absorptionsverhalten wiederum nur indirekt über die kristallinen Eigenschaften der Epischicht zu beeinflussen. Untersuchungen mittels Kathodolumineszenz zeigen starke Lumineszenzbanden bei Photonen-Energien von etwa 3.5 eV und 4.4 eV. Die Ursache für die Lumineszenz wird der Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband bzw. dem Donator-Niveau mit einem Defektniveau innerhalb der Bandlücke zugeschrieben, wobei es sich hierbei um Sauerstoff-dekorierte Aluminium-Fehlstellen handeln könnte.

Sowohl Messungen des Absorptionskoeffizienten als auch der Bandlücken-nahen Lu-

mineszenz zeigen eine Abnahme der Bandlücke um mehr als 100 meV bei Raumtemperatur bzw. 80 meV bei 11 K mit steigender Silizium-Konzentration. Dies kann auf die Bildung von Band-Tails zurückgeführt werden. Solche Band-Tails können z.B. durch die Bildung von $\text{Al}_x\text{Si}_y\text{N}$ -Clustern, den Einbau von Fremdatomen oder durch lokale Verspannung des Kristallgitters entstehen.

Ausgehend von der Erfahrungen zum Wachstum von AlN auf Saphir wurde AlN auf Diamant-Substraten abgeschieden. Abhängig von der Kristall-Orientierung des Substrats wurden unterschiedliche epitaktische Anordnungen festgestellt. Wurde als Substrat Diamant in (111)-Ausrichtung verwendet ergibt sich



Wird als Substrat jedoch Diamant (001) verwendet, so kann das Auftreten zweier gleichberechtigter Domänen beobachtet werden, welche um 30° gegeneinander verdreht sind. Die epitaktischen Ausrichtungen sind



Die Bevorzugung einer der beiden Domänen kann durch das Wachstum auf fehlorientierten Substraten erreicht werden. Eine Fehlorientierung von 2.5° liefert eine Aufteilung der beiden Domänen von 53 % : 47 %.

Alle auf Diamant gewachsenen Epischichten zeigen eine tensile Verspannung. In Verbindung mit der sehr schlechten Koaleszenz führt dies zu einem Aufreißen der Epischicht. Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie zeigen, dass dies bevorzugt an den Domänengrenzen stattfindet. Kristallite, welche der selben Domäne angehören, können besser koaleszieren. Dies zeigt sich zum einen daran, dass Epischichten auf Diamant (111) eine größere laterale Kristallitgröße aufweisen und dass Epischichten auf Diamant (001) aus zusammenhängenden Kristallen einer Domäne bestehen, welche von Kristalliten der anderen Domäne durch einen Graben getrennt sind. Die Wachstumsbedingungen für die einzelnen Kristallite selbst sind sehr gut eingestellt, was an atomaren Wachstumsstufen zu erkennen ist.

Die optimalen Wachstumsbedingungen für AlN auf Diamant-Substraten benötigen eine etwas höhere Substrat-Temperatur im Vergleich zum Wachstum auf Saphir. Dies liegt daran, dass AlN auf Sauerstoff-terminiertem Diamant in N-face Polarität aufwächst, wie aus der Lage eines Polarisations-induzierten zweidimensionalen Elektronengases in einer GaN/AlGa_N/GaN-Heterostruktur hergeleitet werden konnte.

9.2 Ausblick

Die vorgestellten Arbeiten zeigen das Potential, aber auch die Probleme von Silizium-dotiertem AlN auf. So kann z.B. die elektrische Leitfähigkeit von AlN:Si auf zweierlei Arten beeinflusst werden: zum einen durch die Dotierkonzentration und zum anderen durch die Verspannung, wobei die Dotierkonzentration auch die Verspannung zu einem Teil beeinflussen kann. Hieraus ergibt sich eine mögliche Anwendung von AlN in Drucksensoren.

Im Gegenzug kann die Verspannung auch dazu ausgenutzt werden, um die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit möglichst klein einzustellen. Hierzu ist es notwendig,

die Epischicht biaxial tensil zu verspannen, was z.B. durch das Wachstum auf Substraten mit einem geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten geschehen kann. Um zusätzlich die Neigung zum Aufreißen der Schicht zu unterdrücken, sollte großer Wert auf eine gute Koaleszenz der einzelnen Kristallite gelegt werden. Hierzu wäre eine mittels MOCVD abgeschiedene Nukleationsschicht geeignet.

Um einen effizienten Einsatz in optoelektronischen Bauelementen zu ermöglichen, muss die Dichte der Defekte und der Fremdatome in der Epischicht erniedrigt werden. Hierbei ist besonders die hohe Verunreinigung mit Sauerstoff problematisch. Die Quelle dieser Verunreinigung ist jedoch nicht bekannt. Um eine nachträgliche Verunreinigung auszuschließen, könnte eine Epischicht nach dem Abkühlen mit einigen Monolagen Aluminium bedampft werden, was schließlich in einer separaten Kammer mittels eines Sauerstoff-Plasmas oxidiert wird und damit eine transparente Barriere bildet für die Diffusion von Sauerstoff in die Epischicht, aber auch als elektrische Barriere.

Um die tatsächlichen Dotiereigenschaften von Silizium in AlN zu untersuchen ist es neben der Reduktion der Verunreinigung und der Kristallfehler vor allem wichtig, die Verspannung zu eliminieren. Dies gelingt nur durch Homoepitaxie. Als Substrate hierzu könnten dicke HVPE-Schichten dienen, welche von ihrem Trägersubstrat befreit worden sind. Nur an solch nahezu verspannungsfreien Epischichten kann die Natur des Silizium-Donators in AlN endgültig geklärt werden, d.h. ob Si z.B. ein DX-Zentrum bildet.

9.3 Eigene Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden eine Reihe von Veröffentlichungen sowohl zu den hier diskutierten, als auch zu einigen weiteren Themen.

als Erstautor

- M. Hermann, E. Monroy, A. Helman, B. Baur, M. Albrecht, B. Daudin, O. Ambacher, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, *Vertical transport in group III-nitride heterostructures and application in AlN/GaN resonant tunneling diodes*, *phys. stat. sol.* **1**, 2210 (2004).
- M. Hermann, F. Furtmayr, A. Bergmaier, G. Dollinger, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, *Highly Si-doped AlN grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 192108 (2005).
- M. Hermann, D. Gogova, D. Siche, M. Schmidbauer, B. Monemar, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, *Nearly stress-free substrates for GaN homoepitaxy*, *J. Cryst. Growth.* **293**, 462 (2006).
- M. Hermann, F. Furtmayr, F.M. Morales, O. Ambacher, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, *Impact of silicon incorporation on the formation of structural defects in AlN*, *J. Appl. Phys.* **100**, 113531 (2006).

als Koautor

- O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, W.J. Schaff, and L.F. Eastman, *Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3399 (2002).
- S. Shokhovets, D. Fuhrmann, R. Goldhahn, G. Gobsch, O. Ambacher, M. Hermann, and U. Karrer, *Study of Exciton Dead Layers in GaN Schottky Diodes with N and Ga-Face Polarity*, phys. stat. sol. (a) **194**, 480 (2002).
- R. Goldhahn, C. Buchheim, S. Shokhovets, G. Gobsch, O. Ambacher, A. Link, M. Hermann, M. Stutzmann, Y. Smorchkova, U.K. Mishra, and J.S. Speck, *Photoreflectance Studies of AlGaIn/GaN Heterostructures Containing a Polarisation Induced 2DEG*, phys. stat. sol. (b) **234**, 713 (2002).
- O. Ambacher, M. Eickhoff, A. Link, M. Hermann, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, Y. Smorchkova, J. Speck, U. Mishra, W. Schaff, V. Tilak, and L.F. Eastman, *Electronics and sensors based on pyroelectric AlGaIn/GaN heterostructures. Part A: Polarization and pyroelectronics*, phys. stat. sol. (c) **0**, 1878 (2003).
- M. Eickhoff, J. Schalwig, G. Steinhoff, O. Weidemann, L. Görgens, R. Neuberger, M. Hermann, B. Baur, G. Müller, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *Electronics and sensors based on pyroelectric AlGaIn/GaN heterostructures. Part B: Sensor applications*, phys. stat. sol. (c) **0**, 1908 (2003).
- T. Graf, M. Gjukic, M. Hermann, M.S. Brandt, M. Stutzmann, and O. Ambacher, *Spin resonance investigations of Mn²⁺ in wurtzite GaN and AlN films*, Phys. Rev. B **67**, 165215 (2003).
- C.R. Miskys, J.A. Garrido, C.E. Nebel, M. Hermann, O. Ambacher, M. Eickhoff, and M. Stutzmann, *AlN/diamond heterojunction diodes*, Appl. Phys. Lett. **82**, 290 (2003).
- S. Shokhovets, D. Fuhrmann, R. Goldhahn, G. Gobsch, O. Ambacher, M. Hermann, U. Karrer, and M. Eickhoff, *Exciton quenching in Pt/GaN Schottky diodes with Ga- and N-face polarity*, Appl. Phys. Lett. **82**, 1712 (2003).
- G. Steinhoff, M. Hermann, W.J. Schaff, L.F. Eastman, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, *pH response of GaN surfaces and its application for pH-sensitive field-effect transistors*, Appl. Phys. Lett. **83**, 177 (2003).
- O. Weidemann, M. Hermann, G. Steinhoff, H. Wingbrant, A. Lloyd Spetz, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, *Influence of surface oxides on hydrogen-sensitive Pd:GaN Schottky diodes*, Appl. Phys. Lett. **83**, 773 (2003).
- C.E. Nebel, C.R. Miskys, J.A. Garrido, M. Hermann, O. Ambacher, M. Eickhoff, and M. Stutzmann, *AlN/Diamond np-junctions*, Diamond Rel. Mater. **12**, 1873 (2003).

- T. Graf, M. Gjukic, M. Hermann, M.S. Brandt, M. Stutzmann, L. Görgens, J.B. Philipp, and O. Ambacher, *Growth and characterization of GaN:Mn epitaxial films*, J. Appl. Phys. **93**, 9697 (2003).
- P. Weih, V. Cimalla, C. Förster, J. Pezoldt, T. Stauden, L. Spieß, H. Romanus, M. Hermann, M. Eickhoff, P. Masri, O. Ambacher, *High resolution XRD investigations of the strain reduction in 3C-SiC thin films grown on Si(111) substrates*, Materials Sci. Forum, Silicon Carbide and Related Materials - 2002 (ECSCRM2002), **433-436**, 233 (2003).
- S. Shokhovets, R. Goldhahn, G. Gobsch, O. Ambacher, I.P. Smorchkova, J.S. Speck, U.Mishra, A. Link, M. Hermann, and M. Eickhoff, *Electroreflectance and Photoreflectance Studies of Electric Fields in Pt/GaN Schottky Diodes and Al-GaN/GaN Heterostructures*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **743**, L3.57.1 (2003).
- E. Monroy, M. Hermann, E. Sarigiannidou, T. Andreev, P. Holliger, S. Monnoye, H. Mank, B. Daudin, and M. Eickhoff, *Polytype transition of N-face GaN:Mg from wurtzite to zinc-blende*, J. Appl. Phys. **94**, 3709 (2004).
- G. Vogg, C.R. Miskys, J.A. Garrido, M. Hermann, M. Eickhoff, and M. Stutzmann, *High quality heteroepitaxial AlN films on diamond*, J. Appl. Phys. **96**, 895 (2004).
- W. Burdett, O. Lopatiuk, L. Chernyak, M. Hermann, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, *Electron injection-induced effects in Mn-doped GaN*, J. Appl. Phys. **96**, 3556 (2004).
- C.R. Miskys, J.A. Garrido, M. Hermann, M. Eickhoff, C.E. Nebel, M. Stutzmann, and G. Vogg, *Structural and interface properties of an AlN diamond ultraviolet light emitting diode*, Appl. Phys. Lett. **85**, 3699 (2004).
- G. Martinez-Criado, A. Somogyi, M. Hermann, M. Eickhoff, and M. Stutzmann, *Direct Observation of Mn Clusters in GaN by X-ray Scanning Microscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L695 (2004).
- S. Shokhovets, D. Fuhrmann, R. Goldhahn, G. Gobsch, O. Ambacher, M. Hermann, M. Eickhoff, *Temperature dependent electric fields in GaN Schottky diodes studied by electroreflectance*, Thin Solid Films **450**, 163 (2004).
- J. Pedros, F. Calle, J. Grajal, R.J. Jimenez Rioboo, C. Prieto, J.L. Pau, J. Pereiro, M. Hermann, M. Eickhoff, and Z. Bougrioua, *Anisotropic propagation of surface acoustic waves on nitride layers*, Superlattices and Microstructures **36**, 815 (2004).
- S. Langa, S. Frey, J. Carstensen, H. Föll, I.M. Tiginyanu, M. Hermann, and G. Böttger, *Waveguide Structures Based on Porous Indium Phosphide*, Electrochem. Solid-State Lett. **8**, C30 (2005).
- G. Martinez-Criado, A. Somogyi, S. Ramos, J. Campo, R. Tucoulou, M. Salome, J. Susini, M. Hermann, M. Eickhoff, and M. Stutzmann, *Mn-rich clusters in GaN: Hexagonal or cubic symmetry?*, Appl. Phys. Lett. **86**, 131927 (2005).

- E. Sarigiannidou, E. Monroy, M. Hermann, T. Andreev, P. Holliger, S. Monnoye, H. Mank, B. Daudin, and M. Eickhoff, *Phase transition by Mg doping of N-face polarity GaN*, phys. stat. sol. (c) **2**, 2216 (2005).
- S. Langa, S. Lölkes, J. Carstensen, M. Hermann, G. Böttger, I.M. Tiginyanu, and H. Föll, *Engineering the morphology of porous InP for waveguide applications*, phys. stat. sol. (c) **2**, 3253 (2005).
- E. Monroy, J. Zenneck, G. Cherkashinin, O. Ambacher, M. Hermann, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, *Luminescence properties of highly Si-doped AlN*, Appl. Phys. Lett. **88**, 071906 (2006).
- E. Zaus, M. Hermann, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, *Fabrication of freestanding GaN microstructures using AlN sacrificial layers*, phys. stat. sol. (RRL) **1**, R10 (2007).

Konferenzbeiträge (Vortrag)

- M. Hermann, B. Baur, M. Eickhoff, and M. Stutzmann, *Defect Spectroscopy of AlGaN/GaN Single Barrier Structures*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2003.
- M. Hermann, B. Baur, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, *Photoconductivity measurements on AlGaN/GaN heterostructures*, Internationales wissenschaftliches Kolloquium IWK 2003.
- M. Hermann, F. Furtmayr, M. Stutzmann, M. Eickhoff, A. Bergmaier, T. Schäfer, and G. Dollinger, *Silicon doping of heteroepitaxial AlN films grown by molecular beam epitaxy*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2004.
- M. Hermann, F. Furtmayr, M. Stutzmann, M. Eickhoff, A. Bergmaier, T. Schäfer, G. Dollinger, and G. Martinez-Criado, *Silicon doping of heteroepitaxial AlN grown by molecular beam epitaxy*, International Workshop on Nitride Semiconductors, IWNS 2004.
- M. Hermann, F. Furtmayr, M. Stutzmann, M. Eickhoff, A. Bergmaier, T. Schäfer, G. Dollinger, J. Zenneck, and E. Monroy, *Electrical and Optical Properties of Highly Si-doped AlN*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2005.

Konferenzbeiträge (Posterbeitrag)

- M. Hermann, F. Furtmayr, A. Bergmaier, G. Dollinger, J. Zenneck, A. Rizzi, E. Monroy, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, *Electrical and Optical Properties of Highly Si-Doped AlN*, International Conference on Nitride Semiconductors, ICNS 2005.

Literaturverzeichnis

- [Alb 98] J.D. Albrecht, R.P. Wang, P.P. Ruden, M. Farahmand, and K.F. Brennan, *Monte Carlo calculation of electron transport properties of bulk AlN*, J. Appl. Phys. **83**, 1446(1998).
- [Ale 02] A. Aleksov, A. Denisenko, U. Spitzberg, T. Jenkins, W. Ebert, and E. Kohn, *RF performance of surface channel diamond FETs with sub-micron gate length*, Diam. Rel. Mater. **11**, 382 (2002).
- [Amb 96] O. Ambacher, M.S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R.A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier, and G. Dollinger, *Thermal stability and desorption of Group III nitrides prepared by metal organic chemical vapor deposition*, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 3532 (1996).
- [Amb 98] O. Ambacher, *Growth and applications of Group III-nitrides*, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2653 (1998).
- [And 93] T. Ando, M. Ishii, M. Kamo and Y. Sato, *Thermal Hydrogenation of Diamond Surfaces studied by Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared, Temperature-programmed Desorption and Laser Raman Spectroscopy*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **89**, 1783 (1993).
- [Ant 90] T.R. Anthony, *Metastable synthesis of diamond*, Vacuum **41**, 1356 (1990).
- [Anw 01] A.F.M. Anwar, S. Wu, and R.T. Webster, *Temperature Dependent Transport Properties in GaN, Al_xGa_{1-x}N, and In_xGa_{1-x}N Semiconductors*, IEEE Trans. Electron Dev. **48**, 567 (2001).
- [Arn 01] B. Arnaudov, T. Paskova, E.M. Goldys, S. Evtimova, and B. Monemar, *Modeling of the free-electron recombination band in emission spectra of highly conducting n-GaN*, Phys. Rev. B **64**, 045213 (2001).
- [ASML] <http://www.asml.com>
- [Ass 01] M.B. Assouar, F. Benedic, O. Elmazria, M. Belmahi, R. Jimenez Rioboo, and P. Alnot, *MPACVD diamond films for surface acoustic wave filters*, Diamond Relat. Mater. **10**, 681 (2001).
- [Ass 02] M. B. Assouar, O. Elmazria, L. Le Brizoual, and P. Alnot, *Reactive DC magnetron sputtering of aluminum nitride films for surface acoustic wave devices*, Diamond Relat. Mater. **11**, 413 (2002).

- [Bai 05] J. Bai, T. Wang, P.J. Parbrook, K.B. Lee, and A.G. Cullis, *A study of dislocations in AlN and GaN films grown on sapphire substrates*, J. Cryst. Growth **282**, 290 (2005).
- [Bai 06] J. Bai, M. Dudley, W.H. Sun, H.M. Wang, and M. Asif Khan, *Reduction of threading dislocation densities in AlN/sapphire epilayers driven by growth mode modification*, Appl. Phys. Lett. **88**, 051903 (2006).
- [Bal 00] M. Balkanski and R.F. Wallis, *Semiconductor Physics and Applications*, Oxford University Press, New York (2000).
- [Bar 36] R.M. Barrer, *Sorption Processes on Diamond and Graphite. Part I. Reactions with Hydrogen.*, J. Chem. Soc. 1256 (1936).
- [Bar 36a] R.M. Barrer, *Sorption Processes on Diamond and Graphite. Part II. Reactions of Diamond with Oxygen, Carbon Dioxide, and Carbon Monoxide.*, J. Chem. Soc. 1261 (1936).
- [Bar 48] J. Bardeen and W.H. Brattain, *The Transistor, A Semi-Conductor Triode*, Phys. Rev. **74**, 230 (1948).
- [Bea 97] G. Beadie, W.S. Rabinovich, A.E. Wickenden, D.D. Koleske, S.C. Binari, and J.A. Freitas, Jr., *Persistent photoconductivity in n-type GaN*, Appl. Phys. Lett. **71**, 1092 (1997).
- [Ber] http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/getdb2.html
- [Ber 75] R. Berman, P.R.W. Hudson, and M. Martinez, *Nitrogen in diamond: evidence from thermal conductivity*, J. Phys. C: Silod State Phys. **8**, L430 (1975).
- [Ber 81] K.-F. Berggren and B.E. Sernelius, *Band-gap narrowing in heavily doped many-valley semiconductors*, Phys. Rev. B **24**, 1971 (1981).
- [Blu 02] A.T. Blumenau, M.I. Heggie, C.J. Fall, R. Jones, and T. Frauenheim, *Dislocations in diamond: Core structures and energies*, Phys. Rev. B **65**, 205205 (2002).
- [Boc 80] A.C. Boccara, D. Fournier, and J. Badoz, *Thermo-optical spectroscopy: Detection by the "mirage effect"*, Appl. Phys. Lett. **36**, 130 (1980).
- [Bog 96] P. Boguslawski, E.L. Briggs, and J. Bernholc, *Amphoteric properties of substitutional carbon impurity in GaN and AlN*, Appl. Phys. Lett. **69**, 233 (1996).
- [Bog 97] P. Boguslawski and J. Bernholc, *Doping properties of C, Si, and Ge impurities in GaN and AlN*, Phys. Rev. B **56**, 9496 (1997).
- [Bor 95] T.H. Borst, S. Strobel, and O. Weis, *High-temperature diamond p-n junction: B-doped homoepitaxial layer on N-doped substrate*, Appl. Phys. Lett. **67**, 2651 (1995).
- [Bor 95a] T.H. Borst and O. Weis, *Electrical characterization of homoepitaxial diamond films doped with B, P, Li and Na during crystal growth*, Diamond Rel. Mater. **4**, 948 (1995).

- [Bor 05] B. Borisov, V. Kuryatkov, Yu. Kudryavtsev, R. Asomoza, S. Nikishin, D.Y. Song, M. Holtz, and H. Temkin, *Si-doped $Al_xGa_{1-x}N$ ($0.56 \leq x \leq 1$) layers grown by molecular beam epitaxy with ammonia*, Appl. Phys. Lett. **87**, 132106 (2005).
- [Bra 03] S.T. Bradley, S.H. Goss, L.J. Brillson, J. Hwang, and W.J. Schaff, *Deep level defects and doping in high Al mole fraction AlGaN*, J. Vac. Sci Technol. B **21**, 2558 (2003).
- [Bri 98] F. de Brito Mota, J.F. Justo, and A. Fazio, *Structural properties of amorphous silicon nitride*, Phys. Rev. B **58**, 8323 (1998).
- [Bru 97] D. Brunner, H. Angerer, E. Bustarret, F. Freudenberg, R. Höpler, R. Dimitrov, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *Optical constants of epitaxial AlGaN films and their temperature dependence*, J. Appl. Phys. **82**, 5090 (1997).
- [Bun 05] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, *Nationales Klimaschutzprogramm 2005. Sechster Bericht der Interministeriellen Arbeitsgruppe "CO₂-Reduktion"* (2005).
- [Bur 78] E.A. Burgemeister, *Thermal conductivity of natural diamond between 320 and 450 K*, Physica **93B**, 165 (1978).
- [Bus 03] E. Bustarret, E. Gheeraert, and H. Watanabe, *Optical and electronic properties of heavily boron-doped homo-epitaxial diamond*, phys. stat. sol. (a) **199**, 9 (2003).
- [Cai 04] S. Cai, G. Parish, J.M. Dell, and B.D. Nener, *Contribution of hole trap to persistent photoconductivity in n-type GaN*, J. Appl. Phys. **96**, 1019 (2004).
- [Cas 04] A. Castaldini, A. Cavallini, and L. Polenta, *Thickness-related features observed in GaN epitaxial layers*, Appl. Phys. Lett. **84**, 4851 (2004).
- [Cha 96] S.Sm. Chan, R.D. McKeag, M.D. Whitfield, and R.B. Jackman, *UV Photo-detectors from Thin Film Diamond*, phys. stat. sol. (a) **154**, 445 (1996).
- [Cha 99] P. R. Chalker, T. B. Joyce, C. Johnston, J. A. A. Crossley, J. Huddleston, M. D. Whitfield, and R. B. Jackman, *Fabrication of aluminium nitride/diamond and gallium nitride/diamond SAW devices*, Diamond Relat. Mater. **8**, 309 (1999).
- [Che 04] L. Chen, B.J. Skromme, R.F. Dalmau, R. Schlessler, Z. Sitar, C. Chen, W. Sun, J. Yang, M.A. Khan, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, and H.-X. Jiang, *Band-edge exciton states in AlN single crystals and epitaxial layers*, Appl. Phys. Lett. **85**, 4334 (2004).
- [Chi 94] V.W.L. Chin, T.L. Tansley, and T. Osotchan, *Electron mobilities in gallium, indium, and aluminum nitrides*, J. Appl Phys. **75**, 7365 (1994).
- [Chr 73] R.M. Chrenko, *Boron, the Dominant Acceptor in Semiconducting Diamond*, Phys. Rev. B **7**, 4560 (1973).

- [Col 71] A.T. Collins and A.W.S. Williams, *The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond*, J. Phys. C: Solid State Phys. **4**, 1789 (1971).
- [CSEM] www.csem.ch
- [Cur 05] S. Curat, H. Ye, O. Gaudin, R.B. Jackman, and S. Koizumi, *An impedance spectroscopic study of n-type phosphorus-doped diamond*, J. Appl. Phys. **98**, 073701 (2005).
- [Cus 52] J.F.H. Custers, *Unusual phosphorence of a diamond*, Physica **18**, 489 (1952).
- [Dav 02] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, D.A. Kurdyukov, S.V. Ivanov, V.A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A.V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, and E.E. Haller, *Band Gap of Hexagonal InN and InGaN Alloys*, phys. stat. sol. (b) **234**, 787 (2002).
- [Dim 00] R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J.R. Shealy, L.F. Eastman, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *Two-dimensional electron gases in Ga-face and N-face AlGa_N/Ga_N heterostructures grown by plasma-induced molecular beam epitaxy and metalorganic chemical vapor deposition on sapphire*, J. Appl. Phys. **87**, 3375 (2000).
- [Dmo 76] L. Dmowski, M. Konczykowski, R. Pietrkowski, and S. Porowski, *Pressure-Induced Slow Relaxation of the Free Electron Concentration in Undoped n-Type InSb*, phys. stat. sol. (b) **73**, K131 (1976).
- [Dol 98] G. Dollinger, C.M. Frey, A. Bergmaier and T. Faestermann, *Depth profile analysis with monolayer resolution using elastic recoil detection (ERD)*, Europhys. Lett. **42**, 25 (1998).
- [Dun 57] C.G. Dunn and E.F. Koch, *Comparison of dislocation densities of primary and secondary recrystallization grains of Si-Fe*, Acta Metall. **5**, 548 (1957).
- [Edg 94] J.H. Edgar (ed.), *Properties of Group III Nitrides*, London, INSPEC (1994).
- [Elm 03] O. Elmazria, V. Mortet, M. El Hakiki, M. Nesladek, and P. Alnot, *High Velocity SAW Using Aluminum Nitride Film on Unpolished Nucleation Side of Free-Standing CVD Diamond*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **50**, 710 (2003).
- [Els 97] J. Elsner, R. Jones, P.K. Sitch, V.D. Porezag, M. Elstner, Th. Frauenheim, M.I. Heggie, S. Öberg, and P.R. Briddon, *Theory of Threading Edge and Screw Dislocations in GaN*, Phys. Rev. Lett. **79**, 3672 (1997).
- [Far 69] R.G. Farrer, *On the substitutional nitrogen donor in diamond*, Solid State Comm. **7**, 685 (1969).
- [Far 99] A. Fara, F. Bernardini, and V. Fiorentini, *Theoretical evidence for the semi-insulating character of AlN*, J. Appl. Phys. **85**, 2001 (1999).

- [Gau 03] O. Gaudin, D.K. Troupis, R.B. Jackman, C.E. Nebel, S. Koizumi, and E. Gheeraert, *Charge-based deep level transient spectroscopy of phosphorous-doped homoepitaxial diamond*, J. Appl. Phys. **94**, 5832 (2003).
- [Ghe 99] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, and M. Nesladek, *Electronic States of Boron and Phosphorus in Diamond*, phys. stat. sol. (a) **174**, 39 (1999).
- [Ghe 02] E. Gheeraert, N. Casanova, A. Tajani, A. Deneuve, E. Bustarret, J.A. Garrido, C.E. Nebel, and M. Stutzmann, *n-Type doping of diamond by sulfur and phosphorus*, Diamond Relat. Mater. **11**, 289 (2002).
- [Gil 88] G.Sh. Gildenblat, S.A. Grot, C.R. Wronski, A.R. Badzian, T. Badzian, and R. Messier, *Electrical characteristics of Schottky diodes fabricated using plasma assisted chemical vapor deposited diamond films*, Appl. Phys. Lett. **53**, 586 (1988).
- [Gil 91] G.Sh. Gildenblat, S.A. Grot, and A. Badzian, *The Electrical Properties and Device Applications of Homoepitaxial and Polycrystalline Diamond Films*, Proc. IEEE **79**, 647 (1991).
- [Gle 03] J. Gleize, M.A. Renucci, J. Frandona, E. Bellet-Amalric, and B. Daudin, *Phonon deformation potentials of wurtzite AlN*, J. Appl. Phys. **93**, 2065 (2003).
- [Gon 01] A.R. Goni, H. Siegle, K. Syassen, C. Thomsen, and J.-M. Wagner, *Effect of pressure on optical phonon modes and transverse effective charges in GaN and AlN*, Phys. Rev. B **46**, 035205 (2001).
- [Gon 02] H. Gong and X. Jiang, *c-Axis oriented AlN films prepared on diamond film substrate by electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition*, J. Cryst. Growth **235**, 333 (2002).
- [Gor 98] L. Görgens, *Untersuchungen von Verspannung in Gruppe-III-Nitriden mit hochauflösender Röntgendiffraktometrie*, Diplomarbeit an der TU München (1998).
- [Gor 99] A.E. Gorodetsky, R.Kh. Zalavutdinov, A.P. Zakharov, W.L. Hsu, B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, and V.P. Stoyan, *AlN films grown on diamond and silicon carbide*, Diamond Relat. Mater. **8**, 1267 (1999).
- [Gor 99a] I. Gorczyca, A. Svane, and N.E. Christensen, *Theory of point defects in GaN, AlN, and BN: Relaxation and pressure effects*, Phys. Rev. B **60**, 8147 (1999).
- [Gor 02] I. Gorczyca, N.E. Christensen, and A. Svane, *Influence of hydrostatic pressure on cation vacancies in GaN, AlN, and GaAs*, Phys. Rev. B **66**, 075210 (2002).
- [Gos 04] J.P. Goss, P.R. Briddon, R. Jones, and S. Sque, *Donor and acceptor states in diamond*, Diamond Relat. Mater. **13**, 684 (2004).
- [Gup 99] V.K. Gupta, C.C. Wamsley, M.W. Koch, and G.W. Wicks, *Molecular beam epitaxy growth of boron-containing nitrides*, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1246 (1999).

- [Gup 03] S. Gupta, B.R. Weiner, and G. Morell, *Room-temperature electrical conductivity studies of sulfur-modified microcrystalline diamond thin films*, Appl. Phys. Lett. **83**, 491 (2003).
- [Guo 94] Q. Guo and A. Yoshida, *Temperature Dependence of Band Gap Change in InN and AlN*, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2453 (1994).
- [Guo 01] Q. Guo, M. Nishio, H. Ogawa, and A. Yoshida, *Temperature effect on the electronic structure of AlN*, Phys. Rev. B **64**, 113105 (2001).
- [Hah 05] M. Hahn, D. Pleul, M. Nitschke, G. Frens, G. Bundel, S. Prause, and F. Simon, *Plasma modification of diamond surfaces*, J. Adhesion Sci. Technol. **19**, 1039 (2005).
- [Hay 96] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, and K. Kajimura, *Study of the effect of hydrogen on transport properties in chemical vapor deposited diamond films by Hall measurements*, Appl. Phys. Lett. **68**, 376 (1996).
- [Hay 98] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi, and K. Kajimura, *Diamond films epitaxially grown by step-flow mode*, J. Cryst. Growth **183**, 338 (1998).
- [Hay 00] J.M. Hayes, M. Kuball, Y. Shi, and J.H. Edgar, *Temperature Dependence of the Phonons of Bulk AlN*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L710 (2000).
- [Hef 99] J.R. Heffelfinger, D.L. Medlin, and K.F. McCarty, *On the initial stages of AlN thin-film growth onto (0001) oriented Al₂O₃ substrates by molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **85**, 466 (1999).
- [Hir 98] H. Hirayama, S. Tanaka, P. Ramvall, and Y. Aoyagi, *Intense photoluminescence from self-assembling InGaN quantum dots artificially fabricated on AlGaIn surfaces*, Appl. Phys. Lett. **72**, 1736 (1998).
- [Hon 03] Y. Hong, S.D. Sharples, M. Clark, and M.G. Somekh, *Rapid measurement of surface acoustic wave velocity on single crystals using an all-optical adaptive scanning acoustic microscope*, Appl. Phys. Lett. **83**, 3260 (2003).
- [Hub 06] H. Hübl, private Mitteilung.
- [IOF] <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/>
- [Ink 81] J.C. Inkson, *Deep impurities in semiconductors: II. The optical cross section*, J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 1093 (1981).
- [Ino 92] A. Inoue, T. Yamaguchi, B.G. Kim, K. Nosaki, and T. Masumoto, *Production of compositionally gradient Al-AlN films by reactive sputtering and their mechanical and electrical properties*, J. Appl. Phys. **71**, 3278 (1992).
- [Inu 03] T. Inushima, M. Higashiwaki and T. Matsui, *Optical properties of Si-doped InN grown on sapphire (0001)*, Phys. Rev. B **68**, 235204 (2003).

- [Iri 03] G.F. Iriarte, *Surface acoustic wave propagation characteristics of aluminum nitride thin films grown on polycrystalline diamond*, J. Appl. Phys. **93**, 9604 (2003).
- [Isb 02] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D.J. Twitchen, A.J. Whitehead, S.E. Coe, and G.A. Scarsbrook, *High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond*, Science **297**, 1670 (2002).
- [Ito 00] K.M. Itoh, *Variable Range Hopping Conduction in Neutron-Transmutation-Doped $^{70}\text{Ge}:\text{Ga}$* , phys. stat. sol. (b) **218**, 211 (2000).
- [Iva 95] I. Ivanov, L. Hultman, K. Järrendahl, P. Martensson, J.-E. Sundgren, B. Hjörvarsson, and J. E. Greene, *Growth of epitaxial AlN(0001) on Si(111) by reactive magnetron sputter deposition*, J. Appl. Phys. **78**, 5721 (1995).
- [Ive 05] T. Ive, O. Brandt, H. Kostial, K.J. Friedland, L. Däweritz, and K.H. Ploog, *Controlled n-type doping of AlN:Si films grown on 6H-SiC(0001) by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett **86**, 024106 (2005).
- [Jai 90] S.C. Jain, J.M. McGregor, and D.J. Roulston, *Band-gap narrowing in novel III-V semiconductors*, J. Appl. Phys. **68**, 3747 (1990).
- [Jen 89] D.W. Jenkins and J.D. Dow, *Electronic structures and doping of InN, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, and $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$* , Phys. Rev. B **39**, 3317 (1989).
- [Jia 90] H.X. Jiang and J.Y. Lin, *Percolation Transition of Persistent Photoconductivity in II-VI Mixed Crystals*, Phys. Rev. Lett. **64**, 2547 (1990).
- [Jia 02] J.Z. Jiang, H. Lindelov, L. Gerward, K. Ståhl, J.M. Recio, P. Mori-Sanchez, S. Carlson, M. Mezouar, E. Dooryhee, A. Fitch, and D.J. Frost, *Compressibility and thermal expansion of cubic silicon nitride*, Phys. Rev B **65**, 161202(R) (2002).
- [Job 05] S. Joblot, E. Feltin, E. Beraudo, P. Venegues, M. Leroux, F. Omnes, M. Laügt, and Y. Cordier, *Hexagonal c-axis GaN layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy on Si(0 0 1)*, J. Cryst. Growth **280**, 44 (2005).
- [Jun 97] F. Jungnickel, S. Makarov, E. Chilla, and H.-J. Fröhlich, *AlAs/GaAs layered structures for SAW sensors*, Sens. Actuators **A 61**, 313 (1997).
- [Kag 05] V.M. Kaganer, O. Brandt, A. Trampert, and K.H. Ploog, *X-ray diffraction peak profiles from threading dislocations in GaN epitaxial films*, Phys. Rev. B **72**, 045423 (2005).
- [Kai 59] W. Kaiser and W.L. Bond, *Nitrogen, A Major Impurity in Common Type I Diamond*, Phys. Rev. **115**, 857 (1959).
- [Kai 98] S. Kaiser, H. Preis, W. Gebhardt, O. Ambacher, H. Angerer, M. Stutzmann, A. Rosenauer, and D. Gerthsen, *Quantitative Transmission Electron Microscopy Investigation of the Relaxation by Misfit Dislocations Confined at the Interface of GaN/Al₂O₃(0001)*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 84 (1998).

- [Kaj 91] S.A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, and R. Car, *Nitrogen and Potential n-Type Dopants in Diamond*, Phys. Rev. Lett. **66**, 2010 (1991).
- [Kal 00] R. Kalish, A. Reznik, C. Uzan-Saguy, and C. Cytermann, *Is sulfur a donor in diamond?*, Appl. Phys. Lett. **76**, 757 (2000).
- [Kan 63] E.O. Kane, *Thomas-Fermi Approach to Impure Semiconductor Band Structure*, Phys. Rev. **131**, 79 (1963).
- [Kas 01] M. Kasu, Y. Taniyasu, and N. Kobayashi, *Formation of Solid Solution of $Al_{1-x}Si_xN$ ($0 < x \leq 12\%$) Ternary Alloy*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L1048 (2001).
- [Kat 04] O. Katz, G. Bahir, and J. Salzman, *Persistent photocurrent and surface trapping in GaN Schottky ultraviolet detectors*, Appl. Phys. Lett. **84**, 4092 (2004).
- [Kat 05] H. Kato, S. Yamasaki, and H. Okushi, *n-type doping of (001)-oriented single-crystalline diamond by phosphorus*, Appl. Phys. Lett. **86**, 222111 (2005).
- [Kaw 94] H. Kwarada, M. Aoki, and I. Itoh, *Enhancement mode metal-semiconductor field effect transistors using homoepitaxial diamonds*, Appl. Phys. Lett. **65**, 1563 (1994).
- [Kaw 96] H. Kwarada, *Hydrogen-terminated diamond surfaces and interfaces*, Surface Science Reports **26**, 205 (1996).
- [Keh 01] Th. Kehagias, Ph. Komninou, G. Nouet, P. Ruterana, and Th. Karakostas, *Misfit relaxation of the AlN/ Al_2O_3 (0001) interface*, Phys. Rev. B **64**, 195329 (2001).
- [Kil 76] J.S. Kilby, *Invention of the Integrated Circuit*, IEEE Trans. Electron. Dev. **ED-23**, 648 (1976).
- [Kim 99] C. Kim, I.K. Robinson, J. Myoung, K.-H. Shim, and K. Kim, *Buffer layer strain transfer in AlN/GaN near critical thickness*, J. Appl. Phys. **85**, 4040 (1999).
- [Kim 01] J.W. Kim, Y.-H. Hwang, J.H. Cho, and H.K. Kim, *Critical thickness of AlN thin film grown on Al_2O_3 (0001)*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 4677 (2001).
- [Kim 03] J.W. Kim and H.W. Yeom, *Surface and interface structures of epitaxial silicon nitride on Si(111)*, Phys. Rev. B **67**, 035304 (2003).
- [Kio 04] J. Kioseoglou, G.P. Dimitrakopoulos, Ph. Komninou, and Th. Karakostas, *Atomic structures and energies of partial dislocations in wurtzite GaN*, Phys. Rev. B **70**, 035309 (2004).
- [Kle 01] P.B. Klein, S.C. Binari, K. Ikossi, A.E. Wickenden, D.D. Koleske, and R.L. Henry, *Current collapse and the role of carbon in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors grown by metalorganic vapor-phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **79**, 3527 (2001).

- [Kno 98] K. Knobloch, P. Perlin, J. Krueger, E.R. Weber, and C. Kisielowski, *Effect of internal absorption on cathodoluminescence from GaN*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **3**, 4 (1998).
- [Kob 03] G. Koblmüller, R. Averbeck, L. Geelhaar, H. Riechert, W. Hößler, and P. Pongratz, *Growth diagram and morphologies of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **93**, 9591 (2003).
- [Koi 01] S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, and H. Kanda, *Ultraviolet Emission from a Diamond pn Junction*, Science **292**, 1899 (2001).
- [Koi 06] S. Koizumi, *Growth of Phosphorus Doped n-Type Diamond and the Electrical Properties*, Adv. Sci. Technol. **48**, 1 (2006).
- [Kon 93] J. Kono, S. Takeyama, T. Takamasu, N. Miura, N. Fujimori, Y. Nishibayashi, T. Nakajima, and K. Tsuji, *High-field cyclotron resonance and valence-band structure in semiconducting diamond*, Phys. Rev. B **48**, 10917 (1993).
- [Kop 93] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, B.G. Teubner Stuttgart (1993).
- [Kot 01] D. Kotchetkov, J. Zou, and A.A. Balandin, D.I. Florescu, and F.H. Pollak, *Effect of dislocations on thermal conductivity of GaN layers*, Appl. Phys. Lett. **79**, 4316 (2001).
- [Kro 80] H. Kroemer, W. Y. Chien, J. S. Harris, Jr. und D. D. Edwall, *Measurement of isotype heterojunction barriers by C-V profiling*, Appl. Phys. Lett. **36**, 295 (1980).
- [Kuo 02] E. Kuokstis, J. Zhang, Q. Fareed, J.W. Yang, G. Simin, M. Asif Khan, R. Gaska, M. Shur, C. Rojo and L. Schowalter, *Near-band-edge photoluminescence of wurtzite-type AlN*, Appl. Phys. Lett. **81**, 2755 (2002).
- [Kus 02] K. Kusaka, D. Taniguchi, T. Hanabusa, and K. Tominaga, *Effect of sputtering gas pressure and nitrogen concentration on crystal orientation and residual stress in sputtered AlN films*, Vacuum **66**, 441 (2002).
- [Kyo 97] Kyoto-Protokoll: <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.html>
- [Lag 98] J.-P. Lagrange, A. Deneuve, and E. Gheeraert, *Activation energy in low compensated homepitaxial boron-doped diamond films*, Diamond Relat. Mater. **7**, 1390 (1998).
- [Lan 79] D.V. Lang, R.A. Logan, and M. Jaros, *Trapping characteristics and a donor-complex (DX) model for the persistent-photoconductivity trapping center in Te-doped $Al_xGa_{1-x}As$* , Phys. Rev. B **19**, 1015 (1979).
- [Lan 91] Landolt-Börnstein, *Group IV Physical Chemistry*, Springer Berlin / Heidelberg (1991).

- [Lau 87] P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, and M. Cardona, *Interband critical points of GaAs and their temperature dependence*, Phys. Rev. B **35**, 9174 (1987).
- [Leb 00] V. Lebedev, J. Jinschek, U. Kaiser, B. Schröter, W. Richter, and J. Kräußlich, *Epitaxial relationship in the AlN/Si(001) heterosystem*, Appl. Phys. Lett. **76**, 2029 (2000).
- [Leb 01] V. Lebedev, J. Jinschek, J. Kräußlich, U. Kaiser, B. Schröter, and W. Richter, *Hexagonal AlN films grown on nominal and off-axis Si(0 0 1) substrates*, J. Crys. Growth **230**, 426 (2001).
- [Leb 05] V. Lebedev, F.M. Morales, H. Romanus, S. Krischok, G. Ecke, V. Cimalla, M. Himmerlich, T. Stauden, D. Cengher, and O. Ambacher, *The role of Si as surfactant and donor in molecular-beam epitaxy of AlN*, J. Appl. Phys. **98**, 093508 (2005).
- [Lee 03] C.D. Lee, Y. Dong, R.M. Feenstra, J.E. Nortrup, and J. Neugebauer, *Reconstructions of the AlN(0001) surface*, Phys. Rev. B **68**, 205317 (2003).
- [Lee 04] S.-N. Lee, J.K. Son, H.S. Paek, T. Sakong, W. Lee, K.H. Kim, S.S. Kim, Y.J. Lee, D.Y. Noh, E. Yoon, O.H. Nam, and Y. Park, *Growth pressure dependence of residual strain and threading dislocations in the GaN layer*, phys. stat. sol (c) **1**, 2458 (2004).
- [Lee 05] S.R. Lee, A.M. West, A.A. Allerman, K.E. Waldrip, D.M. Follstaedt, P.P. Provencio, D.D. Koleske, and C.R. Abernathy, *Effect of threading dislocations on the Bragg peakwidths of GaN, AlGaN, and AlN heterolayers*, Appl. Phys. Lett. **86**, 241904 (2005).
- [Lei 04] S. Leitch, A. Moewes, L. Ouyang, W.Y. Ching, and T. Sekine, *Properties of non-equivalent sites and bandgap of spinel-phase silicon nitride*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 6469 (2004).
- [Li 98] B.B. Li, M.C. Tosin, A.C. Peterlevitz, and V. Baranauskas, *Measurement of the substitutional nitrogen activation energy in diamond films*, Appl. Phys. Lett. **73**, 812 (1998).
- [Li 01] J. Li, K.B. Nam, J.Y. Lin, and H.X. Jiang, *Optical and electrical properties of Al-rich AlGaN alloys*, Appl. Phys. Lett. **79**, 3245 (2001).
- [Li 02] J. Li, T.N. Oder, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, and H.X. Jiang, *Optical and electrical properties of Mg-doped p-type Al_xGa_{1-x}N*, Appl. Phys. Lett. **80**, 1210 (2002).
- [Lin 76] J. Linhard, *The Barkas effect – Or Z_1^3 , Z_1^4 -corrections to stopping of swift charged particles*, Nucl. Instr. and Meth. **132**, 1 (1976).
- [Lin 99] A. Link, K. Bitzer, W. Limmer, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, D.G. Ebling, and K.W. Benz, *Temperature dependence of the E_2 and A_1 (LO) phonons in GaN and AlN*, J. Appl. Phys. **86**, 6256 (1999).

- [Lin 00] T.Y. Lin, H.C. Yang, and Y.F. Chen, *Optical quenching of the photoconductivity in n-type GaN*, J. Appl. Phys. **87**, 3404 (2000).
- [Liu 02] L. Liu, J.H. Edgar, *Substrates for gallium nitride epitaxy*, Mater. Sci. Eng. **R 37**, 61 (2002).
- [Loo 01] D.C. Look and J.R. Sizelove, *Predicted maximum mobility in bulk GaN*, Appl. Phys. Lett. **79**, 1133 (2001).
- [Lop 03] J. Garcia Lopez, Y. Morilla, M.A. Respaldiza, M. Clement, E. Iborra, A. Sanz-Hervas, and J. Sangrador, *High energy ion characterization of sputtered AlN thin films*, Diamond Relat. Mater. **12**, 1157 (2003).
- [Low 85] J.R. Lowney, *Band-gap narrowing in the space-charge region of heavily doped silicon diodes*, Solid-State Electron. **28**, 187 (1985).
- [Low 86] J.R. Lowney, *Impurity bands and band tailing in moderately doped silicon*, J. Appl. Phys. **59**, 2048 (1986).
- [Mah 80] G.D. Mahan, *Energy gap in Si and Ge: Impurity dependence*, J. Appl. Phys. **51**, 2635 (1980).
- [Mai 79] A. Mainwood, *Substitutional impurities in diamond*, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 2543 (1979).
- [Mat 96] T. Mattila and R.M. Nieminen, *Ab initio study of oxygen point defects in GaAs, GaN, and AlN*, Phys. Rev. B **54** 16676 (1996).
- [McC 98] M.D. McCluskey, N.M. Johnson, C.G. Van de Walle, D.P. Bour, M. Kneissl, and W. Walukiewicz, *Metastability of Oxygen Donors in AlGaIn*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4008 (1998).
- [Met 97] T. Metzger, *Strukturelle Charakterisierung von Gruppe-III Nitriden*, Dissertation an der TU München (1997).
- [Mic 00] P.-A. Michaud, E. Mahe, W. Haenni, A. Perret, and Ch. Comninellis, *Preparation of Peroxodisulfuric Acid Using Boron-Doped Diamond Thin Film Electrodes*, Electrochem. Solid-State Lett. **3**, 77 (2000).
- [Mie 91] P. Van Miegheim, G. Borghs, and R. Mertens, *Generalized semiclassical model for the density of states in heavily doped semiconductors*, Phys. Rev. B **44**, 12822 (1991).
- [Mie 92] P. Van Miegheim, *Theory of band tails in heavily doped semiconductors*, Rev. Mod. Phys. **64**, 755 (1992).
- [Mis 03] C.R. Miskys, J.A. Garrido, C.E. Nebel, M. Hermann, O. Ambacher, M. Eickhoff, and M. Stutzmann, *AlN/diamond heterojunction diodes*, Appl. Phys. Lett, **82**, 290 (2003).
- [Moe 06] C.G. Moe, Y. Wu, S. Keller, J.S. Speck, S.P. DenBaars, and D. Emerson, *Crystal quality and growth evolution of aluminum nitride on silicon carbide*, phys. stat. sol. (a) **203**, 1708 (2006).

- [Moo 65] G.E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics **38** (8), April 19 (1965).
- [Mor 02] V. Mortet, M. Nesladek, J. D'Haen, G. Vanhoyland, O. Elmazria, M.B. Assouar, P. Alnot, and M. D'Olieslaeger, *Deposition of Aluminium Nitride Film by Magnetron Sputtering for Diamond-Based Surface Acoustic Wave Applications*, phys. stat. sol. (a) **193**, 482 (2002).
- [Mor 03] V. Mortet, O. Elmazria, M. Nesladek, J. D'Haen, G. Vanhoyland, M. Elhaki, A. Tajani, E. Bustarret, E. Gheeraert, M. D'Olieslaeger, and P. Alnot, *Study of aluminium nitride/freestanding diamond surface acoustic waves filters*, Diamond Relat. Mater. **12**, 723 (2003).
- [Mot 68] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transition*, Rev. Mod. Physics **40**, 677 (1968).
- [Mur 02] P. Muret, A. Philippe, E. Monroy, E. Munoz, B. Beaumont, F. Omnes, and P. Gibart, *Properties of a hole trap in n-type hexagonal GaN*, J. Appl. Phys. **91**, 2998 (2002).
- [Nak 04] M.L. Nakarmi, K.H. Kim, K. Zhu, J.Y. Lin, and H.X. Jiang, *Transport properties of highly conductive n-type Al-rich $Al_xGa_{1-x}N$ ($x \geq 0.7$)*, Appl. Phys. Lett. **85**, 3769 (2004).
- [Nam 02] K.B. Nam, J. Li, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, and H.X. Jiang, *Achieving highly conductive AlGaN alloys with high Al contents*, Appl. Phys. Lett. **81**, 1038 (2002).
- [Nam 03] K.B. Nam, M.L. Nakarmi, J. Li, J.Y. Lin, and H.X. Jiang, *Photoluminescence studies of Si-doped AlN epilayers*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2787 (2003).
- [Nam 04] K.B. Nam, J. Li, J.Y. Lin, and H. X. Jiang, *Optical properties of AlN and GaN in elevated temperatures*, Appl. Phys. Lett. **85**, 3489 (2004).
- [Nam 05] K.B. Nam, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, and H.X. Jiang, *Deep impurity transitions involving cation vacancies and complexes in AlGaN alloys*, Appl. Phys. Lett. **86**, 222108 (2005).
- [Nar 92] J. Narayan, P. Tiwari, X. Chen, J. Singh, R. Chowdhury, and T. Zheleva, *Epitaxial growth of TiN films on (100) silicon substrates by laser physical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **61**, 1290 (1992).
- [Nel 45] J.B. Nelson and D.P. Riley, *An experimental investigation of the extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals*, Proc. Phys. Soc. **57**, 160 (1945).
- [Nem 98] R.J. Nemanich, P.K. Baumann, M.C. Benjamin, O.H. Nam, A.T. Sowers, B.L. Ward, H. Ade and R.F. Davis, *Electron emission properties of crystalline diamond and III-nitride surfaces*, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 694 (1998).
- [Nep 04] N. Nepal, K.B. Nam, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, H.X. Jiang, J.M. Zavada, and R.G. Wilson, *Optical properties of the nitrogen vacancy in AlN epilayers*, Appl. Phys. Lett. **84**, 1090 (2004).

- [next] nextnano³, www.nextnano.de
- [Nor 84] J. E. Northrup, *Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Al: An Adatom-Induced Reconstruction*, Phys. Rev. Lett. **53**, 683 (1984).
- [Nor 97] J.E. Northrup, R. Di Felice, and J. Neugebauer, *Atomic structure and stability of AlN(0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces*, Phys. Rev. B **55**, 13878 (1997).
- [Nor 02] J.E. Northrup, *Theory of intrinsic and H-passivated screw dislocations in GaN*, Phys. Rev. B **66**, 045204 (2002).
- [Nor 05] J.E. Northrup, *Shallow electronic states induced by prismatic stacking faults in AlN and GaN*, Appl. Phys. Lett. **86**, 071901 (2005).
- [Nos 00] J.E. Van Nostrand, J. Solomon, A. Saxler, Q.-H. Xie, and D.C. Reynolds, *Dissociation of Al₂O₃(0001) substrates and the roles of silicon and oxygen in n-type GaN thin solid films grown by gas-source molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **87**, 8766 (2000).
- [Noz 01] S. Nozaki, H. Feick, E.R. Weber, M. Micovic, and C. Nguyen, *Compression of the dc drain current by electron trapping in AlGa_N/Ga_N modulation doped field-effect transistors*, Appl. Phys. Lett. **78**, 2896 (2001).
- [Oka 97] K. Okano, T. Yamada, H. Ishihara, S. Koizumi, and J. Itoh, *Electron emission from nitrogen-doped pyramidal-shape diamond and its battery operation*, Appl. Phys. Lett. **70**, 2201 (1997).
- [Par 97] C.H. Park and D.J. Chadi, *Stability of deep donor and acceptor centers in GaN, AlN, and BN*, Phys. Rev. B **55**, 12995 (1997).
- [Par 03] Y.S. Park, H.S. Lee, J.H. Na, H.J. Kim, S.M. Si, H.-M. Kim, T.W. Kang, and J.E. Oh, *Polarity determination for GaN/AlGa_N/Ga_N heterostructures grown on (0001) sapphire by molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **94**, 800 (2003).
- [Pau 58] L.J. van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape*, Philips Res. Rep. **13**, 174 (1958).
- [Per 98] W.G. Perry, M.B. Bremser, and R.F. Davis, *Cathodoluminescence studies of the deep level emission bands of Al_xGa_{1-x}N films deposited on 6H-SiC(0001)*, J. Appl. Phys. **83**, 469 (1998).
- [Pol 98] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, M.G. Mil'Vidskii, J.M. Redwing, M. Shin, M. Skowronski, D.W. Greve, and R.G. Wilson, *Properties of Si donors and persistent photoconductivity in AlGa_N*, Solid-State Electron. **42**, 627 (1998).
- [Pol 00] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, G. Dang, A.P. Zhang, F. Ren, X.A. Cao, S.J. Pearton, and R.G. Wilson, *Electrical properties and defect states in undoped high-resistivity GaN films used in high-power rectifiers*, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1237 (2000).

- [Pop 97] G. Popovici, W. Kim, A. Botchkarev, H. Tang, H. Morkoc, and J. Solomon, *Impurity contamination of GaN epitaxial films from the sapphire, SiC and ZnO substrates*, Appl. Phys. Lett. **71**, 3385 (1997).
- [Por 74] S. Porowski, M. Konczykowski, and J. Chroboczek, *Evidence from Transport Measurements at High pressures for Donor Ions Occupying Non-Equivalent Lattice positions in InSb*, phys. stat. sol. (a) **63**, 291 (1974).
- [ProD] <http://www.prodiamond.de>
- [Pup 01] L. Pupunat, M. Fontecha, Ph. Rychen, W. Haenni, M. Bourquin, and P. Rossi, *Electrochemical Water Disinfection with Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes*, CSEM Scientific Report (2001).
- [Rai 00] T.A. Railkar, W.P. Kang, H. Windischmann, A.P. Malshe, H.A. Naseem, J.L. Davidson, and W.D. Brown, *A Critical Review of Chemical Vapor-Deposited (CVD) Diamond for Electronic Applications*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **25**, 163 (2000).
- [Rie 96] W. Rieger, R. Dimitrov, D. Brunner, E. Rohrer, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *Defect-related optical transitions in GaN*, Phys. Rev. B **54**, 17596 (1996).
- [Rod 05] C. Roder, S. Einfeldt, S. Figge, and D. Hommel, *Temperature dependence of the thermal expansion of GaN*, Phys. Rev. B **72**, 085218 (2005).
- [Roh 96] E. Rohrer, C.F.O. Graeff, R. Janssen, C.E. Nebel, M. Stutzmann, H. Güttler, and R. Zachai, *Nitrogen-related dopant and defect states in CVD diamond*, Phys. Rev. B **54**, 7874 (1996).
- [Rom 00] L.T. Romano, C.G. Van de Walle, J.W. Ager III, W. Götz, and R.S. Kern, *Effect of Si doping on strain, cracking, and microstructure in GaN thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **87**, 7745 (2000).
- [Ros 02] A.L. Rosa, J. Neugebauer, J.E. Northrup, C.-D. Lee, and R.M. Feenstra, *Adsorption and incorporation of silicon at GaN(0001) surfaces*, Appl. Phys. Lett. **80**, 2008 (2002).
- [Rub 93] M. Rubin, N. Newman, J.S. Chan, T.C. Fu, and J.T. Ross, *P-type gallium nitride by reactive ion-beam molecular beam epitaxy with ion implantation, diffusion, or coevaporation of Mg*, Appl. Phys. Lett. **64**, 64 (1993).
- [Ruv 99] S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, H. Amano, and I. Akasaki, *Mechanisms of generation and atomic structure of defects in III-nitrides epitaxial systems for device applications*, Proc. 10th Conf. Semiconducting and Insulating Materials (SIMC-X), **251** (1998).
- [Sak 99] I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, Y. Kikuchi, E. Yasu, H. Haneda, T. Suzuki, and T. Ando, *Sulfur: A donor dopant for n-type diamond semiconductors*, Phys. Rev. B **60**, R2139 (1999).

- [Sal 03] J. Salzman, S. Prawer, B. Meyler, Y. Golan, M. Shandalov, R. Sauer, and N. Teofilov, *Reduction of oxygen contamination in AlN*, phys. stat. sol. (c) **0**, 2541 (2003).
- [Sch 77] L.H. Schwartz and J.B. Cohen, *Diffraction from Materials*, Academic Press, New York (1977).
- [Sch 90] E.F. Schubert, R.F. Kopf, J.M. Kuo, H.S. Luftman und P.A. Garbinski, *Spatial resolution of the capacitance-voltage profiling technique on semiconductors with quantum confinement*, Appl. Phys. Lett. **57**, 497 (1990).
- [Sch 97] E.F. Schubert, I.D. Goepfert, W. Grieshaber, and J.M. Redwing, *Optical properties of Si-doped GaN*, Appl. Phys. Lett. **71**, 921 (1997).
- [Sch 06] F. Schulze, A. Dadgar, J. Bläsing, T. Hempel, A. Diez, J. Christen, and A. Krost, *Growth of single-domain GaN layers on Si(0 0 1) by metalorganic vapor-phase epitaxy*, J. Cryst. Growth **289**, 485 (2006).
- [See 89] K. Seeger, *Semiconductor Physics*, Springer, Heidelberg (1989).
- [Ser 86] B.E. Sernelius, *Band-gap shifts in heavily p-type doped semiconductors of the zinc-blende and diamond type*, Phys. Rev. B **34**, 5610 (1986).
- [Sha 99] W. Shan, J.W. Ager III, K.M. Yu, W. Walukiewicz, E.E. Haller, M.C. Martin, W.R. McKinney, and W. Yang, *Dependence of the fundamental band gap of $Al_xGa_{1-x}N$ on alloy composition and pressure*, J. Appl. Phys. **85**, 8505 (1999).
- [Sha 00] V.A. Shamin, A.N. Maratkanova, and Yu.V. Rutz, *Study of Aluminum-Oxygen binary systems: Determination of partial interatomic distances*, J. Structural Chemistry **41**, 972 (2000).
- [Shi 89] H. Shimoi, H. Nakahata, T. Imai, Y. Nishibayashi, and N. Fujimori, *Electrical Characteristics of Metal Contacts to Boron-Doped Diamond Epitaxial Film*, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 758 (1989).
- [Shi 01] Y. Shishkin, R.P. Devaty, W.J. Choyke, F. Yun, T. King, and H. Morkoc, *Near Bandedge Cathodoluminescence Studies of AlN Films: Dependence on MBE Growth Conditions*, phys. stat. sol. (a) **188**, 591 (2001).
- [Sho 49] W. Shockley, *The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors*, Bell Syst. Tech. J. **28**, 435 (1949).
- [Shu 96] M. Shur, *SiC and Related Materials and Devices*, Euro Conference on Advanced Heterostructure Devices for Micro- and optoelectronics III (1996). Overheads on: <http://nina.ecse.rpi.edu/shur/GaN.htm>
- [Sie 99] A. J. Sierakowski, L. F. Eastman, *Analysis of Schottky gate electron tunneling in polarization induced AlGaIn/GaN high electron mobility transistors*, J. Appl. Phys. **86**, 3398 (1999).

- [Sil 03] L.M. da Silva, M.H.P. Santana, and J.F.C. Boodts, *Electrochemistry and green chemical processes: Electrochemical ozone production*, Quim. Nova **26**, 880 (2003).
- [Sil 04] E. Silveira, J.A. Freitas Jr., M. Kneissl, D.W. Treat, N.M. Johnson, G.A. Slack, and L.J. Schowalter, *Near-bandedge cathodoluminescence of an AlN homoepitaxial film*, Appl. Phys. Lett. **84**, 3501 (2004).
- [Sil 05] E. Silveira, J.A. Freitas Jr., O.J. Glembocki, G.A. Slack, and L.J. Schowalter, *Excitonic structure of bulk AlN from optical reflectivity and cathodoluminescence measurements*, Phys. Rev B **71**, 041201 (2005).
- [Ski 99] C. Skierbiszewski, T. Suski, M. Leszczynski, M. Shin, M. Skowronski, M.D. Bremser, and R.F. Davis, *Evidence for localized Si-donor state and its metastable properties in AlGa_xN*, Appl. Phys. Lett. **74**, 3833 (1999).
- [Sla 73] G.A. Slack, *Nonmetallic crystals with high thermal conductivity*, J. Phys. Chem. Solids **34**, 321 (1973).
- [Sla 75] G.A. Slack and S.F. Bartram, *Thermal expansion of some diamondlike crystals*, J. Appl. Phys. **46**, 89 (1975).
- [Sla 87] G.A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl, and J.. W. Vandersande, *The intrinsic thermal conductivity of AlN*, J. Phys. Chem. Solids **48**, 641 (1987).
- [Sla 02] G.A. Slack, L.J. Schowalter, D. Morellic, J.A. Freitas Jr., *Some effects of oxygen impurities on AlN and GaN*, J. Cryst. Growth **246**, 287 (2002).
- [Sou 86] J.L. Souchiere and V. Thien Binh, *On the evaporation rate of silicon*, Surface Science **168**, 52 (1986).
- [Spi 98] B.V. Spitsyn, W.L. Hsu, A.E. Gorodetsky, R.Kh. Zalavutdinov, A.P. Zakharov, L.L. Bouilov, V.P. Stoyan, V.F. Droryankin, and G.V. Chaplygin, *AlN heteroepitaxial and oriented films grown on (111), (110) and (100) natural diamond faces*, Diamond Relat. Mater. **7**, 356 (1998).
- [Sri 97] V. Srikant, J.S. Speck, and D.R. Clarke, *Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch*, J. Appl. Phys. **82**, 4286 (1997).
- [Sta 98] C. Stampfl and C.G. Van de Walle, *Doping of Al_xGa_{1-x}N*, Appl. Phys. Lett. **72**, 459 (1998).
- [Sta 99] C. Stampfl, J. Neugebauer, and C.G. Van de Walle, *Doping of Al_xGa_{1-x}N alloys*, Mater. Sci. Eng. B **59**, 253 (1999).
- [Sta 01] D. Starikov, C. Boney, I. Berishev, I.C. Hernandez, and A. Bensaoula, *Radio-frequency molecular-beam-epitaxy growth of III nitrides for microsensor applications*, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 1404 (2001).
- [Sta 02] C. Stampfl and C.G. Van de Walle, *Theoretical investigation of native defects, impurities, and complexes in aluminum nitride*, Phys. Rev. B **65**, 155212 (2002).

- [Str 04] M. Strassburg, J. Senawiratne, N. Dietz, U. Haboeck, A. Hoffmann, V. Noveski, R. Dalmau, R. Schlessler, and Z. Sitar, *The growth and optical properties of large, high-quality AlN single crystals*, J. Appl. Phys. **96**, 5870 (2004).
- [Stu 97] M. Stutzmann, O. Ambacher, A. Cros, M.S. Brandt, H. Angerer, R. Dimitrov, N. Reinacher, T. Metzger, R. Höpler, D. Brunner, F. Freudenberg, R. Handschuh, and C. Deger, *Properties and applications of MBE grown AlGa_xN*, Mat. Sci. Eng. B **50**, 212 (1997).
- [Sumi] <http://www.sumielectric.com>
- [Sun 94] C.J. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, K. Haritos, and M. Razeghi, *A crystallographic model of (00.1) aluminum nitride epitaxial thin film growth on (00.1) sapphire substrate*, J. Appl. Phys. **75**, 3964 (1994).
- [Sun 02] Y.J. Sun, O. Brandt, T.Y. Liu, A. Trampert, K.H. Ploog, J. Bläsing, and A. Krost, *Determination of the azimuthal orientational spread of GaN films by x-ray diffraction*, Appl. Phys. Lett. **81**, 4928 (2002).
- [Sus 95] T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, M. Leszczynski, I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski, and T.D. Moustakas, *Mechanism of yellow luminescence in GaN*, Appl. Phys. Lett. **67**, 2188 (1995).
- [Suz 04] M. Suzuki, H. Yoshida, N. Sakuma, T. Ono, T. Sakai, and S. Koizumi, *Electrical characterization of phosphorus-doped n-type homoepitaxial diamond layers by Schottky barrier diodes*, Appl. Phys. Lett. **85**, 2349 (2004).
- [Sze 81] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience (1981).
- [Taj 04] A. Tajani, C. Tavares, M. Wade, C. Baron, E. Gheeraert, E. Bustarret, S. Koizumi, and D. Araujo, *Homoepitaxial {111}-oriented diamond pn junctions grown on B-doped Ib synthetic diamond*, phys. stat. sol. (a) **201**, 2462 (2004).
- [Tak 01] D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, and H. Okushi, *Device grade B-doped Homoepitaxial Diamond Thin Films*, phys. stat. sol. (a) **186**, 269 (2001).
- [Tan 92] T.L. Tansley and R.J. Egan, *Point-defect energies in the nitrides of aluminum, gallium, and indium*, Phys. Rev. B **45**, 10942 (1992).
- [Tan 96] S. Tanaka, S. Iwai, and Y. Aoyagi, *Self-assembling GaN quantum dots on Al_xGa_{1-x}N surfaces using a surfactant*, Appl. Phys. Lett. **69**, 4096 (1996).
- [Tan 98] X. Tang, F. Hossain, K. Wongchotigul, and M.G. Spencer, *Near band-edge transition in aluminum nitride thin films grown by metal organic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **72**, 1501 (1998).
- [Tan 02] Y. Taniyasu, Ma. Kasu, and N. Kobayashi, *Intentional control of n-type conduction for Si-doped AlN and Al_xGa_{1-x}N (0.42 ≤ x < 1)*, Appl. Phys. Lett. **81**, 1255 (2002).

- [Tan 04] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, *Electrical conduction properties of n-type Si-doped AlN with high electron mobility ($> 100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)*, Appl. Phys. Lett. **85**, 4672 (2004).
- [Tan 04a] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, *Field emission properties of heavily Si-doped AlN in triode-type display structure*, Appl. Phys. Lett. **84**, 2115 (2004).
- [Tan 06] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, *An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres*, Nature **441**, 325 (2006).
- [Tho 92] R.E. Thomas, R.A. Rudder, and R.J. Markunas, *Thermal desorption from hydrogenated and oxygenated diamond (100) surfaces*, J. Vac. Sci. Technol A **10**, 2451 (1992).
- [Tsa 87] H. Tsai and D.B. Bogy, *Charakterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording*, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 3287 (1987).
- [Tsa 88] H. Tsai, D.B. Bogy, M.K. Kundmann, D.K. Veirs, M.R. Hilton, and S.T. Mayer, *Structure and properties of sputtered carbon overcoats on rigid magnetic media disks*, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 2307 (1988).
- [Twi 04] D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, J. Isberg, J. Hammersberg, T. Wikström, and E. Johansson, *High-Voltage SingleCrystal Diamond Diodes*, IEEE Trans. Electr. Dev. **51**, 826 (2004).
- [UBA] Umweltbundesamt, www.umweltbundesamt.de
- [Ued 06] H. Ueda, M. Sugimoto, T. Uesugi, and T. Kachi, *Wide-Bandgap Semiconductor Devices for Automobile Applications*, CS MANTECH Conference, Vancouver, British Columbia, Canada, April 24-27 (2006).
- [Urb 53] F. Urbach, *The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids*, Phys. Rev. **132**, 1324 (1953).
- [Var 67] Y.P. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica **34**, 149 (1967).
- [Vin 84] L. Vina, S. Logthetidis, and M. Cardona, *Temperature dependence of the dielectric function of germanium*, Phys. Rev. B **30**, 1979 (1984).
- [Vog 04] G. Vogg, C.R. Miskys, J.A. Garrido, M. Hermann, M. Eickhoff, and M. Stutzmann, *High quality heteroepitaxial AlN films on diamond*, J. Appl. Phys. **96**, 895 (2004).
- [Vur 01] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, and L.R. Ram-Mohan, *Band parameters for III V compound semiconductors and their alloys*, J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).
- [Wag 02] J.-M. Wagner and F. Bechstedt, *Properties of strained wurtzite GaN and AlN: Ab initio studies*, Phys. Rev. B **66**, 115202 (2002).

- [Wal 79] J. Walker, *Optical absorption and luminescence in diamond*, Rep. Prog. Phys. **42**, 108 (1979).
- [Wal 90] W. Walukiewicz, *Carrier scattering by native defects in heavily doped semiconductors*, Phys. Rev. B **41**, 10218 (1990).
- [Wal 93] C.G. Van de Walle, D.B. Laks, G.F. Neumark, and S.T. Pantiledes, *First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe*, Phys. Rev. B **47**, 9425 (1993).
- [Wal 98] C.G. Van de Walle, *DX-center formation in wurtzite and zinc-blende $Al_xGa_{1-x}N$* , Phys. Rev. B **57**, R2033 (1998).
- [Wal 03] C.G. Van de Walle and J. Neugebauer, *Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions*, nature **423**, 626 (2003).
- [Wan 98] K. Wang and R.R. Reeber, *Thermal Expansion of AlN and GaN*, Mat. Res. Soc. Proc. **482**, 863 (1998).
- [Wan 02] L.G. Wang and A. Zunger, *Phosphorus and sulphur doping of diamond*, Phys. Rev. B **66**, 161202(R) (2002).
- [War 69] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA (1969).
- [Wei 95] J. Wei and J.T. Yates, Jr., *Diamond Surface Chemistry I – A Review*, Critical Reviews in Surface Chemistry **5**, 1 (1995).
- [Wei 96] S.-H. Wei and A. Zunger, *Valence band splittings and band offsets of AlN, GaN, and InN*, Appl. Phys. Lett. **69**, 2719 (1996).
- [Wei 06] O. Weidemann, private Mitteilung (2006).
- [Wer 97] M. Werner, R. Locher, W. Kohly, D.S. Holmes, S. Klose, and H.J. Fecht, *The diamond Irvin curve*, Diam. Relat. Mater. **6**, 308 (1997).
- [Wet 97] C. Wetzel, T. Suski, J.W. Ager III, E.R. Weber, E.E. Haller, S. Fischer, B.K. Meyer, R.J. Molnar, and P. Perlin, *Pressure Induced Deep Gap State of Oxygen in GaN*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3923 (1997).
- [Wil 53] G.K. Williamson and W.H. Hall, *X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram*, Acta Metall. **1**, 22 (1953).
- [Wil 70] G. Williams and D.G. Watts, *Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function*, Trans. Faraday Soc. **60**, 80 (1970).
- [Wil 70a] A.W.S. Williams, E.C. Lightowers, and A.T. Collins, *Impurity conduction in synthetic semiconducting diamond*, J. Phys. C: Solid-State Phys. **3**, 1727 (1970).
- [Wri 97] A.F. Wright, *Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN*, J. Appl. Phys. **82**, 2833 (1997).

- [Wri 98] A. F. Wright and J. Furthmüller, *Theoretical investigation of edge dislocations in AlN*, Appl. Phys. Lett. **72**, 3467 (1998).
- [WSxM] Nanotec Electronica, C/Padilla 1, 28006 Madrid (Spain). <http://www.nanotec.es>
- [Xu 91] Y.-N. Xu and W.Y. Ching, *Calculation of ground-state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic, and wurtzite structures*, Phys. Rev. B **44**, 7787 (1991).
- [X-ray 01] *X-ray data booklet*, Lawrence Berkeley National Laboratory (2001); <http://xdb.lbl.gov>
- [Yim 74] W.M. Yim, R.J. Paff, *Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon*, J. Appl. Phys. **45**, 1456 (1974).
- [Yod 96] M.N. Yoder, *Wide Bandgap Semiconductor Materials and Devices*, IEEE Trans. Electron Dev. **43**, 1633 (1996).
- [Zak 05] D.N. Zakharov, Z. Liliental-Weber, B. Wagner, Z.J. Reitmeier, E.A. Preble, and R.F. Davis, *Structural TEM study of nonpolar a-plane gallium nitride grown on (11 $\bar{2}$ 0) 4H-SiC by organometallic vapor phase epitaxy*, Phys. Rev. B **71**, 235334 (2005).
- [Zau 04] E. Zaus, *Chemische und elektrochemische Herstellung von Gruppe III-Nitrid-Mikrostrukturen*, Diplomarbeit an der TU München (2004).
- [Zei 00] R. Zeisel, M.W. Bayerl, S.T.B. Goennenwein, R. Dimitrov, O. Ambacher, M.S. Brandt, and M. Stutzmann, *DX-behavior of Si in AlN*, Phys. Rev. B **61**, R16283 (2000).
- [Zhe 94] T. Zheleva, K. Jagannadham, and J. Narayan, *Epitaxial growth in large-lattice-mismatch systems*, J. Appl. Phys. **75**, 860 (1994).
- [Zre 98] A. Zrenner, *Halbleiterphysik I*, Skriptum an der TU München (1998).
- [Zun 03] A. Zunger, *Practical doping principles*, Appl. Phys. Lett. **83**, 57 (1998).

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen recht herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Martin Stutzmann, der mir an seinem Lehrstuhl die Möglichkeit gab, einige sehr interessante Themen zu untersuchen. Die Jahre, die ich in seiner Gruppe verbringen durfte, haben mich wissenschaftlich enorm weiter gebracht, nicht zuletzt wegen der vielen unterschiedlichen Themen, die einzelne Gruppenmitglieder bearbeitet haben. Solch eine Vielfalt erweitert auch den Horizont nicht direkt “Betroffener“ und kann als Startpunkt für eine wissenschaftliche Laufbahn nicht hoch genug geschätzt werden.

Prof. Dr. Martin Eickhoff, für die exzellente Betreuung meiner Arbeit. Er hatte stets ein offenes Ohr für die alltäglichen Probleme. Neben zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen gab er mir alle Freiheiten, eigene Ideen auszuprobieren. Seine Anregungen zu Experimenten und Veröffentlichungen führten stets zu einer deutlichen Verbesserung selbiger. Trotz seiner vielen anderen Aufgaben hat er auch stets mit Hand an die MBE angelegt, wofür ihm ein ganz spezieller Dank gebührt.

Prof. Dr. Oliver Ambacher, der mich in die Geheimnisse der Gruppe-III-Nitride eingeführt und die Initialzündung zu dieser Arbeit gegeben hat. Ebenso möchte ich mich für die spätere unkomplizierte Zusammenarbeit mit ihm und den Mitgliedern seiner Gruppe bedanken.

Barbara Baur und **Florian Furtmayr**, die mich jeweils ein Jahr als Diplomanden unterstützt haben. Neben ihrer tatkräftigen Unterstützung fruchtete die Zusammenarbeit stets in neuen wissenschaftlichen Ideen und Ansätzen.

Den “Oxidis“ **Thomas Wassner** und **Bernhard Laumer**, die sich mit ihrer MBE im “Nitridi“-Labor einnisteten und im Folgenden stets für eine gute Stimmung sorgten, sowohl im Labor als auch außerhalb.

Den “Spin“-ern **Prof. Dr. Martin Brandt**, **Dr. Sebastian Gönnerwein** und **Dr. Tobias Graf**, die gerne ihr Wissen weitergaben und auf diese Weise mithalfen, einige wissenschaftliche und auch bürokratische Hürden zu überwinden.

Olaf Weidemann und **Georg Steinhoff**, die mir u.a. die meine langen Beschichtungen mit ihren Experimenten im Labor verkürzten und sich auch durch diverse Aktivitäten der MBE nicht abschrecken ließen.

Stefan Birner, der mir einige Vorzüge der theoretischen Physik nahe brachte und geduldig meinen Problemen und Anmerkungen zu nextnano³ zuhörte.

Für die exzellente Stimmung im Büro möchte ich mich bei allen (noch nicht namentlich genannten) Kollegen bedanken, die dieses mit mir teilten: **Dr. Andrea Baumer**, **Christoph Bihler**, **Marco Höb** und **Dr. Claudio Miskys**.

Den guten Seelen des Sekretariats vom Lehrstuhl E25 für die Überwindung mancher bürokratischer Herausforderungen und die Hilfe in allen Lebenslagen: **Veronika Enter** und **Liane Lindner**.

Allen technischen Mitarbeitern des WSI, die auch Lehrstuhl-übergreifend stets hilfsbereit waren.

Einige externe Kollegen verdienen besonderen Dank für die Versorgung mit Proben, Messungen bzw. die Überlassung ihrer Messaufbauten:

- **Dr. Eva Monroy** von CEA in Grenoble
- **Dr. Gema Martinez-Criado** vom ESRF in Grenoble
- **Prof. Dr. Günther Dollinger** und **Dr. Andreas Bergmaier**, damals am Maier-Leibniz-Labor in Garching

Allen Mitarbeitern des Walter Schottky Instituts möchte ich für die angenehme Atomsphäre danken.

Meiner **Familie**, die mich während des Studiums und der Promotion unterstützt hat, danke ich ganz herzlich.