

Herstellung von GaN-Schichten mittels Hochtemperatur-Gasphasenepitaxie

Von der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von M. Sc. Tom Schneider

geboren am 13.04.1988 in Oberhausen

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael Stelter, Freiberg

Prof. Dr. rer. nat. Johannes Heitmann, Freiberg

Tag der Verleihung: 08.04.2022

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen von GaN	5
2.1 Verunreinigungen in GaN	7
2.2 Versetzungen in GaN	9
2.3 Verspannung in GaN	13
3. Züchtung und Charakterisierung von GaN	16
3.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie	16
3.2 Hydridgasphasenepitaxie	18
3.3 PVT-basierte Züchtung von GaN	19
3.4 Stand der Hochtemperatur-Gasphasenepitaxie am INEMET	20
3.5 Charakterisierungsmethoden	27
3.5.1 Hochauflösende Röntgendiffraktometrie	27
3.5.2 Photolumineszenz-Spektroskopie	29
3.5.3 Raman-Spektroskopie	31
3.5.4 Mikroskopie	33
3.5.5 Massenspektrometrie	34
4. Herstellung von GaN-Schichten auf Saphir-Substraten mittels HTVPE	37
4.1 Weiterentwicklung der Züchtungsgeometrie	37
4.2 Optimierung der Abscheidung von GaN auf Saphir-Substraten	50
4.2.1 Nitridierung der Saphiroberfläche	50
4.2.2 Tempern von NT-Nukleationsschichten	56
4.2.3 Koaleszenz von Nukleationsinseln	66
4.3 Abscheidung auf HTVPE-GaN-Templates	76
4.4 Aufskalierung der HTVPE	83
5. Zusammenfassung und Ausblick	95
6. Anhang	98

6.1 Materialdaten.....	98
6.2 Detektionslimits der GDMS	103
6.3 Fließbild der HTVPE-Anlage	104
6.4 Abbildungen zur Bestimmung der Nukleationsinselgrößenverteilungen.....	105
7. Literaturverzeichnis	109
Abbildungsverzeichnis.....	134
Tabellenverzeichnis.....	139
Abkürzungen und Symbole.....	141
Publikationen	143
Danksagung	148

1. Einleitung

Verbindungshalbleiter mit einer großen Bandlücke wie Galliumnitrid (GaN) sind aufgrund ihrer hervorragenden elektronischen Eigenschaften von großem Interesse. Sie haben das Potential Silizium (Si) in weiten Bereichen der Leistungselektronik zu ersetzen [1]. So können auf GaN-basierte Bauelemente (z. B. HEMT, engl. high electron mobility transistor) in Leistungswandler für die Fahrzeugelektronik, in Audio-Verstärkern oder Computernetzteilen und in Wechselrichtern für erneuerbare Energien genutzt werden [1–3]. In der Optoelektronik werden auf GaN-basierte Bauelemente (z. B. LEDs, engl. light-emitting diodes) als effiziente Lichtquellen angewendet. Diese Lichtquellen werden beispielsweise als Hintergrundbeleuchtung von Displays, Autoscheinwerfern oder als Außen- oder Innenbeleuchtung benutzt [2,4]. Der Fortschritt geht auf die Weiterentwicklung der Gasphasenabscheidung mittels Metallorganischer Gasphasenepitaxie (engl. metalorganic vapor phase epitaxy, MOVPE) von Nakamura [5] und Akasaki et al. [6] zurück, welche zum Physiknobelpreis 2014 führte. Die Abscheidung erfolgt zumeist auf Saphir, welche jedoch auch zu einer hohen Versetzungsdichte im Bereich von 10^9 cm^{-2} [1,7] im GaN-Template führt und so die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer von Bauelementen begrenzt [8]. Bei dem Epitaxie-Prozess kann der Einbau von Verunreinigungen zusätzlich nicht vermieden werden [7,9], welcher die Leistungsfähigkeit negativ beeinflussen kann [1,2].

Daher wird eine konventionelle Züchtung aus der Schmelze bevorzugt, welche jedoch technologisch aufgrund des hohen Schmelzpunkts von $>2300^\circ\text{C}$ und dem hohen Dampfdruck $>6 \text{ GPa}$ von Stickstoff nicht möglich ist. Dadurch ist letztlich die Produktion von GaN-Substraten mittels Czochralski- oder Bridgman-Verfahren verhindert [10,11]. Dies führt dazu, dass bis heute keine ausreichende Produktion von GaN-Substraten zur Fertigung von neuen und leistungsfähigen Bauelementen stattfindet. Bis heute sind verschiedenste Verfahren zur Herstellung von GaN-Substraten in Entwicklung. Die wichtigsten Verfahren sind die Na-Flux-Methode, die Ammonothermalzüchtung (engl. ammonothermal growth), die Hochdrucklösungs-züchtung (engl. high pressure solution growth), die Niederdrucklösungs-züchtung (engl. low pressure solution growth) und die Hydridgasphasenepitaxie (engl. hydride vapor phase epitaxy, HVPE) [12]. Die erste erfolgreiche epitaktische Abscheidung von GaN auf (0001) Saphir wurde 1969 mittels HVPE durchgeführt [13].

Dieses Verfahren ist auch bis heute das meistangewendete Verfahren zur Herstellung von GaN-Substraten aufgrund der möglichen Wachstumsraten von $>100 \mu\text{m/h}$ und einer hohen Reinheit der GaN-Schichten [11]. Zur Herstellung von GaN-Substraten mit einer verhältnismäßig geringen Versetzungsdichte wird jedoch ein adäquates GaN-Template und eine hohe Masse an GaN benötigt. Mit der MOVPE hergestellten GaN-Templates kann typischerweise eine Versetzungsdichte im Bereich von 10^6 cm^{-2} erreicht werden [11]. Um die hohe Masse an GaN und damit eine hohe Schichtdicke für ein GaN-Substrat [14] zu umgehen, wird seit einigen Jahren die Ammonothermalzucht und die HVPE kombiniert. Ammonothermale GaN-Substrate bieten eine um den Faktor $10^4 - 10^5$ geringere Versetzungsdichte wie MOVPE-Templates und die HVPE Methode eine entsprechend hohe Reinheit der GaN-Schicht [11]. Aufgrund der hohen Kosten ist allgemein die Verfügbarkeit von GaN-Substrate jedoch bisher sehr gering.

Abseits dieser Methoden wurden die Sublimation-Sandwich-Methode (engl. sublimation sandwich method, SSM) [15–17] und die Hochtemperatur-Gasphasenepitaxie (engl. high temperature vapor phase epitaxy, HTVPE) [18,19] entwickelt, welche auf den physikalischen Gasphasentransport (engl. physical vapor transport, PVT) von Gallium (Ga) basieren. Als Präkursoren werden GaN-Pulver (SSM) oder eine Ga-Schmelze (HTVPE) und Ammoniak (NH_3) verwendet. Es konnten Wachstumsraten von $210 \mu\text{m/h}$ bei einem Reaktordruck von 20 mbar erreicht werden [18]. Dadurch ist die Herstellung von GaN-Substraten wie bei der HVPE denkbar und toxische Gase werden weitestgehend vermieden. Diese Methoden haben jedoch auch erhebliche Nachteile wie eine geringe Prozesskontrolle (z. B. Kopplung der Ga-Temperatur und der Substrattemperatur sowie parasitäre Reaktionen zwischen NH_3 und Ga) und eine allgemein hohe Verunreinigungskonzentration. Deshalb wurde dieser Ansatz noch nicht vollständig untersucht und immer wieder fallen gelassen. In den letzten Jahren gab es jedoch eine intensive Bemühung zum Fortschritt des Ansatzes durch die Toyota Central R&D Labs [20]. Hier konnten einige Nachteile wie die hohe Verunreinigungskonzentration durch den Einsatz von neuen Materialien und die parasitäre Reaktion zwischen Ga und NH_3 reduziert werden. Die parasitäre Reaktion zwischen Ga und NH_3 konnte vorher von Lukin et al. [21,22] durch die Einführung eines Separationsflusses im Reaktor bei der modifizierten HTVPE verhindert werden. Im Gegensatz zu dem Ansatz vom Toyota Central R&D Labs wurde bei der modifizierten HTVPE die Züchtung von GaN-Schichten auf Fremdsubstraten

und MOVPE-Templates untersucht. Hierzu wurde der einfache Reaktoraufbau weiterentwickelt, sodass die Temperatur der Gallium-Schmelze und des Substrates in einem weiten Bereich separat eingestellt werden kann. Dadurch konnte eine Wachstumsprozedur zur gezielten Heteroepitaxie von GaN auf Saphir implementiert werden. Es wurden zudem vergleichbar hohe Wachstumsraten erreicht. Jedoch zeigte sich, wie bei den konventionellen PVT-Methoden, eine insgesamt hohe Verunreinigungskonzentration. Zudem wurde oftmals eine Rissbildung bei der Abscheidung von dünnen GaN-Schichten beobachtet und die Gesamtversetzungsdichte dieser GaN-Templates ist weitestgehend unbekannt. Ein weiterer wesentlicher Nachteil ist die Verwendung von Saphir-Substraten mit einer geringen Fläche von 225 mm^2 ($15 \times 15 \text{ mm}^2$).

Zielstellung: Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Nichteisen-Metallurgie und Reinststoffe (INEMET) der Technischen Universität Bergakademie Freiberg (TUBAF) durchgeführt und befasst sich mit der Weiterentwicklung der modifizierten HTVPE. Der Fokus liegt in der Optimierung der Züchtungsanlage und der Abscheidung von GaN auf Saphir zur Reduzierung der Defektdichte sowie eine darauf basierende Aufskalierung der Methode für industrierelevante Substratgrößen. Die Untersuchungen wurden im Rahmen vom Europäischen Sozialfond (ESF) geförderten Projekt „Defekt-Engineering in Wide-Bandgap-Halbleitermaterialien für Anwendungen in der Opto- und Leistungselektronik“ und dem DFG geförderten Projekt „Untersuchung und Weiterentwicklung der Hochtemperatur-Gasphasenepitaxie für die Herstellung von einkristallinen GaN-Schichten“ durchgeführt. Insgesamt können anhand der Zielstellung folgende Schwerpunkte der Arbeit zusammengefasst werden:

- 1) Verringerung der Kontamination von GaN-Schichten durch die Reaktor-komponenten
- 2) Optimierung der Züchtung von GaN-Templates
- 3) Homoepitaktisches Überwachsen von eigenen GaN-Templates
- 4) Untersuchungen der Defektstruktur von HTVPE-GaN-Schichten auf Saphir
- 5) Untersuchung der Verspannungsevolution der GaN-Schichten, um das Potential für das Wachstum von dicken GaN-Schichten einzuschätzen
- 6) Aufskalierung der Methode für 2" Substrate

Gliederung der Arbeit: Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen unterteilt. Im Kapitel 2 „Grundlagen von GaN“ werden einige für die Arbeit wichtige Aspekte hinsichtlich des GaN-Materialsystems sowie Verunreinigungen, Versetzungen und Verspannung in GaN beschrieben. Kapitel 3 „Züchtung und Charakterisierung von GaN“ stellt die Methoden der kommerziellen Gasphasenzüchtung von GaN sowie den aktuellen Stand der PVT-basierten Abscheidung und im speziellen der HTVPE am INEMET vor. Die Vorarbeiten zur HTVPE am INEMET stellen den Ausgangspunkt dieser Arbeit dar. Abschließend werden die wichtigsten Charakterisierungsmethoden kurz beschrieben. Im Kapitel 4 „Herstellung von GaN-Schichten auf Saphir-Substraten mittels HTVPE“ werden die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert. Die Schwerpunkte sind die Optimierung der Züchtungsanlage anhand der Materialauswahl sowie die Optimierung der Abscheidung auf Saphir zur Reduzierung der Defektdichte. Außerdem wird die Abscheidung auf HTVPE eigenen GaN-Templates demonstriert und deren Potential zur Abscheidung von dicken GaN-Schichten diskutiert. Diese Ergebnisse werden insgesamt mit denen von typischen MOVPE- und HVPE-GaN-Schichten verglichen. Am Ende des Kapitels wird der Aufbau eines neuen GaN-Züchtungsreaktors zur Abscheidung auf 2" Saphir-Substraten vorgestellt. Im Kapitel 5 „Zusammenfassung und Ausblick“ werden die Ergebnisse zusammengefasst und die weiteren Herausforderungen der HTVPE und deren möglichen Lösungen diskutiert.

2. Grundlagen von GaN

GaN ist ein direkter III-V-Verbindungshalbleiter mit einer Bandlücke von 3,505 eV [23]. In Verbindung mit In und Al können ternäre Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,9 – 6,2 eV hergestellt werden. Damit kann das Materialsystem für Bauelemente wie HEMTs, LEDs, Lasern, UV-Detektoren und anderen opto- und leistungselektronischen Bauelementen [12,24–27] verwendet werden. Bei GaN ist die Zinkblende-, Wurtzit- und die Kochsalz-Struktur als Kristallstruktur möglich [28]. Die Zinkblende-Struktur kann nur in Form von dünnen Schichten auf {011} Ebenen von Si [29], SiC [30], MgO [31] oder GaAs [32] abgeschieden werden. Die Kochsalz-Struktur tritt nur bei einem hohen Druck von 52,2 GPa auf [33]. Die Wurtzit-Struktur ist die thermodynamisch stabilste Struktur und hat auch die höchste Relevanz für die Züchtung von GaN. Die Abbildung 2-1 zeigt die hexagonale Einheitszelle von GaN für den Fall einer Ga-Polarität (+c). Die Züchtung erfolgt meist auch in die +c-Richtung. Für N-polares (-c) GaN sind die Plätze von Gallium und Stickstoff in der tetragonalen Anordnung vertauscht [28]. Die Gitterkonstanten von GaN betragen für $a = 0,319$ nm und $c = 0,5189$ nm [34].

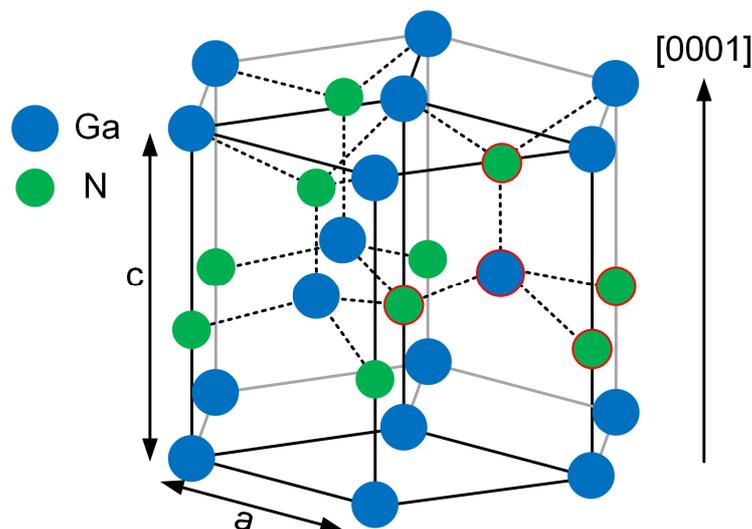


Abbildung 2-1: Hexagonale Einheitszelle von GaN mit den Gitterkonstanten a und c nach [3]. Die roten Konturlinien zeigen die tetragonale Anordnung für Ga-polares GaN.

Die Bindungskonfiguration beider Polaritäten führt zu einer unterschiedlichen Zersetzungsrate in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre. Die Zersetzungsrate ist bei niedrigen Temperaturen ($\leq 820^\circ\text{C}$) durch die Rückbildung zu NH_3 und oberhalb durch die Desorptionsrate von Ga limitiert. Dadurch ist N-polares GaN bei niedrigeren

Temperaturen stabiler, während Ga-polares GaN bei typischen Wachstumstemperaturen um 1000°C wiederum deutlich stabiler ist [35]. Bei dem Wachstum auf Fremdsubstraten können beide Polaritäten auftreten und werden als Inversionsdomänen (IDs) sowie die Grenzen zwischen beiden Polaritäten als Inversionsdomänengrenzen (IDBs) bezeichnet [36].

Die Abbildung 2-2 zeigt eine Übersicht von möglichen Facetten, die beim Wachstum von GaN auftreten können. In [37] ist die Notation der Millerschen Indizes zu finden. Die Abbildung 2-2a) zeigt das hexagonale Achsensystem mit dem die Wurtzit-Struktur beschrieben werden kann. Es sind einige typische Ebenen von GaN (c-Ebene, m-Ebene und a-Ebene) schematisch gekennzeichnet. Die thermodynamische Gleichgewichtsform von GaN ist in Abbildung 2-2b) gezeigt. Die Facetten (0001) und $\{1\bar{1}00\}$ sind hier aufgrund der geringen Dichte an nicht abgesättigten, offenen Bindungen von $11,4\text{ nm}^{-2}$ und $12,1\text{ nm}^{-2}$ energetisch begünstigt [38] und werden zusammen bei höheren Wachstumstemperaturen beobachtet [39].

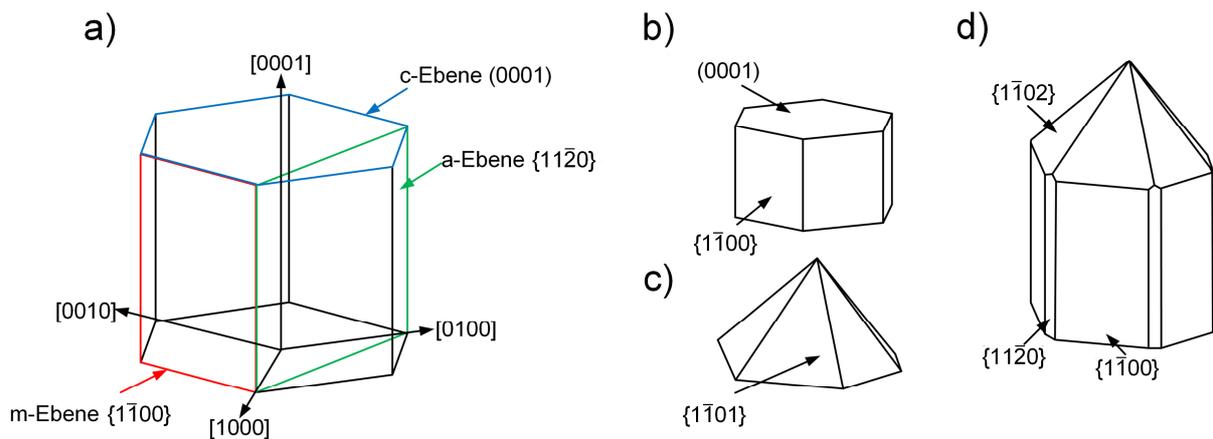


Abbildung 2-2: a) Schematische Darstellung der c-, m- und a-Ebene von GaN im hexagonalen System, b) thermodynamische Gleichgewichtsform von GaN, c) Nichtgleichgewichtsform unter Ga-reichen Wachstumsbedingungen und d) Nichtgleichgewichtsform unter N-reichen Wachstumsbedingungen nach [39,40].

Die Wachstumstemperatur, der Reaktordruck und die Zusammensetzung der Gasphase beeinflussen über die Kinetik die Wachstumsraten der Facetten [40]. So führt beispielsweise ein Ga-reiches Wachstum zur Ausbildung von $\{1\bar{1}01\}$ pyramidalen Facetten (Abbildung 2-2c) mit einer Dichte an offenen Bindungen von 16 nm^{-2} [38,40]. Ein N-reiches Wachstum führt zur Ausbildung von Facetten wie sie in Abbildung 2-2d) gezeigt sind und werden beim Wachstum von Nanodrähten beobachtet [40]. Die Dichte an offenen Bindungen beträgt für die $\{11\bar{2}0\}$ prismatischen Facetten

14 nm² [38]. Die Polarität einzelner Facetten unterscheidet sich zudem und beeinflusst wie beschrieben ebenfalls die Stabilität [35]. Bei Ga-polarem Wachstum von GaN weisen die pyramidalen ($\{1\bar{1}01\}$, $\{11\bar{2}2\}$) Facetten eine N-Polarität auf, während die prismatischen Facetten ($\{11\bar{2}0\}$, $\{1\bar{1}00\}$) unpolar sind [38].

Die Verunreinigungskonzentration, die Versetzungsdichte und die Verspannung einer GaN-Schicht nehmen zusätzlich Einfluss auf das gesamte Wachstum und die Leistungsfähigkeit von Bauelementen. So wirken Versetzungen in Halbleitern als Störstellen von Ladungsträgern an denen diese nichtstrahlend rekombinieren können und so die Mobilität einschränken [41–44]. Zudem ist mit der Dichte an Versetzungen die Lebensdauer von Bauelementen [2,8], die Höhe des Leckstroms [25,45–47] und die Intensität der Elektrolumineszenz von LEDs [46] verknüpft. Daher sollte die Versetzungsdichte möglichst gering sein [48]. Verunreinigungen sind dahingegen Defekte die zu strahlenden Rekombinationen [23,49,50], zur Passivierung von Funktionsschichten in GaN-basierten Bauelementen [24] oder zur Verringerung der Ladungsträgermobilität [1,51] führen. Die Spannung der GaN-Schicht hat hingegen Einfluss auf die Bildung von Rissen [52–54], die die Weiterverwendung verhindert. Auf diese Parameter wird in den folgenden Kapiteln detailliert eingegangen.

2.1 Verunreinigungen in GaN

Die MOVPE oder die HVPE werden bevorzugt zur Herstellung von GaN-Schichten mit geringen Verunreinigungskonzentrationen eingesetzt [7,11,55]. Bei der MOVPE sind die Hauptverunreinigungen Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff. Diese werden mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. secondary-ion mass spectrometry, SIMS) bestimmt. Als Gallium-Quelle wird TMGa (Trimethylgallium) oder TEGa (Triethylgallium) verwendet [7] und ist für die Kohlenstoffverunreinigung in den GaN-Schichten hauptsächlich verantwortlich. Diese steigt mit dem Ga-Präkursorfluss, bzw. mit der Wachstumsrate [7,9,56], aufgrund einer erhöhten Tendenz zur Dissoziation der Methyl- und Ethyl-Gruppen [57,58]. Durch die gleichzeitige Erhöhung des Ammoniakflusses wird das Gleichgewicht stärker zu den Methyl- und Ethyl-Gruppen verschoben und damit die Konzentration reduziert [56,57]. Ausgasende Reaktorkomponenten können aber ebenso eine Quelle für eine Kohlenstoffverunreinigung sein [7].

Silizium- und Sauerstoffverunreinigungen haben bei der MOVPE ähnliche Quellen. So gelangen Silizium und Sauerstoff über das Ätzen der Quarzglas-Komponenten mit Hilfe

von Wasserstoff [59,60] in die Gasatmosphäre der Anlage und werden anschließend in die GaN-Schicht eingebaut [7,55,61]. Als Sauerstoffquelle kann zudem der Transportgasfluss trotz einer intensiven Reinigung [7,55,61,62] sowie ein mögliches Ausgasen von Reaktorkomponenten [7] nicht ausgeschlossen werden. Silizium kann wiederum ebenso als eine Verunreinigung der metallorganischen Präkursoren auftreten [57].

Magnesium wird hingegen als Verunreinigung in nominell undotierten GaN-Schichten eher selten untersucht. Dabei kann Magnesium in MOVPE-GaN-Schichten in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von SIMS über die Photolumineszenz-Spektroskopie (siehe Abschnitt 3.5.2) indirekt nachgewiesen werden [63–66]. Als Quelle von Magnesium in GaN-Schichten wird häufig ein „Memory-Effekt“ angegeben. Bei diesem wird Magnesium durch Rückstände im Reaktor von vorherigen Dotierungsversuche mit in die Schicht eingebaut [67–69]. Darüber hinaus ist der Ursprung einer unbeabsichtigten Dotierung von Magnesium unbekannt.

Bei der HVPE sind die Hauptverunreinigungen ebenfalls Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff. Zusätzlich werden bei der HVPE die GaN-Schichten auf metallische Verunreinigungen untersucht. Dies erfolgt sowohl mit der SIMS als auch mit der Glimmentladungs-Massenspektrometrie (engl. glow discharge mass spectrometry, GDMS). Die Hauptquellen für Silizium [11,70–74] und Sauerstoff [11,70] sind, wie bei der MOVPE, Quarzglaskomponenten der Reaktoren. Für Kohlenstoff gibt es in HVPE-Anlagen hingegen keine direkte Quelle [75], womit der Ursprung unbekannt bleibt. Vereinzelt werden metallische Verunreinigungen bei den chemischen Analysen mit aufgeführt und deren potentiellen Quellen genannt. In [76] wird als Quelle von Eisen und Mangan heiße Stahlkomponenten des HVPE-Reaktors oder in [77] ein beschädigtes Thermoelement als Quelle für Chrom angegeben. Die Gallium-Schmelze ist dahingegen eine potentielle Quelle von Magnesium [78]. Es werden in HVPE-GaN-Schichten weitere Verunreinigungen wie Bor, Aluminium, Zink, Titan, Nickel und Natrium detektiert, ohne potentielle Quellen zu nennen [70,72,79]. Dabei ist es grundsätzlich vorstellbar, dass Komponenten aus Bornitrid eine Quelle von Bor sind, welche teilweise bei HVPE-Reaktoren verwendet werden [80]. Weiter wird beobachtet, dass bei der HVPE die Verunreinigungskonzentration bei einer höheren Wachstumsrate geringer ist [78].

Die Verunreinigungen bilden Defektzustände innerhalb der Bandlücke von GaN. Auf einige wird folgend ohne die Betrachtung von Komplexen kurz eingegangen. Die Tabelle 2-1 zeigt eine Übersicht von ausgewählten Defektzuständen in GaN. Silizium ist beispielsweise in GaN eine amphotere Verunreinigung. Die Bildung des Defekts auf einem Stickstoffplatz (Si_N , Akzeptor) ist jedoch im Vergleich zur Bildung des Defekts auf einem Galliumplatz (Si_Ga , Donator) energetisch ungünstig [49]. Silizium (Si_Ga), Sauerstoff (O_N) und Magnesium (Mg_Ga) werden als flache Donatoren, beziehungsweise flache Akzeptoren aufgrund ihrer nahen Energieniveaulage zum Valenz- oder zum Leitungsband bezeichnet. Kohlenstoff (C_N) und Übergangsmetalle (z. B. Fe_Ga , Mn_Ga) sind dabei tiefe Akzeptoren.

Tabelle 2-1: Defektzustände innerhalb der Bandlücke von GaN. E_{rel} gibt den Abstand zur Leitungsbandkante (E_{LB}) und zur Valenzbandkante (E_{VB}) an. C_n und C_p sind die Elektronen- und Locheneinfangkoeffizienten des Defektzustands.

Element	Gitterplatz	Typ	E_{rel} [eV]	C_n/C_p [cm ³ /s]
Si	Ga	Donator	$E_{\text{LB}}-0,030$ [49]	-
O	N	Donator	$E_{\text{LB}}-0,033$ [49]	-
C	N	Akzeptor	$E_{\text{VB}}+0,916$ [81]	$1,1 \cdot 10^{-13}$ [82] / $3,7 \cdot 10^{-7}$ [81]
Mg	Ga	Akzeptor	$E_{\text{VB}}+0,223$ [50]	$3,2 \cdot 10^{-12}$ [82] / $1,0 \cdot 10^{-6}$ [81]
$\text{Fe}^{3+/2+}$	Ga	Akzeptor	$E_{\text{VB}}+2,863$ [83]	$5,5 \cdot 10^{-8}$ [27,84] / $1,8 \cdot 10^{-8}$ [27,84]
$\text{Cr}^{4+/3+}$	Ga	Donator	-	-
$\text{Mn}^{3+/2+}$	Ga	Akzeptor	$E_{\text{VB}}+1,8$ [85]	-

Silizium wird typischerweise zur n-Dotierung und Magnesium wird wiederum zur p-Dotierung von GaN-Schichten verwendet [1,24,86]. Kohlenstoff und Eisen werden hingegen aufgrund ihrer tiefen Energieniveaulage innerhalb der GaN-Bandlücke als Akzeptor zur Abscheidung von semi-isolierenden GaN-Schichten verwendet und kompensieren die nominelle n-Dotierung von GaN-Schichten [1,87,88].

2.2 Versetzungen in GaN

Aufgrund der hohen Gitterfehlpassung zwischen GaN und Saphir (siehe Abschnitt 2.3) entstehen während des Wachstums von GaN Versetzungen. In GaN-Schichten

dominieren Fadenversetzungen (Versetzungen deren Linienvektor in Wachstumsrichtung zeigen), welche sich in 3 verschiedenen Versetzungstypen darstellen. Diese sind Stufenversetzungen (a-Typ), Schraubenversetzungen (c-Typ) und gemischte Versetzungen (a+c-Typ), welche einen Stufen- und Schraubenanteil haben. Die Abbildung 2-3 zeigt schematisch eine Stufen- und eine Schraubenversetzung.

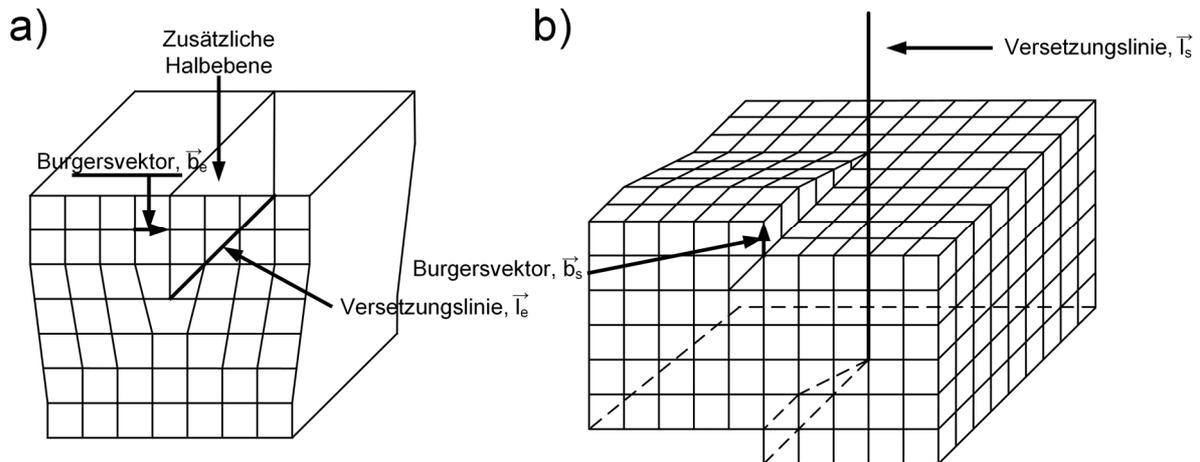


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung einer a) Stufenversetzung und b) Schraubenversetzung nach [89,90].

Bei einer Stufenversetzung ist eine zusätzliche Halbebene eingefügt, die eine Verzerrung des Gitters entlang der Versetzungslinie im Gitter erzeugt. Der Burgersvektor ist bei der Versetzung senkrecht zur Versetzungslinie. Entlang der Versetzungslinie entstehen zudem offene Bindungen [89]. Eine Schraubenversetzung kann so verstanden werden, dass ein Teilbereich eines Kristalls von einer Kante bis zur Mitte geschnitten wird und die Außenseite vom Anfang des Schnitts um eine Atomlage nach oben verschoben wird [89]. Bei diesem Versetzungstyp ist der Burgersvektor parallel zur Versetzungslinie. Sofern der Burgersvektor nicht senkrecht oder parallel zur makroskopischen Versetzungslinie verläuft, spricht man von einer gemischten Versetzung. Der Burgersvektor beschreibt hier die Richtung der Verzerrung im Gitter. In GaN-Schichten auf Saphir dominieren in der Regel die Stufenversetzungen mit ca. 89% Anteil aller Versetzungen. Der Anteil der gemischten Versetzungen beträgt rund 9%, wohingegen die reinen Schraubenversetzungen nur etwa 2% ausmachen [42,91]. Das Verhältnis kann hier jedoch auch je nach Wachstumsmethode und -prozedur variieren [92–94].

Das klassische Mosaizitäts-Modell wird oft herangezogen um die Entstehung von Versetzungen während des Wachstums von GaN-Schichten auf Saphir vereinfacht nachzuvollziehen. Demnach entstehen Versetzungen während der Koaleszenz von

Hochtemperaturinseln (HT-Inseln) an den Korngrenzen von versetzungsfreien Körnern [91,95,96]. Aufgrund des nicht idealen Wachstums der HT-Inseln auf dem Fremdsubstrat besteht zwischen diesen eine gewisse Verdrehung und Verkipfung zueinander. Während der Koaleszenz entsteht bei einer Verdrehung der Inseln zueinander eine Stufenversetzung und bei einer Verkipfung der Inseln zueinander eine Schraubenversetzung. Misfitversetzungen, welche die Verspannung aufgrund der Gitterfehlpassung auf $\sim 1\%$ reduzieren [95], können hier ebenfalls eine Quelle zur Bildung einer Stufenversetzung sein [92,96–98] und entstehen am Interface von GaN und dem verwendeten Substrat. Die Triebkraft zur Bildung einer solchen Fadenversetzung ist die Kompensation der Gitterfehlpassung. Schematisch ist dies für beide Fälle in der Abbildung 2-4 gezeigt. Die Versetzungslinien beider Versetzungstypen werden in einer GaN-Schicht hauptsächlich parallel zur Wachstumsrichtung auf einem Saphir-Substrat mit der (0001)-Orientierung beobachtet [95,96,99]. Der Burgersvektor für eine Schraubenversetzung innerhalb einer GaN-Schicht ist die Gitterkonstante der c-Achse der Einheitszelle entlang $\langle 0001 \rangle$. Für eine Stufenversetzung entspricht der Burgersvektor die Gitterkonstante in der a-Achse und zeigt in Richtung $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [37,100,101]. Für eine gemischte Versetzung ist der Burgersvektor hingegen entlang $1/3\langle 11\bar{2}3 \rangle$ [37], welche energetisch gegenüber der $[0001]$ (Wachstumsrichtung der GaN-Schicht auf (0001) Saphir) eine geneigte Fortpflanzung der Versetzungslinie bevorzugt [101].

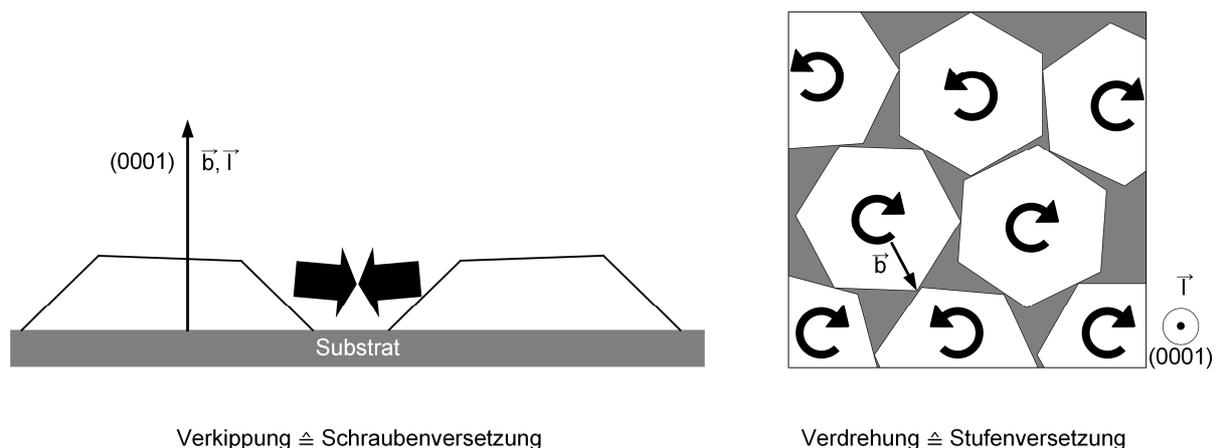


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Verkipfung und Verdrehung von GaN HT-Inseln, welche zur Bildung von Schrauben-, Stufen- und gemischten Versetzungen führt, nach [91].

Das klassische Mosaizitäts-Modell wird aber auch in neuerer GaN-Literatur kontrovers diskutiert. So wird von einigen Gruppen [99,102–106] diskutiert, dass die Koaleszenz

von Nukleationsinseln nicht die primäre Ursache von Versetzungen ist. Versetzungen entstehen demnach vor der Koaleszenz in den getemperten Nukleationsinseln. Dieses Modell wird von Moram et al. als „nucleation layer model“ bezeichnet [99]. Die Nukleationsinseln können in zwei Bereiche eingeteilt werden. Der untere Bereich ist defektreich mit wechselnder Zinkblende- und Wurtzit-Phase von GaN aufgrund der geringen Oberflächenmobilität während der Abscheidung der Niedertemperatur (NT)-Nukleationsschicht [102,103,107,108]. Der obere Bereich besteht hauptsächlich aus wurtzitischen GaN [102], welches während des Temperns bei erhöhter Temperatur durch Readsorption abgeschieden wird [107,109]. Innerhalb der defektreichen Struktur entstehen die Fadenversetzungen [102,103,105]. Während des Wachstums wechselwirken die Versetzungen und bilden Versetzungsarrays (Fadenversetzungen mit Stufenanteil) an Koaleszenzgrenzen, bzw. an Korngrenzen. Die Versetzungsarrays können die lokale Fehlorientierung der HT-Inseln zueinander ausgleichen, ohne dass neue Fadenversetzungen gebildet werden [99]. Aber auch Narayanan et al. zeigten, dass die Koaleszenz in Abhängigkeit der Wachstumsparameter zur Bildung von Versetzungen führen kann [107]. Die typische Versetzungsdichte im Bereich des Interfaces von GaN/Saphir beträgt ca. $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und verringert sich innerhalb wenigen μm auf $\sim 10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-2}$ [103].

Letztlich richten sich die meisten Versetzungen entlang der Wachstumsrichtung [0001] an [99]. Die Verteilung der Fadenversetzungen in der GaN-Schicht ist unabhängig von der Interpretation der Daten anhand des Mosaizitäts-Modells oder des „nucleation layer models“. Bei beiden wird die Bildung einer zellularen Struktur beobachtet, die durch Polygonisation hervorgerufen werden kann [110,111].

Weitere Wechselwirkungen von Versetzungen (Rekombination und Annihilation) während des Wachstums führen zur Versetzungsabnahme mit der Schichtdicke [101,112,113]. Eine Annihilation tritt auf, wenn sich die Spannungsfelder der Versetzungen gegenseitig aufheben. Dies ist beispielsweise bei 2 Schraubenversetzungen mit einem Burgersvektor von [0001] und $[000\bar{1}]$ der Fall. Damit endet die Versetzungslinie an dem Punkt und die GaN-Schicht wächst an der Stelle versetzungsfrei weiter. Bei einer Rekombination kann eine Stufen- und eine Schraubenversetzung eine gemischte Versetzung bilden. Weitere mögliche Rekombinationen, bei denen 2 Versetzungen miteinander reagieren und eine neue Fadenversetzung bilden, sind in [101,114] zu finden. Andere Wechselwirkungen wie

die Bündelung von Versetzungen, Versetzungsbiegung oder das Versetzungsklettern und -gleiten erhöhen dagegen die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination und Annihilation. Bei einer Bündelung von Versetzungen überlagern sich die Spannungsfelder der Versetzungen, wodurch die Dehnungsenergie im Vergleich zu mehreren Einzelversetzungen verringert wird [115,116]. Die Verbiegung einer Versetzungslinie wird bei einer vorherigen Terminierung an einer pyramidalen Facette beobachtet und führt zu einer Verringerung der Energie einer Versetzungslinie [117–120]. Dies kann dazu führen, dass sich die Versetzung auf der basalen Ebene ausbreitet [121]. Versetzungsgleiten erfolgt, sofern sich Versetzungen mit ihren Spannungsfeldern anziehen, während Versetzungsklettern in Verbindung von Punktdefekten (Zwischengitteratome, Anhäufung von Verunreinigungen oder Leerstellen) in der GaN-Schicht erfolgt [114,116,119,122] und so tensilen Stress reduziert [122].

2.3 Verspannung in GaN

Die Kontrolle der Verspannung während des GaN-Wachstums auf Fremdsubstraten ist unabdingbar zur Züchtung von GaN-Templates und GaN-Substraten. Ohne eine ausreichende Kontrolle dessen wird die Bildung von Rissen während des Wachstums beobachtet [52–54,79,123], welche während des Wachstums entstehende tensile Verspannungen relaxieren [52,53]. Der Spannungszustand einer GaN-Schicht wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. Ein wesentlicher Faktor sind die unterschiedlichen Gitterkonstanten (Gitterfehlpassung) und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von GaN und Saphir. Dies führt zu einer von der Temperatur abhängigen Verspannung vom Substrat und GaN-Schicht. Die Gitterfehlpassung ist größtenteils durch die Bildung von Misfitversetzungen (siehe Abschnitt 2.2) ausgeglichen. Die Gitterkonstante a für Saphir und GaN beträgt 0,476 nm [124] und 0,319 nm [34]. Während des Überwachsens ist die epitaktische Beziehung $[0001]_{\text{GaN}} \parallel [0001]_{\text{Saphir}}$ und $[10\bar{1}0]_{\text{GaN}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Saphir}}$ und ergibt eine Rotation der GaN-Einheitszelle zum Saphir um 30° [125]. Damit beträgt die Gitterfehlpassung bei Raumtemperatur:

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right) = \frac{a_{\text{GaN}} - a_{\text{Saphir}}}{a_{\text{Saphir}}} = \frac{\sqrt{3} \cdot a_{\text{GaN}} - a_{\text{Saphir}}}{a_{\text{Saphir}}} \approx 16\%.$$

Sofern dies auf GaN bezogen wird, beträgt die Gitterfehlpassung hingegen 13,8%. Bei einer Substrattemperatur von 1100°C reduziert sich die Gitterfehlpassung um 0,2% aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von GaN und

Saphir. Diese betragen $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [126] und $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [127]. Damit beträgt die aus der Abkühlung resultierende in-plane Gitterdeformation in GaN ($T_{\text{RT}} = 25^\circ\text{C}$, $T_{\text{S}} = 1100^\circ\text{C}$) in etwa $\varepsilon_{\parallel} = -1,83 \cdot 10^{-3}$. Eine thermische Restverspannung von $\sigma_{\parallel} = -823 \text{ MPa}$ kann hier unter der Annahme der einkristallinen elastischen Konstanten von $C_{11} = 367 \text{ GPa}$, $C_{12} = 135 \text{ GPa}$, $C_{13} = 103 \text{ GPa}$ und $C_{33} = 405 \text{ GPa}$ und mit $\sigma_{\parallel} = \varepsilon_{\parallel} \left(C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{13}^2}{C_{33}} \right)$ berechnet werden [128,129]. Damit wird während des Abkühlens eine kompressive Restverspannung in GaN induziert. Dieser Prozess ist unter dem Ausschluss einer plastischen Deformation bei Temperaturzyklen zwischen Raumtemperatur und Wachstumstemperatur reversibel [130].

Die Prozessparameter können die Verspannungsevolution während des Wachstums zusätzlich beeinflussen. Verunreinigungen können die Gitterkonstante von GaN lokal beeinflussen und so zu einer erhöhten kompressiven oder tensilen Verspannung führen [131]. So führt bspw. eine Dotierung von Silizium zu einer lokalen tensilen Verspannung in GaN [131] und kann eine Rissbildung bei einer geringeren Schichtdicke im Vergleich zu undotierten GaN begünstigen [86,112]. Eine unterschiedliche Atmosphäre von Verunreinigungen aufgrund einer Änderung der Prozessparameter führen an einem GaN/GaN-Interface zu einer Fehlpassung der Gitterkonstanten und damit zu einer veränderten Verspannung [79].

Die Relaxation von tensiler Verspannungen in Materialien erfolgt durch Versetzungsbewegung wie Versetzungsklettern [53,112]. In der aktuellen Literatur wird der Einfluss von geneigten Stufenversetzungen in GaN als Quelle von tensiler Verspannung diskutiert [79,86,132,133]. Die Neigung von Stufenversetzungen in GaN führt zu einer effektiven tensilen Misfitversetzungskomponente [79,132] und damit zu einer stetigen Generierung von tensiler Verspannung mit der Schichtdicke. Bisher konnte ein Neigungswinkel bis 25° beobachtet werden [134,135]. Kontrovers wird der Einfluss der Koaleszenz auf die Verspannung in GaN diskutiert. Theoretische Berechnungen zeigen eine Erzeugung von tensiler Verspannung bei der Koaleszenz durch eine leichte Dehnung des Gitters beider GaN-Inseln, um eine Korngrenze zu bilden [136] und beeinflusst die kritische Schichtdicke [137]. Dieser Ansatz wurde experimentell von Böttcher et al. durch eine gezielte Variation der Korngröße bei der Koaleszenz [138] und von Raghavan et al. [139] durch Variation der Dicke einer NT-Nukleationsschicht und damit der zur Verfügung stehenden Nukleationskeime bestätigt. Hearne et al. [130] konnten hingegen bei deren in-situ Messungen der

Verspannung des Hochtemperaturwachstums keine Erzeugung von tensiler Verspannung während der Koaleszenz beobachten, was jedoch auf eine zu schnelle Koaleszenz zurückzuführen sein könnte [139]. Letztlich ist die Verspannungsevolution von GaN während des Wachstums noch nicht ausreichend verstanden.

3. Züchtung und Charakterisierung von GaN

In diesem Kapitel werden die MOVPE und HVPE, welche zwei wichtige Wachstumsmethoden zur kommerziellen Abscheidung von GaN sind, vorgestellt. Neben den beiden Wachstumsmethoden wird ebenfalls kurz auf den aktuellen Stand der Züchtung basierend auf den physikalischen Gasphasentransport (PVT) von Gallium, inklusive der HTVPE am INEMET, eingegangen. Dazu werden abschließend die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung der Eigenschaften der GaN-Schichten vorgestellt.

3.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Die Metallorganische Gasphasenepitaxie [7,91] basiert auf den Gasphasentransport von Ammoniak und einer metallorganischen Verbindung für das Gruppe-III-Element. In der Abbildung 3-1 ist ein schematischer Aufbau eines MOVPE-Forschungsreaktors für ein Substrat und mit einem horizontalen Gasfluss gezeigt.

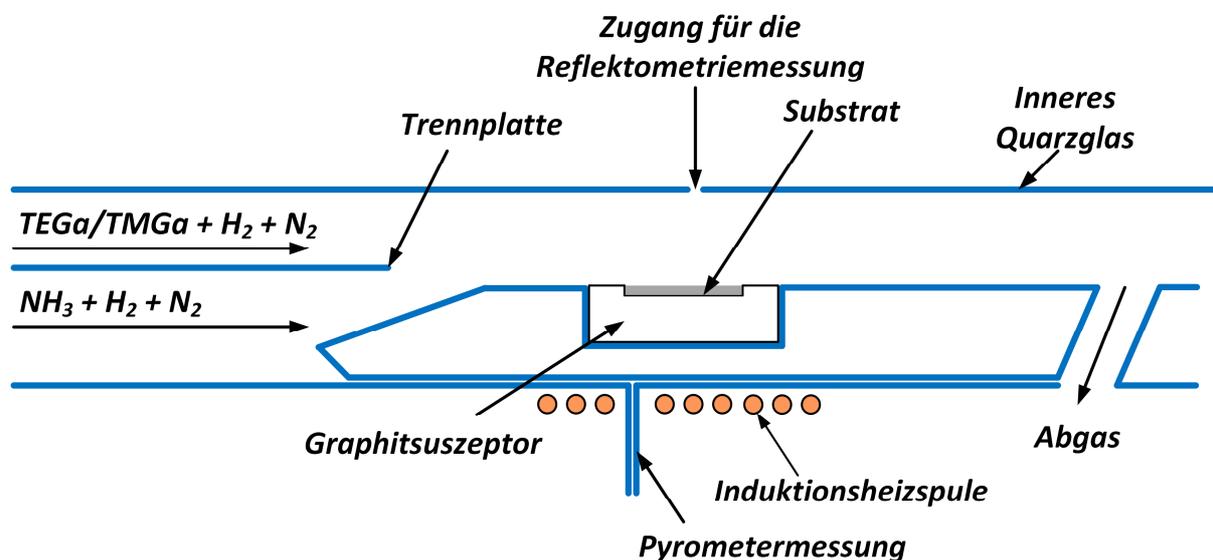
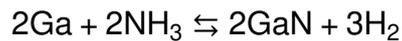


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau eines typischen MOVPE-Forschungsreaktors für ein Substrat und mit einem horizontalen Gasfluss nach [7].

Die metallorganische Verbindung zur Abscheidung von GaN sind Triethylgallium (TEGa) oder Trimethylgallium (TMGa). Die Gruppe-III-Präkursoren werden über Gassättiger, oftmals auch Bubbler genannt, zur Verfügung gestellt. Dabei wird über eine moderate Temperatur der metallorganischen Verbindung ein definierter Dampfdruck eingestellt. Anschließend wird ein Trägergas bestehend aus Stickstoff

und Wasserstoff durch das Gefäß geleitet, welcher mit dem Gruppe-III-Präkursor gesättigt wird. Damit lässt sich präzise der Zustrom zum Reaktor steuern. Die Zuleitung beider Präkursoren zum Reaktionsraum erfolgt separat. Bei einer typischen Substrattemperatur oberhalb von 1000°C sind die metallorganischen Verbindungen nahezu vollständig zersetzt [28,57]. Der Zersetzungsgrad von Ammoniak ist dahingegen im Temperaturbereich von 1000 – 1100°C mit ~5 – 20% geringer [140]. Damit ergibt sich auf der Substratoberfläche eine vereinfachte Reaktion von:



Die Abscheidung erfolgt typischerweise auf Al₂O₃- [141], SiC- [142] und Si-Substraten [1]. Zur deutlichen Verbesserung der Kristallqualität führte die Entwicklung einer NT-Nukleationsschicht basierend auf AlN oder GaN von Akasaki et al. und Nakamura [5,6]. Die Abscheidung erfolgt bei einer deutlich geringeren Temperatur als das eigentliche Schichtwachstum und eine gute Nukleationsschicht zeichnet sich durch eine hohe Stapelfehlerdichte aus [96]. Ausgehend davon hat sich eine typische Prozessfolge zur Abscheidung von GaN auf Saphir bestehend aus der Substratvorbehandlung, Nitridierung der Saphiroberfläche, Abscheidung einer NT-Nukleationsschicht, Tempern der abgeschiedenen NT-Nukleationsschicht und das Hochtemperaturwachstum, welches zu einer geschlossenen 2D-GaN-Schicht führt, etabliert.

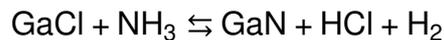
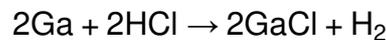
Aufgrund der hohen Desorptionsrate der Stickstoffspezies von der GaN-Oberfläche [35,143] wird bei dem Hochtemperaturwachstum ein sehr hohes V/III-Verhältnis zwischen 1000 – 15000 [144–146] eingestellt. Oftmals wird jedoch auch ein deutlich reduziertes V/III-Verhältnis von <1000 am Anfang der Koaleszenz verwendet, um die Versetzungsdichte zu reduzieren [145,147,148]. Zusätzlich wird als Trägergas Wasserstoff verwendet, welches die Zersetzungsrate von GaN und die Schichtqualität erhöht [143,145,149]. Die typische Wachstumsrate liegt im Bereich von 2,0 – 10 µm/h [7,9,96]. Eine erhöhte Wachstumsrate geht jedoch auch einher mit einer erhöhten Kohlenstoffdotierung durch den Präkursor [9].

Das Ergebnis der einzelnen Prozessschritte und deren Einfluss auf das gesamte Wachstum hängt von einigen Parametern wie z. B. dem Reaktordruck, dem V/III-Verhältnis, der Substrattemperatur, der Wachstumsrate oder der Wasserstoffkonzentration ab und macht das Wachstum sehr komplex. Zur besseren Kontrolle des Wachstums ist eine in-situ Überwachungstechnik (Pyrometrie und Reflektometrie)

installiert, die die Substrattemperatur, die Wachstumsrate, die Oberflächenrauigkeit und die Substratkrümmung messen kann [7]. Eine detaillierte Beschreibung des Wachstums von GaN auf Saphir ist in [91] zu finden.

3.2 Hydridgasphasenepitaxie

Die HVPE basiert auf den Transport von Galliumchlorid-Verbindungen zu einem Substrat in einer separaten Heizzone. Dort reagiert es mit Ammoniak und bildet GaN. GaCl-Verbindungen werden hierbei durch die Reaktion von HCl mit einer Ga-Schmelzoberfläche realisiert. Die Reaktion zur Bildung von GaCl und die Bildung von GaN bei der HVPE lassen sich folgend zusammenfassen:



Die Abbildung 3-2 zeigt einen schematischen Aufbau einer horizontalen HVPE-Anlage gemäß [11]. Diese ist in eine Tief- und Hochtemperaturzone eingeteilt. In der Tieftemperaturzone mit einer typischen Temperatur von 800 – 900°C befindet sich die Ga-Schmelze, welche von einem Gasgemisch mit HCl überströmt wird.

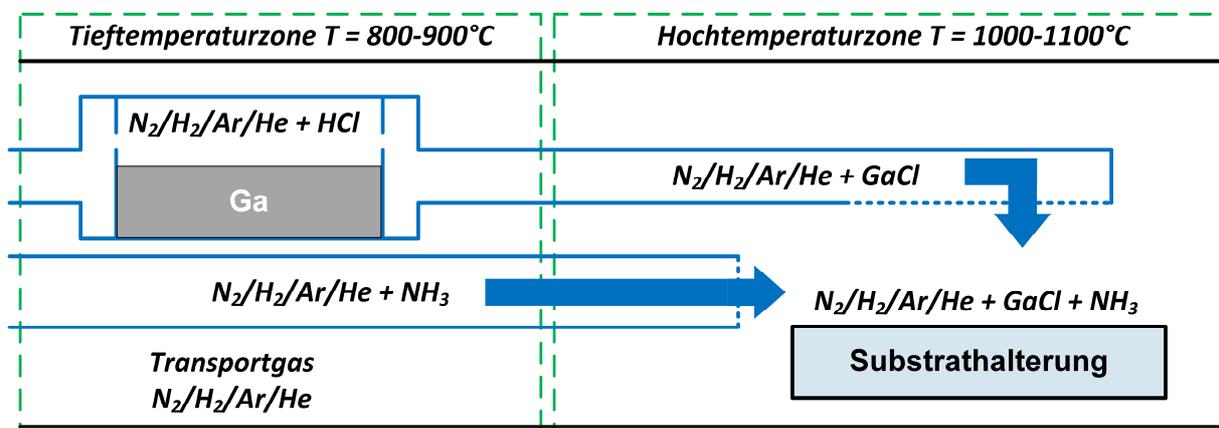


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau einer HVPE-Anlage nach [11].

In der Hochtemperaturzone befindet sich das GaN-Template, welches zumeist von der MOVPE bereitgestellt wird [11,72,79,80,150]. In dieser Zone kommt Ammoniak auch erst in Kontakt mit dem Gruppe-III-Präkursor. Für das Wachstum beträgt die Substrattemperatur typischerweise ca. 1000 – 1100°C. Geheizt wird bei der HVPE über eine Widerstandsheizung, wodurch diese auch weniger flexibel im Bezug zur Steuerung der Temperatur und damit dem Wachstum auf Fremdsubstraten ist. Für die

Züchtung von GaN werden Wachstumsrate von 20 – 300 $\mu\text{m}/\text{h}$ erreicht. Das typische V/III-Verhältnis beträgt dabei 5 – 30 [11,54,72,74,78,150]. Die Qualität (z. B. Versetzungsdichte, Rissbildung) des resultierenden GaN-Substrates hängt bei der HVPE bspw. von den Eigenschaften des GaN-Templates [11,151], der Gaszusammensetzung [54] oder der Schichtdicke [150,152,153] ab.

3.3 PVT-basierte Züchtung von GaN

Methoden zur Züchtung von GaN basierend auf dem physikalischen Gasphasentransport von Ga als Präkursormaterial (engl. physical vapor transport, PVT) wurden parallel zu den heute kommerziell angewendeten Methoden (MOVPE, HVPE) entwickelt [15,16,18,19,154–156]. Diese sind die Sublimations-Sandwich-Methode (engl. sublimation sandwich method, SSM) [15,16], die Hochtemperatur-Gasphasenepitaxie (engl. high temperature vapor phase epitaxy, HTVPE) [18,19] und die Pseudo-Halogenide Gasphasenepitaxie (engl. pseudo-halide vapor phase epitaxy, PHVPE) [156]. Trotz erreichten Wachstumsraten von bis zu 350 $\mu\text{m}/\text{h}$ [15,19], sind mit den Methoden einige Nachteile verbunden. Die Nachteile der Methoden sind eine geringe Prozesskontrolle [15,18,19], eine geringe kristalline Qualität beim Wachstum auf Fremdsubstraten [15], eine geringe maximale Schichtdicke [18,19] und eine relativ hohe Verunreinigungskonzentration von Kohlenstoff und Silizium [17,156]. Aufgrund des geringen Abstands von Substrat und Ga-Quelle [15,19] konnte die NT-Nukleation [5,6], welche zu einer signifikanten Erhöhung der kristallinen Qualität von GaN beigetragen hat, nicht implementiert werden.

In den letzten Jahren wurde jedoch eine weitere Methode vom Toyota Central R&D Labs in Japan entwickelt. Als Präkursoren kommen bei der sogenannten Halogenfreien Gasphasenepitaxie (HF-VPE) [20] ebenfalls eine Gallium-Schmelze und Ammoniak zum Einsatz. Die Gruppe fokussiert sich dabei auf das Wachstum auf GaN-Templates und -Substraten mit hohen Wachstumsraten zur Herstellung von Volumenschichten [26,157,158]. Die Methode wird hauptsächlich als Konkurrenz zur HVPE gesehen. Die Materialauswahl für die Verdampfungszelle steht dabei bis heute im Fokus, um die Verunreinigungskonzentration zu reduzieren. Dabei wurden Komponenten aus pBN [159] und mit TaC sowie WC beschichtetes Graphit [160,161] verwendet. Die bisher geringste Verunreinigungskonzentration wurde mittels SIMS für Si mit $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und für O, H und C unterhalb des Detektionslimits ermittelt [20].

Weitere mögliche Verunreinigungskonzentrationen wurden nicht untersucht. Aufgrund des vergleichsweise geringen Dampfdrucks von Gallium wurde der Bereich um die Schmelze mit einem „porositätsgesteuerten Verdampfer“ (engl. porosity-controlled evaporator) [157] erweitert und wird von Gallium vollständig benetzt. Dieser erhöht hauptsächlich die Schmelzoberfläche und damit die Verdampfungsrate von Gallium. Mit dem Aufbau können so Wachstumsraten von bis zu 800 $\mu\text{m}/\text{h}$ erreicht werden. Eine Wachstumsrate von 200 $\mu\text{m}/\text{h}$ ist jedoch bisher die obere Grenze zur Abscheidung von kristallinen GaN. Die Langzeitstabilität der Abscheidung wurde jedoch bisher nicht ausreichend untersucht. Bei einer Wachstumsrate um 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ betrug die Wachstumszeit bisher lediglich $\sim 30 - 60$ min [20,158]. In Abhängigkeit des verwendeten GaN-Substrates konnte eine Versetzungsdichte von $1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ reproduziert werden [26]. Die Arbeit an dieser Methode wird offensichtlich weiter intensiviert, welches durch eine Kooperation mit der Gruppe um Amano et al. indiziert ist [26].

3.4 Stand der Hochtemperatur-Gasphasenepitaxie am INEMET

Die auf dem physikalischen Gasphasentransport basierten Wachstumsmethoden [15,16,18–20,154,157] sind, wie im Abschnitt 3.3 diskutiert, bezüglich der Züchtung von GaN stark eingeschränkt. Daher wurde die HTVPE von G. Lukin am Institut für Nichteisen-Metallurgie und Reinstoffe an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg weiterentwickelt. Die wichtigsten Ergebnisse werden in diesen Abschnitt zusammengefasst. Diese wurden in [22] diskutiert und stellen auch den Ausgangspunkt dieser Arbeit dar. Die HTVPE wurde von G. Lukin soweit modifiziert, dass die im Abschnitt 3.3 diskutierten Nachteile deutlich verringert werden konnten [21,22]. Die einzelnen technologischen Änderungen werden folgend kurz zusammengefasst:

- 1.) Der Abstand zwischen dem Substrat und der Ga-Schmelze wurde deutlich erhöht, womit zwei separate Heizzonen implementiert werden konnten. Während der Abstand bei S. Fischer noch wenige mm betrug [18], ist der Abstand bei G. Lukin einige 10 mm [22]. Mit dem erhöhten Abstand kann das Substrat und die Gallium-Schmelze in einem weiten Temperaturbereich unabhängig geheizt werden. So ist ein Temperaturgradient von $>600\text{K}$ möglich, wohingegen der maximale Gradient beim Aufbau von S. Fischer nur $\leq 25\text{K}$ beträgt. Mit der damit verbundenen erhöhten Flexibilität des gesamten

Prozesses ist u. a. eine NT-Nukleation möglich. Diese war bei S. Fischer mit einem ausreichenden Partialdruck von Gallium für eine adäquate Wachstumsrate nicht möglich. Die Erhöhung des Abstands vom Substrat zur Gallium-Schmelze hat jedoch auch einen nicht unwesentlichen Nachteil. Der aus der Verdampfung resultierende Galliumstrom breitet sich im endlichen Raum des Reaktors aus und damit ist eine Verringerung der Effizienz zwischen der Verdampfung und dem Einbau von Gallium zu erwarten [162]. Zusätzlich kann Gallium in Verbindung mit Ammoniak an den Reaktorkomponenten kondensieren und so den Wachstumsprozess stören sowie die Effizienz verringern. Damit ist die Kontrolle des Temperaturfelds sehr wichtig.

- 2.) Die Gasströme für die Gallium-Schmelze und dem Ammoniakfluss wurden voneinander getrennt. Dadurch erfolgt die Zuströmungen der Präkursoren zum Substrat separat. Da Gallium deutlich über 1000°C erhitzt wird, wäre eine Reaktion bei einem direkten Kontakt zwischen Ammoniak und Gallium zu erwarten [155,163]. Um eine mögliche Reaktion zwischen Ga-Dampf und NH_3 am Auslass der Verdampfungszelle zusätzlich zu verringern, sind beide Gasströme zusätzlich durch einen Separationsfluss voneinander getrennt. Dieser schränkt die Diffusion von Ammoniak in die Reaktormitte ein [21,22,162]. Damit ergeben sich 3 separate einströmende Gasflüsse von innen nach außen (siehe Abbildung 3-3): Gruppe-III-Fluss, Trenngasfluss und Gruppe-V-Fluss. Das Temperaturfeld und das Konzentrationsfeld ist aber auch hier gezielt einzustellen, um mögliche Vorreaktionen zwischen Ga-Dampf und Ammoniak in der Gasphase zwischen dem Substrat und der Verdampfungszelle zu verhindern. Eine Übersättigung vom Galliumdampf in der Gasphase kann zur Partikelbildung oder zur Abscheidung von GaN am Auslass der Verdampfungszelle führen [22].

Daraus ergibt sich ein schematischer Aufbau der HTVPE-Anlage wie er in Abbildung 3-3 zu sehen ist. Ein komplettes Fließbild der Anlage ist im Anhang zu finden (Abschnitt 6.3). Der vertikale Kaltwandreaktor ist aufgeteilt in den Bereich der Verdampfungszelle und der Substratzone, bzw. der Reaktionszone. Die drei Gasströme mischen sich oberhalb der Verdampfungszelle. Der Substratsuszeptor ist für Substrate mit einer Größe von $15 \times 15 \text{ mm}^2$ ausgelegt.

Die Temperaturmessung der Verdampfungszelle und des Substrates erfolgt über Pyrometer (Dias-Infrared Pyroport DG40N), welche über Temperaturvergleichsmessungen mit Thermoelementen kalibriert sind. Der messbare Temperaturbereich beträgt 350°C – 1800°C. Für die induktive Heizung werden Hochfrequenzgeneratoren der Fa. Linn High Therm des Typs HTG-6000 und HTG-2400 verwendet. Die Prozessgase (H_2 , N_2 , NH_3 , Ar) werden durch Absorptionsfilter von der Fa. Saes Pure Gas auf eine Reinheit von 9N nachgereinigt. Die Steuerung der Massenflüsse der einzelnen Gase wird über Massendurchflussregler (engl. mass flow controller, MFC) 1179B und GE50 der Fa. MKS geregelt. Die Sollwerte werden mit einem Steuergerät von derselben Firma (647C) eingestellt. Mit dem Steuergerät kann zudem ein Set an Gasmischungen voreingestellt werden, welche während eines Experiments benötigt werden. Die Druckregelung des Reaktors erfolgt über eine Kopplung eines Druckkontrollers (651C) mit einem Drosselventil (651C-D2S1N) und einem Absolutdruckaufnehmer (Baratron 626B13MDE) von der Fa. MKS.

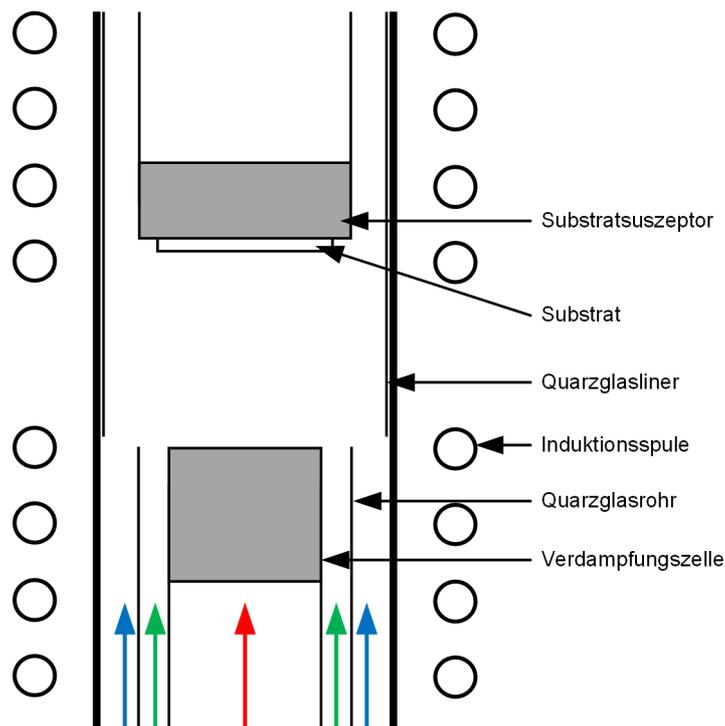


Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau des entwickelten HTVPE-Reaktors nach G. Lukin [22] mit drei verschiedenen Gaskanälen. Der Transportgasfluss für den Ga-Dampf ist rot markiert, der Trenngasfluss grün und der Gruppe-V-Fluss blau.

Aus diesen technologischen Schritten ist eine gezielte Untersuchung der HTVPE von GaN möglich. Zur gezielten Untersuchung der HTVPE wurden 3 verschiedene Verdampfungszellen entwickelt, welche in der Abbildung 3-4 gezeigt sind. Die erste Verdampfungszelle (Abbildung 3-4a)) basiert auf pBN-Komponenten mit Gallium als

Suszeptormaterial. Die zweite Verdampfungszelle (Abbildung 3-4b)) basiert weitestgehend auf Graphit- und pBN-Komponenten. Um den Angriff von Graphit durch NH_3 zu verringern, wurde hier auf dem Auslass eine Kappe aus Molybdän positioniert. Bei der dritten Verdampfungszelle (Abbildung 3-4c)) wurden die Graphitkomponenten durch Molybdän ersetzt, wodurch keine zusätzliche Kappe aus Molybdän nötig ist. Aufgrund der Benetzung von Gallium auf metallischen Oberflächen [22], wurde hier ein Tiegeleinsatz aus pBN verwendet. Alle Verdampfungszellen sind von einer Quarzglasführung für den Separationsfluss (siehe Abbildung 3-3) umgeben.

Zur genaueren Untersuchung wurde ein Simulationsmodell mittels Comsol-Multiphysics [164] speziell für das HTVPE-Verfahren entwickelt [22]. Mit Hilfe des Simulationsmodells konnten einige experimentell beobachtete Nachteile der Verdampfungszellen aufgeklärt werden. Für den pBN-Aufbau wurde eine vermehrte Bildung von Ga-Tropfen und von parasitären GaN beobachtet. Als Ursprung der Ga-Tropfen konnte eine erhöhte Gasgeschwindigkeit oberhalb der Ga-Schmelze identifiziert werden. Die Bildung von parasitärem GaN konnte aufgrund einer deutlich geringeren Temperatur des Auslasses im Vergleich zur Ga-Schmelze beobachtet werden.

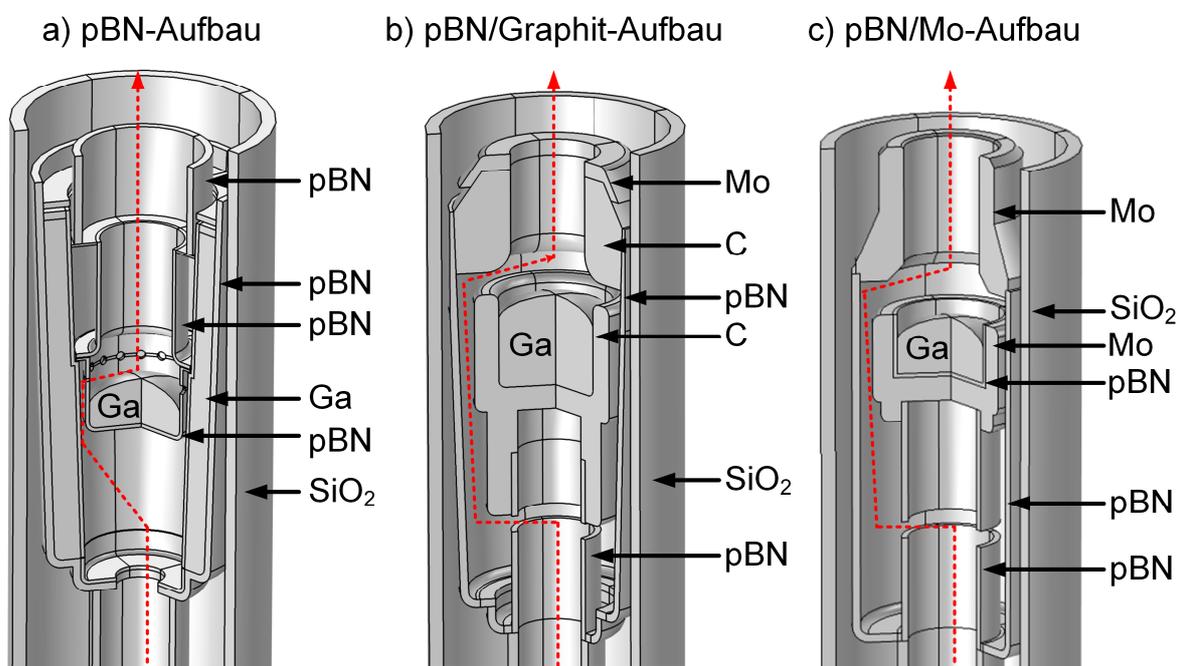


Abbildung 3-4: Entwickelte Verdampfungszellen basierend auf a) pBN, b) pBN und Graphit und c) pBN und Molybdän. Die verwendeten Materialien sind für die wichtigsten Komponenten gekennzeichnet.

Bei der zweiten und dritten Verdampfungszelle konnte durch Erhöhung des Strömungsquerschnitts die Gasgeschwindigkeit oberhalb der Ga-Schmelze reduziert werden und damit die Ga-Tropfenbildung. Bei dem pBN/Graphit-Aufbau wurde jedoch

aufgrund der schlechten elektromagnetischen Abschirmung durch die Graphitkomponenten erneut eine Tropfenbildung ab einer Reaktordrucksenkung auf 200 mbar beobachtet. Ein weiterer Nachteil ist die Zersetzung des Graphits durch die Gasspezies H_2 und NH_3 unter der Bildung von Methan [165].

Diese Nachteile konnten durch den Austausch mit Molybdänkomponenten verhindert werden. Beide Verdampfungszellen erlauben eine Beeinflussung des Temperaturfelds durch Änderung der Spulenposition, wodurch die Bildung von parasitären GaN insgesamt verhindert werden konnte. Die Untersuchung der Verunreinigungen der Verdampfungszellen basierend auf pBN und pBN/Graphit ergab insgesamt eine hohe Konzentration von Si, O und C bis zu 10^{19} cm^{-3} . Zusätzlich wurde insgesamt eine erhöhte Borkonzentration im Bereich von 10^{19} cm^{-3} vermutet, da pBN bekannterweise unter HTVPE-Bedingungen nicht stabil ist [22,159,166]. Die Verunreinigungskonzentrationen sind damit insgesamt zu hoch für einen Halbleiter.

Als sehr wichtiger technologischer Schritt wurde die aus der MOVPE bekannte NT-Nukleation in den Prozess implementiert. Die Abbildung 3-5 zeigt die mehrstufige Wachstumsprozedur nach G. Lukin, welche für die HTVPE hinsichtlich einer erhöhten Substrattemperatur und einem Ausheizen der Ga-Schmelze während der Vorbehandlung angepasst wurde. Die Wachstumsprozedur kann in einzelne Teilschritte unterteilt werden. Diese startet mit der Substrat- und Gallium-Vorbehandlung, gefolgt von der Nitridierung, der Abscheidung einer NT-Nukleationsschicht, dem Tempern der NT-Nukleationsschicht und dem HT-Wachstum.

Die Substratvorbehandlung wird dazu verwendet, um organische Reste zu entfernen, atomaren Stufen als Plätze für GaN-Keime und um eine Al-reiche Oberfläche durch die Entfernung von Sauerstoff mit Hilfe von Wasserstoff zu erzeugen [91,92,167,168]. Die außergewöhnlich hohe Substrattemperatur wird bei der HTVPE benötigt, um eine mögliche Kondensation von Gallium auf dem Saphir-Substrat zu verhindern. Dabei muss der Sättigungsdampfdruck von Gallium größer als der Ga-Partialdruck sein. Gleichzeitig muss die Ga-Schmelze ausreichend heiß sein, um die Ga_2O_3 -Schicht mit Hilfe von Wasserstoff durch die Reduktion zu flüchtigen Ga_2O effektiv zu entfernen [169]. Eine Oxidation der Ga-Schmelze kann bei dem Probenwechsel nicht ausgeschlossen werden, weshalb die Reinigung der Ga-Schmelze für jedes Experiment besonders wichtig ist [22].

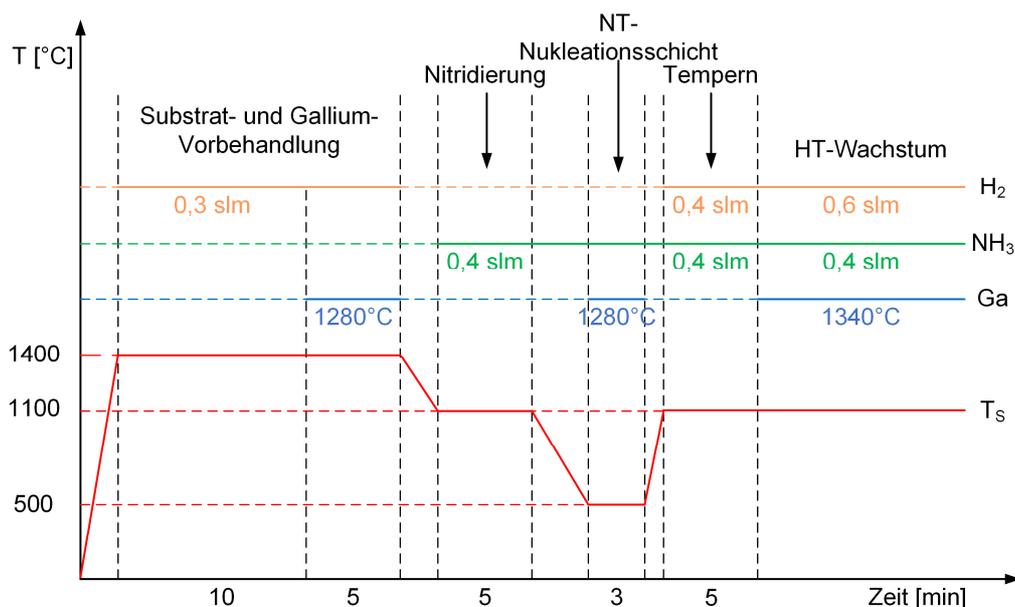


Abbildung 3-5: Entwickeltes Wachstumsschema zur Abschneidung von GaN auf Saphir nach G. Lukin [22].

Auf die Substrat- und Gallium-Vorbehandlung folgt die Nitridierung zur Modifikation der Saphiroberfläche unter der Verwendung von Ammoniak. Dabei werden Sauerstoffplätze im Saphir-Substrat mit Stickstoff durch die Reaktion mit NH_3 besetzt und so eine dünne AlN -Schicht gebildet [91,96] und die Benetzung der Nukleationsschicht erhöht [96,144]. Die Dicke dieser AlN -Schicht ist u. a. von der Zeit und der Temperatur der Nitridierung abhängig [96]. Dieser Prozessschritt erfolgte bei einer Substrattemperatur von 1100 $^{\circ}\text{C}$ und einem Ammoniakfluss von 500 sccm. Anschließend wurde die Substrattemperatur auf 500 $^{\circ}\text{C}$ gesenkt, um die NT-Nukleationsschicht bei einer Wachstumsrate von 1,6 $\mu\text{m}/\text{h}$ ($T_{\text{Ga}} = 1280^{\circ}\text{C}$) abzuschneiden. Die abgeschiedene NT-Nukleationsschicht wurde bei einer Substrattemperatur von 1100 $^{\circ}\text{C}$ und unter einem H_2/NH_3 -Gasgemisch getempert. Dadurch wurden GaN-Nukleationsinseln für den anschließenden Koaleszenzschritt erzeugt. Die gebildeten Nukleationsinseln zeigten ab einer Nukleationsschichtdicke von 40 nm eine schlechte Benetzung der Saphiroberfläche. Die nachfolgende Koaleszenz erfolgte bei einer Wasserstoffkonzentration von 0% sowie 20% und führte zu optisch spiegelnden und transparenten Schichten. Bei der Verwendung von Wasserstoff konnte zudem die Rissbildung und die Mosaizität (deutliche Senkung der Halbwertsbreiten der 0002-Rockingkurven) verringert werden. Teilweise konnten jedoch auch Inversionsdomänen (IDs) an der GaN-Oberfläche identifiziert werden. Hier wurde vermutet, dass diese IDs durch eine Hochtemperaturnukleation während der Koaleszenz entstehen. Da das zu einem

gestörten Wachstum u. a. aufgrund von unterschiedlicher Wachstumsraten führt [170], ist dies für die Abscheidung von Templates zu vermeiden.

Zusammenfassend konnte ein aus der MOVPE bekannter mehrstufiger Prozess zur Abscheidung auf Saphir erfolgreich implementiert werden. Der Einfluss von einigen wichtigen Wachstumsparametern wie der Ammoniakkonzentration ist unbekannt. Weiterhin sind die Schichten für ein Epitaxie-Verfahren sehr stark kontaminiert. Zudem erfolgte die Einteilung der Schichtqualität weitestgehend anhand der Halbwertsbreiten der 0002-Rockingkurven, mit der jedoch nur ein geringer Anteil der Gesamtversetzungsdichte abgeschätzt werden kann (Versetzungen mit Schraubenanteil) [91,171]. Die Möglichkeit des Überwachsens von eigenen GaN-Substraten mit erhöhter Wachstumsrate und der Einfluss auf die Rissbildung, bzw. auf die Verspannungsevolution, sind ebenso unbekannt. Des Weiteren ist der entwickelte Reaktor nur für nicht-industrielle Substratgrößen von 15 x 15 mm² konzipiert. Damit ergeben sich für die vorliegende Arbeit notwendige Schritte und Untersuchungen zur Erhöhung des Verständnisses für das GaN-Wachstum mittels HTVPE:

- 1) Weiterentwicklung der Züchtungsgeometrie zur Verringerung der Kontamination von GaN-Schichten
- 2) Optimierung der Abscheidung von GaN auf Saphir-Substraten
- 3) Homoepitaktische Abscheidung auf HTVPE-Templates
- 4) Untersuchungen der Defektstruktur von HTVPE-GaN-Schichten auf Saphir
- 5) Untersuchung der Verspannungsevolution der GaN-Schichten, um das Potential für das Wachstum von GaN-Volumenschichten einzuschätzen
- 6) Aufskalierung der HTVPE zur Abscheidung auf 2" Substraten

3.5 Charakterisierungsmethoden

Die Eigenschaften der GaN-Schichten wurden mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden bestimmt. Anhand der Ergebnisse wurden die optimalen Wachstumsparameter zur Züchtung von GaN-Schichten identifiziert. Auf die wichtigsten Grundlagen wird in diesem Kapitel kurz eingegangen.

3.5.1 Hochauflösende Röntgendiffraktometrie

Mit Hilfe der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie (engl. high resolution x-ray diffraction, HRXRD) kann ein Material hinsichtlich der Phasenzusammensetzung, Defektdichte, Verspannung und Gitterparameter zerstörungsfrei untersucht werden. Dazu wird die Beugung von Röntgenstrahlung an Netzebenen eines Kristalls ausgenutzt. Es wird an dieser Stelle nur kurz auf die Bestimmung der Versetzungsdichte eingegangen. Die Versetzungsdichte kann durch eine mittlere Verdrehung oder Verkippung anhand der Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum, FWHM) eines dafür sensitiven Röntgenreflexes durch die Aufnahme einer Rockingkurve ermittelt werden [37]. Die Abbildung 3-6a) zeigt die Messgeometrie zur Aufnahme einer Rockingkurve.

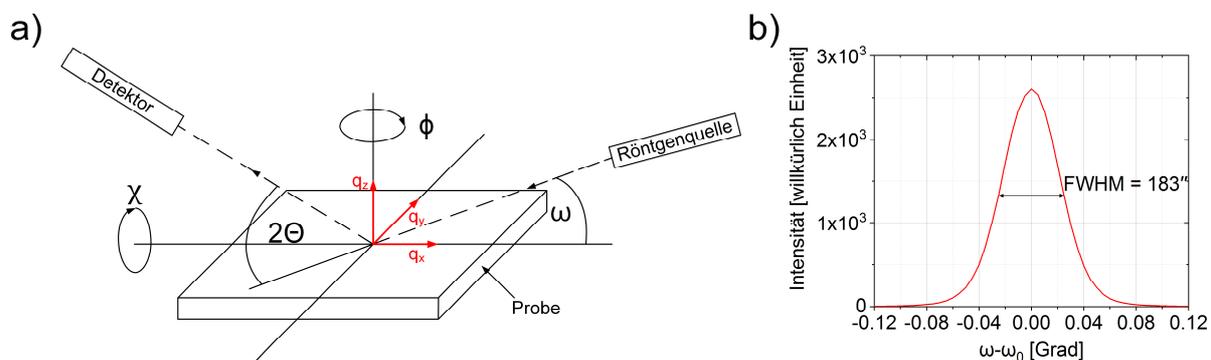


Abbildung 3-6: a) Messgeometrie bei der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie und b) Beispiel einer Rockingkurve eines 0002-Reflexes.

Dazu wird bei einer festen Position des Detektors der Winkel ω um den untersuchten Bragg-Winkel variiert. Mit der Variation des Winkels entsteht die Rockingkurve mit abfallender Intensität mit abweichendem Winkel zum untersuchten Bragg-Winkel. Diese Intensitätsverteilung um den Bragg-Winkel entsteht aufgrund einer Verkippung oder Verdrehung der Kristallite zueinander. So kann eine mittlere Verdrehung und Verkippung der Kristallite, wie sie in Abbildung 3-6b) zu sehen ist, über die

Halbwertsbreite bestimmt werden. Diese kann genutzt werden, um eine Versetzungsdichte zu kalkulieren. Die Versetzungsdichte von Schraubenversetzungen mit gemischten Versetzungen ρ_s und Stufenversetzungen mit gemischten Versetzungen ρ_e kann mit der folgenden Formel bestimmt werden [171]:

$$\rho_{s,e} = \frac{\alpha_{s,e}^2}{2\pi b_{s,e}^2 \ln 2}$$

Dabei ist α_s die Verkippung und α_e die Verdrehung der GaN-Inseln vor der Koaleszenz gemäß des Mosaizitätsmodells in rad und $b_{s,e}$ der Burgersvektor einer Schrauben- oder einer Stufenversetzung in cm. Die Verkippung wurde über den symmetrischen 0002-Reflex [37,146] und die Verdrehung über den schief-symmetrischen $30\bar{3}2$ -Reflex [91,172] bestimmt. Der $30\bar{3}2$ -Reflex wird bei einem X-Winkel $\neq 90^\circ$ aufgenommen (siehe Tabelle 3-1). Um aus der bestimmten Verdrehung einen realistischen Wert zu bekommen, muss α_e mit einen Faktor von 1,14 multipliziert werden [172]. Die Halbwertsbreite ist dabei von dem aus der Versetzungsverteilung und -dichte abgeleiteten Verzerrung des Gitters abhängig.

Tabelle 3-1: Einstellende Winkel zur Messung der Beugungsreflexe 0002 und $30\bar{3}2$ für relaxiertes GaN.

Winkel [°]	Beugungsreflex	
	0002	$30\bar{3}2$
ω	17,2812	62,7029
X	0,0000	70,4708
2Θ	34,5624	125,4058

Für die koplanare Geometrie (0002) und der schief-symmetrischen Geometrie ($30\bar{3}2$) wurde eine Schrittweite $\Delta\omega$ von $0,005^\circ$ und $0,002^\circ$ gewählt. Der wesentliche Fehler zur Bestimmung der Halbwertsbreiten der Rockingkurven ist die Anpassung der Rockingkurve über eine Pearson VIII Funktion. Die Ungenauigkeit der Anpassung beträgt für die koplanare Geometrie 5% und für die schief-symmetrische Geometrie 10%. Dabei ist der bestimmte Wert immer der wahrscheinlichste Wert der Halbwertsbreite.

Die Messungen erfolgten an einem Drei-Achsen-Diffraktometer von Seifert/FPM. Dies ist mit einer Eulerwiege, einer Röntgenröhre mit einer Kupferanode ($K_\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) und 2 versetzungsfreien Siliziumkristallen ausgestattet. Die Siliziumkristalle dienen als

Monochromator des Primärstrahls und als Analysator des gebeugten Strahls. Die mit dem Röntgenstrahl erfassten Fläche war typischerweise ca. $0,09 \times 2 \text{ mm}^2$ und die Eindringtiefe ca. $8 \text{ }\mu\text{m}$. Die Instrumentalverbreiterung beträgt bei dem Aufbau für die koplanare Geometrie und der schief-symmetrischen Geometrie etwa $10''$ und $7''$.

3.5.2 Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenz (PL)-Spektroskopie [23,49] kann zur Materialcharakterisierung von Halbleitern hinsichtlich von Punktdefekten und Defektkomplexen verwendet werden. Dazu wird eine Halbleiterprobe mit einem fokussierten Laserstrahl mit einer Energie größer der Bandlücke $\hbar\omega_{\text{GaN}} (E_{\text{GaN}})$ angeregt. Dies führt zu einer Generation eines Exzitons (Elektronen-Loch-Paar). In Folge dessen relaxiert das Exziton im Leitungsband zur niedrigsten unbesetzten Energieniveaulage und gibt die Energie als ein Phonon ans Gitter ab. Das Exziton rekombiniert anschließend über die Bandlücke oder über Defektniveaus durch die Abgabe eines Photons. Eine nichtstrahlende Rekombination wie z. B. an Versetzungen ist ebenfalls möglich [8,23,64].

Die Abbildung 3-7 zeigt einige beobachtbare strahlende Rekombinationen in GaN gemäß Ref. [23]. Die bandkanten-nahe (NBE) Lumineszenz (optische Übergänge b) – d)) beinhaltet die Rekombination von freien Exzitonen (FX_A) bei $\hbar\omega$: $3,4786 \text{ eV}$, an neutrale Donatoren gebundene Exzitonen (D^0X_A) bei $\hbar\omega$: $3,4716 \text{ eV}$ und an neutrale Akzeptoren gebundene Exzitonen (A^0X_A) bei $\hbar\omega$: $3,4666 \text{ eV}$ [23]. Bei der Rekombination c) wirken Sauerstoff (O_N) und Silizium (Si_{Ga}) als neutrale Donatoren [23,49]. Als dominanter Akzeptor in GaN wird Magnesium angenommen [67,173], wodurch die Rekombination d) an Magnesium (Mg_{Ga}) gebundene Exzitonen zugeordnet wird.

Diese Punktdefekte (Si_{Ga} , O_N , Mg_{Ga}) bilden zusammen ein Donator-Akzeptor-Paar (DAP)-Übergang (Rekombination e)), welcher als ultraviolette Lumineszenz (UVL) bezeichnet wird. Das Intensitätsmaximum der UVL ist bei $3,26 \text{ eV}$, gefolgt von Phononenrepliken mit einer geringeren Intensität und einem Abstand von 91 meV [23,64]. Der DAP-Übergang hat einen hohen Locheinfangkoeffizienten (siehe Tabelle 2-1), wodurch dieser schon bei einer Akzeptorkonzentration von $\sim 10^{12} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet werden kann [64–66]. Dieser Konzentrationsbereich liegt unterhalb der Nachweisgrenze von GDMS und SIMS. Der DAP-Übergang f) wird der gelben Lumineszenz (YL1) mit einem Energiemaximum bei

2,2 eV [81,174–176] zugeordnet. Dieser Defektübergang erfolgt von einem flachen Donator (Si_{Ga} , O_{N}) zu C_{N} als tiefer Akzeptor. Bei einer deutlich erhöhten Mg-Konzentration oberhalb von 10^{19} cm^{-3} wird ein zusätzlicher DAP-Übergang (Rekombination g)) mit einem Energiemaximum bei 2,7 – 2,9 eV [173] beobachtet. Der flache Akzeptor ist Mg_{Ga} und aktuell wird als möglicher tiefer Donator ein Komplex in Verbindung mit Wasserstoff [173] oder Magnesium an einen Zwischengitterplatz (Mg_i) [177] diskutiert.

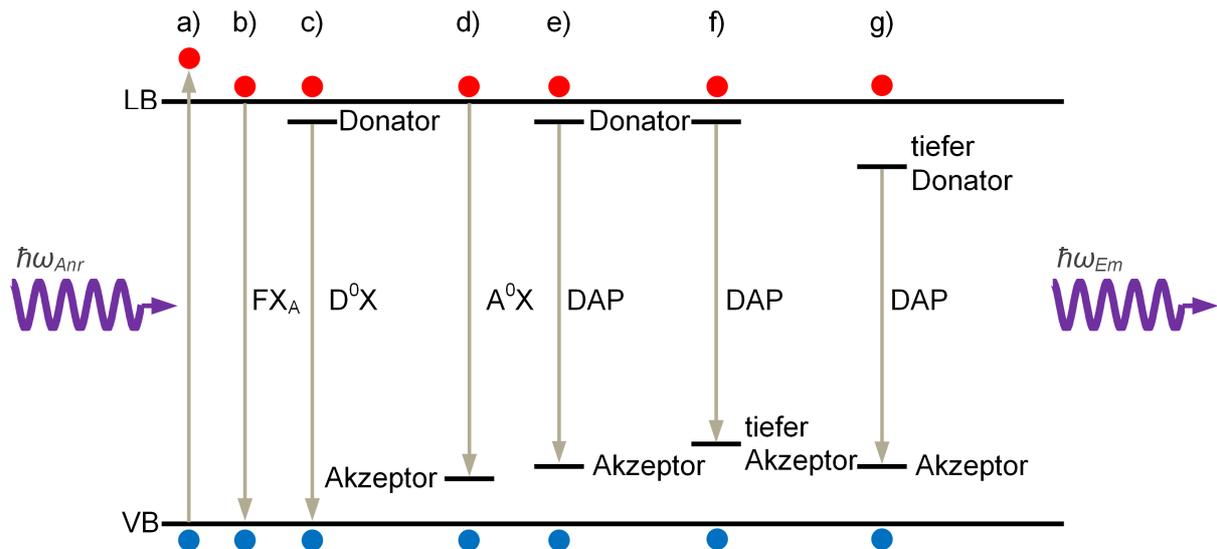


Abbildung 3-7: Optische Generation und Rekombinationen eines Exzitons in GaN nach Ref. [23]. LB und VB sind Abkürzungen für das Leitungs- und Valenzbandniveau. a) ist die extrinsische Generation eines Exzitons. Die möglichen Rekombinationen mit der Energie $\hbar\omega_{\text{Em}}$ sind die b) eines freien Exzitons FX_A , c) eines an neutralen Donator gebundenen Exzitons D^0X und d) eines an neutralen Akzeptor gebundenen Exzitons A^0X , welche als bandkanten-nahe (NBE) Lumineszenz zusammengefasst werden. Die Rekombinationen e) – g) werden als Donator-Akzeptor-Paar (DAP)-Übergänge bezeichnet. Dabei ist e) die ultraviolette Lumineszenz (UVL), f) die gelbe Lumineszenz (YL1) und g) eine blaue Lumineszenz in Verbindung mit Mg (BL_{Mg}).

Die Abbildung 3-8 zeigt ein typisches PL-Spektrum einer MOVPE-GaN-Schicht, welches bei einer Temperatur von 15K aufgenommen wurde. Es ist die NBE- und die UV-Lumineszenz sowie einige Phononenrepliken der NBE (\diamond) und der UVL (\blacklozenge) erkennbar. Zusätzlich ist die gelbe Lumineszenz (YL1) bei einem Energiemaximum von 2,25 eV zu sehen, welche aufgrund des Ga-Präkursors (TEGa oder TMGa) [7,9,56] typischerweise bei der MOVPE beobachtet wird. Das Energiemaximum der gelben Lumineszenz ist hier aufgrund einer kompressiven Verspannung der GaN-Schicht zu einer höheren Energie verschoben [49].

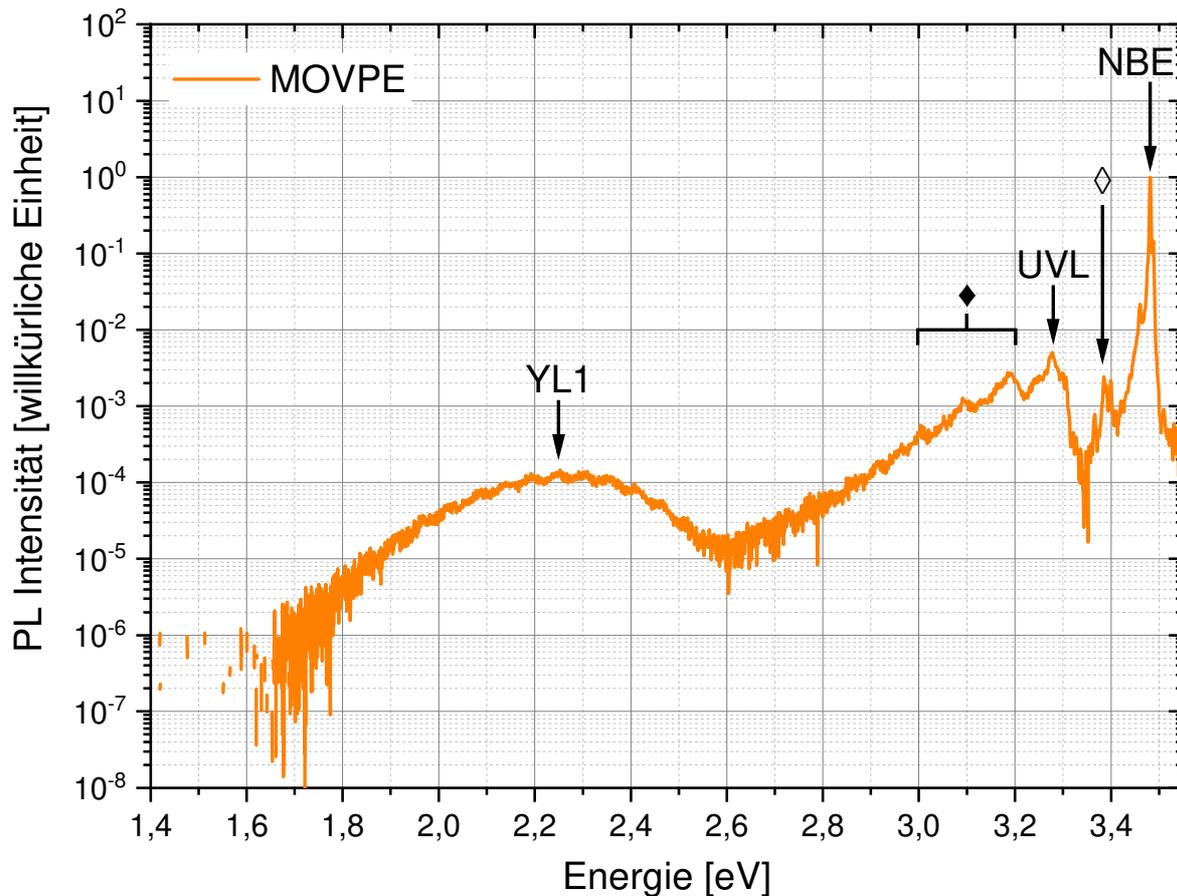


Abbildung 3-8: Typisches PL-Spektrum einer MOVPE-GaN-Schicht. Das Symbol \diamond fasst die Phononenrepliken von der NBE zusammen und das Symbol \blacklozenge die Phononenrepliken der UVL. Die Messtemperatur war 15K.

Für die PL-Messungen wurden die Proben in einem Kryostaten (Leybold RDK 10-320) platziert und mit Helium auf die Messtemperatur von 15K gekühlt. Die Anregung der Proben erfolgte über einen fokussierten Laser (Kimmon HeCd-Laser IK 5451 R-E mit einer Wellenlänge von 325 nm) mit einer Leistung von 0,24 mW. Der Laserspot auf der Probe hatte einen Durchmesser von 150 μm und die Eindringtiefe betrug ca. 100 nm. Anschließend wurde das emittierte Licht auf den Eingangsspalt des Monochromators (Princeton Instruments Acton SP 2560) fokussiert und mit einer CCD-Kamera (Princeton Instruments Spec-10: 100BR_eXcelon) detektiert. Die PL-Spektren wurden mit einer Integrationszeit von 5 s im Spektralbereich von 340 – 1100 nm und mit einer spektralen Auflösung von 0,1288 nm aufgenommen.

3.5.3 Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird ein Material mit Hilfe von inelastischer Streuung (Raman-Effekt) untersucht. Diese Streuung (Stokes-Raman-Streuung) ist für

jedes Material spezifisch. Dazu wird das Gitter eines Materials durch monochromatische Strahlung mit einer Wellenlänge größer der Atomabstände angeregt. Bei der folgenden Streuung wird spezifisch der Eigenschaften des Materials Energie in Form eines Phonons an das Gitter abgegeben. Dadurch kann ein Unterschied der Energie des einfallenden und des gestreuten Photons detektiert werden. Die Restverspannung σ_V einer GaN-Schicht kann damit anhand der Raman-Verschiebung der $E_{2,high}$ -Phonone unter der Annahme einer biaxialen Restverspannung mit der folgenden Beziehung kalkuliert werden:

$$\sigma_V = \frac{E_{2,high,s} - E_{2,high,r}}{K_{E_{2,high}}^B}$$

Hierbei entspricht $E_{2,high,s}$ die gemessene Raman-Verschiebung der GaN-Schicht, $E_{2,high,r}$ die Raman-Verschiebung von relaxierten GaN mit $567,6 \text{ cm}^{-1}$ [178] und $K_{E_{2,high}}^B$ dem biaxialen Spannungskoeffizienten mit $2,9 \pm 0,3 \text{ GPa}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [179]. Die Abbildung 3-9 zeigt ein typisches Raman-Spektrum einer (0001) GaN-Schicht mit der $E_{2,high}$ - und $A_1(\text{LO})$ -Phonone. Eine Zugspannung wird bei eine Verschiebung der $E_{2,high}$ -Phonone zu einer kleineren Wellenzahl und eine Druckspannung durch eine Verschiebung der $E_{2,high}$ -Phonone zu einer größeren Wellenzahl angezeigt.

Die Raman-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit der 532 nm (2,33 eV) Linie eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers (kontinuierlicher Modus) mit einer Leistung von 6 mW aufgenommen. Das gestreute Licht wurde in der Rückstreu-geometrie mit dem Raman-Spektrometer Labram HR 800 (Horiba Jobin Yvon), welches mit einem CCD-Detektor ausgestattet ist, gesammelt. Die Tiefenprofile wurden durch Anwendung der konfokalen Technik der Raman-Spektroskopie aufgenommen [180,181]. Die laterale und Tiefenauflösung war $1 \text{ }\mu\text{m}$ und $5 \text{ }\mu\text{m}$ sowie die Bestimmung der $E_{2,high}$ -Phonone erfolgte mit einer Präzision von $\pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$.

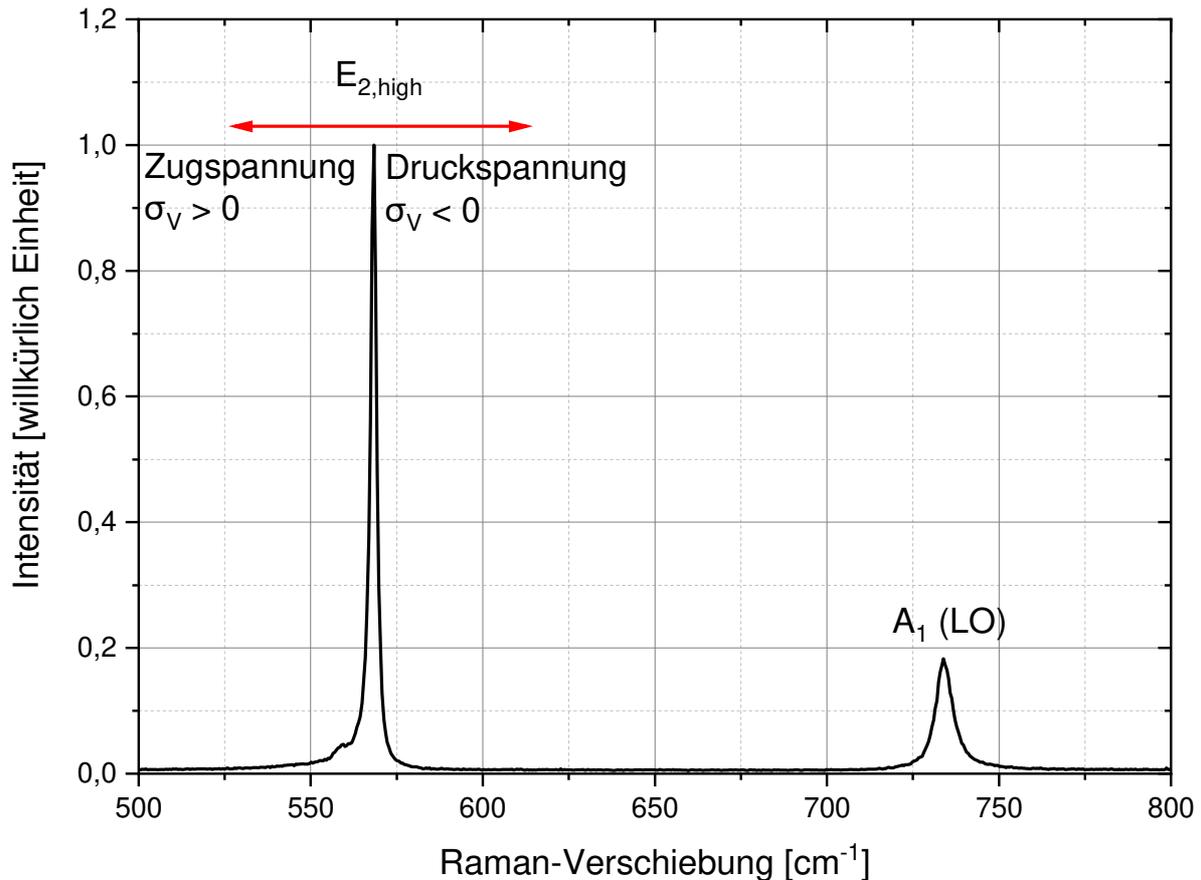


Abbildung 3-9: Typisches Raman-Spektrum für eine (0001) GaN-Schicht. Es ist die prinzipielle Richtung der Raman-Verschiebung der E_{2,high}-Phonone für eine Zug- und Druckspannung angegeben. Das Spektrum ist auf die Intensität der E_{2,high}-Phonone normiert.

3.5.4 Mikroskopie

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) [182] kann die Topografie einer Probe mit einer Auflösung von wenigen nm dargestellt werden. Hierzu wird die Oberfläche einer Probe unter Vakuum mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Die Elektronen treten in Folge mit der Probe in Wechselwirkung und die folgenden Wechselwirkungsprodukte können mit entsprechenden Detektoren gemessen werden. Zur Bilderzeugung der Topografie der Probenoberfläche werden üblicherweise die Sekundärelektronen (SE) mit einer Energie <50 eV verwendet, welche durch inelastische Streuprozesse der Primärelektronen an den Elektronen der Atomhülle erzeugt werden. Entsprechend der Topografie entstehen damit Intensitätsunterschiede des betrachteten Bereichs der Probe, welche in ein Bild umgewandelt werden können.

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde einerseits zur Bestimmung von Wachstumsraten, bzw. von Schichtdicken, verwendet und andererseits zur Darstellung der Topografie von GaN-Schichten und Nukleationsinseln. Dazu wurde ein Zeiss Ultra 55 mit einer Bildauflösung von 6 nm bei einer Vergrößerung von 50K und einer Beschleunigungsspannung von 3 kV verwendet.

Ergänzend zur Rasterelektronenmikroskopie wurde die Lichtmikroskopie mit dem Differentialinterferenzkontrast (engl. differential interference contrast, DIC) [183] verwendet, womit die Mosaikstruktur einer GaN-Schicht sichtbar gemacht werden kann. Es basiert auf der Bestimmung eines Weglängenunterschieds zweier senkrecht zueinander polarisierter Teilstrahlen. Dieser kann zu einem Kontrastunterschied umgewandelt werden. Dazu spaltet ein Teilstrahler, das sogenannte Wollaston-Prisma, den einfallenden Lichtstrahl auf und ein weiteres Wollaston-Prisma rekombiniert diesen nach dem durchqueren der Probe.

Zur Analyse der Probenoberfläche wurde ein Zeiss Axio Imager 2 Differentialinterferenzkontrast (DIC)-Lichtmikroskop mit einer Bildauflösung von 200 nm (50x Objektiv) verwendet.

3.5.5 Massenspektrometrie

Die Glimmentladungs-Massenspektrometrie (engl. glow discharge mass spectrometry, GDMS) [182,184–190] und die Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. secondary-ion mass spectrometry, SIMS) [191] sind etablierte Methoden zur quantitativen Bestimmung von Verunreinigungskonzentrationen in Halbleitermaterialien. SIMS wird hierbei bevorzugt für eine orts aufgelöste Tiefenanalyse und GDMS zur Untersuchung einer gesamten Probe verwendet.

Bei der SIMS wird die zu untersuchende Probe mit einem Ionenstrahl beschossen, welcher neutral, positiv und negativ geladene Teilchen von der Oberfläche abträgt. Zur Bestimmung der Verunreinigungskonzentration werden nur geladene Teilchen in einem Massenspektrometer detektiert. Die typische laterale und Tiefenauflösung beträgt 1 μm und 1 nm. Je nach Material und dem zu untersuchenden Element ist die untere Nachweisgrenze <1 ppm [192].

Die Analyse der Verunreinigungskonzentration von C und O erfolgte durch die RTG Mikroanalyse Berlin [192] mit einem Massenspektrometer Cameca im 4F. Zur

Bestimmung der Verunreinigungskonzentration wurde ein Tiefenprofil von 1 μm linear interpoliert und mit Hilfe von Implantationsstandards für das jeweilige Element quantifiziert.

Bei der GDMS erfolgt die Atomisierung und Ionisierung getrennt voneinander, wodurch die Bestimmung der Verunreinigungskonzentration nahezu matrixunabhängig erfolgen kann. Zunächst wird in der Probenkammer ein Niederdruck-Plasma (Ar) erzeugt, wobei die Probe als Kathode dient. Dadurch wird die Probe permanent mit Ar^+ -Ionen beschossen. Konsequenterweise entsteht damit eine Potentialdifferenz zur Probe hin und es können nur neutrale Teilchen die Probenoberfläche verlassen. Diese werden anschließend im Niederdruck-Plasma ionisiert und in einem separaten Massenspektrometer detektiert. Die Bestimmung der Konzentration von C und O ist bei der GDMS jedoch sehr ungenau, da die Reinheit des verwendeten Sputtergases (Ar) nicht ausreichend hoch ist [186,187]. Daher kann die Bestimmung von C und O nur semi-quantitativ (Abschätzung der Größenordnung) erfolgen.

Für die Analysen wurden 10 μm dicke GaN-Schichten auf Saphir abgeschieden. Die Masse an GaN reichte zur Bestimmung der Konzentration von 20 Elementen und wurde aus einem Messbereich mit konstantem Signal bestimmt. Die GDMS Analysen erfolgten bei den EAG Laboratories in Toulouse, Frankreich [185], mittels eines Nu Astrum-Glimmentladungs-Massenspektrometer. Im Anhang (Tabelle 6-13) sind die von den EAG Laboratories angegebenen Detektionslimits für die gezüchteten GaN-Schichten zu finden. Der Fehler zur Detektion der Verunreinigungskonzentrationen beträgt nach Angabe des Anbieters ca. 20%. Die Verunreinigungskonzentration wird seitens des Anbieters in ppm wt ($y_{i/n}$) angegeben. Zur Vergleichbarkeit mit veröffentlichten Konzentrationen anderer Gruppen wurde diese mit der folgenden Formel zu Atome pro cm^3 umgerechnet:

$$C_i \left(\frac{1}{\text{cm}^3} \right) = \frac{w_i}{\sum_{n=1}^N \frac{w_n}{M_n}} \cdot C_{\text{GaN}}$$

$$\text{mit } w_{i/n} = \frac{y_{i/n} [\text{ppm wt}]}{10^4}$$

Dabei ist w_i die Konzentration des gesuchten Elements in Gew%, M_i die molare Masse des gesuchten Elements in g/mol, $\sum_{n=1}^N$ die Summe aller detektierten Elemente n bis N inklusive der Matrix GaN als Verbindung und C_{GaN} entspricht mit $8,9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ die

Teilchendichte von GaN [28]. Damit gibt der erste Term, mit der Annahme dass alle Verunreinigungen als Substitutionsatome im Gitter eingebaut werden, einen relativen Anteil der Verunreinigung an der Gesamtatomanzahl an. Die Annahme ist legitim für Verunreinigungen wie Si, O, Mg, B, Fe und Al, da diese typischerweise Stickstoff (Si, O) oder Gallium (Si, O, Mg, B, Al, Fe) im Gitter ersetzen [49].

4. Herstellung von GaN-Schichten auf Saphir-Substraten mittels HTVPE

In diesem Kapitel werden die zentralen Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Dabei liegt der Fokus auf der technologischen und methodischen Weiterentwicklung der HTVPE sowie die Entwicklung eines neuen Reaktors für die Abscheidung auf 2" Saphir-Substraten. Die Weiterentwicklung der Methode erfolgte durch die gezielte Änderung der Materialauswahl, um die Verunreinigungskonzentrationen zu verringern (Abschnitt 4.1), die Optimierung der Abscheidung von GaN auf Saphir-Substraten (Abschnitt 4.2) und die Abscheidung auf HTVPE-Templates (Abschnitt 4.3). Die Ergebnisse werden mit typischen GaN-Schichten verglichen, welche mit kommerziell angewendeten Methoden (MOVPE, HVPE) gezüchtet wurden. Abschließend wird der Reaktor zur Abscheidung auf 2" Saphir-Substraten vorgestellt und erste Züchtungen demonstriert (Abschnitt 4.4).

4.1 Weiterentwicklung der Züchtungsgeometrie

Die Auswahl der Materialien für die Reaktorkomponenten ist wie im Abschnitt 3.4 beschrieben ein wichtiger Faktor für die Abscheidung von GaN mittels HTVPE. Diese beeinflusst die Kontamination durch Fremdelemente und diese wiederum das Wachstum und die Eigenschaften von GaN [22,23,28,159]. Die Reduzierung der Kontamination bei der HTVPE ist eine besondere Herausforderung aufgrund der relativ hohen Prozesstemperaturen in Verbindung der verwendeten Reaktionsgase. Dabei steht die Verdampfungszelle im Vordergrund, welche während der Züchtung heißer als das Substrat ist und direkt von reaktivem Gas (Ga-Dampf, Wasserstoff und Ammoniak) umströmt wird. Dies begünstigt eine erhöhte Emission und Einbau von Fremdelementen [22]. In der vorherigen Arbeit [22] wurde eine mögliche hohe Kontamination von Bor aufgrund den verwendeten pBN-Komponenten und durch beobachtete Hohlräume in den GaN-Schichten vermutet [22,159]. Zudem konnte in Abhängigkeit der verwendeten Materialien und Prozessbedingungen eine hohe Verunreinigungskonzentration von Sauerstoff, Kohlenstoff und Silizium festgestellt werden. Davon ausgehend wurde der Reaktoraufbau gezielt zur Reduzierung der Verunreinigungskonzentration der GaN-Schichten verändert. Die Abbildung 4-1 zeigt den schematischen Aufbau des Reaktors mit der neuen Verdampfungszelle, wobei das wesentliche Prinzip erhalten bleibt (siehe Abschnitt 3.4, Abbildung 3-3).

Die Substrathalterung, bestehend aus Molybdän, ist an einem Al_2O_3 -Keramikrohr über einem Molybdänring und Molybdängewindestangen befestigt. Das Saphir-Substrat wird mit zwei Molybdänmuttern an den Suszeptor fixiert. Auf dem Substratsuszeptor befindet sich eine Scheibe aus pBN, um die Wärmestrahlung zu verringern.

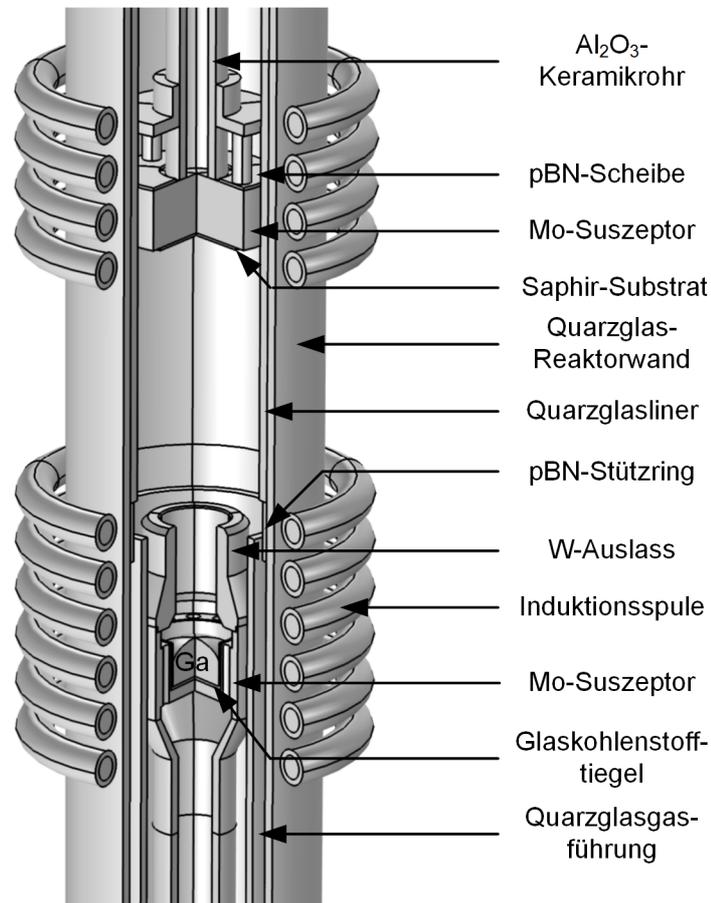


Abbildung 4-1: Schematischer Aufbau des HTVPE-Reaktors mit neuer Verdampfungszelle. Die wesentlichen Komponenten sind gekennzeichnet.

Die neue Verdampfungszelle besteht im Wesentlichen aus Wolfram und Molybdän (siehe Abbildung 4-2). Aufgrund der Benetzung von Gallium, vor allem bei höheren Temperaturen [22], ist ein Tiegel aus Glaskohlenstoff in den Molybdän-suszeptor eingesetzt. Im Vergleich zu vorherigen Verdampfungszellen sind anstelle eines Ringspalts 12 Gaskanäle im Molybdänsuszeptor für das Ga-Transportgas vorhanden. Dadurch ist weiterhin eine homogene induktive Erwärmung des Suszeptors gewährleistet. Die Verdampfungszelle ist auf einem pBN-Trichter und dieser wiederum auf einem Quarzglasrohr platziert (nicht in der Abbildung). Weitere Komponenten wie die Reaktorwand, ein wechselbarer Liner und die Gasführung für den Separationsfluss bestehen ebenfalls aus Quarzglas. Der Quarzglasliner sitzt dabei auf einem pBN-Stützring.

Die Verunreinigungskonzentrationen der neuen Verdampfungszelle werden mit der auf Molybdän- und pBN-Komponenten basierten Verdampfungszelle aus [22] (siehe Abschnitt 3.4, Abbildung 3-4c)) verglichen. Die neue Verdampfungszelle ist in Abbildung 4-2 schematisch mit den verwendeten Materialien dargestellt.

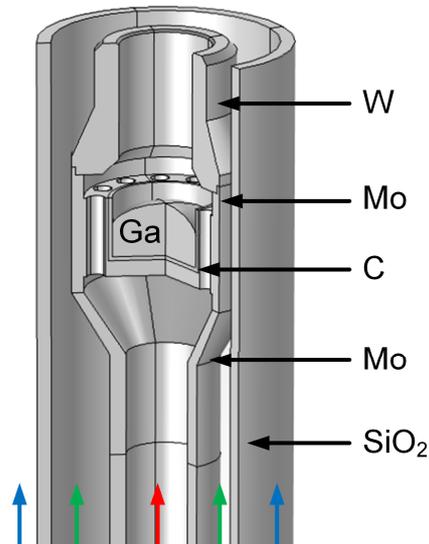


Abbildung 4-2: Schematischer Aufbau der entwickelten Verdampfungszelle mit Komponenten aus Wolfram und Molybdän sowie einem Tiegelaufsatz aus Glaskohlenstoff. Die Verdampfungszelle ist von der Quarzglasgasführung des Separationsflusses umschlossen. Die Pfeile zeigen die einzelnen Gasströme an: rot – Gruppe-III-Fluss, grün – Separationsfluss und blau – Gruppe-V-Fluss.

Die Verunreinigungskonzentrationen vom pBN/Mo- und Mo/W-Aufbau sind in der Tabelle 4-1 aufgelistet. Eine Abschätzung der Verunreinigungskonzentration von Kohlenstoff und Sauerstoff für den Mo/W-Aufbau mittels GDMS ergab einen Wert in der Größenordnung von 10^{16} cm^{-3} und 10^{17} cm^{-3} . Für den pBN/Mo-Aufbau wurde die Konzentration von Kohlenstoff und Sauerstoff bei einer vergleichbaren Probe mittels SIMS bestimmt (Tabelle 4-1) und sind mit denen des Mo/W-Aufbaus vergleichbar. Die Konzentrationen von weiteren Metallen (Ti, Zn, Mo und W) sind für beide Verdampfungszellen zumeist unterhalb der jeweiligen Messgrenze (siehe Abschnitt 6.2). Aus der Tabelle 4-1 ist zu erkennen, dass für die pBN/Mo-Verdampfungszelle (siehe Abschnitt 3.4, Abbildung 3-4c)) Bor mit $8,62 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ die Hauptverunreinigung in der GaN-Schicht ist. Diese Größenordnung wurde schon in [22] anhand vergleichbarer Schichten [159] vermutet. Die weiteren Hauptverunreinigungen sind Silizium, Aluminium sowie Eisen und die ermittelte Gesamtverunreinigungskonzentration beträgt $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dies zeigt insgesamt, dass eine Verdampfungszelle mit einigen Komponenten aus pBN zur Züchtung von hochreinen GaN-Schichten nicht geeignet

ist. Durch die Verringerung der pBN-Komponenten (siehe Abbildung 4-2) wurde die Verunreinigungskonzentration von Bor um nahezu 3 Größenordnungen auf $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ gesenkt (siehe Tabelle 4-1). Die weiteren Hauptverunreinigungen Si, Al und Fe konnten um 97%, 88% und 78% gesenkt werden. Eine Reduzierung der restlichen metallischen Verunreinigungen erfolgte von $8,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ auf $1,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Damit wurde die Verunreinigungskonzentration insgesamt um mehr als 2 Größenordnungen auf $9,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ reduziert.

Tabelle 4-1: Mittels GDMS ermittelte Verunreinigungskonzentrationen mit der pBN/Mo- und Mo/W-Verdampfungszelle gewachsenen GaN-Schichten.

Element	Konzentration $1 \cdot 10^{17}(\text{cm}^{-3})$	
	pBN/Mo-Aufbau	Mo/W-Aufbau
B	86,15	0,10
Al	1,52	0,18
Si	11,01	0,34
Mg	0,05	<0,01
Na	0,03	0,05
K	0,52	<0,05
Cr	0,09	0,03
Mn	0,01	0,03
Fe	0,87	0,19
Ni	0,15	0,02
C (SIMS)	0,35	-
O (SIMS)	0,30	-
Gesamt (ohne C und O)	100,40	0,94

Nachfolgend werden die Ursprünge der einzelnen Verunreinigungen näher diskutiert. Im Vergleich zum pBN/Mo-Aufbau wurde der Abstand zwischen der Verdampfungszelle und dem Quarzglasrohr des Separationsflusses erhöht und damit wurde die Erwärmung durch die Verdampfungszelle verringert [193]. Quarzglas wird während des Prozesses mittels Wasserstoff zu Wasser und flüchtigen SiO reduziert [59,60]. Dieses Quarzglasrohr ist die Hauptquelle für die Si-Konzentration und die äußeren Quarzglaskomponenten tragen aufgrund einer deutlich geringeren Temperatur [22] kaum zur Verunreinigung bei. Bei dem pBN/Mo-Aufbau sind die pBN-Komponenten eine weitere Quelle für die Si-Konzentration (siehe Abschnitt 6.1). Magnesium wird als

Verunreinigung in Refraktärmetallen und in pBN (siehe Abschnitt 6.1) mit einer Konzentration von $<1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Mo und W) und $\sim 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (pBN) angegeben. Die Mg-Konzentration wurde hauptsächlich durch die Reduzierung der pBN-Komponenten gesenkt und ist damit die Hauptquelle für den pBN/Mo-Aufbau. Die Borkonzentration beim Mo/W-Aufbau von $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ist auf den pBN-Stützring, -Trichter und -Scheibe auf dem Substratsuszeptor zurückzuführen (siehe Abbildung 4-1). Der Ursprung der weiteren metallischen Verunreinigungen kann jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Denn diese sind in einigen der verwendeten Materialien (Wolfram, Molybdän, pBN und Quarzglas) als Verunreinigung enthalten (siehe Abschnitt 6.1). Die Gallium-Schmelze kann als eine wesentliche Quelle von Verunreinigungen aufgrund der hohen Reinheit ausgeschlossen werden. Der Tiegeleinsatz aus Glaskohlenstoff ist für den Mo/W-Aufbau die offensichtlichste Quelle für eine Kohlenstoffverunreinigung. Kohlenstoff bildet durch eine Reaktion mit Wasserstoff CH_4 [22,165], wodurch eine Kontamination von Kohlenstoff hervorgerufen wird. Weitere Quellen für Kohlenstoff und Sauerstoff sind die Komponenten aus den Refraktärmetallen (siehe Abschnitt 6.1) und die Gasatmosphäre [7,55,61,62].

Eine qualitative Einordnung der Verunreinigungskonzentrationen erfolgt nachfolgend mit der PL-Spektroskopie. Die Abbildung 4-3 zeigt die bei einer Temperatur von 15K aufgenommenen PL-Spektren für beide GDMS-Proben, welche auf das Maximum der NBE-Lumineszenz normiert sind. Es werden 3 charakteristische Bereiche identifiziert. Diese lassen sich in folgende Energiebereiche einteilen: 1) 3,35 – 3,52 eV, 2) 3,00 – 3,35 eV und 3) $\sim 1,2 - 1,3$ eV. Die Peaks im Bereich 1) entsprechen der NBE-Lumineszenz und deren Phononenrepliken (\diamond) [49]. Im Bereich 2) entsprechen die Peaks der UVL und deren Phononenrepliken (\blacklozenge), welche eine Rekombination von flachen Donatoren (Si_{Ga} , O_{N}) und Akzeptoren (Mg_{Ga}) in Form eines DAP-Übergangs ist [23,49,64,81,173]. Die Konzentrationen der Verunreinigungen eines jeden Defektbands beeinflusst dabei die Intensitäten eines jeden weiteren Defektbands im PL-Spektrum [64]. Damit kann ein Intensitätsverhältnis der NBE-Lumineszenz und der UVL für einen qualitativen Vergleich der Verunreinigungskonzentration der Schichten bezüglich Mg, Si und O genutzt werden [193]. Das Intensitätsverhältnis der NBE zur UVL ist für den pBN/Mo-Aufbau 0,58 und für den Mo/W-Aufbau 127.

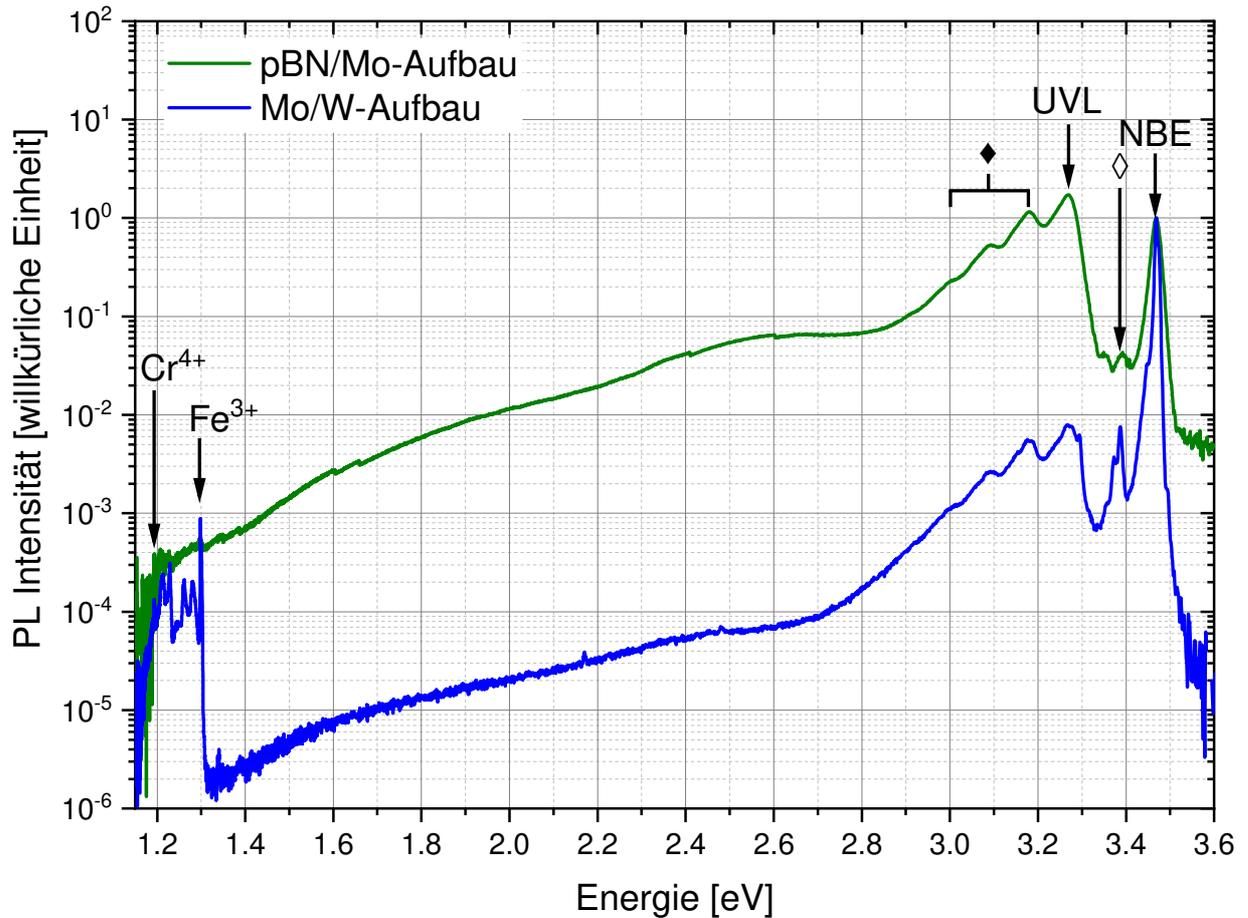


Abbildung 4-3: Photolumineszenz-Spektren bei 15K für den pBN/Mo- und dem Mo/W-Aufbau. Die Intensitäten der PL-Spektren sind auf die Intensität der NBE-Lumineszenz normiert. Die Symbole \diamond und \blacklozenge fassen die Phononenrepliken von der NBE und UVL zusammen.

Dies deutet insgesamt auf eine deutliche Verringerung der Konzentration von flachen Donatoren und Akzeptoren bei der Verwendung der Mo/W-Verdampfungszelle hin, welches mit den Ergebnissen aus der GDMS-Analyse hinsichtlich der Si- und Mg-Konzentration übereinstimmt (siehe Tabelle 4-1). Für die Probe des Mo/W-Aufbaus konnte keine Mg-Konzentration aufgrund der unteren Nachweisgrenze der GDMS von $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt werden. Es ist jedoch aufgrund des hohen Locheinfangkoeffizienten (siehe Tabelle 2-1) [81] nur eine Mg-Konzentration im Bereich von $10^{12} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [64–66,81] nötig, um eine UVL bei der Photolumineszenz zu beobachten. Damit ist in Verbindung der Messgrenze bei der GDMS-Analyse und der Photolumineszenz anzunehmen, dass eine Mg-Konzentration im Bereich von $\sim 10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ in die GaN-Schicht (Mo/W-Aufbau) eingebaut wurde.

Die Peaks im Bereich 3) sind einem internen Übergang von Eisen (Fe^{3+} , 1,299 eV) und dessen Phononenrepliken [83] sowie einem internen Übergang von Chrom (Cr^{4+} ,

1,193 eV) [77,194] zuzuordnen. Bei der Probe vom pBN/Mo-Aufbau sind beide Übergänge im Bereich von 1,193 – 1,299 eV, trotz einer höheren Konzentration an Eisen und Chrom, kaum zu identifizieren. Als Ursache kann eine insgesamt höhere Verunreinigungskonzentration (hauptsächlich B, Mg und Si) angenommen werden, welche die relative Intensität der internen Übergänge von Fe^{3+} und Cr^{4+} reduziert. Beispielsweise führt eine Dotierung mit Bor (B_{Ga}) zu einer Verringerung der Intensität der PL-Bänder aufgrund einer erhöhten Anzahl an nichtstrahlenden Rekombinationszentren [195]. Weitere PL-Bänder wie die gelbe Lumineszenz in Verbindung mit C [176], die blaue Lumineszenz in Verbindung mit Mg [173] sowie der interne Übergang von Mn^{3+} [196] wurden nicht beobachtet. Dies spricht für eine insgesamt geringe Konzentration und ist konsistent mit der GDMS-Analyse.

Zusätzlich zu der hohen Verunreinigungskonzentration (pBN/Mo-Aufbau) wurden in GaN-Schichten Hohlräume im Querschnitt und eine vermehrte Rissbildung beobachtet. Die Abbildung 4-4 zeigt typische GaN-Templates auf Saphir, welche mit dem pBN/Mo- (Abbildung 4-4a) und b)) und dem Mo/W-Aufbau (Abbildung 4-4c) und d)) hergestellt wurden. Für die mit dem pBN/Mo-Aufbau gezüchteten GaN-Schicht sind einige Risse an der Oberfläche, eine allgemein raue Oberfläche und Hohlräume im Querschnitt zu erkennen. Derartige Hohlräume wurden in einer mittels HF-VPE [20,26,157,159] abgeschiedenen GaN-Schicht unter der Verwendung von pBN-beschichteten Graphitkomponenten beobachtet [159]. Die ermittelte Borkonzentration innerhalb der gewachsenen GaN-Schicht war identisch zu der mittels GDMS detektierten Konzentration (ca. $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Bei den Untersuchungen wurde insgesamt geschlussfolgert, dass die entstandenen Hohlräume durch eine Akkumulation von Bor an prismatischen und pyramidalen Facetten entstanden sind.

Dieser Effekt kann die Bildung der beobachteten Hohlräume in den mittels HTVPE hergestellten GaN-Templates erklären. Nachdem die Borkonzentration um 3 Größenordnungen gesenkt wurde (Mo/W-Aufbau), sind nur noch vereinzelt Hohlräume am Interface von dem Saphir-Substrat und der GaN-Schicht beobachtbar (siehe Abbildung 4-4d)). Zusätzlich weist die Oberfläche der GaN-Schicht nach dem Umbau zum Mo/W-Aufbau eine deutlich glattere Oberfläche auf. Ähnliches wurde bei der HF-VPE nach dem Austausch der pBN-beschichteten Komponenten festgestellt [159].

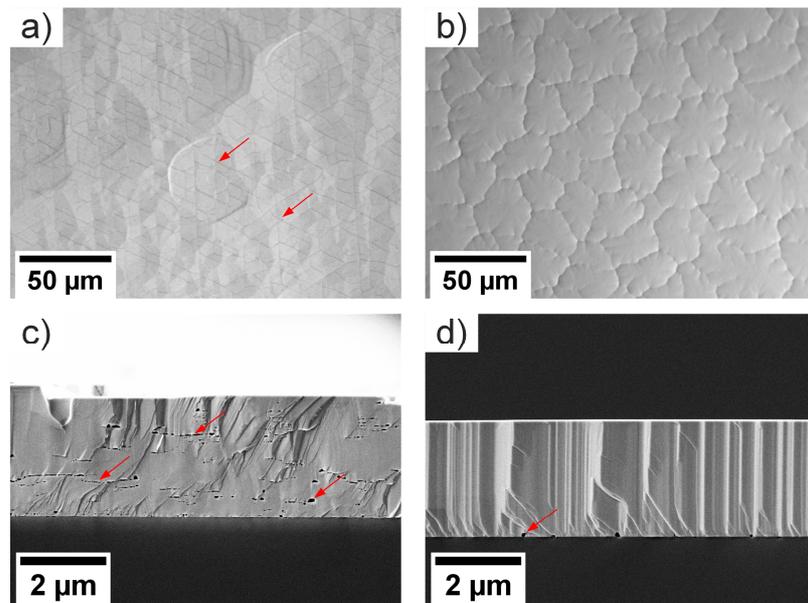


Abbildung 4-4: DIC-Draufsichtaufnahmen und REM-Querschnittsaufnahmen von typischen GaN-Templates auf Saphir gewachsen mit a), c) der pBN/Mo-Verdampfungszelle und b), d) der Mo/W-Verdampfungszelle. Pfeile indizieren Risse und Hohlräume.

Eine vermehrte Rissbildung, wie in Abbildung 4-4a) gezeigt, wurde für GaN-Schichten auf Saphir mit einer Schichtdicke $< 5 \mu\text{m}$ unter der Verwendung des pBN/Mo-Aufbaus beobachtet. Verunreinigungen können Einfluss auf die Verspannung einer GaN-Schicht nehmen und eine tensile Verspannung verursachen [131,197]. Dieser Effekt ist hier trotz einer hohen Borkonzentration und einem in der Basalebene 21% kleineren Gitterkonstante von BN [198,199] vernachlässigbar. Der Hauptgrund für die Rissbildung sind die Hohlräume, die durch die hohe Borkonzentration entstehen [159] und die kompressive Verspannung reduzieren können [200]. Nachdem die Borkonzentration insgesamt um 3 Größenordnungen gesenkt wurde, ist ebenfalls die erhöhte Tendenz zur Rissbildung in GaN-Templates mit einer Schichtdicke von $< 5 \mu\text{m}$ nicht mehr zu beobachten (siehe Abbildung 4-4b)).

Damit lässt sich zusammenfassen, dass eine erhöhte Borkonzentration zu einer deutlichen Störung des GaN-Wachstums mittels HTVPE führt, welche die Oberflächenstruktur negativ beeinflusst und die maximale Schichtdicke hinsichtlich eines rissfreien Wachstums begrenzt.

Ein wichtiger Aspekt ist die typische Verunreinigungskonzentration der GaN-Schichten beim Wachstum eines Templates und für das Überwachsen. In der Tabelle 4-2 sind die mittels GDMS bestimmten Verunreinigungskonzentrationen der GaN-Schichten in Abhängigkeit der Ga-Temperatur gezeigt. Die Abscheidung der GaN-Schichten wurde

bei einem Reaktordruck von 985 mbar ($T_{\text{Ga}} = 1300^{\circ}\text{C}$) und bei einem Reaktordruck von 55 mbar ($T_{\text{Ga}} = 1180^{\circ}\text{C}$) durchgeführt. Dabei ist die Ga-Temperatur T_{Ga} von 1300°C typisch für das Wachstum von dünnen GaN-Templates auf Saphir und T_{Ga} von 1180°C bei 55 mbar für das Überwachsen von dünnen GaN-Templates. Für Sauerstoff und Kohlenstoff wurden die Konzentrationen erneut mittels GDMS im Bereich von $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt und zeigt insgesamt bei den untersuchten Proben keine Abhängigkeit von der Ga-Temperatur. Die Verunreinigungskonzentrationen von einigen Metallen (Ti, Zn, K, Mo, W) liegen erneut unterhalb der jeweiligen Messgrenze (siehe Abschnitt 6.2).

Tabelle 4-2: Verunreinigungskonzentrationen mit der Mo/W-Verdampfungszelle bei einer Ga-Temperatur T_{Ga} von 1300°C und 1180°C .

Element	Konzentration $1 \cdot 10^{17} (\text{cm}^{-3})$	
	$T_{\text{Ga}} = 1300^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{Ga}} = 1180^{\circ}\text{C}$
B	0,52	0,10
Al	1,00	0,18
Si	1,10	0,34
Mg	0,18	<0,01
Na	0,28	0,05
Cr	0,14	0,03
Mn	0,12	0,03
Fe	0,93	0,19
Ni	0,14	0,02
Gesamt	4,41	0,94

Unabhängig von der Ga-Temperatur sind Aluminium, Silizium, Eisen und Bor die Hauptverunreinigungen und sind bei einer Ga-Temperatur von 1300°C um ca. 550%, 320%, 490% und 520% erhöht. Magnesium wurde bei einer Ga-Temperatur von 1300°C erneut nachgewiesen und ist um mindestens 1800% erhöht. Mit den weiteren metallischen Verunreinigungen ist die Gesamtverunreinigungskonzentration insgesamt um 470% auf $4,41 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erhöht. Damit ist die Verunreinigungskonzentration beim Wachstum von GaN-Templates auf Saphir deutlich erhöht (Abschnitt 4.2). Die Ursache ist eine erhöhte Desorptionsrate von Elementen der Reaktorkomponenten aufgrund der insgesamt höheren Temperaturen.

Die PL-Spektren für beide GDMS-Proben sind in der Abbildung 4-5 zeigt. Die Spektren sind erneut auf die Intensität der NBE normiert. Für beide Temperaturen werden die identischen Defektbänder identifiziert. In den Spektren dominiert die UV- und NBE-Lumineszenz [49] sowie die beiden internen Übergänge von Fe^{3+} [83] und Cr^{4+} [77,194].

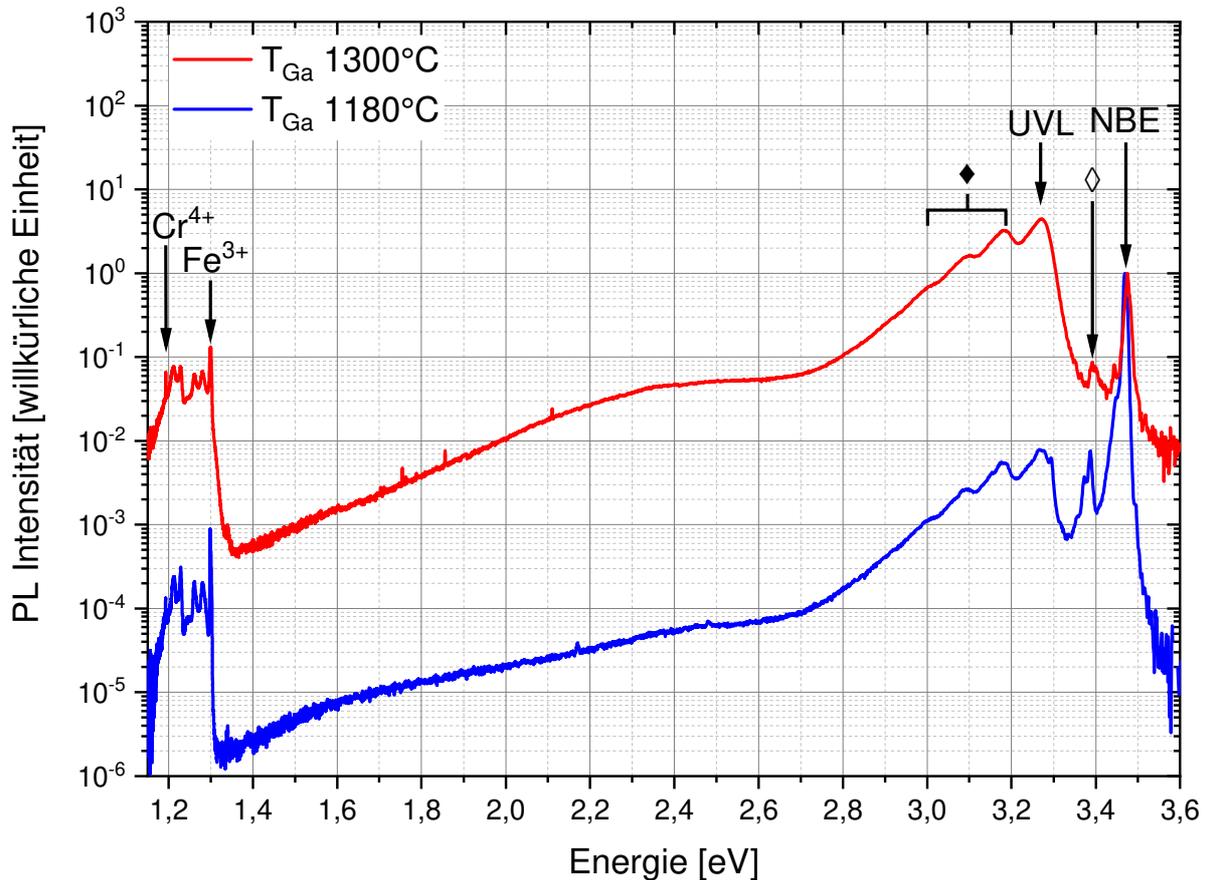


Abbildung 4-5: Photolumineszenz-Spektren für eine Ga-Temperatur von 1300°C und 1180°C. Die Spektren sind auf die Intensität der NBE-Lumineszenz normiert und bei einer Messtemperatur von 15K aufgenommen. Die Symbole \diamond und \blacklozenge fassen die Phononenrepliken von der NBE und UVL zusammen.

Auch hier kann ein Verhältnis der NBE- zur UVL-Intensitäten zur qualitativen Aussage über die Konzentration von Verunreinigungen genutzt werden [193]. Dieses Verhältnis ist 0,22 (T_{Ga} : 1300°C) und 127 (T_{Ga} : 1180°C). Das deutet auf eine deutliche Erhöhung der Konzentration von Donatoren (Si_{Ga} , O_{N}) und Akzeptoren (Mg_{Ga}) bei einer höheren Ga-Temperatur hin und korreliert mit dem Ergebnis der GDMS-Analyse (siehe Tabelle 4-2) hinsichtlich der Si- und Mg-Konzentration. Die höhere Intensität der UVL liegt hier aufgrund des hohen Locheinfangkoeffizienten hauptsächlich an der erhöhten

Konzentration des Akzeptors (Mg_{Ga}) [49,81]. Somit ist die Verunreinigungskonzentration der GaN-Schichten von der Ga-Temperatur T_{Ga} abhängig und beeinflusst neben den verwendeten Reaktorkomponenten die bandkannennahe und Defekt-Lumineszenz zusätzlich. Zur Abscheidung von GaN-Schichten mit einer möglichst geringen Verunreinigungskonzentration ist eine niedrige Ga-Temperatur zu bevorzugen.

Abschließend werden die typischen Verunreinigungskonzentrationen der HTVPE zur Einordnung mit denen von kommerziellen Methoden (MOVPE und HVPE) verglichen. Die Tabelle 4-3 zeigt die typischen Verunreinigungskonzentrationen mittels HVPE und MOVPE hergestellten GaN-Schichten (0001 Orientierung und Ga-Polarität) im Vergleich zur HTVPE.

Tabelle 4-3: Vergleich von typischen Verunreinigungskonzentrationen in GaN-Schichten, welche mittels HVPE, MOVPE und HTVPE hergestellt wurden. Die bei der HTVPE angegebenen Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentrationen entsprechen der Größenordnung der abgeschätzten Werte mittels GDMS.

Element	HTVPE	MOVPE	HVPE	HVPE
	GDMS	SIMS	SIMS	GDMS ^[79]
	$10^{16} [cm^{-3}]$	$10^{16} [cm^{-3}]$	$10^{16} [cm^{-3}]$	$10^{16} [cm^{-3}]$
B	1,03	-	-	1,60
Al	1,80	-	-	2,70
Si	3,45	0,6-1 ^[55,61,62,201]	0,5-20 ^[11,70-74,78,202-205]	14,00
Mg	<0,15	-	<0,03-0,05 ^[70,71,206]	0,06
Na	0,49	-	-	0,14
Cr	0,29	-	0,022 ^[72]	0,24
Mn	0,27	-	0,1-2,3 ^[71,76]	-
Fe	1,87	-	<0,1-0,5 ^[70-72,76]	1,20
Ni	0,19	-	<0,3 ^[72]	0,02
Ti	<0,04	-	-	0,04
Zn	<0,28	-	<5 ^[70]	-
O	~10,00	0,6-5 ^[7,55,61,201]	<0,7-20 ^[11,70-74,78,203,204,207]	-
C	~1,00	0,1-10 ^[7,9,55,56,61,201]	<0,2-4 ^[11,70-74,78,203,204,207]	-

Bei der MOVPE werden die Verunreinigungskonzentrationen von Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff mit der SIMS bestimmt. Die Verunreinigungskonzentrationen bei der HVPE werden mittels SIMS und GDMS bestimmt.

Die Konzentrationen der benannten Hauptverunreinigungen (Bor, Aluminium, Silizium und Eisen) der HTVPE sind mit $1 \cdot 10^{16} - 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ insgesamt mit denen in HVPE GaN-Schichten vergleichbar. Einzig Eisen ist leicht oberhalb des oberen Grenzwerts ($1,87 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zu $<0,1 \cdot 10^{16} - 1,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Die weiteren Verunreinigungskonzentrationen von Mn, Cr, Ti, Ni und Zn sind mit denen aus der HVPE bekannten Konzentrationen ebenso vergleichbar. Dahingegen ist die Natriumkonzentration im Vergleich zur HTVPE um 350% niedriger. Bei der MOVPE wird im Vergleich zur HTVPE eine bis zu 80% niedrigere Siliziumkonzentration erreicht. Die abgeschätzte Größenordnung der Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentration bei der HTVPE ist insgesamt ebenso mit den Konzentrationen der kommerziellen Methoden vergleichbar.

Die Abbildung 4-6 zeigt typische PL-Spektren für GaN-Schichten, welche mittels HVPE, MOVPE und HTVPE hergestellt wurden. Zur Vergleichbarkeit sind die Spektren erneut auf die Intensität der NBE normiert. Neben den bereits beschriebenen Defektbänder der UVL mit den Phononenrepliken (\blacklozenge) und der NBE mit deren Phononenrepliken (\blacklozenge) sind bei der MOVPE- und HVPE-Probe zusätzliche Defektbänder zu beobachten. Für die MOVPE-Probe ist die gelbe Lumineszenz (YL1) mit einem Maximum im Bereich von $\sim 2,25 \text{ eV}$ zu erkennen. Diese wird einem DAP-Übergang mit Kohlenstoff (C_N) als tiefer Akzeptor zugewiesen [174], welcher typisch für die MOVPE aufgrund der Ga-Präkursoren (TEGa und TMGa) ist [7,9,56]. Für die HVPE-Probe ist eine typische grüne Lumineszenz (GL1) mit einem Intensitätsmaximum bei $2,4 \text{ eV}$ zu erkennen. Der Ursprung des Defektbands ist noch nicht geklärt [65,176,208]. Ausschließlich für die HTVPE- und der HVPE-Probe wurden die internen Übergänge von Fe^{3+} und dessen Phononenrepliken [83] und Cr^{4+} [77,194] detektiert. Das Intensitätsverhältnis der NBE zur UVL für die MOVPE- und HVPE-Probe ergibt einen Wert von 198 und 33. Bei der HTVPE-Probe liegt das Verhältnis mit 127 zwischen den beiden Methoden und unterstreicht die Vergleichbarkeit der typischen Verunreinigungskonzentrationen mit denen von kommerziellen Wachstumsmethoden.

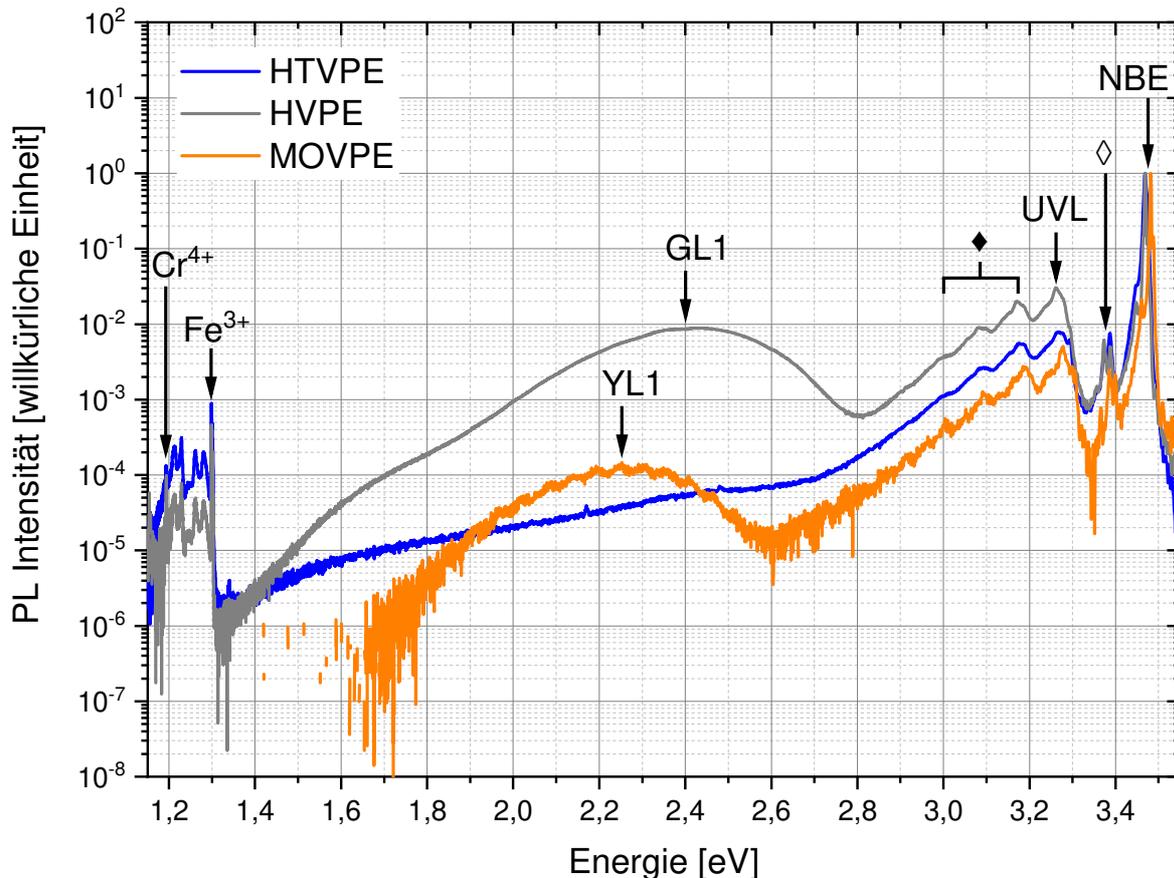


Abbildung 4-6: Typische PL-Spektren von GaN-Schichten, welche mit der HVPE, MOVPE und HTVPE hergestellt wurden. Die wichtigsten Defektbänder sind mit NBE – bandkantennahe Lumineszenz, UVL – ultraviolette Lumineszenz, GL1 – grüne Lumineszenz und YL1 – gelbe Lumineszenz gekennzeichnet. Die PL-Spektren wurden bei einer Messtemperatur von 15K aufgenommen und sind auf die Intensität der NBE normiert. Die Symbole \diamond und \blacklozenge fassen die Phononenrepliken von der NBE und UVL zusammen.

Zusammenfassend zeigte sich eine eindeutige Abhängigkeit der Verunreinigungs-konzentration der GaN-Schichten von den verwendeten Materialien für die Verdampfungszelle und von der Ga-Temperatur. Die Hauptverunreinigungen bei der HTVPE sind Silizium, Aluminium, Eisen und Bor. Eine hohe Kontamination von Bor ($\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, pBN/Mo-Verdampfungszelle) führt zur Bildung von Hohraumstrukturen innerhalb der GaN-Schicht, welche die kritische Schichtdicke durch eine vermehrte Rissbildung unterhalb von $5 \mu\text{m}$ begrenzt. Die Verwendung einer Verdampfungszelle aus Mo/W führt insgesamt zu einer deutlich geringeren Verunreinigungs-konzentration (\sim Faktor 100). Die erreichte Gesamtverunreinigungs-konzentration von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ist insgesamt mit den kommerziell angewendeten Methoden der MOVPE und HVPE vergleichbar, welche sich in typischen PL-Spektren bestätigt.

4.2 Optimierung der Abscheidung von GaN auf Saphir-Substraten

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse zur systematischen Optimierung der im Abschnitt 3.4 vorgestellten Züchtungsprozedur zur Abscheidung von GaN auf Saphir-Substraten vorgestellt und diskutiert. Dabei wurde der Einfluss der Nitridierung, des Temperns von NT-Nukleationsschichten und der Koaleszenz auf die Eigenschaften der GaN-Schichten untersucht. Die verwendeten Kriterien für die Optimierung der Züchtungsprozedur sind hauptsächlich die Versetzungsdichte und die Oberflächenmorphologie einer GaN-Schicht. Für die Züchtungen wurde der in Abschnitt 4.1 beschriebene Aufbau verwendet. Die Charakterisierung der GaN-Schichten erfolgte mittels Differentialinterferenzkontrast (DIC)-Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM) und hochauflösender Röntgendiffraktometrie (HRXRD).

4.2.1 Nitridierung der Saphiroberfläche

Die Nitridierung der Saphiroberfläche wird bei der MOVPE häufig für eine Verbesserung der Kristallqualität angewendet [92,144,209–212] und folgend wird der Einfluss bei der HTVPE diskutiert. Für die Abscheidung der NT-Nukleationsschicht bei 500°C wurde eine Wachstumsrate von ~250 nm/h und ein V/III-Verhältnis von ~1800 eingestellt, welches mit der Simulation des Konzentrationsfelds mittels Comsol-Multiphysics [22,162] abgeschätzt wurde. Das abgeschätzte V/III-Verhältnis liegt in einem typischen Bereich, wie es bei der MOVPE [209,210,213,214] für die Abscheidung von Ga-polaren GaN verwendet wird. In der Abbildung 4-7 sind getemperte GaN-Nukleationsschichten nach der Abscheidung von 50 nm und 20 nm dicken NT-Nukleationsschichten ohne (Abbildung 4-7a) und d)) und mit einer vorherigen Nitridierung der Saphiroberfläche bei 800°C (Abbildung 4-7b) und e)) und 1080°C (Abbildung 4-7c) und f)) gezeigt. Die Nitridierung erfolgte 5 min mit einem NH₃-Fluss von 400 sccm.

In der Abbildung 4-7a) sind einige größere Nukleationsinseln mit einer Mehrzahl kleinerer Nukleationsinseln nach dem Tempern einer 50 nm dicken Nukleationsschicht zu erkennen. Vergleichbares ist in der Abbildung 4-7d) zu erkennen, bei denen allerdings eine Nukleationsschicht mit einer Schichtdicke von 20 nm getempert wurde.

Die Nitridierung bei einer Substrattemperatur von 800°C und einer Nukleationsschichtdicke von 50 nm führt zu insgesamt größeren, zusammenhängenden Nukleationsinseln wie sie in der Abbildung 4-7b) zu erkennen sind. Es entsteht der Eindruck, dass insgesamt eine geringere Anzahl von Nukleationsinseln während des Temperns gebildet wurde. Zudem sind zwischen den größeren Nukleationsinseln nur vereinzelt kleinere Nukleationsinseln zu erkennen. Das Tempern einer 20 nm dicken Nukleationsschicht (Abbildung 4-7e)) führt zu einer nochmals deutlichen Verringerung der Inselanzahl, sodass nur vereinzelt kleinere Inseln vorhanden sind.

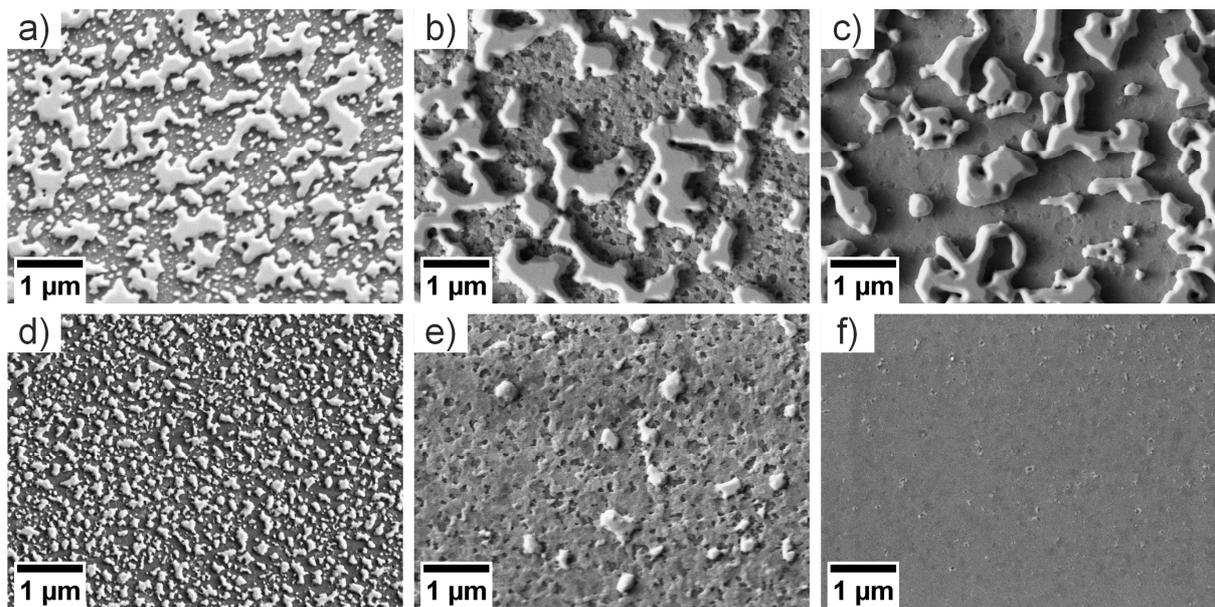


Abbildung 4-7: 50 nm (obere Reihe) und 20 nm (untere Reihe) getemperte GaN-Nukleationsschichten. a), d) ohne Nitridierung der Saphiroberfläche, b), e) mit einer Nitridierung der Saphiroberfläche bei 800°C und c), f) mit einer Nitridierung der Saphiroberfläche bei 1080°C.

Eine höhere Substrattemperatur von 1080°C während der Nitridierung führt in Verbindung einer Nukleationsschichtdicke von 50 nm insgesamt zu kleineren Nukleationsinseln im Vergleich zu einer Nitridierung bei 800°C (Abbildung 4-7b) und c)). Weiterhin sind nur vereinzelt kleinere Nukleationsinseln zwischen den größeren Nukleationsinseln vorhanden. In Verbindung einer 20 nm dicken Nukleationsschicht sind nach dem Tempern keine Nukleationsinseln vorhanden. Diese Tendenz spricht für eine schlechte Benetzung der Nukleationsinseln nach der Nitridierung der Saphiroberfläche wie es schon von G. Lukin bei der HTVPE beobachtet wurde [22]. Eine schlechte Benetzung resultiert in einer höheren Oberfläche der Nukleationsinseln, wodurch eine erhöhte Zersetzungsrate gegenüber gut benetzenden Nukleationsinseln angenommen werden kann. Die erhöhte Zersetzungsrate führt zu

einer vollständigen Verdampfung der gebildeten Nukleationsinseln während des Temperns (20 nm Nukleationsschicht und Nitridierung bei 800°C und 1080°C).

Zwischen den einzelnen Nukleationsinseln ist zudem eine unterschiedliche Oberfläche erkennbar, die sich je nach Vorbehandlung unterscheidet. Die Abbildung 4-8 zeigt eine EDX-Analyse (Beschleunigungsspannung von 20 kV) von der Probenoberfläche nach dem Tempern von 20 nm dicken Nukleationsschichten (Nitridierung bei 800°C und 1080°C, Abbildung 4-7e) und f)). Neben den erwarteten Elementen Sauerstoff und Aluminium (Saphir), kann Gallium eindeutig identifiziert werden. Das Stickstoffsignal ist nur schwach ausgeprägt. In [215] wurde bei einer getemperten Nukleationsschicht mit einer sehr geringen Inseldichte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eine darunterliegende durchgehende Nukleationsschicht nachgewiesen, welche aufgrund der vorherigen Nitridierung der Saphiroberfläche entstand. Mit dem Ergebnis der EDX-Analyse der Proben (Abbildung 4-7e) und f)) kann hier eine ähnliche Struktur vermutet werden, sodass nicht die gesamte Nukleationsschicht zersetzt wurde und eine benetzende Nukleationsschicht zurückbleibt, wie sie von der MOVPE bekannt ist [96,144,215]. Da jedoch eine derartige Nukleationsschicht aufgrund einer geringen Stapelfehlerdichte und eines bevorzugten kolumnaren Wachstums zu einer deutlich erhöhten Versetzungsdichte führt [96], wurden diese getemperten Nukleationsschichten (20 nm Dicke) nicht überwachsen.

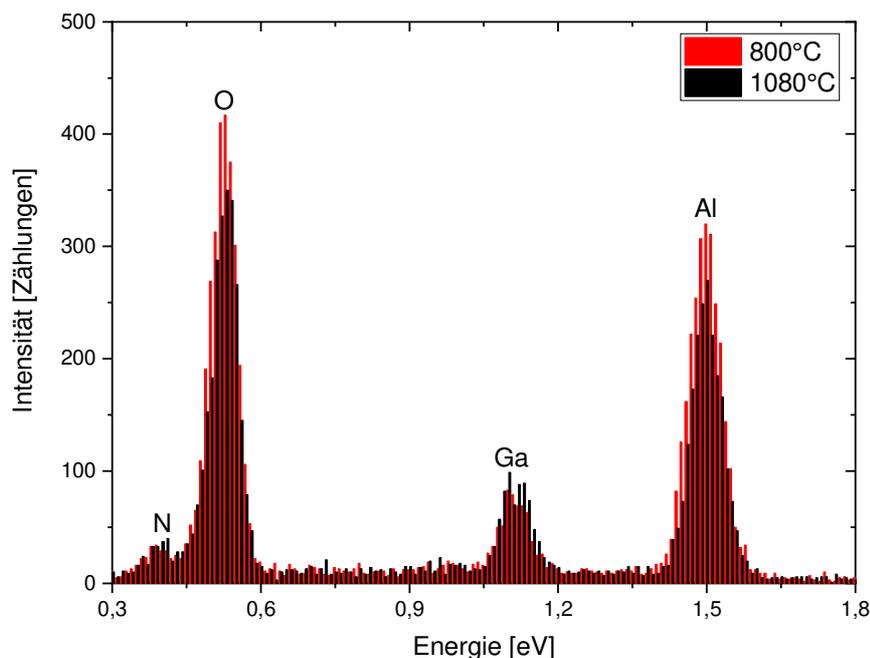


Abbildung 4-8: EDX-Analyse der Probenoberfläche nach dem Tempern von 20 nm dicken Nukleationsschichten und einer Nitridierung bei 800°C und 1080°C.

Zur Untersuchung des Einflusses der Substratvorbehandlung auf die Kristallqualität wurden die Nukleationsinseln (50 nm Nukleationsschichtdicke) 1 Std. mit einer Wachstumsrate von $3,4 \mu\text{m/h}$ überwachsen. Dazu wurden ein Ammoniakfluss von 400 sccm und ein Wasserstofffluss von 600 sccm (20%) eingestellt. Die resultierenden Oberflächenmorphologien sind in der Abbildung 4-9 gezeigt.

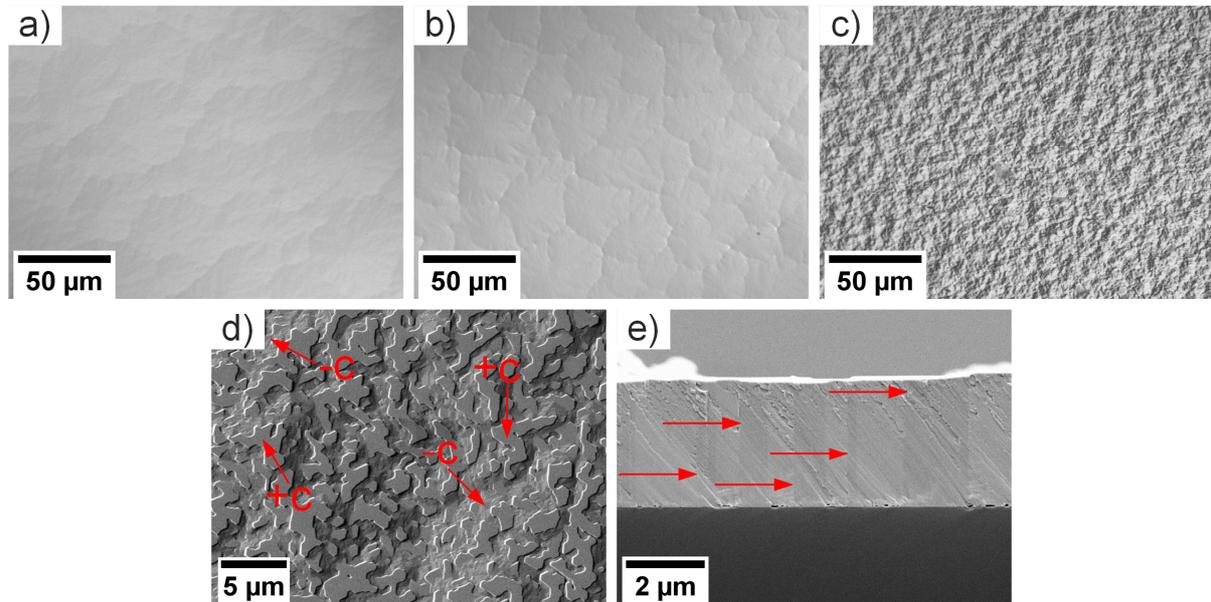


Abbildung 4-9: DIC-Draufsichtaufnahmen von GaN-Templates mit 50 nm dicken Nukleationsschichten a) ohne Nitridierung, b) mit einer Nitridierung bei 800°C und c) mit einer Nitridierung bei 1080°C . Die Abbildung d) und e) zeigen eine REM-Aufnahme von der Oberfläche und dem Querschnitt der Probe c). Die Pfeile in e) deuten Inversionsdomänen an.

In den ersten zwei Fällen sind vollständig geschlossene GaN-Schichten mit einer Mosaikstruktur erkennbar. Die Ausdehnung der Körner beträgt ca. $20 - 50 \mu\text{m}$. Nach einer Nitridierung bei 1080°C (Abbildung 4-9c) erscheint die Oberfläche sehr rau ohne eine erkennbare Mosaikstruktur. Die raue Oberfläche deutet auf eine mögliche N- oder gemischte-Polarität hin. Die Polarität einer GaN-Nukleationsschicht ist im Allgemeinen von der Konfiguration der Grenzfläche abhängig [92,216]. Bei einer nitridierten Saphiroberfläche wurde von Sumiya et al. eine nicht-stöchiometrische $\text{AlO}_x\text{N}_{1-x}$ Oberfläche nachgewiesen, bei der eine -c-Polarität vermutet wurde [36]. Diese nicht-stöchiometrische $\text{AlO}_x\text{N}_{1-x}$ Oberfläche fördert ein Wachstum von N-polaren GaN. Durch die intensive Nitridierung kann hier die Polarität der gesamten GaN-Schicht beeinflusst werden. Die Nitridierung führt prinzipiell zu einer Anreicherung von Stickstoff auf der Oberfläche, während die Abscheidung der NT-Nukleationsschicht zu einer Anreicherung von Gallium durch die geringe Dissoziationseffizienz von NH_3 führt.

Für das Wachstum von glatten, spiegelnden GaN-Schichten ist eine Ga-reiche Oberfläche der NT-Nukleationsschicht notwendig [210].

Die REM-Querschnittsaufnahme (Abbildung 4-9e)) der Probe zeigt einige Kontrastbereiche, die auf Inversionsdomänen (IDs) hinweisen [22,217]. In der REM-Draufsichtaufnahme (Abbildung 4-9d)) ist eine wechselnde Oberflächenstruktur erkennbar, welche im Querschnitt durch Stufen angedeutet ist. Basierend auf den Ergebnissen von Kirste et al. [218] entsprechen die in der REM-Draufsichtaufnahme (Abbildung 4-9d)) glatt erscheinenden Bereiche einer Ga-polaren Oberfläche und die rauen Bereiche einer Oberfläche mit einer gemischten Polarität. Ein weiterer Hinweis auf eine gemischte Polarität ist die makroskopisch erscheinende milchige Oberfläche [219]. Daraus lässt sich schließen, dass die Oberfläche der GaN-Schicht aus einer wechselnden Polarität resultiert. Zudem ist die Zersetzungsrates einer N-polaren (-c) Oberfläche bei der verwendeten Substrattemperatur höher als für eine Ga-polare (+c) Oberfläche, welche die Höhenunterschiede in der REM-Querschnittsaufnahme erklärt [35].

Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven für den 0002-Reflex und den $30\bar{3}2$ -Reflex sowie die daraus bestimmten Versetzungsdichten von den überwachsenen GaN-Nukleationsinseln in Abhängigkeit der Substratvorbehandlung sind in der Tabelle 4-4 zusammengefasst. Es ist insgesamt kein Einfluss der Nitridierung auf die Versetzungsdichte einer GaN-Schicht zu erkennen.

Tabelle 4-4: Halbwertsbreiten der 0002- und $30\bar{3}2$ -Rockingkurven und die daraus resultierenden Versetzungsdichten von GaN-Schichten für verschiedene Vorbehandlungen des Saphir-Substrates.

Nitridierung	Halbwertsbreite		Versetzungsdichte		
	0002 [arcsec]	$30\bar{3}2$ [arcsec]	ρ_s [10^8 cm^{-2}]	ρ_e [10^8 cm^{-2}]	ρ_{tot} [10^8 cm^{-2}]
Ohne	425 ± 21	850 ± 85	$3,6 \pm 0,4$	$49,8 \pm 10,5$	$53,4 \pm 10,9$
800°C	453 ± 23	843 ± 84	$4,1 \pm 0,4$	$49,0 \pm 10,3$	$53,1 \pm 10,7$
1080°C	434 ± 22	831 ± 83	$3,8 \pm 0,4$	$47,6 \pm 10,0$	$51,4 \pm 10,4$

Die geringe Benetzung der Nukleationsinseln könnte auf eine höhere Verkippung und Verdrehung [22] der Inseln zueinander hindeuten und zu einer erhöhten Bildung von Versetzungen während der Koaleszenz der Nukleationsinseln führen [91,96]. Der sichtbar geringere Bedeckungsgrad gegenüber einer Schicht ohne Nitridierung

begünstigt das Wachstum von GaN auf der vermuteten „2D-Nukleationsschicht“ und damit die gemischte Polarität sowie die resultierende Versetzungsdichte. Eine GaN-Schicht mit einer „2D-Nukleationsschicht“ weist eine deutlich erhöhte Stufenversetzungsdichte durch das kolumnare Wachstum auf, welches die Struktur der Subkorn Grenzen mit hoher Stufenversetzungsdichte der Nukleationsschicht repliziert [96].

Weil eine Nitridierung keinen positiven Effekt auf die Versetzungsdichte und teilweise einen negativen Effekt auf die Oberflächenstruktur bei der HTVPE hat, wird diese Prozessstufe für das weitere Wachstum nicht angewendet.

4.2.2 Tempern von NT-Nukleationsschichten

Das Tempren von Nukleationsschichten bei einer erhöhten Temperatur, oftmals auch Rekristallisation (40 – 50% der Schmelztemperatur von GaN) genannt, ist eine Möglichkeit die Nukleationskeimdichte einzustellen [220,221] und nimmt Einfluss auf die resultierende Versetzungsdichte eines GaN-Templates [137,142,215]. Der Startpunkt des Prozessschritts ist eine bei 500°C abgeschiedene defektreiche NT-Nukleationsschicht [96,102,104,107] und stellt die Nukleationskeime für das folgende Hochtemperaturwachstum bereit. Dabei spielt die Zusammensetzung der Gasatmosphäre während des Temprens eine entscheidende Rolle. Wasserstoff und Ammoniak sind zwei Reaktionsgase, die die Stabilität der Nukleationsschicht beeinflussen. Wasserstoff fördert die Zersetzung einer Nukleationsschicht und erhöht die Mobilität von Gallium auf der Substratoberfläche [220]. Ammoniak wirkt dagegen stabilisierend und verringert die Zersetzung der Nukleationsschicht [222,223]. Damit wirken beide Gase gegenläufig, wobei beide für die Bildung von GaN-Nukleationsinseln nötig sind. Wasserstoff wurde während des Temprens über den Gruppe-III-Fluss und Ammoniak über den Gruppe-V-Fluss in den Reaktor eingeströmt (siehe Abbildung 3-3). Darüber lässt sich für den Reaktor ein H_2/NH_3 -Verhältnis definieren. Über das H_2/NH_3 -Verhältnis ist ein Gleichgewicht zwischen Zersetzung und Stabilisierung einzustellen, welches in einer möglichst geringen Versetzungsdichte der anschließend koaleszierten GaN-Inseln resultiert. Je nach Reaktorgeometrie, inklusive der Zuleitung der Reaktionsgase, und Temperaturfeld kann sich das optimale Verhältnis aufgrund eines veränderten Konzentrationsfelds und Dissoziationsrate der Gasspezies (H_2 und NH_3) unterscheiden [143]. Für die Untersuchung wurde die Wasserstoffkonzentration bei 20% im Gesamtfluss (3,0 slm) eingestellt und der Ammoniakfluss zwischen 50 und 400 sccm variiert. Dies führt zu einem H_2/NH_3 -Verhältnis von 1,5 bis 12. Die Abbildung 4-10 zeigt 30 nm dicke Nukleationsschichten, welche bei einem variierten H_2/NH_3 -Verhältnis 5 min bei einer Substrattemperatur von 1080°C getempert wurden.

Es ist zunächst zu erkennen, dass mit einer Variation des Ammoniakflusses unterschiedliche Morphologien der Nukleationsinseln eingestellt werden können und keine Ga-Tropfen auf der Oberfläche gebildet wurden. Ein hohes H_2/NH_3 -Verhältnis von 12 (Abbildung 4-10a)) führt zu einigen größeren und vielen kleineren Nukleationsinseln. Bei einem geringeren H_2/NH_3 -Verhältnis von 6 (Abbildung 4-10b)) sind die Nukleationsinseln insgesamt größer und haben einen höheren Anteil an c-Fläche. Es

sind weiterhin zwischen den wenigen größeren Nukleationsinseln eine Vielzahl an kleineren Nukleationsinseln zu erkennen. Bei einer weiteren Verringerung des H_2/NH_3 -Verhältnisses auf 3 und 1,5 (Abbildung 4-10d)) sind nur noch vereinzelt isolierte Nukleationsinseln zu erkennen, wodurch die Nukleationsinseln nach dem Tempern zunehmend nicht mehr einfach voneinander zu unterscheiden sind und erscheinen wie ein Netzwerk von Nukleationsinseln. Insgesamt ist eine Tendenz zu Nukleationsinseln mit einem höheren Anteil an c-Fläche mit sinkenden H_2/NH_3 -Verhältnis zu beobachten.

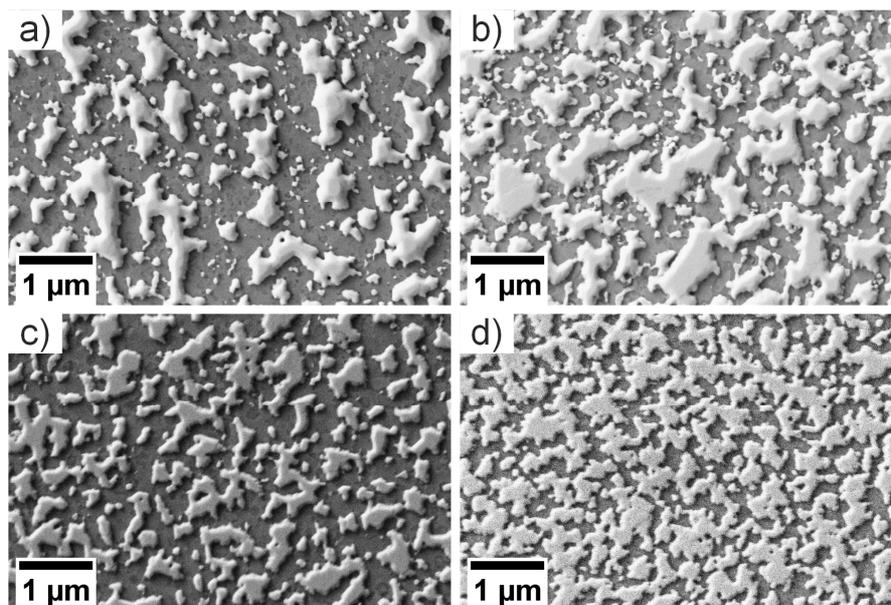


Abbildung 4-10: NT-Nukleationsschichten nach dem Tempern mit einem Ammoniakfluss von a) 50 sccm, b) 100 sccm, c) 200 sccm und d) 400 sccm. Daraus ergibt sich mit einer konstanten Wasserstoffkonzentration von 20% absteigend ein H_2/NH_3 -Verhältnis von 12, 6, 3 und 1,5.

Die repräsentativen REM-Draufsichtaufnahmen wurden verwendet, um eine Nukleationsinselgrößenverteilung in Abhängigkeit des H_2/NH_3 -Verhältnisses zu bestimmen. Dazu wurde das Bildbearbeitungsprogramm ImageJ [224] verwendet. Zur besseren Unterscheidung des Substrates und der Nukleationsinseln wurde zunächst der Hintergrund angepasst. Anschließend wurden im jeweiligen Bild durch Einstellung eines Grauwertschwellenwerts die Bereiche der Nukleationsinseln markiert. Aufgrund ihrer teilweise starken Vernetzung wurde eine partielle Koaleszenz von mehreren Nukleationsinseln mit betrachtet. Eine Nichtberücksichtigung von partieller Koaleszenz von Nukleationsinseln kann zur Unterschätzung der Nukleationsinseldichte führen [221]. Dazu wurden zur Auswertung Verjüngungen der Nukleationsinseln als Stellen von partieller Koaleszenz angenommen (siehe rote Pfeile in Abbildung 4-11b)). Die Fläche einer Nukleationsinsel wurde auf Basis der Pixelanzahl und der Größe

eines Pixels bestimmt. Ein Pixel repräsentiert eine Fläche von $\sim 3,5 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^2$. Davon ausgehend wurde eine minimale Inselgröße von $1,038 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2$ (3 Pixel) angenommen, um mögliche einzelne Artefakte auszuschließen. Die Abbildung 4-11 zeigt den Vergleich einer REM-Draufsichtaufnahme und eines aus dem oben beschriebenen Verfahren resultierenden Bilds, mit welchem die Nukleationsinselgrößenverteilung ausgewertet wurde. Diese wurde genutzt um wichtige Kennzahlen für eine optimal getemperte Nukleationsschicht zu identifizieren. Als Kriterium wurde die Versetzungsdichte eines GaN-Templates verwendet. Dazu wurde die Inselanzahl, bzw. Inseldichte, der Bedeckungsgrad, der Median- und Mittelwert der Größe einer Nukleationsinsel sowie die Spannweite der Nukleationsinselgrößenverteilung bestimmt.

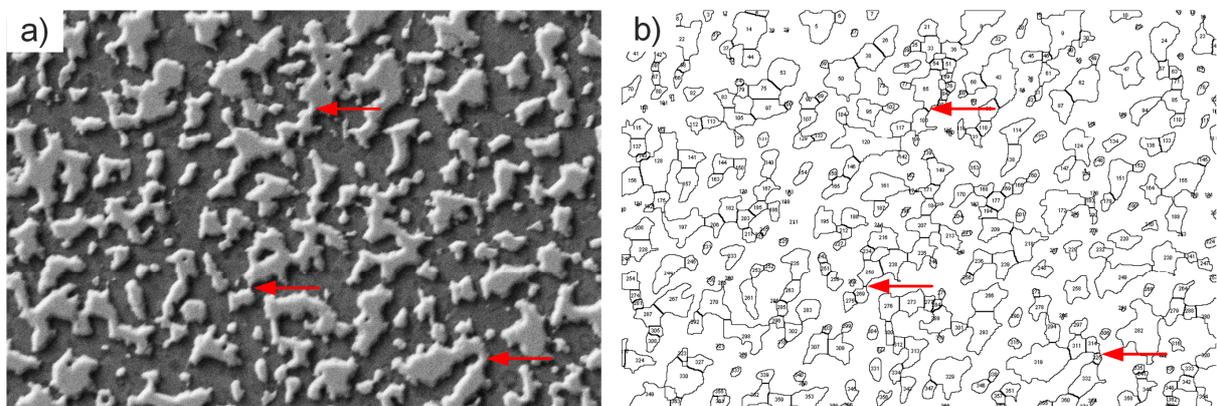


Abbildung 4-11: Vergleich einer REM-Draufsichtaufnahme a) und einer resultierenden Ausgabe der graphischen Inselgrößenverteilung nach der Auswertung mittels ImageJ b) für ein H_2/NH_3 -Verhältnis von 3. Rote Pfeile markieren Beispiele von partieller Koaleszenz zwischen Nukleationsinseln.

In der Abbildung 4-12 und Abbildung 4-13 sind die Nukleationsinselgrößenverteilungen sowie die prozentuale Akkumulation σ der Nukleationsinseln für die H_2/NH_3 -Verhältnisse von 1,5 bis 12, welche in Größenklassen (μm^2) unterteilt sind, gezeigt. Die Breite einer Größenklasse entspricht $3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$. Über einem unteren und oberen Grauwertschwellenwert wurden die angezeigten Fehler bestimmt. Im Abschnitt 6.4 sind die für die Statistik verwendeten Bilder zu finden.

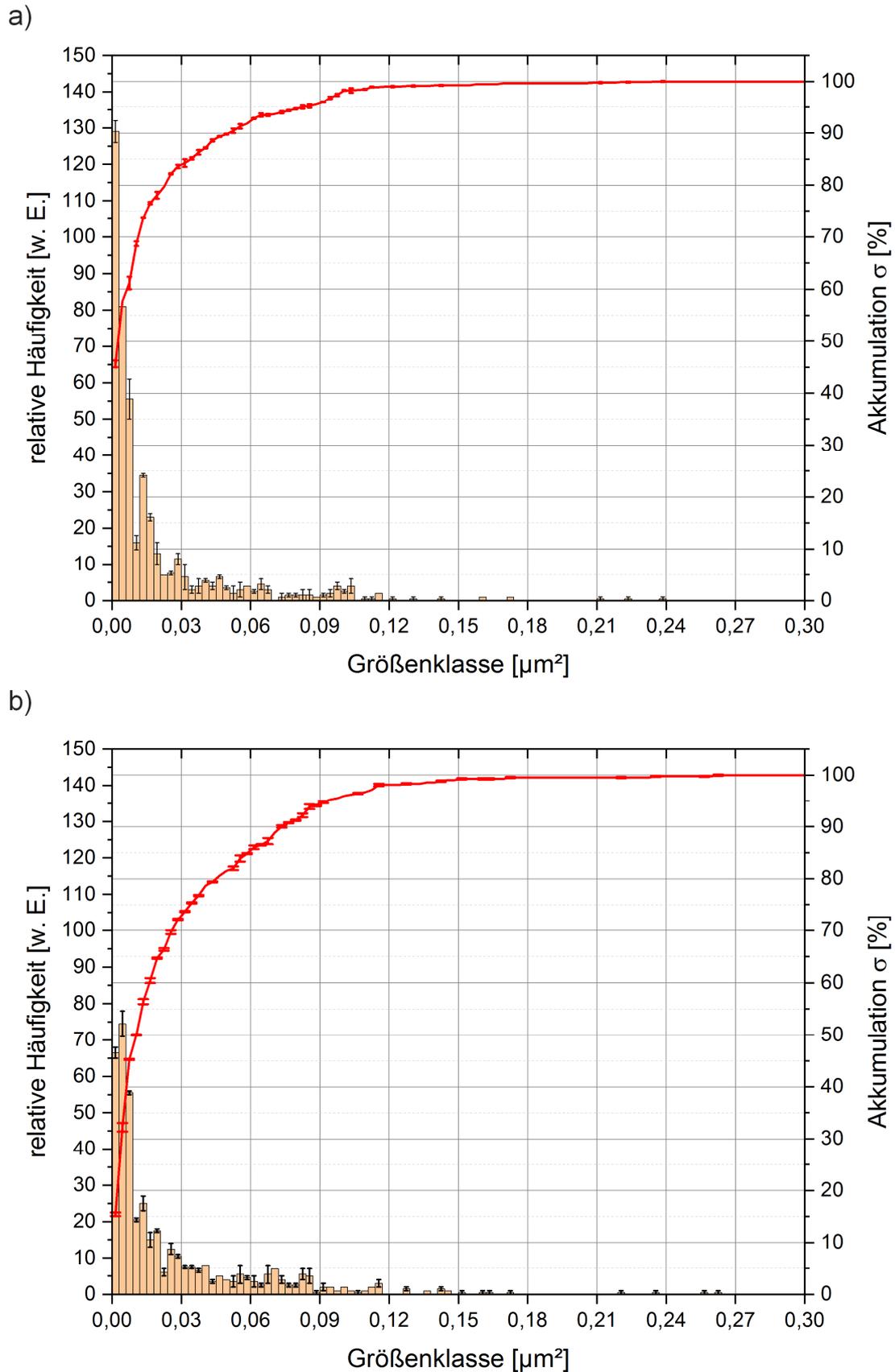


Abbildung 4-12: Nukleationsinselgrößenverteilung eingeteilt in Größenklassen und die prozentuale Akkumulation σ für ein H_2/NH_3 -Verhältnis von a) 12 und b) 6.

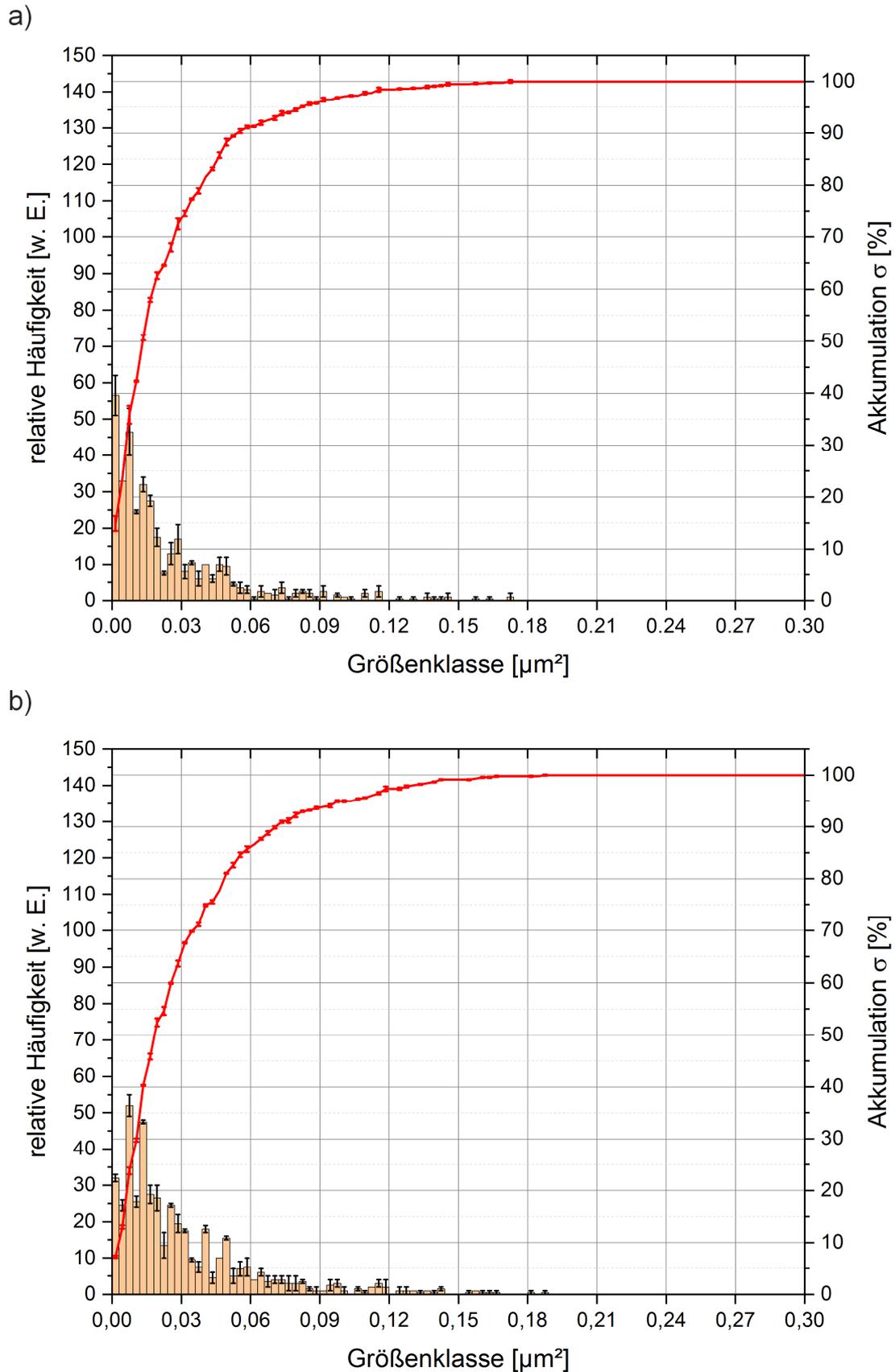


Abbildung 4-13: Nukleationsinselgrößenverteilung eingeteilt in Größenklassen und die prozentuale Akkumulation σ für ein H_2/NH_3 -Verhältnis von a) 3 und b) 1,5.

Anhand der Diagramme ist zunächst zu erkennen, dass bei einem H_2/NH_3 -Verhältnis von 12 ca. 45% der Nukleationsinseln eine Fläche von $<3,0 \cdot 10^{-3} \mu m^2$ aufweisen. Die relative Häufigkeit fällt zu größeren Nukleationsinselflächen stark ab, bis nur noch vereinzelt Nukleationsinseln oberhalb von $0,1 \mu m^2$ zu registrieren sind. Eine Verdopplung des Ammoniakflusses (Abbildung 4-12b)) führt allgemein zu einer Verschiebung der relativen Häufigkeit zu einer höheren Größenklasse, welche anhand des Verlaufs der prozentualen Akkumulation σ von Nukleationsinseln zu erkennen ist. Diese Tendenz ist für die weiteren H_2/NH_3 -Verhältnisse ebenfalls zu beobachten, bei dem u. a. der Anteil der Größenklasse $<3,0 \cdot 10^{-3} \mu m^2$ stetig mit Erhöhung des Ammoniakflusses sinkt. Bei einem H_2/NH_3 -Verhältnis von 1,5 beträgt der Anteil der Nukleationsinseln mit einer Größe von $<3,0 \cdot 10^{-3} \mu m^2$ nur noch ca. 7%.

Die Tabelle 4-5 fasst einige statistische Werte aus den Größenverteilungen unter der Betrachtung von partieller Koaleszenz und ohne partielle Koaleszenz zusammen. Die Fehler sind erneut über einem unteren und oberen Grauwertschwellenwert bestimmt. Zunächst werden die Ergebnisse mit partieller Koaleszenz diskutiert.

Tabelle 4-5: Übersicht von dem Bedeckungsgrad S, der Inselanzahl N_i , den Median- und Mittelwert von den Nukleationsinseln unter der Betrachtung von partieller Koaleszenz und ohne partieller Koaleszenz.

Nukleationsinseln mit partieller Koaleszenz				
H_2/NH_3	S [%]	N_i	Median $1 \cdot 10^{-2} [\mu m^2]$	Mittelwert $1 \cdot 10^{-2} [\mu m^2]$
12	$34,9 \pm 1,4$	$460,0 \pm 11,0$	$0,65 \pm 0,5 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \pm 5,0 \cdot 10^{-2}$
6	$46,7 \pm 1,0$	$422,0 \pm 1,0$	$1,10 \pm 0,1 \cdot 10^{-2}$	$2,75 \pm 5,0 \cdot 10^{-2}$
3	$38,1 \pm 1,4$	$379,5 \pm 8,5$	$1,55 \pm 0,5 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \pm 5,0 \cdot 10^{-2}$
1,5	$57,3 \pm 1,2$	$455,5 \pm 1,5$	$2,05 \pm 0,5 \cdot 10^{-2}$	$3,10 \pm 1,0 \cdot 10^{-2}$
Nukleationsinseln ohne partielle Koaleszenz				
12	$34,5 \pm 1,4$	$249,0 \pm 1,0$	$0,40 \pm 0,0 \cdot 10^{-2}$	$3,40 \pm 2,00 \cdot 10^{-1}$
6	$46,0 \pm 0,4$	$139,5 \pm 2,5$	$0,50 \pm 0,0 \cdot 10^{-2}$	$8,35 \pm 3,50 \cdot 10^{-1}$
3	$38,6 \pm 1,5$	$146,5 \pm 1,5$	$0,90 \pm 10,0 \cdot 10^{-2}$	$6,50 \pm 1,50 \cdot 10^{-1}$
1,5	$58,5 \pm 1,2$	$37,0 \pm 1,0$	$0,40 \pm 2,0 \cdot 10^{-1}$	$38,60 \pm 2,50 \cdot 10^{-1}$

Der Bedeckungsgrad S ist für ein hohes H_2/NH_3 -Verhältnis von 12 $\sim 1/3$ und schwankt bei einer Erhöhung des Ammoniakflusses. Dabei ist der Bedeckungsgrad für einen Ammoniakfluss von 400 sccm (H_2/NH_3 -Verhältnis von 1,5) mit $\sim 57\%$ am höchsten. Die

Anzahl an Nukleationsinseln N_i zeigt hingegen eine Korrelation mit dem Ammoniakfluss und ist bei einem Fluss von 200 sccm (H_2/NH_3 -Verhältnis von 3) am geringsten. Abweichend von diesem Ammoniakfluss steigt die Anzahl der Nukleationsinseln stetig. Der Mittelwert und Medianwert der Nukleationsinselfläche steigt stetig mit einer Verringerung des H_2/NH_3 -Verhältnisses. Die Spannweite der Nukleationsinselfläche ist bei einem H_2/NH_3 -Verhältnis von 3 ($0,153 \mu m^2$) und 1,5 ($0,165 \mu m^2$) am geringsten. Bei einem höheren H_2/NH_3 -Verhältnis von 12 und 6 ist die Spannweite mit $0,219 \mu m^2$ und $0,478 \mu m^2$ dahingegen deutlich erhöht.

Die Auswertung der REM-Draufsichtaufnahmen ohne die Annahme von partieller Koaleszenz ergibt eine deutlich geringere Anzahl an Nukleationsinseln. Diese sinkt mit abnehmenden H_2/NH_3 -Verhältnis (siehe Tabelle 4-5). Aus den Größenverteilungen und den REM-Draufsichtaufnahmen ist zu erkennen, dass bei einem hohen H_2/NH_3 -Verhältnis die meisten Inseln eine Fläche von $<3,0 \cdot 10^{-3} \mu m^2$ haben und isoliert vorliegen. Dies spricht für eine zunehmende Vernetzung der Nukleationsinseln mit abnehmenden H_2/NH_3 -Verhältnis und hat auch einen Einfluss auf die ermittelten Median- und Mittelwerte. So nimmt eine Nukleationsinsel bei einem H_2/NH_3 -Verhältnis von 1,5 mit $13,605 \pm 0,728 \mu m^2$ ca. 95% der gesamten Nukleationsinselfläche ein, was auf eine Unterschätzung der Nukleationsinseldichte aufgrund von partieller Koaleszenz hindeutet [221].

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung der Nukleationsinseln können durch verschiedene Mechanismen während des Temperns erklärt werden. Die Zersetzungsrates der Nukleationsschicht ist zunächst durch die Ga-Desorptionsrate limitiert (keine Ga-Tropfen) [143,221,225]. Die Gruppe-V-Komponente wird unter der Bildung von Stickstoffhydriden durch die Reaktion mit Wasserstoff und Stickstoffmolekülen desorbiert [143]. Ein zusätzlicher Mechanismus ist der Massentransport von Gallium auf der Oberfläche [220,222]. Wasserstoff agiert hier als ein sogenannter Morphaktant und erhöht die Diffusionslänge von Gallium [220,226]. Ammoniak hingegen reagiert mit desorbierten Gallium zu GaN und führt zur erneuten Adsorption und Inkorporation. Eine erneute Abscheidung von GaN geschieht hierbei bevorzugt auf der Oberseite der Nukleationsinseln [222].

Die Variation des H_2/NH_3 -Verhältnisses beeinflusst das Gleichgewicht der beschriebenen Mechanismen. Bei einem hohen H_2/NH_3 -Verhältnis sind die Zersetzungsrates und der Massentransport auf der Oberfläche hoch, was zu einer

intensiven Ostwaldreifung führt. Dadurch entstehen während der Temperung wenige, größere Nukleationsinseln mit einem geringen c-Flächenanteil und vielen kleineren Nukleationsinseln. Dadurch ist die Spannweite der Nukleationsinselgrößenverteilung und die Inselanzahl hoch sowie der Bedeckungsgrad gering. Eine Verringerung des H_2/NH_3 -Verhältnisses erhöht die Readsorptionsrate von GaN und damit den Bedeckungsgrad. Eine weitere Erhöhung des NH_3 -Flusses erhöht weiter die Rückreaktion zu GaN. Dadurch sinkt die Anzahl von kleineren und größeren Nukleationsinseln weiter und steigt wieder bei der höchsten Stabilisierung (H_2/NH_3 -Verhältnis von 1,5). Dadurch ist die Spannweite der Nukleationsinselgröße bei einer höheren Stabilisierung geringer. Der Median- und Mittelwert steigt zugleich mit der höheren Stabilisierung. Die Verschiebung des Gleichgewichts zu der Rückreaktion zu GaN bewirkt zudem die Erhöhung des c-Flächenanteils und die Bildung des Netzwerks von Nukleationsinseln.

Die Tabelle 4-6 fasst die ermittelte Inselanzahl N_I , bzw. Inseldichte ρ_I , und die Halbwertsbreiten der Rockingkurven von den überwachsenen Nukleationsinseln zusammen. Während die Halbwertsbreiten der 0002-Rockingkurven keinen direkten Zusammenhang mit der Inseldichte ρ_I zeigen, lässt sich bei den Halbwertsbreiten der 30 $\bar{3}$ 2-Rockingkurven hingegen ein direkter Zusammenhang erkennen. Bei einem H_2/NH_3 -Verhältnis von 3 ist die Halbwertsbreite der 30 $\bar{3}$ 2-Rockingkurve am niedrigsten und steigt abweichend vom H_2/NH_3 -Verhältnis. So ist die Inseldichte und die Halbwertsbreite der 30 $\bar{3}$ 2-Rockingkurve für ein H_2/NH_3 -Verhältnis von 12 und 1,5 am höchsten. Damit nimmt das H_2/NH_3 -Verhältnis während des Temperns Einfluss auf die Stufenversetzungsdichte einer koaleszierten GaN-Schicht.

Tabelle 4-6: Korrelation zwischen der Inseldichte ρ_I und der resultierenden Halbwertsbreiten der 0002- und 30 $\bar{3}$ 2-Rockingkurven. Die Fläche der REM-Draufsichtaufnahmen beträgt 24,4412 μm^2 .

H_2/NH_3	N_I	ρ_I [cm ⁻²]	Halbwertsbreite	
			0002 [arcsec]	30 $\bar{3}$ 2 [arcsec]
12	460,0 ± 11	1,882·10 ⁹ ± 4,5·10 ⁷	331 ± 17	584 ± 58
6	422,0 ± 1	1,727·10 ⁹ ± 0,4·10 ⁷	344 ± 17	555 ± 56
3	379,5 ± 8,5	1,553·10 ⁹ ± 3,5·10 ⁷	325 ± 16	455 ± 46
1,5	455,5 ± 1,5	1,864·10 ⁹ ± 0,6·10 ⁷	360 ± 18	600 ± 60

In der Abbildung 4-14 ist die Versetzungsdichte der GaN-Templates über die Nukleationsinseldichte aufgetragen. Es ist eine im Mittel steigende Versetzungsdichte mit steigender Inseldichte zu erkennen. Diese Abhängigkeit ist damit zu begründen, dass die Koaleszenz von Nukleationsinseln Ursprünge von Versetzungen in einer GaN-Schicht sind [96,102,107]. Anhand der Korrelation zwischen der Inseldichte und der Versetzungsdichte kann geschlussfolgert werden, dass eine zu starke Zersetzung (H_2/NH_3 -Verhältnis von 12) und eine zu starke Stabilisierung (H_2/NH_3 -Verhältnis von 1,5) zu einer höheren Inseldichte führt und damit auch zu einer höheren Versetzungsdichte.

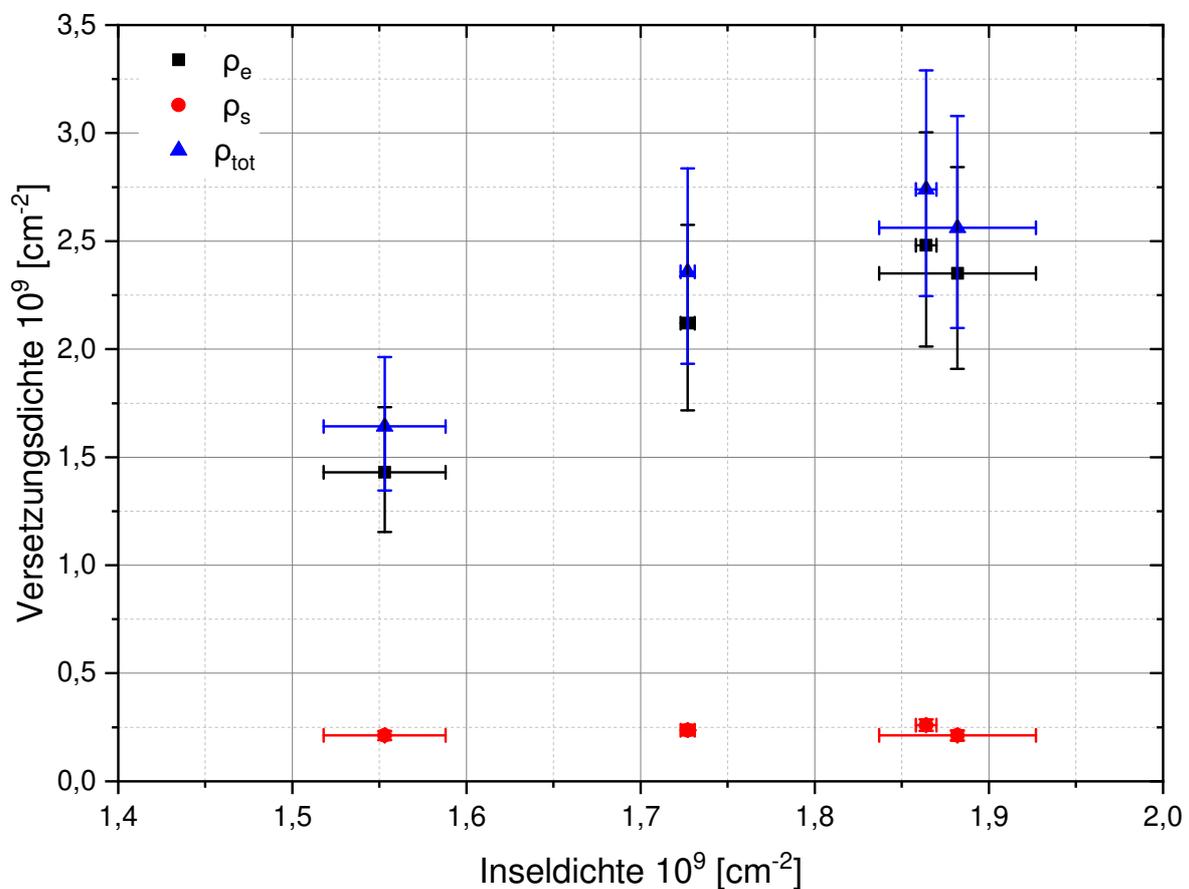


Abbildung 4-14: Korrelation zwischen der Inseldichte von getemperten Nukleationsschichten mit der resultierenden Versetzungsdichte nach der Koaleszenz mit ρ_e = Stufenversetzungsdichte, ρ_s = Schraubenversetzungsdichte und ρ_{tot} = Gesamtversetzungsdichte.

Daher ist es für die Optimierung des Wachstumsprozesses wichtig, das richtige Gleichgewicht aus den konkurrierenden Prozessen zu ermitteln. Einerseits führt die hohe Dichte von kleinen, isolierten Nukleationsinseln [106] bei einem H_2/NH_3 -Verhältnis von 12 und andererseits die insgesamt hohe Anzahl an vernetzten Nukleationsinseln bei einem H_2/NH_3 -Verhältnis von 1,5 zu einer erhöhten Versetzungsdichte [142,215]. Die

Korrelation der Nukleationsinseldichte mit der Versetzungsdichte führt zu vergleichbaren Werten, wie sie von Hashimoto et al. und Moran et al. publiziert wurden [142,215]. Eine hohe Spannweite der Nukleationsinselfläche hat zudem ebenso einen negativen Einfluss auf die resultierende Versetzungsdichte, wie es von Oliver et al. und Shang et al. angedeutet wurde [106,227]. Damit lässt sich insgesamt eine optimal getemperte Nukleationsschicht mit einer geringen Nukleationsinseldichte, einer geringen Spannweite der Nukleationsinselfläche und mit einem geringen Bedeckungsgrad charakterisieren.

Für die weiteren Untersuchungen wurden Nukleationsschichten mit einem H_2/NH_3 -Verhältnis von 3 (200 sccm NH_3 im Gruppe-V-Fluss und 600 sccm H_2 im Gruppe-III-Fluss) 5 min bei $1080^\circ C$ aufgrund der geringeren resultierenden Versetzungsdichte getempert.

4.2.3 Koaleszenz von Nukleationsinseln

Die Koaleszenz von Nukleationsinseln hat ebenso Einfluss auf die Mikrostruktur und Oberflächenmorphologie einer GaN-Schicht [149,217]. Über die Wachstumsparameter muss die Koaleszenz gezielt kontrolliert werden. Das V/III-Verhältnis ist ein wichtiger Parameter zur Steuerung der Koaleszenz und verändert das Verhältnis der lateralen Wachstumsrate $G_{r,lat.}$ zur vertikalen Wachstumsrate $G_{r,vert.}$ [145,148,228]. Für die Untersuchung des Einflusses des V/III-Verhältnisses bei der HTVPE wurde eine Nukleationsschichtdicke von 20 nm verwendet, welche oftmals als eine optimale Schichtdicke angesehen wird [144]. Die Nukleationsschichten wurden gemäß des Ergebnisses des Abschnitts 4.2.2 bei einem optimierten H_2/NH_3 -Verhältnis von 3,5 min bei einer Substrattemperatur von 1080°C getempert. Die Wasserstoffkonzentration war während der Koaleszenz konstant bei 20% vom Gesamtfluss (3,0 slm) eingestellt. Jeweils 0,3 slm wurden über den Gruppe-III-Fluss und den Gruppe-V-Fluss eingeleitet. Zunächst wurden die Nukleationsinseln mit einem konstanten NH_3 -Fluss zwischen 25 und 500 sccm überwachsen.

Die Abbildung 4-15 zeigt die resultierenden GaN-Schichten nach einer Koaleszenzzeit von 1 Std. Die verwendete 20 nm dicke Nukleationsschicht nach dem Tempern ist in Abbildung 4-15a) gezeigt. Aus den geschlossenen 2D-GaN-Templates (Abbildung 4-15e) – g)) ergibt sich eine mittlere Wachstumsrate G_r von $2,35 \mu\text{m/h} \pm 0,15 \mu\text{m/h}$. Die V/III-Verhältnisse wurden mit Comsol-Multiphysics durch den Vergleich des Ga- und NH_3 -Partialdrucks bei einer mittleren Wachstumsrate von $2,35 \mu\text{m/h}$ abgeschätzt [162]. Aus der Variation des NH_3 -Flusses bei der Koaleszenz von 25 – 500 sccm ergibt sich ein Bereich des V/III-Verhältnisses von 100 – 2280.

Für ein V/III-Verhältnis von 100 – 390 (siehe Abbildung 4-15b) – d)) ist nach einer Stunde der Koaleszenz keine geschlossene GaN-Schicht entstanden. Bei einem V/III-Verhältnis zwischen 815 und 1750 (siehe Abbildung 4-15e) – g)) ergibt sich eine geschlossene GaN-Schicht mit einer typischen Mosaikstruktur. Die Mosaikstruktur verschwindet bei einem V/III-Verhältnis von 2280 und zeigt eine Tendenz zu einer hexagonal facettierten Oberfläche, welche als Ursprung von N-polaren GaN bekannt ist [167,229,230]. In der REM-Querschnittsaufnahme (Abbildung 4-15i)) sind Kontrastbereiche zu erkennen, welche IDs indizieren [22,217]. Eine Nitridierung bei 1080°C führte zu einer vergleichbaren Oberfläche (siehe Abbildung 4-9c) – e) in Ab-

schnitt 4.2.1). Anstelle einer 2D-Nukleationsschicht wird hier eine Hochtemperaturnukleation zwischen den Nukleationsinseln aufgrund des hohen V/III-Verhältnisses angenommen [22]. Eine direkte Abscheidung von GaN auf Saphir mittels MOVPE führte zu einer derartig hexagonal facettierten GaN-Schicht [5,6]. Zudem deuten die vereinzelt erkennbaren hexagonalen Pyramiden auf Bereiche mit einer dominanten N-Polarität hin [230,231].

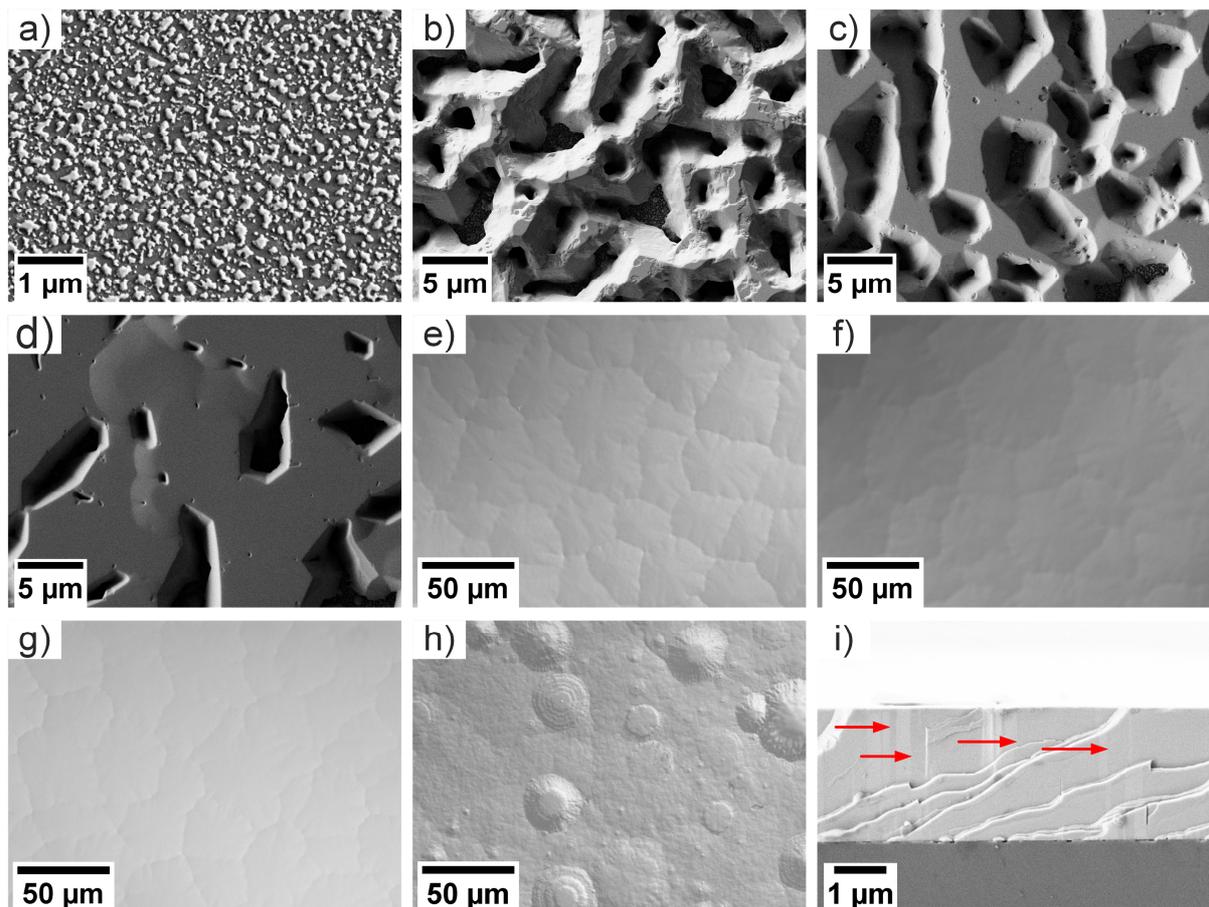


Abbildung 4-15: a) REM-Draufsichtaufnahme der Nukleationsinseln nach dem Tempern einer 20 nm dicken Nukleationsschicht, b) – d) REM-Draufsichtsaufnahmen sowie e) – h) DIC-Draufsichtsaufnahmen von GaN-Schichten nach einem 1 stündigen HT-Wachstum unter der Verwendung eines V/III-Verhältnisses von: b) 100 (25 sccm NH_3), c) 190 (50 sccm NH_3), d) 390 (100 sccm NH_3), e) 815 (200 sccm NH_3), f) 1270 (300 sccm NH_3), g) 1750 (400 sccm NH_3), h) 2280 (500 sccm NH_3). i) REM-Querschnittsaufnahme des GaN-Templates h). Pfeile indizieren Kontrastbereiche.

Für eine Koaleszenz muss das V/III-Verhältnis ausreichend hoch sein, um eine komplett geschlossene Schicht zu erhalten [149]. Die Stabilität einer Facette ist abhängig von der Polarität und der Dichte an nicht abgesättigten Bindungen (siehe Abschnitt 2) [38]. Die Dichte an nicht abgesättigten Bindungen ist an pyramidalen und prismatischen Facetten höher als bei einer Ga-polaren basalen Facette. Zusätzlich ist die Stabilität einer Ga-polaren Facette im verwendeten Temperaturbereich des

Substrates während des HT-Wachstums höher als die einer N-polaren Facette [35]. Beim Wachstum von [0001] GaN hat die basale Facette eine Ga-Polarität, während die pyramidalen ($\{1\bar{1}01\}$, $\{11\bar{2}2\}$) und prismatischen ($\{11\bar{2}0\}$, $\{1\bar{1}00\}$) Facetten eine N-Polarität oder keine Polarität aufweisen [38]. Somit ist ein bestimmtes V/III-Verhältnis notwendig, um die prismatischen und pyramidalen Facetten ausreichend zu stabilisieren und damit die Nukleationsinseln vollständig zu koaleszieren. Für ein V/III-Verhältnis unterhalb von 815 ist damit die Zersetzung an den pyramidalen und prismatischen Facetten zu intensiv, bzw. das Verhältnis von $G_{r,lat.}$ zu $G_{r,vert.}$ nicht ausreichend groß. Konsequenterweise steigt der Anteil der c-Facette kontinuierlich mit höherem V/III-Verhältnis, bis eine geschlossene GaN-Schicht bei einem V/III-Verhältnis von 815 entsteht. Der Anteil der c-Facette S_c für ein V/III-Verhältnis von 100, 190 und 390 wurde hier mit 17%, 57% und 85% durch die Auswertung der REM-Draufsichtaufnahmen mit ImageJ [224] bestimmt. Damit ist auch zu erwarten, dass die Koaleszenz bei einem V/III-Verhältnis von 1270 und 1750 bei einer geringeren Schichtdicke als bei einem V/III-Verhältnis von 815 erfolgt.

Der prinzipielle Fortschritt der Koaleszenz in Abhängigkeit des V/III-Verhältnisses kann durch das Unterbrechen des Prozesses vor der Koaleszenz demonstriert werden. In der Abbildung 4-16 ist das HT-Wachstum nach 5 min bei einem V/III-Verhältnis von 815 und 1750 gezeigt. Es sind unabhängig von dem V/III-Verhältnis größere und kleinere HT-Inseln zu erkennen. Der Fortschritt der Koaleszenz wurde durch die Auswertung der REM-Draufsichtaufnahmen mittels ImageJ unter der Betrachtung von den 2 Größenklassen $<0,1 \mu\text{m}^2$ und $\geq 0,1 \mu\text{m}^2$ bestimmt. Dabei charakterisiert HT-Inseln mit einer Fläche von $<0,1 \mu\text{m}^2$ eine bevorzugte Position zwischen den HT-Inseln mit einer Fläche von $\geq 0,1 \mu\text{m}^2$, welche die Koaleszenz vorantreiben. Die Auswertung erfolgte wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Jedoch wurde hier auf eine Betrachtung von partieller Koaleszenz verzichtet. Aus der Tabelle 4-7 ist zu entnehmen, dass bei einem V/III-Verhältnis von 1750 die Inseldichte insgesamt bei beiden Größenklassen geringer ist. Dies liegt hauptsächlich an dem Fortschritt der Koaleszenz, der zu einer erhöhten Rate der Koaleszenz von HT-Inseln führt und so die Ausbildung eines Netzwerks von HT-Inseln fördert. Damit verschiebt sich auch der Median- und Mittelwert einer Inselfläche in Abhängigkeit des verwendeten V/III-Verhältnisses. Die Netzwerkbildung von HT-Inseln führt zu einer maximalen HT-Inselgröße von ca. $360 \mu\text{m}^2$, während bei einem V/III-Verhältnis von 815 diese bei ca. $70 \mu\text{m}^2$ liegt.

Der Anteil der c-Facette und die maximale Inselhöhe beträgt 35% und ca. 640 nm für ein V/III-Verhältnis von 815 sowie 45% und 470 nm für ein V/III-Verhältnis von 1750.

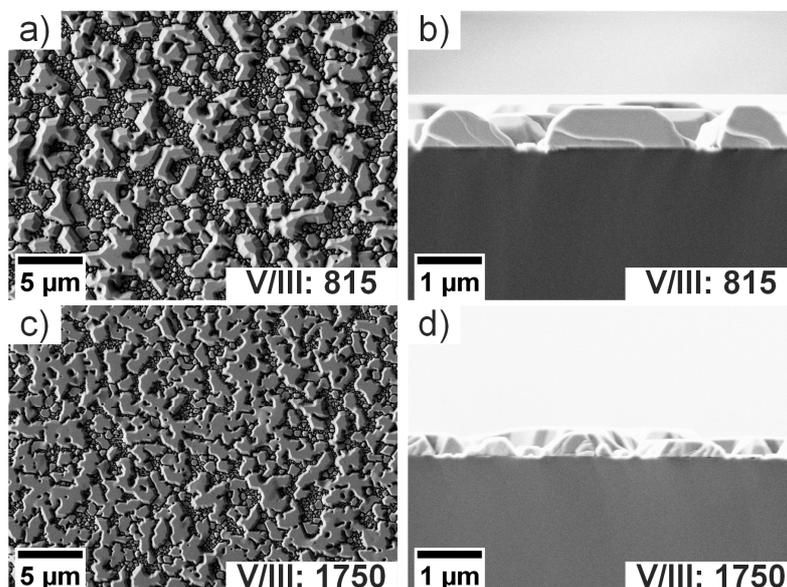


Abbildung 4-16: REM-Draufsichtaufnahmen a), c) und REM-Querschnittsaufnahmen b), d) von HT-Inseln nach einer Wachstumszeit von 5 min und einem V/III-Verhältnis von a), b) 815 und c), d) 1750. Die Höhe der HT-Inseln ist für ein V/III-Verhältnis von 815 und 1750 ca. 640 nm und 470 nm.

Bei einem identischem Ga-Massenstrom zeigt dies, dass bei einem geringeren V/III-Verhältnis GaN bevorzugter in vertikaler Richtung wächst, wie es aus der Literatur bekannt ist. Zudem ist allgemein zu beobachten, dass das Wachstum der Nukleationsinseln nicht gleichmäßig erfolgt. Für beide V/III-Verhältnisse sind mit unterschiedlicher Dichte größere und kleinere HT-Inseln zu erkennen (siehe Tabelle 4-7). Damit ist das Gleichgewicht zwischen der Adsorptionsrate und Desorptionsrate selektiv für verschiedene Nukleationsinseln.

Tabelle 4-7: Inseldichte für $<0,1 \mu\text{m}^2$ und $\geq 0,1 \mu\text{m}^2$ sowie Median und Mittelwert von HT-Inseln in Abhängigkeit des verwendeten V/III-Verhältnisses.

Probe V/III	Inseldichte [$1/\text{cm}^2$]		Median [μm^2]	Mittelwert [μm^2]
	$<0,1 \mu\text{m}^2$	$\geq 0,1 \mu\text{m}^2$		
815	$1,2 \pm 0,1 \cdot 10^8$	$2,3 \pm 0,2 \cdot 10^7$	$1,7 \pm 0,0 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \pm 0,4 \cdot 10^{-1}$
1750	$6,4 \pm 0,2 \cdot 10^7$	$7,6 \pm 1,3 \cdot 10^6$	$1,1 \pm 0,0 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \pm 0,6 \cdot 10^{-1}$

Das deutet an, dass einige Nukleationsinseln mit einer Orientierung von $[0001]_{\text{GaN}} \parallel [0001]_{\text{Saphir}}$ und $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{GaN}} \parallel \langle 1\bar{1}00 \rangle_{\text{Saphir}}$ bevorzugt wachsen und andere davon abweichend weniger $[107,232]$. Ein fortführender Prozess der Ostwald-Reifung

während der Koaleszenz [106,107], welcher durch eine weitere Verdampfung von kleineren Nukleationsinseln [106] und solche, die eine höhere Fehlorientierung zum Saphir-Substrat aufweisen, vorangetrieben wird [107], führt außerdem zu der beschriebenen Verteilung der HT-Inseln. Kleinere Nukleationsinseln werden während des lateralen Wachstums der HT-Inseln überwachsen und auch von mehreren HT-Inseln während der Koaleszenz eingeschlossen [106,107]. Dies lässt sich auch mit dem Fortschritt der Koaleszenz unter der Verwendung eines V/III-Verhältnisses ≤ 390 begründen (siehe Abbildung 4-15b – d)). Es sind unabhängig von dem verwendeten V/III-Verhältnis Bereiche erkennbar, die vollständig koalesziert sind und einige größere freie Flächen mit kaum gewachsenen HT-Inseln. Damit erfolgt die Koaleszenz nicht gleichmäßig ausgehend von jeder Nukleationsinsel [232]. Das V/III-Verhältnis muss groß genug (V/III-Verhältnis ≥ 815) gewählt werden, um die Distanz zwischen den gewachsenen HT-Inseln zu überwinden.

Für ein GaN-Template sind eine nicht vollständige Koaleszenz und die Bildung von Inversionsdomänen, welche zu einer rauen Oberfläche führen, ungünstig. Die Verunreinigungskonzentrationen [36,70,233,234] und damit beispielsweise die Ausgangsleistung von LEDs [234] oder die Durchbruchspannung einer HEMT-Struktur [235,236] sind von der Polarität der GaN-Schicht abhängig. Damit bleibt zur Koaleszenz ein Bereich des V/III-Verhältnisses zwischen 815 und 1750. Die Tabelle 4-8 zeigt die Halbwertsbreiten und die Versetzungsdichten in Abhängigkeit des verwendeten V/III-Verhältnisses während der direkten Koaleszenz.

Tabelle 4-8: Halbwertsbreiten der 0002- und 30 $\bar{3}$ 2-Rockingkurven sowie Versetzungsdichten für dünne GaN-Templates in Abhängigkeit des NH₃-Flusses bei der Koaleszenz.

V/III	Halbwertsbreite		Versetzungsdichte		
	0002 [arcsec]	30 $\bar{3}$ 2 [arcsec]	ρ_s [10 ⁸ cm ⁻²]	ρ_e [10 ⁸ cm ⁻²]	ρ_{tot} [10 ⁸ cm ⁻²]
815	338 ± 17	334 ± 33	2,3 ± 0,2	7,7 ± 1,5	10,0 ± 1,7
1270	359 ± 18	473 ± 47	2,6 ± 0,3	15,4 ± 3,1	18,0 ± 3,4
1750	318 ± 16	735 ± 74	2,0 ± 0,2	37,3 ± 7,4	39,3 ± 7,6

Es ist zu erkennen, dass die Schraubenversetzungsdichte keine Abhängigkeit von dem verwendeten V/III-Verhältnis zeigt. Dahingegen steigt die Stufenversetzungsdichte stetig mit dem V/III-Verhältnis. Ein stetiger Anstieg der Stufenversetzungsdichte

mit dem verwendeten V/III-Verhältnis wurde ebenfalls von Suresh et al. beobachtet [146]. Als Ursache wurde eine schnellere Koaleszenz angenommen. Von der MOVPE ist bekannt, dass eine Koaleszenz bei einer höheren Schichtdicke im Allgemeinen zu einer geringeren Versetzungsdichte im resultierendem 2D-GaN-Template führt [138,145,147].

Anhand der Abbildung 4-16 kann die geringere Versetzungsdichte unter der Verwendung eines geringeren V/III-Verhältnisses im Wesentlichen mit zwei Effekten erklärt werden. Eine höhere Rate der Koaleszenz von HT-Inseln (hohes V/III-Verhältnis) führt zur Bildung von mehr Stufenversetzungen, welche durch eine leichte Fehlorientierung der HT-Inseln untereinander verursacht wird [95,107,237]. Zudem führt ein geringeres V/III-Verhältnis zu einer höheren $G_{r,vert.}$, welche die Ausbildung von pyramidalen Facetten begünstigt. Dadurch wird die Versetzungsbiegung von Versetzungen mit Stufenanteil [118,238] an den pyramidalen Facetten [120,147,239] gefördert. Die Versetzungsbiegung verringert den Abstand zwischen Versetzungen, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination oder Annihilation erhöht wird [114]. Ebenfalls möglich ist eine Biegung von Versetzungen, die zu basalen Versetzungen führt und sich so nicht mehr in Wachstumsrichtung fortpflanzen [117,118,120,240,241]. Damit ist ein V/III-Verhältnis von 815 unter der Verwendung der weiteren Versuchsparameter optimal, um die Nukleationsinseln (siehe Abbildung 4-15a)) mit einem konstantem NH_3 -Fluss zu koaleszieren.

Um die Versetzungsdichte im Template weiter zu reduzieren, können die Versetzungsbiegungen und die Koaleszenzereignisse von HT-Inseln durch die Einführung eines zweistufigen Koaleszenzprozesses bei der HTVPE beeinflusst werden. Im ersten Prozessschritt wird die Erzeugung von ausgeprägten 3D-HT-Inseln unter der Verwendung eines reduzierten NH_3 -Flusses forciert und im zweiten Schritt werden diese mit einem erhöhten NH_3 -Fluss gezielt koalesziert. Eine derartige Beeinflussung ist von der MOVPE bekannt [145,147,148,228].

Die Abbildung 4-17 zeigt GaN-Schichten unter der Anwendung der gezielten Variation des Ammoniakflusses bei der Koaleszenz (zweistufiger Koaleszenzprozess) im Vergleich zu der optimierten GaN-Schicht für die direkte Koaleszenz (einstufiger Koaleszenzprozess). Für beide GaN-Schichten wurde im ersten Prozessschritt 20 Minuten mit einem verringerten NH_3 -Fluss von 100 sccm (Abbildung 4-17b)) und 30 sccm (Abbildung 4-17c)) gewachsen. Die beiden NH_3 -Flüsse ergeben ein V/III-

Verhältnis von 350 und 100. Im zweiten Prozessschritt erfolgte die Koaleszenz unter einem deutlich erhöhten NH_3 -Fluss von 500 sccm (V/III-Verhältnis von 1950), um die laterale Wachstumsrate signifikant zu erhöhen und eine vollständige Koaleszenz zu gewährleisten. Die resultierende Gesamtschichtdicke beträgt für beide Proben nach einer weiteren Wachstumszeit von 60 Minuten 3,8 μm .

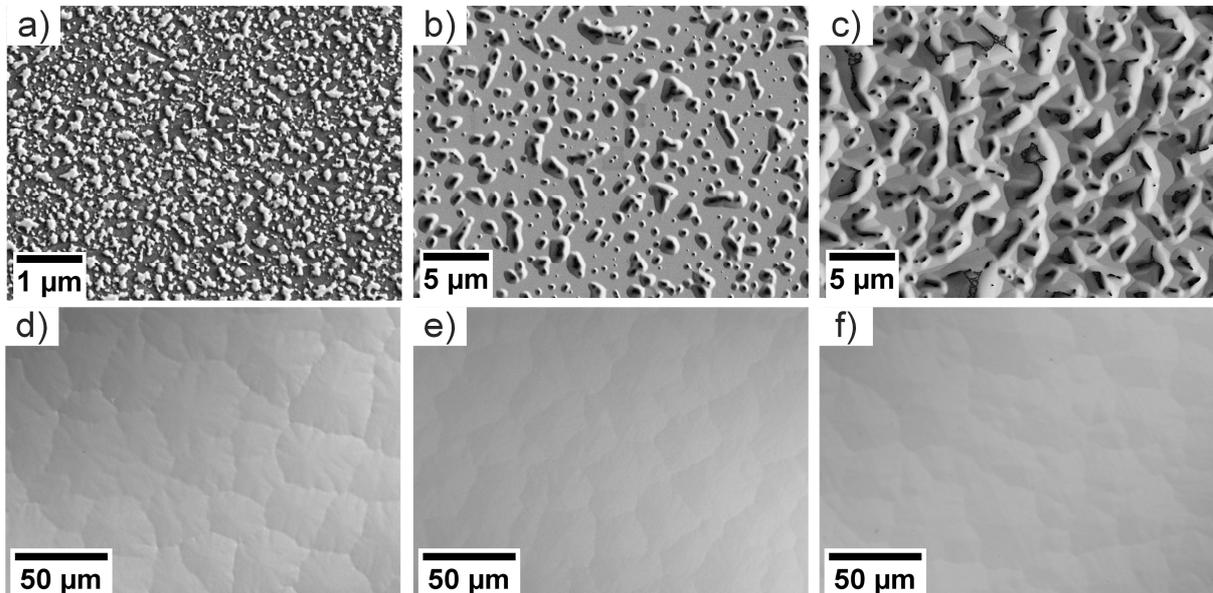


Abbildung 4-17: GaN-Schichten mit unterschiedlicher Variation des NH_3 -Flusses während der Koaleszenz. a) 20 nm getemperte Nukleationsschicht, b) 20 Minuten überwachsene Nukleationsschicht mit 100 sccm NH_3 (V/III-Verhältnis von 350), c) 20 Minuten überwachsene Nukleationsschicht mit 30 sccm NH_3 (V/III-Verhältnis von 100), d) mit 200 sccm NH_3 koalesziertes Standardtemplate, e) aus b) und f) aus c) resultierende Schicht, welche mit 500 sccm NH_3 koalesziert wurde (V/III-Verhältnis von 1950).

Die Verwendung eines V/III-Verhältnisses von 100 im ersten Prozessschritt führt zu stark ausgeprägten 3D-HT-Inseln, welche untereinander vernetzt sind (Abbildung 4-17c)). Der Anteil an pyramidalen Facetten ist im Vergleich zu einer GaN-Schicht unter der Verwendung eines V/III-Verhältnisses von 350 deutlich höher (Abbildung 4-17b)). Der Anteil an c-Facette S_c beträgt für beide Proben ca. 16% und 76%. Der zweistufige Prozessschritt beeinflusst die prinzipielle Oberflächenmorphologie der geschlossenen GaN-Schichten nicht und führt für alle 3 Proben zu einer typischen Mosaikstruktur.

Die Tabelle 4-9 fasst die Halbwertsbreiten und die daraus resultierenden Versetzungsdichten in Abhängigkeit des angewendeten Koaleszenzprozesses zusammen. Die Verwendung eines V/III-Verhältnisses von 350 und 1950 während der Koaleszenz führte insgesamt zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte mit Stufenanteil. Aufgrund des geringen Anteils an pyramidalen Facetten wird bei dieser GaN-Schicht eine

zusätzliche Versetzungsbiegung im Vergleich zur direkten Koaleszenz (V/III-Verhältnis von 815) kaum stattfinden.

Tabelle 4-9: Halbwertsbreiten und resultierende Versetzungsdichten von GaN-Schichten unter der Anwendung des einstufigen und zweistufigen Koaleszenzprozesses.

V/III	Halbwertsbreite		Versetzungsdichte		
	0002 [arcsec]	30 $\bar{3}$ 2 [arcsec]	ρ_s [10 ⁸ cm ⁻²]	ρ_e [10 ⁸ cm ⁻²]	ρ_{tot} [10 ⁸ cm ⁻²]
815	338 ± 17	334 ± 33	2,3 ± 0,2	7,7 ± 1,5	10,0 ± 1,7
350/1950	290 ± 15	493 ± 49	1,7 ± 0,2	16,8 ± 3,3	18,5 ± 3,5
100/1950	256 ± 13	301 ± 30	1,3 ± 0,1	6,3 ± 1,3	7,6 ± 1,4

Weiter kann hier angenommen werden, dass die Versetzungserhöhung in diesem Fall durch die starke Änderung der Wachstumsparameter (Änderung des V/III-Verhältnisses) hervorgerufen wird und am GaN/GaN-Interface neue Versetzungen gebildet werden [158]. Die Variation des Ammoniakflusses von 30 sccm und 500 sccm führte wiederum insgesamt zu einer Verringerung der Versetzungsdichte um 24% auf $7,6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Damit kann, wie bei der MOVPE, die Versetzungsdichte durch einen zweistufigen Koaleszenzprozess bei der HTVPE weiter gesenkt werden. Die Versetzungsabnahme ist im Vergleich zur Referenzprobe mit direkter Koaleszenz nicht alleine auf eine leicht höhere Schichtdicke (2,5 μm zu 3,8 μm) zurückzuführen und wird im Abschnitt 4.3 demonstriert.

Die beobachtete Mosaikstruktur kann Aufschluss auf die Versetzungsverteilung an der Oberfläche der GaN-Schichten geben. In der Abbildung 4-18 ist die Oberfläche eines typischen HTVPE-GaN-Templates (Abbildung 4-18a)) und eines überwachsenen HTVPE-GaN-Templates unter zersetzenden Bedingungen (Abbildung 4-18b) – d)) gezeigt. Die zersetzenden Bedingungen wurden über eine Reduzierung des V/III-Verhältnisses und der Substrattemperatur eingestellt. Das GaN-Template zeigt vor dem Überwachsen ausgeprägte Korngrenzen, die einer zellenähnlichen Struktur entsprechen [111,193].

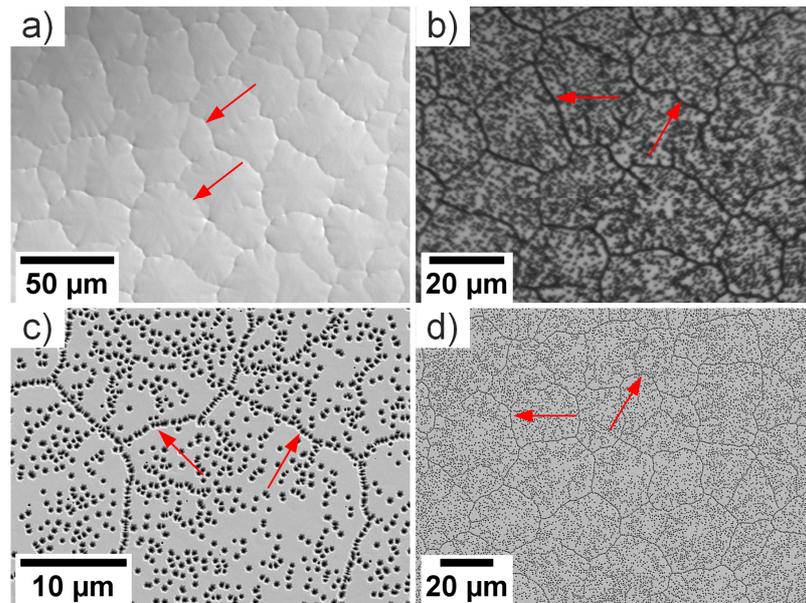


Abbildung 4-18: a) DIC-Draufsichtaufnahme eines Templates, b) DIC-Draufsichtaufnahme eines überwachsenen Templates unter zersetzenden Bedingungen und c), d) REM-Draufsichtaufnahmen eines überwachsenen Templates unter zersetzenden Bedingungen. Rote Pfeile indizieren Versetzungsbündel.

Nach dem Überwachsen des GaN-Templates ist an den vorherigen Korngrenzen eine Ansammlung von V-Pits zu erkennen, während innerhalb dieser Strukturen die V-Pits vermehrt zufällig verteilt sind. Es ist ein mit der Kornstruktur verbundener Übergang zu einem 3D-Wachstum zu erkennen. Die Zersetzung einer GaN-Schicht erfolgt hierbei bevorzugt an Versetzungen [242–244], wodurch eine prinzipielle Versetzungsverteilung der GaN-Schicht sichtbar gemacht werden kann. Versetzungen mit Stufenanteil sind während des Wachstums von GaN deutlich mobiler als Schraubenversetzungen [99,101] und das Spannungsfeld von einigen Einzelversetzungen ist von denen von gebündelten Versetzungen verschieden [99,111,115]. Damit bilden diese Versetzungen bevorzugt Bündel oder Arrays, um die Energie einer Einzelversetzung zu minimieren [99,101,111,113,116]. Aufgrund der höheren Mobilität und Dichte wird die zellenähnliche Struktur, welche ein Versetzungsnetzwerk darstellt, hauptsächlich von Versetzungen mit Stufenanteil gebildet.

Abschließend wird das optimierte Wachstum eines GaN-Templates auf Saphir mittels HTVPE zusammengefasst. In der Abbildung 4-19 ist das entsprechende Schema des Prozesses gezeigt. Zunächst wird das Substrat für 15 min bei 1350°C und 10% H₂ (0,3 slm) ausgeheizt. Während den letzten 5 min wird die Ga-Schmelze auf 1300°C erhitzt, um so die Galliumoxidschicht über die Reduktion von Ga₂O₃ zu flüchtigem Ga₂O mittels Wasserstoff zu entfernen [169]. Anschließend wird zunächst

die induktive Erwärmung der Gallium-Schmelze ausgeschaltet und die Substrattemperatur auf 500°C reduziert. Eine vorherige Nitridierung wird nicht durchgeführt (siehe Abschnitt 4.2.1). Die Abscheidung der 20 nm NT-Nukleationsschicht erfolgt innerhalb von ~5 min mit einer Wachstumsrate von 240 nm/h. Das Tempern der NT-Nukleationsschicht erfolgt gemäß Abschnitt 4.2.2 mit 200 sccm NH₃ und einer Wasserstoffkonzentration von 20% (H₂/NH₃-Verhältnis: 3) 5 min bei einer Substrattemperatur von 1080°C.

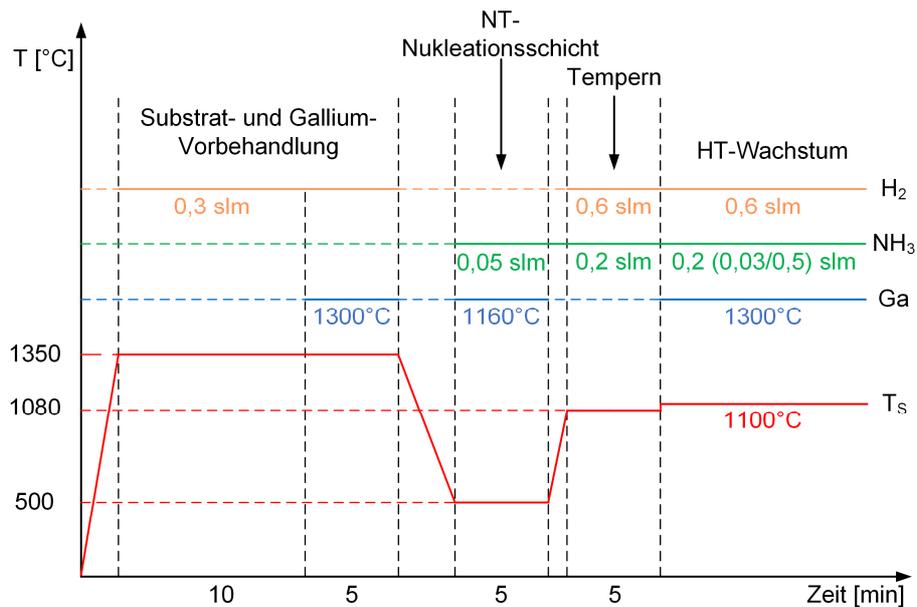


Abbildung 4-19: Wachstumsschema für das optimierte Wachstum eines GaN-Templates auf (0001) Saphir mittels HTVPE.

Die Koaleszenz der getemperten Nukleationsschicht erfolgt bei einer Substrattemperatur von 1100°C mit einem konstanten NH₃-Fluss von 200 sccm (V/III-Verhältnis: 815) oder mit einem variierten NH₃-Fluss von 30 (V/III-Verhältnis: 100) und 500 sccm (V/III-Verhältnis: 1950). Mit den Wachstumsparametern werden Versetzungsdichten von $10 \pm 1,5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ und $7,6 \pm 1,4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ erreicht. Diese Versetzungsdichten sind mit denen von MOVPE-Templates vergleichbar, welche in einem weiten Bereich von $9,0 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ bis $2,0 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ [7,86,138,150,205,244,245] angegeben werden. Eine Versetzungsdichte von $1,0 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ist jedoch ein typischer Wert [7].

4.3 Abscheidung auf HTVPE-GaN-Templates

Die HTVPE-GaN-Templates wurden für ein weiteres Wachstum mit erhöhter Wachstumsrate verwendet, um das Potential zur Züchtung von dicken GaN-Schichten einzuschätzen. Das Wachstum einer GaN-Schicht mit einer erhöhten Schichtdicke ist ein probates Mittel, um die Versetzungsdichte weiter zu reduzieren. Eine signifikante Erhöhung der Wachstumsrate kann bei der HTVPE durch die Reduzierung des Reaktordrucks erreicht werden und folgt einer $1/P_R$ Abhängigkeit [22,162,246]. Für das Überwachsen wurden die beiden GaN-Templates unter der Verwendung des V/III-Verhältnisses von 815 (Typ I, $\rho_{\text{tot}} = 10 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$) und des variierten V/III-Verhältnisses von 100/1950 (Typ II, $\rho_{\text{tot}} = 7,6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$) reproduziert und anschließend direkt mit einer erhöhten Wachstumsrate überwachsen. Die Tabelle 4-10 fasst die wichtigsten Wachstumsparameter zusammen. Das V/III-Verhältnis wurde wieder mittels Comsol-Multiphysics abgeschätzt [162].

Tabelle 4-10: Zusammenfassung der wichtigsten Wachstumsparameter für das Überwachsen von GaN-Templates und die resultierende Gesamtschichtdicke. Der Reaktordruck, die Substrattemperatur und der NH_3 -Fluss waren konstant bei 55 mbar, 1100°C und 500 sccm.

Probe	Templatetyp	H_2 [%]	V/III	Wachstumsrate [$\mu\text{m}/\text{h}$]	Wachstumszeit [h]	Schichtdicke [μm]
1	I	37	510	10,4	1	12,7
2	II	30	425	12,5	1	16,3
3	II	30	380	14,4	3	47,0

Die Abbildung 4-20 zeigt DIC-Draufsichtaufnahmen und REM-Querschnittsaufnahmen der Proben 1 – 3 sowie DIC-Draufsichtaufnahmen der dazugehörigen GaN-Templates auf Saphir. Das Überwachsen der Templates führt weiterhin zu spiegelnden GaN-Schichten. Jedoch ist nach dem Überwachsen vom Templatetyp II eine erhöhte Rauigkeit zu beobachten, welche durch eine verstärkte Ausprägung der Kornstruktur sichtbar ist. Die Ursache kann eine reduzierte, bzw. unzureichende, Oberflächendifusionslänge der Wachstumsspezies sein [149]. Dabei ist die leicht erhöhte Wachstumsrate und damit auch das geringere V/III-Verhältnis im Vergleich zur Probe 1 zu beachten.

Nach dem 3 stündigen Überwachsen des Templatetyps II (Probe 3) sind zusätzlich einige, teilweise überwachsene, Risse an der Oberfläche und innerhalb der Schicht zu

beobachten. Diese sind durch rote Pfeile in Abbildung 4-20c) und i) markiert. Die ersten Risse sind bei einer Schichtdicke von ca. 16 – 18 μm (Riss 2 und 3) entstanden, welche in etwa der Gesamtschichtdicke der Probe 2 entspricht. Anhand dessen kann dies auch als kritische Schichtdicke bei der HTVPE angenommen werden. In der Nähe der beobachteten Risse haben sich nach dem Überwachsen erneut Risse gebildet (Riss 1 und 4). Dies deutet auf eine erhöhte tensile Verspannung während des Wachstums hin, welche durch die Bildung von Rissen abgebaut wurde [52,53]. Weitere Defekte sind nicht zu erkennen. Eine Rissbildung während des Abkühlens von der Wachstumstemperatur zur Raumtemperatur ist aufgrund der Induzierung einer Spannung von -823 MPa (siehe Abschnitt 2.3) nicht zu erwarten. Die Proben wurden mit der Raman-Spektroskopie zur Bestimmung der Restverspannung untersucht, um einen Hinweis auf die Verspannung während des Wachstums zu bekommen.

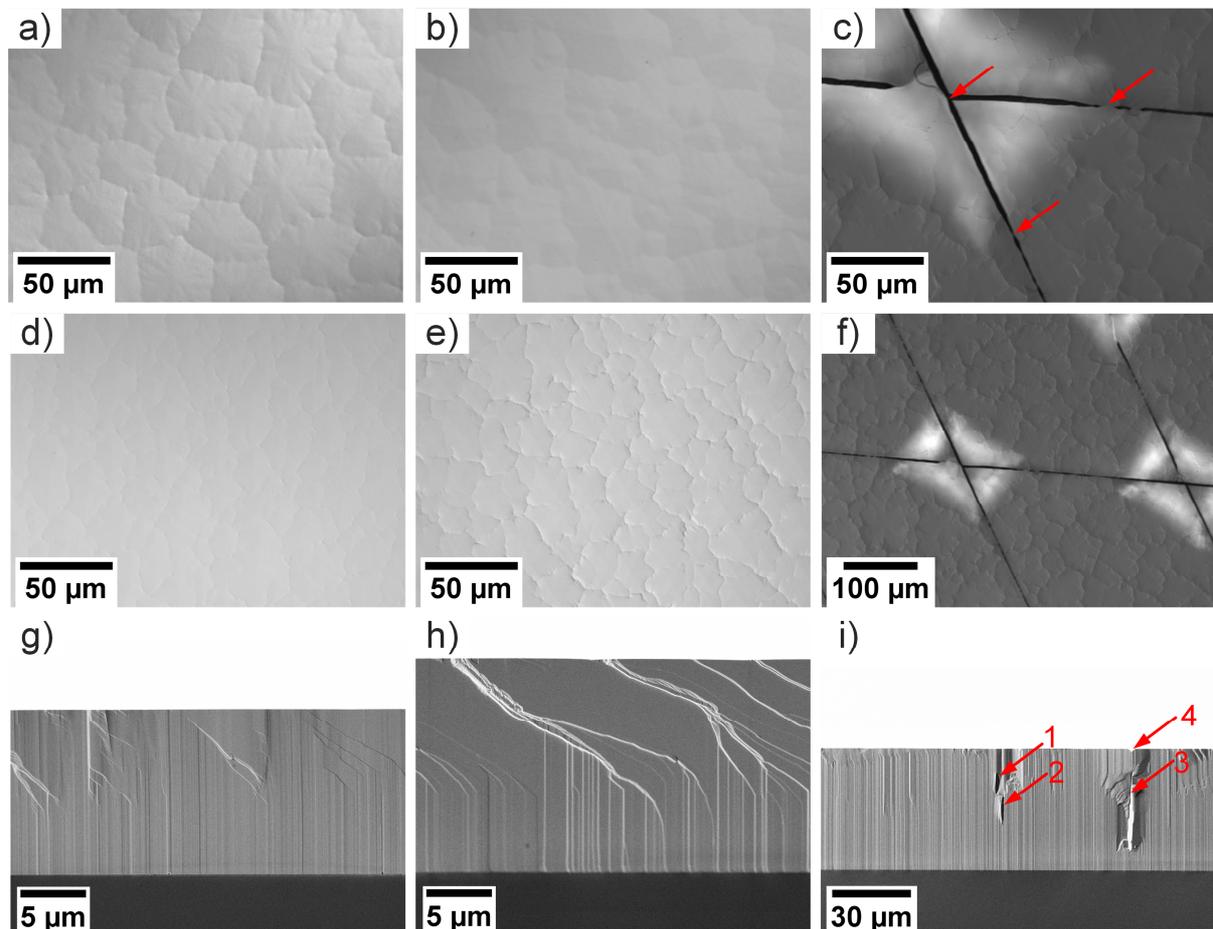


Abbildung 4-20: DIC-Draufsichtsaufnahmen a) des Templatetyps I und b) des Templatetyps II. DIC-Draufsichtsaufnahmen und REM-Querschnittsaufnahmen d), g) der Probe 1, e), f) der Probe 2 und c), f.), i) der Probe 3. Rote Pfeile zeigen teilweise überwachsene Risse an.

Die Abbildung 4-21 zeigt die Raman-Verschiebung der $E_{2,\text{high}}$ -Phonone und die daraus kalkulierte Restverspannung (siehe Abschnitt 3.5.3) in der Mitte der Proben 1 – 3 in Abhängigkeit des Abstands vom Saphir/GaN-Interface.

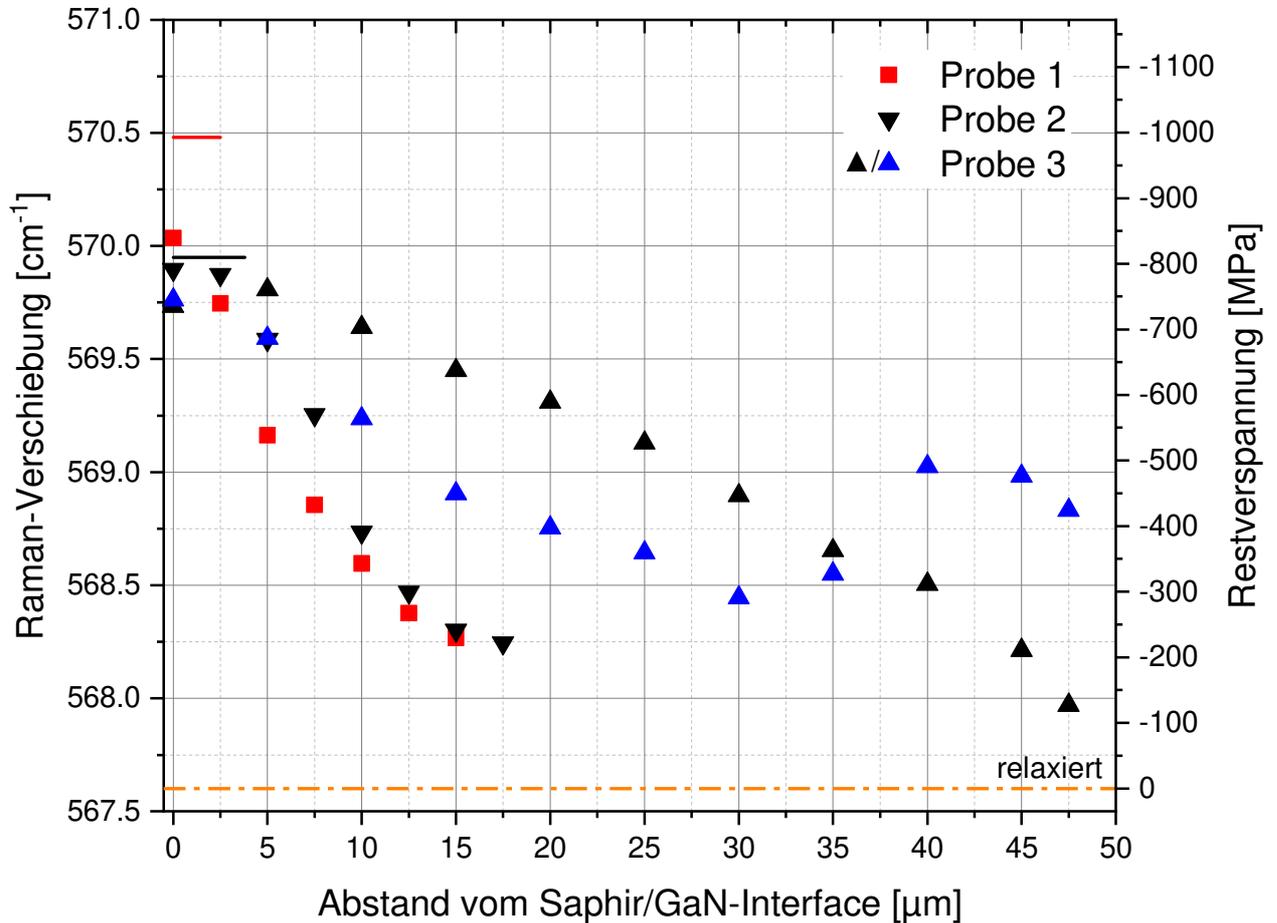


Abbildung 4-21: Raman-Verschiebung der $E_{2,\text{high}}$ -Phonone und die resultierende Restverspannung der Proben 1 – 3 in Abhängigkeit vom Abstand zum Interface von Saphir/GaN. Horizontale Linien zeigen die Schichtdicke und Restverspannung der GaN-Templates an.

Die GaN-Templates zeigen auf der Oberfläche eine Restverspannung von -993 MPa und -810 MPa für den Typ I und Typ II. Damit startet das Wachstum unabhängig vom Templatetyp leicht kompressiv bis relaxiert. An der Oberfläche der Proben 1 und 2 ist die Restverspannung mit -227 MPa und -246 MPa im Vergleich zu den Templates stark reduziert. Die Werte entsprechen bei Wachstumstemperatur ($T_s = 1100^\circ\text{C}$) einer starken tensilen Verspannung von 577 – 596 MPa. Für die Probe 3 (siehe Abbildung 4-20e) und f)) sind zwei Tiefenprofile gezeigt. Die resultierende Restverspannung an der Oberfläche ist mit -424 MPa und -127 MPa deutlich unterschiedlich, während die Restverspannung am Saphir/GaN-Interface mit -744 MPa und -734 MPa vergleichbar ist. Im Tiefenprofil (blaue Dreiecke) ist ein Sprung der Raman-Verschiebung in

Richtung kompressiver Verspannung zu erkennen, welcher eine Relaxation von tensiler Verspannung durch Bildung eines Risses andeutet [52,53]. Die unterschiedliche Restverspannung an der Oberfläche kann dadurch mit einer ortsabhängigen Relaxation während der Abkühlung erklärt werden. Die ortsabhängige Relaxation erfolgte einmal entfernt eines Risses (schwarze Dreiecke) und einmal nahe eines Risses (blaue Dreiecke). Dies erklärt, bei einer deutlich höheren Schichtdicke, die verschiedene Abnahme der Restverspannung an der Oberfläche der Probe 3 im Vergleich zur Probe 2.

Typische Restverspannungen von HVPE-GaN-Schichten auf MOVPE-Templates sind in [180] zu finden. Für eine GaN-Schicht mit einer Schichtdicke von 25 und 42 μm beträgt die Restverspannung am Saphir/GaN-Interface -758 MPa und ist damit zunächst mit den überwachsenen HTVPE-Schichten vergleichbar. Die Restverspannung der Schichten an der Oberfläche beträgt dahingegen -724 MPa (25 μm) und -638 MPa (42 μm). Die Werte liegen deutlich oberhalb der kalkulierten kompressiven Restverspannungen der HTVPE-Schichten. Napierala et al. [137] untersuchten die Abhängigkeit der Restverspannung von GaN-Templates auf die maximale Schichtdicke für ein rissfreies Wachstum. Eine kompressive Restverspannung von ≥ 800 MPa des GaN-Templates hatte gemäß den Untersuchungen eine kritische Schichtdicke oberhalb von 100 μm und ist deutlich höher als die kritische Schichtdicke der demonstrierten HTVPE-Schichten von ~ 17 μm . Die Versetzungsevolution beeinflusst die Bildung von Rissen [112] und wird folgend diskutiert.

Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven und die Versetzungsdichten der überwachsenen GaN-Schichten sowie von den verwendeten Templates sind in der Tabelle 4-11 zusammengefasst. Es ist unabhängig von dem verwendeten Template eine reduzierte Versetzungsdichte nach dem Überwachsen zu beobachten. Das Überwachsen des Templatetyps I führt zu einer vergleichbaren Versetzungsdichte des Templatetyps II. Die geringste Versetzungsdichte mit $3,1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ wird durch das Überwachsen des Templatetyps II erreicht. Dies ist aufgrund der deutlich höheren Schichtdicke von 47 μm (siehe Tabelle 4-10) und der geringen Versetzungsdichte des Templates zu erwarten.

Tabelle 4-11: Halbwertsbreiten der überwachsen GaN-Schichten und den dazugehörigen GaN-Templates sowie die daraus resultierenden Stufen- (ρ_e), Schrauben- (ρ_s) und Gesamtversetzungsdichten (ρ_{tot}).

Probe	Halbwertsbreite		Versetzungsdichte		
	0002	30 $\bar{3}$ 2	ρ_s	ρ_e	ρ_{tot}
	[arcsec]	[arcsec]	[10^8 cm^{-2}]	[10^8 cm^{-2}]	[10^8 cm^{-2}]
Template I	338 ± 17	334 ± 33	2,3 ± 0,2	7,7 ± 1,5	10,0 ± 1,7
1	224 ± 11	298 ± 30	1,0 ± 0,1	6,1 ± 1,2	7,1 ± 1,3
Template II	256 ± 13	301 ± 30	1,3 ± 0,1	6,3 ± 1,3	7,6 ± 1,4
2	185 ± 9	218 ± 22	0,7 ± 0,1	3,3 ± 0,7	4,0 ± 0,8
3	166 ± 8	191 ± 19	0,6 ± 0,1	2,5 ± 0,5	3,1 ± 0,6

Die Versetzungsdichteabnahme wird aufgrund keiner speziellen Strukturierung der GaN-Schichten hauptsächlich durch Wechselwirkungen von Versetzungen wie der Rekombination und Annihilation erfolgen [101,103]. Über eine einfache Potenzfunktion $\rho_{tot}=A \cdot d_L^{-n}$ kann die Versetzungsdichteabnahme mit typischen HVPE-Schichten verglichen werden [247,248]. A ist hier eine Offset-Konstante für jeden Datensatz, d_L ist die Schichtdicke und der Exponent n gibt die Abnahme der Versetzungsdichte mit der Schichtdicke an. Die Abbildung 4-22 zeigt einige Versetzungsdichten von rissfreien HVPE-Proben im Vergleich zu den hier gezüchteten HTVPE-Proben in Abhängigkeit von der Schichtdicke d_L . Die HTVPE-GaN-Schichten sind entsprechend des Templatetyps (I und II) eingeteilt. Zunächst ist zu erkennen, dass alle HTVPE-Schichten eine zu HVPE-Schichten vergleichbare Gesamtversetzungsdichte aufweisen. Über den kalkulierten Exponenten n der Datensätze ist bei den HTVPE-Proben eine deutlich langsamere Abnahme der Versetzungsdichte mit der Schichtdicke festzustellen. Dieser ist für die HTVPE-Schichten (Templatetyp II) 0,39, für die HVPE-Schichten von Lee et al. [153] und Richter et al. [150] 0,83 sowie 1,1 für die HVPE-Schichten von Jasinski et al. [152]. Damit wird auf eine geringere Wechselwirkung von Versetzungen (Rekombination und Annihilation) während der Züchtung auf den hergestellten Templates hingedeutet, welche für eine hohe Versetzungsdichteabnahme benötigt wird [101].

In der Literatur wurde die Zunahme der tensilen Verspannung während des Wachstums (oder die Abnahme der kompressiven Restverspannung mit der Schichtdicke) mit einer Abnahme der Versetzungsdichte korreliert [248,249]. Die

Abnahme der kompressiven Restverspannung mit der Versetzungsdichte [248] oder die Bildung von Rissen [54] wurde in Abhängigkeit des verwendeten Templates und den individuellen Wachstumsparametern beobachtet. Dabei war eine hohe Restverspannung des GaN-Templates, wie es Napierala et al. [137] demonstrierten, von Vorteil.

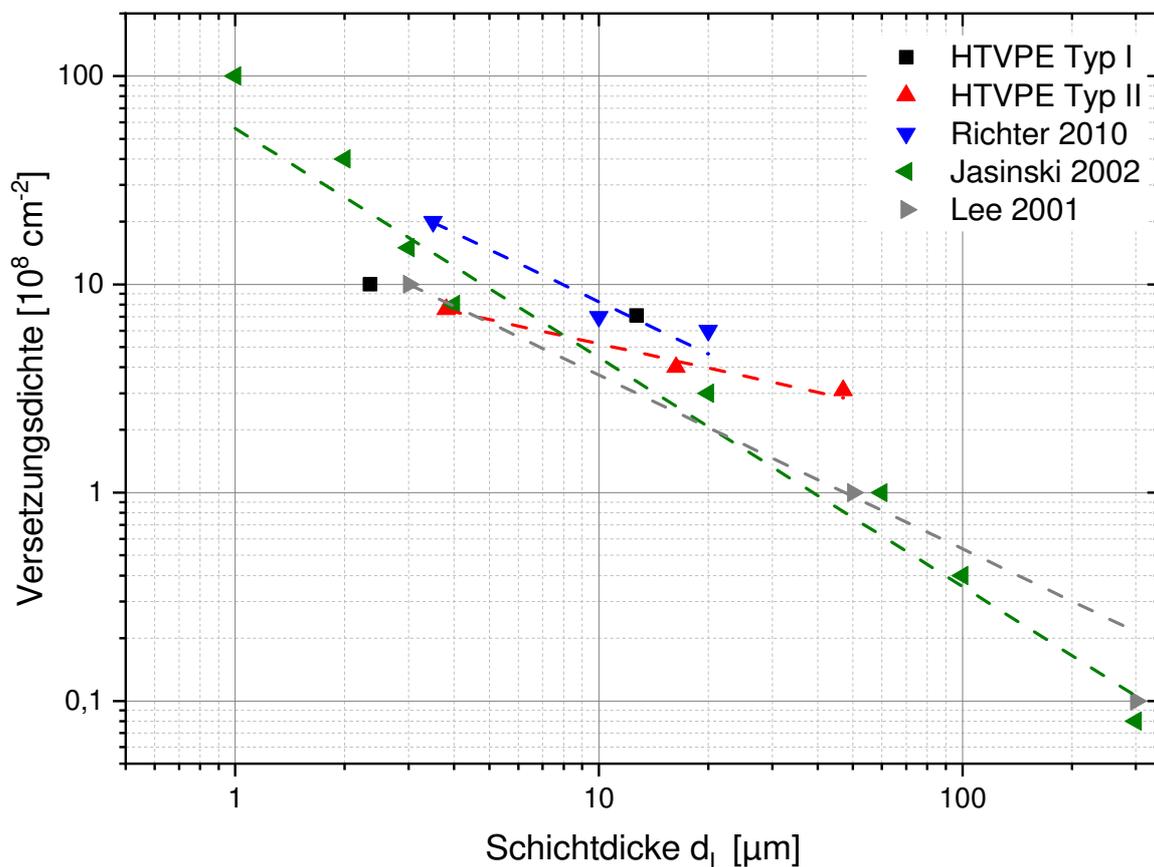


Abbildung 4-22: Versetzungsdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke d_L bei der HTVPE für den Templatetyp I (HTVPE Typ I) und Templatetyp II (HTVPE Typ II) sowie von HVPE-Proben, welche auf MOVPE-Templates (Richter 2010) und direkt auf Saphir (Jasinski 2002 und Lee 2001) abgeschieden wurden [150,152,153].

Romanov und Speck formulierten ein Modell zu einem Einfluss von geneigten Stufenversetzungen auf die Verspannung [132]. Geneigte Stufenversetzungen haben eine Misfitkomponente entsprechend ihres Neigungswinkels, welche die tensile Verspannung der Schicht erhöht. Lukin et al. [79] und Foronda et al. [250] zeigten basierend auf diesem Modell, dass eine höhere Versetzungsdichte und ein höherer mittlerer Neigungswinkel von Stufenversetzungen eine Möglichkeit für die Entstehung von tensiler Verspannung während des Überwachsens sind. Damit ist eine Induzierung von tensiler Verspannung durch geneigte Stufenversetzungen aufgrund der vergleichsweise geringen Abnahme der Versetzungsdichte mit der Schichtdicke

begünstigt und kann die geringe Restverspannung der überwachsenen GaN-Templates sowie die daraus resultierende Rissbildung verursachen.

Zusammenfassend wurde die Abscheidung auf HTVPE-Templates erstmalig demonstriert. Die kritische Schichtdicke beträgt bei der HTVPE ca. 17 μm . Oberhalb von 17 μm wurde die Bildung von Rissen beobachtet, welche aufgrund einer hohen tensilen Verspannung während des Wachstums verursacht wird. Die Erhöhung der kritischen Schichtdicke ist damit bei der HTVPE die wesentliche Herausforderung für das Überwachsen von HTVPE-Templates. Die Ursache der tensilen Verspannung, inklusive des möglichen Einflusses der Versetzungsevolution, muss daher näher untersucht werden.

4.4 Aufskalierung der HTVPE

Die bisherigen Untersuchungen erfolgten mit Hilfe eines Reaktors für Substrate mit einer Größe von 15 x 15 mm². Für eine potentielle industrielle Anwendung der Methode wird jedoch ein Reaktor zur Abscheidung auf deutlich größeren Substraten benötigt. Dazu stand für die Aufskalierung der HTVPE ein Kaltwandreaktor mit einem Außendurchmesser von 100 mm und 2 separaten Heizzonen zur Verfügung [22]. Die Heizzonen werden induktiv über Induktorspulen mit Hilfe von Hochfrequenzgeneratoren des Typs HTG-6000 der Fa. Linn High Therm beheizt.

Zur Entwicklung einer Verdampfungszelle und Substrathalterung für die Abscheidung auf 2" Substraten wurde das mittels Comsol Multiphysics [164] erstellte Simulationsmodell von G. Lukin verwendet, welches qualitative Aussagen ermöglicht [22,162]. In [22] wurde das Simulationsmodell detailliert vorgestellt und an dieser Stelle werden nur die wichtigsten Aspekte kurz zusammengefasst. Comsol Multiphysics verwendet die Finite-Elemente-Methode (FEM) zur Berechnung von gekoppelten physikalischen Phänomenen. Dazu wird im numerischen Modell eine gekoppelte Berechnung der induktiven Heizung, der Gasströmung und des Massentransports der Spezies durch Konvektion und Diffusion sowie des Wärmetransports durchgeführt. Zur Berechnung der Gasströmung (Stickstoff als Gas) wurde die Navier-Stokes-Gleichung [251,252] verwendet. Die elektromagnetischen Felder wurden mit Hilfe des Maxwell-Ampéreschen Gesetzes und der Wärmetransport über eine Kontinuitätsgleichung der Energieerhaltung kalkuliert [253]. Mit Hilfe einer Mischungsgemittelten Näherung der Diffusion [253], den Diffusionskoeffizienten nach Hirschfelder [254] und unter der Annahme der Massenerhaltung wurde der Massentransport in einer Gasmischung (N₂, NH₃, Ga) berechnet. Zudem wurden Komponenten aus Quarzglas und Saphir sowie das Gas als transparent für die Wärmestrahlung angenommen. Weitere Annahmen waren ideale Wärmeübergänge zwischen den Reaktorkomponenten und konstante Emissionsgrade für die verschiedenen Materialien. Diese waren für Wolfram 0,2, Molybdän 0,4, pyrolytisches Bornitrid 0,44, Graphit 0,9 und Gallium 0,5 [22]. Der Reaktor zur Abscheidung auf 2" Substraten sollte erneut axialsymmetrisch aufgebaut sein, daher erfolgte die Simulation in einem 2D-Modell.

Mit Hilfe des Simulationsmodells sollte ein Reaktor konzipiert werden, welcher einige Kriterien möglichst erfüllt. Die Kontamination der GaN-Schichten muss durch die Materialauswahl der Komponenten gering sein. Zudem ist über die Reaktorgeometrie

und den Massenflüssen der Gaskanäle eine laminare Strömung mit einer geringen mechanischen Wirkung auf die Ga-Schmelze [22] einzustellen. Das Temperaturfeld muss die Bildung von Ga-Tropfen sowie ein parasitäres GaN-Wachstum auf den Reaktorkomponenten verhindern. Dazu muss vor dem Substrat eine Übersättigung von Ga vorliegen und die radiale Konzentration von den Gasspezies NH_3 und Ga muss vor dem Substrat möglichst homogen sein. Dabei sollte der Verlust an NH_3 gering und die Wachstumsrate adäquat bei einer vergleichbaren Ga-Temperatur sein. Dies ist z. B. über den Abstand zwischen der Verdampfungszelle und dem Substrat sowie über die Schmelzgröße einstellbar. Aus den Kriterien musste ein Kompromiss entwickelt werden, woraus die Idee einer ringförmigen Verdampfungszelle mit einem zentralen Gasfluss zur Einstellung des Ga-Konzentrationsfelds entstanden ist.

Der entwickelte Reaktor zur Abscheidung auf 2" Substraten ist in der Abbildung 4-23 gezeigt. Die Verdampfungszelle besteht hauptsächlich aus Wolfram (99,97%, Fa. Osnabruegge). Es ist ein Tiegel aus Graphit mit einem Fassungsvermögen von 50 g Gallium eingelassen, um das Kriechen von Gallium zu vermeiden [22]. Diese Masse an Gallium würde bei einer vollständigen Umsetzung eine Schichtdicke von ~5 mm auf ein 2" Substrat ermöglichen. Die Verdampfungszelle sitzt auf einem Quarzglasliner und einem pBN-Ring (siehe Abbildung 4-23c)), während der Auslass auf einem Saphirrohr (Fa. Precision Sapphire Technologies) mit einer Reinheit von 4N positioniert ist. Ein alternatives Material wie Molybdän oder Wolfram führt zu einer Zersetzung von NH_3 [255] und Sinterkeramik wie Al_2O_3 zu einer hohen Verunreinigungskonzentration durch die Sinterhilfsmittel. Dieses Saphirrohr ist gleichzeitig der Gaskanal für den Gruppe-V-Fluss (blauer Pfeil) mit einem Innendurchmesser von 21 mm. Es sind Gaskanäle (Suszeptor und Auslass) für den Transportgasfluss (rote Pfeile) eingelassen, um eine homogene Heizung der Verdampfungszelle zu gewährleisten. Für den Wolfram-Suszeptor sind dies 45 Gaskanäle mit einem Durchmesser von 3,1 mm und für den Wolfram-Auslass 15 Gaskanäle mit einem Durchmesser von 5,3 mm. In der Simulation wurde anstelle der Gaskanäle ein Ringspalt mit identischer Fläche verwendet (siehe Abbildung 4-23a)). Die Verdampfungszelle wird von einem Mantelstrom (grüne Pfeile) zur Stabilisierung des Strömungsfelds umströmt. Der Gesamtmassenfluss von 6,2 slm ist von innen nach außen folgendermaßen aufgeteilt: 1,0 slm, 2,4 slm und 2,8 slm.

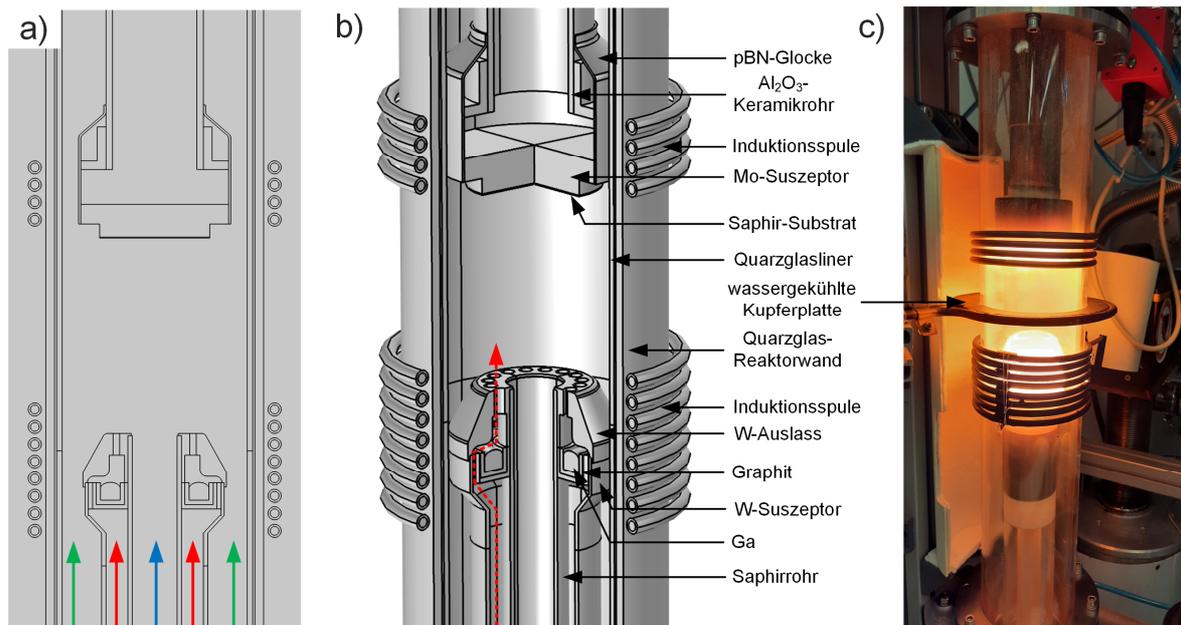


Abbildung 4-23: Schematische Darstellung des entwickelten Reaktoraufbaus für die Abscheidung auf 2'' Substraten, a) 2D-Ansicht der Geometrie mit der Aufteilung der Gasflüsse. Der Gruppe-V-Fluss ist blau markiert, der Gruppe-III-Fluss ist rot markiert und der Mantelstrom ist grün markiert. b) 3D-Ansicht des Reaktoraufbaus mit den verwendeten Materialien und der Andeutung des Ga-Transportgasflusses und c) Fotografie des HTVPE-Reaktors während eines Züchtungsexperiments.

Es ist im Vergleich zum Reaktor für die Abscheidung auf 15 x 15 mm² (siehe Abbildung 3-3 in Abschnitt 3.4) kein Separationsfluss vorhanden, welcher die Diffusion von NH₃ zur Ga-Schmelze verhindern soll. Eine effektive Trennung ist jedoch weiterhin gegeben. Einerseits wird am unteren Reaktorflansch das Saphirrohr über eine Rohrverschraubung mit Dichtungsring vom Gruppe-III-Fluss getrennt und andererseits ist das Saphirrohr durchgehend bis zum Auslass der Verdampfungszelle. Damit ist letztere die einzig mögliche Stelle für die Diffusion von NH₃ zu dem Bereich der Ga-Schmelze. Eine signifikante Diffusion wird jedoch nicht erwartet, da weder eine Krustenbildung auf der Ga-Schmelze noch eine Bildung von Ga-Tropfen beobachtet wurden, die einen Hinweis darauf geben [22].

Der Substratsuszeptor besteht aus Molybdän (99,97%, Fa. Plansee) und ist über Molybdängewindestangen an einer Al₂O₃-Keramik befestigt. Das Saphir-Substrat wird über Molybdänschrauben (99,95%, Fa. WHS-Sondermetalle) an den Suszeptor gepresst. Der Suszeptor ist mit einer pBN-Glocke umschlossen, um dort mögliche Reaktionen mit den reaktiven Gasspezies zu begrenzen. Die Temperaturmessung erfolgt mit Pyrometern am Boden des Wolframsuszeptors unterhalb des Graphittiegels (Dias-Infrared Pyrospot DG54NV) und zentral auf der Rückseite des

Substratsuszeptors (Dias-Infrared Pyrospot DG40N). Der Abstand zwischen dem Wolfram-Auslass und dem Saphir-Substrat beträgt ca. 90 mm.

Die aufgestellten Kriterien für den Reaktor werden nachfolgend diskutiert. In der Abbildung 4-24 ist das Strömungs- und Temperaturfeld des Reaktors mit den verwendeten Massenströme (insgesamt 6,2 slm), einer Ga-Temperatur T_{Ga} von 1310°C , einer Substrattemperatur T_{S} von 1040°C , einem NH_3 -Fluss von 500 sccm und einem Reaktordruck von 985 mbar gezeigt.

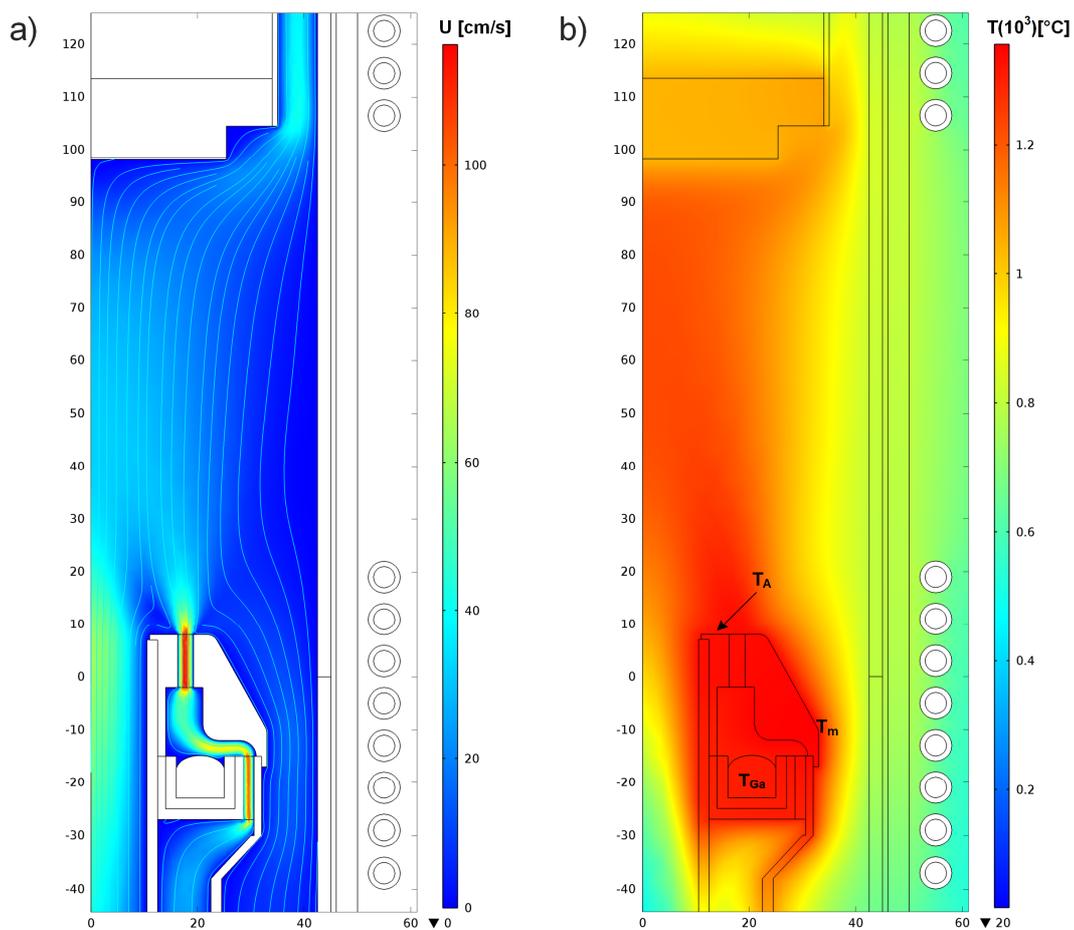


Abbildung 4-24: Simulation der neuen Verdampfungszelle zur Abscheidung von GaN auf 2'' Saphir-Substraten bei einer T_{Ga} von 1310°C und einem NH_3 -Fluss von 500 sccm. a) Betrag der Gasgeschwindigkeit und die Strömungslinien und b) Temperaturfeld mit T_{Ga} – Temperatur der Ga-Schmelze, T_{A} – Temperatur des Auslasses und T_{m} – maximale Temperatur der Verdampfungszelle.

Die Strömungslinien des Strömungsfelds folgen der Geometrie ohne die Bildung von Strömungsabrissen, was für eine gute Anpassung der Massenströme an die Geometrie spricht. Die Gaskanäle der Verdampfungszelle sind Stellen mit der höchsten Gasgeschwindigkeit. Diese beträgt ca. 100 – 116 cm/s. Die mittlere Gasgeschwindigkeit ca. 1 mm oberhalb der Ga-Schmelze ist mit 38 cm/s

unkritisch [22]. Die Strömung kann über die Reynoldszahl charakterisiert werden [256,257]. Mit einem Rohrrinnendurchmesser von 85 mm und einer mittleren Gasgeschwindigkeit von $\sim 11,6$ cm/s bei $z = 58$ mm (zwischen Verdampfungszelle und Substratsuszeptor) beträgt die Reynoldszahl 60 und liegt damit weit unterhalb der kritischen Reynoldszahl von laminaren Rohrströmungen von 2100 [256].

In der Abbildung 4-24b) ist das Temperaturfeld mit charakteristischen Temperaturen gezeigt. Parasitäres Wachstum von GaN wird verhindert, wenn die Temperatur des Auslasses T_A größer als die der Ga-Schmelze T_{Ga} ist. Die Bedingung ist mit $T_A = 1327 - 1338^\circ\text{C}$ und $T_{Ga} = 1305 - 1315^\circ\text{C}$ erfüllt. Die maximale Temperatur T_m der Verdampfungszelle ist mit 1355°C unwesentlich höher. Damit ist eine insgesamt homogene Temperaturverteilung der Verdampfungszelle gegeben. Die Temperatur des Quarzglasrohrs beträgt zwischen der Verdampfungszelle und dem Substrat dahingegen $\sim 700 - 800^\circ\text{C}$.

Die molare Konzentrationsverteilung von Gallium und Ammoniak ist in der Abbildung 4-25 gezeigt. Es ist zunächst zu sehen, dass die molare Konzentration von Gallium (Abbildung 4-25a)) oberhalb der Schmelze aufgrund der Strömung des Transportgasflusses (Abbildung 4-24a)) leicht zur Mitte geneigt vorliegt. Die Konzentration nimmt oberhalb der Schmelzoberfläche durch die Diffusion in die Gasphase stark ab. Oberhalb des Auslasses der Verdampfungszelle verteilt sich Gallium weiter radial im gesamten Reaktorraum. Die Ursache ist die Divergenz des Transportgasflusses sowie die radiale Diffusion im Reaktorraum. Dies führt zu einer weiteren Verringerung des Ga-Partialdrucks. Die molare NH_3 -Konzentration in Abbildung 4-25b) zeigt oberhalb des Auslasses der Verdampfungszelle ebenfalls eine starke Verdünnung aufgrund der Vergrößerung des Strömungsquerschnitts.

Eine Übersättigung der Gasphase mit Gallium ist zu vermeiden, um eine Tropfenbildung vor dem Substrat zu verhindern. In der Abbildung 4-26 ist die Abhängigkeit des Ga-Partialdrucks P_{Ga} und des Ga-Sättigungsdampfdrucks $P_{Ga,satt.}$ von der Position im Reaktor gezeigt. Die Abbildung 4-26a) zeigt unabhängig von der Temperatur T_{Ga} bis $z = 60$ mm einen kontinuierlichen Anstieg von P_{Ga} und $P_{Ga,satt.}$. Die Ursache ist die Divergenz des heißen Transportgasflusses (siehe Abbildung 4-24) zur Reaktormitte, wobei die radiale Diffusion von Gallium zusätzlich den Ga-Partialdruck erhöht. Ab $z = 60$ mm sinkt der Sättigungsdampfdruck wieder durch eine stetig sinkende Temperatur der Gasphase (siehe Abbildung 4-26b)). Ab dieser Position im Reaktor

steigt der Ga-Partialdruck nur noch leicht, sodass sich keine Sättigung der Gasphase einstellt. Erst innerhalb der Konzentrationsrandschicht tritt eine Übersättigung der Gasphase auf, welche mit der Ga-Temperatur steigt.

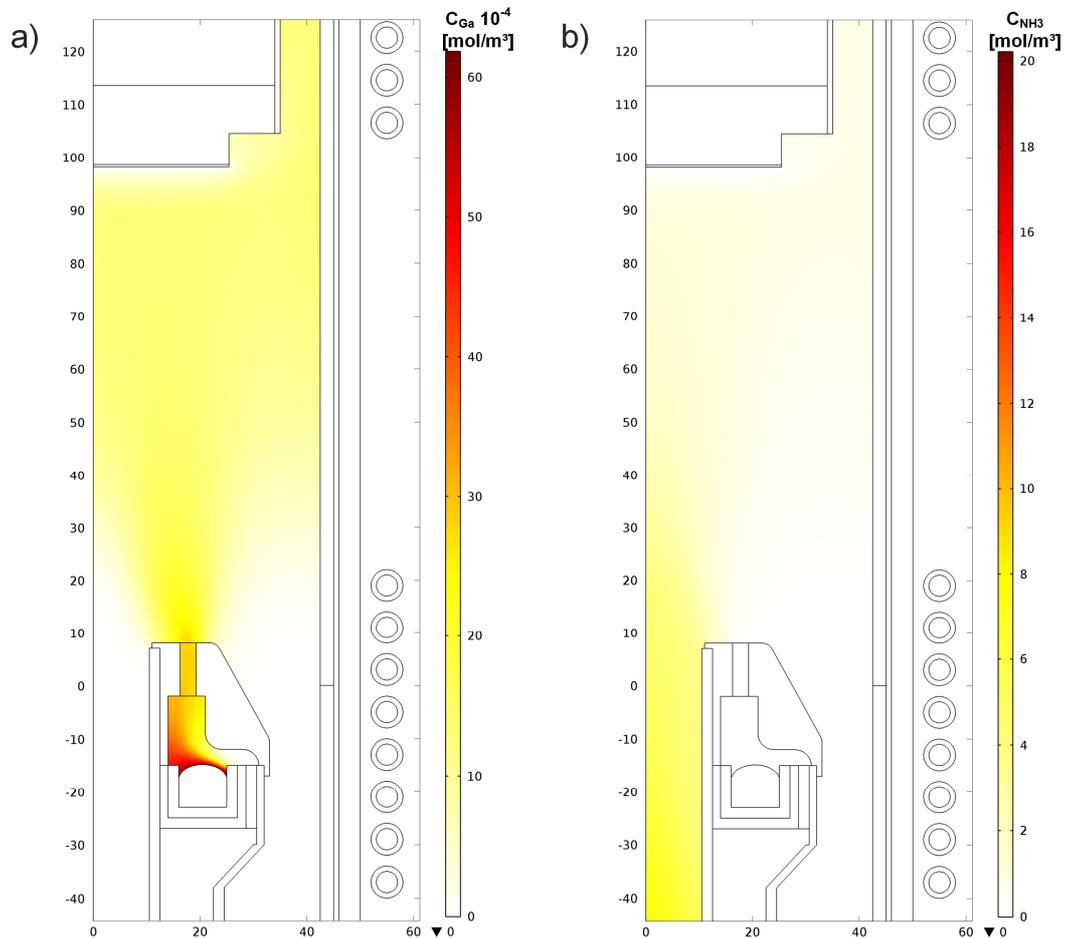


Abbildung 4-25: Simulierte molare Konzentrationsverteilung von a) Ga und b) NH_3 bei einer T_{Ga} von 1310°C und einem NH_3 -Fluss von 500 sccm.

Der Verlauf des Ga-Partialdrucks von der Schmelzoberfläche ($r = 17,75 \text{ mm}$) zeigt bis zur Konzentrationsrandschicht eine Abnahme um ca. 80% (Abbildung 4-26c)). Dies ist aufgrund der diskutierten Divergenz des Transportgasflusses und der radialen Diffusion zu beobachten. Der Ga-Partialdruck konvergiert insgesamt unabhängig von der radialen Position im Reaktor zu einem festen Wert (ca. 15 Pa) und ändert sich ab $z = 70 \text{ mm}$ nur noch geringfügig. Damit ist ab $z = 70 \text{ mm}$ die radiale Verteilung von Gallium in der Gasphase homogen. Ausschließlich bei $r = 17,75 \text{ mm}$ ist eine insgesamt leichte Übersättigung von maximal 0,6 außerhalb der Konzentrationsrandschicht aufgrund der radialen Abnahme der Temperatur (Abbildung 4-26d)) zu beobachten. Dadurch wird eine Kondensation in der Gasphase begünstigt.

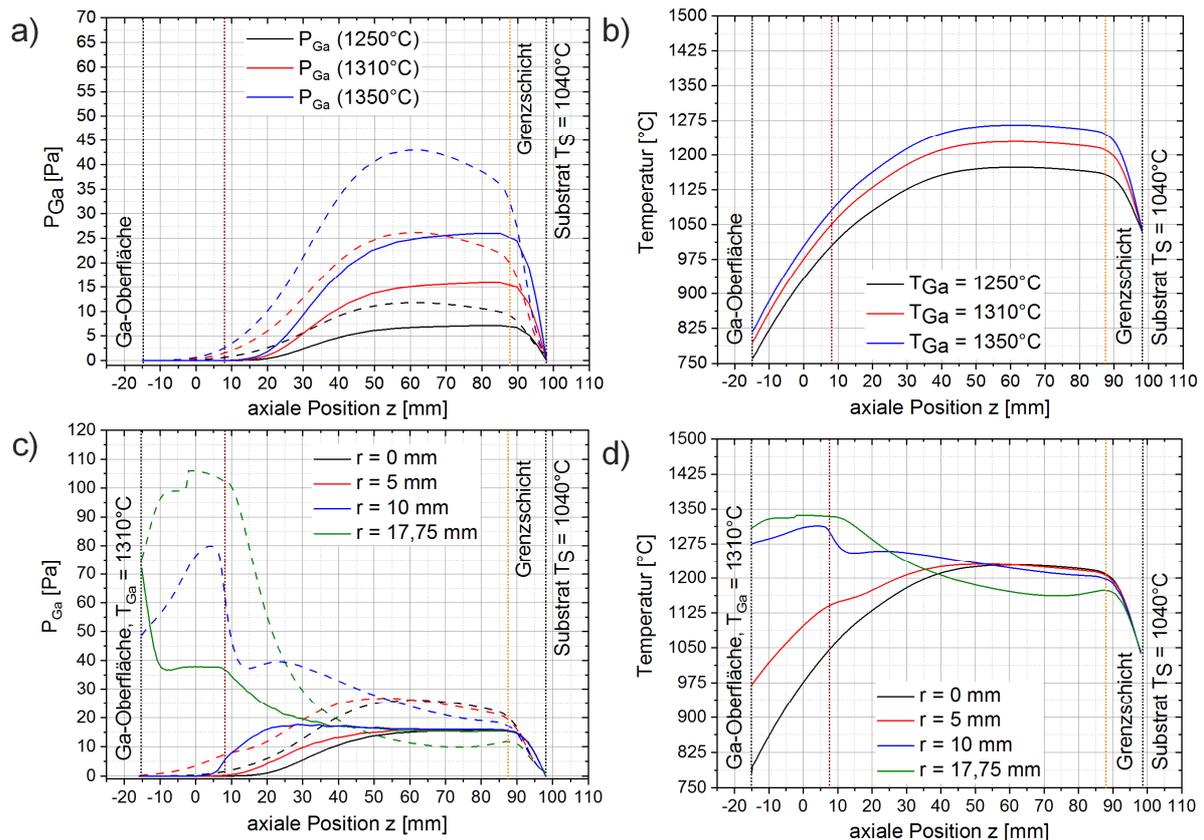


Abbildung 4-26: Simulierter axialer Ga-Partialdruck $P_{\text{Ga}}(z)$ (durchgezogene Linien) und Sättigungsdampfdruck $P_{\text{Ga,satt}}(z)$ (gestrichelte Linien) zwischen der Höhe der Ga-Quelle und dem Substrat a) bei variiertem Temperatur T_{Ga} bei $r = 0$ mm mit der axialen Temperatur im Reaktor in b) und c) bei variiertem Abstand r von der Mitte des Reaktors und einer Temperatur $T_{\text{Ga}} = 1310^\circ\text{C}$ mit der axialen Temperatur im Reaktor in d). Die Senkrechten Linien kennzeichnen bei -15 mm die Höhe der Ga-Quelle, bei 8 mm die Höhe des Auslasses, bei 88 mm die Konzentrationsrandschicht und bei 98 mm die Substratoberfläche.

Zur Bestimmung der radialen Homogenität der Ga- und NH_3 -Konzentration wurden die Werte 10 mm vor dem Substrat entnommen. Dies entspricht dem Beginn der Konzentrationsrandschicht. Die molare Ga-Konzentration (Abbildung 4-27a)) zeigt über den Radius des Saphir-Substrates ($r = 25,4$ mm) unabhängig von T_{Ga} eine homogene Verteilung. Für die Ammoniakkonzentration (Abbildung 4-27b)) kann dahingegen eine Abnahme von ca. 30% festgestellt werden und ist hauptsächlich verantwortlich für die radiale Abnahme des V/III Verhältnisses (Abbildung 4-27c)). Die radiale Abnahme nimmt Einfluss auf die Koaleszenz von Nukleationsinseln (siehe Abschnitt 4.2.3).

Die Wachstumsrate (Abbildung 4-27d)) wurde über die Randbedingung $c_{\text{Ga}} = 0$ mit der Formel [22]:

$$G_r = |\vec{J}_{m,\text{Ga}}| \cdot N_A / (J_0 \cdot M_{\text{Ga}})$$

bestimmt. Dabei ist $|\vec{j}_{m,Ga}|$ die molare Ga-Flussdichte, N_A die Avogadro-Konstante, J_0 die Ga-Flussdichte für eine Wachstumsrate von $1 \mu\text{m/h}$ und M_{Ga} die molare Masse von Gallium. In dem Temperaturbereich der Ga-Schmelze von $1250^\circ\text{C} - 1350^\circ\text{C}$ wird eine Wachstumsrate von $1 - 4 \mu\text{m/h}$ erreicht. Sie ist mit den erreichten Wachstumsraten im Reaktor zur Abscheidung auf $15 \times 15 \text{ mm}^2$ Saphir-Substraten vergleichbar. Über nahezu den gesamten Radius des Substrates ist die Wachstumsrate konstant, was bei der radialen Verteilung der molaren Ga-Konzentration erwartet werden konnte. Am Rand des Saphir-Substrates ist ein Anstieg der Wachstumsrate unabhängig von der Temperatur T_{Ga} zu beobachten. Dies ist ein Randeffect, welcher durch die Kante des Suszeptors verursacht wird.

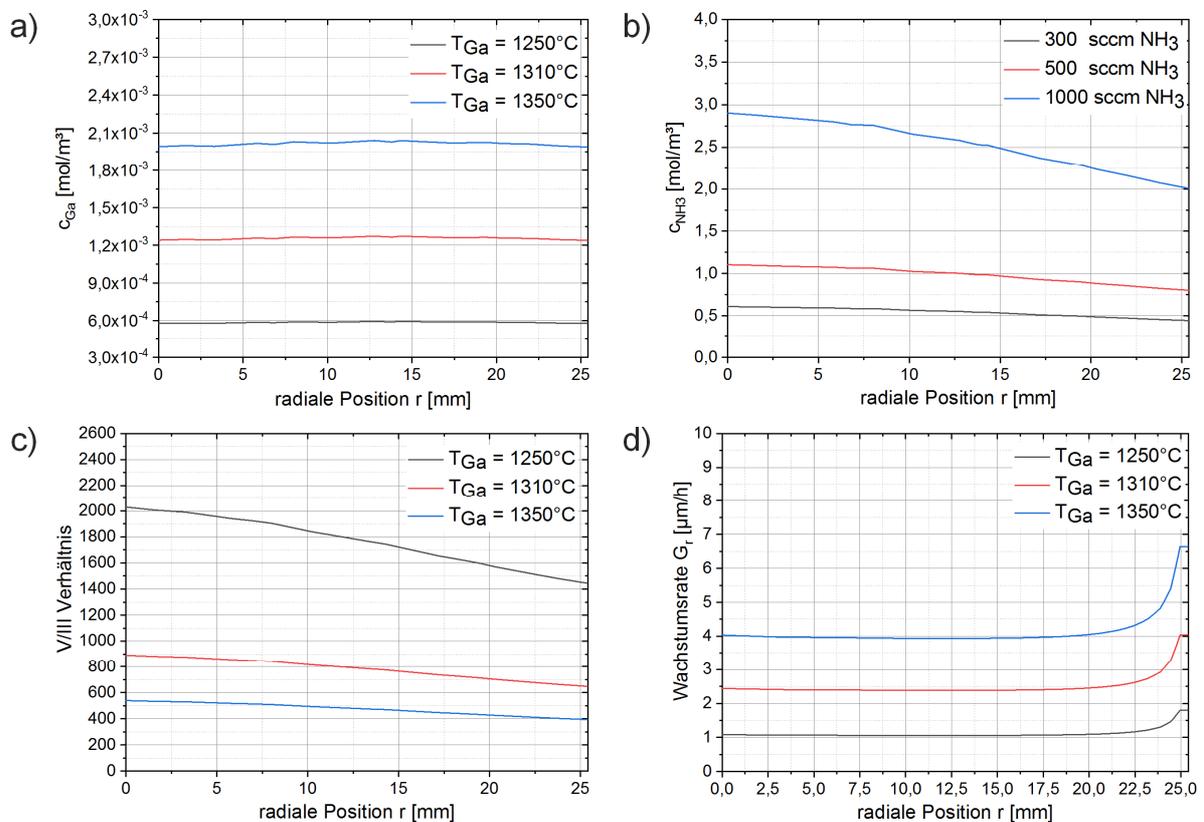


Abbildung 4-27: Simulierte radiale molare Konzentrationen von a) Ga in Abhängigkeit von T_{Ga} und b) NH_3 in Abhängigkeit des NH_3 -Flusses 10 mm vor dem Substrat. c) Radiale Abhängigkeit des daraus resultierenden V/III-Verhältnisses bei unterschiedlicher Wachstumsrate und d) radiale Wachstumsrate in Abhängigkeit von T_{Ga} . Zur Bestimmung des V/III-Verhältnisses wurde ein NH_3 -Fluss von 500 sccm verwendet.

Basierend auf den entwickelten Aufbau wurde die typische Kontamination, die Homogenität der Abscheidung sowie die strukturelle Qualität untersucht. Zur Bestimmung der Verunreinigungskonzentration wurde bei einer Temperatur $T_{Ga} = 1310^\circ\text{C}$ eine ca. $10 \mu\text{m}$ dicke GaN-Schicht auf Saphir abgeschieden. Die quantitative Bestimmung der Verunreinigungskonzentrationen der GaN-Schicht

erfolgte wieder durch die EAG Laboratories in Toulouse [185] mittels GDMS. Die Tabelle 4-12 zeigt ein Vergleich der ermittelten Verunreinigungskonzentrationen vom Reaktor für die Abscheidung auf 15 x 15 mm² (siehe Abschnitt 4.1) und 2" Saphir-Substraten. Einige untersuchte metallische Verunreinigungen (K, Mo, W, Zn, Cu, F, Ti) liegen für beide Reaktoren unterhalb des Detektionslimits.

Tabelle 4-12: Verunreinigungskonzentrationen von GaN-Schichten für den HTVPE-Reaktor zur Abscheidung auf 15 x 15 mm² Saphir-Substraten bei einer Ga-Temperatur $T_{\text{Ga}} = 1300^{\circ}\text{C}$ und für den HTVPE-Reaktor zur Abscheidung auf 2" Saphir-Substraten bei einer Ga-Temperatur $T_{\text{Ga}} = 1310^{\circ}\text{C}$.

Element	Konzentration $1 \cdot 10^{17}(\text{cm}^{-3})$	
	15 x 15 mm ² Reaktor	2" Reaktor
B	0,52	0,14
Al	1,00	5,39
Si	1,10	0,48
Mg	0,18	0,05
Na	0,28	0,99
Cr	0,14	0,02
Mn	0,12	<0,01
Fe	0,93	0,15
Ni	0,14	1,84
Gesamt	4,41	9,06

Zunächst ist zu erkennen, dass die Konzentration der meisten Elemente (B, Si, Mg, Cr, Mn und Fe) bei dem Reaktor zur Abscheidung auf 2" Saphir-Substraten im Vergleich zum Reaktor für 15 x 15 mm² Saphir-Substrate leicht geringer ist. Die geringere Si-Konzentration ist auf ca. 50 – 70K kältere Quarzglaskomponenten zurückzuführen. Komponenten aus pBN sind zudem nur noch deutlich unterhalb der Verdampfungszelle und als Schutz der Temperaturmessstelle der Substrattemperatur in Form einer Glocke vorhanden. Daraus resultiert die leicht geringere B- und Mg-Konzentration. Jedoch ist hauptsächlich die Konzentration von Al und Ni deutlich erhöht, was insgesamt zu einer höheren Verunreinigungskonzentration um den Faktor 2 führt. Als ein wesentlicher Unterschied ist die Firma für das Material der Verdampfungszelle aus Wolfram (Fa. Osnabruegge) und der Molybdänschrauben (Fa. WHS-Sondermetalle) zu nennen. Die typische Verunreinigungskonzentration von Wolfram zeigt hier eine um den Faktor 5 erhöhte Al-Konzentration (siehe Tabelle 6-2)

und Molybdän eine um dem Faktor 10 erhöhte Ni-Konzentration (siehe Tabelle 6-3). Dies entspricht in etwa die hier beobachteten Konzentrationsunterschiede. Damit sind beim Reaktor zur Abscheidung auf 2" Saphir-Substraten Al, Ni, Na und Si die Hauptverunreinigungen.

Für die Untersuchung der Schichtdickenhomogenität und der strukturellen Qualität wurde eine GaN-Schicht gemäß des Wachstumsschemas in der Abbildung 4-28 abgeschieden. Die verwendeten Ga-Temperaturen mit entsprechenden Wachstumsraten wurden aus der Simulation entnommen, während die Substrattemperaturen und Gasmischungen aus ersten Experimenten sowie den Erfahrungen aus dem Reaktor zur Abscheidung auf 15 x 15 mm² Saphir-Substraten festgelegt wurden. Für die Substrat- und Gallium-Vorbehandlung wurde unter einem Wasserstofffluss von 1,2 slm zunächst die Substrattemperatur für insgesamt 15 min auf 1300°C eingestellt.

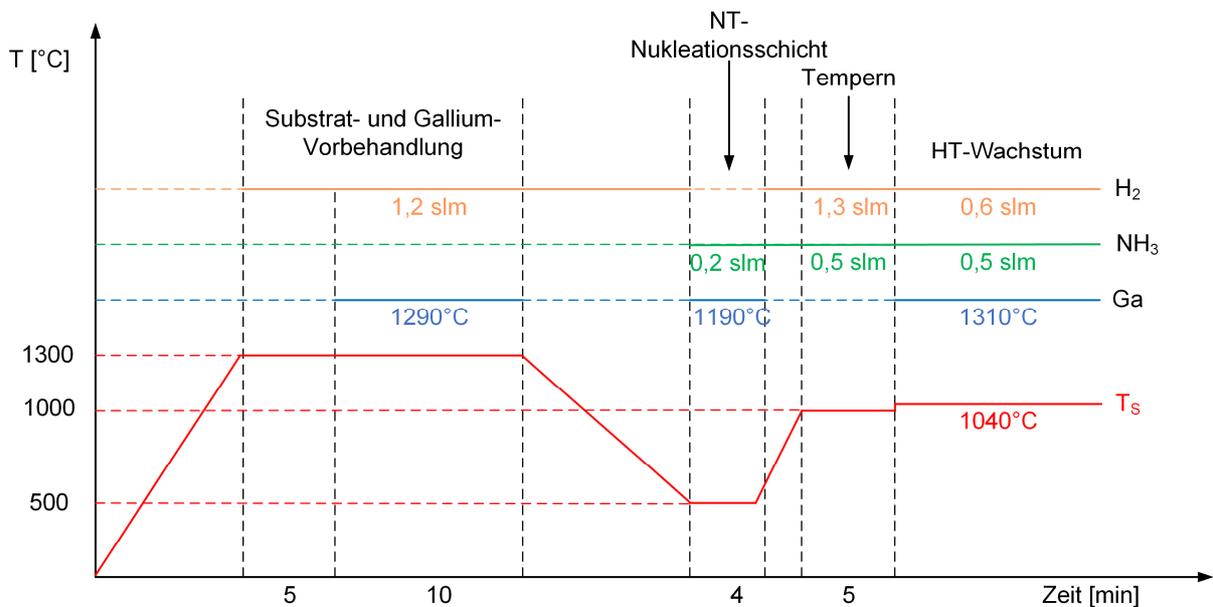


Abbildung 4-28: Wachstumsschema zur Abscheidung von GaN auf 2" Saphir-Substraten.

Während den letzten 10 min wurde die Gallium-Schmelze zur Entfernung der Galliumoxidschicht auf eine Temperatur von 1290°C erhitzt. Anschließend wurde eine Substrattemperatur von 500°C eingestellt und eine 20 nm dicke NT-Nukleationsschicht mit einer Wachstumsrate von 330 nm/h abgeschieden. Das Tempern der Nukleationsschicht erfolgte anschließend bei einem H_2 -Fluss von 1,3 slm und einem NH_3 -Fluss von 0,5 slm innerhalb von 5 min bei einer Temperatur von 1000°C. Bei einer Substrattemperatur von 1040°C und einer resultierenden Wachstumsrate von 2,2 $\mu\text{m/h}$ ($T_{Ga} = 1310^\circ\text{C}$) wurde abschließend der Koaleszenzschritt (HT-Wachstum) 1 Std. durchgeführt.

Die Abbildung 4-29 gibt eine Übersicht der aus dem Wachstumsschema gezüchteten GaN-Schicht und der verwendeten Nukleationsinseln. In der Abbildung 4-29a) sind facettierte Nukleationsinseln mit einem Durchmesser von bis zu ~ 200 nm zu erkennen. Die resultierende GaN-Schicht (Abbildung 4-29b)) zeigt eine typische Mosaikstruktur (siehe Abbildung 4-18) mit einem Korndurchmesser von $30 - 50 \mu\text{m}$. Die Schichtdickenhomogenität wurde bei einer 330 nm dicken NT-Nukleationsschicht und dem Template untersucht. Hierzu wurden die Schichtdicken über REM-Querschnittsaufnahmen senkrecht und parallel zum Flat des Saphir-Substrates gemessen (siehe Abbildung 4-29c)). Für die NT-Nukleationsschicht ist die Abnahme der Schichtdicke in einem Bereich von ± 14 mm maximal 100 nm (30%). Die größte Abnahme der Schichtdicke ist parallel zum Flat bei ± 21 mm mit ca. 150 nm (45%).

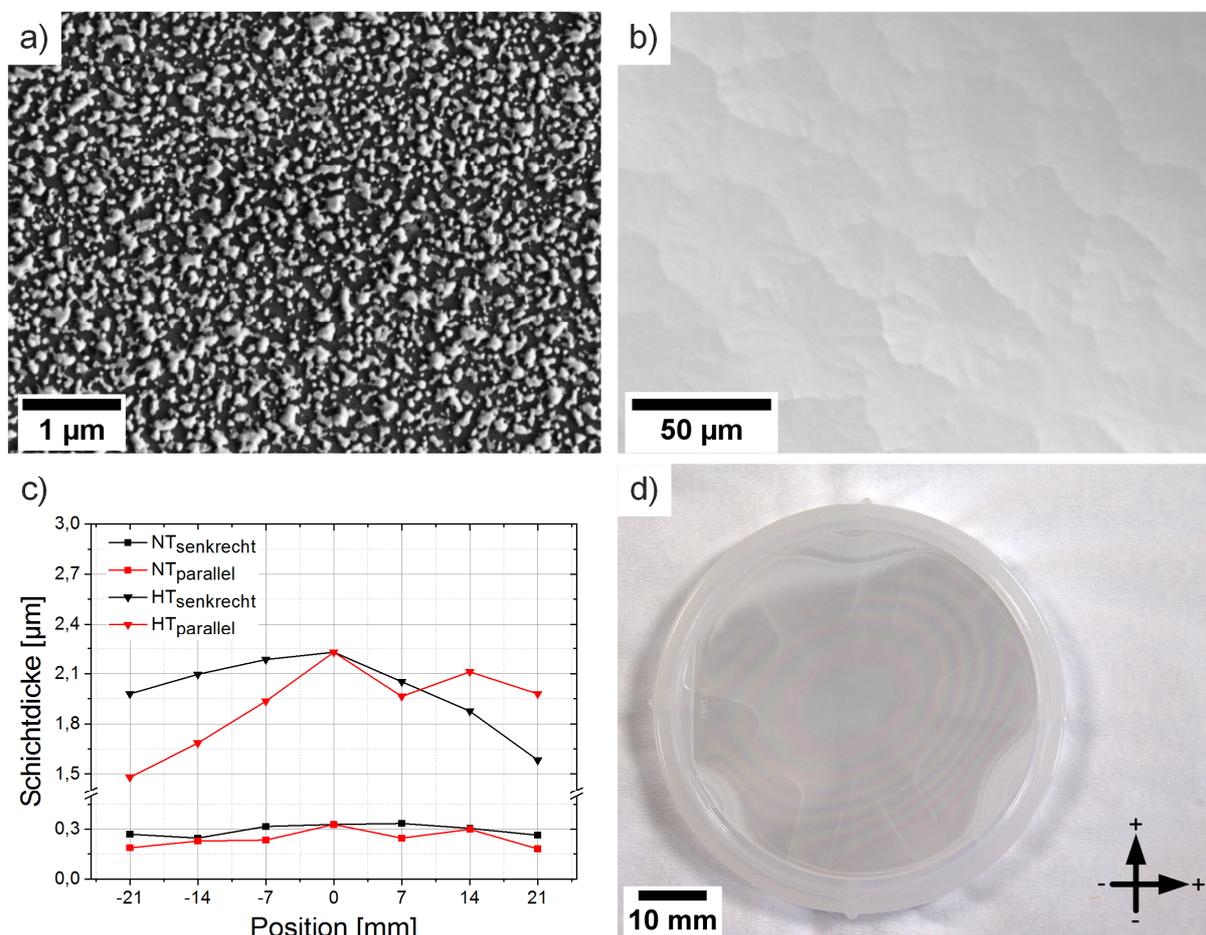


Abbildung 4-29: a) REM-Draufsichtaufnahme der getemperten Nukleationsschicht, b) DIC-Draufsichtaufnahme der koaleszierten GaN-Schicht, c) Schichtdicke der HT- und NT-GaN-Schicht parallel und senkrecht zum Flat des Saphir-Substrates in Abhängigkeit des Abstands von der Probenmitte und d) Fotografie von der abgeschiedenen $2''$ GaN-Schicht.

Eine vergleichbare Tendenz ist bei der koaleszierten GaN-Schicht zu erkennen und weicht damit von der simulierten Schichtdickenhomogenität (siehe Abbildung 4-27d))

ab. Die Abnahme der Schichtdicke ist mit dem kreisförmigen Interferenzmuster in der Abbildung 4-29d) indiziert. Die leichte Verschiebung von der Mitte ergibt eine Verkippung des Substrates zur Verdampfungszelle von ca. 2° , wodurch die teilweise einseitige Abnahme der Schichtdicke (siehe Abbildung 4-29c)) verursacht wird.

Zusätzlich sind in der Fotografie des GaN-Templates (Abbildung 4-27d)) mit 120° zueinander raue Halbkreise zu erkennen. Diese entsprechen dem Einflussbereich der Molybdänschrauben während der Züchtung, welche zur Befestigung des Substrates an den Suszeptor verwendet wurden. Sie stören das Wachstum zusätzlich und sind in der Simulation nicht berücksichtigt.

Die Halbwertsbreite der 0002- und der $30\bar{3}2$ -Rockingkurve ergibt in der Mitte der Probe $412''$ und $1580''$. Daraus kann eine Gesamtversetzungsdichte von $\sim 1,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ bestimmt werden. Die Versetzungsdichte ist damit um mehr als eine Größenordnung höher als die eines typischen dünnen GaN-Templates mit $1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ [7] oder eines HTVPE-GaN-Templates (siehe Abschnitt 4.2.3). Eine Reduzierung der Versetzungsdichte kann über systematischen Untersuchungen der Wachstumsparameter, wie sie im Abschnitt 4.2 durchgeführt wurden, erfolgen.

Anhand von formulierten Kriterien lässt sich zusammenfassen, dass mit Hilfe der Simulationsumgebung Comsol Multiphysics ein neuer Aufbau zur Abscheidung von GaN auf $2''$ Saphir-Substraten erfolgreich entwickelt wurde. Das GaN-Template zeigt eine spiegelnde Oberfläche mit einer typischen Zellenstruktur. Die Schichtdicke des GaN-Templates weicht in einem weiten Bereich maximal um 25% ab. Die Gesamtverunreinigungskonzentration ist weitgehend mit typischen Werten aus der HTVPE vergleichbar. Eine erhöhte Konzentration an Aluminium und Nickel ist durch eine unterschiedliche Spezifikation der verwendeten Materialien zu erklären. Aufgrund der hohen Versetzungsdichte des $2''$ GaN-Templates muss das Wachstum auf Saphir durch systematische Untersuchungen der Prozessparameter optimiert werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Weiterentwicklung der Hochtemperatur-Gasphasenepitaxie (HTVPE) zur Herstellung von GaN-Schichten auf Saphir-Substraten. Im Mittelpunkt standen die Reduzierung der Defekte in den GaN-Schichten und die Aufskalierung der Wachstumsmethode zur Abscheidung auf eine industrierelevante Substratgröße von 2 Zoll. Die erzielten Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- i) Es wurde eine neue Verdampfungszelle basierend auf Komponenten aus Wolfram, Molybdän und Glaskohlenstoff entwickelt. Die gesamte Verunreinigungskonzentration der GaN-Schichten wurde dadurch um mehr als 2 Größenordnungen auf $9,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ reduziert und ist damit vergleichbar mit GaN-Schichten, welche mit kommerziell angewendeten Epitaxiemethoden, z. B. MOVPE und HVPE, gezüchtet wurden. Als Hauptverunreinigungen wurden Silizium, Aluminium, Eisen und Bor identifiziert. Bor hat nach der Reduzierung der Konzentration von $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf 10^{16} cm^{-3} keinen negativen Einfluss auf das Wachstum von GaN-Templates.
- ii) Die Versetzungsdichte von HTVPE-GaN-Schichten auf $15 \times 15 \text{ mm}^2$ Saphir-Substraten wurde durch systematische Untersuchungen der komplexen, mehrstufigen Wachstumsprozedur optimiert. Die untersuchten Teilprozesse sind die Nitridierung der Saphir-Substrate vor dem Wachstum sowie die Temperung und Koaleszenz der Nukleationsschichten.

Die Nitridierung zeigte keinen Einfluss auf die Versetzungsdichte einer GaN-Schicht.

Mit Hilfe einer entwickelten graphischen Auswertung von REM-Draufsichtaufnahmen der hergestellten Nukleationsinseln wurden die Inseldichte, die Spannweite der Nukleationsinselfläche und der Bedeckungsgrad als wichtige Kriterien für eine GaN-Schicht mit einer niedrigen Versetzungsdichte identifiziert. Die Eigenschaften der Nukleationsinseln können durch die Ammoniakkonzentration beeinflusst werden. Eine getemperte Nukleationsschicht mit einer Inseldichte, einer Spannweite der Nukleationsinselfläche und einem Bedeckungsgrad von $1,553 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, $0,153 \mu\text{m}^2$ und 38% resultierte in ein GaN-Template mit der geringsten Versetzungsdichte. Dabei korreliert die Nukleationsinseldichte mit der Versetzungsdichte mit Stufenanteil eines GaN-Templates.

Das V/III-Verhältnis beeinflusst die Rate der Koaleszenz von HT-Inseln und die Bildung von pyramidalen Facetten vor der Koaleszenz, welche eine Rekombination und Annihilation von Versetzungen aufgrund von Versetzungsbiegung fördert. Dies resultiert in eine höhere Versetzungsdichte mit höheren V/III-Verhältnis bei der Koaleszenz. Es wurde zudem erstmalig durch eine gezielte Variation der Ammoniakkonzentration ein von der MOVPE bekannter zweistufiger Koaleszenzprozess in das Wachstumsschema der HTVPE implementiert. Dazu wurde zunächst ein geringes V/III-Verhältnis zur gezielten Strukturierung von HT-Inseln verwendet und anschließend erfolgte die Koaleszenz mit einem erhöhten V/III-Verhältnis. Mit dem zweistufigen Koaleszenzprozess können GaN-Schichten mit einer reduzierten Versetzungsdichte gezüchtet werden.

Durch die Optimierung des Wachstumsschemas zur Abscheidung von HTVPE-GaN-Templates wurde eine Versetzungsdichte von $<8,0 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ und eine kompressive Restverspannung der GaN-Templates von $>800 \text{ MPa}$ erreicht. Beide Werte sind mit typischen MOVPE-Templates vergleichbar.

Es wurde eine zellenähnliche Oberflächenstruktur bei den abgeschiedenen GaN-Schichten beobachtet. Diese wird durch gebündelte Versetzungen verursacht, welche ein Versetzungsnetzwerk bilden.

iii) Beim erstmaligen Überwachsen der gezüchteten HTVPE-GaN-Templates mit einer erhöhten Wachstumsrate beträgt die kritische Schichtdicke ca. $17 \mu\text{m}$. Oberhalb der Schichtdicke wurde eine Rissbildung beobachtet, wodurch das Wachstum von dicken GaN-Schichten mit der HTVPE eingeschränkt ist. Die Ursache ist eine starke Zunahme der tensilen Verspannung mit der Schichtdicke, welche durch eine geringe Abnahme der Versetzungsdichte begünstigt wird.

iv) Anhand eines numerischen Simulationsmodells wurde mit Hilfe der Software Comsol Multiphysics ein neuer HTVPE-Reaktor zur Abscheidung von GaN-Schichten auf 2" Saphir-Substraten entwickelt. Die Wachstumsprozedur zur Abscheidung auf Saphir-Substraten wurde erfolgreich übertragen. Die abgeschiedenen 2" GaN-Schichten weisen eine ähnlich niedrige Verunreinigungskonzentration wie die $15 \times 15 \text{ mm}^2$ -Templates sowie eine spiegelnde Oberfläche mit einer typischen Zellenstruktur auf. Die Schichtdicke nimmt zum Rand des Saphir-Substrates hin um bis zu 45% ab.

Für die weitere Verbesserung der Abscheidung mittels HTVPE lässt sich als wichtige Herausforderung die Erhöhung der kritischen Schichtdicke ableiten. Es muss die Ursache der relativ niedrigen Restverspannung der überwachsenen GaN-Templates aufgeklärt werden. Dazu ist das Verhalten von Versetzungen und der Verspannung während des Überwachsens näher zu untersuchen. Die weitere Reduzierung der Versetzungsdichte von GaN-Templates kann zu einer Erhöhung der kritischen Schichtdicke führen. Dazu kann die zur Koaleszenz nötige Schichtdicke weiter erhöht oder eine in-situ 3D-Zwischenschicht nach der Koaleszenz abgeschieden werden. Das Wachstum von diesen Strukturen wird mit einer gezielten Reduzierung der Oberflächendiffusivität durch die Verringerung der Substrattemperatur und Erhöhung der Zersetzungsrates durch eine größere Wasserstoffkonzentration sowie einem geringeren V/III-Verhältnis forciert. Die aus den Wachstumsbedingungen entstehenden 3D-Strukturen begünstigen die Versetzungsbiegung und damit deren weitere Abnahme.

Eine zusätzliche Grenze zur Abscheidung von dicken GaN-Schichten ist die verfügbare Menge an Gallium. Eine Möglichkeit zur Erhöhung ist die Verwendung eines Tiegels mit einem größerem Volumen und mit einer von Gallium benetzenden Komponente. Diese erhöht zudem die Oberfläche der Gallium-Schmelze und damit auch die Verdampfungsrate.

Die Homogenität der Abscheidung auf 2" Saphir-Substraten kann durch die Implementierung einer Substratrotation verbessert werden. Dadurch kann die derzeit vorhandene Abnahme der Schichtdicke von bis zu 45% deutlich reduziert werden.

6. Anhang

6.1 Materialdaten

Tabelle 6-1: Verunreinigungskonzentrationen von 6N Gallium (Lieferant: PPM Pure Metals GmbH).

Element	Verunreinigungskonzentration 10^{15} cm^{-3}	Element	Verunreinigungskonzentration 10^{15} cm^{-3}
Be	<1,97	Mn	<0,32
B	<1,64	Fe	<1,27
Na	<1,55	Ni	<0,30
Mg	<0,73	Co	<0,30
Al	<0,66	Cu	<1,12
Si	<0,63	Zn	<0,27
P	<0,58	Ge	<1,47
S	<0,55	As	<0,24
K	<0,91	In	<0,31
Ca	<0,89	Sn	<0,15
Ti	<0,37	Hg	<0,18
V	<0,35	Pb	<0,17
Cr	<0,34	Bi	<0,09

Tabelle 6-2: Typische Verunreinigungskonzentrationen in Wolfram von der Fa. Osnabruegge GmbH & Co. KG.

Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}	Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}
Ca	23,12	Fe	29,04
Mg	14,30	Mo	26,56
Al	21,47	Si	20,62
O	181,02	N	41,35
P	11,22	C	135,03

Tabelle 6-3: Typische Maximalwerte für die Verunreinigungen in Molybdän von der Fa. WHS-Sondermetalle GmbH & Co. KG.

Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}	Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}
C	100,71	Fe	21,66
O	113,41	Ni	12,37
N	51,82	Si	43,07
Mo	243,31		

Tabelle 6-4: Typische Maximalwerte für die Verunreinigungen in Molybdän von der Fa. Plansee SE [258].

Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}	Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}
Al	2,29	C	66,96
Cr	3,57	H	0,00
Cu	1,95	N	22,09
Fe	5,54	O	23,20
K	9,49	Cd	0,55
Ni	1,05	Hg	0,00
Si	4,41	Pb	0,00
W	56,88	Ag	<2,86
As	0,83	Nb	<3,33
Ba	<0,45	Ta	<3,42
Ca	7,72	Ti	2,58
Cd	<1,10	Zn	<4,73
Co	<2,10	Zr	<1,36
Mg	<12,73	P	<20,00
Mn	<1,13	S	<3,86
Na	<5,38		

Tabelle 6-5: Typische Maximalwerte für die Verunreinigungen in Wolfram von der Fa. Plansee SE [258].

Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}	Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}
Al	4,40	C	59,24
Cr	6,84	H	0,00
Cu	1,87	N	8,47
Fe	16,99	O	14,82
K	3,03	Cd	1,05
Mo	14,83	Hg	0,00
Ni	4,04	Pb	0,57
Si	4,22	Ag	<5,37
As	<3,09	Nb	<6,24
Ba	<1,69	Ta	<6,40
Ca	<5,78	Ti	<4,84
Cd	<2,06	Zn	<3,54
Co	<3,93	Zr	<2,54
Mg	<9,54	P	<37,41
Mn	<4,22	S	<7,23
Na	<10,08		

Tabelle 6-6: Typische Verunreinigungskonzentrationen in verwendeten Quarzglas-Komponenten von Qsil (ilmasil PN) [259].

Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}	Element / Verbindung	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}
Al	9,94	Mn	0,03
Ca	0,53	Na	0,66
Cr	<0,03	Ni	<0,01
Cu	<0,02	Ti	0,99
Fe	0,20	Zr	0,99
K	0,46	OH	19,86
Li	0,33		

Tabelle 6-7: Typische Verunreinigungskonzentrationen in verwendeten pyrolytisch abgeschiedenen BN-Komponenten von CVT GmbH & Co. KG. Die Konzentrationen von weiteren Verunreinigungen wie Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Mo, Ta und W sind unterhalb der Nachweisgrenze. Die angegebenen Verunreinigungen stammen von den verwendeten Präkursorgasen für die Herstellung oder dem Schleifmittel bei der Bearbeitung der Komponenten.

Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}	Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}
Na	1,18	Ca	0,68
Mg	0,08	Ti	0,03
Al	5,02	Fe	0,15
Si	1,93	Ce	0,04
P	0,09	K	0,07
Cl	11,47		

Tabelle 6-8: Typische Verunreinigungskonzentration vom Ausgangsmaterial zur Herstellung des Saphirrohres von der Fa. Precision Sapphire Technologies, Ltd.

Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}	Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}
Fe	3,87	Cr	<1,17
Na	9,38	Mg	<1,17
K	16,41	Ca	3,52
Si	9,38		

Tabelle 6-9: Verunreinigungskonzentrationen in den verwendeten Saphir-Substraten vom Vertriebspartner Crystec. Saphir wird von der Fa. Kyocera hergestellt.

Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}	Element	Verunreinigungskonzentration 10^{17} cm^{-3}
Si	11,73	Ca	1,18
S	4,69	Ti	<1,17
Fe	2,35	Y	<1,17
Na	1,18	Zr	<1,17
K	2,34	Cr	<1,17

Tabelle 6-10: Reinigungswirkung der verwendeten Gasreiniger des Typs Microtorr MC450-902FV von der Fa. Saes Pure Gas für die Gase N₂ und Ar.

Verbindung	Verunreinigungs- konzentration pptV	Verbindung	Verunreinigungs- konzentration pptV
H ₂ O	<100	Säuren	<1
O ₂	<100	Basen	<5
CO	<100	Organische Stoffe	<1
CO ₂	<100	Refraktäre Verbindungen	<1
H ₂	<100		

Tabelle 6-11: Reinigungswirkung der verwendeten Gasreiniger des Typs Microtorr MC450-904FV von der Fa. Saes Pure Gas für das Gas H₂.

Verbindung	Verunreinigungs- konzentration pptV	Verbindung	Verunreinigungs- konzentration pptV
H ₂ O	<100	Säuren	<1
O ₂	<100	Basen	<5
CO	<100	Organische Stoffe	<1
CO ₂	<100	Refraktäre Verbindungen	<1

Tabelle 6-12: Reinigungswirkung der verwendeten Gasreiniger des Typs Microtorr MC1-702FV von der Fa. Saes Pure Gas für das Gas NH₃.

Verbindung	Verunreinigungs- konzentration ppbV	Verbindung	Verunreinigungs- konzentration ppbV
H ₂ O	<1	CO ₂	<1
O ₂	<1	Nichtmethankohlenwasserstoffe	<1

6.2 Detektionslimits der GDMS

Tabelle 6-13: Detektionslimits für die gemessenen GaN-Schichten für ausgewählte Elemente. Ohne Angabe eines Werts entspricht eines unbekanntem unteren Detektionslimits.

Element	Konzentration 10^{16} [cm ⁻³]	Element	Konzentration 10^{16} [cm ⁻³]
B	-	Mn	-
C	-	Fe	-
O	-	Co	0,04
F	6,13	Ni	0,04
Na	-	Cu	0,17
Mg	0,09	Zn	0,17
Al	-	Ge	1,52
Si	-	As	0,59
P	0,04	Zr	0,12
S	0,03	Mo	0,12
K	0,28	Ag	1,02
Ca	0,28	Cd	0,98
Sc	0,02	In	0,02
Ti	0,02	Sn	0,09
V	0,02	La	0,08
Cr	-	W	0,06

6.3 Fließbild der HTVPE-Anlage

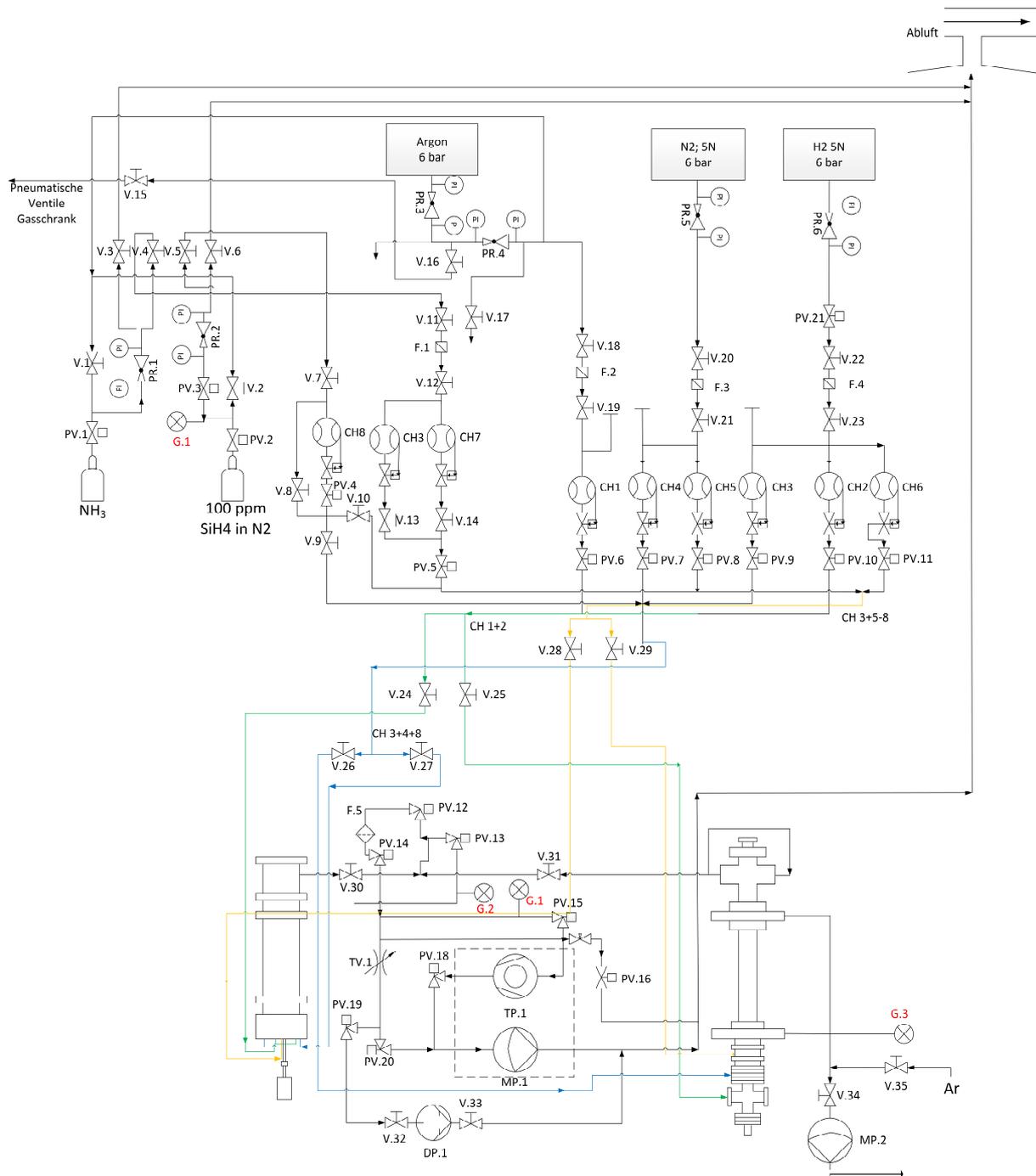
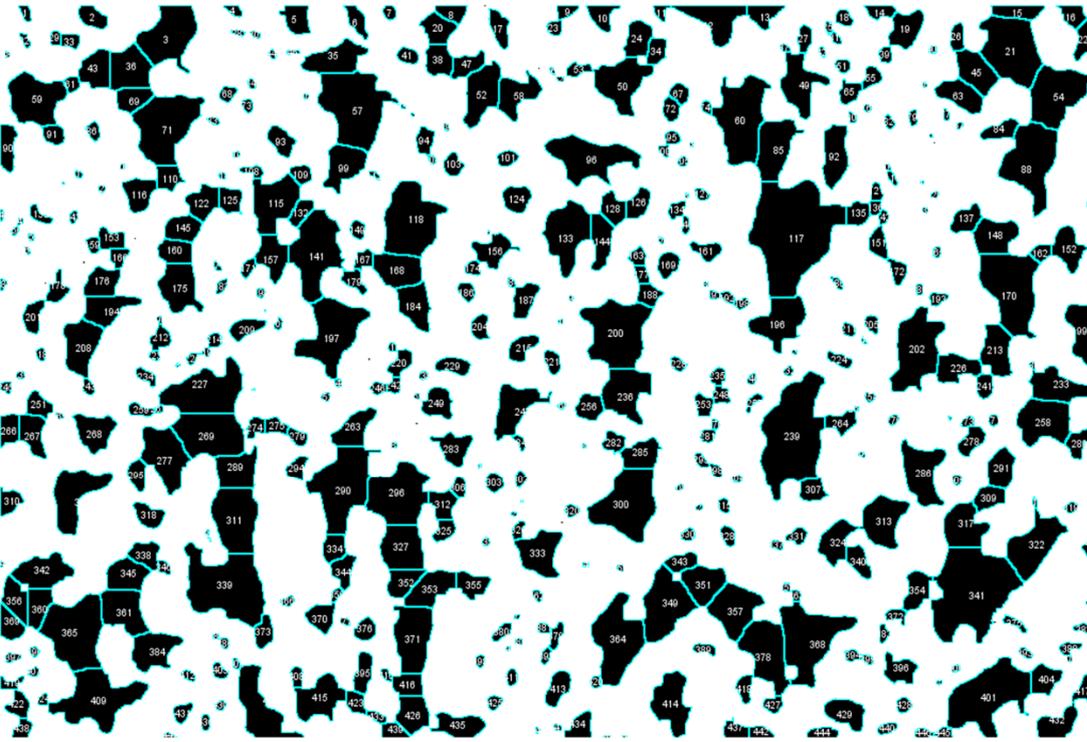


Abbildung 6-1: Fließbild der HTVPE-Anlage. F.1 – F.4 sind Absorptionsfilter (Reinigung zu einer Reinheit von 9N) von der Fa. Saes Pure Gas für Wasserstoff, Argon, Stickstoff und Ammoniak. CH1 – CH8 sind die Massenflussregler von der Fa. MKS Instruments. Die Zuleitungen für die verschiedenen Gasströme sind farblich markiert: rot – Gruppe-III-Fluss, grün – Separationsfluss, blau – Gruppe-V-Fluss.

6.4 Abbildungen zur Bestimmung der Nukleationsinselgrößenverteilungen

a)



b)

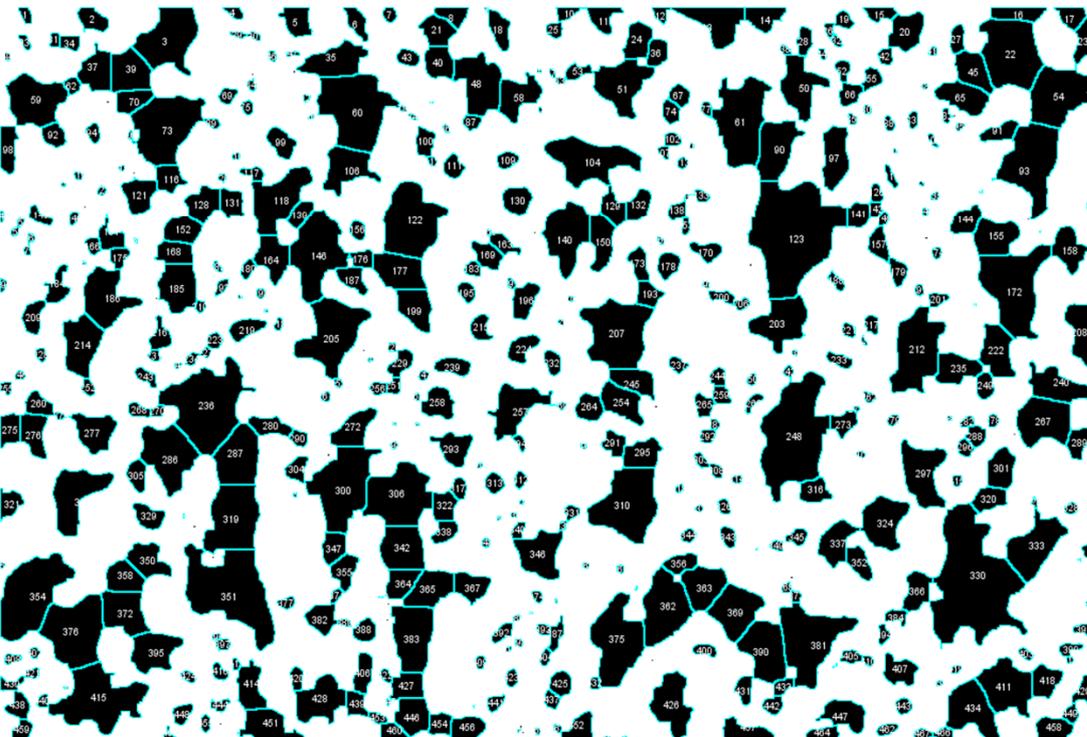
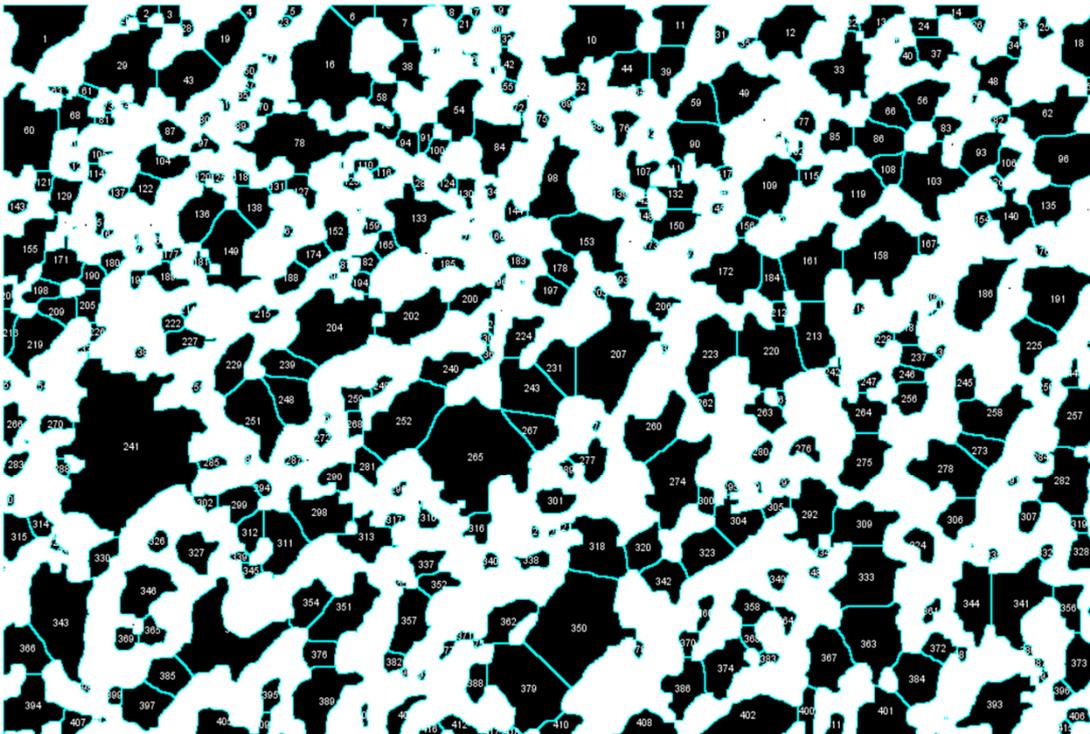


Abbildung 6-2: Nukleationsinselgrößenverteilung für ein H_2/NH_3 -Verhältnis 12 für a) den oberen Grauwertschwellenwert und b) den unteren Grauwertschwellenwert unter Berücksichtigung von partieller Koaleszenz.

a)



b)

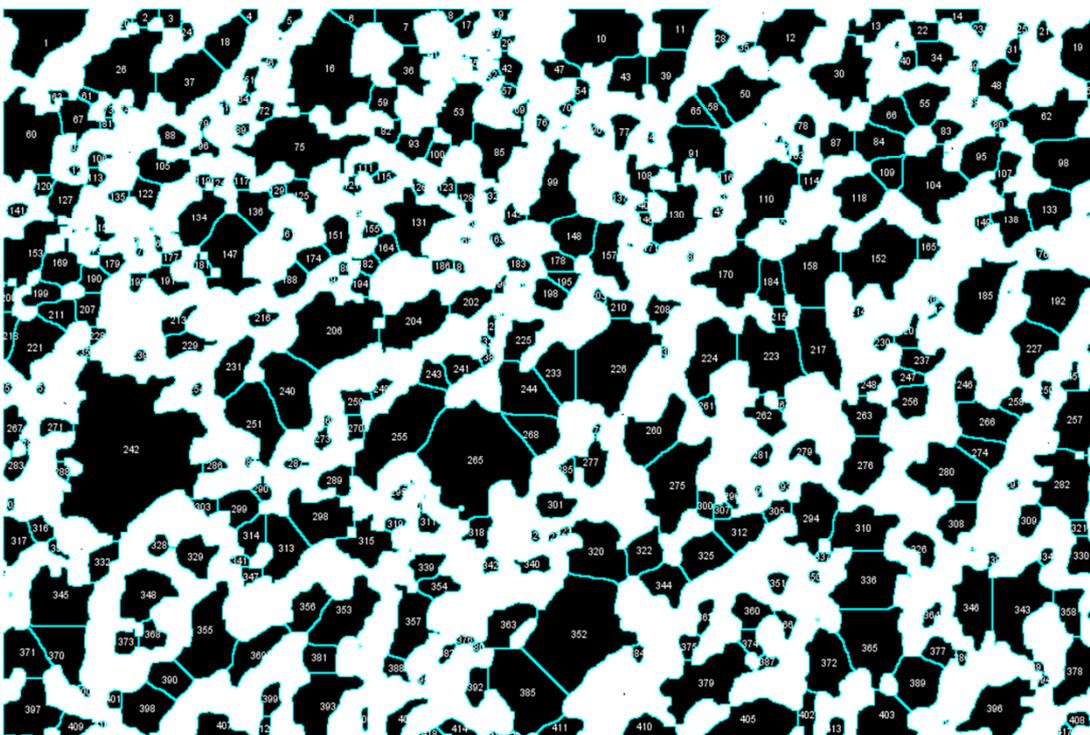


Abbildung 6-3: Nukleationsinselgrößenverteilung für ein H_2/NH_3 -Verhältnis von 6 für a) den oberen Grauwertschwellenwert und b) den unteren Grauwertschwellenwert unter Berücksichtigung von partieller Koaleszenz

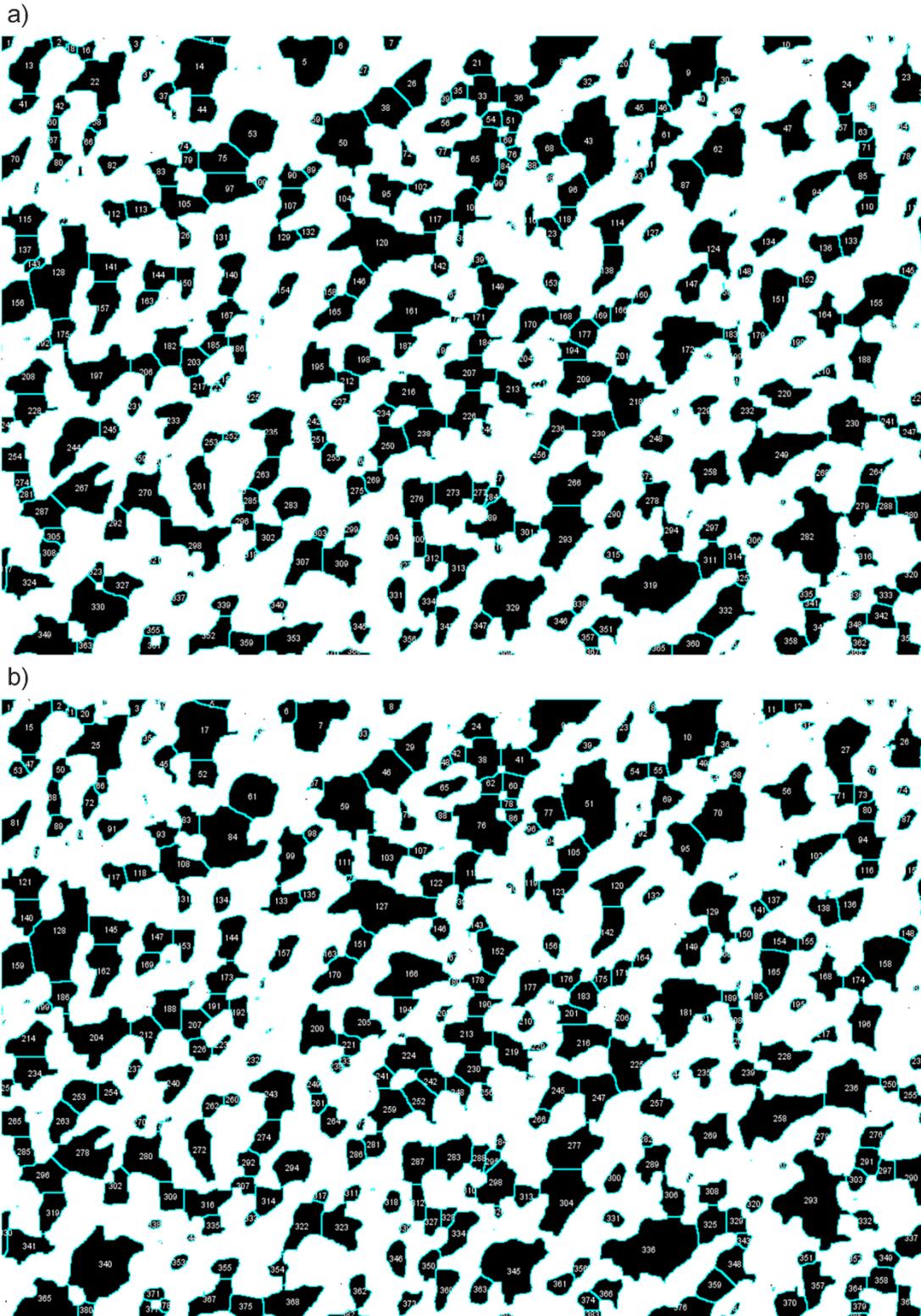


Abbildung 6-4: Nukleationsinselgrößenverteilung für ein H_2/NH_3 -Verhältnis 3 für a) den oberen Grauwertschwellenwert und b) den unteren Grauwertschwellenwert unter Berücksichtigung von partieller Koaleszenz

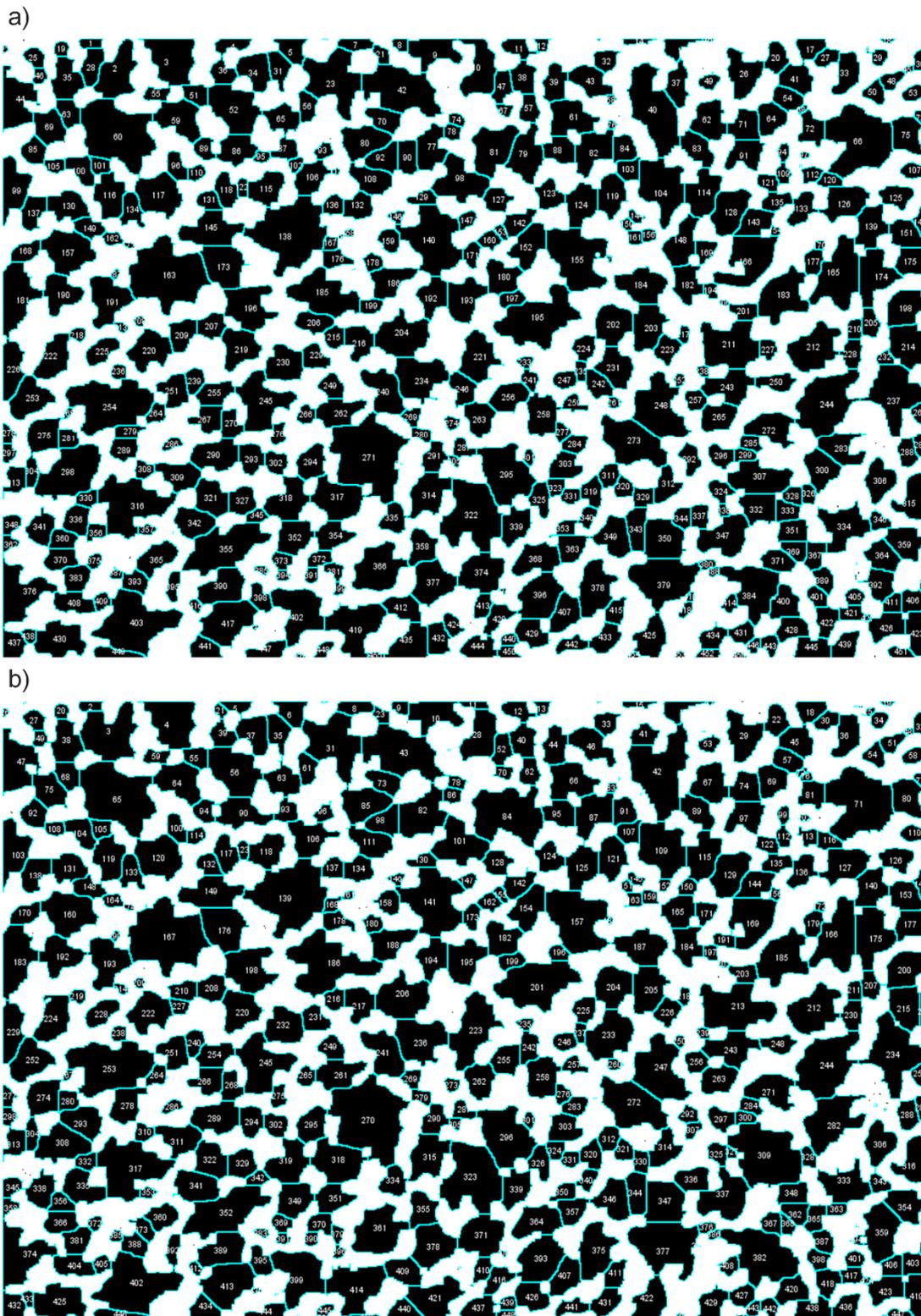


Abbildung 6-5: Nukleationsinselgrößenverteilung für ein H_2/NH_3 -Verhältnis 1,5 für a) den oberen Grauwertschwellenwert und b) den unteren Grauwertschwellenwert unter Berücksichtigung von partieller Koaleszenz.

7. Literaturverzeichnis

- [1] H. Amano, Y. Baines, E. Beam, M. Borga, T. Bouchet, P. R. Chalker, M. Charles, K. J. Chen, N. Chowdhury, R. Chu, C. De Santi, M. M. De Souza, et al., The 2018 GaN power electronics roadmap, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 51 (16) (2018) 163001.
- [2] F. Roccaforte, M. Leszczyński, *Nitride Semiconductor Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2020.
- [3] F. Roccaforte, P. Fiorenza, R. L. Nigiro, F. Giannazzo, G. Greco, Physics and technology of gallium nitride materials for power electronics, *Riv. Nuovo Cimento* 41 (2018) 625–681.
- [4] S. P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimputbar, C.-C. Pan, C.-C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J. S. Speck, S. Nakamura, Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays, *Acta Mater.* 61 (2013) 945–961.
- [5] S. Nakamura, GaN growth using GaN buffer layer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (10A) (1991) L1705-L1707.
- [6] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Effects of AlN buffer layer on crystallographic structure and on electrical and optical properties of GaN and Ga_{1-x}Al_xN (0 < x ≤ 0.4) films grown on sapphire substrate by MOVPE, *J. Cryst. Growth* 98 (1-2) (1989) 209–219.
- [7] I. M. Watson, Metal organic vapour phase epitaxy of AlN, GaN, InN and their alloys: A key chemical technology for advanced device applications, *Coord. Chem. Rev.* 257 (13-14) (2013) 2120–2141.
- [8] S. Nakamura, The Roles of Structural Imperfections in InGaN-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes, *Science* 281 (1998) 956–961.
- [9] K. Matsumoto, H. Tokunaga, A. Ubukata, K. Ilkenaga, Y. Fukuda, T. Tabuchi, Y. Kitamura, S. Koseki, A. Yamaguchi, K. Uematsu, High growth rate metal organic vapor phase epitaxy GaN, *J. Cryst. Growth* 310 (17) (2008) 3950–3952.
- [10] S. Porowski, S. Sadovyi, S. Gierlotka, S. J. Rzoska, I. Grzegory, I. Petruska, V. Tukrevich, D. Stratiichuk, The challenge of decomposition and melting of gallium

nitride under high pressure and high temperature, *J. Phys. Chem. Solids* 85 (2015) 138–143.

- [11] M. Bockowski, M. Iwinska, M. Amilusik, M. Fijalkowski, B. Lucznik, T. Sochacki, Challenges and future perspectives in HVPE GaN growth on ammonothermal GaN seeds, *Semicond. Sci. Technol.* 31 (9) (2016) 93002.
- [12] D. Ehrentraut, E. Meissner, M. Bockowski, *Technology of Gallium Nitride Crystal Growth*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin und Heidelberg, 2010.
- [13] H. P. Marsuka, J. J. Tietjen, The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN, *Appl. Phys. Lett.* 15 (10) (1969) 327–329.
- [14] R. P. Vaudo, X. Xu, C. Loria, A. D. Salant, J. S. Flynn, G. R. Brandes, GaN boule growth: a pathway to GaN wafers with improved material quality, *Phys. Status Solidi A* 194 (2) (2002) 494–497.
- [15] P. G. Baranov, E. N. Mokhov, A. O. Ostroumov, M. G. Ramm, M. S. Ramm, V. V. Ratnikov, A. D. Roenkov, Y. A. Vodakov, A. A. Wolfson, G. V. Saparin, S. Y. Karpov, D. V. Zimina, Y. N. Makarov, H. Juergensen, Current status of GaN crystal growth by sublimation sandwich technique, *J. Nitride Semicond. Res.* 3 (1998) E50.
- [16] Y. A. Vodakov, E. N. Mokhow, A. D. Roenkov 1136501, 1983.
- [17] M. Kaminski, S. Podsiadlo, K. Wozniak, L. Dobrzycki, R. Jakiela, A. Barcz, M. Psoda, J. Mizera, Growth and structural properties of thick GaN layers obtained by sublimation sandwich method, *J. Cryst. Growth* 303 (2) (2007) 395–399.
- [18] S. Fischer, Über die Herstellung von Gallium- und Aluminiumnitrid aus der Gasphase. Dissertation, Gießen, 1999.
- [19] S. Fischer, C. Wetzel, W. L. Hansen, E. D. Bourret-Courchesne, B. K. Meyer, E. E. Haller, Properties of GaN grown at high rates on sapphire and on 6H–SiC, *Appl. Phys. Lett.* 69 (18) (1996) 2716–2718.
- [20] D. Nakamura, T. Kimura, K. Horibuchi, Halogen-free vapor phase epitaxy for high-rate growth of GaN bulk crystals, *Appl. Phys. Express* 10 (4) (2017) 45504.
- [21] G. Lukin, C. Röder, M. Barchuk, G. Schreiber, O. Pätzold, J. Kortus, D. Rafaja, M. Stelter, Investigation of GaN layers grown by high temperature vapor phase epitaxy, *Phys. Status Solidi C* 11 (3-4) (2014) 491–494.

- [22] G. Lukin, Entwicklung einer Hochtemperatur-Gasphasenepitaxie (HTVPE) für die Herstellung von GaN. Dissertation, Freiberg, 2018.
- [23] H. Morkoç, Handbook of Nitride Semiconductors and Devices Volume 2: Electronic and Optical Processes in Nitrides, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [24] M. Meneghini, E. Fabris, M. Ruzzarin, C. De Santi, K. Nomoto, Z. Hu, W. Li, X. Gao, D. Jena, H. G. Xing, M. Sun, T. Palacios, G. Meneghesso, E. Zanoni, Degradation Mechanisms of GaN-Based Vertical Devices: A Review, *Phys. Status Solidi A* 217 (7) (2020) 1900750.
- [25] Y. Zhang, A. Dadgar, T. Palacios, Gallium nitride vertical power devices on foreign substrates: A review and outlook, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 51 (27) (2018) 273001.
- [26] T. Kimura, K. Kataoka, A. Uedono, H. Amano, D. Nakamura, Growth of high-quality GaN by halogen-free vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Express* 13 (8) (2020) 85509.
- [27] D. Wickramaratne, J.-X. Shen, C. E. Dreyer, M. Engel, M. Marsman, G. Kresse, S. Marcinkevičius, A. Alkauskas, C. G. Van der Walle, Iron as a source of efficient Shockley-Read-Hall recombination in GaN, *Appl. Phys. Lett.* 109 (16) (2016) 162107.
- [28] H. Morkoç, Handbook of Nitride Semiconductors and devices Volume 1: Materials Properties, Physics and Growth, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [29] T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham, J. Scanlon, Epitaxial growth of zinc blende and wurtzitic gallium nitride thin films on (001) silicon, *Appl. Phys. Lett.* 59 (8) (1991) 944–946.
- [30] M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, R. F. Davis, Growth of cubic gallium nitride by modified molecularbeam epitaxy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 701–705.
- [31] R. C. Powell, N.-E. Lee, Y.-W. Kim, J. E. Greene, Heteroepitaxial wurtzite and zinc-blende structure GaN grown by reactive-ion molecular-beam epitaxy: Growth kinetics, microstructure, and properties, *J. Appl. Phys.* 73 (1) (1993) 189–204.

- [32] M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, T. Kawamura, Low temperature growth of GaN and AlN on GaAs utilizing metalorganics and hydrazine, *Jpn. J. Appl. Phys.* 25 (12) (1986) L945-L948.
- [33] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J. P. Itie, A. San Miguel, I. Grzegory, A. Polian, Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure, *Phys. Rev. B* 45 (1) (1992) 83–89.
- [34] H. Schulz, K. H. Thiermann, Crystal structure refinement of AlN and GaN, *Solid State Commun.* 23 (1977) 815–819.
- [35] M. Mayumi, F. Satoh, Kumagai, K. Takemoto, A. Koutiku, Influence of polarity on surface reaction between GaN {0001} und Hydrogen, *Phys. Status Solidi B* 228 (2) (2001) 537–541.
- [36] M. Sumiya, S. Fuke, Review of polarity determination and control of GaN, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 9 (2004) e1.
- [37] M. A. Moram, M. E. Vickers, X-ray diffraction of III-nitrides, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 36502.
- [38] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Ivehika, T. Maeda, Recent progress in selective area growth and epitaxial lateral overgrowth of III-Nitrides: Effects of reactor pressure in MOVPE growth, *Phys. Status Solidi A* 176 (1) (1999) 535–543.
- [39] V. Jindal, F. Shahedipour-Sandvik, Theoretical prediction of GaN nanostructure equilibrium and nonequilibrium shapes, *J. Appl. Phys.* 106 (8) (2009) 83115.
- [40] H. Li, L. Geelhaar, H. Riechert, C. Draxl, Computing Equilibrium Shapes of Wurtzite Crystals: The Example of GaN, *Phys. Rev. Lett.* 115 (2015) 85503.
- [41] D. Cherns, S. J. Henley, F. A. Ponce, Edge and screw dislocations as nonradiative centers in InGaN/GaN quantum well luminescence, *Appl. Phys. Lett.* 78 (18) (2000) 2691–2693.
- [42] T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, M. Ikeda, Characterization of threading dislocations in GaN epitaxial layers, *Appl. Phys. Lett.* 76 (23) (2000) 3421–3423.
- [43] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, H. I. Erikson, Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN

- grown by metalorganic chemical-vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 70 (4) (1997) 420–422.
- [44] Z. Bougrioua, M. Azize, P. Lorenzini, M. Laügt, H. Haas, Some benefits of Fe doped less dislocated GaN templates for AlGaIn/GaN HEMTs grown by MOVPE, *Phys. Status Solidi A* 202 (4) (2005) 536–544.
- [45] C. Sasaoka, H. Sunakawa, A. Kimura, M. Nido, A. Usui, A. Sakai, High-quality InGaIn MQW on low-dislocation-density GaN substrate grown by hydride vapor-phase epitaxy, *J. Cryst. Growth* 189/190 (1998) 61–66.
- [46] M. S. Ferdous, X. Wang, M. N. Fairchild, S. D. Hersee, Effect of threading defects on InGaIn/GaN multiple quantum well light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 91 (23) (2007) 231107.
- [47] D. W. DiSanto, H. F. Sun, C. R. Bolognesi, Ozone passivation of slow transient current collapse in AlGaIn/GaN field-effect transistors: The role of threading dislocations and the passivation mechanism, *Appl. Phys. Lett.* 88 (1) (2006) 13504.
- [48] K. Grabianska, P. Jaroszynski, A. Sidor, M. Bockowski, M. Iwinska, GaN single crystalline substrates by ammonothermal and HVPE methods for electronic devices, *Electronics* 9 (2020) 1342.
- [49] M. A. Reshchikov, H. Morkoç, Luminescence properties of defects in GaN, *J. Appl. Phys.* 97 (6) (2005) 61301.
- [50] M. A. Reshchikov, Measurement and analysis of photoluminescence in GaN, *J. Appl. Phys.* 129 (12) (2021) 121101.
- [51] Y. Oshima, T. Yoshida, T. Eri, M. Shibata, T. Mishima, Thermal and electrical properties of high-quality freestanding GaN Wafers with high carrier concentration, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (10A) (2006) 7685–7687.
- [52] E. V. Etzkorn, D. R. Clarke, Cracking of GaN films, *J. Appl. Phys.* 89 (2) (2001) 1025–1034.
- [53] E. V. Etzkorn, D. R. Clarke, Cracking of GaN films, *Int. J. High Speed Electron. Syst.* 14 (2004) 63–81.

- [54] E. Richter, C. Hennig, H. Kissel, G. Sonia, U. Zeimer, M. Weyers, Growth optimization for thick crack-free GaN layers on sapphire with HVPE, *Phys. Status Solidi C* 2 (7) (2005) 2099–2103.
- [55] K. Nagamatsu, Y. Ando, Z. Ye, O. I. Barry, A. Tanaka, M. Deki, S. Nitta, Y. Honda, M. Pristovsek, H. Amano, Comparing high-purity c- and m-plane GaN layers for Schottky barrier diodes grown homoepitaxially by metalorganic vapor phase epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (10) (2018) 105501.
- [56] T. Ciarkowski, N. Allen, E. Carlson, R. McCarthy, C. Youtsey, J. Wang, P. Fay, J. Xie, L. Guido, Connection between carbon incorporation and growth rate for GaN epitaxial layers prepared by OMVPE, *Materials* 12 (15) (2019) 2455.
- [57] A. Ishibashi, H. Takeishi, M. Mannoh, Y. Yabuuchi, Y. Ban, Residual impurities in GaN/Al₂O₃ grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *J. Electron. Mater.* 25 (1996) 799–803.
- [58] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, M. E. Twigg, Influence of MOVPE growth conditions on carbon and silicon concentrations in GaN, *J. Cryst. Growth* 242 (1-2) (2002) 55–69.
- [59] S. T. Tso, J. A. Pask, Reaction of Fused Silica With Hydrogen Gas, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (9) (1982) 457–460.
- [60] H. Shirai, M. Saito, L.-S. Pan, Flow and Diffusion Analysis on the Kinetics of Reduction of Fused Silica in Hydrogen, *J. Solid State Chem.* 160 (1) (2001) 247–250.
- [61] M. J. Kappers, T. Zhu, S.-L. Sahonta, C. J. Humphreys, R. A. Oliver, SCM and SIMS investigations of unintentional doping in III-nitrides, *Phys. Status Solidi C* 12 (4-5) (2015) 403–407.
- [62] S. D. Bakshi, J. Sumner, M. J. Kappers, R. A. Oliver, The Influence of coalescence time on unintentional doping in GaN/sapphire, *J. Cryst. Growth* 311 (2) (2009) 232–237.
- [63] M. A. Reshchikov, M. Vorobiov, O. Andrieiev, K. Ding, N. Izyumskaya, V. Avrutin, A. Usikov, H. Helava, Y. Makarov, Determination of the concentration of impurities in GaN from photoluminescence and secondary ion mass spectrometry, *Sc. Rep.* 10 (2020) 2223.

- [64] L. Romano, V. Privitera, C. Jagadish, *Semiconductors and Semimetals - Defects in Semiconductors*, Academic Press, London, Oxford, Boston, New York und San Diego, 2015.
- [65] M. A. Reshchikov, M. Vorobiov, D. O. Demchenko, Ü. Özgür, H. Morkoç, A. Lesnik, M. P. Hoffmann, F. Hörich, A. Dadgar, A. Strittmatter, Two charge states of the CN acceptor in GaN: Evidence from photoluminescence, *Phys. Rev. B* 98 (12) (2018) 125207.
- [66] M. A. Reshchikov, R. H. Patillo, K. C. Travis, Photoluminescence in wurtzite GaN containing carbon, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 892 (2006) 0892-FF23-12.1 - 0892-FF23-12.6.
- [67] B. Monemar, P. P. Paskov, G. Pozina, C. Hemmingsson, J. P. Bergman, S. Khromov, V. N. Izyumskaya, V. Avrutin, X. Li, H. Morkoç, H. Amano, M. Iwaya, I. Akasaki, Properties of the main Mg-related acceptors in GaN from optical and structural studies, *J. Appl. Phys.* 115 (5) (2014) 53507.
- [68] H. Xing, D. S. Green, H. Yu, T. Mates, P. Kozodoy, S. Keller, S. P. Denbaars, U. K. Mishra, Memory Effect and Redistribution of Mg into Sequentially Regrown GaN layer by metalorganic chemical vapor deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (1R) (2003) 50–53.
- [69] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, F. Ren, GaN: Processing, defects, and devices, *J. Appl. Phys.* 86 (1) (1999) 1–78.
- [70] J. A. Freitas, J. C. Culbertson, N. A. Mahadik, E. R. Glaser, T. Sochacki, M. Bockowski, S. K. Lee, K. B. Shim, Incorporation of pervasive impurities on HVPE GaN growth directions, *J. Cryst. Growth* 456 (2016) 101–107.
- [71] M. Amilusik, T. Sochacki, M. Fijalkowski, B. Lucznik, M. Iwinska, A. Sidor, H. Teisseyre, J. Domagata, I. Grzegory, M. Bockowski, Homoepitaxial growth by halide vapor phase epitaxy of semi-polar GaN on ammonothermal seeds, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 (SC) (2019) 1030.
- [72] K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, S. Nagao, Bulk GaN crystals grown by HVPE, *J. Cryst. Growth* 311 (10) (2009) 3011–3014.
- [73] J. A. Freitas, J. C. Culbertson, N. A. Mahadik, T. Sochacki, M. Bockowski, M. Iwinska, Growth of high crystalline quality HVPE-GaN crystals with controlled electrical properties, *Cryst. Growth Des.* 15 (10) (2015) 4837–4842.

- [74] J. A. Freitas, J. C. Culbertson, N. A. Mahadik, T. Sochacki, M. Bockowski, M. Iwinska, HVPE GaN wafers with improved crystalline and electrical properties, *J. Cryst. Growth* 456 (2016) 113–120.
- [75] A. Usikov, V. Soukhoveev, O. Kovalenko, A. Syrkin, L. Shapovalov, A. Volkova, V. Ivantsov, Accumulation of background impurities in hydride vapor phase epitaxy grown GaN layers, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (8S) (2013) 08JB22.
- [76] F. Zimmermann, F. C. Beyer, G. Gärtner, C. Röder, N. T. Son, E. Janzén, D. Veselá, J. Lorinčík, P. Hofmann, M. Krupinski, T. Mikolajick, F. Habel, G. Leibiger, J. Heitmann, Origin of orange color in nominally undoped HVPE GaN crystals, *Opt. Mater.* 70 (2017) 127–130.
- [77] F. Zimmermann, G. Gärtner, H. Sträter, C. Röder, M. Barchuk, D. Bastin, P. Hofmann, M. Krupinski, T. Mikolajick, J. Heitmann, F. C. Beyer, Green coloring of GaN single crystals introduced by Cr impurity, *J. Lumin.* 207 (2019) 507–511.
- [78] T. Sochacki, M. Amilusik, M. Fijalkowski, B. Lucznik, J. L. Weyher, I. Grzegory, R. Kucharski, M. Iwinska, M. Bockowski, Examination of growth rate during hydride vapor phase epitaxy of GaN on ammonothermal GaN seeds, *J. Cryst. Growth* 407 (2014) 52–57.
- [79] G. Lukin, E. Meissner, J. Friedrich, F. Habel, G. Leibiger, Stress evolution in thick GaN layers grown by HVPE, *J. Cryst. Growth* 550 (2020) 125887.
- [80] E. Richter, F. C. Beyer, F. Zimmermann, G. Gärtner, K. Irmischer, I. Gamov, J. Heitmann, M. Weyers, G. Tränkle, Growth and properties of intentionally carbon-doped GaN layers, *Cryst. Res. Technol.* 55 (2) (2020) 1900129.
- [81] M. A. Reshchikov, A. Usikov, H. Helava, Y. Makarov, V. Prozheeva, I. Makkonen, F. Tuomisto, J. H. Leach, J. Udvary, Evaluation of the concentration of point defects in GaN, *Sc. Rep.* 7 (1) (2017) 9297.
- [82] M. A. Reshchikov, J. D. McNamara, M. Toporkov, V. Avrutin, H. Morkoç, A. Usikov, H. Helava, Y. Makarov, Determination of the electron-capture coefficients and the concentration of free electrons in GaN from time-resolved photoluminescence, *Sci. Rep.* 6 (2016) 37511.

- [83] E. Malguth, A. Hoffmann, W. Gehlhoff, O. Gelhausen, M. R. Phillips, X. Xu, Structural and electronic properties of Fe³⁺ and Fe²⁺ centers in GaN from optical and EPR experiments, *Phys. Rev. B* 74 (16) (2006) 165202.
- [84] T. K. Uždavinsys, S. Marcinkevičius, J. H. Leach, K. R. Evans, D. C. Look, Photoexcited carrier trapping and recombination at Fe centers in GaN, *J. Appl. Phys.* 119 (21) (2016) 215706.
- [85] T. Graf, M. Gjukic, M. S. Brandt, M. Stutzmann, O. Ambacher, The Mn^{3+/2+} acceptor level in group III nitrides, *Appl. Phys. Lett.* 81 (27) (2002) 5159–5161.
- [86] E. Richter, T. Stoica, U. Zeimer, C. Netzel, M. Weyers, G. Tränkle, Si Doping of GaN in Hydride Vapor-Phase Epitaxy, *J. Electron. Mater.* 42 (2013) 820–825.
- [87] J. A. Freitas, M. Gowda, J. G. Tischler, J.-H. Kim, L. Liu, D. Hanser, Semi-insulating GaN substrates for high-frequency device fabrication, *J. Cryst. Growth* 310 (17) (2008) 3968–3972.
- [88] D. O. Dumcenco, S. Levchenko, Y. S. Huang, C. L. Reynolds, J. G. Reynolds, K. k. Tiong, T. Paskova, K. R. Evans, Characterization of freestanding semi-insulating Fe-doped GaN by photoluminescence and electromodulation spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 109 (12) (2011) 123508.
- [89] A. Rockett, *The Materials Science of Semiconductors*, Springer Science+Business Media, New York, 2008.
- [90] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*, fourth. Auflage, Springer Vieweg, Berlin und Heidelberg, 2014.
- [91] T. Böttcher, *Heteroepitaxy of Group III-Nitrides for the Application n Laser Diodes*. Dissertation, Bremen, 2002.
- [92] X. H. Wu, L. M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, Defect structure of metal-organic chemical vapor deposition-grown epitaxial (0001) GaN/Al₂O₃, *J. Appl. Phys.* 80 (6) (1996) 3228–3237.
- [93] N. Grandjean, J. Massies, P. Vennégués, M. Leroux, F. Demangeot, M. Renucci, J. Frandon, Molecular-beam epitaxy of gallium nitride on (0001) sapphire substrates using ammonia, *J. Appl. Phys.* 83 (3) (1998) 1379–1383.

- [94] Y. Xin, S. J. Pennycook, N. D. Browning, P. D. Nellist, S. Sivananthan, F. Omnés, B. Beaumont, J. P. Faurie, P. Gibart, Direct observation of the core structures of threading dislocations in GaN, *Appl. Phys. Lett.* 72 (21) (1998) 2680–2682.
- [95] X. J. Ning, F. R. Chien, P. Pirouz, Growth defects in GaN films on sapphire: The probable origin of threading dislocations, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 580–592.
- [96] X. H. Wu, P. Fini, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, J. S. Speck, Dislocation generation in GaN heteroepitaxy, *J. Cryst. Growth* 189/190 (1998) 231–243.
- [97] Y. B. Kwon, G. Nouet, On the origin of a -type threading dislocations in GaN layers, *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 (2005) 1588–1591.
- [98] P. Vennéguès, B. Beaumont, M. Vaille, P. Gibart, Microstructure of GaN epitaxial films at different stages of the growth process on sapphire (0001), *J. Cryst. Growth* 173 (3-4) (1997) 249–259.
- [99] M. A. Moram, C. S. Ghedia, D. V. S. Rao, J. S. Barnard, Y. Zhang, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, On the origin of threading dislocations in GaN films, *J. Appl. Phys.* 106 (7) (2009) 73513.
- [100] M. Barchuk, Diffuse x-ray scattering from GaN epitaxial layers. Dissertation, Prag, 2012.
- [101] S. K. Mathis, A. E. Romanov, L. F. Chen, G. E. Beltz, W. Pompe, J. S. Speck, Modeling of threading dislocation reduction in growing GaN layers, *J. Cryst. Growth* 231 (3) (2001) 371–390.
- [102] T. Matsubara, K. Sugimoto, N. Okada, K. Tadatomo, Atomic-scale investigation of structural defects in GaN layer on c-plane sapphire substrate during initial growth stage, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (4) (2016) 45501.
- [103] F. Y. Meng, I. Han, H. McFelea, E. Lindow, R. Bertram, C. Werkhoven, C. Arena, S. Mahajan, Direct observation of formation of threading dislocations from stacking faults in GaN layer grown on (0001) sapphire, *Scr. Mater.* 64 (2011) 93–96.
- [104] J. Narayan, P. Pant, A. Chugh, H. Choi, J. C. C. Fan, Characteristics of nucleation layer and epitaxy in GaN/sapphire heterostructures, *J. Appl. Phys.* 99 (5) (2006) 54313.

- [105] V. Narayanan, K. Lorenz, W. Kim, S. Mahajan, Origins of threading dislocations in GaN epitaxial layers grown on sapphire by MOCVD, *Appl. Phys. Lett.* 78 (11) (2001) 1544–1546.
- [106] R. A. Oliver, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, Insights into the origin of threading dislocations in GaN/Al₂O₃ from atomic force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 89 (1) (2006) 11914.
- [107] V. Narayanan, K. Lorenz, W. Kim, S. Mahajan, Gallium nitride epitaxy on (0001) sapphire, *Phil. Mag. A* 82 (5) (2002) 885–912.
- [108] F. Y. Meng, M. Rao, N. Newman, R. Carpenter, S. Mahajan, Stacking faults in quaternary In_xAl_yGa_{1-x-y}N layers, *Acta Mater.* 56 (2008) 4036–4045.
- [109] D. D. Koleske, M. E. Coltrin, K. C. Cross, C. C. Mitchell, A. A. Allerman, Understanding GaN nucleation layer evolution on sapphire, *J. Cryst. Growth* 273 (1-2) (2004) 86–99.
- [110] P. Rudolph, C. Frank-Rotsch, U. Juda, M. Naumann, M. Neubert, Studies on dislocation patterning and bunching in semiconductor compound crystals (GaAs), *J. Cryst. Growth* 265 (3-4) (2004) 331–340.
- [111] P. Rudolph, Dislocation patterning and bunching in crystals and epitaxial layers - a review, *Cryst. Res. Technol.* 52 (1) (2017) 1600171.
- [112] M. A. Moram, M. J. Kappers, F. Massabuau, R. A. Oliver, C. J. Humphreys, The effect of Si doping on dislocation movement and tensile stress in GaN films, *J. Appl. Phys.* 109 (7) (2011) 73509.
- [113] M. Barchuk, V. Holý, D. Rafaja, Density of bunched threading dislocations in epitaxial GaN layers as determined using X-ray diffraction, *J. Appl. Phys.* 123 (16) (2018) 161552.
- [114] F. Y. Meng, S. Mahajan, Dislocation reactions in heteroepitaxial (0001) GaN layers, *Phys. Status Solidi A* 208 (11) (2011) 2666–2670.
- [115] N. Gmeinwieser, U. T. Schwarz, Pattern formation and directional spatial ordering of edge dislocations in Bulk GaN - Microphotoluminescence spectra and continuum elastic calculations, *Phys. Rev. B* 75 (24) (2007) 245213.

- [116] M. A. Moram, R. A. Oliver, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, The Spatial Distribution of Threading Dislocations in Gallium Nitride Films, *Adv. Mater.* 21 (2009) 3941–3944.
- [117] R. Datta, C. J. Humphreys, Mechanisms of bending of threading dislocations in MOVPE-grown GaN on (0001) sapphire, *Phys. Status Solidi C* 3 (6) (2006) 1750–1753.
- [118] S. Gradečak, P. Stadelmann, V. Wagner, M. Ilegems, Bending of dislocations in GaN during epitaxial lateral overgrowth, *Appl. Phys. Lett.* 85 (20) (2004) 4648–4650.
- [119] Z. Liliental-Weber, M. Benamara, W. Swider, J. Washburn, J. Park, P. A. Grudowski, C. J. Eiting, R. D. Dupuis, TEM study of defects in laterally overgrown GaN layers, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4 (1999) 459-464.
- [120] P. Vennéguès, B. Beaumont, V. Bousquet, M. Vaille, P. Gibart, Reduction mechanisms for defect densities in GaN using one- or two-step epitaxial lateral overgrowth methods, *J. Appl. Phys.* 87 (9) (2000) 4175–4181.
- [121] K. Hiramatsu, Epitaxial lateral overgrowth techniques used in group III nitride epitaxy, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 6961–6975.
- [122] M. A. Moram, T. C. Sadler, M. Häberlen, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, Dislocation movement in GaN films, *Appl. Phys. Lett.* 97 (26) (2010) 261907.
- [123] H. Amano, M. Iwaya, T. Kashima, M. Katsuragawa, I. Akasaki, J. Han, S. Hearne, J. A. Floro, E. Chason, J. Figiel, Stress and defect control in GaN using low temperature interlayers, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (12B) (1998) L1540-L1542.
- [124] L. W. Finger, R. M. Hazen, Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar, *J. Appl. Phys.* 49 (12) (1978) 5823–5826.
- [125] W. A. Melton, J. I. Pankove, GaN growth on sapphire, *J. Cryst. Growth* 178 (1-2) (1997) 168–173.
- [126] C. Roder, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel, Temperature dependence of the thermal expansion of GaN, *Phys. Rev. B* 72 (8) (2005) 85218.
- [127] C. Roder, S. Einfeldt, S. Figge, T. Paskova, D. Hommel, P. P. Paskov, B. Monemar, U. Behn, B. A. Haskell, P. T. Fini, S. Nakamura, Stress and wafer

bending of a-plane GaN layers on r-plane sapphire substrates, *J. Appl. Phys.* 100 (10) (2006) 103511.

- [128] A. F. Wright, Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN, *J. Appl. Phys.* 82 (6) (1997) 2833–2839.
- [129] V. Kirchner, Strukturelle Charakterisierung von Gruppe-III-Nitriden mit Hilfe der hochauflösenden Röntgenbeugung. Dissertation, Bremen, 2000.
- [130] S. Hearne, E. Chason, J. Han, J. A. Floro, J. Figiel, J. Hunter, H. Amano, I. S. T. Tsong, Stress evolution during metalorganic chemical vapor deposition of GaN, *Appl. Phys. Lett.* 74 (3) (1999) 356–358.
- [131] C. G. Van de Walle, Effects of impurities on the lattice parameters of GaN, *Phys. Rev. B* 68 (16) (2003) 165209.
- [132] A. E. Romanov, J. S. Speck, Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination, *Appl. Phys. Lett.* 83 (13) (2003) 2569–2571.
- [133] P. Hofmann, M. Krupinski, F. Habel, G. Leibiger, B. Weinert, S. Eichler, T. Mikolajick, Novel approach for n-type doping of HVPE gallium nitride with germanium, *J. Cryst. Growth* 450 (2016) 61–65.
- [134] P. Cantu, F. Wu, P. Waltereit, S. Keller, A. E. Romanov, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, J. S. Speck, Si doping effect on strain reduction in compressively strained Al_{0.49}Ga_{0.51}N thin films, *Appl. Phys. Lett.* 83 (4) (2003) 674–676.
- [135] P. Cantu, F. Wu, P. Waltereit, S. Keller, A. E. Romanov, S. P. DenBaars, J. S. Speck, Role of inclined threading dislocations in stress relaxation in mismatched layers, *J. Appl. Phys.* 97 (10) (2005) 103534.
- [136] W. D. Nix, B. M. Clemens, Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 3467–3473.
- [137] J. Napierala, D. Martin, N. Grandjean, M. Illegems, Stress control in GaN/sapphire templates for the fabrication of crack-free thick layers, *J. Cryst. Growth* 289 (2) (2006) 445–449.
- [138] T. Böttcher, S. Einfeldt, S. Figge, R. Chierchia, H. Heinke, D. Hommel, J. S. Speck, The role of high-temperature island coalescence in the development of stresses in GaN films, *Appl. Phys. Lett.* 78 (14) (2001) 1976–1978.

- [139] S. Raghavan, J. Acord, J. M. Redwing, In situ observation of coalescence-related tensile stresses during metalorganic chemical vapor deposition of GaN on sapphire, *J. Appl. Phys.* 86 (26) (2005) 261907.
- [140] Z. Ye, S. Nitta, K. Nagamatsu, N. Fujimoto, M. Kushimoto, M. Deki, A. Tanaka, Y. Honda, M. Pristovsek, H. Amano, Ammonia decomposition and reaction by high-resolution mass spectrometry for group III – Nitride epitaxial growth, *J. Cryst. Growth* 516 (2019) 63–66.
- [141] H. Bouazizi, N. Chaaben, Y. E. Gmili, A. Bchetnia, J. P. Salvestrini, B. E. Jani, Study of the partial decomposition of GaN layers grown by MOVPE with different coalescence degree, *J. Cryst. Growth* 434 (2016) 72–76.
- [142] B. Moran, F. Wu, A. E. Romanov, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, J. S. Speck, Structural and morphological evolution of GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition on SiC substrates using an AlN initial layer, *J. Cryst. Growth* 273 (1-2) (2004) 38–47.
- [143] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, J. C. Culbertson, M. E. Twigg, GaN decomposition in H₂ and N₂ at MOVPE temperatures and pressure, *J. Cryst. Growth* 223 (4) (2001) 466–483.
- [144] M. Sumiya, N. Ogusu, Y. Yotsuda, M. Itoh, S. Fuke, T. Nakamura, S. Mochizuki, T. Sano, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, Systematic analysis and control of low-temperature GaN buffer layers on sapphire substrates, *J. Appl. Phys.* 93 (2) (2003) 1311–1319.
- [145] S. Figge, T. Böttcher, S. Einfeldt, D. Hommel, In situ and ex situ evaluation of the film coalescence for GaN growth on GaN nucleation layers, *J. Cryst. Growth* 221 (1-4) (2000) 262–266.
- [146] S. Suresh, S. Lourudoss, G. Landgren, K. Baskar, Studies on the effect of ammonia flow rate induced defects in gallium nitride grown by MOCVD, *J. Cryst. Growth* 312 (21) (2010) 3151–3155.
- [147] D. D. Koleske, A. J. Fischer, A. A. Allerman, C. C. Mitchell, K. C. Cross, S. R. Kurtz, J. J. Figiel, K. W. Fullmer, W. G. Breiland, Improved brightness of 380 nm GaN light emitting diodes through intentional delay of the nucleation island coalescence, *Appl. Phys. Lett.* 81 (11) (2002) 1940–1942.

- [148] T. Yang, K. Uchida, T. Mishima, J. Kasai, J. Gotoh, Controll of initial nucleation by reducing the V/III ratio during the early stages of GaN growth, *Phys. Status Solidi A* 180 (1) (2000) 45–50.
- [149] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, W. J. DeSisto, R. J. Gorman, Growth model for GaN with comparison to structural, optical, and electrical properties, *J. Appl. Phys.* 84 (4) (1998) 1998–2010.
- [150] E. Richter, U. Zeimer, S. Hagedorn, M. Wagner, F. Brunner, M. Weyers, G. Tränkle, Hydride vapor phase epitaxy of GaN boules using high growth rates, *J. Cryst. Growth* 312 (18) (2010) 2537–2541.
- [151] L. Kirste, A. N. Danilewsky, T. Sochaki, K. Köhler, M. Zajac, R. Kucharski, M. Bockowski, P. J. McNally, Synchrotron white-beam X-ray topography analysis of the defect structure of HVPE-GaN substrates, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 4 (2015) P324-P330.
- [152] J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, Extended defects and polarity of hydride vapor phase epitaxy GaN, *J. Electron. Mater.* 31 (2002) 429–436.
- [153] K. Lee, K. Auh, Dislocation Density of GaN Grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 6 (2001) E9.
- [154] D. Siche, H. J. Rost, K. Böttcher, D. Gogova, R. Fornari, Growth of GaN crystals from chlorine-free gas phase, *J. Cryst. Growth* 310 (5) (2008) 916–919.
- [155] D. Siche, R. Zwierz, Growth of Bulk GaN from Gas Phase, *Cryst. Res. Technol.* 53 (5) (2018) 1700224.
- [156] D. Siche, R. Zwierz, K. Kachel, N. Jankowski, C. Nenstiel, G. Callsen, M. Bickermann, A. Hoffmann, Carbon doped GaN layers grown by Pseudo-Halide Vapour Phase Epitaxy, *Cryst. Res. Technol.* 52 (8) (2017) 1600364.
- [157] D. Nakamura, T. Kimura, Significant increase in GaN growth rate by halogen-free vapor phase epitaxy with porosity-controlled evaporator, *Appl. Phys. Express* 10 (9) (2017) 95503.
- [158] T. Kimura, K. Horibuchi, K. Kataoka, D. Nakamura, Macro-defect-free homoepitaxial GaN growth through halogen-free vapor-phase epitaxy on native GaN seeds, *J. Cryst. Growth* 494 (2018) 17–25.

- [159] T. Kimura, Y. Aoki, K. Horibuchi, D. Nakamura, Nanopipe formation as a result of boron impurity segregation in gallium nitride grown by halogen-free vapor phase epitaxy, *J. Appl. Phys.* 120 (24) (2016) 245703.
- [160] D. Nakamura, T. Kimura, K. Itoh, N. Fujimoto, S. Nitta, H. Amano, Tungsten carbide layers deposited on graphite substrates via a wet powder process as antiparasitic-reaction coatings for reactor components in GaN growth, *CrystEngComm* 22 (15) (2020) 2632–2641.
- [161] D. Nakamura, K. Shigetoh, Fabrication of large-sized TaC-coated carbon crucibles for the low-cost sublimation growth of large-diameter bulk SiC crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (8) (2017) 85504.
- [162] G. Lukin, T. Schneider, M. Barchuk, F. Zimmermann, E. Niederschlag, O. Pätzold, M. Stelter, Modified high temperature vapor phase epitaxy for growth of GaN films, *Phys. Status Solidi A* 214 (9) (2017) 1600753.
- [163] H. Shin, D. B. Thomson, R. Schlessler, R. F. Davis, Z. Sitar, High temperature nucleation and growth of GaN crystals from the vapor phase, *J. Cryst. Growth* 241 (4) (2002) 404–415.
- [164] Comsol AB, COMSOL Multiphysics.
- [165] R. F. Baddour, J. M. Iwasyk, Reactions Between Elemental Carbon and Hydrogen at Temperatures above 2800K, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1 (3) (1962) 169–176.
- [166] H.-J. Rost, D. Siche, K. Böttcher, D. Gogova, R. Fornari, Growth of single crystalline GaN from chlorine-free gas phase, *Phys. Status Solidi C* 5 (6) (2008) 1543–1546.
- [167] M. Sumiya, S. Fuke, Effect of treatments of sapphire substrate on growth of GaN film, *Appl. Surf. Sci.* 244 (2005) 269–272.
- [168] J.-H. Kim, S. C. Choi, J. Y. Choi, K. S. Kim, G. M. Yang, C.-H. Hong, K. Y. Lim, H. J. Lee, Effects of initial thermal cleaning treatment of a sapphire substrate surface on the GaN epilayer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (5R) (1999) 2721–2724.
- [169] D. P. Butt, Y. Park, T. N. Taylor, Thermal vaporization and deposition of gallium oxide in hydrogen, *J. Nucl. Mater.* 264 (1-2) (1999) 71–77.

- [170] Z. Liliental-Weber, J. Jasinski, J. Washburn, Comparison between structural properties of bulk GaN grown in liquid Ga under high N pressure and GaN grown by other methods, *J. Cryst. Growth* 246 (3-4) (2002) 259–270.
- [171] T. Metzger, R. Höpler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stömmer, M. Schuster, H. Göbel, S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk, Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry, *Phil. Mag. A* 77 (4) (1998) 1013–1025.
- [172] H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt, D. Hommel, X-ray diffraction analysis of the defect structure in epitaxial GaN, *Appl. Phys. Lett.* 77 (14) (2000) 2145–2147.
- [173] M. A. Reshchikov, P. Ghimire, D. O. Demchenko, Magnesium acceptor in gallium nitride. I. Photoluminescence from Mg-doped GaN, *Phys. Rev. B* 97 (20) (2018) 205204.
- [174] M. A. Reshchikov, N. M. Albarakati, M. Monavarian, V. Avrutin, H. Morkoç, Thermal quenching of the yellow luminescence in GaN, *J. Appl. Phys.* 123 (16) (2018) 161520.
- [175] M. A. Reshchikov, J. D. McNamara, F. Zhang, M. Monavarian, A. Usikov, H. Helava, Y. Makarov, H. Morkoç, Zero-phonon line and fine structure of the yellow luminescence band in GaN, *Phys. Rev. B* 94 (3) (2016) 35201.
- [176] M. A. Reshchikov, J. D. McNamara, H. Heleva, A. Usikov, Y. Makarov, Two yellow luminescence bands in undoped GaN, *Sci. Rep.* 8 (2018) 8091.
- [177] S. Nayak, M. Gupta, U. V. Waghmare, S. M. Shivaprasad, Origin of Blue Luminescence in Mg-Doped GaN, *Phys. Rev. Appl.* 11 (2019) 14027.
- [178] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, R. A. Evarestov, Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN, *Phys. Rev. B* 58 (19) (1998) 12899–12907.
- [179] F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, O. Briot, B. Gil, R. L. Aulombard, Raman determination of phonon deformation potentials in α -GaN, *Solid State Commun.* 100 (1996) 207–210.

- [180] C. Röder, F. Lipski, F. Habel, G. Leibiger, M. Abendroth, C. Himcinschi, J. Kortus, Raman spectroscopic characterization of epitaxially grown GaN on sapphire, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 46 (28) (2013) 285302.
- [181] V. V. Strelchuk, V. P. Bryksa, K. A. Avramenko, M. Y. Valakh, A. E. Belyaev, Y. I. Mazur, M. E. Ware, E. A. DeCuir Jr, G. J. Salamo, Confocal Raman depth-profile analysis of the electrical and structural properties in III-nitride structures, *Phys. Status Solidi C* 8 (7-8) (2011) 2188–2190.
- [182] The Surface Science Society of Japan, *Compendium of Surface and Interface Analysis*, first ed., Springer Singapore, Singapore, 2018.
- [183] D. B. Murphy, M. W. Davidson, *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*, Second Edition, secondnd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2013.
- [184] J. C. Rivière, *Surface Analytical techniques*, first ed., Oxford University Press, New York, 1990.
- [185] EAG Laboratories (abgerufen am 14 November 2019), <https://www.eag.com>.
- [186] C. Venzago, M. Weigert, Application of the glow discharge mass spectrometry (GDMS) for the multi-element trace and ultratrace analysis of sputtering targets, *Fresenius J. Anal. Chem.* 350 (1994) 303–309.
- [187] V. Hoffmann, M. Kasik, P. K. Robinson, C. Venzago, Glow discharge mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 173–188.
- [188] F. L. King, J. Teng, R. E. Steiner, Glow Discharge Mass Spectrometry: Trace Element Determinations in Solid Samples, *J. Mass Spectrom.* 30 (8) (1995) 1061–1075.
- [189] H. Günzler, R. Borsdorf, W. Fresenius, W. Huber, H. Kelker, I. Lüderwald, G. Tölg, H. Wisser, *Analytiker Taschenbuch*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1990.
- [190] N. Jakubowski, Ein Instrument für die Glimmentladungsmassenspektrometrie, *Nachr. Chem.* 51 (11) (2003) 1152–1155.
- [191] P. van der Heide, *Secondary Ion Mass Spectrometry: An Introduction to Principles and Practices*, first ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, 2014.
- [192] RTG Mikroanalyse Berlin (angerufen am 09.07.2021), <https://www.rtg-berlin.de>.

- [193] G. Lukin, T. Schneider, M. Förste, M. Barchuk, C. Schimpf, C. Röder, F. Zimmermann, E. Niederschlag, O. Pätzold, F. C. Beyer, D. Rafaja, M. Stelter, Heteroepitaxial growth of GaN on sapphire substrates by high temperature vapor phase epitaxy, *J. Cryst. Growth* 524 (2019) 125185.
- [194] J. Baur, U. Kaufmann, M. Kunzer, J. Schneider, H. Amano, I. Akasaki, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, Photoluminescence of residual transition metal impurities in GaN, *Appl. Phys. Lett.* 67 (8) (1995) 1140–1142.
- [195] J. Jurkevičius, J. Mickevičius, A. Kadys, M. Kolenda, G. Tamulaitis, Photoluminescence efficiency of B GaN epitaxial layers with high boron content, *Physica B* 492 (2016) 23–26.
- [196] J. Zenneck, T. Niermann, D. Mai, M. Roever, M. Kocan, J. Malindretos, M. Seibt, A. Rizzi, N. Kaluza, H. Hardtdegen, Intra-atomic photoluminescence at 1.41 eV of substitutional Mn in GaMnN of high optical quality, *J. Appl. Phys.* 101 (6) (2007) 63504.
- [197] C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, J. W. Ager III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, M. D. Bremser, R. F. Davis, Strain-related phenomena in GaN thin films, *Phys. Rev. B* 54 (24) (1996) 17745–17753.
- [198] L. Lymperakis, Ab-initio study of boron incorporation and compositional limits at GaN and AlN (0001) surfaces, *AIP Adv.* 8 (6) (2018) 65301.
- [199] W. Paskowicz, J. B. Pelka, M. Knapp, T. Szyszko, S. Podsiadlo, Lattice parameters and anisotropic thermal expansion of hexagonal boron nitride in the 10–297.5 K temperature range, *Appl. Phys. A* 75 (2002) 431–435.
- [200] M. Barchuk, G. Lukin, F. Zimmermann, C. Röder, M. Motylenko, O. Pätzold, J. Heitmann, J. Kortus, D. Rafaja, Effect of the ammonia flow on the formation of microstructure defects in GaN layers grown by high-temperature vapor phase epitaxy, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 1612–1619.
- [201] L. Jiang, J. Liu, A. Tian, X. Ren, S. Huang, W. Zhou, L. Zhang, D. Li, S. Zhang, M. Ikeda, H. Yang, Influence of substrate misorientation on carbon impurity incorporation and electrical properties of p-GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Express* 12 (5) (2019) 55503.

- [202] P. Hofmann, C. Röder, F. Habel, G. Leibiger, F. C. Beyer, G. Gärtner, S. Eichler, T. Mikolajick, Silicon doping of HVPE GaN bulk-crystals avoiding tensile strain generation, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 49 (7) (2016) 75502.
- [203] R. Rounds, B. Sarkar, T. Sochacki, M. Bockowski, M. Imanishi, Y. Mori, R. Kirste, R. Collazo, Z. Sitar, Thermal conductivity of GaN single crystals: Influence of impurities incorporated in different growth processes, *J. Appl. Phys.* 124 (10) (2018) 105106.
- [204] V. Garbe, B. Abendroth, H. Stöcker, A. Gavrilov, D. Cohen-Elias, S. Mehari, D. Ritter, D. C. Meyer, Oxygen and hydrogen profiles and electrical properties of unintentionally doped gallium nitride grown by hydride vapor phase epitaxy, *Cryst. Res. Technol.* 50 (6) (2015) 425–431.
- [205] T. Sochacki, M. Amilusik, B. Lucznik, M. Fijalkowski, J. L. Weyher, B. Sadovyi, G. Kamler, G. Nowak, E. Litwin-Staszewska, A. Khachapuridze, I. Grzegory, R. Kucharski, M. Zajac, R. Doradzinski, M. Bockowski, Preparation of free-standing GaN substrates from GaN layers crystallized by hydride vapor phase epitaxy on ammonothermal GaN seeds, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (5S1) (2014) 05FA04.
- [206] K. Onishi, Y. Amano, N. Fujimoto, S. Nitta, Y. Honda, H. Amano, Halide vapor phase epitaxy of p-type Mg-doped GaN utilizing MgO, *Appl. Phys. Express* 13 (6) (2020) 61007.
- [207] K. Irmscher, I. Gamov, E. Nowak, G. Gärtner, F. Zimmermann, F. C. Beyer, E. Richter, M. Weyers, G. Tränkle, Tri-carbon defects in carbon doped GaN, *Appl. Phys. Lett.* 113 (26) (2018) 262101.
- [208] M. A. Reshchikov, Fine structure of another blue luminescence band in undoped GaN, *Appl. Phys. Lett.* 115 (26) (2019) 262102.
- [209] A. E. Wickenden, D. D. Koleske, R. L. Henry, R. J. Gorman, J. C. Culbertson, M. E. Twigg, The Impact of Nitridation and Nucleation Layer Process Conditions on Morphology and Electron Transport in GaN Epitaxial Films, *J. Electron. Mater.* 28 (1999) 301–307.
- [210] S. Fuke, H. Teshigawara, K. Kuwahara, Y. Takano, T. Ito, M. Yanagihara, K. Ohtsuka, Influences of initial nitridation and buffer layer deposition on the morphology of a 001 GaN layer grown on sapphire substrates, *J. Appl. Phys.* 83 (2) (1998) 764–767.

- [211] J. Han, T.-B. Ng, R. M. Biefeld, M. H. Crawford, D. M. Follsteadt, The effect of H₂ on morphology evolution during GaN metalorganic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 71 (21) (1997) 3114.
- [212] X. H. Wu, D. Kaspolnek, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, J. S. Speck, Nucleation layer evolution in metal-organic chemical vapor deposition grown GaN, *Appl. Phys. Lett.* 68 (10) (1996) 1371–1373.
- [213] S. Keller, D. Kaspolnek, B. P. Keller, Y. Wu, B. Heying, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, Effect of the trimethylgallium flow during nucleation layer growth on the properties of GaN grown on sapphire, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (3A) (1996) L285-L288.
- [214] T. Lang, M. Odnoblyudov, V. Bougrov, S. Suihkonen, M. Sopanen, H. Lipsanen, Morphology optimization of MOCVD-grown GaN nucleation layers by the multistep technique, *J. Cryst. Growth* 292 (1) (2006) 26-32.
- [215] T. Hashimoto, M. Yuri, M. Ishida, Y. Terakoshi, O. Imafuji, T. Sugino, K. Itoh, Reduction of Threading Dislocations in GaN on Sapphire by Buffer Layer Annealing in low-pressure metalorganic vapor phase deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (12R) (1999) 6605–6610.
- [216] L. T. Romano, J. E. Northrup, M. A. O'Keefe, Inversion domains in GaN grown on sapphire, *Appl. Phys. Lett.* 69 (16) (1996) 2394–2396.
- [217] M. Barchuk, M. Motylenko, G. Lukin, O. Pätzold, D. Rafaja, Effect of screw threading dislocations and inverse domain boundaries in GaN on the shape of reciprocal-space maps, *J. Appl. Crystallogr.* 50 (2017) 555–560.
- [218] R. Kirste, R. Collazo, G. Callsen, M. R. Wagner, T. Kure, J. S. Reparaz, S. Mita, J. Xie, A. Rice, J. Tweedie, Z. Sitar, A. Hoffmann, Temperature dependent photoluminescence of lateral polarity junctions of metal organic chemical vapor deposition grown GaN, *J. Appl. Phys.* 110 (9) (2011) 93503.
- [219] M. Sumiya, M. Tanaka, K. Ohtsuka, S. Fuke, T. Ohnishi, I. Ohkubo, M. Yoshimoto, H. Koinuma, M. Kawasaki, Analysis of the polar direction of GaN film growth by coaxial impact collision ion scattering spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 75 (5) (1999) 674–676.
- [220] I. Halidou, T. Boufaden, A. Touhami, A. Reeby, B. El Jani, Annealing Effect on GaN Buffer Layer Surface, *Phys. Status Solidi A* 184 (1) (2001) 263–271.

- [221] D. D. Koleske, M. E. Coltrin, R. Lee, G. Thaler, K. C. Cross, M. J. Russel, Understanding GaN nucleation layer evolution on sapphire and its impact on GaN dislocation density, *Proc. SPIE* 6841 (2008) 68410H.
- [222] D. D. Koleske, M. E. Coltrin, M. J. Russel, Using optical reflectance to measure GaN nucleation layer decomposition kinetics, *J. Cryst. Growth* 279 (1-2) (2005) 37–54.
- [223] D. D. Koleske, M. E. Coltrin, A. A. Allerman, K. C. Cross, C. C. Mitchell, J. J. Figiel, In situ measurements of GaN nucleation layer decomposition, *Appl. Phys. Lett.* 82 (8) (2003) 1170–1172.
- [224] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods* 9 (2012) 671–675.
- [225] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, M. E. Twigg, J. C. Culbertson, R. J. Gorman, Enhanced GaN decomposition in H₂ near atmospheric pressures, *Appl. Phys. Lett.* 73 (14) (1998) 2018–2020.
- [226] P. Vennéguès, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Vaille, P. Gibart, Influence of in situ sapphire surface preparation and carrier gas on the growth model of GaN in MOVPE, *J. Cryst. Growth* 187 (2) (1998) 167–177.
- [227] L. Shang, B. Xu, S. Ma, Q. Liu, H. Ouyang, H. Shan, X. Hao, B. Han, The surface morphology evolution of GaN nucleation layer during annealing and its influence on the crystal quality of GaN films, *Coatings* 11 (2021) 188.
- [228] S. Kim, J. Oh, J. Kang, D. Kim, J. Won, J. W. Kim, H.-K. Cho, Two-step growth of high quality GaN using V/III ratio variation in the initial growth stage, *J. Cryst. Growth* 262 (1-4) (2004) 7–13.
- [229] M. Sumiya, T. Ohnishi, M. Tanaka, A. Ohtomo, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, H. Koinuma, K. Ohtsuka, S. Fuke, Control of the polarity and surface morphology of GaN films deposited on c-plane sapphire, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 537 (1999) G6.23.
- [230] J. L. Rouviere, M. Arlery, R. Niebuhr, K. H. Bachem, O. Briot, Correlation between surface morphologies and crystallographic structures of GaN layers grown by MOCVD on sapphire, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 1 (1996) E33.

- [231] R. Božek, Application of Kelvin Probe Microscopy for Nitride Heterostructures, *Acta Phys. Pol. A* 108 (2005) 541–555.
- [232] S. Mahajan, Origins and reduction of threading dislocations in GaN epitaxial layers., *Springer Proc. Phys.* 107 (2005) 33–43.
- [233] S. Keller, H. Li, M. Laurent, Y. Hu, N. Pfaff, J. Lu, D. F. Brown, N. A. Fichtenbaum, J. S. Speck, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, Recent progress in metal-organic chemical vapor deposition of (000-1) N-polar group III nitrides, *Semicond. Sci. Technol.* 29 (11) (2014) 113001.
- [234] J. Zúñiga-Pérez, V. Consonni, L. Lymperakis, X. Kong, A. Trampert, S. Fernández-Garrido, O. Brandt, H. Renevier, S. Keller, K. Hestroffer, M. R. Wagner, S. Reparaz, F. Akyol, S. Rajan, S. Rennesson, T. Palacios, G. Feuillet, Polarity in GaN and ZnO: Theory, measurement, growth, and devices, *Appl. Phys. Rev.* 3 (2016) 41303.
- [235] H. Li, New aspect in MOCVD of metal- and N-polar (Al,Ga)N and its device applications. Dissertation, Santa Barbara, 2018.
- [236] M. H. Wong, S. Keller, Nidhi, S. Dasgupta, D. J. Denninghoff, S. Kolluri, D. F. Brown, J. Lu, N. A. Fichtenbaum, E. Ahmadi, U. Singiseti, A. Chini, S. Rajan, S. P. DenBaars, J. S. Speck, U. J. Mishra, N-polar GaN epitaxy and high electron mobility transistors, *Semicond. Sci. Technol.* 28 (7) (2013) 74009.
- [237] X. H. Wu, P. Fini, S. Keller, E. J. Tarsa, B. Heying, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, J. S. Speck, morphological and structural transitions in GaN films grown on sapphire by metal-organic chemical vapor deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (12B) (1996) L1648-L1651.
- [238] A. Sakai, H. Sunakawa, A. Usui, Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density, *Appl. Phys. Lett.* 71 (16) (1997) 2259–2261.
- [239] S. E. Bennett, Dislocations and their reduction in GaN, *Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 1017–1028.
- [240] P. Gibart, Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth, *Rep. Prog. Phys.* 67 (2004) 667–715.
- [241] A. Sakai, H. Sunakawa, A. Kimura, A. Usui, Dislocation propagation in GaN films formed by epitaxial lateral overgrowth, *J. Electron. Microsc.* 49 (2000) 323–330.

- [242] Y.-H. Yeh, K.-M. Chen, Y.-H. Wu, Y.-C. Hsu, W.-I. Lee, Hydrogen etching on the surface of GaN for producing patterned structures, *J. Cryst. Growth* 314 (1) (2011) 9–12.
- [243] J. L. Weyher, H. Ashraf, P. R. Hageman, Reduction of dislocation density in epitaxial GaN layers by overgrowth of defect-related etch pits, *Appl. Phys. Lett.* 95 (3) (2009) 31913.
- [244] S. Faraji, E. Meissner, R. Weingärtner, S. Besendörfer, J. Friedrich, In-situ preparation of GaN sacrificial layers on sapphire substrate in MOVPE reactor for self-separation of the overgrown GaN crystal, *Crystals* 10 (2020) 1100.
- [245] V. S. Kopp, V. M. Kaganer, M. V. Baidakova, W. V. Lundin, A. E. Nikolaev, E. V. Verkhovtceva, M. A. Yagovkina, N. Cherkashin, X-ray determination of threading dislocation densities in GaN/Al₂O₃(0001) films grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *J. Appl. Phys.* 115 (7) (2014) 73507.
- [246] T. Schneider, G. Lukin, F. Zimmermann, M. Barchuk, E. Niederschlag, O. Pätzold, M. Stelter, Studies on high temperature vapor phase epitaxy of GaN, *J. Cryst. Growth* 468 (2017) 212–215.
- [247] Y. Andre, A. Trassoudaine, J. Tourett, R. Cadoret, E. Gil, D. Castelluci, O. Aoude, P. Disseix, Low dislocation density high-quality thick hydride vapour phase epitaxy (HVPE) GaN layers, *J. Cryst. Growth* 306 (1) (2007) 86–93.
- [248] M. Barchuk, C. Röder, Y. Shashev, G. Lukin, M. Motylenko, J. Kortus, O. Pätzold, D. Rafaja, Correlation between the residual stress and the density of threading dislocations in GaN layers grown by hydride vapor phase epitaxy, *J. Cryst. Growth* 386 (2014) 1–8.
- [249] A. E. Romanov, W. Pompe, S. Mathis, G. E. Beltz, J. S. Speck, Threading dislocation reduction in strained layers, *J. Appl. Phys.* 85 (1) (1999) 182–192.
- [250] H. M. Foronda, A. E. Romanov, E. C. Young, C. A. Robertson, G. E. Beltz, J. S. Speck, Curvature and bow of bulk GaN substrates, *J. Appl. Phys.* 120 (3) (2016) 35104.
- [251] G. Bachelor, *An introduction to fluid dynamics*, Cambridge University Press, 2000.
- [252] A. Chorin, J. Marsden, *A Mathematical Introduction to Fluid Mechanics*, Springer-Verlag New York, 1993.

-
- [253] R. J. Kee, M. E. Coltrin, P. Glarborg, *Chemically reacting flow*, John Wiley & Sons, 2003.
- [254] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley & Sons, New York, 1966.
- [255] M. Klein, F. Scholz, Molybdenum as local growth inhibitor in ammonia based epitaxy processes, *Phys. Status Solidi A* 10 (3) (2013) 396–399.
- [256] W. L. Holstein, Design and modeling of chemical vapor deposition reactors, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 24 (1992) 111–211.
- [257] D. Barkley, Simplifying the complexity of pipe flow, *Phys. Rev. E* 84 (2011) 16309.
- [258] Plansee SE (abgerufen am 14. November 2019), <https://www.plansee.com/>.
- [259] QSil GmbH (abgerufen am 14. November 2019), <https://www.qsil.com>.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Hexagonale Einheitszelle von GaN mit den Gitterkonstanten a und c nach [3]. Die roten Konturlinien zeigen die tetragonale Anordnung für Gallpolares GaN.	5
Abbildung 2-2: a) Schematische Darstellung der c-, m- und a-Ebene von GaN im hexagonalen System, b) thermodynamische Gleichgewichtsform von GaN, c) Nichtgleichgewichtsform unter Ga-reichen Wachstumsbedingungen und d) Nichtgleichgewichtsform unter N-reichen Wachstumsbedingungen nach [39,40].	6
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung einer a) Stufenversetzung und b) Schraubenversetzung nach [89,90].	10
Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Verkippung und Verdrehung von GaN HT-Inseln, welche zur Bildung von Schrauben-, Stufen- und gemischten Versetzungen führt, nach [91].	11
Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau eines typischen MOVPE-Forschungsreaktors für ein Substrat und mit einem horizontalen Gasfluss nach [7].	16
Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau einer HVPE-Anlage nach [11].	18
Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau des entwickelten HTVPE-Reaktors nach G. Lukin [22] mit drei verschiedenen Gaskanälen. Der Transportgasfluss für den Ga-Dampf ist rot markiert, der Trenngasfluss grün und der Gruppe-V-Fluss blau.	22
Abbildung 3-4: Entwickelte Verdampfungszellen basierend auf a) pBN, b) pBN und Graphit und c) pBN und Molybdän. Die verwendeten Materialien sind für die wichtigsten Komponenten gekennzeichnet.	23
Abbildung 3-5: Entwickeltes Wachstumsschema zur Abschneidung von GaN auf Saphir nach G. Lukin [22].	25
Abbildung 3-6: a) Messgeometrie bei der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie und b) Beispiel einer Rockingkurve eines 0002-Reflexes.	27
Abbildung 3-7: Optische Generation und Rekombinationen eines Exzitons in GaN nach Ref. [23]. LB und VB sind Abkürzungen für das Leitungs- und Valenzbandniveau. a) ist die extrinsische Generation eines Exzitons. Die möglichen Rekombinationen mit der Energie $\hbar\omega_{Em}$ sind die b) eines freien Exzitons FX_A , c) eines an neutralen Donator gebundenen Exzitons D^0X und d) eines an neutralen Akzeptor gebundenen Exzitons A^0X , welche als bandkantennahe (NBE) Lumineszenz zusammengefasst werden. Die Rekombinationen e) – g) werden als Donator-Akzeptor-Paar (DAP)-Übergänge bezeichnet. Dabei ist e) die ultraviolette Lumineszenz (UVL), f) die gelbe	

Lumineszenz (YL1) und g) eine blaue Lumineszenz in Verbindung mit Mg (BL_{Mg}).	30
Abbildung 3-8: Typisches PL-Spektrum einer MOVPE-GaN-Schicht. Das Symbol \diamond fasst die Phononenrepliken von der NBE zusammen und das Symbol \blacklozenge die Phononenrepliken der UVL. Die Messtemperatur war 15K.	31
Abbildung 3-9: Typisches Raman-Spektrum für eine (0001) GaN-Schicht. Es ist die prinzipielle Richtung der Raman-Verschiebung der $E_{2,high}$ -Phonone für eine Zug- und Druckspannung angegeben. Das Spektrum ist auf die Intensität der $E_{2,high}$ -Phonone normiert.	33
Abbildung 4-1: Schematischer Aufbau des HTVPE-Reaktors mit neuer Verdampfungszelle. Die wesentlichen Komponenten sind gekennzeichnet.	38
Abbildung 4-2: Schematischer Aufbau der entwickelten Verdampfungszelle mit Komponenten aus Wolfram und Molybdän sowie einem Tiegeleinsatz aus Glaskohlenstoff. Die Verdampfungszelle ist von der Quarzglasgasführung des Separationsflusses umschlossen. Die Pfeile zeigen die einzelnen Gasströme an: rot – Gruppe-III-Fluss, grün – Separationsfluss und blau – Gruppe-V-Fluss.	39
Abbildung 4-3: Photolumineszenz-Spektren bei 15K für den pBN/Mo- und dem Mo/W-Aufbau. Die Intensitäten der PL-Spektren sind auf die Intensität der NBE-Lumineszenz normiert. Die Symbole \diamond und \blacklozenge fassen die Phononenrepliken von der NBE und UVL zusammen.....	42
Abbildung 4-4: DIC-Draufsichtaufnahmen und REM-Querschnittsaufnahmen von typischen GaN-Templates auf Saphir gewachsen mit a), c) der pBN/Mo-Verdampfungszelle und b), d) der Mo/W-Verdampfungszelle. Pfeile indizieren Risse und Hohlräume.	44
Abbildung 4-5: Photolumineszenz-Spektren für eine Ga-Temperatur von 1300°C und 1180°C. Die Spektren sind auf die Intensität der NBE-Lumineszenz normiert und bei einer Messtemperatur von 15K aufgenommen. Die Symbole \diamond und \blacklozenge fassen die Phononenrepliken von der NBE und UVL zusammen.....	46
Abbildung 4-6: Typische PL-Spektren von GaN-Schichten, welche mit der HVPE, MOVPE und HTVPE hergestellt wurden. Die wichtigsten Defektbänder sind mit NBE – bandkannennahe Lumineszenz, UVL – ultraviolette Lumineszenz, GL1 – grüne Lumineszenz und YL1 – gelbe Lumineszenz gekennzeichnet. Die PL-Spektren wurden bei einer Messtemperatur von 15K aufgenommen und sind auf die Intensität der NBE normiert. Die Symbole \diamond und \blacklozenge fassen die Phononenrepliken von der NBE und UVL zusammen.	49
Abbildung 4-7: 50 nm (obere Reihe) und 20 nm (untere Reihe) getemperte GaN-Nukleationsschichten. a), d) ohne Nitridierung der Saphiroberfläche, b), e) mit einer Nitridierung der Saphiroberfläche bei 800°C und c), f) mit einer Nitridierung der Saphiroberfläche bei 1080°C.....	51
Abbildung 4-8: EDX-Analyse der Probenoberfläche nach dem Tempern von 20 nm dicken Nukleationsschichten und einer Nitridierung bei 800°C und 1080°C.	52

- Abbildung 4-9: DIC-Draufsichtaufnahmen von GaN-Templates mit 50 nm dicken Nukleationsschichten a) ohne Nitridierung, b) mit einer Nitridierung bei 800°C und c) mit einer Nitridierung bei 1080°C. Die Abbildung d) und e) zeigen eine REM-Aufnahme von der Oberfläche und dem Querschnitt der Probe c). Die Pfeile in e) deuten Inversionsdomänen an. 53
- Abbildung 4-10: NT-Nukleationsschichten nach dem Tempern mit einem Ammoniakfluss von a) 50 sccm, b) 100 sccm, c) 200 sccm und d) 400 sccm. Daraus ergibt sich mit einer konstanten Wasserstoffkonzentration von 20% absteigend ein H₂/NH₃-Verhältnis von 12, 6, 3 und 1,5. 57
- Abbildung 4-11: Vergleich einer REM-Draufsichtaufnahme a) und einer resultierenden Ausgabe der graphischen Inselgrößenverteilung nach der Auswertung mittels ImageJ b) für ein H₂/NH₃-Verhältnis von 3. Rote Pfeile markieren Beispiele von partieller Koaleszenz zwischen Nukleationsinseln. 58
- Abbildung 4-12: Nukleationsinselgrößenverteilung eingeteilt in Größenklassen und die prozentuale Akkumulation σ für ein H₂/NH₃-Verhältnis von a) 12 und b) 6. 59
- Abbildung 4-13: Nukleationsinselgrößenverteilung eingeteilt in Größenklassen und die prozentuale Akkumulation σ für ein H₂/NH₃-Verhältnis von a) 3 und b) 1,5. 60
- Abbildung 4-14: Korrelation zwischen der Inseldichte von getemperten Nukleationsschichten mit der resultierenden Versetzungsdichte nach der Koaleszenz mit ρ_e = Stufenversetzungsdichte, ρ_s = Schraubenversetzungsdichte und ρ_{tot} = Gesamtversetzungsdichte. 64
- Abbildung 4-15: a) REM-Draufsichtaufnahme der Nukleationsinseln nach dem Tempern einer 20 nm dicken Nukleationsschicht, b) – d) REM-Draufsichtaufnahmen sowie e) – h) DIC-Draufsichtaufnahmen von GaN-Schichten nach einem 1 stündigen HT-Wachstum unter der Verwendung eines V/III-Verhältnisses von: b) 100 (25 sccm NH₃), c) 190 (50 sccm NH₃), d) 390 (100 sccm NH₃), e) 815 (200 sccm NH₃), f) 1270 (300 sccm NH₃), g) 1750 (400 sccm NH₃), h) 2280 (500 sccm NH₃). i) REM-Querschnittsaufnahme des GaN-Templates h). Pfeile indizieren Kontrastbereiche. 67
- Abbildung 4-16: REM-Draufsichtaufnahmen a), c) und REM-Querschnittsaufnahmen b), d) von HT-Inseln nach einer Wachstumszeit von 5 min und einem V/III-Verhältnis von a), b) 815 und c), d) 1750. Die Höhe der HT-Inseln ist für ein V/III-Verhältnis von 815 und 1750 ca. 640 nm und 470 nm. 69
- Abbildung 4-17: GaN-Schichten mit unterschiedlicher Variation des NH₃-Flusses während der Koaleszenz. a) 20 nm getemperte Nukleationsschicht, b) 20 Minuten überwachsene Nukleationsschicht mit 100 sccm NH₃ (V/III-Verhältnis von 350), c) 20 Minuten überwachsene Nukleationsschicht mit 30 sccm NH₃ (V/III-Verhältnis von 100), d) mit 200 sccm NH₃ koalesziertes Standardtemplate, e) aus b) und f) aus c) resultierende Schicht, welche mit 500 sccm NH₃ koalesziert wurde (V/III-Verhältnis von 1950). 72

- Abbildung 4-18: a) DIC-Draufsichtaufnahme eines Templates, b) DIC-Draufsichtaufnahme eines überwachsenen Templates unter zersetzenden Bedingungen und c), d) REM-Draufsichtaufnahmen eines überwachsenen Templates unter zersetzenden Bedingungen. Rote Pfeile indizieren Versetzungsbündel..... 74
- Abbildung 4-19: Wachstumsschema für das optimierte Wachstum eines GaN-Templates auf (0001) Saphir mittels HTVPE..... 75
- Abbildung 4-20: DIC-Draufsichtaufnahmen a) des Templatetyps I und b) des Templatetyps II. DIC-Draufsichtaufnahmen und REM-Querschnittsaufnahmen d), g) der Probe 1, e), f) der Probe 2 und c), f), i) der Probe 3. Rote Pfeile zeigen teilweise überwachsene Risse an..... 77
- Abbildung 4-21: Raman-Verschiebung der $E_{2,high}$ -Phonone und die resultierende Restverspannung der Proben 1 – 3 in Abhängigkeit vom Abstand zum Interface von Saphir/GaN. Horizontale Linien zeigen die Schichtdicke und Restverspannung der GaN-Templates an..... 78
- Abbildung 4-22: Versetzungsdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke d_L bei der HTVPE für den Templatetyp I (HTVPE Typ I) und Templatetyp II (HTVPE Typ II) sowie von HVPE-Proben, welche auf MOVPE-Templates (Richter 2010) und direkt auf Saphir (Jasinski 2002 und Lee 2001) abgeschieden wurden [150,152,153]..... 81
- Abbildung 4-23: Schematische Darstellung des entwickelten Reaktoraufbaus für die Abscheidung auf 2" Substraten, a) 2D-Ansicht der Geometrie mit der Aufteilung der Gasflüsse. Der Gruppe-V-Fluss ist blau markiert, der Gruppe-III-Fluss ist rot markiert und der Mantelstrom ist grün markiert. b) 3D-Ansicht des Reaktoraufbaus mit den verwendeten Materialien und der Andeutung des Ga-Transportgasflusses und c) Fotografie des HTVPE-Reaktors während eines Züchtungsexperiments..... 85
- Abbildung 4-24: Simulation der neuen Verdampfungszelle zur Abscheidung von GaN auf 2" Saphir-Substraten bei einer T_{Ga} von 1310°C und einem NH_3 -Fluss von 500 sccm. a) Betrag der Gasgeschwindigkeit und die Strömungslinien und b) Temperaturfeld mit T_{Ga} – Temperatur der Ga-Schmelze, T_A – Temperatur des Auslasses und T_m – maximale Temperatur der Verdampfungszelle..... 86
- Abbildung 4-25: Simulierte molare Konzentrationsverteilung von a) Ga und b) NH_3 bei einer T_{Ga} von 1310°C und einem NH_3 -Fluss von 500 sccm..... 88
- Abbildung 4-26: Simulierter axialer Ga-Partialdruck $P_{Ga}(z)$ (durchgezogene Linien) und Sättigungsdampfdruck $P_{Ga,satt}(z)$ (gestrichelte Linien) zwischen der Höhe der Ga-Quelle und dem Substrat a) bei variiertem Temperatur T_{Ga} bei $r = 0$ mm mit der axialen Temperatur im Reaktor in b) und c) bei variiertem Abstand r von der Mitte des Reaktors und einer Temperatur $T_{Ga} = 1310^\circ C$ mit der axialen Temperatur im Reaktor in d). Die Senkrechten Linien kennzeichnen bei 15 mm die Höhe der Ga-Quelle, bei 8 mm die Höhe des Auslasses, bei 88 mm die Konzentrationsrandschicht und bei 98 mm die Substratoberfläche..... 89

- Abbildung 4-27: Simulierte radiale molare Konzentrationen von a) Ga in Abhängigkeit von T_{Ga} und b) NH_3 in Abhängigkeit des NH_3 -Flusses 10 mm vor dem Substrat. c) Radiale Abhängigkeit des daraus resultierenden V/III-Verhältnisses bei unterschiedlicher Wachstumsrate und d) radiale Wachstumsrate in Abhängigkeit von T_{Ga} . Zur Bestimmung des V/III-Verhältnisses wurde ein NH_3 -Fluss von 500 sccm verwendet. 90
- Abbildung 4-28: Wachstumsschema zur Abscheidung von GaN auf 2" Saphir-Substraten. 92
- Abbildung 4-29: a) REM-Draufsichtaufnahme der getemperten Nukleationsschicht, b) DIC-Draufsichtaufnahme der koaleszierten GaN-Schicht, c) Schichtdicke der HT- und NT-GaN-Schicht parallel und senkrecht zum Flat des Saphir-Substrates in Abhängigkeit des Abstands von der Probenmitte und d) Fotografie von der abgeschiedenen 2" GaN-Schicht..... 93
- Abbildung 6-1: Fließbild der HTVPE-Anlage. F.1 – F.4 sind Absorptionsfilter (Reinigung zu einer Reinheit von 9N) von der Fa. Saes Pure Gas für Wasserstoff, Argon, Stickstoff und Ammoniak. CH1 – CH8 sind die Massenflussregler von der Fa. MKS Instruments. Die Zuleitungen für die verschiedenen Gasströme sind farblich markiert: rot – Gruppe-III-Fluss, grün – Separationsfluss, blau – Gruppe-V-Fluss. 104
- Abbildung 6-2: Nukleationsinselgrößenverteilung für ein H_2/NH_3 -Verhältnis 12 für a) den oberen Grauwertschwellenwert und b) den unteren Grauwertschwellenwert unter Berücksichtigung von partieller Koaleszenz. 105
- Abbildung 6-3: Nukleationsinselgrößenverteilung für ein H_2/NH_3 -Verhältnis von 6 für a) den oberen Grauwertschwellenwert und b) den unteren Grauwertschwellenwert unter Berücksichtigung von partieller Koaleszenz 106
- Abbildung 6-4: Nukleationsinselgrößenverteilung für ein H_2/NH_3 -Verhältnis 3 für a) den oberen Grauwertschwellenwert und b) den unteren Grauwertschwellenwert unter Berücksichtigung von partieller Koaleszenz 107
- Abbildung 6-5: Nukleationsinselgrößenverteilung für ein H_2/NH_3 -Verhältnis 1,5 für a) den oberen Grauwertschwellenwert und b) den unteren Grauwertschwellenwert unter Berücksichtigung von partieller Koaleszenz. 108

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Defektzustände innerhalb der Bandlücke von GaN. E_{rel} gibt den Abstand zur Leitungsbandkante (E_{LB}) und zur Valenzbandkante (E_{VB}) an. C_n und C_p sind die Elektronen- und Locheneinfangkoeffizienten des Defektzustands.	9
Tabelle 3-1: Einzustellende Winkel zur Messung der Beugungsreflexe 0002 und 3032 für relaxiertes GaN.....	28
Tabelle 4-1: Mittels GDMS ermittelte Verunreinigungskonzentrationen mit der pBN/Mo- und Mo/W-Verdampfungszelle gewachsenen GaN-Schichten.....	40
Tabelle 4-2: Verunreinigungskonzentrationen mit der Mo/W-Verdampfungszelle bei einer Ga-Temperatur T_{Ga} von 1300°C und 1180°C.	45
Tabelle 4-3: Vergleich von typischen Verunreinigungskonzentrationen in GaN-Schichten, welche mittels HVPE, MOVPE und HTVPE hergestellt wurden. Die bei der HTVPE angegebenen Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentrationen entsprechen der Größenordnung der abgeschätzten Werte mittels GDMS.....	47
Tabelle 4-4: Halbwertsbreiten der 0002- und 3032-Rockingkurven und die daraus resultierenden Versetzungsdichten von GaN-Schichten für verschiedene Vorbehandlungen des Saphir-Substrates.....	54
Tabelle 4-5: Übersicht von dem Bedeckungsgrad S , der Inselanzahl N_I , den Median- und Mittelwert von den Nukleationsinseln unter der Betrachtung von partieller Koaleszenz und ohne partieller Koaleszenz.	61
Tabelle 4-6: Korrelation zwischen der Inseldichte ρ_I und der resultierenden Halbwertsbreiten der 0002- und 3032-Rockingkurven. Die Fläche der REM-Draufsichtaufnahmen beträgt 24,4412 μm^2	63
Tabelle 4-7: Inseldichte für $<0,1 \mu\text{m}^2$ und $\geq 0,1 \mu\text{m}^2$ sowie Median und Mittelwert von HT-Inseln in Abhängigkeit des verwendeten V/III-Verhältnisses.....	69
Tabelle 4-8: Halbwertsbreiten der 0002- und 3032-Rockingkurven sowie Versetzungsdichten für dünne GaN-Templates in Abhängigkeit des NH_3 -Flusses bei der Koaleszenz.	70
Tabelle 4-9: Halbwertsbreiten und resultierende Versetzungsdichten von GaN-Schichten unter der Anwendung des einstufigen und zweistufigen Koaleszenzprozesses.....	73
Tabelle 4-10: Zusammenfassung der wichtigsten Wachstumsparameter für das Überwachsen von GaN-Templates und die resultierende Gesamtschichtdicke. Der Reaktordruck, die Substrattemperatur und der NH_3 -Fluss waren konstant bei 55 mbar, 1100°C und 500 sccm.	76
Tabelle 4-11: Halbwertsbreiten der überwachsenen GaN-Schichten und den dazugehörigen GaN-Templates sowie die daraus resultierenden Stufen- (ρ_e), Schrauben- (ρ_s) und Gesamtversetzungsdichten (ρ_{tot}).	80

Tabelle 4-12: Verunreinigungskonzentrationen von GaN-Schichten für den HTVPE-Reaktor zur Abscheidung auf 15 x 15 mm ² Saphir-Substraten bei einer Ga-Temperatur $T_{\text{Ga}} = 1300^{\circ}\text{C}$ und für den HTVPE-Reaktor zur Abscheidung auf 2" Saphir-Substraten bei einer Ga-Temperatur $T_{\text{Ga}} = 1310^{\circ}\text{C}$	91
Tabelle 6-1: Verunreinigungskonzentrationen von 6N Gallium (Lieferant: PPM Pure Metals GmbH).....	98
Tabelle 6-2: Typische Verunreinigungskonzentrationen in Wolfram von der Fa. Osnabruegge GmbH & Co. KG.	98
Tabelle 6-3: Typische Maximalwerte für die Verunreinigungen in Molybdän von der Fa. WHS-Sondermetalle GmbH & Co. KG.	99
Tabelle 6-4: Typische Maximalwerte für die Verunreinigungen in Molybdän von der Fa. Plansee SE [258].....	99
Tabelle 6-5: Typische Maximalwerte für die Verunreinigungen in Wolfram von der Fa. Plansee SE [258].....	100
Tabelle 6-6: Typische Verunreinigungskonzentrationen in verwendeten Quarzglas-Komponenten von Qsil (ilmasil PN) [259].....	100
Tabelle 6-7: Typische Verunreinigungskonzentrationen in verwendeten pyrolytisch abgeschiedenen BN-Komponenten von CVT GmbH & Co. KG. Die Konzentrationen von weiteren Verunreinigungen wie Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Mo, Ta und W sind unterhalb der Nachweisgrenze. Die angegebenen Verunreinigungen stammen von den verwendeten Präkursorgasen für die Herstellung oder dem Schleifmittel bei der Bearbeitung der Komponenten.	101
Tabelle 6-8: Typische Verunreinigungskonzentration vom Ausgangsmaterial zur Herstellung des Saphirrohres von der Fa. Precision Sapphire Technologies, Ltd. .	101
Tabelle 6-9: Verunreinigungskonzentrationen in den verwendeten Saphir-Substraten vom Vertriebspartner Crystec. Saphir wird von der Fa. Kyocera hergestellt.....	101
Tabelle 6-10: Reinigungswirkung der verwendeten Gasreiniger des Typs Microtorr MC450-902FV von der Fa. Saes Pure Gas für die Gase N ₂ und Ar.....	102
Tabelle 6-11: Reinigungswirkung der verwendeten Gasreiniger des Typs Microtorr MC450-904FV von der Fa. Saes Pure Gas für das Gas H ₂	102
Tabelle 6-12: Reinigungswirkung der verwendeten Gasreiniger des Typs Microtorr MC1-702FV von der Fa. Saes Pure Gas für das Gas NH ₃	102
Tabelle 6-13: Detektionslimits für die gemessenen GaN-Schichten für ausgewählte Elemente. Ohne Angabe eines Werts entspricht eines unbekanntes unteren Detektionslimits.	103

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

MOVPE	Metalorganic vapor phase epitaxy (Metallorganische Gasphasenepitaxie)
HVPE	Hydride vapor phase epitaxy (Hydridgasphasenepitaxie)
HTVPE	High temperature vapor phase epitaxy (Hochtemperatur-Gasphasenepitaxie)
SSM	Sublimation sandwich method (Sublimation-Sandwich-Methode)
PVT	Physical vapor transport (physikalischer Gasphasentransport)
TEGa	Triethylgallium
TMGa	Trimethylgallium
NT	Niedertemperatur
IDs	Inversions domains (Inversionsdomänen)
IDBs	Inversion domain boundaries (Inversionsdomänengrenzen)
sccm	Standard cubic centimetres per minute (Standardkubikzentimeter pro Minute)
slm	Standard liter per minute (Standard-Liter pro Minute)
pBN	pyrolytisches Bornitrid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
DIC	Differential interference contrast (Differentialinterferenzkontrast)
PL	Photolumineszenz
GDMS	Glow discharge mass spectrometry (Glimmentladungs-Massenspektrometrie)
SIMS	(secondary-ion mass spectrometry) (Sekundärionen-Massenspektrometrie)

HRXRD	high-resolution X-ray diffraction (Hochauflösende Röntgendiffraktometrie)
INEMET	Institut für Nichteisen-Metallurgie und Reinststoffe

Symbole

S	Bedeckungsgrad
S_c	c-Flächenanteil
$\rho_{e,s}$	Versetzungsdichte mit Stufen- (e) und Schraubenanteil (s)
ρ_{tot}	Gesamtversetzungsdichte
d_L	Schichtdicke
σ	prozentuale Akkumulation
σ_V	Restverspannung
N_I	Inselanzahl
ρ_I	Inseldichte
P_R	Reaktordruck
T_S	Substrattemperatur
T_{Ga}	Temperatur der Gallium-Schmelze
T_m	maximale Temperatur
T_A	Temperatur vom Auslass der Verdampfungszelle

Publikationen

Veröffentlichungen in referierten Zeitschriften

1. T. Schneider, G. Lukin, F. Zimmermann, M. Barchuk, E. Niederschlag, O. Pätzold, M. Stelter, Studies on high temperature vapor phase epitaxy of GaN, J. Cryst. Growth 468 (2017), 212 – 215
2. G. Lukin, T. Schneider, M. Barchuk, F. Zimmermann, E. Niederschlag, O. Pätzold, M. Stelter, Modified high temperature vapor phase epitaxy for growth of GaN films, Phys. Status Solidi A 214 (2017), 1600753
3. M. Barchuk, M. Motylenko, T. Schneider, M. Förste, C. Röder, A. Davydok, S. Lazarev, C. Schimpf, C. Wüstefeld, O. Pätzold, D. Rafaja, Defect-rich GaN interlayer facilitating the annihilation of threading dislocations in polar GaN crystals grown on (0001)-oriented sapphire substrates, J. Appl. Phys. 126 (2019), 085301
4. G. Lukin, T. Schneider, M. Förste, M. Barchuk, C. Schimpf, C. Röder, F. Zimmermann, E. Niederschlag, O. Pätzold, F. C. Beyer, D. Rafaja, M. Stelter, Heteroepitaxial growth of GaN on sapphire substrates by high temperature vapor phase epitaxy, J. Cryst. Growth 524 (2019), 125185
5. T. Schneider, M. Förste, G. Lukin, P. Fischer, M. Barchuk, C. Schimpf, E. Niederschlag, O. Pätzold, D. Rafaja, M. Stelter, Recent progress of high temperature vapor phase epitaxy for the growth of GaN layers – Controlled coalescence of nucleation layers, J. Cryst. Growth 533 (2020), 125465

Wissenschaftliche Beiträge auf nat. und internat. Konferenzen

1. T. Schneider, G. Lukin, M. Barchuk, F. Zimmermann, E. Niederschlag, O. Pätzold, M. Stelter: „Studies on High Temperature Vapor Phase Epitaxy (HTVPE) of GaN“ (Tu3-G04-3, Seite 75), ICCGE-18, 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 7. – 12. August 2016, Nagoya, Japan, Vortrag
2. G. Lukin, T. Schneider, M. Barchuk, F. Zimmermann, E. Niederschlag, O. Pätzold, M. Stelter: „Modified High Temperature Vapor Phase Epitaxy (HTVPE) for the Growth of GaN Films“, E-MRS Fall Meeting 2016, 19. – 22. September 2016, Warschau, Polen, Poster

3. F. Zimmermann, J. Beyer, F. C. Beyer, G. Lukin, T. Schneider, O. Pätzold, C. Röder, M. Barchuk J. Heitmann: „Photoluminescence Study on GaN Grown by High Temperature Vapor Phase Epitaxy“ (PS1.76, Seite 76), IWN 2016, International Workshop on Nitride Semiconductors, 2. – 7. Oktober 2016, Orlando, USA, Poster
4. T. Schneider, G. Lukin, F. Zimmermann, C. Röder, M. Barchuk, E. Niederschlag, C. Schimpf, O. Pätzold, M. Stelter: „Growth of GaN layers by high temperature vapor phase epitaxy“ (Seite 17-18), 6th Seminar der jDGKK, 7./8. März 2017, Freiburg, Deutschland, Poster
5. T. Schneider, G. Lukin, F. Zimmermann, C. Röder, M. Barchuk, E. Niederschlag, C. Schimpf, O. Pätzold, M. Stelter: „Growth of GaN layers by high-temperature vapor phase epitaxy“ (Session 7.2, Seite 53), 5th German-Swiss Conference on Crystal Growth (GSCCG) / DKT 2017, 8. – 10. März 2017, Freiburg, Deutschland, Vortrag
6. F. Zimmermann, F. C. Beyer, G. Lukin, T. Schneider, O. Pätzold, M. Barchuk, J. Heitmann: „High Temperature Vapor Phase Epitaxy of GaN - Investigation of defect related UV luminescence“ (HL59.1), DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie 2017, 19. -24. März 2017, Dresden, Deutschland, Vortrag
7. M. Barchuk, M. Motylenko, G. Lukin, T. Schneider, O. Pätzold, D. Rafaja: „Investigation of inversion domains in HTVPE GaN layers grown on sapphire substrates“ (LT1-13 / P21), 25th Annual Meeting of the German Crystallographic Society, 27. – 30. März 2017, Karlsruhe, Deutschland, Poster
8. T. Schneider, G. Lukin, F. Zimmermann, C. Röder, M. Barchuk, E. Niederschlag, C. Schimpf, O. Pätzold, M. Stelter: „Investigation of GaN layers grown by high temperature vapor phase epitaxy“, 7th International Workshop on Crystal Growth Technology, 2. – 6. Juli 2017, Potsdam, Deutschland, Poster
9. F. C. Beyer, F. Zimmermann, C. Röder, M. Barchuk, G. Lukin, T. Schneider, O. Pätzold, and J. Heitmann: „Characterization of μm thin GaN layers grown by High Temperature Vapour Phase Epitaxy“ (A 2.73), ICNS12, 12th International Conference on Nitride Semiconductors, 24. – 28. Juli 2017, Strasbourg, Frankreich, Poster

10. G. Lukin, T. Schneider, C. Schimpf, M. Barchuk, F. Zimmermann, C. Röder, E. Niederschlag, O. Pätzold, M. Stelter: „Heteroepitaxy of GaN on sapphire by high temperature vapor phase epitaxy (A 1.88), ICNS12, 12th International Conference on Nitride Semiconductors, 24. – 28. Juli 2017, Strasbourg, Frankreich, Poster
11. F. Zimmermann, F. C. Beyer, G. Lukin, T. Schneider, E. Niederschlag, M. Barchuk, C. Schimpf, O. Pätzold, and J. Heitmann: „Optical properties of GaN layers grown by High Temperature Vapor Phase Epitaxy“ (TUP-54), ICDS 2017, 29th International Conference on Defects in Semiconductors, 31. Juli – 4. August, 2017, Matsue, Japan, Poster
12. C. Röder, M. Barchuk, T. Schneider, G. Lukin, D. Rafaja, O. Pätzold, J. Kortus: „Raman spectroscopic characterization of GaN layers grown by high-temperature vapour phase epitaxy“ (T3-O-8), ICMS 2017, XIVth International Conference on Molecular Spectroscopy, 3. – 7. September 2017, Białka Tatrzańska, Polen, Vortrag
13. C. Röder, F. Zimmermann, M. Barchuk, T. Schneider, G. Lukin, F. C. Beyer, O. Pätzold, and J. Kortus: „Optical and structural properties of GaN layers grown by high-temperature vapour phase epitaxy“ (P.13.3), E-MRS Fall Meeting 2017, 18. – 21. September 2017, Warschau, Polen, Vortrag
14. T. Schneider, G. Lukin, F. Zimmermann, M. Barchuk, C. Schimpf, E. Niederschlag, O. Pätzold, M. Stelter: „Growth of GaN layers by high temperature vapor phase epitaxy“, DGKK Arbeitskreis Herstellung und Charakterisierung von massiven Halbleiterkristallen, 11./12. Oktober 2017, Freiberg, Deutschland, Vortrag
15. C. Röder, F. Zimmermann, M. Barchuk, T. Schneider, G. Lukin, F. C. Beyer, O. Pätzold, J. Kortus: „Optical and structural properties of GaN layers grown by high-temperature vapour phase epitaxy“, DGKK Arbeitskreis Herstellung und Charakterisierung von massiven Halbleiterkristallen, 11./12. Oktober 2017, Freiberg, Deutschland, Vortrag
16. T. Schneider, G. Lukin, M. Förste, M. Barchuk, C. Schimpf, C. Röder, E. Yakimov, J. Adam, E. Niederschlag, O. Pätzold, F. C. Beyer, D. Rafaja, M. Stelter: „High temperature vapor phase epitaxy for the growth of GaN layers on sapphire substrates“, 7th Seminar der jDGKK, 13. Februar, 2018, Wien, Österreich, Poster

17. T. Schneider, G. Lukin, M. Förste, M. Barchuk, C. Schimpf, C. Röder, E. Yakimov, J. Adam, E. Niederschlag, O. Pätzold, F. C. Beyer, D. Rafaja, M. Stelter: „High temperature vapor phase epitaxy for the growth of GaN layers on sapphire substrates“, 1st German-Austrian Conference on Crystal Growth (GACCG/DKT2018), 14. – 16. Februar, 2018, Wien, Österreich, Vortrag
18. M. Barchuk, T. Schneider, G. Lukin, O. Pätzold, C. Röder, G. Buth, E. Yakimov, D. Rafaja: „Effect of delayed coalescence of nucleation layer on properties of HTVPE GaN“ (S18-02), 26th Annual Meeting of the German Crystallographic Society (DGK), 5. – 8. März 2018, Essen, Deutschland, Vortrag
19. C. Röder, M. Barchuk, T. Schneider, G. Lukin, F. Zimmermann, J. Kortus: „Raman spectroscopic characterization of GaN grown by high-temperature vapor phase epitaxy“ (HL 33.4), DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie 2018, 11. – 16. März 2018, Berlin, Deutschland, Poster
20. T. Schneider, G. Lukin, M. Förste, M. Barchuk, C. Schimpf, C. Röder, E. Yakimov, J. Adam, E. Niederschlag, O. Pätzold, F. C. Beyer, D. Rafaja, M. Stelter: „High temperature vapor phase epitaxy for the growth of GaN layers on sapphire substrates“, GaN Marathon 2.0, 27. – 29. April 2018, Padua, Italien, Poster
21. T. Schneider, M. Förste, G. Lukin, M. Barchuk, C. Röder, C. Schimpf, E. Niederschlag, F. C. Beyer, O. Pätzold, D. Rafaja, M. Stelter: „Defect and stress engineering in GaN layers grown by high temperature vapor phase epitaxy (Mo 3.2), International Symposium on Growth of III-Nitrides ISGN-7, 5. – 10. August 2018, Warschau, Polen, Vortrag
22. M. Förste, T. Schneider, G. Lukin, M. Barchuk, C. Schimpf, C. Röder, E. Niederschlag, O. Pätzold, F. C. Beyer, D. Rafaja, M. Stelter: High temperature vapor phase epitaxy for the growth of GaN layers on sapphire substrates (Po11), International Symposium on Growth of III Nitrides ISGN-7, 5. – 10. August 2018, Warschau, Polen, Poster
23. M. Barchuk, T. Schneider, M. Förste, M. Motylenko, S. Lazarev, O. Pätzold, D. Rafaja: Spatially resolved study of microstructure defects in GaN layers using micro-beam synchrotron diffraction, XTOP 2018, 14th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging, 3. – 7. September 2018, Bari, Italien, Poster

24. M. Förste, T. Schneider, G. Lukin, M. Barchuk, C. Röder, E. Niederschlag, O. Pätzold: „Heteroepitaxy of GaN on sapphire by high temperature vapor phase epitaxy, DGKK Arbeitskreis Herstellung und Charakterisierung von massiven Halbleiterkristallen, 10. Oktober 2018, Erlangen, Deutschland, Vortrag
25. T. Schneider, M. Förste, C. Schimpf, C. Röder, J. Beyer, E. Niederschlag, D. Rafaja, O. Pätzold, M. Stelter: Recent progress of high temperature vapor phase epitaxy for the growth of GaN layers (Torreys Peak II-IV-4), ICCGE 19, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 28. Juli – 2. August 2019, Keystone, USA, Vortrag
26. M. Förste, T. Schneider, M. Barchuk, C. Schimpf, P. Fischer, C. Röder, E. Niederschlag, D. Rafaja, O. Pätzold: „Controlled 3D Growth in high temperature vapor phase epitaxy of GaN“, DGKK Arbeitskreis Herstellung und Charakterisierung von massiven Halbleiterkristallen, 9./10. Oktober 2019, Berlin, Deutschland, Vortrag
27. T. Schneider, M. Förste, P. Fischer, C. Röder, E. Niederschlag, O. Pätzold, D. Rafaja, M. Stelter: „3D interlayer growth in the high temperature vapor phase epitaxy of GaN“, Deutsche Kristallzüchtungstagung DKT 2020, 11. – 13. März 2020, München, Deutschland, Vortrag
28. M. Förste, T. Schneider, P. Fischer, C. Röder, O. Pätzold, D. Rafaja, A. Charitos: „HTVPE of GaN layers with faceted structures“, Deutsche Kristallzüchtungstagung DKT 2021, 6. – 8. Oktober 2021, Berlin, Deutschland, Vortrag

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Nichteisen-Metallurgie und Reinstoffe. Zum Gelingen der Arbeit haben viele Kolleginnen und Kollegen beigetragen. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. M. Stelter für die Möglichkeit diese Arbeit am Institut für Nichteisen-Metallurgie und Reinstoffe anfertigen zu können, die Übernahme des Erstgutachtens und der Betreuung dieser Arbeit inklusive der sorgfältigen Durchsicht meines Manuskripts.
- Herrn Prof. Dr. J. Heitmann für die Übernahme des Zweitgutachtens und den vielen Anregungen während der Zeit der Nachwuchsforschergruppe.
- Herrn Dr. O. Pätzold für sein stetig offenes Ohr, die fachliche Betreuung inklusive den zahlreichen und intensiven fachlichen Diskussionen sowie die akkurate Durchsicht meines Manuskripts.
- Herrn Dr. G. Lukin für die Vorarbeiten und die gründliche Übergabe und Herrn M. Förste für seine tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente. Beiden möchte ich zudem für die zahlreichen fachlichen und nichtfachlichen Diskussionen sowie dem lockeren und konstruktiven Arbeitsklima danken.
- Allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für Nichteisen-Metallurgie und Reinstoffe für das sehr angenehme und konstruktive Arbeitsklima. Insbesondere gilt mein Dank Herrn G. Uhlemann, Frau Dr. E. Niederschlag, Frau K. Jenkner, Frau D. Coester, Frau P. Kästner und Herrn M. Schwarz für die tatkräftige Unterstützung der experimentellen Arbeiten.
- Allen weiteren Mitarbeitern anderer Instituten, insbesondere Herrn Dr. M. Barchuk, Herrn P. Fischer, Herrn Dr. C. Schimpf, Frau F. Zimmermann und Herrn Dr. C. Röder für die Unterstützung bei der Charakterisierung der GaN-Schichten.
- Meiner Familie und Freunden für die stetige Unterstützung.