

Ionenstrahlsynthese und Charakterisierung
großflächiger
3C-SiC-Pseudosubstrate
für die Homo- und Heteroepitaxie

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von
Maik Häberlen

Augsburg, Dezember 2006

Tag der mündlichen Prüfung: 22.6.2007
Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Stritzker
Zweitgutachter: Prof. Dr. Achim Wixforth

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Siliziumkarbid	5
2.1.1	Eigenschaften	5
2.1.2	Synthese	9
2.2	Galliumnitrid	12
2.2.1	Eigenschaften	12
2.2.2	Epitaxieverfahren	14
2.2.3	Substrate	15
2.3	Zinkoxid	19
2.3.1	Eigenschaften	19
2.3.2	Einkristallwachstum	20
2.3.3	Epitaxieverfahren	21
2.3.4	Substrate	22
2.4	„compliant substrates“– Stand der Technik	23
2.5	Ionenstrahlsynthese von 3C-SiC-Pseudosubstraten	24
2.5.1	Ionenimplantation	24
2.5.2	Verfahren zur Ionenstrahlsynthese von 3C-SiC-Pseudosubstraten	25
3	Experimentelle Methoden	29
3.1	Probenherstellung	29
3.1.1	Synthese der vergrabenen 3C-SiC-Schicht	29
3.1.2	Freilegung der SiC-Schicht	32
3.2	Analysemethoden	33
3.2.1	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie	33
3.2.2	Röntgendiffraktometrie	35
3.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie	38
3.2.4	Rasterelektronenmikroskopie	43
3.2.5	Rasterkraftmikroskopie	44
3.2.6	Photolumineszenzspektroskopie	46
4	Synthese und Optimierung der 3C-SiC-Pseudosubstrate	47
4.1	3C-SiC(001)-Pseudosubstrate	47
4.1.1	Experimentelle Parameter	47

4.1.2	Stöchiometrie und Schichtdicken	48
4.1.3	Innere Grenzflächen und kristalline Struktur	48
4.1.4	Oberflächenmorphologie	53
4.1.5	Kontaminationen	54
4.2	3C-SiC(111)-Pseudosubstrate	63
4.2.1	Stöchiometrie und Schichtdicken	63
4.2.2	Innere Grenzflächen und kristalline Struktur	63
4.2.3	Oberflächenmorphologie	66
4.3	Fazit	67
5	3C-SiC-Schichten	69
5.1	C ₆₀ -Molekularstrahlepitaxie	69
5.1.1	Verfahren	69
5.1.2	Anlage zur C ₆₀ -MBE von 3C-SiC-Schichten	70
5.1.3	Ablauf des Depositionsprozesses	72
5.2	Heteroepitaxie von 3C-SiC auf (001)Si	73
5.2.1	Anfangsstadium des Wachstums	73
5.2.2	Eigenschaften dickerer 3C-SiC-Schichten auf (001)Si	75
5.3	Homoepitaxie auf 3C-SiC-Pseudosubstraten	81
5.3.1	Eigenschaften der verwendeten Substrate	81
5.3.2	Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit	81
5.3.3	Wachstum unter optimierten Bedingungen	91
5.4	Fazit	93
6	Heteroepitaxie von GaN	95
6.1	Heteroepitaxie von GaN mittels MOCVD	95
6.1.1	Verfahren und Ablauf des Depositionsprozesses	95
6.1.2	Oberflächentopographie	96
6.1.3	Kristalline Qualität, Textur und Verspannungszustand	100
6.1.4	Innere Struktur der Schichtsysteme und Versetzungsdichten	109
6.1.5	PL-Untersuchungen	114
6.2	Abscheidung von GaN mittels IBAMBE	116
6.2.1	Verfahren und Ablauf des Depositionsprozesses	116
6.2.2	Abscheidung auf (111)-orientierten Pseudosubstraten	118
6.2.2.1	Kristalline Eigenschaften	118
6.2.2.2	Oberflächenmorphologie	122
6.2.2.3	Innere Struktur und Grenzflächen	122
6.2.3	Abscheidung auf (001)-orientierten Pseudosubstraten	125
6.2.3.1	Kristalline Eigenschaften	125
6.2.3.2	Oberflächenmorphologie	130
6.2.3.3	Innere Struktur und Grenzflächen	131
6.3	Fazit	135

7	Spannungsrelaxierende Substrate	137
7.1	Verspannungszustand der 3C-SiC-Schicht	137
7.2	Relaxation durch He ⁺ -Ionenimplantation	138
7.3	Stabilisierung der relaxierenden Schichtstruktur	144
7.4	GaN-Epitaxie auf He- und O-implantierten Substraten	149
7.5	Einfluß von H ₂ auf den Relaxationsprozess	152
7.6	Fazit	153
8	PLD von ZnO-Schichten	155
8.1	Verfahren und Ablauf des Depositionsprozesses	155
8.2	ZnO-Schichten auf c-Saphir	157
8.2.1	Schichtdicken und Stöchiometrie	157
8.2.2	Kristalline Eigenschaften	159
8.2.3	Oberflächenmorphologie	166
8.2.4	Innere Struktur und Grenzflächen	169
8.3	ZnO-Schichten auf 3C-SiC-Pseudosubstraten	172
8.3.1	Stöchiometrie und Schichtdicke	172
8.3.2	Kristalline Eigenschaften	173
8.3.3	Oberflächenmorphologie	178
8.3.4	Innere Struktur und Grenzflächen	183
8.4	Fazit	187
9	Zusammenfassung und Ausblick	189
	Literaturverzeichnis	195

Kapitel 1

Einleitung

Siliziumkarbid (SiC) ist ein indirekter Halbleiter mit großer Bandlücke, der bedingt durch seine herausragenden elektronischen und mechanischen Eigenschaften sehr gut für Hochleistung-, Hochfrequenz- und Hochtemperaturelektronik sowie mikroelektromechanische Systeme geeignet ist [1].

Ein weiteres Anwendungsgebiet von großer technologischer Bedeutung ist die Verwendung von SiC als Substrat für die Herstellung von blauen und weißen Leuchtdioden aus epitaktisch gewachsenem GaN bzw. InGaN [3, 4], sowie von blauen Laserdioden [5]. Aufgrund der hohen Kosten von SiC-Einkristallen wird hier alternativ oft Saphir verwendet, welcher allerdings wegen seiner hohen Gitterfehlpassung zu GaN und vor allem wegen seiner geringen thermischen und elektrischen Leitfähigkeit nicht ideal ist.

Für alle kommerziellen SiC-Anwendungen werden bisher Volumeneinkristalle verwendet, welche nach dem sogenannten modifizierten Lely-Verfahren [6] hergestellt werden. So hergestellte SiC-Substrate sind jedoch sehr teuer und weisen eine hohe Defektdichte auf. Umfangreiche Forschungsarbeiten haben es ermöglicht, die Durchmesser solcher Einkristalle innerhalb der letzten Jahrzehnte auf bis zu 4" zu steigern. Parallel dazu wird intensiv an der Heteroepitaxie von SiC-Schichten auf Silizium geforscht. Diese hat das Ziel, die exzellenten Eigenschaften von SiC mit der hohen Verfügbarkeit von Siliziumsubstraten nahezu beliebiger Größe verbinden zu können. Für Anwendungen ausreichend hohe Wachstumsraten werden nur mit der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) erzielt, wobei hier jedoch oft Defekte wie z.B. Hohlräume unterhalb der SiC-Schicht und Einschlüsse anderer Polytypen entstehen. Solche Defekte und die aus den hohen notwendigen Temperaturen resultierenden thermischen Spannungen beeinflussen die elektronischen Eigenschaften bzw. die Planarität des Materials so sehr, daß so hergestellte Schichten nicht zur Bauelementherstellung herangezogen werden können.

In [7, 8, 9] wurden die physikalischen Grundlagen für ein Verfahren zur Erzeugung hochreiner, vergrabener, einkristalliner SiC-Schichten in Silizium durch Ionenstrahlsynthese untersucht. Dieses Verfahren besteht im Wesentlichen aus einer Hochdosiskohlenstoffimplantation und einem thermischen Behandlungsschritt. Über eine geeignete Wahl der Parameter läßt sich eine knapp 200 nm dicke vergrabene, einkristalline SiC-Schicht in einem Silizi-

umwafer nahezu beliebigen Durchmessers erzeugen. Besonders erwähnenswert ist, daß die so synthetisierten Schichten aus polytypenreinem kubischem SiC bestehen. In [10] und [11] wird eine Methode vorgestellt, mit der es möglich ist, die Siliziumdeckschicht sowie einen Teil der vergrabenen SiC-Schicht durch Ionenstrahlmorphismierung, gefolgt von nasschemischem Ätzen, zu entfernen. Das Ergebnis ist dann eine dünne (typischerweise etwa 100 nm) und relativ glatte (RMS-Rauhigkeit ~ 1 nm) 3C-SiC-Schicht auf einem Siliziumwafer, ein sogenanntes SiC-Pseudosubstrat.

In der vorliegenden Arbeit werden im Rahmen eines Projektes mit der Siltronic AG SiC-Pseudosubstrate von 100 mm Durchmesser nach obigem Verfahren hergestellt und auf ihre kristalline Qualität, Planarität und Tauglichkeit für weitere Epitaxieschritte untersucht (Kapitel 4). Dabei werden zusätzlich zu (001)-orientierten Pseudosubstraten, wie sie in [10] vorgestellt wurden, erstmalig großflächige Schichten mit (111)-orientierter Oberfläche synthetisiert und an die Oberfläche gebracht. (111)-orientierte 3C-SiC-Pseudosubstrate sind von großem technologischen Interesse, da diese die Heteroepitaxie von hexagonalen III-V- und II-VI-Halbleitern wie z.B. GaN und ZnO ermöglichen.

Wie gut sich diese (001)- und (111)-orientierten SiC-Pseudosubstrate für das Wachstum von kubischem SiC, kubischem GaN sowie hexagonalem GaN und ZnO eignen, soll in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden. Hierzu werden umfangreiche Homo- und Heteroepitaxieversuche und anschließende strukturelle Analysen durchgeführt (Kapitel 5,6 und 8). Für das Wachstum von SiC wird dabei auf die Methode der C_{60} -Molekularstrahlepitaxie (C_{60} -MBE) zurückgegriffen, für das Wachstum von GaN wird der industriell wichtigste Prozeß verwendet, die metallorganische Gasphasenabscheidung (MOCVD). Darüberhinaus wird als Niedertemperatur-Depositionsverfahren die ionenstrahlgestützte Molekularstrahlepitaxie (IBAMBE) zur GaN-Abscheidung eingesetzt. Erste Ergebnisse einer Abscheidung von ZnO mittels gepulster Laserdeposition (PLD) werden am Ende der Arbeit diskutiert.

Die Analyse der Schichten zielt hauptsächlich auf strukturelle Eigenschaften, wie Phasenreinheit, Epitaxiebeziehungen, Kristallqualität, Planarität, Oberflächenrauhigkeit, Grenzflächenmorphologie und Defektdichten bzw. -arten ab. Hierzu werden Rutherford-Rückstreuungsspektrometrie (RBS), Röntgenbeugungsmethoden (XRD), Elektronenmikroskopie (REM und TEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) eingesetzt. Zusätzliche Methoden, wie z.B. die Photolumineszenzspektroskopie (PL) erlauben eine fundierte Einschätzung der Qualität der abgeschiedenen GaN-Schichten. Da diese allerdings nicht allein vom verwendeten Substrat, sondern auch wesentlich von den verwendeten Abscheidebedingungen (und deren Anpassung an das Substrat) abhängen, werden in den meisten Fällen zum Vergleich auch entsprechende Dünnschichten auf konventionellen Substraten hergestellt und untersucht.

Einige der Depositionsverfahren erfordern hohe Depositionstemperaturen. Hieraus ergeben sich Probleme mit der thermisch induzierten Gitterfehlpassung des Substrats zur abgeschiedenen Schicht. Ein Ansatz zur Lösung dieses weit verbreiteten Problems durch das gezielte Einbringen und Stabilisieren geeigneter Defektstrukturen wird im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt (Kapitel 7).

Zusammengefasst (Kapitel 9) wird diese Arbeit zeigen, daß die 3C-SiC-Pseudosubstrate gut für die Homoepitaxie und die Heteroepitaxie zahlreicher moderner Verbindungshalbleiter geeignet sind.

Kapitel 2

Grundlagen

Im Folgenden sollen die wichtigsten strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Halbleiter SiC, GaN und ZnO dargestellt werden. Ebenso werden die gängigsten Herstellungsmethoden und die wichtigsten Anwendungsgebiete dieser Materialien vorgestellt. Das Wachstum auf gitterangepassten Substraten bzw. Substraten, die eine spannungsfreie bzw. stark spannungsreduzierte Heteroepitaxie erlauben, den sogenannten „compliant substrates“ wird diskutiert. Zum Abschluß des Kapitels wird die Ionenstrahlsynthese von 3C-SiC-Pseudosubstraten – d.h. Siliziumwafern nahezu beliebiger Größe und Orientierung mit einer dünnen, polytypenreinen 3C-SiC-Schicht – vorgestellt.

2.1 Siliziumkarbid

2.1.1 Eigenschaften

Polytypie

Siliziumkarbid ist ein indirekter Halbleiter, der in einer Vielzahl von Polytypen kristallisieren kann. Polytypie ist die Einschränkung von Polymorphie, also der Eigenschaft eines Stoffes in verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen zu können, auf eine Dimension. Die verschiedenen Kristallstrukturen kommen also durch unterschiedliche Stapelung von Gitterebenen zustande.

Bei SiC ist diese Gitterebene eine hexagonal gepackte Doppelsebene aus Silizium- und Kohlenstoffatomen, in der vier Kohlenstoffatome tetraedrisch um ein Siliziumatom angeordnet sind (und umgekehrt). Die Bindungen sind in diesem Fall nahezu vollständig kovalent mit einem ionischen Anteil von etwa 12%. Die Bindungslänge beträgt dabei 1,889 Å. Durch unterschiedliche Stapelung dieser hexagonalen Basalebenen entstehen Kristallgitter mit unterschiedlicher Periodizität und Symmetrie.

Abbildung 2.1 zeigt die Stapelfolgen der fünf häufigsten SiC-Polytypen. Es ist zu beachten, daß die hexagonale (0001)-Ebene zur (111)-Ebene des kubischen Kristallsystems äquivalent ist, also die Oberfläche eines (111)-orientierten kubischen SiC-Einkristalls äquivalent zu der eines (0001)-orientierten hexagonalen oder rhomboedrischen SiC-Einkristalls ist.

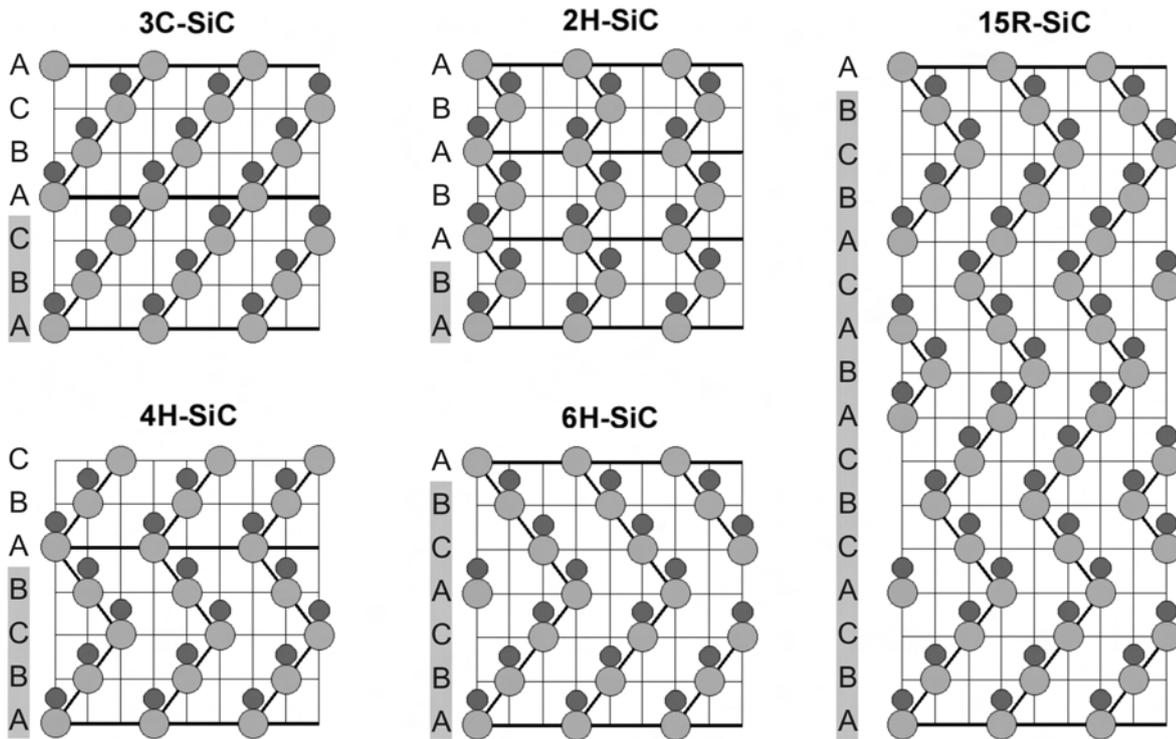


Abbildung 2.1: Stapelfolge der wichtigsten SiC-Polytypen: Lage der Silizium- (groß) und Kohlenstoffatome (klein) in der (0001)-Ebene des hexagonalen bzw. der (111)-Ebene des kubischen Kristallsystems (aus [13]).

Bezüglich ihrer Symmetrie sind zwei Polytypen besonders hervorzuheben: Der rein kubische (Zinkblende-) und der rein hexagonale (Wurtzit-) Polytyp, die nach der Ramsdell-Nomenklatur [15] als 3C-SiC und als 2H-SiC bezeichnet werden. Sie entstehen durch Stapelung der Art ABCABC bzw. ABAB. Durch entsprechend andere Stapelungen entsteht eine Vielzahl von Polytypen, in der Literatur sind heute über 250 verschiedene bekannt. Häufig werden auch die hexagonalen Polytypen unter α -SiC zusammengefasst, wobei der kubische Polytyp dann mit β -SiC bezeichnet wird. Die Einheitszellen der fünf wichtigsten Polytypen sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

Ein Ordnungsparameter zur Charakterisierung der Polytypen ist der Grad der Hexagonalität. Die Hexagonalität wird dabei als Verhältnis der Anzahl der rein hexagonal angeordneten Nachbarebenen zur Gesamtzahl der Basalebenen innerhalb einer Stapelfolge definiert. So-

SiC-Polytyp	Kristallstruktur	Gitterparameter
3C-SiC	kubisch	$a = b = c = 4,3596 \text{ \AA}$
2H-SiC	hexagonal	$a = b = 3,073 \text{ \AA}, c = 5,031 \text{ \AA}$
4H-SiC	hexagonal	$a = b = 3,073 \text{ \AA}, c = 10,061 \text{ \AA}$
6H-SiC	hexagonal	$a = b = 3,073 \text{ \AA}, c = 15,08 \text{ \AA}$

Tabelle 2.1: Gitterkonstanten der wichtigsten SiC-Polytypen aus [14].

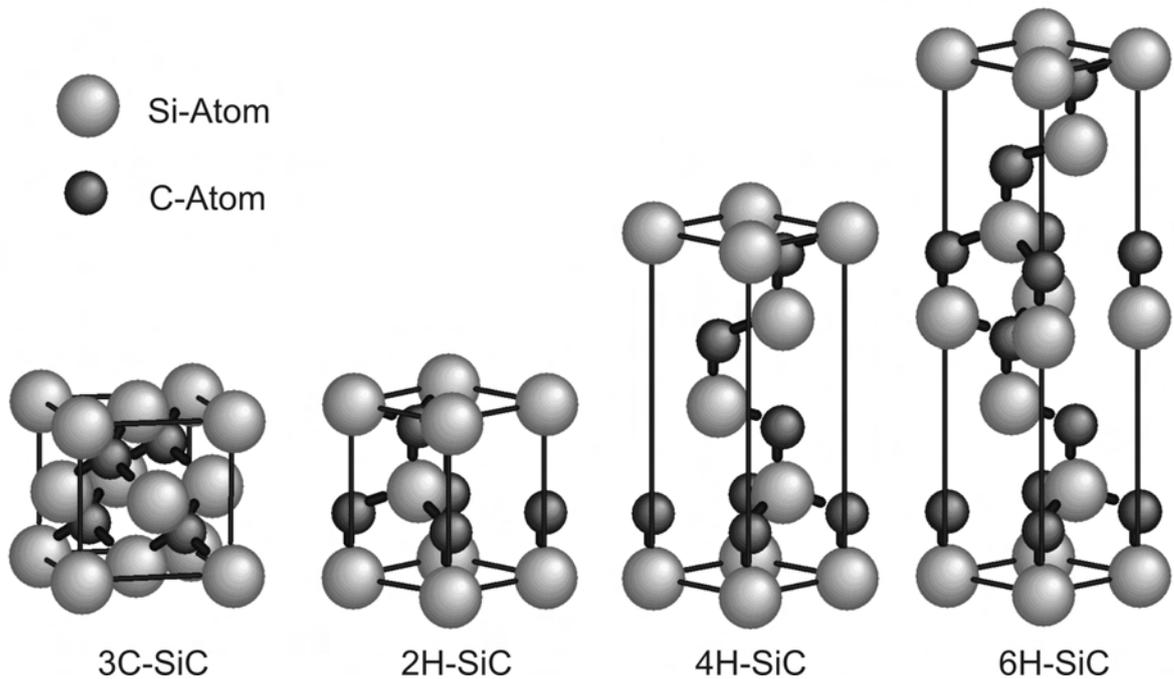


Abbildung 2.2: Einheitszellen der wichtigsten SiC-Polytypen: Der rein kubische Polytyp 3C-SiC, der rein hexagonale Polytyp 2H-SiC und die technisch relevantesten hexagonalen Polytypen 4H- und 6H-SiC (aus [13]). Die Gitterkonstanten sind Tabelle 2.1 zu entnehmen.

mit beträgt die Hexagonalität von 2H-SiC 100%, wohingegen die Hexagonalität von 3C-SiC 0% beträgt.

Elektronische Eigenschaften und Anwendungen

Durch die oben dargestellte Polytypie ergeben sich unterschiedliche elektronischen Eigenschaften. In Tabelle 2.2 sind die wichtigsten elektronischen Eigenschaften der für elektronische Anwendungen relevanten SiC-Polytypen denen von Silizium und GaAs gegenübergestellt.

Die Größe der indirekten Bandlücke hängt von der Hexagonalität des betreffenden Polytyps ab und variiert im Bereich von 2,39 eV (für 3C-SiC) bis 3,33 eV (für 2H-SiC). Die große Bandlücke ist der Grund, warum SiC für Hochtemperaturanwendungen interessant ist. Wie bereits eingangs erwähnt, wurden bereits MOSFETs demonstriert, die noch bei 650 °C arbeiten [1]. Bei MESFETs (**M**etal-**S**emiconductor **F**ield-**E**ffect **T**ransistor) liegen die maximalen Arbeitstemperaturen mit 500 °C [17] ebenfalls in einem Bereich, der für Silizium bzw. Galliumarsenid nicht zugänglich ist.

Da die Bandlücke von SiC im Bereich von blauem Licht bzw. UV-Strahlung liegt, eignet sich dieses Material auch für optoelektronische Bauelemente in diesem Bereich. Blaue Leuchtdioden waren eine der ersten elektronischen Anwendungen von SiC und wurden im Jahre 1977 marktreif [18]. Da die Quantenausbeute infolge des indirekten Bandübergangs jedoch sehr

Eigenschaften	Si	GaAs	4H-SiC	6H-SiC	3C-SiC
Bandlücke [eV]	1,12	1,42	3,26	3,02	2,39
Int. Ladungsträgerkonz. [cm^{-3}]	10^{10}	$1,8 \cdot 10^6$	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-5}$	~ 10
Durchbruchfeldstärke ^c [MV/cm]	0,6	0,6	3,0	3,2	>1,5
Sättigungsdriftgeschw. [10^7cm/s]	1,0	1,2	2,0	2,0	2,5
Elektronenbewegl. ^d [cm^2/Vs]	1200	6500	800 ^a 800 ^b	60 ^a 400 ^b	750
therm. Leitfähigkeit [W/cmK]	1,5	0,5	3 - 5	3 - 5	3 - 5

^a parallel zur c-Achse, ^b senkrecht zur c-Achse

^c $N_D=10^{17} \text{cm}^{-3}$, ^d $N_D=10^{16} \text{cm}^{-3}$

Tabelle 2.2: Vergleich der wichtigsten physikalischen Eigenschaften ausgewählter SiC-Polytypen, Si und GaAs (alle Daten bei 300 K, aus [16, 14])

gering ist, wurde SiC inzwischen im Bereich der blauen LEDs durch die direkten Halbleiter GaN bzw. InGaN verdrängt. Es ist allerdings zu erwähnen, daß SiC heute oft als Substrat für die Herstellung von LEDs verwendet wird.

Die im Vergleich zu Silizium mehr als fünf mal so hohe Durchbruchfeldstärke und ausreichend hohe Elektronenbeweglichkeiten ermöglichen den Aufbau von hochintegrierten Hochleistungsbauelementen, wie z.B. Schottky-Dioden mit Sperrspannungen von 600 - 1200 V bei Strömen zwischen 1 A und 20 A [2, 19]. Solche Schottky-Dioden ermöglichen durch die geringe Sperrschichtkapazität z.B. den Aufbau von besonders effizienten, kleinen und leichten Schaltnetzteilen [20].

Hochfrequenzanwendungen profitieren in erster Linie von der hohen Sättigungselektronendriftgeschwindigkeit von etwa $2 \cdot 10^7 \text{cm/s}$. MESFETs mit Betriebsfrequenzen von bis zu 42 GHz konnten bereits im Labor realisiert werden [21]. Somit stehen Hochleistungstransistoren für den Einsatz in zukünftigen drahtlosen Kommunikationsnetzwerken zur Verfügung. Heutige Funknetzwerke nach dem WLAN-Standard IEEE 802.11a bzw. 802.11g arbeiten im 5 GHz-Band, der kommende Standard WiMAX (Worldwide Interoperability for Microwave Access, IEEE 802.16) soll dagegen auch oberhalb von 10 GHz operieren.

Technologisch von großer Bedeutung ist die p- und n-Dotierbarkeit von SiC. Dabei ist der bevorzugte Donator Stickstoff, als Akzeptoren werden meist Aluminium oder Bor verwendet [16]. Da die Möglichkeit zur Dotierung durch Diffusion an der geringen Diffusivität vieler Stoffe in SiC scheitert [22], greift man hier meist auf zwei andere Verfahren zurück: Man kann entweder SiC-Volumenkristalle bereits während des Wachstums dotieren, oder man dotiert ex-situ mittels Ionenimplantation [16].

Ebenfalls vorteilhaft ist die Eigenschaft von SiC, bei trockener und feuchter thermischer Oxidation eine stabile und dichte SiO_2 -Schicht zu bilden. In der Halbleitertechnologie wer-

den solche Oxidschichten als Masken für Trockenätzprozesse, Ionenimplantationsprozesse und als Gate-Oxid für Feldeffektbauelemente verwendet. Eine wichtige Voraussetzung für eine problemlose Integration in bestehende Halbleiterprozesse ist also mit der CMOS-Kompatibilität gegeben [23].

2.1.2 Synthese

Einkristallzucht

Für die Anwendung von Halbleitern muß das Material als möglichst fehlerfreier Einkristall vorliegen. Im Falle von Silizium lassen sich große Einkristalle aus der Schmelze ziehen, wobei Durchmesser von 300 mm erreicht werden. Für die Einkristallzucht von SiC werden Sublimationsverfahren [6, 24] verwendet, die Temperaturen oberhalb 2400 °C erfordern. Hiermit lassen sich derzeit 3"-Wafer mit micropipe-Dichten von $\leq 5 / \text{cm}^2$ bzw. 4"-Wafer mit 31 - 100 micropipes/cm² herstellen [25].

Der wegen seiner hohen Elektronenbeweglichkeit und Isotropie besonders interessante kubische SiC-Polytyp kann nicht sinnvoll dargestellt werden, da dieser Polytyp oberhalb von 2000 °C nicht mehr thermodynamisch stabil ist. Da man daher beim Wachstum entsprechend niedrige Quellentemperaturen einstellen muss, hat dies eine sehr geringe Wachstumsrate zur Folge. Daneben beobachtet man in so hergestellten Volumenkristallen eine hohe Defektdichte, sowie einen hohen Anteil anderer Polytypen [26].

Heteroepitaxie

Eine andere Möglichkeit, einkristallines SiC zu synthetisieren, besteht in der Heteroepitaxie dünner Schichten auf geeigneten Substraten. Hierbei bieten sich aufgrund ihrer Struktur Materialien wie z.B. Saphir, AlN oder TiC an [27, 28]. Da diese Substrate jedoch nur in begrenztem Durchmesser mit niedrigen Defektdichten verfügbar sind, richtet sich heute das Interesse hauptsächlich auf die Abscheidung von SiC auf Silizium. Diese Materialkombination ermöglicht außerdem die Herstellung integrierter SiC-Hochleistungsbaulemente auf konventionellen Siliziumwafern, was äußerst kompakte Bauteile für die mobile Kommunikation erlauben würde.

Die wichtigsten Verfahren zur Abscheidung von 3C-SiC auf Silizium sind:

Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition (APCVD) Hierbei findet die Abscheidung bei Temperaturen oberhalb 1200 °C bei Atmosphärendruck statt. Oft verwendete Ausgangsstoffe für die SiC-Synthese sind dabei Ethan oder Butan als Kohlenstoffquelle und Silan oder Disilan (SiH_4 und Si_2H_6 als Si-Quelle). [29, 30]

Die Bildung von SiC geschieht durch thermisch aktiviertes Aufbrechen der sogenannten Precursoren auf der Substratoberfläche. Die hierfür notwendige hohe Prozesstemperatur bedingt allerdings Probleme wie Dotierstoffdiffusion im Substrat oder ein Verbiegen des Substrats beim Abkühlen auf Raumtemperatur. Diese Verbiegung resultiert

aus dem ca. 50%-igen Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium und SiC (siehe auch Tabelle 2.5 auf Seite 16).

Low Pressure Chemical Vapour Deposition (LPCVD) Durch die Verwendung von organometallischen Precursoren, welche Silizium und Kohlenstoff enthalten, lassen sich der Druck und die Temperatur (~ 1000 °C) bei der Deposition senken. Typische Prozessgase sind: Methylsilan SiCH_3 [31, 32], Silacyclobutan $\text{c-C}_3\text{H}_6\text{SiH}_2$ [33, 34], Dimethylisopropylsilan $(\text{CH}_3)_2\text{CHSiH}(\text{CH}_3)_2$ [35] und Disilabutan $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_3$ [36].

Solid Source Molecular Beam Epitaxy (SSMBE) Molekularstrahlepitaxie unter Verwendung von Feststoffquellen erlaubt durch Verdampfen von Kohlenstoff und Silizium eine weitere deutliche Senkung der Substrattemperatur, da hier elementarer Kohlenstoff und elementares Silizium angeboten werden können. Die niedrigste in der Literatur angegebene Wachstumstemperatur von 600 °C führt jedoch zu einem hohen Anteil verschiedener Polytypen und Fehlorientierungen [37]. Die Verwendung von Fullerenen als Kohlenstoffquelle erfordert eine Substrattemperatur von ≥ 810 °C und wird erstmalig in [38] diskutiert. In dieser Arbeit wird dieses Verfahren dazu genutzt, die ionenstrahlsynthetisierten 3C-SiC-Pseudosubstrate auf ihre Eignung für das Wachstum von 3C-SiC zu überprüfen.

Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß beide zugrundeliegende Verfahren, also die CVD und MBE auf Silizium Probleme beinhalten, die sich negativ auf die Qualität der gewachsenen Schichten auswirken.

Als erster Schritt bei der Schichtherstellung hat es sich als hilfreich erwiesen, zunächst ausschließlich Kohlenstoff anzubieten um eine erste dünne SiC-Schicht durch Umwandlung von Silizium in SiC zu bewirken. Dieser Schritt wird oft als Karbonisierungsschritt bezeichnet. In einem zweiten „Wachstumsschritt“ wird unter Zufuhr von Si- und C-Precursoren die SiC-Schicht bis zur gewünschten Schichtdicke gewachsen. Kritisch für die Schichtqualität ist der erste Schritt.

Bei der MBE zeigt sich, daß bei diesem Karbonisierungsschritt ein gewisser Anteil leicht fehlorientierter SiC-Kristallite entsteht, was sich negativ auf das weitere Wachstum auswirkt. Desweiteren kann man eine Aufrauhung der Siliziumoberfläche durch Diffusion von Silizium zu den entstehenden SiC-Inseln beobachten [10, 37]. Dies zeigt sich auch bei der Verwendung von C_{60} als Kohlenstoffquelle [13].

Erfolgt bei der CVD eine unvollständige Karbonisierung oder werden zu hohe Substrattemperaturen verwendet, kommt es zu einer ähnlichen Aufrauhung wie bei der MBE, jedoch treten hier kaum fehlorientierte SiC-Keime auf [10, 39, 40].

Beiden Verfahren ist gemeinsam, daß unter siliziumarmen Wachstumsbedingungen große Hohlräume unterhalb der Silizium-SiC-Grenzfläche entstehen können. Bei der MBE entstehen diese Hohlräume bei siliziumarmen Wachstumsbedingungen und unvollständig karbonisierten Oberflächen durch Oberflächendiffusion zu den entstehenden SiC-Inseln hin. Bei der

CVD kann selbst bei vollständiger Karbonisierung der Oberfläche und zu geringen Siliziumflüssen während des Wachstums eine Hohlräumbildung auftreten. Dabei diffundiert Silizium durch Korngrenzen und andere ausgedehnte Defekte in der bereits bestehenden SiC-Schicht zur Oberfläche, um das Siliziumdefizit auszugleichen [13, 41].

So entstandene Hohlräume können laterale Ausdehnungen von über 100 nm erreichen und somit zum Abplatzen eines Teils der Oberfläche führen. Andererseits zeigen neuere Untersuchungen auch, daß ein gewisser Anteil an Hohlräumen zum Spannungsabbau in der SiC-Schicht führen kann [42].

Ein weiteres Problem ist das Auftreten von Zwillingen erster und auch höherer Ordnung. Diese Defekte sind durch die geringe Stapelfehlerenergie in SiC [43, 44] bedingt und bei der Heteroepitaxie nur äußerst schwer zu vermeiden.

Wege zur Verbesserung der Epitaxie auf Silizium bietet beispielsweise die Verwendung von gitterangepassten Zwischenschichten. Bei der Verwendung von Borphosphid-Pufferschichten und nachfolgendem LPCVD-Wachstum von SiC werden deutlich bessere strukturelle Eigenschaften, insbesondere eine deutlich reduzierte Stapelfehlerdichte beobachtet [45]. Für eine integrierte Si/SiC-Elektronik ist BP allerdings wegen der möglichen Diffusion von Bor und Phosphor in das Siliziumsubstrat ungeeignet.

Umfangreiche Untersuchungen zur strukturellen Qualität vergrabener ionenstrahlsynthetisierter 3C-SiC-Schichten [46, 47, 7, 8, 9, 48] zeigen, daß diese einkristallin, polytypenrein und frei von Zwillingen sind. Die einzigen beobachtbaren Defekte sind Stapelfehler auf (111)-Ebenen.

Da nun ein patentiertes Verfahren zur Freilegung dieser SiC-Schicht existiert, konnten in [13] und in dieser Arbeit zum ersten Mal ionenstrahlsynthetisierte 3C-SiC-Pseudosubstrate mit (100)-orientierter Oberfläche zum Wachstum von SiC mittels C_{60} -MBE verwendet werden. Das Verfahren zur Ionenstrahlsynthese dieser Substrate wird in Kapitel 2.5 und 3 dieser Arbeit dargestellt, die Ergebnisse der Epitaxieversuche finden sich in Kapitel 5.

2.2 Galliumnitrid

Galliumnitrid (GaN) ist ein III-V-Halbleiter mit großer direkter Bandlücke und interessanten elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften, welchem durch seine Verwendbarkeit in Leucht- und Laserdioden vor allem in den letzten 20 Jahren starkes Interesse entgegengebracht wird. Da in dieser Arbeit epitaktisches Wachstum von GaN auf 3C-SiC-Pseudosubstraten demonstriert wird, soll kurz auf dessen Eigenschaften, die wichtigsten Herstellungsmethoden und Anwendungsgebiete eingegangen werden.

2.2.1 Eigenschaften

Struktur

Von GaN sind drei verschiedene kristalline Modifikationen bekannt, die hexagonale Wurtzitstruktur (auch α -, w- oder 2H-GaN), die kubische Zinkblendestruktur (auch β -, z- oder 3C-GaN), sowie eine weitere kubische NaCl-Struktur.

Die bei Normalbedingungen thermodynamisch stabile Phase ist die hexagonale Wurtzitstruktur mit den Gitterkonstanten $a_0 = 0,3188$ nm und $c_0 = 0,5185$ nm [49]. Das Kristallgitter besteht aus zwei hexagonal dichtest gepackten Untergittern, die jeweils ausschließlich mit

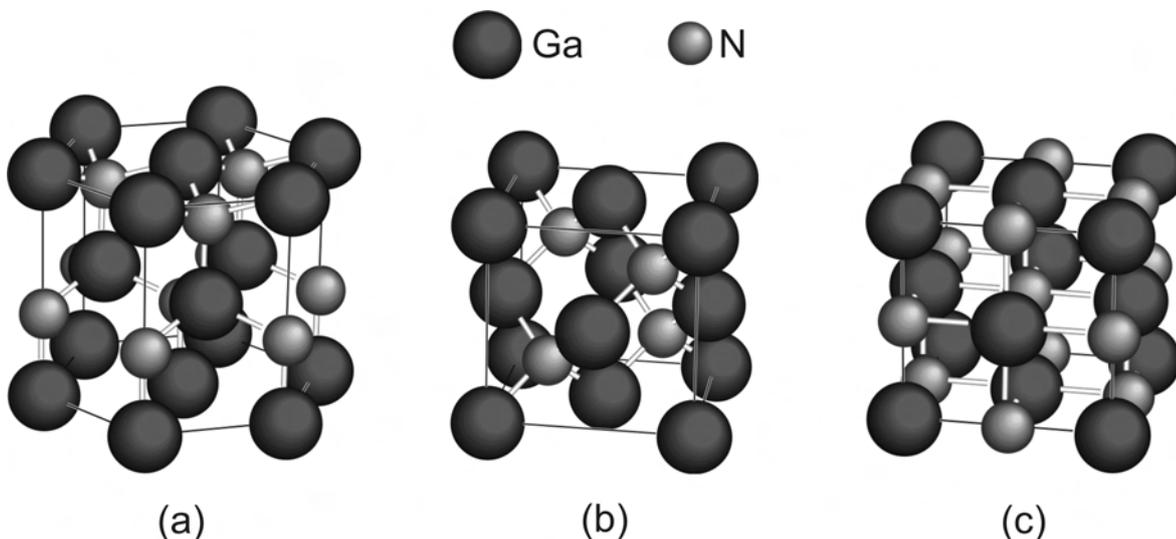


Abbildung 2.3: Modifikationen von GaN: (a) hexagonale Wurtzitstruktur, (b) kubische Zinkblendestruktur, (c) kubische NaCl-Struktur. Die Gitterkonstanten sind dem Tabelle 2.3 zu entnehmen.

GaN-Kristallstruktur	Gitterparameter
hexagonal (Wurtzit)	$a = b = 3,1878 \text{ \AA}, c = 5,1850 \text{ \AA}$
kubisch (Zinkblende)	$a = b = c = 4,5110 \text{ \AA}$
kubisch (Kochsalz)	$a = b = c = 4,0060 \text{ \AA}$

Tabelle 2.3: Gitterkonstanten der drei bekannten GaN-Modifikationen aus [49, 50].

Gallium- bzw. Stickstoffatomen besetzt und entlang der c -Achse um $5/8 c_0$ gegeneinander verschoben sind (siehe Abbildung 2.3). Wie bei den SiC-Polytypen sind auch hier alle Atome tetraedrisch koordiniert. Dies gilt auch für die metastabile kubische Modifikation von GaN. Es liegt ebenfalls, wie kubisches SiC, in der Zinkblendestruktur mit einer Gitterkonstanten von $a_0 = 0,451$ nm vor [49]. Es ist anzumerken, daß kubisches GaN erst im Jahre 1974 experimentell nachgewiesen wurde [51].

Die NaCl-Phase von GaN ist eine extrem metastabile Modifikation, welche nur bei hohen Drücken von ≥ 47 GPa existiert. Die Bildung dieser Phase aus h-GaN ist reversibel und die Rückumwandlung findet ab etwa 30 GPa statt. In dieser Phase ist jedes Atom oktaedrisch koordiniert und die Gitterkonstante beträgt $a_0 = 0,4006$ nm [50].

Elektronische Eigenschaften

Interessant an GaN ist die Existenz einer direkten Bandlücke von 3,4 eV für die hexagonale Phase bzw. 3,2 eV für die Zinkblendestruktur. Da GaN mit InN und AlN vollständig mischbar ist, lassen sich sowohl der Gitterparameter als auch die Bandlücke in einem weiten Bereich von etwa 1,95 eV (InN) bis 6,0 eV (AlN) einstellen [52]. Dies ist vor allem für optoelektronische Bauelemente interessant, da es möglich ist, effiziente LEDs mit einstellbarer Wellenlänge im sichtbaren und nahen UV-Bereich des Spektrums herzustellen.

Eigenschaften	Si	6H-SiC	3C-SiC	h-GaN	c-GaN
Bandlücke [eV]	1,12	3,02	2,39	3,4	3,2
Durchbruchfeldstärke ^c [MV/cm]	0,6	3,2	>1,5	5	5
Elektronenbewegl. ^d [cm ² /Vs]	1200	60 ^a 400 ^b	750	900	760
therm. Leitfähigkeit [W/cmK]	1,5	3 - 5	3 - 5	1,3	1,3

^a parallel zur c -Achse, ^b senkrecht zur c -Achse

^c $N_D=10^{17}$ cm⁻³, ^d $N_D=10^{16}$ cm⁻³

Tabelle 2.4: Vergleich der wichtigsten elektronischen Eigenschaften von GaN mit ausgewählten SiC-Polytypen und Silizium (Daten bei 300 K, aus [16, 14])

GaN ist allerdings nicht nur wegen seiner guten Eignung für LEDs und Laserdioden interessant. Als Ausgangsmaterial für die Hochfrequenz- und Hochleistungselektronik ist es aufgrund seiner relativ hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten und Durchbruchfeldstärken geeignet (siehe Tabelle 2.4).

Transistoren mit hoher Elektronenbeweglichkeit, sogenannte HEMTs lassen sich durch eine AlGaN/AlN-Heterostruktur [53] verwirklichen. Hierbei kommt es an der Grenzfläche zwischen GaN und einer dünnen aufgewachsenen AlN-Schicht zur Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronengases. Es ist erwähnenswert, daß dies ohne Dotierung erreichbar

ist, da an der Grenzfläche eine spontane piezoelektrische Polarisierung auftritt, die das zwei-dimensionale Elektronengas induziert. Die Elektronenbeweglichkeiten in solchen Transistoren erreichen Werte über $1400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [54], was deutlich über der Beweglichkeit in GaN-Volumenkristallen liegt. Wichtig für die Effizienz eines solchen HEMT ist die Rauigkeit der GaN/AlN-Grenzfläche, welche wiederum stark von der Qualität der Oberfläche der verwendeten GaN-Schicht abhängt.

2.2.2 Epitaxieverfahren

Da GaN bereits bei einer Temperatur von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ instabil wird und sich zu zersetzen beginnt, ist eine Kristallzucht aus der Schmelze (theoretischer Schmelzpunkt $\sim 2500 \text{ }^\circ\text{C}$) nicht möglich. Kleine plättchenförmige Volumenkristalle hoher Qualität und mit einer Größe bis zu etwa 1 cm^2 lassen sich allerdings durch Hochdrucksynthese bei Stickstoffdrücken von bis zu 2 GPa synthetisieren [55].

Für die Herstellung elektronischer Bauelemente werden daher Dünnschichten verwendet, die auf zwei Arten hergestellt werden.

Bei der **metallorganischen Gasphasenabscheidung (MOCVD, oder auch MOVPE)** von GaN wird ein Gasstrom, bestehend aus einem galliumhaltigen Precursor (meist Trimethyl- oder Tetraethylgallium) und einem stickstoffhaltigen Precursor (meist Ammoniak) über ein geheiztes Substrat (in der Regel Saphir oder 4H- bzw. 6H-SiC) geleitet [56]. Bei Temperaturen von etwa $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzen sich die Precursormoleküle an der Substratoberfläche, und es findet Wachstum von GaN statt.

Eine wichtige Prozessgröße ist hierbei das Mengenverhältnis der Precursoren, das sog. V-III-Verhältnis. Um der eingangs erwähnten thermischen Zersetzung von GaN entgegenzuwirken sind V-III-Verhältnisse bis zu 10.000 notwendig [57].

Die MOCVD ist heute der Standardprozess zur Synthese von GaN-Schichten für z.B. LEDs und HEMTs, da sie hohe Wachstumsraten von etwa $1\text{-}2 \text{ } \mu\text{m}/\text{h}$ und relativ niedrige Versetzungsdichten ($\sim 10^9/\text{cm}^2$) erreicht. Versetzungsdichten in diesem Bereich wurden allerdings erst durch die Verwendung von bei niedrigen Temperaturen abgeschiedenen GaN- [58] oder AlN-Pufferschichten [59] für verbesserte Nukleation und Benetzbarkeit möglich. Bei Verwendung von Saphirsubstraten führt die Nitrierung des Substrats in Kombination mit einem Niedrigtemperatur-GaN-Puffer [60] zu erhöhter Benetzbarkeit und somit zu hochqualitativen GaN-Schichten. Sowohl mit einer Niedrigtemperatur-GaN-Pufferschicht, als auch mit einem AlN-Puffer erhält man ein gutes Lagenwachstum der GaN-Schicht und somit geringe Defektdichten. Es ist hervorzuheben, daß die Versetzungsdichten in epitaktischen GaN-Schichten im Vergleich zu anderen Halbleitermaterialien sehr hoch sind. So weist GaAs in Anwendungen in der Regel eine um bis zu 8 Größenordnungen niedrigere Versetzungsdichte auf. Trotzdem werden vor allem bei aus GaN hergestellten LEDs sehr hohe Lebensdauern beobachtet. Dies läßt sich auf eine extrem niedrige Beweglichkeit der Versetzungen zurückführen, welche verglichen mit GaAs um 10 bis 16 Größenordnungen niedriger ist [61]. Thermisch belastete Bauteile wie Laserdioden weisen allerdings eine deutlich niedrigere Lebensdauer auf, da die Rekombination von Ladungsträgern an Versetzungen eine hohe Wärmeentwicklung bewirkt, die zur Degradation des Bauteils bis zur Zerstörung führt.

Das zweite etablierte Verfahren zur Synthese hochqualitativer GaN-Schichten ist die **Molekularstrahlepitaxie (MBE)**. Im Unterschied zur MBE vieler anderer Halbleitersysteme liegt bei GaN einer der Konstituenten bereits in der Gasphase vor. Um atomaren Stickstoff für das Wachstum anbieten zu können, wird der molekulare Stickstoff durch Einkopplung von Radio- oder Mikrowellen dissoziiert. Auf der auf typischerweise etwa 750 °C geheizten Substratoberfläche kommt es dann zur Reaktion mit Gallium, welches aus Effusionszellen verdampft wird.

Die im Vergleich zur MOCVD niedrigere Prozesstemperatur führt zu wesentlich niedrigeren V-III-Verhältnissen von etwa 0,8, allerdings auch zu niedrigeren Wachstumsraten von etwa 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. Qualitativ sind mittels MOCVD und MBE gewachsene GaN-Schichten vergleichbar [62, 63, 64], einen praktischen Vorteil bietet die MBE allerdings bei der Synthese von Multilagenstrukturen, wie sie z.B. für VCSELs (**V**ertical **C**avity **S**urface **E**mitting **L**aser) benötigt werden, da die Schichtfolgen präziser kontrolliert werden können.

Qualitativ sehr hochwertige Schichten können auch mit ionenstrahlgestützten Verfahren, wie der **IBA-MBE (ion beam assisted MBE)** gewachsen werden. Dabei wird ionisierter Stickstoff z.B. in einer Hohlanoden-Quelle [65] auf Energien von wenigen 10 eV in Richtung Substrat beschleunigt. Diese Energie ist ausreichend, um Atome auf der Oberfläche der gerade wachsenden Schicht zu verlagern, aber niedrig genug, um keine signifikante Schädigung oder gar Amorphisierung zu bewirken. Die so erhöhte Oberflächendiffusion führt zu einem stark defektreduzierten Wachstum von GaN. Ein Vergleich von Schichten, die auf 6H-SiC mit MBE und IBA-MBE gewachsen wurden, ergab eine deutlich höhere strukturelle Qualität der IBA-MBE-Schichten [66, 67].

Weitere Verfahren zur Abscheidung dünner GaN-Schichten sind z.B. die **Halid-Gasphasenepitaxie (HVPE)** [68] oder die **gepulste Laserdeposition** [69]. Diese Verfahren spielen allerdings im Vergleich zu MOCVD und MBE eine untergeordnete Rolle.

2.2.3 Substrate

Für die strukturelle und elektronische Qualität heteroepitaktischer GaN-Schichten ist neben dem verwendeten Epitaxieverfahren das gewählte **Substrat** entscheidend mitverantwortlich. Der wichtigste Parameter für die Auswahl des Substrats ist die **Gitterfehlpassung** zu GaN. Die Gitterfehlpassung f errechnet sich, soweit später nicht anders beschrieben, durch:

$$f = \frac{a_{\text{Schicht}} - a_{\text{Substrat}}}{a_{\text{Substrat}}}$$

Zu berücksichtigen ist allerdings, daß die Abscheidung meist bei sehr hohen Temperaturen (~ 1000 °C) erfolgt und somit ein Unterschied in den **thermischen Ausdehnungskoeffizienten** zu großen kompressiven oder tensilen Verspannungen führen kann. In einigen Fällen kann diese thermisch induzierte Verspannung so stark werden, daß die aufgewachsenen GaN-Schichten beim Abkühlen reißen [70]. Eine Zusammenstellung der Gitterkonstanten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten, sowie deren prozentuale Unterschiede zu h-GaN ist in Tabelle 2.5 für die wichtigsten in der Praxis verwendeten sowie alternativ diskutierten

Materialien gegeben. Da bei der Heteroepitaxie, wie oben bereits erwähnt, häufig eine AlN-Pufferschicht verwendet wird, ist auch die Gitterfehlpassung zu AlN angegeben.

Für GaN-Bauelemente werden hauptsächlich Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) und 6H-SiC für LEDs und für Schottkydioden meist 4H-SiC eingesetzt. **Saphir** hat den Vorteil, daß sich Einkristalle in relativ großen Durchmessern durch etablierte Prozesse wie z.B. dem Czochralskiverfahren herstellen lassen [72]. Deshalb sind bis zu 4" große, c-achsenorientierte Scheiben relativ günstig verfügbar.

GaN und AlN wachsen auf Saphir gemäß $[0001](10\bar{1}0)\text{GaN} \parallel [0001](11\bar{2}0)\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ auf, d.h. GaN ist bezüglich der hexagonalen Achse des Saphirs um 30° verdreht. Die in Tabelle 2.5 angegebene Fehlpassung von 16% bezieht sich auf diese am häufigsten beobachtete Orientierungsbeziehung [64, 73, 74]. Aufgrund dieses hohen Wertes wird pseudomorphes Wachstum verhindert, und es kommt zur Bildung von Fehlpassungsversetzungen, um Spannungen abzubauen.

Der relativ große Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten führt dazu, daß beim Abkühlen nach Ende der Schichtabscheidung biaxiale kompressive Schichtspannungen von bis zu 1 GPa in der GaN-Schicht auftreten [75]. Die thermische Leitfähigkeit von Saphir ist mit 0,25 W/cm K [75] relativ gering, was Probleme bei der Wärmeabfuhr in hochbelasteten Bauteilen, wie z.B. LEDs mit hoher Leuchtdichte und Laserdioden, bereitet.

Hexagonales **Siliziumkarbid** ist neben Saphir das bedeutendste Substrat für GaN, wozu der geringe Gittermisfit von 3,5% und die hohe Wärmeleitfähigkeit von ~ 4 W/cm K [76] beitragen. Die Kosten für GaN-Epitaxie auf SiC sind höher als auf Saphir, da SiC-Substrate aufgrund ihres komplizierteren Herstellungsprozesses teurer sind. Bis vor einiger Zeit war auch die meist hohe Oberflächenrauigkeit in Folge unzureichender Polierverfahren ein Problem, welches allerdings heute gelöst ist. Mit chemisch-mechanische Polierverfahren lassen sich atomar glatte Oberflächen [77] erreichen. Als vorteilhaft erweist sich die Möglichkeit auf dotierten SiC-Schichten aufgewachsene GaN-Schichten von der Rückseite her kontaktieren zu können. Dies ist bei Saphir nicht möglich.

Neben diesen etablierten Substraten werden auch **alternative Materialien** wie z.B. Lithiumaluminat, Lithiumgallat und Magnesiumaluminat [75] diskutiert, da sie eine geringe Fehlpassung zu den abzuscheidenden Nitriden aufweisen und durch Wachstum von GaN entlang einer nichtpolaren Wachstumsrichtung zu effizienten optoelektronischen Bauelementen führen könnten. Allerdings besteht z.B. auch bei Lithiumgallat eine hohe Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu GaN, was zu Defekterzeugung führen kann. Desweiteren verhindert der Mangel an Verfahren zur großflächigen Synthese dieser Substrate den kommerziellen Einsatz.

In letzter Zeit gibt es auch Bestrebungen **Aluminiumnitrid** als Substrat nutzbar zu machen. Es existiert inzwischen ein Sublimationsverfahren, mit dem sich 2" große AlN-Einkristalle mit geringer Defektdichte (< 1000 Versetzungen/cm²) wachsen lassen [78, 79]. Die Kosten für solche Substrate sind allerdings sehr hoch und die Verfügbarkeit ist stark begrenzt.

Substrat (Orientierung)	Gitterkonstante [Å]	Fehlpassung zu h-GaN [%]	Fehlpassung zu h-AlN [%]	thermischer Ausdehnungs- koeffizient κ [$10^{-6}/K$]	prozentualer Unterschied zu κ_{GaN}
h-GaN (0001)	a = 3,189 c = 5,185	-	-2,4	5,59	-
h-AlN (0001)	a = 3,112 c = 4,982	2,4	-	4,2	-33,1
α -Al ₂ O ₃ (0001)	a = 4,758 c = 12,991	16	13,2	7,5	25,5
6H-SiC (0001)	a = 3,080 c = 15,12	3,5	1	4,2	-33,1
Si (111)	a = 5,430	-16,9	-18,9	2,59	-115,8
γ -LiAlO ₂ (010)	a = 5,169	-0,1	3,9		
γ -LiAlO ₂ (001)	c = 6,267	-1,4	1		
β -LiGaO ₂ (001)	a = 5,402 b = 6,372 c = 5,007	1 - 2			
MgAl ₂ O ₄ (111)	a = 8,083	9,5		7,45	25,0
h-ZnO (0001)	a = 3,246 c = 5,213	-1,9	-4,3	2,90	-92,8

Tabelle 2.5: Vergleich der Gitterkonstanten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten von GaN und ausgewählten Substratmaterialien sowie deren Gitterfehlpassung zu GaN und AlN und prozentualer Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu GaN (nach [71])

Wünschenswert wäre die Möglichkeit einer Abscheidung von GaN auf **Silizium**. Tabelle 2.5 zeigt, daß Silizium unter allen hier diskutierten Substraten die höchste Gitterfehlpassung und die höchste Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt. Eine direkte Abscheidung von GaN auf Silizium ist nicht zuletzt deshalb schwierig, da Silizium mit Gallium bei einer Temperatur von etwa 30 °C ein Eutektikum bildet [80], was zu einer Aufrauhung der Oberfläche und gestörtem Wachstum führt. Dieser Effekt wird in der Literatur [81] auch als „melt-back-etching“ bezeichnet.

Aus diesem Grund finden sich in der Literatur zahlreiche Versuche GaN mittels verschiedener Pufferschichten, wie z.B. AlN, 3C-SiC, AlAs und GaAs abzuscheiden, wobei AlN die besten GaN-Schichten ergab [75]. Dabei liegen die Versetzungsdichten im Bereich $10^{10}/\text{cm}^2$, also 1-2 Größenordnungen höher als bei der Epitaxie auf Saphir bzw. SiC. Allerdings treten bei allen Epitaxieversuchen von GaN auf Silizium in Folge des Unterschieds in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von über 100% Risse beim Abkühlen der Schichten auf Raumtemperatur auf. Die schlechtere kristalline Qualität von direkt auf 3C-SiC gepuffertem Silizium abgeschiedenen GaN-Schichten ergibt sich aus der schlechten Benetzbarkeit von SiC mit GaN und der schlechteren kristallinen Qualität dieser Pufferschichten im Vergleich zu SiC-Volumenkristallen [75].

Dadgar et al. [82, 83] ist es gelungen, durch geschicktes Einbringen von Zwischenschichten aus AlN und Si_xN_y die thermisch induzierten Spannungen beim Abkühlen von GaN auf Si auszugleichen. Sie zeigten erstmals zusammenhängende, rißfreie GaN-Schichten auf 2" großen Siliziumsubstraten. Inzwischen werden von den Autoren rißfreie GaN-Schichten auf bis zu 150 mm-Siliziumwafern hergestellt [84]. Ein nicht unerheblicher Nachteil ist dabei die Tatsache, daß diese Zwischenschichten isolierend sind, was sich nachteilig auf die herzustellenden Bauelemente auswirken könnte, da dies die Möglichkeiten zur Kontaktierung stark einschränkt.

Komiyama et al. [85] konnten zeigen, daß die Verwendung einer etwa 1 μm dicken CVD-3C-SiC-Pufferschicht ebenfalls dazu führt, daß keine Risse mehr nach der MOCVD von GaN auf Silizium auftreten. Leider finden sich in genannter Veröffentlichung keinerlei Aussagen zur Defektdichte der GaN-Schicht.

In der vorliegenden Arbeit wird ein anderer Weg zur Herstellung rißfreier GaN-Schichten auf ionenstrahlsynthetisierten SiC-Pseudosubstraten aufgezeigt, der sich selbst anpassende Schichten beinhaltet. Der Stand der Entwicklung solcher Schichten wird in Kapitel 2.5 beschrieben.

2.3 Zinkoxid

Zinkoxid ist ein Halbleiter mit großer direkter Bandlücke und besitzt zu GaN sehr ähnliche strukturelle und elektronische Eigenschaften [86]. Im Vergleich zu GaN weist ZnO mit 60 meV gegenüber 21 meV eine deutlich höhere Exzitonenbindungsenergie auf, was effizientere Leucht- und Laserdioden im nahen UV- bzw. blauen Bereich des Spektrums erwarten lässt. Ähnlich wie bei GaN stellt das Wachstum großer Einkristalle auch hier eine Herausforderung dar, weshalb auch hier Heteroepitaxie auf geeigneten Substraten Gegenstand aktueller Forschung ist. Im Folgenden sollen die wichtigsten strukturellen und elektronischen Eigenschaften sowie Syntheseverfahren für ZnO-Einkristalle bzw. Dünnschichten vorgestellt werden.

2.3.1 Eigenschaften

Struktur

Von ZnO sind, wie von GaN, drei verschiedene kristalline Modifikationen bekannt. Die thermodynamisch stabile Phase ist die hexagonale Wurtzitstruktur (h-ZnO oder w-ZnO). Eine metastabile Zinkblendephase (c-ZnO oder z-ZnO) kann beim Wachstum von dünnen ZnO-Schichten auf kubischen Substraten beobachtet werden. Besteht eine hohe Gitterfehlpassung zwischen Substrat und ZnO kann es zur Nukleation eines gewissen Anteils an kubischen ZnO-Einschlüssen kommen.

Neben diesen beiden Phasen existiert eine metastabile Hochdruckphase. Bei Drücken oberhalb 10 GPa erfolgt ein reversibler Phasenübergang der Wurtzitstruktur in eine Kochsalzstruktur, wobei eine Volumenabnahme um $\sim 17\%$ beobachtet wird.[86]

Die hier genannten Gitterstrukturen sind äquivalent zu denen von GaN, weshalb für eine graphische Darstellung auf Abbildung 2.3 verwiesen sei. Die Gitterkonstanten für alle drei Kristallstrukturen sind in Tabelle 2.6 zusammengestellt.

Elektronische Eigenschaften

Die direkte Bandlücke von hexagonalem ZnO liegt bei 3,2 eV (bei Raumtemperatur) und somit im ultravioletten Bereich des Spektrums. Die Mischbarkeit von ZnO mit MgO und CdO in einem weiten Bereich erlaubt es, den Gitterparameter und damit die Bandlücke in einem Bereich von 2,65 eV bis 4,15 eV einzustellen.

Besonders interessant ist die mit 60 meV im Vergleich zu GaN und anderen II-VI-Halbleitern sehr hohe Exzitonenbindungsenergie. Somit ist exzitoniche Emission bei Raumtemperatur

ZnO-Kristallstruktur	Gitterparameter
hexagonal (Wurtzit)	$a = b = 3,246 \text{ \AA}, c = 5,207 \text{ \AA}$
kubisch (Zinkblende)	$a = b = c = 4,37 - 4,47 \text{ \AA}$
kubisch (Kochsalz)	$a = b = c = 4,06 - 4,29 \text{ \AA}$

Tabelle 2.6: Gitterkonstanten der drei bekannten ZnO-Modifikationen aus [86].

	ZnO	ZnS	ZnSe	CdS	CdSe	GaN
Kristallstruktur	Wurtzit	Wurtzit	Zinkblende	Wurtzit	Wurtzit	Wurtzit
Bandlücke bei Raumtemperatur [eV]	3,37	3,8	2,7	2,42	1,84	3,39
Exzitonenbindungsenergie [meV]	60	29	20	27	15	21

Tabelle 2.7: Bandlücke und Exzitonenbindungsenergie von ZnO im Vergleich mit GaN und anderen II-VI-Halbleitern [87, 88].

möglich, was besonders für die Realisierung effizienter blauer bzw. UV-Laserdioden vorteilhaft ist. Tabelle 2.7 zeigt vergleichend die Werte der Exzitonenbindungsenergie von ZnO im Vergleich mit GaN und anderen wichtigen II-VI-Halbleitern. In [89] wird eine auf ZnO basierende Leuchtdiode mit einer etwa dreimal höheren Lebensdauer des freien Exzitons im Vergleich zu einer GaN-LED vorgestellt.

Ein großes Problem stellt aber nach wie vor die Realisierung einer stabilen hohen p-Dotierung von ZnO dar [86, 90, 91]. Während ZnO durch eine gewisse Dichte an Defekten, wie Sauerstoffleerstellen oder Zinkzwischengitteratome intrinsisch n-leitend ist, ist eine für Bauelemente ausreichend hohe p-Dotierung wegen Kompensationseffekten und Einbau von Dotierstoffen in Zwischengitterpositionen nur sehr schwer zu erreichen. Die bisher größten Fortschritte wurden durch Dotierung mit Arsen oder einer Kodotierung mit Stickstoff und verschiedenen Elementen der dritten Hauptgruppe erzielt [91].

2.3.2 Einkristallwachstum

Im Vergleich zu GaN ist das Wachstum von ZnO-Einkristallen etwas einfacher zu erreichen. Allerdings ist das Wachstum von ZnO aus der Schmelze oder aus der Gasphase wegen des hohen Dampfdrucks relativ schwierig. Einkristalle mit guten kristallinen Eigenschaften lassen sich über das einfacher zu kontrollierende hydrothermale Verfahren herstellen. Im Folgenden sollen diese drei Verfahren kurz vorgestellt werden, eine ausführlichere Darstellung findet sich in [86].

Wachstum aus der Schmelze

Ausgangsmaterial beim Wachstum aus der Schmelze ist ZnO-Pulver, welches in einem gekühlten Tiegel durch induktives Heizen über den Schmelzpunkt ($T_m \approx 1975 \text{ °C}$) erhitzt wird. Ist das Pulver vollständig geschmolzen wird der Tiegel durch langsames Absenken aus der erhitzten Zone abgekühlt. Heute ist mit diesem Verfahren die Herstellung von Einkristallen mit einem Durchmesser bis zu 2" bei Wachstumsraten von etwa 1 cm/h möglich. Eine Modifikation des Verfahrens ist das Wachstum aus der Schmelze unter Sauerstoffatmosphäre bei Drücken bis zu 100 bar. Somit kann der Entstehung von Sauerstofffehlstellen entgegengewirkt werden, und es werden bessere kristalline Eigenschaften erzielt. Die besten aus der Schmelze hergestellten ZnO-Einkristalle weisen eine Breite der (0002)ZnO-Rockingkurve von 49 Bogensekunden auf.[92]

Wachstum aus der Gasphase

Vergleichbar gute ZnO-Einkristalle lassen sich durch Wachstum aus der Gasphase herstellen. Reines ZnO-Pulver wird an einem Ende eines horizontalen Rohrofens auf 1150 °C unter Zuleitung von Wasserstoff als Trägergas erhitzt, wobei es reduziert wird und unter Bildung von Wasser- und Zinkdampf an das mit 1100 °C kühlere Ende des Ofens transportiert wird. Am kühleren Ende verschiebt sich das Gleichgewicht der obigen Reaktion zugunsten der Bildung von ZnO und Wasserstoff, womit es unter Verwendung von Saatkristallen zum Wachstum größerer Einkristalle mit Durchmesser bis zu 2'' kommt. Die Wachstumsrate ist allerdings mit etwa 65 $\mu\text{m/h}$ im Vergleich zum Wachstum aus der Schmelze sehr gering. Die kristallinen Eigenschaften sind allerdings etwas besser, was die mit 30 Bogensekunden etwas schmalere Rockingkurve des (0002)ZnO-Reflexes anzeigt.[93]

Hydrothermales Wachstum

Ein Wachstum von ZnO-Einkristallen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ermöglicht das hydrothermale Wachstum. Dabei wachsen ZnO-Saatkristalle durch Transport von ZnO in einer wässrigen Lösung mit Zusätzen von KOH und LiOH. Der Transport geschieht durch Konvektion, wobei die Nährlösung im heißen unteren Teil des Reaktors ZnO aufnimmt, welches sich dann in der kälteren oberen Zone an den wachsenden ZnO-Kristallen abscheidet. In der Regel findet das Wachstum bei Temperaturen zwischen 300 °C und 400 °C und unter Drücken von 0,7 - 1 kbar statt. Im Vergleich zum Wachstum aus der Schmelze sind die erreichbaren Wachstumsraten mit etwa 250 $\mu\text{m/h}$ relativ gering, jedoch lassen sich Einkristalle mit besseren kristallinen Eigenschaften synthetisieren. So wurden $50 \times 50 \times 15 \text{ mm}^3$ große Kristalle mit einer Halbwertsbreite der (0002)ZnO-Rockingkurve von 8 Bogensekunden gezeigt.[94]

2.3.3 Epitaxieverfahren

Da mit den oben genannten Verfahren zum Einkristallwachstum nur bis 2'' große ZnO-Scheiben herstellbar sind, wird auch im Falle von ZnO intensiv an Methoden zur heteroepitaktischen Abscheidung geforscht. Die folgende Übersicht über die am häufigsten eingesetzten Verfahren ist im Wesentlichen aus dem Reviewartikel [86] entnommen.

Wie im Falle der Epitaxie von GaN werden auch für die Abscheidung von ZnO oftmals die chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) und die Molekularstrahlepitaxie (MBE) eingesetzt.

Im Falle der **MOCVD** werden dabei entweder Dimethylzink (DMZn) oder Diethylzink (DEZn) als Zinkprekursoren verwendet. Da diese Prekursoren heftig mit Sauerstoff reagieren, verwendet man oft N_2O , NO_2 , Aceton oder leichte Alkohole wie z.B. Isopropanol als Sauerstoffquellen. Ein Aufbrechen der Prekursoren und somit ein Wachstum von ZnO-Dünnschichten mittels MOCVD kann bereits ab Temperaturen von $\sim 380 \text{ °C}$ beobachtet werden, wobei Wachstumstemperaturen von 600 °C- 700 °C zu guten Schichteigenschaften führen.

Bei der **MBE** wird in der Regel metallisches Zink aus einer Effusionszelle verdampft. Sauerstoff wird meist aus O_2 oder H_2O_2 in Form eines Plasmas durch Verwendung einer ECR-

oder RF-Quelle bereitgestellt. ZnO-Schichten mit guten kristallinen Eigenschaften lassen sich hierbei bei Temperaturen zwischen 350 °C und 650 °C mit Wachstumsraten zwischen 0,3 und 0,7 $\mu\text{m}/\text{h}$ abscheiden.

Eine weitere häufig angewendete Methode zur Synthese dünner ZnO-Schichten ist die **gepulste Laserdeposition (Pulsed Laser Deposition, PLD)**. Dabei wird das Quellenmaterial – meist ein durch Sintern oder über einen Sol-Gel-Prozess hergestellter ZnO-Zylinder – durch kurze, hochintensive Laserpulse schlagartig verdampft. Dabei kommt es zur Ausbildung einer gerichteten Plasmawolke, der sogenannten „Plume“, wobei die zu beschichtende Probe meist innerhalb dieser Plume positioniert wird. Die hohen Teilchenenergien im Plasma sind vorteilhaft für ein Wachstum guter ZnO-Schichten bereits bei relativ niedrigen Temperaturen im Bereich zwischen 300°C und 700°C. Zur Steuerung des Sauerstoffgehaltes und somit der intrinschen n-Dotierung und Elektronenbeweglichkeiten der synthetisierten ZnO-Schichten wird häufig Sauerstoff mit einem Partialdruck von 1×10^{-6} - 1×10^{-1} mbar als Hintergrundgas eingesetzt.[95]

Magnetron-Sputtern wird meist zur kostengünstigen Abscheidung dünner leitfähiger ZnO-Schichten als Ersatz für Indium-Zinn-Oxid (ITO) eingesetzt. In der Regel weisen durch Sputtern hergestellte ZnO-Schichten schlechtere kristalline Eigenschaften auf, als Schichten, die mit den oben genannten Verfahren hergestellt werden.

2.3.4 Substrate

Wegen der zu GaN sehr ähnlichen a-Achsen-Gitterkonstante von ZnO mit 3,246 Å im Vergleich zu 3,189 Å kommen prinzipiell alle bereits für GaN diskutierten Substrate auch für die Abscheidung dünner c-achsenorientierter ZnO-Schichten in Frage. Die Gitterfehlpassung zu GaN beträgt etwa 1,9%, wie Tabelle 2.5 zu entnehmen ist. Daher existieren einige Untersuchungen zur Abscheidung von GaN auf ZnO-Pufferschichten und umgekehrt [96, 97].

Die weitaus meisten Gruppen verwenden **Saphir** als Substrat, wobei es genauso wie im Falle der Epitaxie von GaN auf Saphir zu einem um 30° verdrehten Wachstum zur Verringerung der Gitterfehlpassung von etwa 32% auf ca. 18% kommt, was allerdings immer noch ein sehr hoher Wert ist.

Die Verwendung von **6H-SiC** erfolgt meist mit der Motivation, p/n-Übergänge als Heterostruktur zu realisieren, wobei auch die geringe Gitterfehlpassung von ~5% ein gutes heteroepitaktisches Wachstum ermöglicht.

Vor allem neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Abscheidung auf (111)Si-Substraten, da dies das eindeutig am besten verfügbare Substrat ist. Dabei besteht das Problem, daß für das Wachstum von ZnO meist die Zugabe von Sauerstoff nötig ist, was bereits bei moderaten Temperaturen zur Oxidation der Siliziumoberfläche führt. Aus diesem Grund werden häufig vor der Deposition von ZnO Pufferschichten aus z.B. 3C-SiC [98] oder AlN [99] abgeschieden.

In Kapitel 8 dieser Arbeit werden erste Ergebnisse von mittels PLD abgeschiedenen ZnO-Schichten auf 3C-SiC(111)-Pseudosubstraten vorgestellt und deren Eigenschaften mit ZnO-Schichten, welche auf Saphir abgeschieden wurden, verglichen.

2.4 „compliant substrates“ – Stand der Technik

Wie bereits weiter oben dargestellt, besteht bei der Heteroepitaxie oft das Problem, daß ein großer Unterschied der Gitterkonstanten zwischen Substrat und Schicht in einer niedrigen Schichtqualität und oftmals auch in unerwünschten mechanischen Spannungen in der abgeschiedenen Schicht resultiert. Auch eine große Diskrepanz in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat ist oft problematisch. Im Falle der Epitaxie von GaN auf Siliziumsubstraten ergibt sich sogar eine hohe Dichte an Rissen [71], welche solche Schichten unbrauchbar machen.

In den letzten Jahren kam aus den eben genannten – und vielen weiteren – Gründen die Methode der „compliant substrates“, also der anpassungsfähigen Substrate auf. Darunter versteht man zum einen gitterangepasste Substrate, also Substrate, die mittels einer oder mehrerer Pufferschichten die Gitterfehlpassung minimieren sollen, zum anderen versucht man durch geeignete Zwischenschichten oder Defektstrukturen eine mechanische „Entkopplung“ von Schicht und Substrat zu erreichen. In letzter Zeit wird der Begriff vor allem für den zweiten Substrattyp verwendet.

Das erste Mal findet sich der Begriff „compliant substrate“ beim Versuch der Integration von GaAs auf Silizium [100]. Dabei wurde Strontiumtitanat (STO) auf einem Siliziumwafer abgeschieden, was die Gitterfehlpassung zwischen Silizium und GaAs reduzieren soll. Beim Aufwachsen von STO bildet sich eine dünne, amorphe SiO_2 -Schicht, welcher eine entkoppelnde Wirkung zugeschrieben wird. Inzwischen wurden hochqualitative GaAs-Schichten auf SOI-Substraten (Silicon On Insulator – Silizium-Substrate mit vergrabener, isolierender SiO_2 -Schicht) demonstriert. Dabei wird nach [101] die Verspannung durch eine hohe Dichte an relaxierenden Misfit-Verzerrungen in der dünnen Silizium-Deckschicht des SOI-Wafers abgebaut.

Eine andere Motivation solche gitterangepassten Materialien bereitzustellen, ist die Herstellung verspannter Siliziumschichten (sog. „strained silicon“) zur Erzielung erhöhter Elektronen- [102, 103] und Löchermobilitäten [104] in CMOS-Transistoren. Dabei wird Silizium dadurch verspannt, daß es auf relaxiertem $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ aufgewachsen wird, welches durch Variation des Germaniumgehaltes eine Variation der Gitterkonstante in einem weiten Bereich (5,43 Å- 5,66 Å) ermöglicht. Die Aufgabe ist daher, eine auf Silizium aufgewachsene und zunächst verspannte $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schicht zu relaxieren.

Aus der Literatur sind hierfür prinzipiell drei Verfahren bekannt. Eine Möglichkeit [105, 106, 107] beinhaltet die Verwendung von SOI-Substraten mit SiO_2 -Schichtdicken, welche typischerweise wenige 100 nm betragen, auf die zunächst die $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schicht mittels MBE bei Temperaturen von typischerweise $\sim 500^\circ\text{C}$ abgeschieden wird. Wird nun diese Schichtstruktur auf Temperaturen über 1100°C erhitzt, setzt viskoses Fließen in der SiO_2 -Schicht ein,

was zur Relaxation der mechanischen Verspannung führt. Die zur Relaxation nötigen hohen Temperaturen führen allerdings zur Ausbildung unerwünschter Versetzungen, zur Segregation von Germanium und zur Aufrauung der Oberfläche [108].

Eine Modifikation dieses Verfahrens sieht die Implantation von Bor in die SiO_2 -Schicht der SOI-Struktur vor. Durch passende Wahl der Bor-Dosis kann die Temperatur, ab der viskoses Fließen in dieser Borsilikatglass-ähnlichen Schicht einsetzt auf etwa $800\text{ }^\circ\text{C}$ herabgesetzt werden [108]. Alternativ lassen sich solche Strukturen auch durch CVD-Abscheidung einer Borsilikatglasschicht auf einem Siliziumwafer und anschließendem Transfer einer dünnen Siliziumschicht realisieren [109]. Prinzipiell führt dies zum Abbau der Verspannung der $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schicht, jedoch werden wellenförmige Aufwerfungen der Oberfläche von Höhen im Bereich etlicher 10 nm beobachtet. Dadurch wird die für lithographische Prozesse in der Herstellung von Halbleiterbauelementen so wichtige Planarität negativ beeinflusst. Dieser große Nachteil des Verfahrens läßt es für die Praxis unbrauchbar werden [109].

Auch durch eine graduelle Änderung des Germaniumgehalts einer direkt auf Silizium abgeschiedenen SiGe-Schicht lassen sich ebenfalls unverspannte SiGe-Schichten erreichen, jedoch darf der Gradient nicht zu groß werden, da sonst Verspannungen bleiben. Damit sind relativ dicke Schichten dieser Art (sog. „graded layers“) nötig, um Verspannungen abzubauen [110].

Eine wesentlich effizientere Methode zur Bereitstellung relaxierter $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten auf Silizium stammt von Mantl et al. [111]. Dabei werden leichte Gasionen, meist Heliumionen, knapp unterhalb der $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ -Grenzfläche implantiert. In einem angeschlossenen Hochtemperaturschritt werden dann Hohlräume erzeugt, deren durchschnittliche Größe und Dichte über die Wahl der Implantationsparameter beeinflusst werden können. Durch Ausbildung von Versetzungen zwischen den Hohlräumen und zwischen der Silizium- und SiGe-Schicht werden Spannungen in der SiGe-Schicht relaxiert. Dies führt wiederum dazu, dass eine auf diesem „Pseudosubstrat“ abgeschiedene dünne Siliziumschicht verspannt werden kann, ohne daß in dieser Defekte erzeugt werden müssen.

2.5 Ionenstrahlsynthese von 3C-SiC-Pseudosubstraten

2.5.1 Ionenimplantation

Die Ionenimplantation ist bereits seit vielen Jahren **der** Standardprozess zur Dotierung von Halbleitern, insbesondere von Silizium, da im Vergleich zur diffusiven Dotierung die Dotierstoffprofile wesentlich genauer definiert werden können. Damit lassen sich z.B. räumlich stark begrenzte und flache p-n-Übergänge, sog. „ultra shallow junctions“ realisieren, wie sie in modernen höchstintegrierten CMOS-Bauelementen benötigt werden.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Ionenimplantation ist die Synthese ein- oder mehrelementiger vergrabener Schichten in einem Wirtsmaterial [8, 112, 113]. Das kommerziell bedeut-

samste Beispiel hierfür ist die sogenannte SIMOX-Technologie (Separation by **IM**plantation of **OX**ygen), einem patentierten Verfahren zur Erzeugung von vergrabenen SiO₂-Schichten in Silizium zur elektrischen Isolation einer dünnen Oberflächenschicht auf Siliziumwafern. Damit lassen sich Leckströme durch das Substrat und somit Verlustleistungen minimieren, und man spart einen Teil der nötigen Ionenimplantationsschritte von Dotierstoffen zur elektrischen Isolation von Transistoren gegenüber dem Substrat.

Die physikalischen Grundlagen der Ionenimplantation werden ausführlich in [114, 115] erörtert, weswegen hierauf an dieser Stelle verzichtet werden soll.

2.5.2 Verfahren zur Ionenstrahlsynthese von 3C-SiC-Pseudosubstraten

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit ist die Synthese einer vergrabenen, polytypenreinen 3C-SiC-Schicht in einem (100)- oder (111)-orientierten Siliziumsubstrat durch Implantation von Kohlenstoffionen [7, 8, 9]. Die vorhergehenden Arbeiten zeigen, daß mittels Ionenimplantation von Kohlenstoff in Silizium in einem begrenzten Tiefenintervall eine hohe Dichte an epitaktisch zum Substrat orientierten, kubischen SiC-Ausscheidungen erzeugt werden kann. Durch einen angeschlossenen Hochtemperaturschritt (in der Regel 1250 °C, 10 h, Argon-Atmosphäre) entsteht durch Diffusion von Kohlenstoff in das Gebiet hoher 3C-SiC-Präzipitatdichte und Wachstum der bereits bestehenden SiC-Ausscheidungen eine geschlossene 3C-SiC-Schicht mit relativ abrupten Grenzflächen. Das nach der Implantation vorliegende, etwa gaußförmige Tiefenprofil der Kohlenstoffkonzentration wandelt sich dabei in ein kostenförmiges Kohlenstoffprofil um, entsprechend einer Si/SiC/Si-Schichtfolge.

In [10] und [11] wird ein zweiteiliger Prozess vorgestellt, mit dem nun die obere Siliziumdeckschicht sowie ein Teil der vergrabenen SiC-Schicht entfernt werden kann. In einem ersten Schritt werden Heliumionen zur **Amorphisierung** des oberen Teils der Si/SiC/Si-Schichtstruktur eingesetzt. In einem zweiten Schritt wird nun dieser amorphisierte Teil durch nasschemisches **Ätzen** entfernt. Dabei verwendet man ein Gemisch aus HF und HNO₃, wobei HNO₃ zunächst oxidierend auf Silizium bzw. amorphes SiC wirkt, und HF danach das dabei entstandene Oxid auflöst. Resultat ist eine freigelegte, relativ glatte 3C-SiC-Oberfläche auf einem Siliziumsubstrat.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, daß auch von anderen Arbeitsgruppen Versuche zum Freilegen einer ionenstrahlsynthetisierten 3C-SiC-Schicht unternommen wurden [116, 117]. All diesen Versuchen ist gemein, daß die Freilegung zunächst nur mittels nasschemischem Ätzen erfolgte. Dies resultiert jedoch in einer sehr hohen Oberflächenrauigkeit, was sich nachteilig auf spätere Epitaxieversuche zur Abscheidung von GaN auswirkt. Auch ein Trockenätzschritt mittels reaktivem Ionenätzen führt zu keiner deutlichen Verbesserung der Oberflächenqualität [116] bzw. der kristallinen Qualität des abgeschiedenen GaNs.

Mechanismen der Ionenstrahlsynthese von vergrabenen 3C-SiC-Schichten

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Details bei der Synthese vergrabener 3C-SiC-Schichten in Silizium mittels Ionenimplantation dargestellt. Ausführliche Zusammenfassungen zum diesem Thema finden sich in [7, 8, 9].

Wesentlich zur Bildung einer vergrabenen, geschlossenen Schicht aus stöchiometrischem SiC ist die **Wahl der geeigneten Dosis**. Durch die Implantation von Kohlenstoff in Silizium bildet sich bei hinreichend niedrigen Energien ein etwa gaußförmiges Konzentrationsprofil aus. Wird hierbei im Maximum eine Kohlenstoffkonzentration von 53% überschritten, so bilden sich sehr stabile graphitische Bindungen aus, welche sich erst durch eine thermische Behandlung bei Temperaturen zwischen 1400 und 1500 °C wieder auflösen [118]. Da der Schmelzpunkt von Silizium bei 1420 °C liegt, ist ein solcher Behandlungsschritt unpraktikabel.

Damit ist die Dosis so zu wählen, daß die Kohlenstoffkonzentration im Maximum 50% nicht übersteigt. Bei einer Ionenenergie von 180 keV ist dies für eine Dosis von etwa $6,8 \cdot 10^{17}/\text{cm}^2$ gegeben. SRIM-Simulationen [119] ergeben eine mittlere projizierte Reichweite von 180 keV-C⁺-Ionen in Silizium von etwa 500 nm, die Halbwertsbreite der Verteilung beträgt 150 nm.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Synthese einkristalliner 3C-SiC-Schichten ist die **Implantationstemperatur**, da sie die Struktur der Schichtenfolge stark beeinflusst. So bilden sich bei Implantationstemperaturen unterhalb etwa 500 °C um den Schichtbereich, welcher eine hohe Dichte an SiC-Ausscheidungen enthält, amorphe Bereiche. Bei 400 °C und darunter entsteht im Bereich hoher Kohlenstoffkonzentration ein Phasengemisch aus 3C-SiC und amorphem SiC_x, das beim Tempern zu einer polykristallinen SiC-Schicht mit abrupten Grenzflächen kristallisiert.

Es ist anzumerken, daß die Bildung von amorphen Bereichen bei Temperaturen oberhalb von 130 °C eine Konsequenz des Zusammenwirkens der spannungsverstärkten ballistischen Amorphisierung und der kohlenstoffinduzierten Amorphisierung ist, die selbst auf der geringen Löslichkeit von Kohlenstoff in Silizium und der hohen Grenzflächenenergie zwischen kristallinem SiC und Silizium [120] beruht. Dieses Modell wird auch von Computersimulationen unterstützt [121].

Erhöht man die Implantationstemperatur auf 500 °C und mehr, sind in transmissionselektronenmikroskopischen (TEM-)Aufnahmen keine solchen amorphen Zwischenschichten mehr zu entdecken. Um das Kohlenstoffkonzentrationsmaximum herum findet man ein Band von SiC-Ausscheidungen, welche epitaktisch zum Substrat orientiert sind. Dabei entspricht die Orientierung der Ausscheidungen der Orientierung des Siliziumsubstrates, d.h. alle Kristallrichtungen und -ebenen der SiC-Ausscheidungen verlaufen parallel zu den entsprechenden Richtungen und Ebenen des Siliziumsubstrats. Eine solche Umwandlung eines Gitters in ein anderes bezeichnet man als topotaktische Transformation. Zu den Rändern des Ausscheidungsbandes nimmt die Ausscheidungsichte ab, die Größe der Ausscheidungen bleibt jedoch mit 5 nm konstant. Dies ist erstaunlich, da man aufgrund von Diffusion von Kohlenstoff bzw. abhängig von der lokalen Kohlenstoffkonzentration unterschiedlich große SiC-Präzipitate erwarten würde. Implantationsexperimente bei hohen Implantationstemperaturen

und geringeren Kohlenstoffdosen und nachfolgende TEM-Analysen der Grössenverteilung der SiC-Präzipitate [122] zeigen, daß bei Implantationstemperaturen unterhalb etwa 700 °C annähernd sphärische Präzipitate entstehen, wohingegen höhere Temperaturen in größeren dendritischen Ausscheidungen resultieren. Analysen der Aktivierungsenergie für das Präzipitatwachstum unter Ionenbeschuss deuten darauf hin, daß Kohlenstoff-Siliziumselbstinterstitial-Dimere für den Kohlenstofftransport verantwortlich sind. Insgesamt kann geschlossen werden, daß die stark eingeschränkte Diffusion, die hohe Grenzflächenenergie – und somit der große kritische Keimbildungsradius von 3C-SiC in kristallinem SiC – und das Gleichgewicht zwischen Ausscheidungswachstum und ballistischer Zerstörung für diese auffällig monomodale Größenverteilung verantwortlich sind.

Ein Nachteil durch Erhöhung der Implantationstemperatur ergibt sich hinsichtlich der Abruptheit der Grenzflächen zwischen Silizium und der SiC-Schicht nach dem Hochtemperaturbehandlungsschritt (in der Regel bei 1250 °C). Mit steigender Implantationstemperatur erhält man nach einem solchen Tempersschritt zunehmend rauhere Grenzflächen [47]. Ein guter Kompromiss zwischen Qualität der SiC-Schicht und Rauigkeit der Grenzflächen ergibt sich für eine Implantationstemperatur von 450 °C. Über eine zweistufige Implantation, bei der der größte Teil der Kohlenstoffdosis bei einer Temperatur von 500 °C und die letzten 7% bei 250 °C implantiert wird, kann eine höhere Qualität der Grenzflächen erreicht werden [46]. Der Grund für die glatteren Grenzflächen liegt in einer Amorphisierung derselben während der Implantation bei niedrigerer Temperatur. Wird ein solches Schichtsystem bei hohen Temperaturen getempert, so bilden sich sehr glatte Grenzflächen.

Insgesamt kann also eine durch Kohlenstoffimplantation erzeugte Ausscheidungsverteilung durch einen **Hochtemperaturschritt** in eine relativ scharf begrenzte Si/3C-SiC/Si-Schichtstruktur übergeführt werden. Dabei führt eine Temperbehandlung bei 1250°C über 10 Stunden dazu, daß sich die Flanken des ursprünglich gaußförmigen Kohlenstoffkonzentrationsprofils aufsteilen und letztlich eine kastenförmige Verteilung entsteht [123]. Aus dem nach der Implantation vorliegenden Band aus SiC-Ausscheidungen, welches noch von isolierten epitaktischen Ausscheidungen begleitet war, wird nun eine geschlossene, einkristalline, polytypenreine 3C-SiC-Schicht. Verwendet man eine Ionenenergie von 180 keV und eine Dosis von $6,8 \cdot 10^{17}$ C/cm², so ist die resultierende Schicht etwa 160 nm dick. Oberhalb und unterhalb dieser Schicht finden sich vereinzelte, meist fehlorientierte SiC-Ausscheidungen, welche sich nicht durch Ostwaldreifung bei längerer Tempordauer auflösen lassen.

Freilegen der 3C-SiC-Schicht

Um eine mittels Ionenstrahlsynthese hergestellte vergrabene SiC-Schicht als Substrat für die Epitaxie anderer Materialien, wie z.B. III-V-Halbleitern, nutzbar zu machen, ist es nötig, den oberen Teil des Si/SiC/Si-Schichtsystems zu entfernen. Wie bereits erwähnt, finden sich in der Literatur einige Versuche, dies mittels selektiven Ätzens in z.B. einem Gemisch aus HF und HNO₃ zu bewerkstelligen. Da SiC bei Raumtemperatur nicht von dieser Ätzmischung angegriffen wird, werden auch isolierte SiC-Ausscheidungen, welche sich oberhalb der geschlossenen SiC-Schicht befinden, nicht aufgelöst und verbleiben somit auf der freigelegten

SiC-Oberfläche. Dies ist in zweierlei Hinsicht von großem Nachteil: Zum einen entsteht so eine sehr hohe Oberflächenrauigkeit und zum anderen finden sich nun statistisch orientierte Ausscheidungen an der Oberfläche, was als Ausgangspunkt für eine spätere Epitaxie denkbar ungünstig ist.

Ätzversuche [116] mit TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid), einem CMOS-prozesskompatiblen Ätzmittel, zeigten RMS-Oberflächenrauigkeiten von 6-7 nm.

In [10] konnte gezeigt werden, daß diese Probleme gelöst werden können, indem man vor einem nasschemischen Ätzschritt eine Ionenstrahl**amorphisierung** des oberen Teils des Schichtsystems, bis hinein in die SiC-Schicht, durchführt. Bisher hat sich dabei eine Implantation von Heliumionen relativ geringer Energie (50 keV) bei Temperaturen um 0 °C als praktikabel erwiesen. Mittels TEM konnte gezeigt werden, daß so der weitaus größte Teil der Siliziumdeckschicht – welcher auch fehlorientierte SiC-Ausscheidungen enthält – als auch in etwa die Hälfte der Ionenstrahlsynthetisierten SiC-Schicht amorphisiert werden kann. Die sich ergebende amorph/kristalline Grenzfläche ist sehr scharf begrenzt.

Da amorphes SiC durch eine Mischung von HF und HNO₃ ätzbar ist, wird es damit möglich, die verbleibende SiC-Schicht durch einen **Ätzschritt** freizulegen. Die Oberfläche ist nun spiegelnd glatt und frei von fehlorientierten SiC-Ausscheidungen. Eine eingehende Untersuchung der Beschaffenheit dieser Oberflächen steht aber noch aus. Insbesondere muß untersucht werden, ob tatsächlich epitaktisches Wachstum auf solchen SiC-Oberflächen möglich ist. Dies ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden zur Herstellung der 3C-SiC-Pseudo-substrate vorgestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden Schichtabscheidungsverfahren, die zur Beurteilung der Eignung der SiC-Schichten als Substrat Verwendung finden, erst im jeweiligen Kapitel dargestellt.

Anschließend werden die wichtigsten, in dieser Arbeit angewendeten Analysemethoden vorgestellt.

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Synthese der vergrabenen 3C-SiC-Schicht

C⁺-Ionenimplantation

Der erste Schritt bei der Synthese von 3C-SiC-Pseudosubstraten ist die Implantation von Kohlenstoffionen in Silizium. Die verwendete Anlage ist hierbei ein Mittelstromimplanter der Firma EATON (AXCELIS), Modell NV3204. Der Aufbau der Anlage ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

Zur Erzeugung der für die Implantation benötigten, einfach geladenen Kohlenstoffionen wird CO₂ in die Ionisationskammer der Sideniusquelle eingelassen. Durch Stoßionisation entstehen unter Anderem einfach und mehrfach geladene Kohlenstoffionen. Alle positiv geladenen Ionen werden zunächst durch eine Extraktionsspannung von 20 kV aus dem Quellenplasma beschleunigt und anschließend durch einen Selektormagneten entsprechend ihres Ladung-zu-Masse-Verhältnisses separiert. Danach erfolgt eine weitere Beschleunigung bis auf Energien von 200 keV und eine Rasterung des Strahls über die gesamte Probenfläche.

Ein spezieller Probenhalter ermöglicht die Aufnahme von Siliziumwafern mit Durchmesser bis zu 100 mm [125]. In Kombination mit einer PC-Steuerung sind damit kombinatorische Experimente unter Verwendung einer oder mehrerer implantierter Spezies möglich. Ein Bornitridheizer im Probenhalter erlaubt ein Heizen des Siliziumwafers auf Temperaturen von maximal etwa 800 °C. Diese Temperatur kann während der Implantation durch PID-Regelung auf etwa ± 1 °C konstant gehalten werden. Solche Temperaturschwankungen

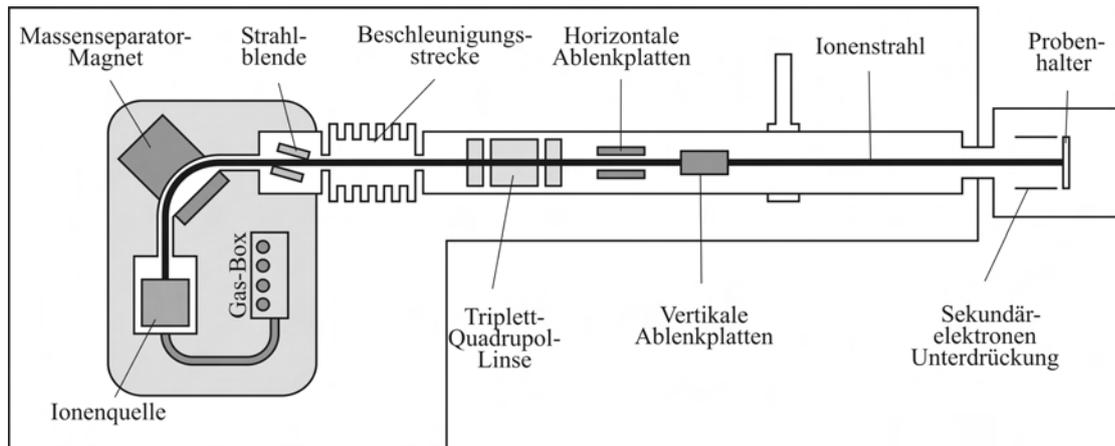


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Mittelstromimplanters (nach [124])

können dann entstehen, wenn die Strahlstromdichte infolge eines instabilen Quellenplasmas nicht konstant gehalten werden kann.

Verwendete Parameter und Substrate

Für die Kohlenstoffimplantation zur Synthese der vergrabenen 3C-SiC-Schichten wurden in dieser Arbeit folgende Parameter gewählt:

Energie	180 keV
Dosis	$6,75 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$
Temperatur	550 °C
Stromdichte	6 - 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Druck in der Implantationskammer	$\leq 3,0 \times 10^{-6} \text{ mbar}$

Um (100)- und (111)-orientierte 3C-SiC-Pseudosubstrate herstellen zu können, erfolgten Implantationen in (100)- und (111)-orientierte Siliziumwafer mit 100 mm Durchmesser. Dabei kamen sowohl nach dem Czochralski- als auch mit dem float-zone-Verfahren hergestellte Siliziumwafer zum Einsatz. Der Hauptunterschied besteht darin, daß mit dem float-zone-Verfahren hergestellte Wafer eine deutlich geringere Leitfähigkeit besitzen können als Czochralski-Wafer. Dies ist wünschenswert, wenn man ein möglichst isolierendes Substrat benötigt, wie z.B. für den späteren Aufbau von eingangs bereits erwähnten HEMT-Strukturen.

Ein weiterer Unterschied besteht in der intrinsischen Sauerstoffkonzentration des mit den beiden Verfahren hergestellten Siliziums. Czochralski-Silizium weist ein um etwa eine Größenordnung höhere Sauerstoffkonzentration auf, als float-zone-Material. Artamonov et al. [126] konnten zeigen, daß diese erhöhte Sauerstoffkonzentration einen förderlichen Einfluß auf die Nukleation von SiC bei der Ionenstrahlsynthese hat.

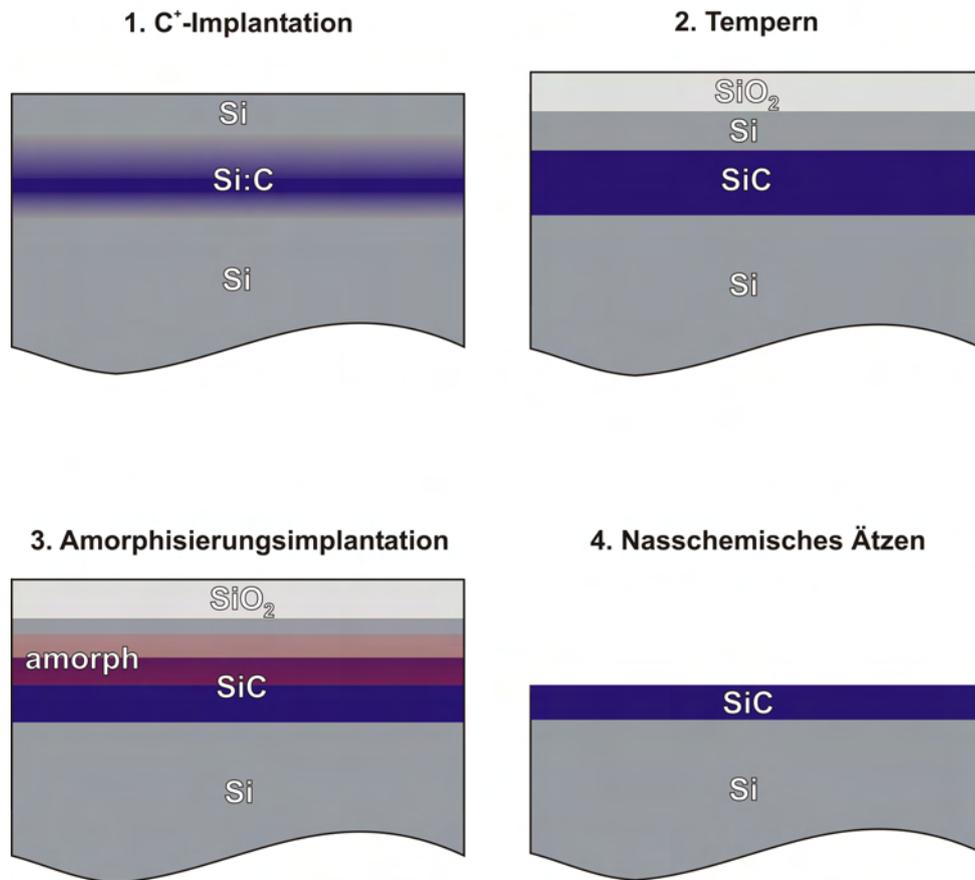


Abbildung 3.2: Schematischer Ablauf des Verfahrens zur Herstellung von 3C-SiC-Pseudosubstraten. Zuerst wird eine vergrabene 3C-SiC-Schicht mittels C⁺-Ionenimplantation und nachfolgendem Tempersschritt erzeugt (Schritt 1+2), dann erfolgt eine teilweise Amorphisierung des Schichtsystems durch Implantation von leichten Gasen, wie z.B. Helium (Schritt 3). Die endgültige Freilegung geschieht durch Entfernen des amorphisierten Schichtsystems durch Ätzen in einer HF:HNO₃-Mischung (4).

Tempern

Nach der C⁺-Ionenimplantation folgt ein Tempersschritt in einem Quarzrohrföfen, um eine Aufteilung der Kohlenstoffverteilung, und somit die Bildung einer geschlossenen SiC-Schicht zu erreichen. Die Dauer dieses Temperschlittes beträgt 10 Stunden bei einer Temperatur von 1250 °C. Die Aufheizrate beträgt hierbei etwa 20 °C/min, das Abkühlen von 1250 °C auf Raumtemperatur erfolgt innerhalb etwa 5 Stunden. Um eine übermäßige Oxidation der Proben zu vermeiden, wird bereits vor Beginn der Hochtemperaturbehandlung bis nach dem Abkühlen Argon bei einem Fluß von 0,3 l/m durch den Ofen geleitet. Dieser Fluß ist so gewählt, daß sich durch den verbleibenden Sauerstoffanteil im Ofen in 10 Stunden eine etwa 140 nm dicke Oxidschicht an der Oberfläche gebildet hat.

Um den Einfluß von Kontaminationen jeglicher Art gering zu halten, wurde vor Beginn dieser Arbeit ein neues Quarzrohr eingesetzt, und zur Erhöhung der Temperaturstabilität während des Temperprozesses ein neuer PID-Regler für die Ansteuerung der Heizelemente des Ofens entwickelt.

3.1.2 Freilegung der SiC-Schicht

Ionenstrahlinduzierte Amorphisierung

Die Freilegung der 3C-SiC-Pseudosubstrate erfolgt mit dem in [10] entwickelten Verfahren. Dabei wird zunächst eine He⁺-Ionenimplantation durchgeführt, um nahezu die gesamte Silizium-Deckschicht, als auch den oberen Teil der SiC-Schicht zu amorphisieren. Eine Zusammenfassung der verwendeten Parameter ist in Tabelle 3.1.2 gegeben.

Energie	50 keV
Dosis	$8,0 \times 10^{16} \text{C}^+/\text{cm}^2$
Temperatur	0 °C
Stromdichte	2 - 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Druck in der Implantationskammer	$\leq 8,0 \times 10^{-6}$ mbar

Freilegung durch nasschemisches Ätzen

Zum Entfernen der Deckschichten aus SiO₂, Silizium sowie amorphisiertem Siliziumkarbid wird eine Mischung aus 40%-iger Flußsäure und 65%-iger Salpetersäure verwendet. Das Mischungsverhältnis HF:HNO₃ beträgt hierbei 1:5 und die Temperatur der Ätzlösung entspricht Raumtemperatur. Die Ätzdauer beträgt 2,5 Minuten, was für eine vollständige Entfernung der Deckschicht ausreichend ist. Zur Entfernung etwaiger Ätzrückstände wird der freigelegte Wafer mit Reinstwasser gespült.

Zusammenfassend ist das Verfahren zur Herstellung von 3C-SiC Pseudosubstraten in Abbildung 3.2 schematisch wiedergegeben.

3.2 Analysemethoden

3.2.1 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie

Die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) ist ein standardloses Meßverfahren um oberflächennahe Bereiche von Proben auf ihre chemische Zusammensetzung zu untersuchen. Ein großer Vorteil ist dabei, daß die Proben vorher nicht aufwändig präpariert werden müssen, und die Messung – bis auf eine leichte Strahlenschädigung – zerstörungsfrei ist. Die folgende Darstellung der Methode lehnt sich im Wesentlichen an die Beschreibung in [127] an.

Prinzipiell nutzt man bei der RBS die elastische und inelastische Wechselwirkung eines leichten hochenergetischen Projektils mit den Probenatomen aus. In Abbildung 3.3 ist die Geometrie bei der RBS schematisch gezeigt. Ein Projektil P (typischerweise He^+ , He^{2+} oder H^+ mit Energien im Bereich 0,5 - 6 MeV, Masse M_P) trifft auf die Oberfläche eines Festkörpers und dringt bis in eine Tiefe d vor, bevor es dort mit einem Proben- oder „Target“-atom T (Masse M_T) elastisch stößt und unter einem Winkel Θ zurückgestreut wird.

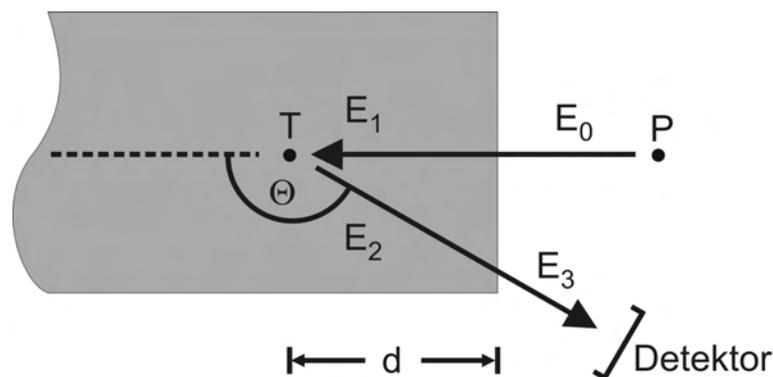


Abbildung 3.3: RBS-Rückstreuprozess eines Projektilions an einem Probenatom T in der Tiefe d .

Das Sondenteilchen erleidet nach dem Eintreten und nach dem elastischen Rückstoß bis zum Austritt aus dem Festkörper den elektronischen Energieverlust

$$S(E) = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx}. \quad (3.1)$$

Mit Hilfe des kinematischen Faktors K , dem Verhältnis der Energien vor (E_1) und nach (E_2) dem elastischen Stoß

$$K = \frac{E_2}{E_1} = \left(\frac{\sqrt{M_T^2 - M_P^2 \sin^2 \theta} + M_P \cos \theta}{M_T + M_P} \right)^2 \quad (3.2)$$

ergibt sich die Energie E_3 des Projektilions, welche nach dem Austritt aus dem Festkörper gemessen werden kann, zu:

$$E_3 = K \left(E_0 - \int_0^d NS dx \right) - \int_0^d \frac{NS}{\cos \theta} dx. \quad (3.3)$$

In obiger Gleichung bezeichnet N die atomare Dichte und θ den Streuwinkel im Laborsystem.

Aus Gleichung 3.3 läßt sich entnehmen, daß ein Stoß mit einem Targetatom der Sorte X an der Oberfläche einen Peak im Energiespektrum bei $K_x E_0$ verursacht, welcher auch als Oberflächenpeak bezeichnet wird. Durch die elektronische Abbremsung entsteht eine Aufweitung des Peaks in Richtung niedrigerer Energien.

Die Rückstreausbeute Y , also die Zahl der in einem Detektor mit Raumwinkel $d\Omega_0$ detektierten Teilchen läßt sich durch

$$Y = \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle d\Omega_0 N Q d \quad (3.4)$$

berechnen, wobei $\langle \sigma \rangle$ der mittlere Streuquerschnitt, N die atomare Dichte, Q die Gesamtzahl der einfallenden Ionen und d die Dicke des Targets ist.

Für den differentiellen Rutherfordrückstreuquerschnitt gilt im Laborsystem:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_P Z_T e^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left[\sqrt{1 - \left(\frac{M_P}{M_T} \sin \theta \right)^2} + \cos \theta \right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_P}{M_T} \sin \theta \right)^2}}, \quad (3.5)$$

wobei E die Energie des Ions und Z_P und Z_T die Kernladungszahlen des Projektilions bzw. des Targetatoms sind.

Besteht die untersuchte Probe aus zwei oder mehreren Elementen, so muß dies zunächst in der elektronischen Bremskraft berücksichtigt werden. Angenommen, die Probe besteht aus einem homogenen Gemisch $X_a Y_b$ zweier verschiedener Elemente X und Y, so ergibt sich die resultierende elektronische Bremskraft zu:

$$S_{X_a Y_b} = a S_X + b S_Y. \quad (3.6)$$

Dieser Zusammenhang ist als Bragg'sches Gesetz bekannt.

Die Energie- und damit auch die Tiefenauflösung der RBS ist außer durch die Geometrie des Rückstreuexperimentes im Wesentlichen durch zwei Größen bestimmt: Die Energieauflösung δE_d des verwendeten Detektors und das Energiestraggling δE_s . Unter Energiestraggling versteht man die Verbreiterung der Energieverteilung von Ionen, die aus derselben Tiefe zurückgestreut werden, infolge statistischer Schwankungen des Energieverlustprozesses.

Unter Annahme der Unabhängigkeit dieser beiden Fehler sowie der Erfüllung der Poissonstatistik ergibt sich die Gesamtenergieauflösung δE zu

$$(\delta E)^2 = (\delta E_d)^2 + (\delta E_s)^2 \quad (3.7)$$

Für Siliziumhalbleiterdetektoren, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, liegt δE_d im Bereich von 12 bis 18 keV, abhängig vom Einsatzalter. Abschätzungen [128] zeigen, daß das Energiestraggling für 2,0 MeV He⁺-Ionen in Silizium erst ab Tiefen von über ca. 500 nm in der Größenordnung der Detektorauflösung liegt. In geringeren Tiefen dominiert also die Detektorauflösung das Gesamtauflösungsvermögen. Folglich läßt sich die Tiefenauflösung als

$$\delta d = \frac{\delta E_d}{K \left(\frac{dE}{dx}\right)_{in}} + \frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{out}}{|\cos \Theta|} \quad (3.8)$$

angeben. Für Silizium erhält man bei Verwendung von 1,8 MeV He⁺-Ionen eine Tiefenauflösung von 30 bzw. 40 nm unter der Annahme eines Streuwinkels von $\Theta = 170^\circ$ und $\delta E_d = 12$ bzw. 16 keV. Ein Streuwinkel von 170° ergibt gemäß Gleichung 3.2. Die Tiefenauflösung läßt sich entweder durch Messungen bei niedrigeren Energien oder durch Messungen bei kleinerem Θ verbessern, wobei allerdings die Massenauflösung abnimmt bzw. Probleme, wie früheres Ansteigen des Untergrunds durch Mehrfachstoßprozesse und niedrigere Rückstreausbeuten auftreten.

Um RBS-Messungen an komplizierteren Schichtsystemen auszuwerten bedient man sich Computerprogrammpaketen wie z.B. RUMP [129, 130]. Durch Simulation eines RBS-Spektrums einer vermuteten Schichtstruktur und Vergleich mit dem gemessenen Spektrum läßt sich diese Simulation im Rahmen der Energieauflösung so genau anpassen, daß die Simulation die tiefenabhängige chemische Zusammensetzung der Probe wiedergibt.

3.2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine geeignete Methode, um präparationslos kristalline Phasen samt deren Orientierung und die kristalline Qualität zu identifizieren. Hierzu wird ein möglichst monochromatischer Röntgenstrahl der Wellenlänge λ , welche in der Größenordnung der Gitterebenenabstände d_{hkl} des Kristalls liegt, entsprechend dem Bragg'schen Gesetz

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.9)$$

an den Netzebenen einer kristallinen Phase gebeugt. Die dabei auftretenden Beugungsreflexe n -ter Ordnung werden dann unter einem Glanzwinkel θ detektiert.

Abbildung 3.4 a zeigt schematisch die Beugungsgeometrie. Die Verwendung eines Vierkreisgoniometers (3.4 b) erlaubt die Orientierung der Probe in vier verschiedenen Freiheitsgraden. Zusätzlich zu den Winkeln θ und 2θ zum Einstellen einer Bragg-Bedingung kann die Probe gedreht (φ) und gekippt (χ) werden.

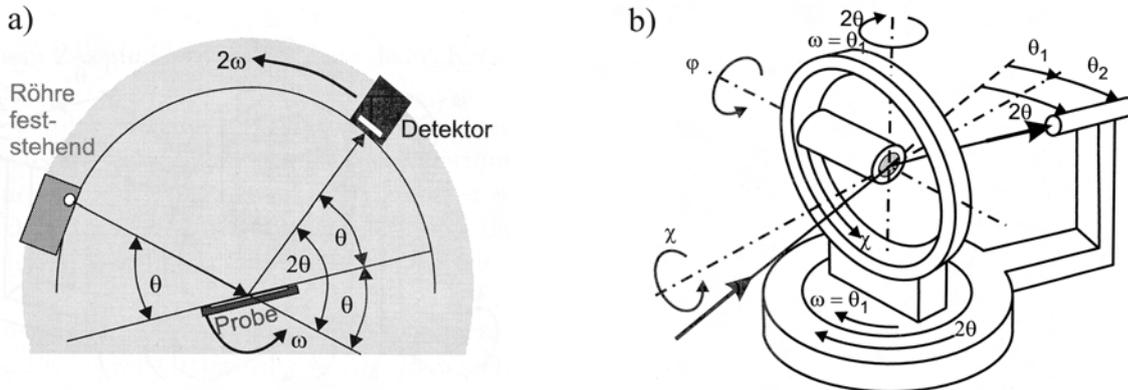


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Geometrie bei der Röntgenbeugung (a) und prinzipieller Aufbau und Geometrie eines Vierkreisgoniometers (b) (aus [131]). Es ist zu beachten, daß ω in Abbildung a) eine Winkelgeschwindigkeit und in b) einen Winkel bezeichnet.

In dieser Arbeit wurden folgende Operationsmodi an unterschiedlichen Diffraktometern genutzt:

Bei einer **θ - 2θ -Messung** steht der Detektor bei einem Winkel 2θ bezüglich des unter θ einfallenden Röntgenstrahls. Dabei wird die Probe um die ω -Achse (siehe Abbildung 3.4b) mit $\omega = \theta$ gedreht, während der Detektor auf dem 2θ -Kreis mit doppelter Winkelgeschwindigkeit folgt. Die beiden Winkel φ und χ sollen für die folgende Betrachtung 0° sein. Ist dann für eine, in der Probe auftretende Netzebene die Bragg-Bedingung erfüllt, also ist die Normale der betreffenden Netzebene gleich der Reflexionsachse, so wird gebeugte Röntgenstrahlung im Detektor registriert. Damit wird bei dieser Bragg-Reflexion also nur gebeugte Röntgenstrahlung von Kristalliten detektiert, deren Netzebenennormale mit der Reflexionsachse zusammenfällt. Die gebeugte Intensität ist dann abhängig vom Volumenanteil der so orientierten Kristallite in der Probe. Jeder Peak in einem θ - 2θ -Beugungsdiagramm stammt von einer bestimmten Netzebenenschar. Aus der Winkellage dieser Peaks lassen sich mittels des Braggschen Gesetzes 3.9 die zugehörigen Netzebenenabstände ausrechnen.

Liegt ein Einkristall vor, so wird ein Beugungsmaximum nur bei ganz bestimmten φ - und χ -Werten erwartet. Aus der Kristallstruktur der vorliegenden einkristallinen Phase können diese Winkel errechnet werden. Daher kann man durch Einstellen einer bestimmten Bragg-Bedingung (θ , 2θ) und Variation von entweder φ oder χ und Festhalten des jeweils anderen Winkels Rückschlüsse auf die Einkristallinität einer Phase schließen. Bei der Epitaxie kann man vor allem mit φ -Scans entsprechender Reflexe die Epitaxiebeziehung zwischen Substrat und Schicht sowie etwaige Fehlorientierungen bestimmen. Die Breite von Peaks in einem φ -Scan erlaubt auch Rückschlüsse auf die mittlere Verdrehung von Kristalliten und ist ein Qualitätsmaß bei epitaktischen Schichten.

Die Kombination von φ - und χ -Scan nennt man **Polfigurmessung**. Dabei nimmt man in der Regel für alle φ -Werte zwischen 0° und 360° und für alle χ -Werte zwischen 0° und 90° die Beugungsintensität eines bestimmten Bragg-Reflexes auf. Das Ergebnis einer solchen Messung wird meist in Form einer stereographischen Projektion dargestellt, wobei das Pro-

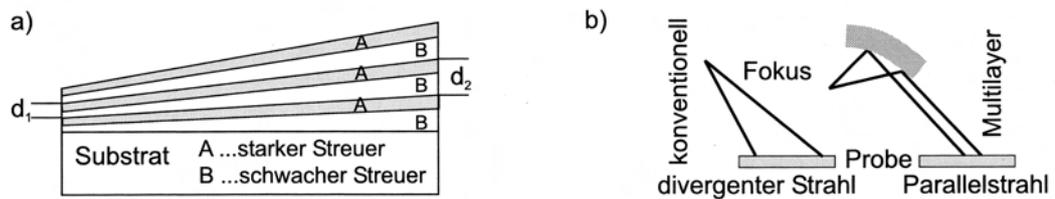


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines Göbelspiegels (a) und dessen parallelisierende Wirkung auf den Röntgenstrahl (aus [131]).

jektionszentrum der Südpol der Polkugel ist. Solche Polfigurmessungen sind hilfreich zur Identifikation von Epitaxiebeziehungen bei der Heteroepitaxie und vor allem zur Bestimmung von Fehlorientierungen in dünnen Schichten, wie z.B. Zwillingen.

Ein Maß für die kristalline Perfektion einer Schicht ist die Halbwertsbreite des Maximums der **Rocking-Kurve**. Dabei wird ein fester, einem bestimmten Bragg-Reflex entsprechender Detektorwinkel 2θ eingestellt und der Einfallswinkel des Primärstrahls leicht um die ω -Achse verkippt. Die Breite des Peaks im resultierenden Beugungsdiagramm gibt Aufschluß über die Verkipfung von Kristalliten in polykristallin epitaktischen Schichten. Es ist anzumerken, daß die Rocking-Kurve in einkristallinen Proben durch Versetzungen verbreitert wird und darüber sogar eine grobe quantitative Abschätzung der Versetzungsdichten möglich ist [131]. Zugunsten genauerer TEM-Messungen wird hierauf verzichtet.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Diffraktometer verwendet, ein D5000-Diffraktometer der Firma SIEMENS und ein hochauflösendes Diffraktometer PTS3003 der Firma SEIFERT. Während Texturanalysen, also Polfiguren und φ -Scans, hauptsächlich mit dem D5000-Diffraktometer durchgeführt wurden, wurden hochaufgelöste θ - 2θ -Scans zur genauen Bestimmung der Netzebenenabstände, wie sie z.B. für eine Spannungsanalyse notwendig sind, sowie Rocking-Kurven mit dem PTS3003 gemessen. Dies war notwendig, da das D5000-Diffraktometer bedingt durch den Aufbau in Bragg-Brentano-Geometrie (siehe z.B. [131]) und dem Nichtvorhandensein eines Höchstauflösungsgoniometers nur eine Bestimmung der Gitterkonstanten mit einer Genauigkeit von etwa 0,5% erlaubt.

Im Gegensatz dazu ist das PTS3003 in Parallelstrahlgeometrie aufgebaut, und besitzt ein Höchstauflösungsgoniometer. Die Parallelisierung des Röntgenstrahls erfolgt durch einen sogenannten „Göbelspiegel“, einem Multilagensystem, welches aus einer Schichtenfolge aus einem stark röntgenstreuenden Material (z.B. Nickel, Wolfram oder Molybdän) und einem schwach röntgenstreuenden Material (z.B. Silizium oder Kohlenstoff) besteht. Um eine Parallelisierung des Röntgenstrahls zu bewirken muß dieses Multilagensystem noch gekrümmt werden, so daß eine Parabelform entsteht, dies geschieht in der Regel durch nachträgliche mechanische Verspannung. Abbildung 3.5 a zeigt den prinzipiellen Aufbau eines solchen Göbelspiegels, in Abbildung 3.5 b ist die parallelisierende Wirkung im Vergleich zur Bragg-Brentano-Geometrie dargestellt. Somit werden θ - 2θ -Scans mit Genauigkeiten von mindestens $0,005^\circ$ und damit eine wesentlich präzisere Bestimmung der Gitterkonstanten möglich.

3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde die kristalline Struktur von Proben lokal untersucht. Insbesondere wurde die Morphologie von Grenzflächen und die Verteilung bestimmter Defektypen mit hoher Ortsauflösung bestimmt.

Dazu wurden auf wenige zehn Nanometer gedünnte Proben mit einem monoenergetischen Elektronenstrahl von 200 oder 300 keV Energie durchstrahlt. Die Proben wurden so präpariert, daß man eine dünne Schicht an der Oberfläche einer Probe senkrecht durchstrahlt (plan view TEM) oder ein Schichtsystem im Querschnitt betrachtet werden kann (cross section TEM, XTEM). Das Präparationsverfahren zur Herstellung von XTEM-Proben geht im Wesentlichen auf [132] zurück.

Aufbau

In der Elektronenkanone (Abbildung 3.6) werden Elektronen entweder durch thermische Emission oder durch Feldemission extrahiert und mit einem Wehnelt-Zylinder auf den sog. „cross-over“ fokussiert. Nachfolgend werden die Elektronen auf ihre endgültige Energie beschleunigt und mittels eines magnetischen Kondensorlinsensystems zu einem parallelen oder konvergenten Strahl gebündelt, der auf die Probe trifft.

Die Probe läßt sich mittels eines Goniometers und eines kippbaren Probenhalters innerhalb gewisser Grenzen orientieren.

Unter der Probenkammer befinden sich die Objektivlinse mit der Objektivapertur und den Objektivlinsenstigmatoren sowie das Projektivlinsensystem mit der Feinbereichsbeugungsblende. Je nach Betriebsmodus des Geräts bildet das Projektivlinsensystem die hintere Brennebene oder die Bildebene der Objektivlinse auf einen fluoreszierenden Schirm, eine Photoplatte oder eine CCD-Kamera ab.

Elektronenbeugung im Festkörper

Um die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit einer kristallinen Probe zu beschreiben bedient man sich häufig der kinematischen Theorie der Elektronenbeugung. Darin wird angenommen, daß die Elektronen nur elastisch gestreut werden, eine Abschwächung des einfallenden Elektronenstrahls wird vernachlässigt. Dies bezeichnet man als die sog. kinematische Näherung.

Die Amplitude ϕ_g einer an einem unendlich ausgedehnten Einkristall gestreuten ebenen Elektronenwelle $\phi = \phi_0 \exp(2\pi i \vec{k} \vec{r})$ ist dann die phasenrichtige Summe der Streubeiträge aller n Elementarzellen:

$$\phi_g = \sum_n F_n(\theta) \exp(-2\pi i \vec{k}' \vec{r}_n). \quad (3.10)$$

Dabei ist der Streuvektor $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{k}_0$ die Differenz zwischen gestreuter und einfallender

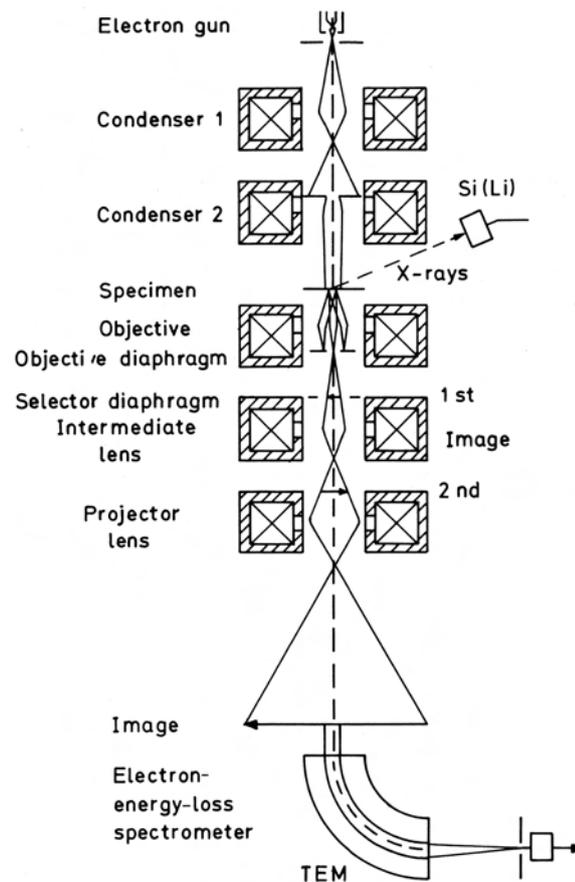


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau eines analytischen TEMs

Welle und $\vec{r}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ der Ortsvektor der n -ten Einheitszelle. $F_n(\theta)$ ist der sog. Strukturfaktor und beschreibt das Streuvermögen einer Einheitszelle in Richtung θ :

$$F_n(\theta) = \sum_i f_i(\theta) \exp(-2\pi i \vec{k}' \vec{r}_i), \quad (3.11)$$

wobei $f_i(\theta)$ der Atomformfaktor des i -ten Atoms der Elementarzelle am Ort \vec{r}_i ist.

Eine starke Beugungsintensität tritt immer dann auf, wenn \vec{k}' ein reziproker Gittervektor ist, also wenn gilt:

$$\vec{k}' = \vec{g} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3. \quad (3.12)$$

Dabei sind \vec{b}_1 bis \vec{b}_3 die Translationsvektoren des reziproken Gitters. Gleichung 3.12 wird als Laue-Gleichung bezeichnet und läßt sich mittels $|\vec{g}|^{-1} = d_{hkl}$ und $|\vec{k}'|^{-1} = \lambda$ in die äquivalente Bragg-Bedingung (Gleichung 3.9) umformen.

Eine gebräuchliche Veranschaulichung der Laue-Gleichung ist die Ewald-Konstruktion (Abbildung 3.7). Dabei wird zunächst der Wellenvektor \vec{k}_0 so in den reziproken Raum eingezeichnet, daß er in einem reziproken Gitterpunkt endet. Um den Fußpunkt M des Vektors \vec{k}_0

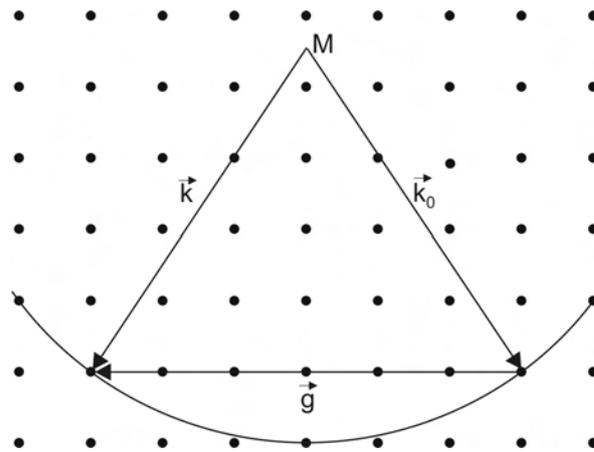


Abbildung 3.7: Ewald-Konstruktion zur Veranschaulichung der Beugung im reziproken Raum

wird nun eine Kugel mit Radius $|\vec{k}_0| = \lambda^{-1}$ gelegt. Für alle nun auf dieser Kugel (Ewaldkugel) liegenden Gitterpunkte \vec{k} ist die Laue-Bedingung erfüllt.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß man einfache Effekte im Rahmen der kinematischen Theorie beschreiben kann, eine genaue Beschreibung der Elektronenintensitäten in Beugungsreflexen bzw. in damit erzeugten Abbildungen erhält man durch die dynamische Beugungstheorie, auf welche hier nicht weiter eingegangen werden soll. Gute Darstellungen finden sich z.B. in [133] und [134].

Abbildungsmodi

In dieser Arbeit wurde von unterschiedlichen Abbildungsmodi der verwendeten TEMs Gebrauch gemacht. Ein Übersicht der wichtigsten Modi zeigt Abbildung 3.8.

Im **Beugungsmodus** wird das Projektivlinsensystem so angeregt, daß die Bildebene der ersten Projektivlinse mit der Beugungsebene der Objektivlinse zusammenfällt (siehe Abbildung 3.8a). Man erhält so ein sog. Beugungsbild eines begrenzten Bereichs der Probe, den man mit der Feinbereichbeugungsblende auf minimal etwa $0,5 \mu\text{m}$ Durchmesser beschränken kann. Das so erhaltene Beugungsbild enthält Informationen über Kristallinität, Gitterausrichtung und Ausscheidungsphasen in der Probe.

Fokussiert man mit der Zwischenlinse auf die erste Bildebene der Objektivlinse, so erhält man ein Abbild der Probe. Kontraste ergeben sich hierbei durch Streuung und Phasenverschiebung des einfallenden Elektronenstrahls. Streukontraste entstehen z.B. durch Gebiete verschiedener Dichte und Zusammensetzung (verschiedene Streuquerschnitte verschiedener Atomspezies) bzw. Struktur (Kristallinität, Defekte, verschiedene Ausrichtung von Kristalliten zum Elektronenstrahl).

Phasenkontrast entsteht durch Interferenz der vorwärtsgestreuten Elektronenwelle mit den elastisch gebeugten Elektronenwellen. Dieser Kontrastmechanismus ist grundlegend für die hochaufgelöste TEM (HRTEM, siehe unten).

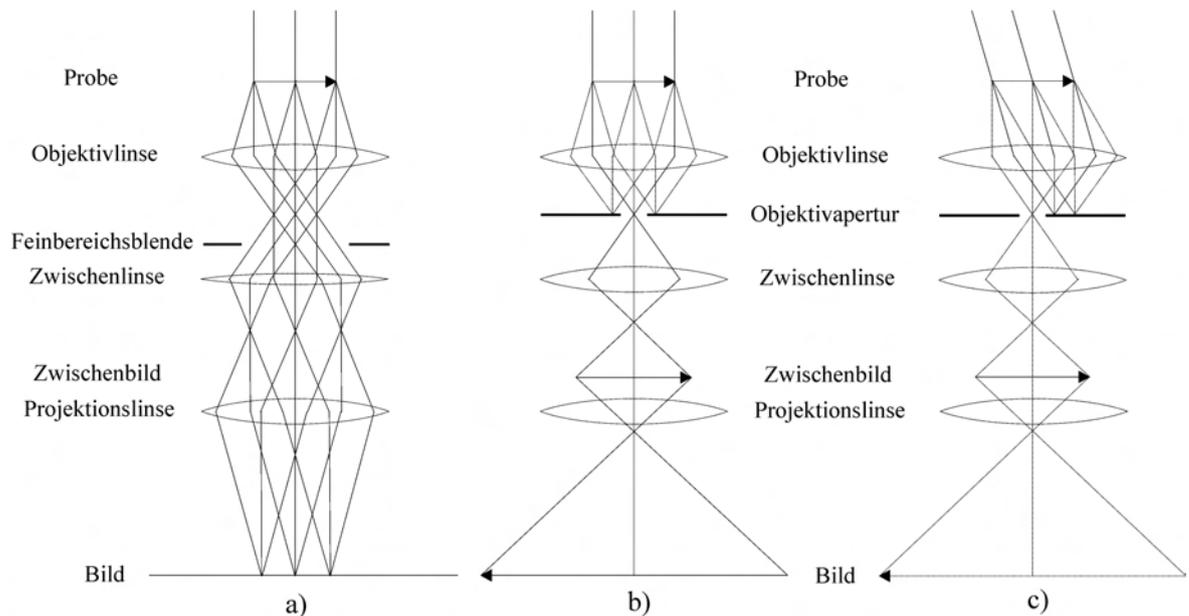


Abbildung 3.8: Strahlengang im Beugungsmodus (a), bei der Hellfeld- (b) und der Dunkelfeldabbildung (c)

Für eine **Hellfeldabbildung** blendet man mit einer selektierbaren Blende in der Beugungsebene der Objektivlinse, der Objektivapertur, alle durch die Probe transmittierten Strahlen bis auf den vorwärtsgestreuten Strahl aus. Dies führt zu einem kontrastreichen Bild, in dem stark streuende Bereiche dunkel erscheinen.

Verkippt man den Primärstrahl so, daß nicht mehr der vorwärtsgestreute Strahl (oder auch Nullstrahl) entlang der optischen Achse durch die Objektivapertur tritt, sondern ein gebeugter Strahl, so erhält man eine **Dunkelfeldabbildung**. In diesem Abbildungsmodus erscheinen alle Gebiete, die in die selektierte Richtung streuen, hell. Durch Vergleich mit korrespondierenden Hellfeldaufnahmen lassen sich Rückschlüsse auf Art und Orientierung vorhandener Phasen und Defekte näher charakterisieren.

Um z.B. Versetzungen besser sichtbar zu machen bedient man sich häufig der **Schwachstrahl-Dunkelfeldabbildung** (auch weak beam dark field, **WBDF**). Zur Abbildung wird dabei ein gebeugter Strahl erster Ordnung gewählt, wobei man die Probenorientierung so einstellt, daß ein zugehöriger Reflex höherer Ordnung stark und der gebeugte Strahl erster Ordnung sehr schwach angeregt ist. Dabei bezeichnet man z.B. eine Abbildung, bei der der Beugungsreflex 3. Ordnung stark angeregt ist, als eine $\vec{g}/3\vec{g}$ -Abbildung. Versetzungen werden mit dieser Methode mit höherer Auflösung abgebildet, da aufgrund der Gitterverzerrungen nur Gitterebenen im Versetzungskern die Beugungsbedingung exakt erfüllen und für weniger verzerrte Bereiche des Kristalls der Anregungsfehler groß ist.

Ein Abbildung des Kristallgitters erlaubt die **hochauflösende TEM (HRTEM)**. Hierzu wird die Probe so orientiert, daß der Elektronenstrahl entlang einer niedrig indizierten Zonenachse

in die Probe einfällt. Durch Interferenz des vorwärtsgestreuten und der gebeugten Strahlen niedriger Ordnung entsteht eine Abbildung des Kristallgitters.

In der Regel schließt man hier gebeugte Strahlen höherer Ordnung aus, da diese achsfern durch die Objektivlinse treten und somit durch spärliche Abberation zu einer Verminderung der Auflösung beitragen.

Inelastische Streuung von Elektronen

Die inelastische Streuung von Elektronen an den Elektronenhüllen der Probenatome kann weitere Informationen über die Probe liefern. Die wichtigsten inelastischen Streuprozesse sind: Phononenanregung, Plasmonenanregung und Ionisation kernnaher Elektronenzustände. Für weitere Analysen sind Phononenanregungen uninteressant, da sie in der Größenordnung von 10^{-2} eV liegen und somit experimentell nicht von elastisch gestreuten Elektronen unterscheidbar sind. Über den Energieverlust durch Plasmonenanregung (im Bereich von typischerweise ca. 10 - 25 eV) läßt sich beispielsweise die Probendicke abschätzen.

Energieverluste durch Ionisation kernnaher Elektronen liegen typischerweise im Bereich von ca. 50 bis ca. 10^4 eV. Experimentell ist dieser Energieverlust auf zwei unterschiedliche Weisen zugänglich: Entweder durch Detektion von emittierten Röntgenquanten oder durch direkte Messung der Energieverteilung im transmittierten Strahl (electron energy loss spectroscopy, EELS).

Verfügt ein TEM über ein bilderhaltendes EEL-Spektrometer oder Energiefilter, so läßt sich damit die Elementverteilung vor allem leichter Elemente mit einer hohen Ortsauflösung von etwa 1 nm gewinnen [135]. Kombiniert man diese Methode mit komplementären Methoden wie z.B. RBS, so erhält man hoch ortsaufgelöste genau quantifizierte Messungen von Elementverteilungen. Dies wurde z.B. in [136] demonstriert.

Messung von Versetzungsdichten

Eine wichtige Anwendung der energiegefilterten TEM in dieser Arbeit ist die Bestimmung von Probendicken, um damit genaue Versetzungsdichten angeben zu können. Hierzu wird zunächst das Verhältnis der Intensität $I_0(x,y)$ eines ungefilterten Bildes zu der Intensität $I_{el}(x,y)$ eines Bildes bestimmt, zu dem nur Elektronen beitragen, die elastische Streuprozesse erlitten haben. Dann gilt für die Dicke der TEM-Probe an einem bestimmten Ort (x,y) in Einheiten der mittleren freien Weglänge λ der Elektronen:

$$\frac{d(x,y)}{\lambda} = \ln \frac{I_0}{I_{el}}. \quad (3.13)$$

Schätzt man die mittlere freie Weglänge z.B. durch das Modell von Malis et al. [137] ab, so läßt sich die reale Dicke der TEM-Probe mit einem Fehler von etwa 10% bestimmen.

Bildet man mittels oben dargestellter WBDF-Methode Versetzungen ab, so kann durch Auszählen unter Berücksichtigung der lokalen Probendicke die Versetzungsdichte bis auf einen Faktor 2 genau bestimmt werden.

Verwendete Mikroskope

Der Großteil der in dieser Arbeit durchgeführten TEM-Untersuchungen fand an einem Gerät der Firma Philips Modell CM30 mit LaB₆-Kathode und einer Beschleunigungsspannung von 300 kV statt. Die in diesem Gerät verwendete Objektivlinse gestattet hohe Kippwinkel der Probe von etwa $\pm 45^\circ$ und eine Punktauflösung von 2,5 Å. Desweiteren stehen an diesem Mikroskop ein bilderhaltender Energiefilter mit einer CCD-Kamera (Auflösung 1024 x 1024 Pixel) der Firma Gatan sowie ein EDX-System der Firma EDAX/POINT ELECTRONICS zur Verfügung.

Einige Untersuchungen – vor allem Hochauflösungs-TEM – wurden an einem JEOL 2100F mit Feldemissionskathode und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die höhere Kohärenz der Elektronenquelle sowie die spezielle Objektivlinse ermöglichen eine Punktauflösung von maximal 1,9 Å. Bedingt durch die Geometrie des Polschuhs ist allerdings die Möglichkeit zum Kippen der Probe stark eingeschränkt, was für einige TEM-Modi nachteilig ist. Auch dieses Mikroskop besitzt ein EDX-System der Firma EDAX sowie einen bilderhaltenden Energiefilter der Firma Gatan. Die CCD-Kamera in der Bildebene des Energiefilters besitzt hier eine Auflösung von 2048 x 2048 Pixel.

3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie

Neben den kristallinen Eigenschaften und der inneren Struktur der in dieser Arbeit hergestellten Proben ist auch die Oberflächenmorphologie von besonderem Interesse. Da die hier untersuchten Schichtsysteme Ausgangsmaterial für lithographisch hergestellte Bauelemente sein können, ist eine geringe Rauigkeit der Oberfläche wünschenswert. Eine Methode um einen schnellen Überblick über die Oberflächenstrukturen zu erhalten, ist die Rasterelektronenmikroskopie (SEM).

Das SEM besteht im Prinzip aus vier Elementen: In der **Elektronenkanone** werden Elektronen emittiert und auf eine Energie zwischen 500 eV und 30 keV beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird nachfolgend durch ein **Kondensorlinsensystem** möglichst fein auf die Probe fokussiert und mittels **Ablenkspulen** über die Probe gerastert. Der – letztlich die Auflösung bestimmende – Strahldurchmesser kann im besten Falle nahe an 1 nm heranreichen.

Durch Streuung der Elektronen in der Probe entstehen Rückstreuielektronen (BSE) und Sekundärelektronen (SE), welche in verschiedenen **Detektoren** registriert und per PC zu einer Bildintensität verarbeitet werden.

Sekundärelektronen werden vom einfallenden Primärstrahl und von hochenergetisch rückgestreuten Elektronen erzeugt, wobei der erste Prozess stark dominiert. Daher stammt das

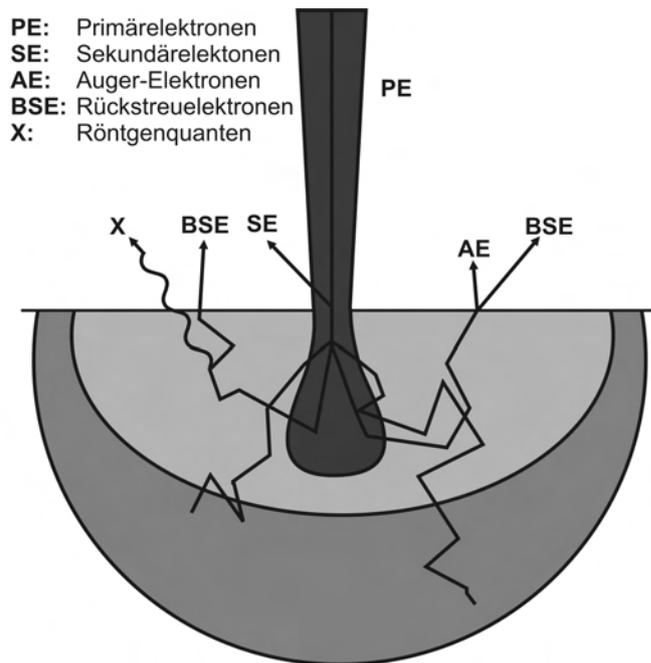


Abbildung 3.9: Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe in einem SEM (nach [138])

Sekundärelektronensignal aus einem Volumen, welches nur wenig größer als der Durchmesser des einfallenden Strahls ist (siehe Abbildung 3.9). Aufgrund ihrer geringen Energie im Bereich von etwa 0 - 50 eV stammen die SE aus dem oberflächennahen Bereich der Probe, weshalb das SE-Signal die Oberflächentopographie gut wiedergibt.

Rückgestreute Elektronen mit Energien > 50 eV stammen aus einem größeren Tiefen- und Ortsbereich der Probe (Abbildung 3.9) und ihr Rückstreuquerschnitt ist abhängig von der Masse der Probenatome. Deshalb eignet sich der BSE-Kontrast zur Unterscheidung von Probenstellen mit niedriger und hoher mittlerer Ordnungszahl (Z-Kontrast-Methode). Der Tiefenbereich, aus dem BSE stammen, kann so groß sein, daß man mitunter Hohlräume unterhalb einer dünnen Schicht detektieren kann.

Ein analytischer Zusatz vieler SEMs ist ein EDX-Detektor, mit dem man Röntgenquanten, welche bei inelastischen Streuprozessen (siehe Abschnitt 3.2.3) entstehen, energieaufgelöst detektieren kann. Damit ist es möglich, ortsaufgelöste Elementverteilungen der Probenoberfläche zu messen.

Für eine ausführlichere Darstellung sei auf [138] oder [139] verwiesen.

3.2.5 Rasterkraftmikroskopie

Zur Quantifizierung von Oberflächenrauigkeiten wurde in dieser Arbeit die Rasterkraftmikroskopie (AFM) hinzugezogen. Diese Methode hat den Vorteil, daß sie präparationsfrei ist und man hohe Auflösungen bis in den sub-Å-Bereich [140] erreichen kann.

Das Funktionsprinzip der AFM ist relativ einfach. Man detektiert die Kräfte, die zwischen Probenoberfläche und einer feinen Meßspitze (Spitzenradius typischerweise ~ 10 nm) auf einen kleinen Federbalken (Cantilever) wirken. In den meisten Fällen sind hier van-der-Waals-Kräfte ausschlaggebend, man kann jedoch auch Kräfte größerer Reichweite, wie z.B. elektrische oder magnetische Kräfte messen. Durch piezoelektrische Rasterung der Spitze über die Probenoberfläche erhält man dreidimensionale Daten über die Probentopographie bzw. elektrische oder magnetische Eigenschaften der Probe.

Bei der AFM sind verschiedene Meßmodi möglich. Da in dieser Arbeit lediglich der „Non-Contact-Mode“ verwendet wurde, soll nur dieser hier kurz dargestellt werden. Für eine ausführlichere Darstellung der AFM sei auf [139] verwiesen.

Im Non-Contact-Mode oszilliert der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz (typischerweise ~ 250 kHz) mit einer Amplitude von einigen Nanometern über der Probenoberfläche, ohne diese zu berühren. Die Oszillation senkrecht zur Probenoberfläche wird ebenfalls durch ein Piezoelement realisiert. Durch die attraktive van-der-Waals-Wechselwirkung mit der Probenoberfläche kommt es bei Annäherung an die Probe zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz des Cantilevers zu niedrigeren Frequenzen und damit auch zu einer Verkleinerung der Schwingungsamplitude.

Wegen der Steilheit der Resonanzkurve des Cantilever sind die Änderungen groß genug, um gemessen werden zu können. Dies geschieht durch Detektion eines auf dem Cantilever reflektierten Laserstrahls. In der Regel verwendet man Zwei- oder Vier-Segment-Photodioden, um diese Abweichung zu messen. Durch Rückkopplung dieses Signals mit dem z-Piezoelement – also dem Piezoelement, welches die Höhe des Cantilevers über der Probe bestimmt – wird dann die Höhe über der Probe nachgeregelt. Hieraus resultiert eine Darstellung von Orten gleicher Kraft auf den Cantilever, also ein Abbild der Probenoberfläche.

In dieser Arbeit wurden AFM-Messungen dazu verwendet, die Oberflächenrauigkeit nach einem Freilegungsprozess bzw. nach einem Homo- oder Heteroepitaxieschritt zu beurteilen. Eine quantitative Größe zur Beurteilung der Rauigkeit stellt die sogenannte RMS-Rauigkeit (R_{RMS}) dar. Sie ist definiert als:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2}, \quad (3.14)$$

wobei Z_i die Höhenkoordinate am i -ten Rasterpunkt, \bar{Z} den Mittelwert der Höhe aller Rasterpunkte und n die Gesamtanzahl aller Rasterpunkte bezeichnet.

Sämtliche AFM-Messungen wurden an einem AUTOPROBE CP-RESEARCH-AFM der Firma THERMO MICROSCOPES unter Verwendung von AFM-Spitzen der Firma NT-MDT (Spitzentyp: NSG01S, typische Resonanzfrequenz: 150 kHz, typische Kraftkonstante: 5,5 N/m) durchgeführt.

3.2.6 Photolumineszenzspektroskopie

In dieser Arbeit wurden einige der GaN-Heteroepitaxie-Proben mittels PL untersucht. Mit Hilfe der Photolumineszenzspektroskopie (PL) kann die Bandstruktur eines Halbleiters untersucht werden. Durch Bestrahlung einer Probe mit monochromatischem Licht werden Elektronen auf höherenergetische Niveaus gehoben. Zur Untersuchung der bandkantennahen Lumineszenz muß die Energie des eingestrahnten Lichts größer als die Bandlücke sein.

In GaN werden hauptsächlich Exzitonen, welche durch Coulomb-Wechselwirkung gebunden sind und diskrete Zustände ausbilden können, angeregt. Die Elektronen können unter Aussendung von Photonen, deren Energie der Differenz der betreffenden Zustände entspricht, auf niedrigere Niveaus zurückfallen. Diese Photonen werden in einem Spektrometer analysiert. Bei GaN sind dabei insbesondere das Donor-gebundene Exziton, die freien Exzitonen und die sogenannte „gelbe Lumineszenz“ von Interesse. Die gelbe Lumineszenz wird mit tiefen Störstellen in GaN in Verbindung gebracht, welche durch Gallium- [141, 142, 143] oder Stickstoffleerstellen [144, 145] entstehen.

Die in dieser Arbeit gezeigten PL-Spektren wurden an zwei unterschiedlichen Apparaturen gemessen. Tieftemperatur-PL-Messungen bei 2 K wurden am Forschungszentrum Jülich gemessen, während Raumtemperaturmessungen in Augsburg durchgeführt wurden.

Der Aufbau des Photolumineszenzmeßplatzes in Jülich verwendet zur Anregung der PL einen frequenzverdoppelten Ar-Ionen-Laser mit einer Wellenlänge von 488 nm, während in Augsburg ein He-Cd-Laser mit einer Wellenlänge von 325 nm zur Verfügung steht. Die spektrale Verteilung der PL wird dann in einem Gitterspektrometer analysiert und mittels einer CCD-Zeile digitalisiert.

Kapitel 4

Synthese und Optimierung der 3C-SiC-Pseudosubstrate

In diesem Kapitel sollen die wesentlichen strukturellen Eigenschaften von (001)- und (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten sowie der Einfluß einiger Herstellungsparameter untersucht werden.

Die Herstellung der (001)-orientierten Pseudosubstrate erfolgt mit der Motivation, Substrate für eine spätere 3C-SiC-Homoepitaxie bereitzustellen, während (111)-orientierte 3C-SiC-Si-Schichtstrukturen als Substrat für die Epitaxie von III-V-Halbleitern eingesetzt werden sollen.

4.1 3C-SiC(001)-Pseudosubstrate

Die Herstellung von großflächigen, (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten wurde erstmals in [10] demonstriert, weshalb die Ausführung an dieser Stelle knapp gehalten werden soll. Allerdings wurden in [10] zahlreiche Eigenschaften solcher Pseudosubstrate bisher nur sehr knapp und auch nur für (001)-orientierte Scheiben behandelt, da der Schwerpunkt der Untersuchungen in einem anderen Bereich lag. Hier sollen insbesondere die kristallinen Eigenschaften, die Oberflächenmorphologie sowie der Einfluß verschiedener Prozessparameter auf diese Eigenschaften diskutiert werden.

4.1.1 Experimentelle Parameter

Die Synthese vergrabener 3C-SiC-Schichten in Silizium sowie deren Freilegung wurde bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, weshalb an dieser Stelle nur die wichtigsten experimentellen Parameter zusammengefasst werden sollen. Tabelle 4.1 zeigt die für die Ionenstrahlsynthese aller in dieser Arbeit diskutierten 3C-SiC(001)-Substrate verwendeten Parameter.

Nach der Implantation erfolgt ein 10-stündiger Tempersschritt bei 1250 °C, der eine Umverteilung des in etwa gaußförmigen Kohlenstoffprofils in eine geschlossene einkristalline 3C-SiC-Schicht im Si(001)-Substrat bewirkt. Um eine Ausbildung einer dicken SiO₂-Schicht während dieses Temperschlittes zu verhindern, wird während des Temperns Argon mit einem Fluß von 0,3 l/m durch den Ofen geleitet.

Dosis	$6,75 \times 10^{17} \text{C}^+/\text{cm}^2$
Temperatur	550 °C
Stromdichte	6 - 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Druck in der Implantationskammer	$\leq 3,0 \times 10^{-6}$ mbar

Tabelle 4.1: Parameter für die Ionenstrahlsynthese der vergrabenen 3C-SiC-Schichten.

Anschließend wird durch Implantation von He^+ ($E = 50 \text{ keV}$, $D = 8,0 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) bei einer Temperatur von $\sim 0 \text{ °C}$ ein Teil der Siliziumdeckschicht sowie ein Teil der SiC-Schicht amorphisiert. Dieser so amorphisierte Teil des Schichtsystems lässt sich mit einer Mischung aus HF (40%-ig) und HNO_3 (65%-ig) im Verhältnis 1:5 bei Raumtemperatur ätzen. Zur kompletten Freilegung der SiC-Schicht ist eine Ätzdauer von 2,5 Minuten ausreichend.

4.1.2 Stöchiometrie und Schichtdicken

Zur Untersuchung der Stöchiometrie und Schichtdicke der noch vergrabenen oder bereits freigelegten 3C-SiC-Schichten eignet sich die RBS. Abbildung 4.1(a) zeigt RBS-Spektren einer kohlenstoffimplantierten ($E = 180 \text{ keV}$, $D = 6,75 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, $T_i = 550 \text{ °C}$) und getemperten Probe ($T_a = 1250 \text{ °C}$, $t_a = 10 \text{ h}$), sowie des selben Schichtsystems nach der Freilegung. Unterhalb einer Deckschicht, welche aus etwa 135 nm SiO_2 und 260 nm Silizium besteht, ist eine etwa 170 nm dicke Schicht mit nahezu kastenförmiger Kohlenstoffverteilung mit 1:1-Stöchiometrie erkennbar. Die Abweichung der Profilform von einer idealen Kastenform (Simulation) – vor allem oberhalb der vorderen Profilflanke – ergibt sich aus der Existenz einer gewissen Dichte an 3C-SiC-Ausscheidungen oberhalb der SiC-Schicht.

Das RBS-Spektrum der freigelegten Schicht in Abbildung 4.1(b) zeigt eine SiC-Schicht mit einer Si:C-Stöchiometrie von 1:1 und einer Dicke von $\sim 80 \text{ nm}$ auf dem Si-Substrat.

4.1.3 Innere Grenzflächen und kristalline Struktur

Um die innere Struktur des Schichtsystems vor und nach der Freilegung zu untersuchen, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 4.2(a) zeigt eine Querschnitts-TEM-Aufnahme einer kohlenstoffimplantierten und getemperten Probe. In Übereinstimmung mit den RBS-Messungen findet man eine SiO_2 -Deckschicht von 140 nm Dicke, gefolgt von Silizium mit 3C-SiC-Einschlüssen von wenigen 10 nm Größe. In einer Tiefe von 400 nm findet man die etwa 170 nm dicke 3C-SiC-Schicht. Starke Kontrastvariationen innerhalb dieser Schicht zeigen eine hohe Dichte von Defekten an.

Abbildung 4.2(b) zeigt dieses Schichtsystem nach der Implantation von Helium ($E = 50 \text{ keV}$, $D = 8,0 \times 10^{16}/\text{cm}^2$). Es zeigt sich, daß ab einer Tiefe von etwa 240 nm eine fast vollständige Amorphisierung der Siliziumdeckschicht sowie eines Teils der SiC-Schicht stattgefunden hat. Es ist jedoch festzustellen, daß immer noch kristalline Einschlüsse in der amorphen

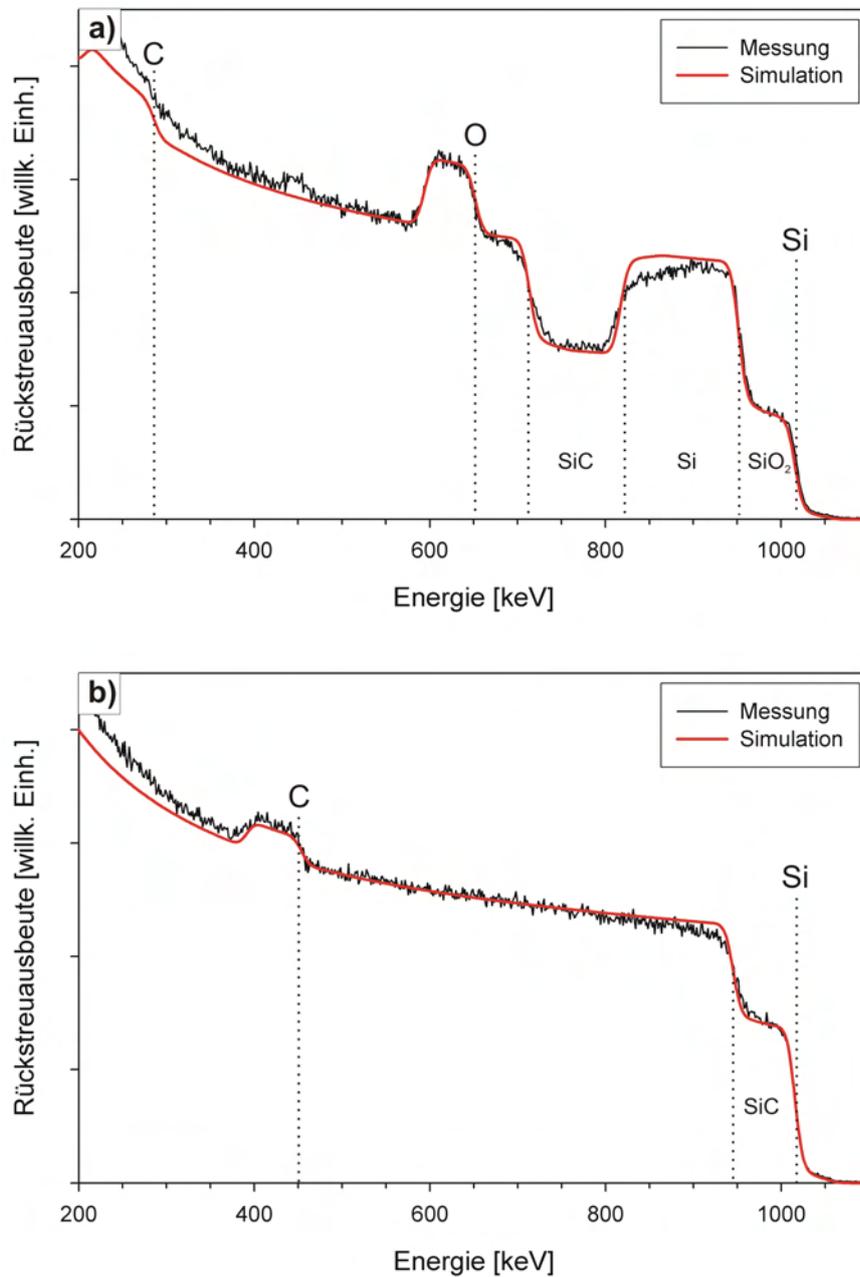


Abbildung 4.1: RBS-Messungen einer kohlenstoffimplantierten und getemperten Probe (a) und eines freigelegten 3C-SiC(001)-Pseudosubstrats (b) unter Verwendung eines 1,8 MeV He⁺-Ionenstrahls. Die gemessenen Spektren sind schwarz dargestellt, mittels RUMP erstellte Simulationen rot. Die Kanten der in den Schichtsystemen enthaltenen Elemente sind oberhalb der Spektren gekennzeichnet, die aus den Spektren zu entnehmende Schichtenfolge ist unterhalb des jeweiligen Spektrums angedeutet. Für die Messung des freigelegten Pseudosubstrats wurde die Probe um 40° gekippt, um eine höhere Teilenauflösung zu erreichen.

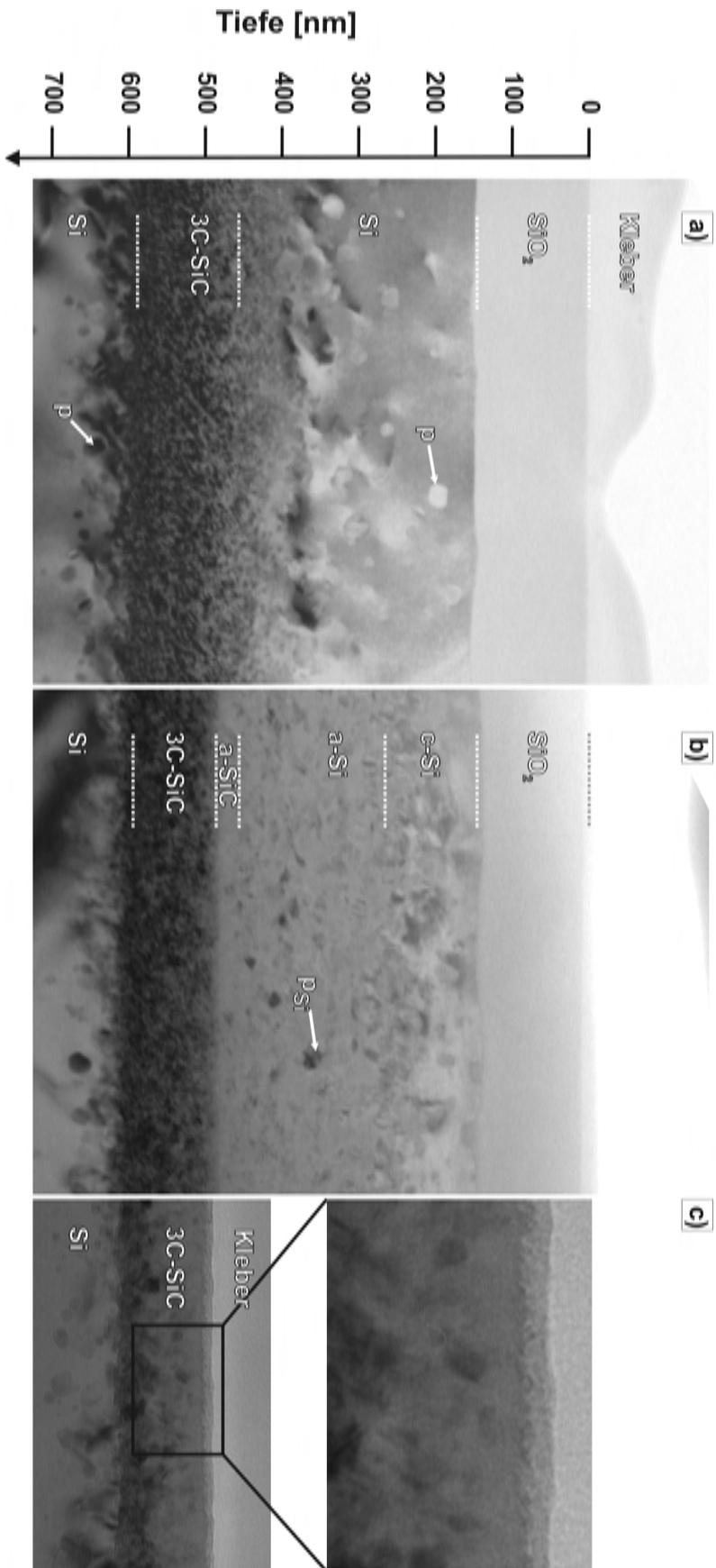


Abbildung 4.2: (a) XTEM-Hellfeldaufnahme einer kohlenstoffimplantierten und getemperten Probe. (b) zeigt dasselbe Schichtsystem nach der Amorphisierung eines Teils des Schichtsystems mittels Heliumimplantation ($E = 80 \text{ keV}$, $D = 8,0 \times 10^{16} / \text{cm}^2$, $T = 0^\circ \text{C}$). In (a) sind SiC-Präzipitate ober- und unterhalb der geschlossenen SiC-Schicht mit „p“ markiert, in (b) finden sich in der amorphen Siliziumschicht (a-Si) kristalline Siliziumeinschlüsse von maximal etwa 25 nm Durchmesser. Diese sind mit „psi“ gekennzeichnet.

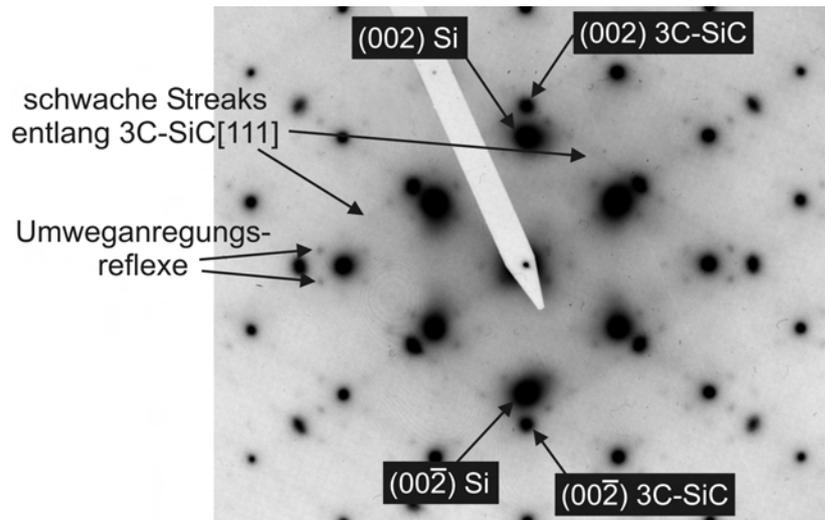


Abbildung 4.3: Feinbereichselektronenbeugungsaufnahme des oberflächennahen Bereichs der Probe aus Abbildung 4.2(c) entlang $[110]$ Si bzw. $[110]$ 3C-SiC. Neben den Reflexen von Si sind nur Reflexe, die durch Beugung an 3C-SiC-Netzebenen bzw. durch Umweganregung zustande kommen. Daneben sind leichte Streaks entlang der $\langle 111 \rangle$ 3C-SiC-Richtungen zu erkennen. Diese weisen auf die Existenz von Stapelfehlern bzw. Versetzungen auf $\{111\}$ -Ebenen hin.

Schicht vorhanden sind. Hierbei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließlich um Silizium, da infolge der höheren nuklearen Bremskraft in SiC und der bevorzugten Amorphisierung an der Si/SiC-Grenzfläche von einer vollständigen Amorphisierung der 3C-SiC-Präzipitate ausgegangen werden kann [48].

Nach dem Ätzen (Abbildung 4.2c) bleibt eine ~ 80 nm dicke SiC-Schicht mit einer relativ glatten Oberfläche zurück. Diese geringe Rauigkeit resultiert aus der abrupten amorph/kristallinen SiC/SiC-Grenzfläche des Schichtsystems nach der Amorphisierungsimplantation (Abbildung 4.2b). Des Weiteren kann ein etwa 10 nm dicker amorpher Film auf der Oberfläche festgestellt werden. Auf die Auswirkungen dieses Films auf die spätere Epitaxie und dessen Entfernung soll in Kapitel 5 näher eingegangen werden.

Aufschluß über die kristallinen Eigenschaften des Pseudosubstrats in Abbildung 4.2(c) und das Vorliegen eventueller Fehlorientierungen und Defekte liefert die Elektronenbeugungsaufnahme in Abbildung 4.3. Aus der relativen Lage der 3C-SiC-Reflexe zu den Siliziumreflexen lässt sich die Epitaxiebeziehung $(001) [110] \text{Si} \parallel (001) [110] \text{3C-SiC}$ ableiten. Da keine anderen SiC-Reflexe auftreten, lässt sich auf polytypenreines, zwillingsfreies 3C-SiC schließen. Streaks entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen von 3C-SiC zeigen plättchenförmige Defekte auf den $\{111\}$ -Ebenen der 3C-SiC-Schicht an. Defekte dieses Typs sind z.B. Stapelfehler oder Versetzungsringe.

Um das Auftreten von Fehlorientierungen über einen größeren Probenbereich (im mm^2 -Bereich) zu untersuchen, wurde eine Röntgenpolfigur des (111) 3C-SiC-Reflexes gemessen (Abbildung 4.4). Das Auftreten von nur vier Poldichtemaxima unter einem χ -Winkel von 54° bestätigt das Vorliegen einer **zwillingsfreien 3C-SiC-Schicht**. Dies ist insofern bemerkens-

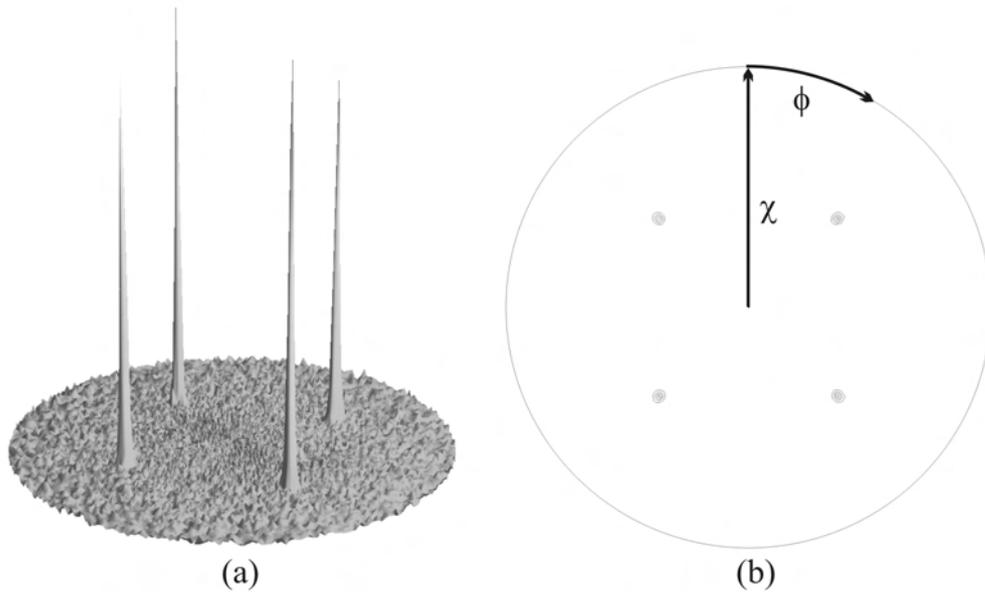


Abbildung 4.4: (111)3C-SiC-Polfigurmessung an einem 3C-SiC(001)-Pseudosubstrat unter einem 2θ -Winkel von $35,651^\circ$. Die vier Poldichtemaxima treten unter einem χ -Winkel von 54° auf, wie dies für die Messung an einer (001)-orientierten Probe zu erwarten ist. Die Abwesenheit weiterer Poldichtemaxima weist darauf hin, daß keine Zwillinge erster oder höherer Ordnung in der Schicht vorhanden sind. (Eine Polfigursimulation mit den zu erwarteten Positionen der Zwillinge erster und zweiter Ordnung findet sich in Abschnitt 5.2). (a) zeigt eine 3D-Darstellung und (b) eine 2D-Darstellung.

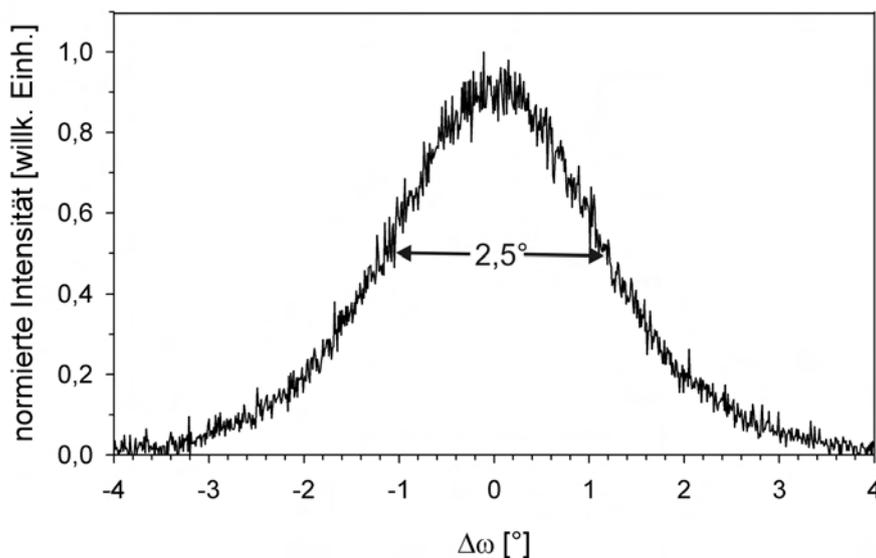


Abbildung 4.5: Rockingkurve um den (002)-Reflex von 3C-SiC. Die relativ große Halbwertsbreite von $2,5^\circ$ deutet auf eine hohe Dichte an Defekten, wie z.B. Stapelfehler, Versetzungen oder Antiphasengrenzen hin.

wert, als daß ein zwillingsfreies CVD-Wachstum von 3C-SiC auf Silizium sehr schwierig zu erreichen ist (siehe dazu auch Kapitel 5).

Die kristalline Qualität lässt sich durch Messung der Rockingkurve des (002)3C-SiC-Reflexes beurteilen (Abbildung 4.5). Die relativ große Halbwertsbreite dieser Rockingkurve von $2,5^\circ$ deutet auf eine hohe Zahl von Defekten hin. Da eine Interpretation der Halbwertsbreite der Rockingkurve als Verkippung einzelner Kristallite im vorliegenden Fall eher auszuschließen ist, ist die Verbreiterung auf das Vorliegen einer hohen Dichte von Versetzungen, Stapelfehlern oder Antiphasengrenzen zurückzuführen.

4.1.4 Oberflächenmorphologie

Neben den kristallinen Eigenschaften ist die Beschaffenheit der Oberfläche ein weiteres wichtiges Kriterium für die Verwendung der hier gezeigten 3C-SiC-Schichten als Substrat. Die AFM-Aufnahme in Abbildung 4.6 zeigt eine relativ glatte 3C-SiC-Oberfläche mit einer RMS-Rauhigkeit von 0,65 nm. Diese geringe Rauhigkeit lässt erwarten, daß die Oberfläche gut für ein defektarmes homo- oder heteroepitaktisches Wachstum geeignet ist. Es ist allerdings festzustellen, daß es relativ große absolute Höhenunterschiede von etwa 11 nm gibt. Außerdem lässt die AFM-Aufnahme eine relativ kurzwellige Rauhigkeit erkennen, was unter Umständen zur Defektbildung durch Nukleation an geneigten Facetten bei der Homo- und Heteroepitaxie führen kann. Die Politur von SiC-Oberflächen ist Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten [77]. Die Pseudosubstrate erlauben wegen der geringen Schichtdicke nur eine kurze Polierbehandlung, bei der nicht viel Material abgetragen werden darf.

Einen deutlichen Einfluß auf die Rauigkeit der SiC-Oberfläche hat die Zusammensetzung der Atmosphäre beim Tempersschritt. Diese ist kritisch für den Prozess, da das Tempern ohne die sonst bei so hohen Temperaturen üblichen Schutzschichten ausgeführt wird. Befinden sich sehr geringe Mengen an Sauerstoff in der Atmosphäre, so kommt es zu einer unvollständigen Oxidation der Siliziumoberfläche unter Bildung von SiO. Da SiO bei hohen Temperaturen flüchtig ist, kommt es zu einem Anätzen der Siliziumoberfläche mit Bildung von grubenförmigen Strukturen. Abbildung 4.7a zeigt eine AFM-Aufnahme der Oberfläche einer kohlenstoffimplantierten und getemperten Probe. Der Sauerstoffanteil in der Temperatmosphäre wird durch den Ar-Gasfluß bestimmt. Durch einen Ar-Fluß von 1 l/m statt 0,3 l/m war der Sauerstoffanteil in der Temperatmosphäre so gering, daß es zu einer deutlich feststellbaren Bildung von Gruben mit einer Tiefe von maximal etwa 75 nm kam. Amorphisiert man ein solches Schichtsystem durch Implantation von Helium, so wirken die Gruben in der SiO₂-Schicht als Maskenöffnung, und die Rauigkeit überträgt sich beim Ätzen auf die SiC-Oberfläche (Abbildung 4.7b). Eine genaue Kontrolle des Sauerstoffgehaltes in der Tempergasatmosphäre ist also wichtig für die Erzeugung glatter Oberflächen der 3C-SiC-Pseudosubstrate.

4.1.5 Kontaminationen

Die lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines 3C-SiC(001)-Pseudosubstrats in Abbildung 4.8 zeigt, daß sich bei der Freilegung makroskopische Löcher bilden. Deren Dichte lässt sich zu etwa $2-3 \times 10^3 / \text{cm}^2$ abschätzen. Die Abbildungen 4.9a und b zeigen REM-Aufnahmen solcher Löcher im Sekundär- bzw. Rückstreuелеktronenkontrast. Es zeigt sich, daß das hier abgebildete Loch noch von einer dünnen SiC-Schicht bedeckt ist. Unterhalb lässt sich unter Ausnutzung des Rückstreuелеktronenkontrastes feststellen, daß das

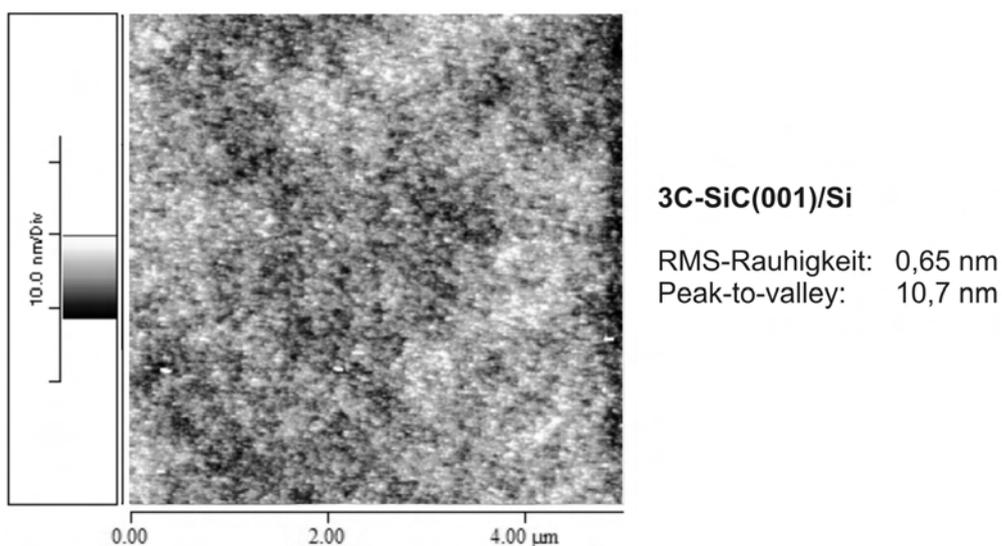


Abbildung 4.6: AFM-Aufnahme eines $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitts der Oberfläche eines 3C-SiC(001)-Pseudosubstrats.

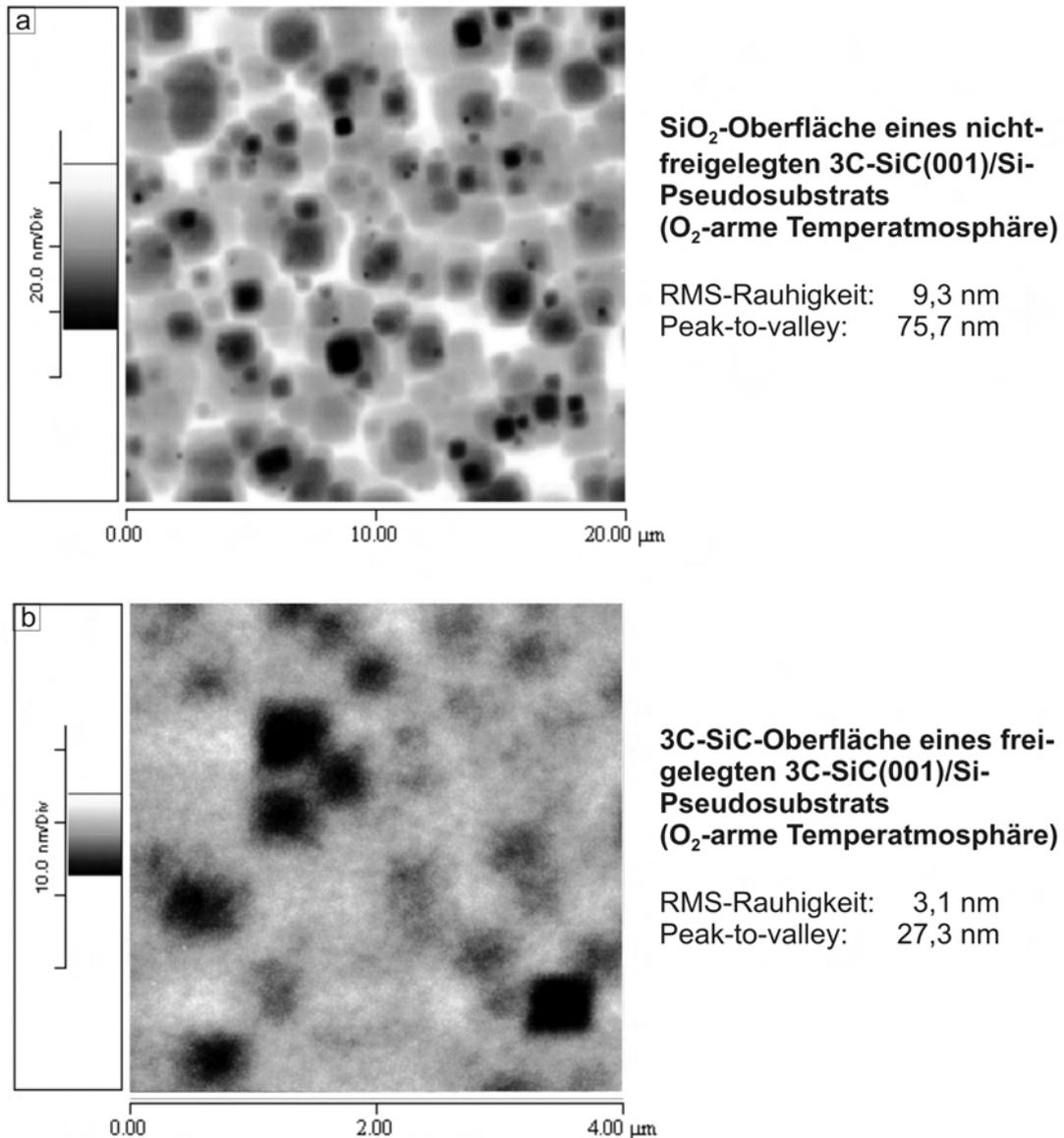


Abbildung 4.7: (a) AFM-Aufnahme der SiO₂-Oberfläche einer kohlenstoffimplantierten und in sauerstoffarmer Atmosphäre (0,3 l/m) getemperten Probe. (b) zeigt eine AFM-Messung der 3C-SiC-Oberfläche der Probe aus (a) nach der amorphisierenden He-Implantation und naßchemischen Freilegung.

Siliziumsubstrat entlang der {111}-Facetten angeätzt wurde und somit pyramidenförmige Hohlräume entstanden sind.

Da eine Bildung von makroskopischen Defekten bei der Ionenimplantation von Kohlenstoff bzw. den angeschlossenen Temper- und Amorphisierungsschritten unwahrscheinlich ist, muss die Ursache hierfür eine andere sein.

Eine Untersuchung der Oberfläche einer kohlenstoffimplantierten und getemperten Probe mittels SEM ergibt, daß man vereinzelt Strukturen wie in Abbildung 4.10 findet. Diese Struk-



Abbildung 4.8: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines 3C-SiC(001)-Pseudosubstrates. Es sind deutlich nahezu quadratisch begrenzte Vertiefungen in der SiC-Schicht zu erkennen.

turen bestehen aus aus der Probenoberfläche ausgetretenem Material, wobei sich neben diesen Oberflächenausscheidungen kleine Löcher finden. Unter Ausnutzung des Sekundärelektronenkontrastes (Abbildung 4.10) lässt sich feststellen, daß um eine solche Kontamination meist eine Vertiefung in der SiO_2 -Schicht vorliegt. Diese Vertiefungen und Löcher können so tief sein, daß im nachfolgenden Amorphisierungsschritt die SiC-Schicht komplett amorphisiert wird und die SiC-Schicht beim naßchemischen Freilegen unterätzt wird. Zurück bleiben dann Löcher in der Pseudosubstratoberfläche mit seitlichen Unterätzungen der SiC-Schichten.

Zur genaueren Charakterisierung der Oberflächenverunreinigungen wurden EDX-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 4.11 zeigt EDX-Spektren der geschädigten und der ungeschädigten Stelle des getemperten Schichtsystems im Vergleich. Man erkennt deutlich eine Schulter am linken Ausläufer des Siliziumpeaks, welcher eindeutig Aluminium zugeordnet werden kann. Um den Ursprung dieser Aluminiumkontamination genauer einzugrenzen, wurde mittels SIMS ein Tiefenprofil von Aluminium gemessen. Das Al-Profil in Abbildung 4.12 zeigt eine starke Ähnlichkeit mit einem etwa gaußförmigen Implantationsprofil, womit der Schluß nahe liegt, daß die Quelle der Kontamination im Ionenimplanter zu suchen ist. Da es sich um eine implantierte Kontamination handelt, ist ferner davon auszugehen, daß das Aluminium aus einem Bereich vor der Beschleunigungsstrecke des Implanters zu suchen ist. Tatsächlich bestehen einige der strahlformenden Blenden vor der Beschleunigungsstrecke des Implanters aus Aluminium. Der Austausch einer dieser Blenden zwischen Strahlblende und Beschleunigungsstrecke (Abbildung 3.1) durch eine Graphitblende ergab eine Redukti-

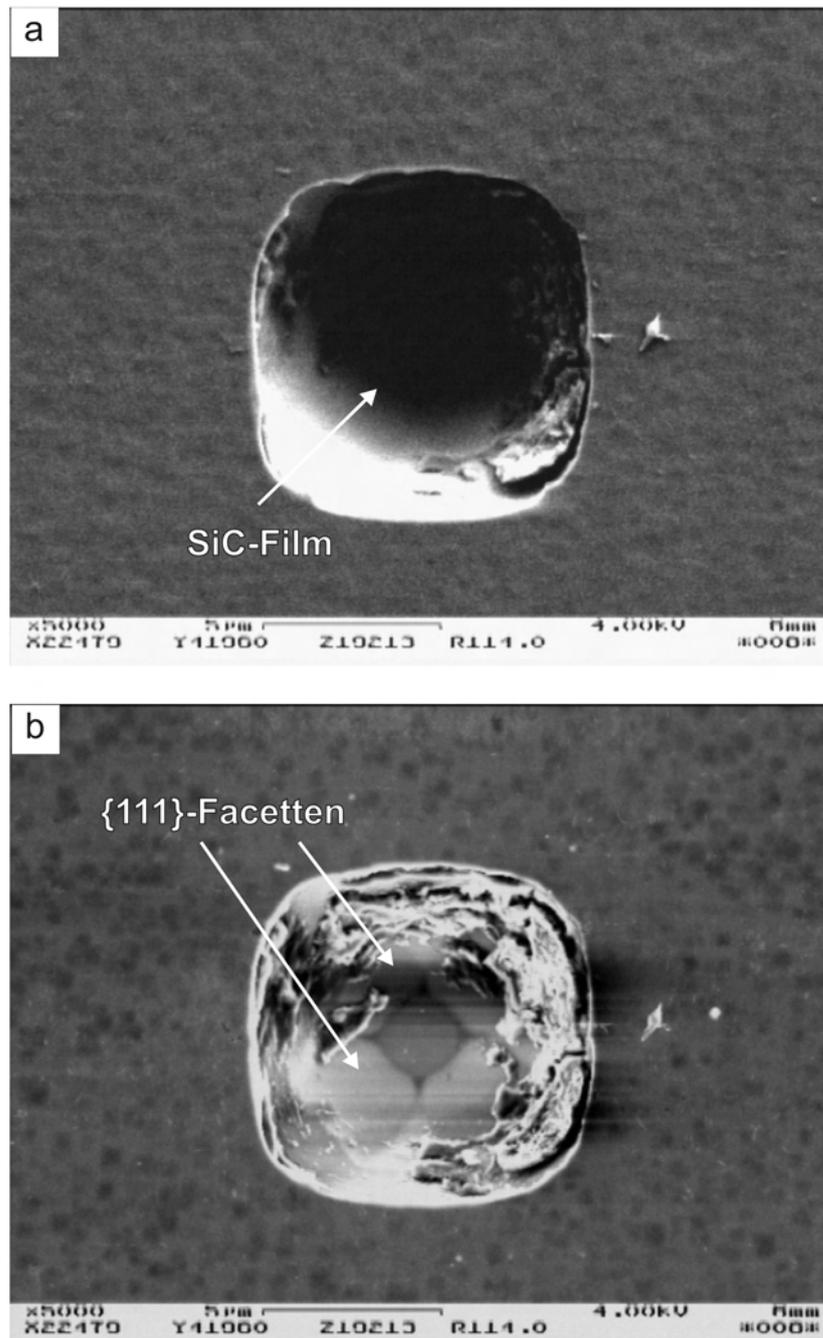


Abbildung 4.9: SEM-Aufnahmen der Oberfläche der Probe aus Abbildung 4.8 im Sekundärelektronenkontrast (a) und Rückstreuelektronenkontrast (b). (a) zeigt eine Vertiefung in der SiC-Oberfläche. (b) lässt erkennen, daß das Siliziumsubstrat unterhalb der SiC-Schicht entlang der $\{111\}$ -Ebenen angeätzt worden ist und pyramidenförmige Hohlräume entstanden sind.



Abbildung 4.10: SEM-Aufnahme einer Kontamination auf der SiO₂-Oberfläche einer kohlenstoffimplantierten und getemperten Probe im Sekundärelektronenkontrast. Es ist deutlich zu erkennen, daß es neben der Oberflächenausscheidung zur Bildung von Löchern (mit „V“ markiert) kommt. Außerdem ist der gesamte Bereich dieses Makrodefekts leicht vertieft.

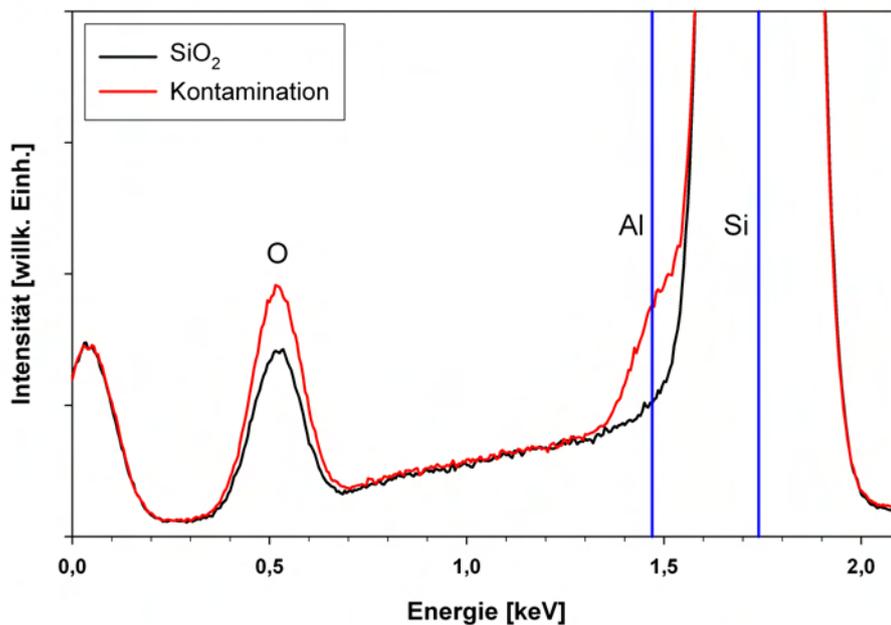


Abbildung 4.11: EDX-Spektrum einer unkontaminierten Probenstelle einer kohlenstoffimplantierten und getemperten Probe (schwarz) im Vergleich mit einem EDX-Spektrum, welches an der Probenstelle aus Abbildung 4.10 aufgenommen wurde (rot). Die Energien der K_α-Übergänge von Silizium und Aluminium sind durch blaue senkrechte Linien gekennzeichnet.

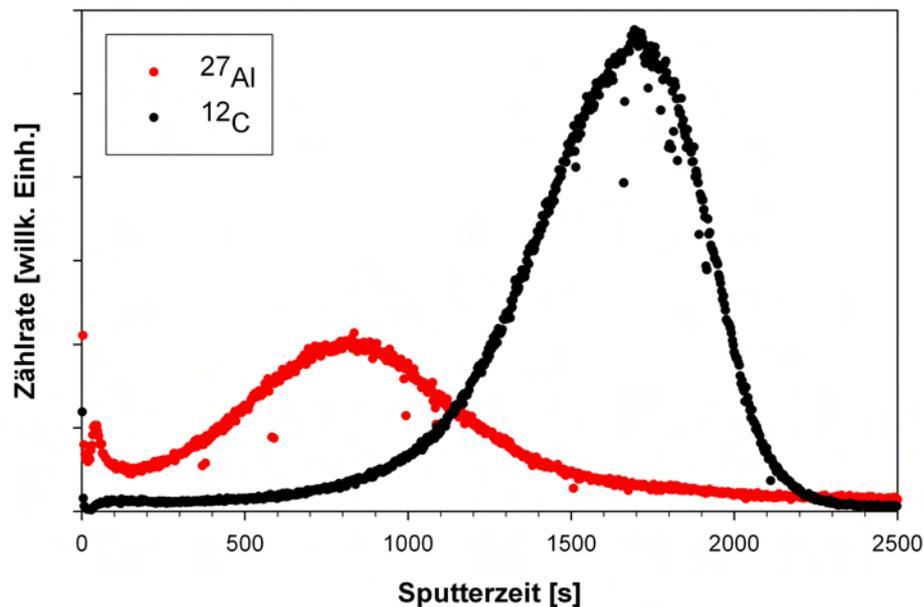


Abbildung 4.12: SIMS-Messung an einer kohlenstoffimplantierten Probe. Über die Position des Maximums der Kohlenstoffverteilung (schwarz) läßt sich die Position des Peaks der Aluminiumverteilung (rot) zu ~ 220 nm abschätzen. Unter Berücksichtigung von Hochdosiseffekten passt diese Reichweite zur eingestellten Energie des Beschleunigers von 160 keV.

on der Dichte an Löchern um mehr als eine Größenordnung.

Die Frage, warum implantiertes Aluminium bei einem Tempersschritt an die Oberfläche diffundiert, lässt sich beantworten, wenn man berücksichtigt, daß die Bildungsenthalpie für Al_2O_3 günstiger ist als die für SiO_2 . Damit wird verständlich, wie sich bei diesem Prozess Löcher in der SiO_2 -Schicht bilden können: Eine anfänglich gebildete, stabile SiO_2 -Schicht wird durch an die Oberfläche diffundiertes Aluminium zugunsten der Bildung von Al_2O_3 reduziert. Läuft dieser Prozess über die Bildung von bei hohen Temperaturen flüchtigem SiO ab, so entstehen Vertiefungen bzw. Löcher in der Oberfläche.

Proben, die in einem aluminiumfreien Ionenimplanter am Surrey Ion Beam Center in Guildford (UK) implantiert wurden, zeigen nach der Freilung immer noch eine, wenn auch wesentlich geringere Anzahl an Löchern. Die Vermutung liegt nahe, daß diese Löcher ähnlich entstehen, wie im Falle einer Aluminiumkontamination. Es ist denkbar, daß jegliche Art von Partikeln bei der Oxidation zur Ausbildung von Vertiefungen in der SiO_2 -Schicht führen kann, welche tief genug sind, um zu einer kompletten Amorphisierung der SiC-Schicht und damit zu einem Unterätzen der 3C-SiC-Schicht beim naßchemischen Freilegen beizutragen. Eine drastische Reduktion der Anzahl dieser Defekte wird daher erst beim Transfer des kompletten Prozesses in eine Reinraumumgebung erwartet.

Insgesamt lässt sich also feststellen, daß die Bildung von ausgedehnten Defekten in den frei-

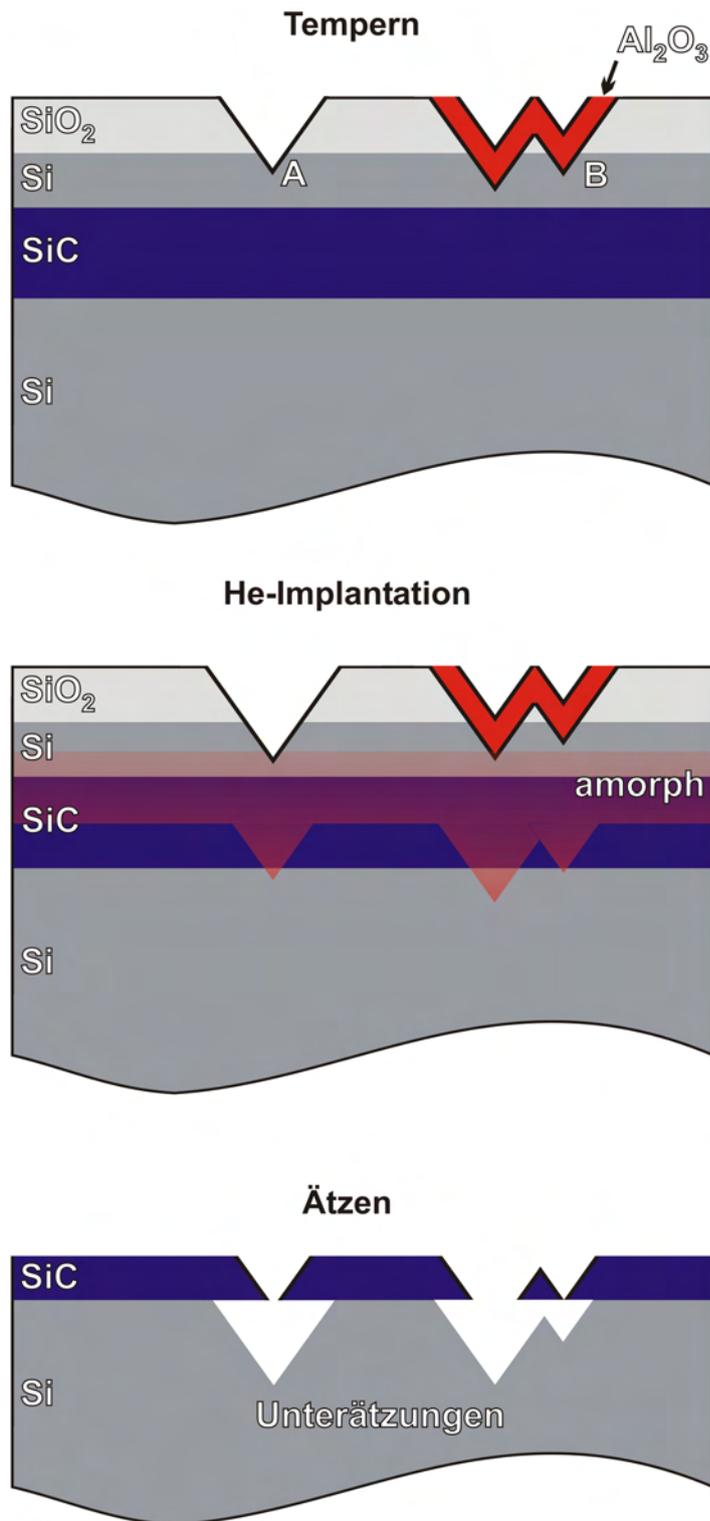


Abbildung 4.13: Modellvorstellung zur Bildung makroskopischer Unterätzungen der SiC-Schicht. Vertiefungen in der SiO_2 -Schicht entstehen entweder durch unvollständige Oxidation von Silizium und Bildung von flüchtigem SiO durch Sauerstoffmangel in der Temperatmosphäre (A) oder durch Diffusion von Aluminiumkontaminationen an die Oberfläche unter Reduktion der SiO_2 -Schicht (B). Diese Vertiefungen wirken im folgenden Heliumimplantationsschritt als Maskenöffnungen, was dazu führt, daß eine Amorphisierung bis ins Siliziumsubstrat erfolgen kann. Somit kommt es beim Ätzschritt zur Unterätzung der SiC-Schicht unter Ausbildung von pyramidenförmigen Hohlräumen.

gelegten SiC-Schichten auf eine unvollständige Oxidation von Silizium und somit auf eine Bildung von Vertiefungen in der SiO₂-Deckschicht zurückzuführen ist. Die unvollständige Oxidation kann z.B. auch auf die Ausdiffusion von implantiertem Aluminium an die Oberfläche unter Bildung von Löchern im SiO₂ zurückzuführen sein. Die gebildeten Vertiefungen bzw. Löcher wirken als Maskenöffnungen bei der Heliumimplantation, womit es zur Amorphisierung eines größeren Teils der SiC-Schicht bis ins Siliziumsubstrat kommen kann. Im nachfolgenden Ätzschritt kommt es dann zur Unterätzung der SiC-Schicht unter Ausbildung der in Abbildung 4.8 bzw. 4.9 gezeigten Strukturen. Die hier diskutierte Modellvorstellung zur Bildung dieser Defekte ist noch einmal schematisch in Abbildung 4.13 dargestellt.

4.2 3C-SiC(111)-Pseudosubstrate

Wie bereits eingangs erwähnt, sind (111)-orientierte 3C-SiC-Substrate für die Epitaxie von hexagonalen III-V- und II-VI-Halbleitern wie z.B. GaN oder ZnO interessant. Die Ionenstrahlsynthese vergrabener (111)-orientierter 3C-SiC-Schichten wurde in [123] gezeigt, wobei sich zu (001)-orientierten Schichten abweichende Schichtdicken zeigten. An dieser Stelle soll untersucht werden, inwiefern der oben dargestellte Prozess zur Herstellung von SiC-Pseudosubstraten auch für (111)-orientierte 3C-SiC-Oberflächen auf Silizium geeignet ist. Zur Herstellung der 3C-SiC(111)-Pseudosubstrate wurden dieselben Parameter wie bei der Synthese von (001)-orientierten Pseudosubstraten gewählt.

4.2.1 Stöchiometrie und Schichtdicken

Abbildung 4.14a zeigt RBS-Spektren einer kohlenstoffimplantierten und getemperten Si(111)-Probe. Das Schichtsystem besteht analog zu den (001)-orientierten Proben aus einer etwa 170 nm dicken SiO₂-Deckschicht, einer 280 nm dicken 3C-SiC-Präzipitate enthaltenden Siliziumschicht, sowie einer 155 nm dicken SiC-Schicht. Es ist anzumerken, daß es hier trotz Verwendung der gleichen Parameter wie im Falle der Ionenstrahlsynthese von (001)-Pseudosubstraten zu Abweichungen in der Schichtdicke der SiO₂- und der SiC-Schicht kommt. Hierbei erklärt sich die dickere SiO₂-Schicht durch eine höhere Oxidationsrate [146] für (111)-orientiertes Silizium. Die Abnahme der Dicke der SiC-Schicht ist in Einklang mit den Beobachtungen in [123] und deutet auf einen höheren Anteil an Kohlenstoff in den isolierten SiC-Ausscheidungen oberhalb der SiC-Schicht hin. Abbildung 4.14 zeigt, daß sich auch hier ein nahezu kastenförmiges Kohlenstoffprofil ausbildet, wie der Vergleich mit der Simulation (rot) ergibt. Nach der Amorphisierung des Schichtsystems mittels Heliumimplantation und dem naßchemischen Ätzschritt erhält man eine fast 100 nm dicke SiC-Schicht auf Silizium (Abbildung 4.14b). Auch im Falle der Verwendung von Si(111) ist keine Abweichung von der 1:1-Stöchiometrie in der SiC-Schicht feststellbar.

4.2.2 Innere Grenzflächen und kristalline Struktur

In Abbildung 4.15a ist eine Querschnitts-TEM-Aufnahme einer kohlenstoffimplantierten und getemperten Si(111)-Probe gezeigt. Aus dieser Aufnahme lässt sich die Dicke der SiO₂-Schicht zu 180 nm, die Dicke der Siliziumschicht mit 3C-SiC-Präzipitaten zu 285 nm und die Dicke der geschlossenen 3C-SiC-Schicht zu 155 nm bestimmen. Diese Beobachtungen stimmen gut mit den Werten aus der RBS-Analyse überein. Nach der Heliumimplantation zeigt sich auch hier die Bildung einer amorphen Schicht mit kleinen kristallinen Einschlüssen (Abbildung 4.15b). Diese amorphe Schicht beginnt bei einer Tiefe von ~280 nm und weist eine Dicke von 200 nm auf. Wie im Falle der (001)-orientierten Pseudosubstrate ist auch hier die amorph/kristalline SiC/SiC-Grenzfläche sehr glatt, was eine sehr glatte Oberfläche des (111)-orientierten Pseudosubstrats nach dem Ätzen erwarten lässt. Dieser Zustand ist in Abbildung 4.15c dargestellt.

Die Hellfeld-Aufnahme zeigt, daß eine gewisse, sehr kurzweilige Oberflächenrauigkeit des freigelegten 3C-SiC(111)-Pseudosubstrats vorliegt. Eine Quantifizierung kann allerdings nur anhand von AFM-Aufnahmen (Kapitel 4.2.3) erfolgen.

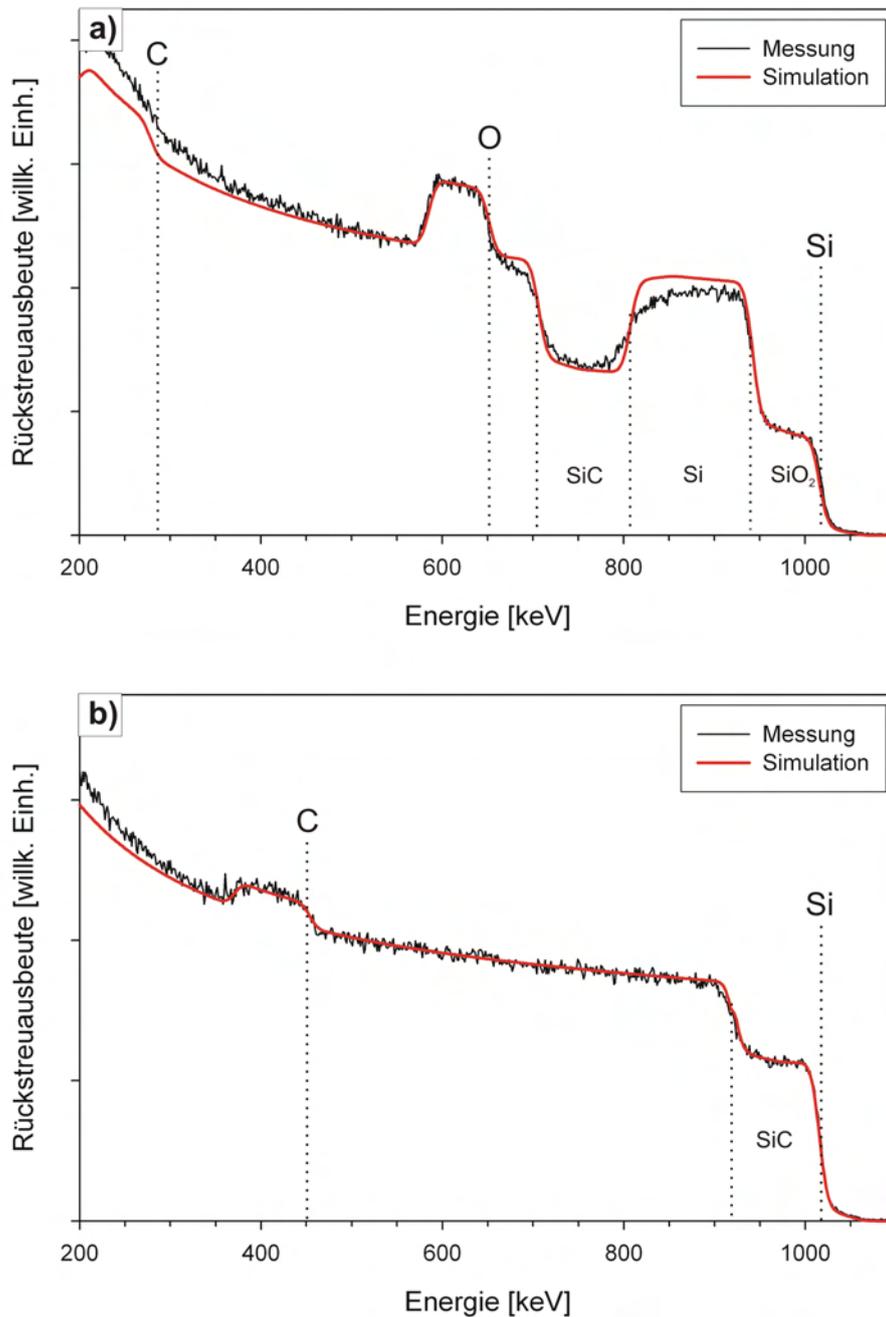


Abbildung 4.14: RBS-Messungen mit 1,8 MeV He^+ -Ionen (a) einer kohlenstoffimplantierten und getemperten Probe und (b) eines freigelegten 3C-SiC(111)-Pseudosubstrats. Die gemessenen Spektren sind schwarz dargestellt, mittels RUMP erstellte Simulationen rot. Die Kanten der in den Schichtsystemen enthaltenen Elemente sind oberhalb der Spektren gekennzeichnet, die aus den Spektren zu entnehmende Schichtenfolge ist unterhalb des jeweiligen Spektrums angedeutet. Für die Messung des freigelegten Pseudosubstrats wurde die Probe um 40° gekippt, um eine höhere Teifenauflösung zu erreichen.

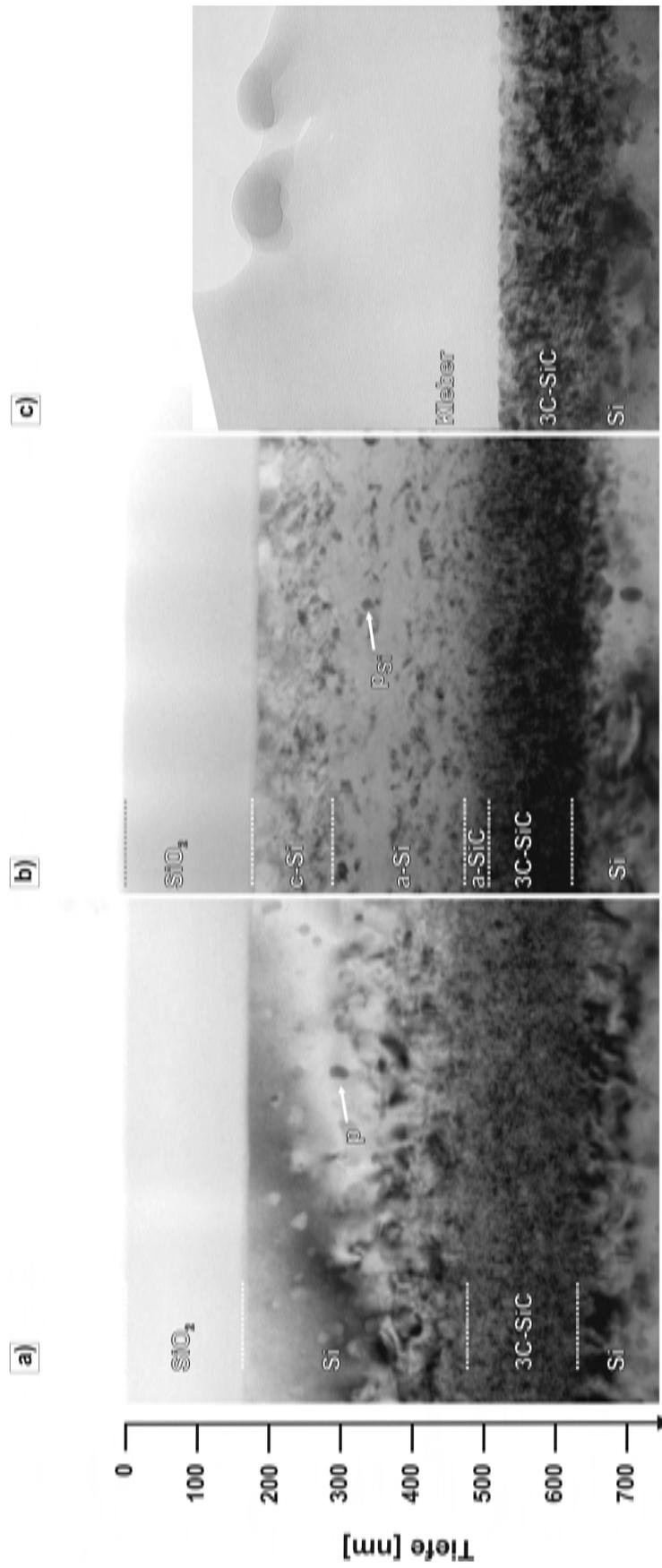


Abbildung 4.15: XTEM-Hellfeldaufnahmen einer kohlenstoffimplantierten und getemperten Si(111)-Probe (a). (b) zeigt dasselbe Schichtsystem nach der Amorphisierung eines Teils des Schichtsystems mittels Heliumimplantation. In (c) ist diese Probe nach der Entfernung der amorphen Deckschichten durch nasschemisches Ätzen dargestellt. In (a) ist eine SiC-Ausscheidung in der Siliziumdeckschicht mit „p“ markiert, in (b) finden sich wie im Falle der (001)-orientierten Proben in der amorphen Siliziumschicht (a-Si) kristalline Siliziumeinschlüsse von maximal etwa 25 nm Durchmesser. Eine solche Ausscheidung ist beispielhaft mit „p_{Si}“ gekennzeichnet.

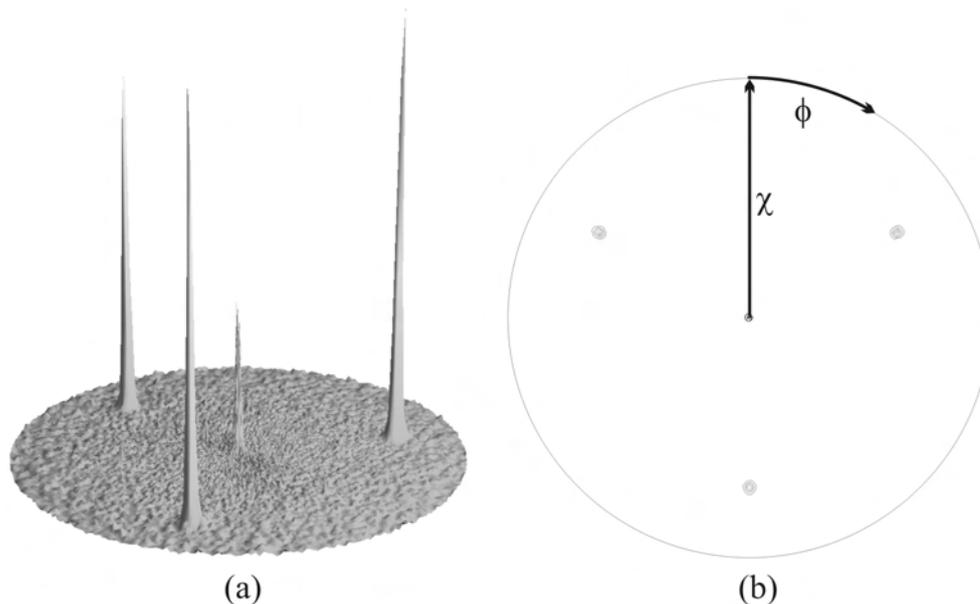


Abbildung 4.16: (111)3C-SiC-Polfigurmessung an einem 3C-SiC(111)-Pseudosubstrat unter einem 2θ -Winkel von $35,651^\circ$. Neben dem Poldichtemaximum bei $\chi=0^\circ$ treten bei χ -Winkeln drei weitere Poldichtemaxima bei $\chi=70,5^\circ$ auf. Da keine weiteren Poldichtemaxima feststellbar sind, kann geschlossen werden, daß die 3C-SiC-Schicht weitgehend zwillingsfrei ist. Abbildung (a) zeigt eine 3D-Darstellung und (b) eine 2D-Darstellung.

Elektronenbeugungsaufnahmen an (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten sind qualitativ identisch mit Beugungsaufnahmen an (001)-orientierten Proben. Es kann also auch hier auf das Nichtvorhandensein von Zwillingen und das Vorliegen von plättchenförmigen Defekten auf $\{111\}$ -Ebenen (Versetzungsringe und Stapelfehler) geschlossen werden.

Die Zwillingsfreiheit der ionenstrahlsynthetisierten, freigelegten 3C-SiC-Schicht auf (111)Si zeigt sich auch in der Röntgenpolfigur des (111)3C-SiC-Reflexes in Abbildung 4.16. Neben einem Poldichtemaximum bei $\chi = 0^\circ$ und drei weiteren Poldichtemaxima bei $\chi = 70,5^\circ$ im Abstand von 120° in ϕ , sind keine weiteren Poldichtemaxima feststellbar. Damit ist nachgewiesen, daß es zu keinerlei meßbarer Zwillingsbildung beim Syntheseprozess der 3C-SiC-Schicht gekommen ist.

Vergleicht man die Breite der Rockingkurve (hier nicht gezeigt) um den unverkippten (111)-3C-SiC-Reflex von $2,4^\circ$, so fällt auf, daß dieser Wert etwas geringer ist als der korrespondierende Wert des (002)-3C-SiC-Reflexes für ein (001)-orientiertes 3C-SiC-Pseudosubstrat. Dies läßt den Schluß zu, daß in beiden Pseudosubstrattypen in etwa dieselbe Dichte an ausgedehnten Defekten wie in (001)-orientierten Pseudosubstraten vorliegt.

4.2.3 Oberflächenmorphologie

Eine quantitative Aussage über die Rauigkeit der Oberfläche der (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstrate läßt sich durch AFM-Messungen gewinnen. Abbildung 4.17 zeigt einen $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ großen Scan der freigelegten Oberfläche. Es ergibt sich für die RMS-Rauigkeit

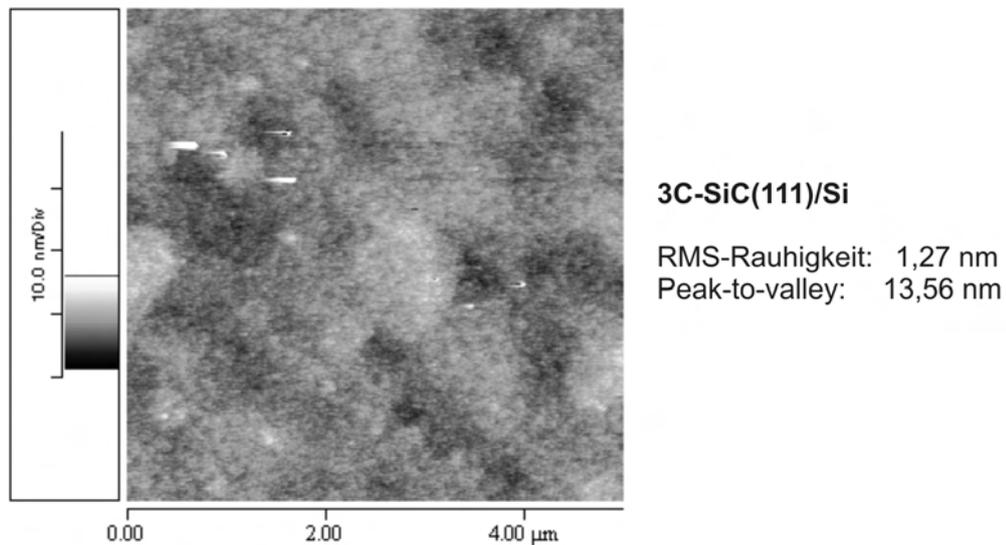


Abbildung 4.17: AFM-Aufnahme eines $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitts der Oberfläche eines 3C-SiC(001)-Pseudosubstrats.

ein Wert von 1,38 nm und ein maximaler Höhenunterschied von 13,56 nm gegenüber 0,65 nm bzw. 10,7 nm im Falle eines (001)-orientierten Pseudosubstrats. Die Ursache für diesen Unterschied in den Oberflächenrauigkeiten ist bisher ungeklärt. Es ist allerdings zu erwarten, daß ebenso wie im Falle der (001)-orientierten 3C-SiC-Oberflächen ein kurzer chemomechanischer Polierschritt [147] zu einer deutlichen Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit führt.

4.3 Fazit

In diesem Abschnitt wurde die Synthese von großflächigen 3C-SiC-Pseudosubstraten mit einem Durchmesser von 100 mm unter Verwendung von (001)- und (111)-orientiertem Silizium vorgestellt. Röntgendiffraktions- und TEM-Untersuchungen zeigen, daß die so hergestellten, etwa 80 bis 100 nm dicken SiC-Schichten der Pseudosubstrate aus polytypenreinem 3C-SiC bestehen und frei von Zwillingen und anderen Fehlorientierungen sind. Rockingkurven um den symmetrischen (002)- bzw. (111)-Reflex von 3C-SiC ergeben eine Halbwertsbreite von etwa $2,5^\circ$ für beide Substrattypen. Dies lässt auf eine in etwa gleich hohe Konzentration von Stapelfehlern bzw. Versetzungen in den 3C-SiC-Schichten schließen.

AFM-Messungen zeigen im Falle der 3C-SiC(001)-Substrate eine Rauigkeit von 0,65 nm und im Falle der (111)-orientierten Pseudosubstrate einen Wert von 1,27 nm. Beide Werte sind bereits relativ gering, was eine gute Epitaxie von SiC, GaN oder anderen „wide-band-gap“-Halbleitern auf diesen Substraten erwarten lässt. Polierversuche mittels CMP [147] haben gezeigt, daß sich die RMS-Rauhigkeit im Falle der (001)-Pseudosubstrate auf unter 0,5 nm verringern lässt. Eine ähnliche Verringerung der Rauigkeit wird für (111)-orientierte Substrate erwartet.

Kapitel 5

3C-SiC-Schichten

In diesem Kapitel sollen Experimente zur Homoepitaxie von 3C-SiC auf ionenstrahlsynthetisierten 3C-SiC-Pseudosubstraten mittels C_{60} -Molekularstrahlepitaxie vorgestellt werden und mit heteroepitaktischen SiC-Schichten auf (001) orientiertem Silizium verglichen werden. Dieser Teil der vorliegenden Arbeit enthält Ergebnisse, die in Zusammenarbeit mit Dr. Sascha Schreiber [13] erzielt worden sind. An dieser Stelle soll die Darstellung deshalb bewußt auf das Wesentliche beschränkt bleiben, da hier hauptsächlich die Eignung der SiC-Pseudosubstrate für die Homo- und Heteroepitaxie untersucht werden soll. Eine weitaus ausführlichere Darstellung der verwendeten Methode und eine umfassendere Diskussion der Ergebnisse sind in [13] zu finden.

5.1 C_{60} -Molekularstrahlepitaxie

5.1.1 Verfahren

Arbeiten von Hamza et al. [148, 149, 150, 151] zeigen, daß eine polytypenreine Abscheidung von 3C-SiC-Schichten auf Siliziumsubstraten mittels C_{60} -MBE unter bestimmten Bedingungen möglich ist. Dabei wird in den Arbeiten von Hamza et al. eine reine C_{60} -Deposition durchgeführt, welche bei ausreichend hohen Substrattemperaturen (>810 °C) zu einem Wachstum von 3C-SiC-Schichten führt. Die qualitativ besten SiC-Schichten hinsichtlich der Textur konnte Schreiber bei Substrattemperaturen von 900 - 950 °C herstellen [41]. Einen großen Einfluß auf die Polytypenreinheit haben hierbei die Vakuumbedingungen bei der Deposition. Reine 3C-SiC-Schichten ohne Einschlüsse nicht-kubischer Polytypen lassen sich bei Restgasdrücken $< 10^{-6}$ mbar erzielen [41].

Ein Nachteil der alleinigen Deposition von C_{60} ergibt sich aus der für stöchiometrisches SiC-Wachstum nötigen Diffusion von Silizium zu den wachsenden SiC-Keimen hin, was im Prozeßverlauf zu Hohlraumbildung im Siliziumsubstrat unterhalb der wachsenden SiC-Schicht führt [41, 13]. Abbildung 5.1 zeigt eine mit C_{60} -MBE ohne Silizium-Kodeposition gewachsene SiC-Schicht und die dabei auftretenden Hohlräume.

Ein Ausweg wird in [13] durch Kodeposition von Silizium durch Elektronenstrahlverdampfen aufgezeigt. Durch geeignete Wahl des Si:C-Verhältnisses bei der Deposition lassen sich komplett hohlraumfreie SiC-Schichten auf Silizium herstellen.

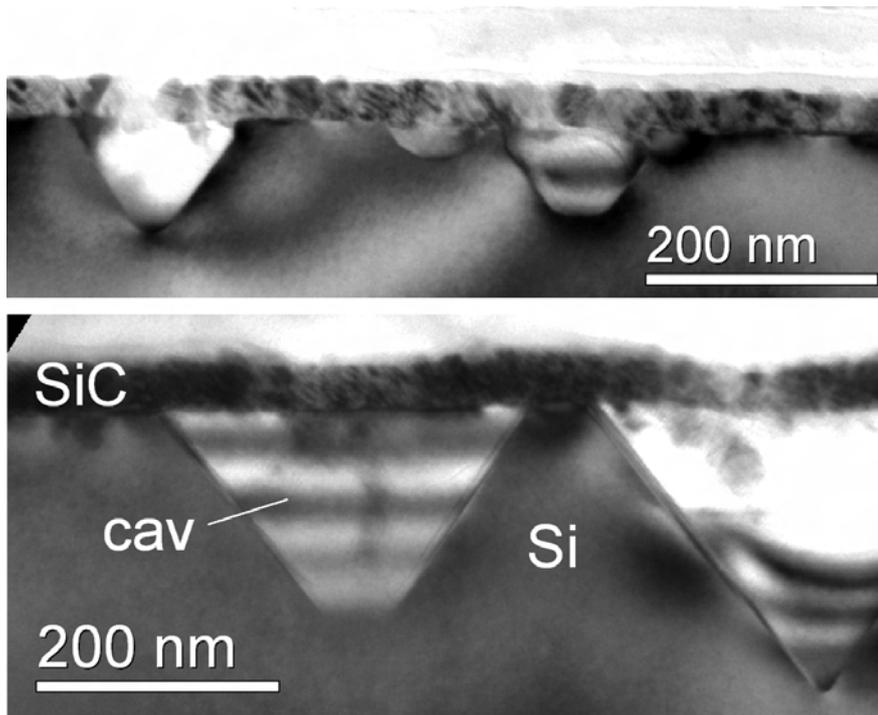


Abbildung 5.1: Querschnitts-TEM-Aufnahme einer mittels C_{60} -MBE bei 950 °C auf Silizium abgeschiedenen SiC-Schicht. Da keine Silizium-Kodeposition stattfand, kam es zur Ausbildung ausgehnter Hohlräume („cav“) unterhalb der SiC-Schicht.

Bei der Verwendung von SiC-Pseudosubstraten ist eine Diffusion von Silizium durch das Substrat vernachlässigbar gering, weshalb in diesem Falle eine Kodeposition von Silizium zum Schichtwachstum unentbehrlich ist.

5.1.2 Anlage zur C_{60} -MBE von 3C-SiC-Schichten

Abbildung 5.2 zeigt schematisch die UHV-Anlage zur Synthese von 3C-SiC-Schichten durch Deposition von Silizium und C_{60} . Ein Pumpsystem, bestehend aus einer Drehschieber- und einer Turbomolekularpumpe erlaubt einen Basisdruck von etwa $2 \cdot 10^{-9}$ mbar, wobei die Restgaszusammensetzung mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers ((11) in Abbildung 5.2) überwacht werden kann.

Als C_{60} -Quelle dient eine konventionelle Effusionszelle (10) mit Bornitrid-Tiegel. Die Verdampfungstemperatur wird mit einem Typ-C-Thermoelement in der Zelle gemessen und mittels PID-Regelung auf dem Sollwert konstant gehalten. Ein manuell von außen bewegbarer Shutter erlaubt ein Unterbrechen des Fullerenflusses zu jedem Zeitpunkt des Prozesses. Ein Elektronenstrahlverdampfer (9) ermöglicht ein simultanes Deponieren von Silizium. Die Aufdampfraten für C_{60} und Silizium können mit separaten Schwingquarz-Schichtdickenmessern (7) und (8) bestimmt werden.

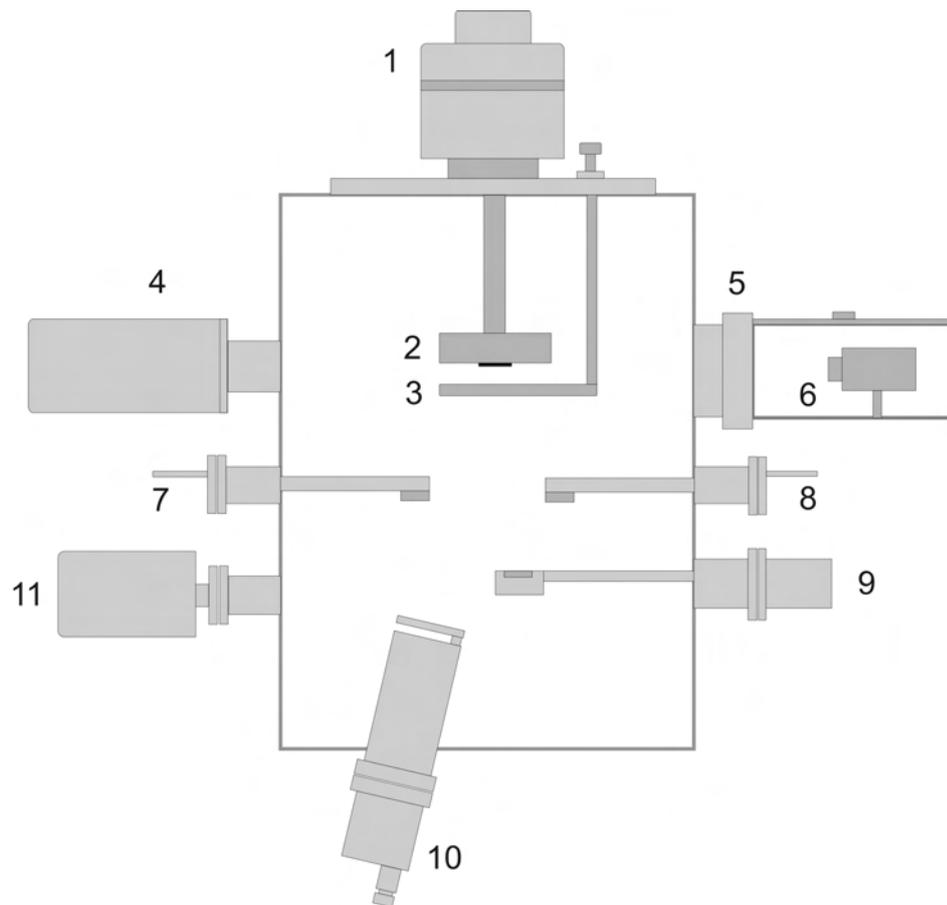


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der UHV-Anlage zur SiC-Synthese; 1: Probenmanipulator, 2: Substratheizer, 3: Substrat-Shutter, 4: RHEED-Elektronenkanone, 5: RHEED-Schirm, 6: CCD-Kamera, 7: Schwingquarzsensoren für C₆₀-Depositionsraten, 8: Schwingquarzsensoren für Si-Depositionsraten, 9: Elektronenstrahlverdampfer für Si, 10: Effusionszelle für C₆₀, 11: Quadrupol-Massenspektrometer (aus [13])

Der Probenhalter besteht prinzipiell aus 3 Komponenten: Dem eigentlichen, mittels eines Bornitridheizers auf ~ 1000 °C beheizbaren Probenhalter (2), einem Probenmanipulator (1) und einem Shutter (3). Dieser Shutter ermöglicht ein Abschatten des Substrats zur Vermeidung von unbeabsichtigter Deposition von C₆₀ oder Silizium während einer Aufheizphase bzw. der Einstellung des Elektronenstrahlverdampfers.

Der Probenhalter kann Substrate der Größe 12×12 mm² aufnehmen, welche mit zwei Molybdänklammern auf die Tantal-Grundplatte des Probenhalters geklemmt werden. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein in die Tantalplatte eingelassenes Typ-K-Thermoelement. Temperaturgradienten zwischen Tantalplatte und Probenort wurden durch Kalibriermessungen berücksichtigt. Durch Verwendung eines programmierbaren PID-Reglers lassen sich auch komplexe Temperaturverläufe während der Deposition realisieren.

Der Probenmanipulator ermöglicht eine Variation der Höhe der Probe sowie eine Rotation der Probe um 360°. Dies ist notwendig, um die zur in-situ Beobachtung der kristallinen

Eigenschaften der Probenoberfläche zur Verfügung stehende RHEED-Analytik (Reflection High Energy Electron Diffraction) sinnvoll zu nutzen. Die RHEED-Analytik besteht aus einer Elektronenkanone (4), einem Fluoreszenzschirm (5) auf der gegenüberliegenden Seite der Probe und einer peltiergekühlte CCD-Kamera (6) zur digitalen Aufnahme der RHEED-Bilder.

Eine Beschreibung der Methode findet sich in [152].

5.1.3 Ablauf des Depositionsprozesses

Die **Abscheidung** von 3C-SiC-Schichten fand auf (001)-orientierten Siliziumsubstraten der Größe $12 \times 12 \text{ mm}^2$ statt. Vor dem Einbau in die UHV-Anlage wurde das natürliche Oxid durch Ätzen in 40%-iger Flußsäure entfernt und die Oberfläche durch Eintauchen in Reinstwasser mit Wasserstoff terminiert und durch Abblasen mit trockenem Stickstoff getrocknet. Nach Evakuieren der Depositionskammer wurde das Substrat innerhalb 90 min auf die gewünschte Temperatur zwischen $810 \text{ }^\circ\text{C}$ und $950 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Oberhalb einer Temperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte dabei durch Beobachtung einer (1×1) -Rekonstruktion der Siliziumoberfläche mittels RHEED eine Auflösung der Wasserstoffterminierung und somit die Bildung einer reaktiven Si(001)-Oberfläche festgestellt werden. Gleichzeitig erfolgte das Aufheizen der C_{60} -Effusionszelle auf $290 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $380 \text{ }^\circ\text{C}$. Anschließend wurde bei geschlossenem Substratshutter der Effusionszellenshutter geöffnet, um den C_{60} -Fluß mit dem entsprechenden Schwingquarzsensoren zu messen. Nach Stabilisierung des C_{60} -Flusses erfolgte der sog. Karbonisierungsschritt. Der Shutter der Effusionszelle wurde dabei nur solange geöffnet, bis im RHEED-Beugungsbild keine Si-Substratreflexe mehr beobachtbar waren. Diese alleinige Deposition von C_{60} führt zur Bildung einer wenige nm dicken 3C-SiC-Schicht, welche, wenn sie dünn genug abgeschieden wird, zu keiner nennenswerten Grubenbildung im Si-Substrat führt.

Für die nachfolgende Codeposition von Silizium und C_{60} wurde bei geschlossenem Substratshutter der Elektronenstrahlverdampfer in Betrieb genommen. Ein weiterer Schwingquarzsensoren erlaubt hierbei das Messen und Einstellen einer stabilen Si-Aufdampftrate und somit die Festlegung eines bestimmten Si:C-Aufdampftratenverhältnisses. Bei Erreichen von stabilen Aufdampftraten wurde der Substratshutter geöffnet und mit der Deposition begonnen.

Nach Ende der gewünschten Depositionsdauer wurde der Substratshutter wieder geschlossen und der Substratheizer innerhalb 90 min abgekühlt.

Für die **homoepitaktische Abscheidung** wurden ionenstrahlsynthetisierte 3C-SiC-Pseudo-substrate verwendet, deren Herstellungsverfahren und Eigenschaften in Kapitel 3.1 bzw. 4.1 vorgestellt wurden. Aus den ursprünglichen Wafern mit 100 mm Durchmesser wurden $12 \times 12 \text{ mm}^2$ große Stücke herausgebrochen und vor der Deposition mit zwei unterschiedlichen Methoden vorbehandelt.

Bei der ersten Methode erfolgte eine Reinigung in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad, gefolgt von Abblasen mit trockenem Stickstoff. Vor Beginn der Deposition wurden so behandelte Substrate für 150 min bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Hochvakuumbedingungen ausgeheizt.

Bei der zweiten Methode erfolgte eine Reinigung mit Hilfe eines Wasserstoffplasmas in einer Mikrowellen-CVD-Anlage. Die hierbei verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.1.3 zusammengestellt. Auf ein nachfolgendes Ausheizen im UHV wurde für so vorbehandelte Substrate verzichtet.

Mikrowellenleistung [W]	1100
Mikrowellenfrequenz [GHz]	2,45
Wasserstofffluß	200 - 400
Probentemperatur [°C]	450 - 600
Behandlungsdauer [min]	15 - 30
Prozessdruck [mbar]	30

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der Parameter für die Wasserstoffplasmareinigung der 3C-SiC-Pseudosubstrate.

Der Depositionsprozess nach Aufheizen des Substrats auf 950 °C verlief analog zur Heteroepitaxie auf Silizium, jedoch ohne den anfänglichen Karbonisierungsschritt.

Als Ausgangsmaterial für die C₆₀-Verdampfung wurde für alle hier vorgestellten Experimente das *Golden Grade* Material der Firma Hoechst verwendet. Die Reinheit beträgt mehr als 99,4%, wobei der Restanteil, welcher zum überwiegenden Teil aus organischen Lösungsmitteln besteht, durch Ausheizen auf 200 °C für 24 h größtenteils entfernt werden kann.

5.2 Heteroepitaxie von 3C-SiC auf (001)Si

5.2.1 Anfangsstadium des Wachstums

Das Studium der Anfangsphase des Wachstums von 3C-SiC auf Silizium mittels C₆₀-MBE ist essentiell zum Verständnis der Entwicklung der Schichtqualität beim weiteren Wachstum und erlaubt die Ursache von Wachstumsdefekten aufzuklären.

Abbildung 5.3. zeigt Hochauflösungs-TEM-Aufnahmen der Oberfläche eines (001)-orientierten Siliziumsubstrates, welches für 60 s einem C₆₀-Fluß von $4,8 \times 10^{-11} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ bei einer Temperatur von 950 °C ausgesetzt wurde. Es ist zu beobachten, daß es zum Wachstum von 3C-SiC-Inseln und zu einer deutlich sichtbaren Aufrauung der Oberfläche durch Diffusion von Silizium zu den wachsenden SiC-Inseln kommt.

Die Orientierung der 3C-SiC-Insel in Abbildung 5.3a) relativ zum Siliziumsubstrat läßt sich leicht anhand der im Inset dargestellten Fast Fourier Transformation (FFT) des entsprechenden Probenbereichs ablesen. Da die TEM-Probe bei der Untersuchung so orientiert war, daß der Elektronenstrahl entlang der [110]-Richtung von Silizium in die Probe eindrang entspricht die FFT einem Beugungsbild entlang Si[110]. Die relative Anordnung der inneren Si- und äußeren SiC-Reflexe spiegelt folgende, auch aus der Literatur bekannte Epitaxiebeziehung wieder:

$$(001) [110] \text{ Si} \parallel (001) [110] \text{ 3C-SiC.}$$

Die hohe Gitterfehlpassung von etwa 20% führt zur Ausbildung einer semikohärenten Grenzfläche. Man beobachtet in regelmäßigen Abständen ein Durchlaufen der {111}-Netzebenen

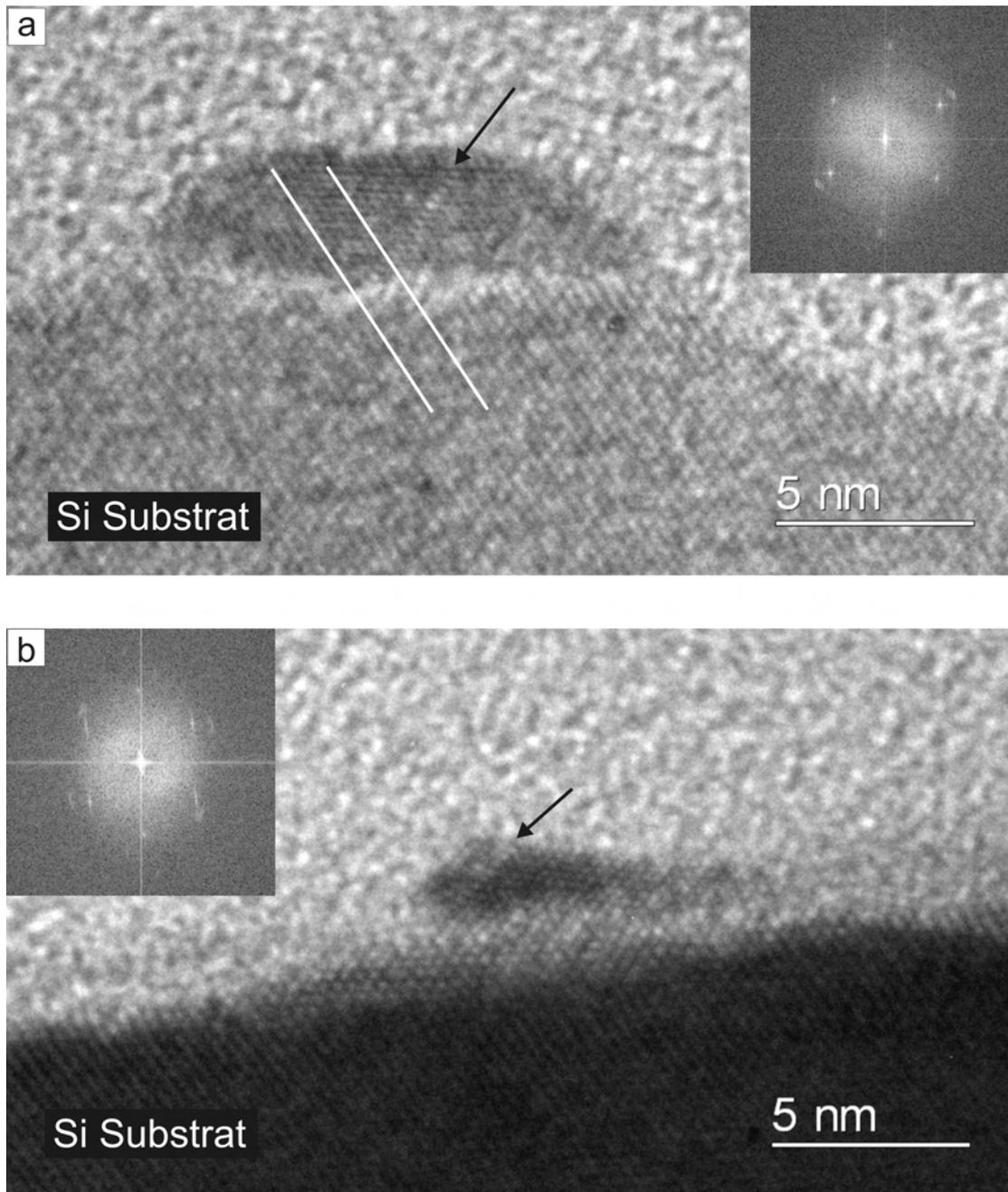


Abbildung 5.3: HRTEM-Aufnahmen entlang $[110]_{\text{Si}}$ der Oberfläche eines $\text{Si}(001)$ -Substrats, welches für 60 s einem C_{60} -Fluß von $4,8 \times 10^{-11} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ausgesetzt wurde. Die Probertemperatur betrug $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Die FFTs stellen das berechnete Beugungsbild entlang $[110]_{\text{Si}}$ der jeweils gezeigten Probenbereiche dar. Pfeile deuten auf ausgedehnte Defekte wie Stapelfehler oder Kleinwinkelkorn-grenzen hin. (a) Epitaktisch orientierte SiC Insel mit der Orientierungsbeziehung $(001)_{\text{Si}} \parallel (001)_{\text{3C-SiC}}$. (b) 3C-SiC-Insel mit geringer Fehlorientierung. Das 3C-SiC-Gitter ist bezüglich des Si-Gitters um wenige Grad verdreht, wobei die Rotationsachse parallel zur $[110]_{\text{Si}}$ -Richtung verläuft.

des Siliziums über die Grenzfläche in das SiC-Gitter, da vier Netzebenenabstände des Siliziums in etwa fünf Netzebenenabständen des 3C-SiCs entsprechen. Dieser Sachverhalt kann auch in Abbildung 5.3a beobachtet werden. Zur Verdeutlichung der 4:5-Passung zwischen Substrat und Schicht sind zwei weiße Linien eingezeichnet.

Wichtig für das weitere Wachstum von 3C-SiC ist die Tatsache, daß bereits beim ersten Herstellungsschritt, dem Karbonisierungsschritt, eine Aufrauung des Substrats durch Silizium-Diffusion erfolgt.

Auch kann man bereits in diesem frühen Wachstumsschritt leicht fehlorientierte 3C-SiC-Inseln beobachten. Abbildung 5.3b zeigt eine solche Probenstelle. Die FFT im Inset der Abbildung zeigt, daß die außen liegenden 3C-SiC-Reflexe um wenige Grad gegenüber den Substratreflexen verdreht sind, wobei die Rotationsachse parallel zur [110]Si-Richtung liegt. Bei genauerer Betrachtung der SiC-Inseln in Abbildung 5.3 kann man erkennen, daß diese nicht einkristallin sind, sondern Stapelfehler oder Kleinwinkelkorngrenzen beinhalten. Diese sind in den entsprechenden Abbildungen mit Pfeilen markiert. Die beschränkte Auflösung der Aufnahme gestattet keine genauere Charakterisierung dieser Defekte. Im folgenden Abschnitt wird jedoch gezeigt werden, daß die dominierenden Defekttypen beim weiteren Wachstum Stapelfehler und Zwillinge auf {111}-Ebenen sind.

5.2.2 Eigenschaften dickerer 3C-SiC-Schichten auf (001)Si

In diesem Abschnitt werden die strukturellen und kristallinen Eigenschaften dickerer ($d \approx 100$ nm) heteroepitaktischer 3C-SiC-Schichten vorgestellt.

Hierzu soll beispielhaft eine ca. 80 nm 3C-SiC-Schicht betrachtet werden, welche bei einer Substrattemperatur von 950°C und einem C_{60} -Fluß von $5,1 \times 10^{-11}$ /cm²s¹ karbonisiert wurde. Im Anschluß an den Karbonisierungsschritt wurden C_{60} und Si im Verhältnis Si:C = 1:1 für 210 min simultan aufgedampft.

Zu beachten ist, daß es bereits während des Karbonisierungsschrittes zur Bildung von Zwillingen erster Ordnung kommt, wie in-situ-RHEED-Beobachtungen ergeben. Bei der anschließenden Codeposition von C_{60} und Silizium lassen die RHEED-Untersuchungen auf ein dreidimensionales Wachstum einer geschlossenen SiC-Schicht schließen.

Mittels REM konnte durch Verwendung des Rückstreuelektronenkontrastes gezeigt werden, daß keine Hohlräume unterhalb der SiC-Schicht entstanden sind. Eine SiC-Schichtdicke von 80 nm und eine 1:1 Si:C-Stöchiometrie lassen sich mittels RBS nachweisen. Abbildung 5.4 zeigt eine Polfigurmessung unter Einstellung eines 2θ -Winkels von 35,651°, dem Glanzwinkel der {111}-Ebenen von 3C-SiC.

Die Messung zeigt vier Poldichtemaxima mit hoher Intensität bei einem χ -Winkel von 55°. Vier bzw. acht weitere Poldichtemaxima mit weitaus geringerer Intensität finden sich bei $\chi = 16^\circ$ und $\chi = 79^\circ$. Anhand der Polfigursimulation in Abbildung 5.5 läßt sich schließen, daß die Hauptorientierung durch (001)-orientiertes 3C-SiC erklärt werden kann, wobei die vier {111}-Pole bei einem theoretischen Winkel von $\chi = 54,74^\circ$ liegen. Die acht weiteren, intensitätsschwachen Poldichtemaxima sind auf einen geringen Anteil an Zwillingen erster Ordnung zurückzuführen. Theoretisch werden diese Zwillingsmaxima erster Ordnung bei χ -Winkeln von 15,79° und 78,90° erwartet.

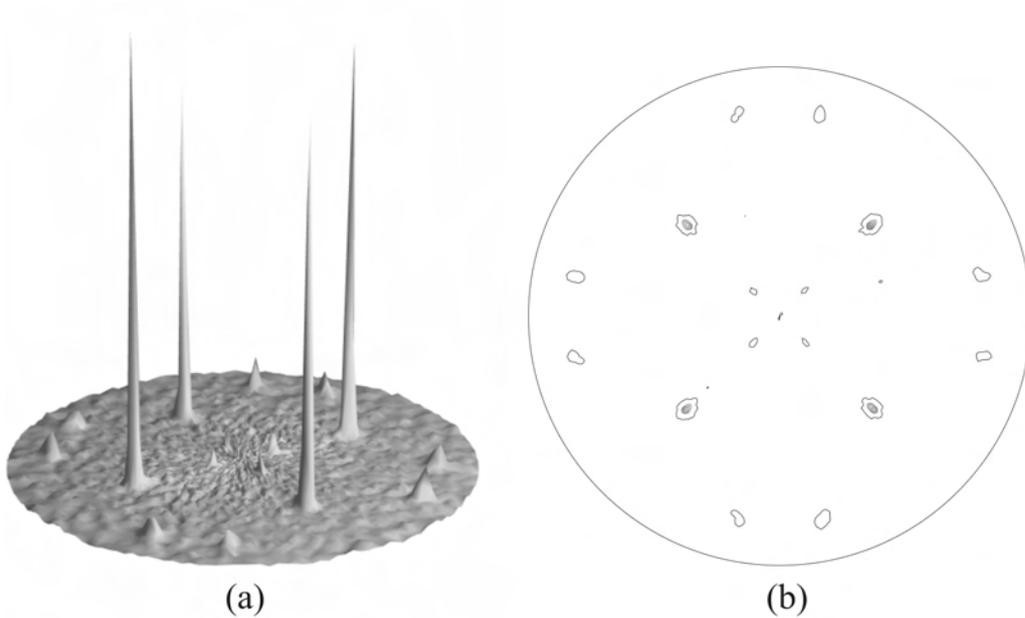


Abbildung 5.4: Polfigurmessung an einer etwa 80 nm dicken, hohlraumfrei gewachsenen 3C-SiC-Schicht auf Si(111) mit einem 2θ -Winkel von $35,651^\circ$, dem Glanzwinkel der $\{111\}$ -Ebenen von SiC. Die vier dominierenden Poldichtemaxima bei $\chi = 55^\circ$ sind den $\{111\}$ -Polen des (001)-orientierten 3C-SiC zuzuordnen. Die intensitätsschwachen Poldichtemaxima bei $\chi = 16^\circ$ und $\chi = 79^\circ$ werden durch einen geringen Anteil an 3C-SiC-Zwillingen erster Ordnung verursacht. (a) 3D-Darstellung und (b) 2D-Darstellung.

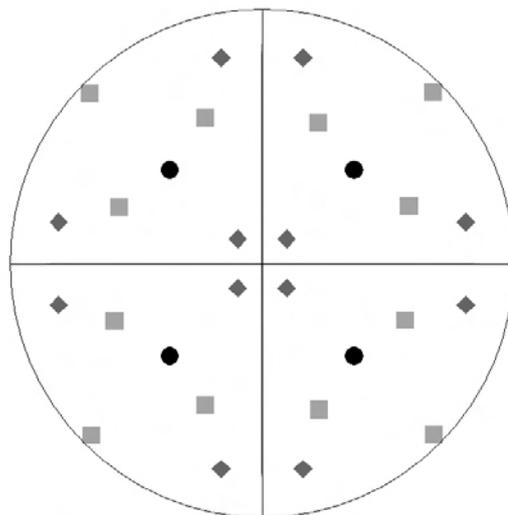


Abbildung 5.5: Simulierte $\{111\}$ -3C-SiC-Polfigur. Pole (o) bei $\chi = 54,75^\circ$ sind auf (001)-orientiertes 3C-SiC zurückzuführen. Pole (\diamond) bei $\chi = 15,79^\circ$ und $78,90^\circ$ stammen von Zwillingen erster Ordnung. Pole (\square) bei $\chi = 63,32^\circ$ und $86,32^\circ$ resultieren aus Zwillingen zweiter Ordnung.

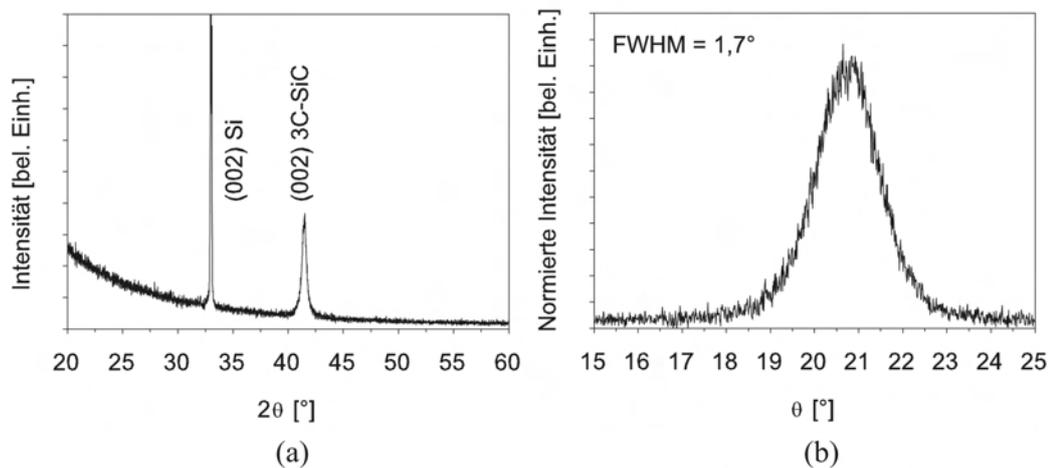


Abbildung 5.6: (a) θ - 2θ -Röntgen-Beugungsdiagramm einer hohlraumfrei gewachsenen 3C-SiC-Schicht auf Si(001). (b) Rocking-Kurve des (002)-Reflexes von 3C-SiC

Das bei einem polaren Winkel von 0° gemessene θ - 2θ -Beugungsdiagramm in Abbildung 5.6a zeigt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Polfigurmessung lediglich den (002)-Reflex des 3C-SiC. Ein Maß für die mittlere Verkippung der einzelnen 3C-SiC-Kristallite um die Probenormale liefert die in Abbildung 5.6b gezeigte Rocking-Kurve. Es ist anzumerken, daß hier nur Kristallite der Hauptorientierung beitragen, da die Reflexe der Zwillingsorientierungen bei einem anderen polaren und azimutalen Winkel zu erwarten sind. Die Halbwertsbreite der Rockingkurve von $1,7^\circ$ deutet darauf hin, daß die mittlere Verkippung der 3C-SiC-Kristallite relativ groß ist. Experimente mit dickeren, aber sonst unter vergleichbaren Bedingungen auf (001)Si abgeschiedenen 3C-SiC-Schichten zeigen, daß es bis zu den größten betrachteten Schichtdicken von 550 nm zu keiner nennenswerten Verbesserung der Textur kommt [13]. Dies läßt den Schluß zu, daß das schon am Anfang der Deposition stattfindende 3D-Wachstum von SiC zu strukturellen Defekten führt, die nicht überwachsen werden können.

Um Informationen über die Mikrostruktur der SiC-Schicht zu erhalten, wurde ein Teil dieser Probe für die Betrachtung im Querschnitt mittels TEM präpariert. Eine an dieser Probe gewonnene TEM-Hellfeldabbildung ist in Abbildung 5.7 gezeigt.

Es ist deutlich zu erkennen, daß die 3C-SiC-Schicht aus einzelnen Körnern zusammengesetzt ist, die im Mittel eine laterale Ausdehnung von etwa 100 nm nicht überschreiten. Insgesamt ist die Oberfläche der resultierenden Schicht relativ rauh, während die einzelnen SiC-Kristallite in der Regel glatte Oberflächen aufweisen. Auffällig ist auch die nahezu pyramidenförmige Aufrauung der SiC/Si-Grenzfläche, die sich durch eine Silizium-Diffusion während der Karbonisierungsphase erklären läßt.

Wie in Abbildung 5.7 zu erkennen ist, weisen einige der SiC-Körner zueinander parallele, streifenförmige Kontraste auf. Prinzipiell existieren zwei Orientierungen dieser Streifen bezüglich der Siliziumoberfläche mit Neigungswinkeln von etwa 55° bzw. 16° .

Wie in [13] ausführlich gezeigt wird, kommen diese streifenartigen Kontraste durch Aus-

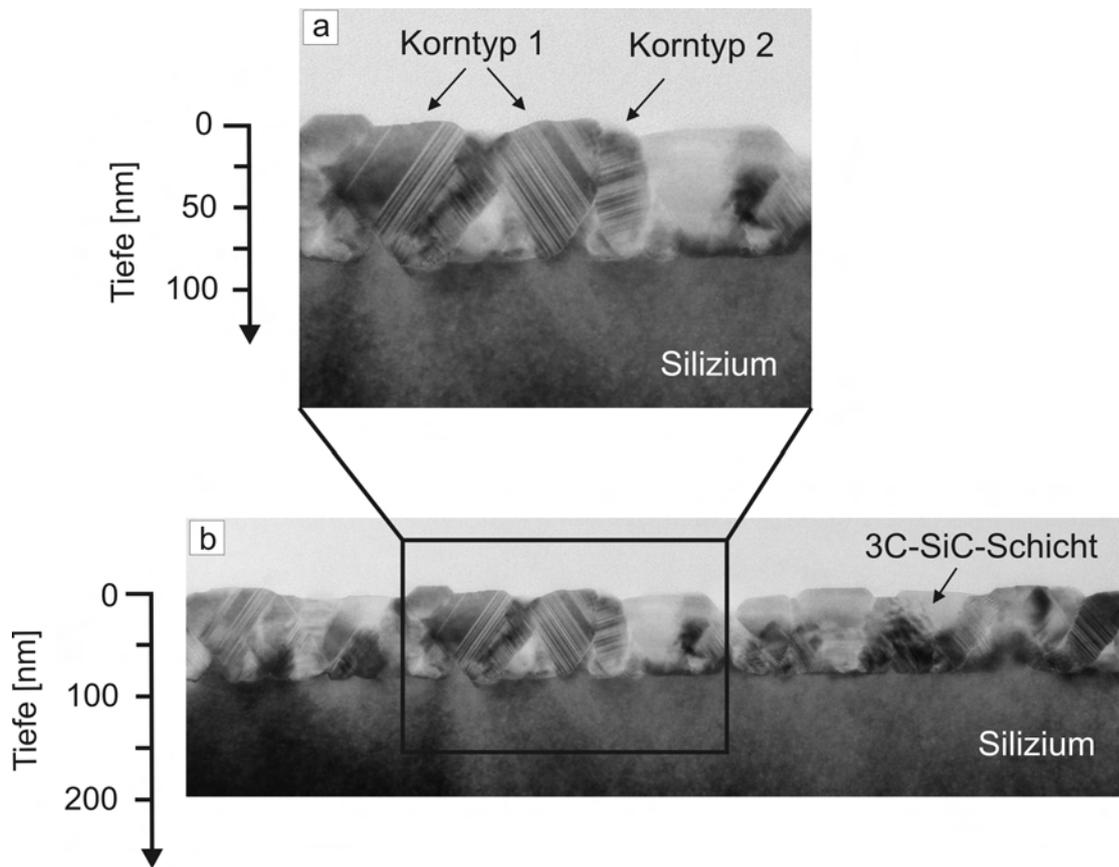


Abbildung 5.7: TEM-Hellfeldaufnahme einer hohlraumraumfrei gewachsenen 3C-SiC-Schicht auf Si(001). Gezeigt ist der Schnitt durch die (110)-Ebene.

bildung von Zwillingslamellen innerhalb der einzelnen Körner zustande. Dabei lassen sich prinzipiell zwei Korntypen unterscheiden:

Im ersten Fall, hier als Korntyp 1 bezeichnet, liegt das 3C-SiC in seiner epitaktischen Grundorientierung vor, wobei es in den einzelnen Körnern zur Bildung von Zwillingslamellen erster Ordnung kommen kann. Diese Zwillinge entstehen durch Stapelfehler auf {111}-Ebenen, welche zur (001)-Ebene um $54,74^\circ$ verkippt sind. Dieser Sachverhalt kann gut in Abbildung 5.7 beobachtet werden. Korntyp 2 kommt dadurch zustande, daß ein 3C-SiC-Korn bereits zu Beginn seines Wachstums als Zwilling erster Ordnung vorliegt. Die streifenförmigen Kontraste ergeben sich dann aus der Bildung von Zwillingslamellen zweiter Ordnung, die bei einem theoretischen Winkel von $15,79^\circ$ erwartet werden. Dieser Sachverhalt ist Abbildung 5.8 schematisch dargestellt.

Liegen Kristallite ohne Zwillingslamellen vor, ist eine Zuordnung zu den beiden eben beschriebenen Korntypen nur mittels HRTEM oder Elektronenbeugung an einzelnen Körnern möglich.

Abbildung 5.9 zeigt eine Feinbereichsbeugungsaufnahme mehrerer Körner und des Substrats entlang der [110]-Richtung von Silizium.

Durch die relative Lage der 3C-SiC-Reflexe zu den Si-Reflexen kann die bereits mittels XRD gefundene Orientierungsbeziehung bestätigt werden. Daneben können schwache Beu-

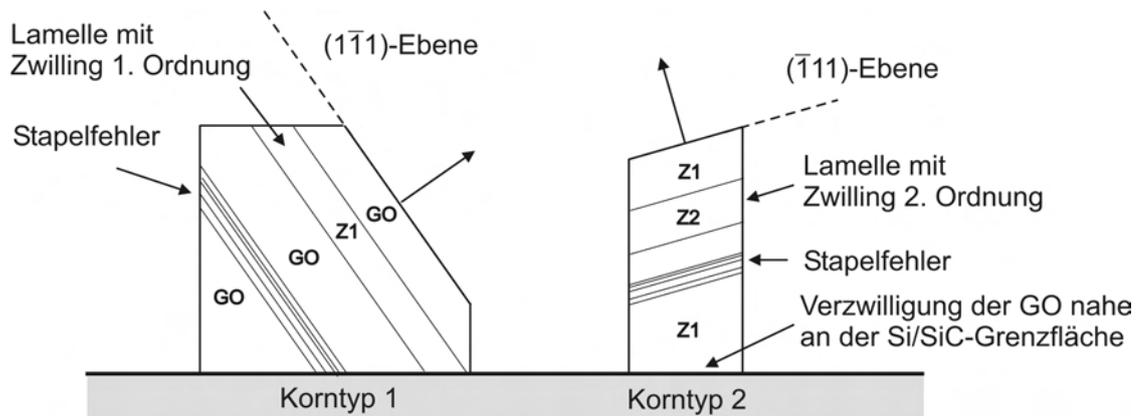


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der beiden Korntypen im heteroepitaktischen 3C-SiC-Wachstum auf Si(001). Gezeigt ist ein Schnitt durch die (110)-Ebene. Im Korntyp 1 liegt das 3C-SiC in der epitaktischen Grundorientierung (GO) mit möglichen Zwillingslamellen (Z1) erster Ordnung vor. Korntyp 2 wächst von Beginn an in Zwillingsorientierung erster Ordnung mit möglichen Zwillingslamellen (Z2) zweiter Ordnung. Die eingezeichneten Pfeile entsprechen der Stapelrichtung der $\{111\}$ -Ebenen.

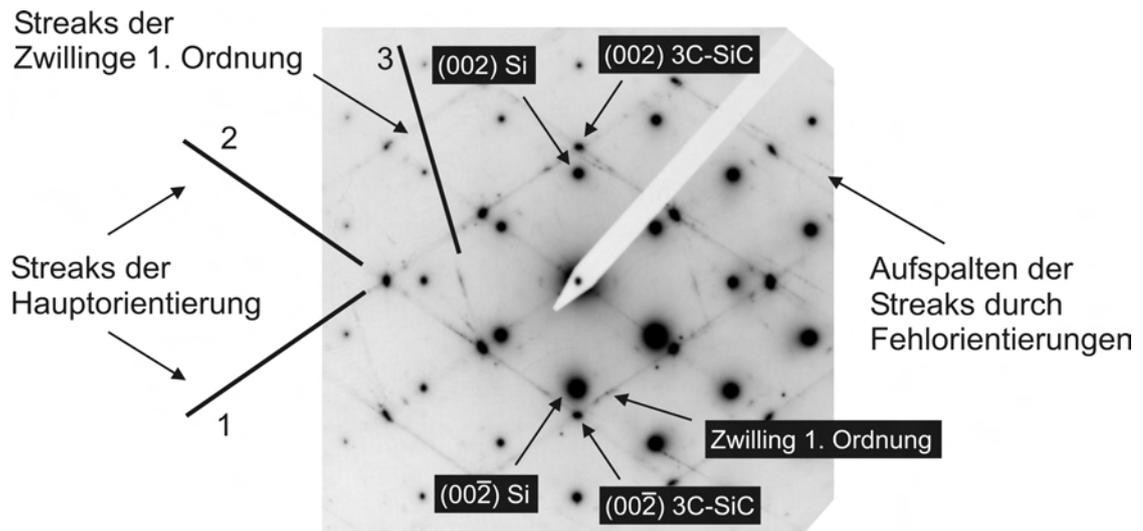


Abbildung 5.9: Feinbereichselektronenbeugungsaufnahme entlang $[110]_{3C-SiC}$ an der SiC-Schicht aus Abbildung 5.7. Streaks deuten auf eine hohe Dichte an Stapelfehlern auf $\{111\}$ -3C-SiC-Ebenen bzw. plättchenförmiges Wachstum in Form von Zwillingslamellen hin. Die Streakrichtungen 1 und 2 sind der epitaktischen Hauptorientierung von 3C-SiC im Korntyp 1 zuzuordnen. Streakrichtung 3 ist mit Korntyp 2 in Zwillingsorientierung erster Ordnung verknüpft.

gungsreflexe beobachtet werden, die auf die Bildung von 3C-SiC-Zwillingen erster Ordnung während des Wachstums zurückzuführen sind. Einer dieser Zwillingsreflexe ist beispielhaft markiert. Des Weiteren kann man in der Beugungsaufnahme Streaks entlang bestimmter Richtungen erkennen, was auf eine hohe Dichte von Stapelfehlern bzw. plättchenförmiges Wachstum schließen lässt [133].

Simulationen von Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen [13] zeigen, daß die Streaks der Art 1 und 2 tatsächlich durch Stapelfehler auf $\{111\}$ -Ebenen bzw. plättchenförmiges Wachstum in Form von Zwillingslamellen erster Ordnung erklärt werden können. Die intensitätsschwache Streakrichtung 3 kann dem Korntyp 2 in Zwillingsorientierung erster Ordnung zugewiesen werden. Simulationen ergeben, daß Stapelfehler auf $\{111\}$ -Ebenen, die einen Winkel von $15,79^\circ$ zur Si(001)-Ebene aufweisen, bzw. plättchenförmiges Wachstum von Zwillingslamellen zweiter Ordnung für diese Streaks verantwortlich sein können. Da das Beugungsbild 5.9 keine deutlich erkennbaren Zwillingsreflexe zweiter Ordnung zeigt, ist davon auszugehen, daß hauptsächlich Stapelfehler für diese Streaks verantwortlich sind. Das in der Beugungsaufnahme erkennbare leichte Aufspalten von Streaks ist auf 3C-SiC-Kristallite zurückzuführen, die um wenige Grad aus der epitaktischen Grundorientierung herausgedreht sind. Die Rotationsachse liegt dabei parallel zur $[110]$ -Si-Richtung. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den Hochauflösungsaufnahmen in Abbildung 5.3 und belegt, daß fehlorientierte SiC-Kristallite bereits am Anfang des Wachstums vorliegen und nicht später zugunsten besser orientierter Körner überwachsen werden.

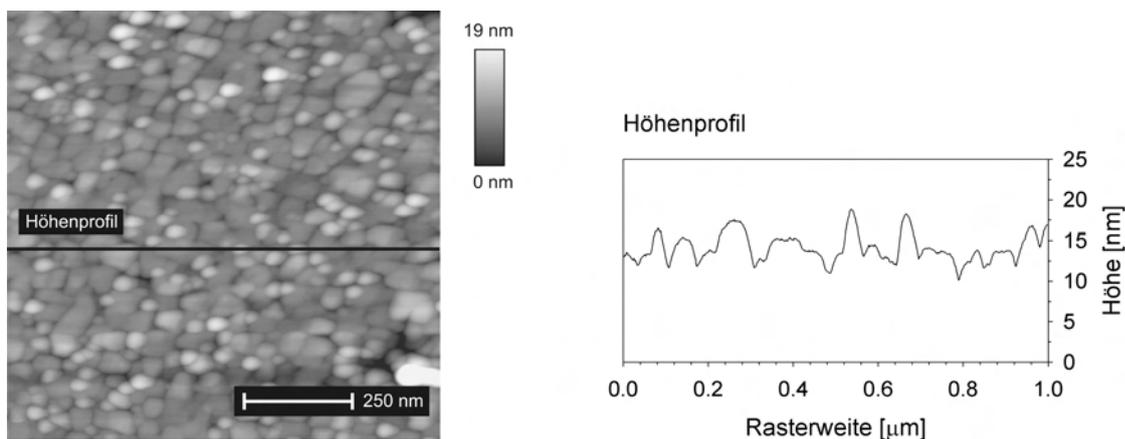


Abbildung 5.10: AFM-Aufnahme der Oberfläche einer heteroepitaktischen 3C-SiC-Schicht auf Si(001). Die Rasterweite beträgt $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

Die Beschaffenheit und Rauigkeit der Oberfläche der hohlraumfrei gewachsenen 3C-SiC-Schicht wurde mittels AFM untersucht. Abbildung 5.10 zeigt einen $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ großen Bereich der Probenoberfläche. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Schicht aus einzelnen Körnern besteht. Die Größe der Kristallite ist zum Teil sehr unterschiedlich, eine laterale Ausdehnung von 100 nm wird allerdings in der Regel nicht überschritten. Eine prinzipielle Zuordnung kleinerer und größerer Kristallite zu den beiden Korntypen 1 oder 2 ist nicht möglich. Es liegt jedoch die Vermutung nahe, daß größere Kristallite dem Korntyp 1 und kleinere dem Korntyp 2 zuzuordnen sind. Dies ergibt sich durch Annahme der gleichen Wachstumsgeschwindigkeit in (111) -Richtung der Körner, was zur Folge hat, daß Korntyp 1 eine höhere laterale Wachstumsgeschwindigkeit erreicht.

Aus Abbildung 5.10 ergibt sich eine RMS-Rauigkeit von 2,4 nm, die hauptsächlich durch den Höhenunterschied einzelner SiC-Kristallite bestimmt ist, die selbst eine sehr glatte Oberfläche aufweisen (siehe Abbildung 5.7).

5.3 Homoepitaxie auf 3C-SiC-Pseudosubstraten

5.3.1 Eigenschaften der verwendeten Substrate

Für die Homoepitaxie von 3C-SiC durch C_{60} -MBE wurden (001)-orientierte, ionenstrahl-synthetisierte Pseudosubstrate verwendet. Insbesondere die Tatsache, daß sich polytypen-reine 3C-SiC-Oberflächen ohne Zwillinge herstellen lassen, macht diese Substrate für die Homoepitaxie interessant. Die Herstellung und Eigenschaften der hier verwendeten Substrate wurden bereits weiter oben (Kapitel 3.1 und 4.1) diskutiert. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß für die hier verwendeten Substrate keine Optimierung der Implantationsdosis durchgeführt wurde. Statt der sonst in dieser Arbeit verwendeten Dosis bei der C^+ -Implantation von $6,8 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ wurden für die als Substrat 1 bezeichneten Proben eine Dosis von $7,2 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ und für die Substrate vom Typ 2 eine Dosis von $6,4 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ gewählt. Die Substrattemperatur während der C^+ -Implantation wurde zu $500 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt. Spätere Experimente zeigen, daß eine leichte Verbesserung der kristallinen Struktur durch eine leichte Erhöhung der Temperatur auf $550 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt werden kann.

Die hier verwendeten Substrate weisen außerdem eine höhere Oberflächenrauigkeit auf (~ 3 - 4 nm RMS), als Substrate, die unter optimierten Bedingungen hergestellt wurden (siehe dazu Abschnitt 4.1). TEM-Aufnahmen ergeben eine Dicke der freigelegten SiC-Schicht von etwa 70 nm .

5.3.2 Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit

RHEED-Untersuchungen an freigelegten (001)-orientierten Pseudosubstraten zeigen, daß die Oberfläche nach dem Ätzschritt zur Freilegung der SiC-Schicht nicht ohne zusätzliche Oberflächenbehandlung für die homoepitaktische Schichtabscheidung geeignet sind. In Abbildung 5.12 a ist ein RHEED-Beugungsbild an Substrat 2 entlang $[110]_{3\text{C-SiC}}$ dargestellt. Man sieht, daß lediglich schwache Beugungsreflexe zu erkennen sind, die sich kaum vom diffusen Untergrund abheben. Hieraus kann geschlossen werden, daß die kristalline, freigelegte 3C-SiC-Schicht noch von einer dünnen amorphen Schicht bedeckt ist, die vermutlich aus Kohlenstoff und Silizium besteht. Um diese Schicht genauer zu charakterisieren, wurde eine TEM-Querschnittsprobe ohne Verwendung von organischen Lösungsmitteln präpariert. In der Hellfeldaufnahme des oberflächennahen Bereichs dieser Probe (Abbildung 5.11) erkennt man deutlich eine etwa 8 nm dicke, amorphe Schicht, welche vermutlich aus Silizium und Kohlenstoff besteht.

Um diese störende Schicht vor der Homoepitaxie zu entfernen, wurden zwei alternative Verfahren angewandt.

Im ersten Fall wurde das Substrat mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit trockenem Stickstoff abgeblasen. Vor Beginn der Deposition erfolgte ein Ausheizen für 150 min bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Hochvakuumbedingungen.

Im zweiten Fall erfolgte die Reinigung mit Hilfe eines Wasserstoffplasmas in einer Mikrowellen-CVD-Anlage. Die hierfür verwendeten Parameter sind Tabelle 5.1.3 zu entnehmen. Die Abbildung 5.12b bzw. 5.12e zeigen die RHEED-Beugungsbilder in $[110]$ -Richtung unmittelbar vor der Schichtabscheidung. Es ist klar zu erkennen, daß beide Präparationsme-

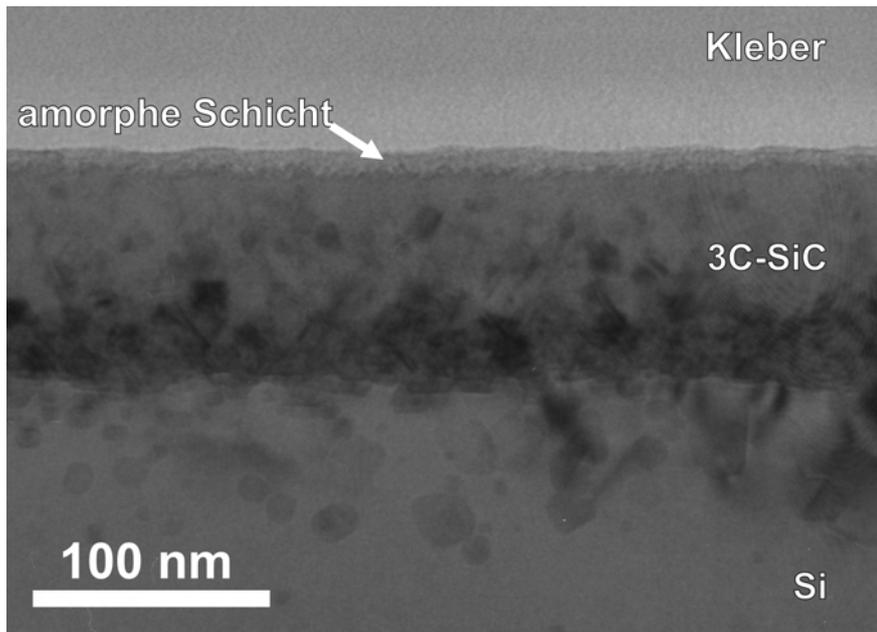


Abbildung 5.11: XTEM-Hellfeld-Aufnahme eines (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstrats nach der Freilegung. Nach Querschnittspräparation der Probe unter Ausschluß organischer Lösungsmittel ist ein etwa 8 nm dicker amorpher Film auf der 3C-SiC-Oberfläche der Probe erkennbar.

thoden zu einer deutlichen Reduktion des diffusen Untergrunds geführt haben, was auf eine teilweise bis vollständige Entfernung der amorphen Deckschicht hinweist. Die nun deutlich sichtbaren Beugungsreflexe können vollständig durch zwillingsfreies, (001)-orientiertes 3C-SiC erklärt werden [13]. Die überlagerten Streaks in [100]-Richtung (senkrecht in Abbildung 5.12 e) zeigen, daß sich im Falle der Vorbehandlung im Wasserstoffplasma eine glattere Oberfläche gebildet hat. Auch der etwas geringere Untergrund im Vergleich zur RHEED-Aufnahme in Abbildung 5.12b deutet auf eine effektivere Reinigung des Substrats hin.

Nach 15-minütiger simultaner Abscheidung von C_{60} und Si (Abbildungen 5.12e und f) ergeben sich für die unterschiedlich präparierten Substrate ähnliche RHEED-Beugungsbilder. Zunächst lassen die Aufnahmen darauf schließen, daß 3C-SiC epitaktisch aufgewachsen ist. Das Verschwinden der [100]-Streaks zwischen Abbildung 5.12e und 5.12f zeigt, daß epitaktisch orientierte 3C-SiC-Körner aufwachsen, was zu einer Aufrauung der Probenoberfläche führt. Mit den hier verwendeten Wachstumsparametern wird unabhängig von der Substratpräparation kein 3C-SiC-Lagenwachstum erreicht.

Die geneigten Streaks in Abbildung 5.12c und 5.12f sind auf um $54,7^\circ$ gegen die Senkrechte geneigte {111}-Facetten der 3C-SiC-Grundorientierung zurückzuführen. Daneben lassen beide Beugungsbilder bereits nach 15 min die Bildung von Zwillingen erster Ordnung erkennen.

Im fortgeschrittenen Wachstum nach 45 min (Abbildungen 5.12d und g) zeigt sich, daß die $54,7^\circ$ -Streaks durch Streaks abgelöst werden, die einen Winkel von etwa $15,8^\circ$ zur Senkrechten einschließen. Diese Streaks lassen sich durch {111}-Facetten von 3C-SiC-Zwillingen erster Ordnung erklären. Dies deutet darauf hin, daß wie im Falle der Heteroepitaxie auf Silizium dieselben zwei charakteristischen Korntypen auftreten.

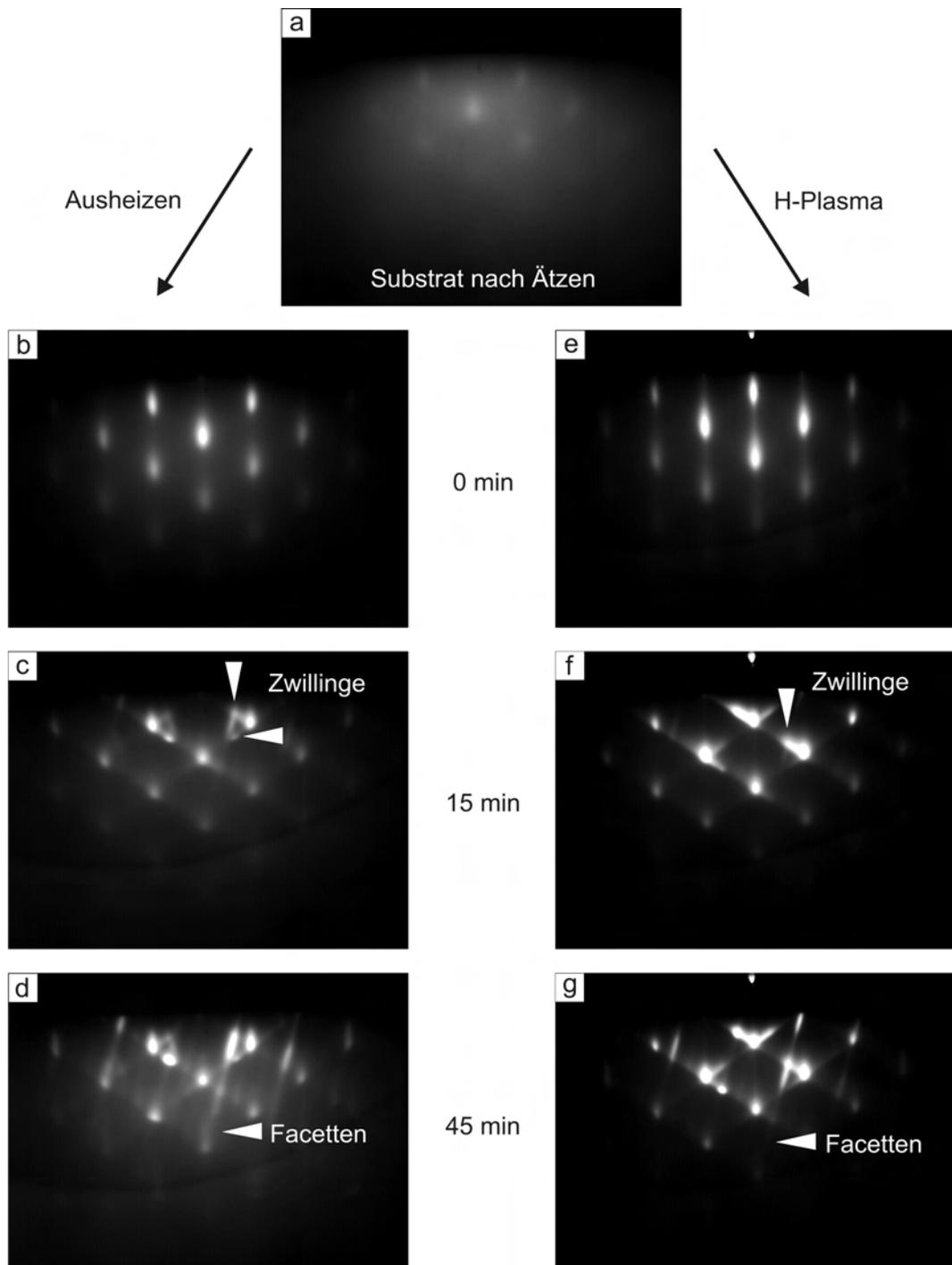


Abbildung 5.12: RHEED-Beugungsbilder entlang 3C-SiC[110] während des homoepitaktischen 3C-SiC-Wachstums auf Substrat 2. links: Schichtabscheidung auf dem ausgeheizten Substrat; rechts: Schichtabscheidung auf dem plasmabehandelten Substrat.

Nach der Abscheidung wurden beide Schichtsysteme mittels TEM und XRD auf ihre kristalline Qualität und Feinstruktur und mittels ERDA (**E**lastic **R**ecoil **D**etection **A**nalysis) auf ihre Stöchiometrie untersucht. Aus TEM ergibt sich, daß im Fall des ausgeheizten Substrats 190 nm 3C-SiC abgeschieden wurden. Für die plasmabehandelte Probe ergibt sich eine zusätzliche Schichtdicke von 200 nm. ERDA ergibt über die gesamte SiC-Schichtdicke eine Si:C = 1:1 Stöchiometrie.

Aufschluss über den Einfluss der Substratpräparation auf die Textur der gewachsenen 3C-SiC-Schichten geben Röntgenpolfigurmessungen. In Abbildung 5.13 sind die gemessenen {111}-Polfiguren für die unterschiedlichen Substratreinigungsmethoden an Substrat 2 zusammengestellt.

Für die Messung wurde ein 2θ -Winkel von $35,651^\circ$ eingestellt, was sowohl den {111}-Reflexen von 3C-SiC, als auch den $\{00n\}$ -Reflexen nicht-kubischer SiC-Polytypen entspricht. In beiden Messungen sind die stärksten Poldichtemaxima bei $\chi = 55^\circ$ zu finden, was auf ein bevorzugtes Wachstum von (001)-orientiertem SiC für beide Substrate hinweist.

Besonders im Falle der ausgeheizten Probe (Abbildung 5.13a und b) sind in der Polfigur Poldichtemaxima bei Winkeln von $\chi = 16^\circ$ und $\chi = 79^\circ$ sichtbar. Diese können durch 3C-SiC-Zwillinge erster Ordnung erklärt werden, wie auch die Polfigursimulation in Abbildung 5.5 zeigt. Im Vergleich dazu zeigt sich für die im Wasserstoffplasma behandelte Probe, daß bei dieser die Zwillings-Poldichtemaxima deutlich schwächer ausgeprägt sind, was für ein deutlich besseres epitaktisches Wachstum spricht.

Um die Phasenreinheit sowie die kristalline Qualität des SiCs zu untersuchen, wurden zusätzlich θ - 2θ -scans sowie Rockingkurven des (002)-3C-SiC-Reflexes gemessen und mit entsprechenden Kurven der unbehandelten Substrate verglichen (Abbildung 5.14).

Aus den θ - 2θ -scans (Abbildung 5.14a) wird ersichtlich, daß in keiner der Schichten nicht-kubische Polytypen unter einem Winkel von $\chi = 0^\circ$ beobachtet werden können. Dies schließt deren Existenz jedoch nicht aus, da diese auf Zwillingen erster oder höherer Ordnung aufwachsen können, wie – hier nicht gezeigte – hochaufgelöste TEM-Untersuchungen ergeben. In θ - 2θ -Scans würden diese unter χ -Winkeln $> 0^\circ$ erscheinen.

Die in Abbildung 5.14b gezeigten Rockingkurven des (002)-3C-SiC-Reflexes weisen für die beiden epitaxiierten Proben eine geringere Halbwertsbreite als das Substrat auf. Es ist festzustellen, daß durch eine Reinigung der Probe mit organischen Lösungsmitteln und nachfolgendes Ausheizen nur eine geringere Verbesserung der Textur beobachtet werden kann, wohingegen eine Behandlung des Substrates in einem Wasserstoffplasma zu einer deutlichen Verbesserung der polaren Textur führt.

Der Effekt der Substratbehandlung auf die Feinstruktur der aufgewachsenen 3C-SiC-Schichten wurde mittels TEM an Querschnittsproben untersucht. Abbildung 5.15 zeigt eine Hellfeldaufnahme einer Schicht, die auf einem ausgeheizten Substrat abgeschieden wurde. Die Grenzfläche zwischen Pseudosubstrat und Schicht ist deutlich zu erkennen. Im ionenstrahl-synthetisierten Substrat liegt das 3C-SiC als durchgehende epitaktische Schicht vor, wobei

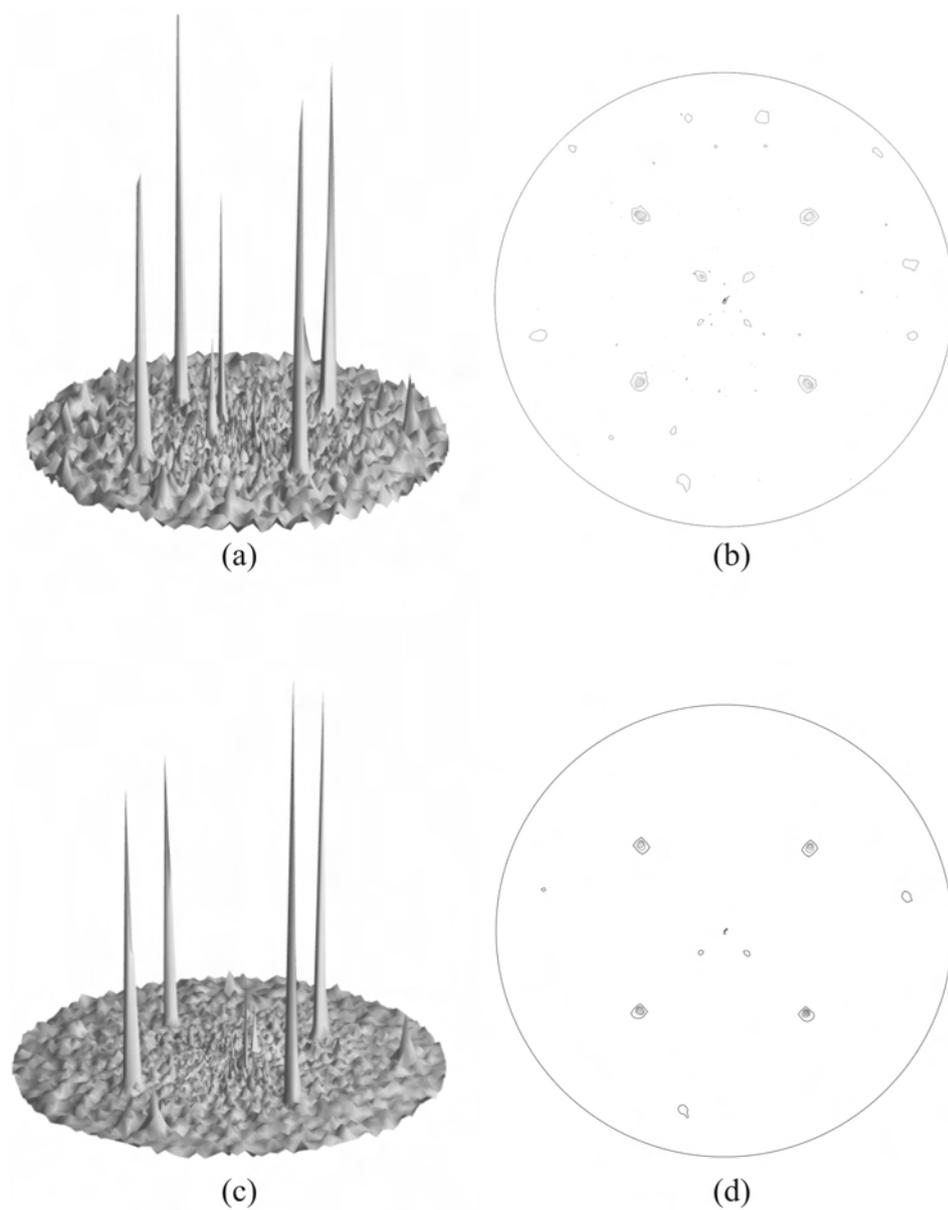


Abbildung 5.13: (a),(b) {111}-3C-SiC-Polfiguren von mittels C_{60} -MBE abgeschiedenen Proben auf einem ausgeheizten Substrat, und auf einem plasmabehandelten Substrat (c) und (d). Gezeigt sind jeweils die 3D- sowie die 2D-Darstellung (b) und (d) der bei einem 2θ -Winkel von $35,651^\circ$ gemessenen Polfiguren.

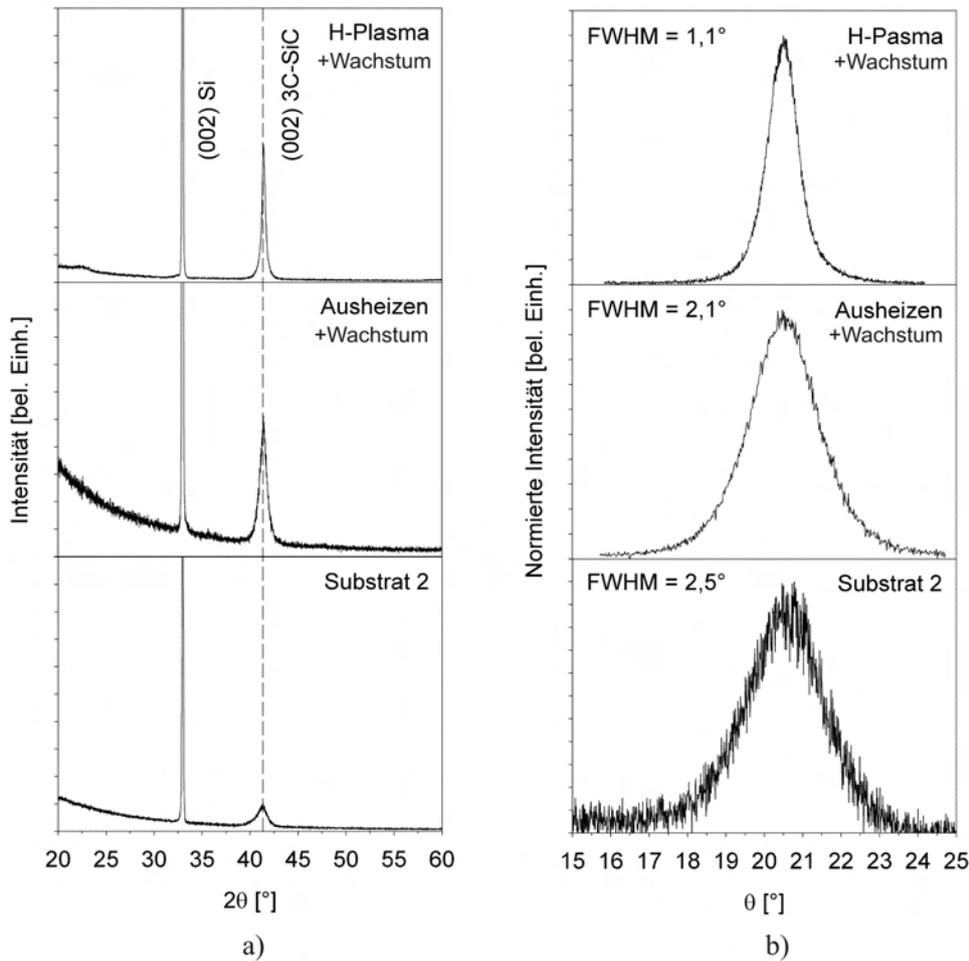


Abbildung 5.14: (a) θ - 2θ -Röntgen-Beugungsdiagramme für die Schichtabscheidung auf dem mit organischen Lösungsmitteln gereinigten und ausgeheizten bzw. dem plasmabehandelten 3C-SiC-Substrat. Als Referenz ist die Messung an Substrat 2 vor der Schichtabscheidung dargestellt. (b) Rocking-Kurven des (002)-3C-SiC-Reflexes für die entsprechenden Proben aus (a).

Kontrastvariationen auf eine hohe Dichte an Defekten, wie z.B. Stapelfehler oder Versetzungen hindeuten. Darüber befindet sich die mittels C_{60} -MBE aufgewachsene SiC-Schicht, welche sich aus 30 nm bis 80 nm großen, kolumnar aufgewachsenen 3C-SiC-Körnern zusammensetzt.

Die überwiegende Zahl der SiC-Körner in der aufgewachsenen Schicht zeigt streifenförmige Kontraste, wobei der Neigungswinkel der Streifen zur Substratoberfläche einen Winkel von etwa 55° bzw. etwa 16° einschließt. Daraus kann analog zum Falle der Heteroepitaxie auf Silizium auf das Vorliegen von in Grundorientierung aufgewachsenen Körnern (Korn-typ 1), die Zwillinge erster Ordnung enthalten, bzw. von als Zwilling aufgewachsenen Körnern (Korn-typ 2), die Zwillinge zweiter Ordnung enthalten, geschlossen werden. Die in Abbildung 5.16 gezeigte Feinbereichsbeugungsaufnahme bestätigt das Auftreten der beiden Korn-typen 1 und 2 durch das Auftreten charakteristischer Zwillingreflexe und Streaks.

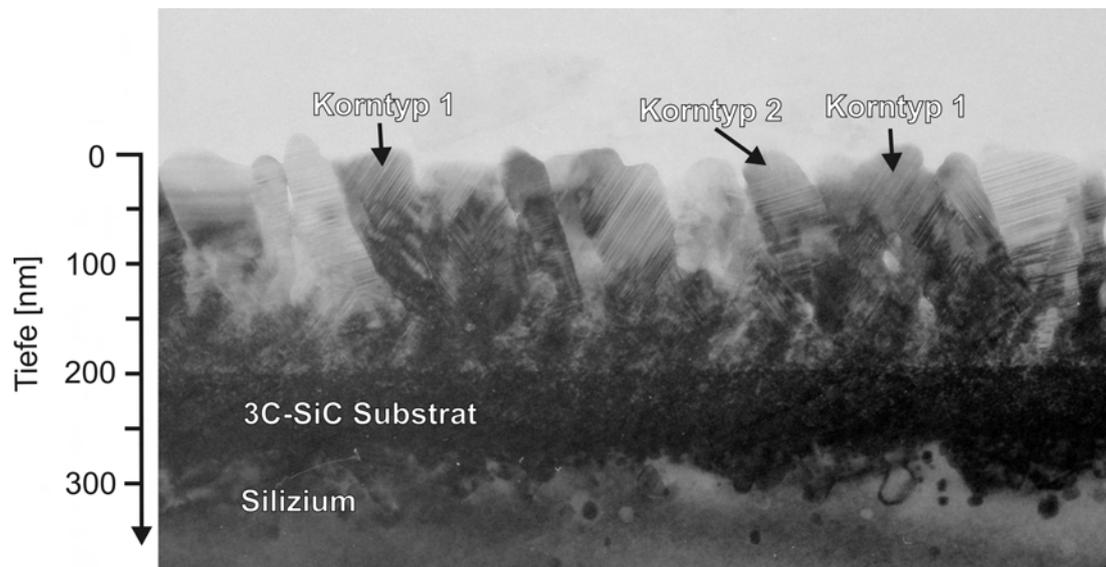


Abbildung 5.15: XTEM-Hellfeldaufnahme der mit organischen Lösungsmitteln gereinigten und nachfolgend ausgeheizten Probe nach der C_{60} -MBE-Abscheidung von SiC. Deutlich sichtbar ist das kolumnare Wachstum mit Auftreten der bereits oben diskutierten Kornarten 1 und 2.

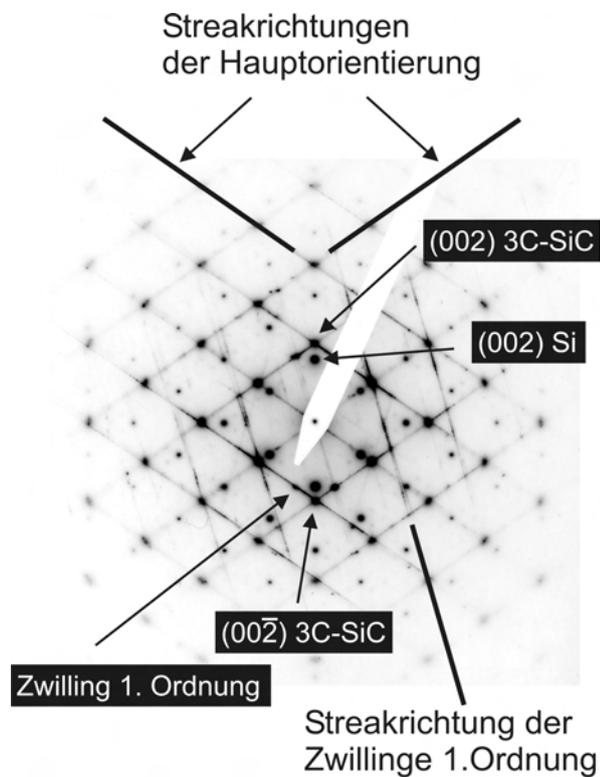


Abbildung 5.16: Feinbereichsbeugungsaufnahme entlang $[110]_{3C-SiC}$ der Probe aus Abbildung 5.15

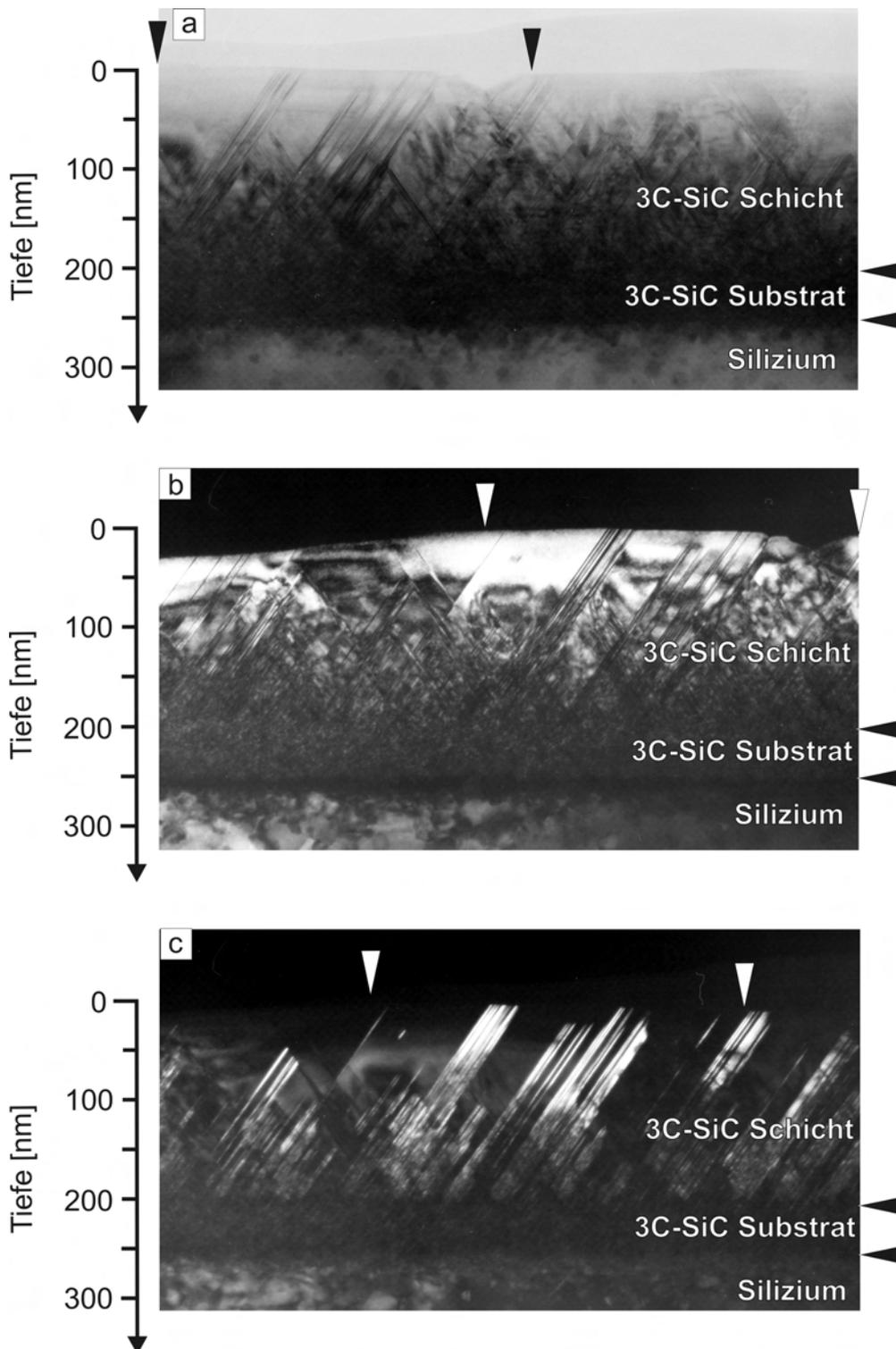


Abbildung 5.17: TEM-Aufnahmen einer auf einem plasmabehandelten Substrat abgeschiedenen 3C-SiC-Schicht. Senkrechte Pfeile markieren korrespondierende Probenbereiche in der Hellfeldaufnahme (a), der (111)-3C-SiC-Dunkelfeldaufnahme (b) und einer Dunkelfeldaufnahme von 3C-SiC-Zwillingen erster Ordnung (c). Die ionenstrahlsynthetisierte SiC-Schicht ist durch horizontale Pfeile markiert.

Es ist also festzustellen, daß das homoepitaktische Wachstum auf ausgeheizten 3C-SiC(001)-Pseudosubstraten sehr ähnlich zur Heteroepitaxie auf Si(001) ist. Eine signifikante Verbesserung der Schichtqualität durch Verwendung dieses ausgeheizten Pseudosubstrates ist nicht zu beobachten.

Ein völlig anderes Bild hinsichtlich der Mikrostruktur ergibt sich im Falle der Homoepitaxie auf plasmagereinigten 3C-SiC(001)-Pseudosubstraten. In der TEM-Hellfeldaufnahme in Abbildung 5.17a zeigt sich, daß eine zusammenhängende 3C-SiC-Schicht ohne erkennbare Korngrenzen gewachsen wurde. Auffällig ist auch die deutliche Abnahme der Defektdichte mit der Schichtdicke.

Die (111)-3C-SiC-Dunkelfeldaufnahme in Abbildung 5.17b zeigt, daß hauptsächlich 3C-SiC in der Grundorientierung aufgewachsen ist. Abbildung 5.17c ist eine Dunkelfeldaufnahme unter Verwendung eines 3C-SiC-Zwillingsreflexes. Hier treten einige Stapelfehler auf (111)-Ebenen sowie Zwillingslamellen mit einer Dicke von einigen Nanometern deutlich hervor. In TEM-Hochauflösungsaufnahmen, wie z.B. in Abbildung 5.18 ist zu erkennen, daß die Dichte ausgedehnter Defekte in der MBE-Schicht höher ist, als im 3C-SiC-Pseudosubstrat. Abbildung 5.17 zeigt außerdem, daß die Dichte der Zwillingslamellen als Funktion der Schichtdicke abnimmt, also ein Teil dieser Zwillinge ab einer abgeschiedenen Schichtdicke von etwa 100 nm überwachsen wird.

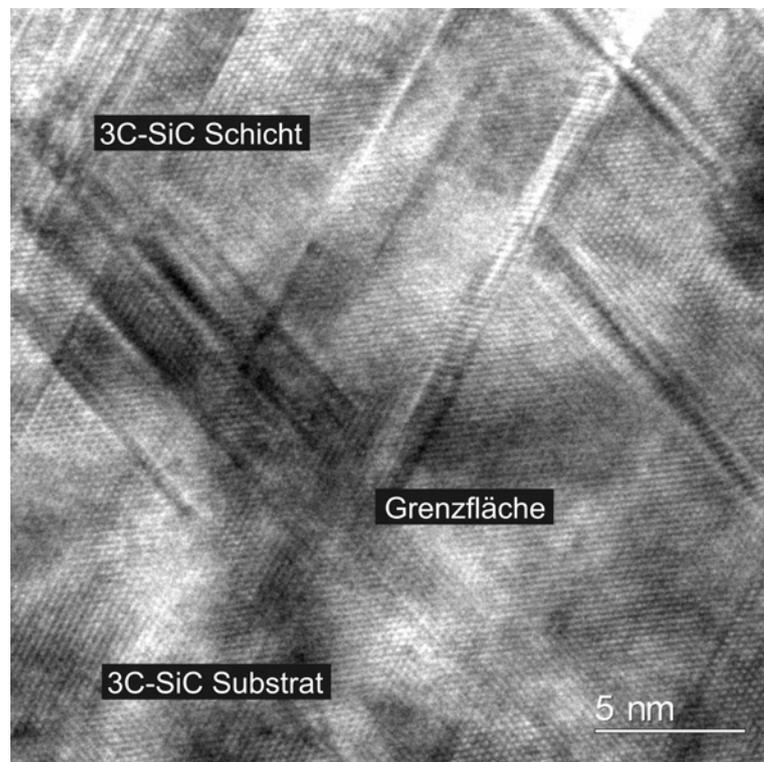


Abbildung 5.18: HRTEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen plasmabehandeltem 3C-SiC-Pseudosubstrat und MBE-Schicht. Gezeigt ist der Schnitt durch die (110)-Ebene. Ein sehr gutes homoepitaktisches Wachstum wird durch das Nichtvorhandensein einer Grenzflächenschicht deutlich. Der Verlauf der Grenzfläche kann nur durch eine Zunahme der Dichte an linearen Defekten in der MBE-abgeschiedenen Schicht festgestellt werden.

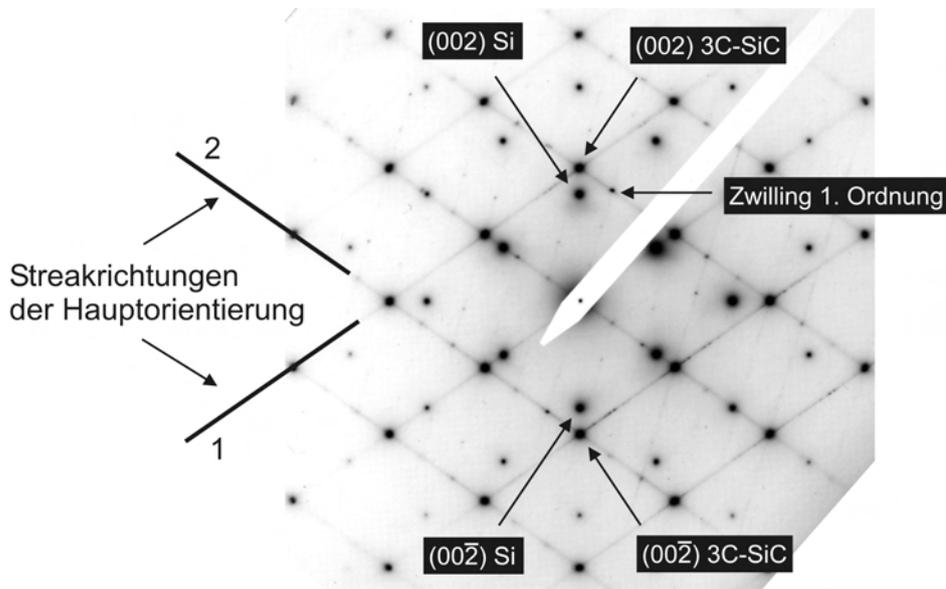


Abbildung 5.19: Feinbereichsbeugungsaufnahme entlang $[110]$ des Schichtsystems aus Abbildung 5.17. Es ist ersichtlich, daß homoepitaktisches Wachstum mit nur einer Orientierungsbeziehung stattgefunden hat. Im Vergleich zur Epitaxie auf dem ausgeheizten Substrat finden sich nur sehr schwache Streaks entlang der Zwillingsorientierung erster Ordnung, so daß auf einen wesentlich geringeren Anteil an SiC-Körnern vom Typ 2 geschlossen werden kann. Im Gegensatz dazu deuten deutliche Streaks entlang der Richtungen 1 und 2 auf eine hohe Dichte an Stapelfehlern und Zwillingslamellen erster Ordnung hin.

Die Feinbereichsbeugungsaufnahme (Abbildung 5.19 der Probe aus Abbildung 5.17 bestätigt die Beobachtungen in den Hell- und Dunkelfeldaufnahmen. Es ist zu erkennen, daß im Vergleich zu der mit organischen Lösungsmitteln gereinigten und ausgeheizten Probe deutlich weniger Zwillinge zweiter Ordnung entstanden sind. Die starken Streaks entlang der Hauptorientierung deuten auf die, deutlich in Abbildung 5.17c feststellbaren Zwillingslamellen bzw. Stapelfehler hin.

Zusammenfassend lässt sich folgern, daß eine Plasmabehandlung der ionenstrahlsynthetisierten Pseudosubstrate für ein gutes epitaktisches Wachstum sorgt. Sämtliche folgenden Epitaxieversuche, insbesondere auch von GaN, wurden daher auf plasmabehandelten Pseudosubstraten durchgeführt.

5.3.3 Wachstum unter optimierten Bedingungen

Wie oben gezeigt, führt eine Plasmabehandlung der 3C-SiC-Pseudosubstrate zu einem guten epitaktischen Wachstum von 3C-SiC-Schichten unter Verwendung der C_{60} -MBE. Die in-situ RHEED-Untersuchungen zeigen allerdings, daß das Wachstum in Form von Inseln stattfindet, und mittels TEM ist eine hohe Dichte an Zwillingslamellen erster Ordnung zu finden.

In [13] wurden deshalb systematische Untersuchungen zum Einfluß des Si:C-Verhältnisses während des Wachstums durchgeführt, aus denen hervorgeht, daß durch Verwendung Siliziumreicher Abscheidungsbedingungen ein 2D-Wachstum erwirkt werden kann, was sich positiv auf die Defektstruktur der Schichten auswirkt.

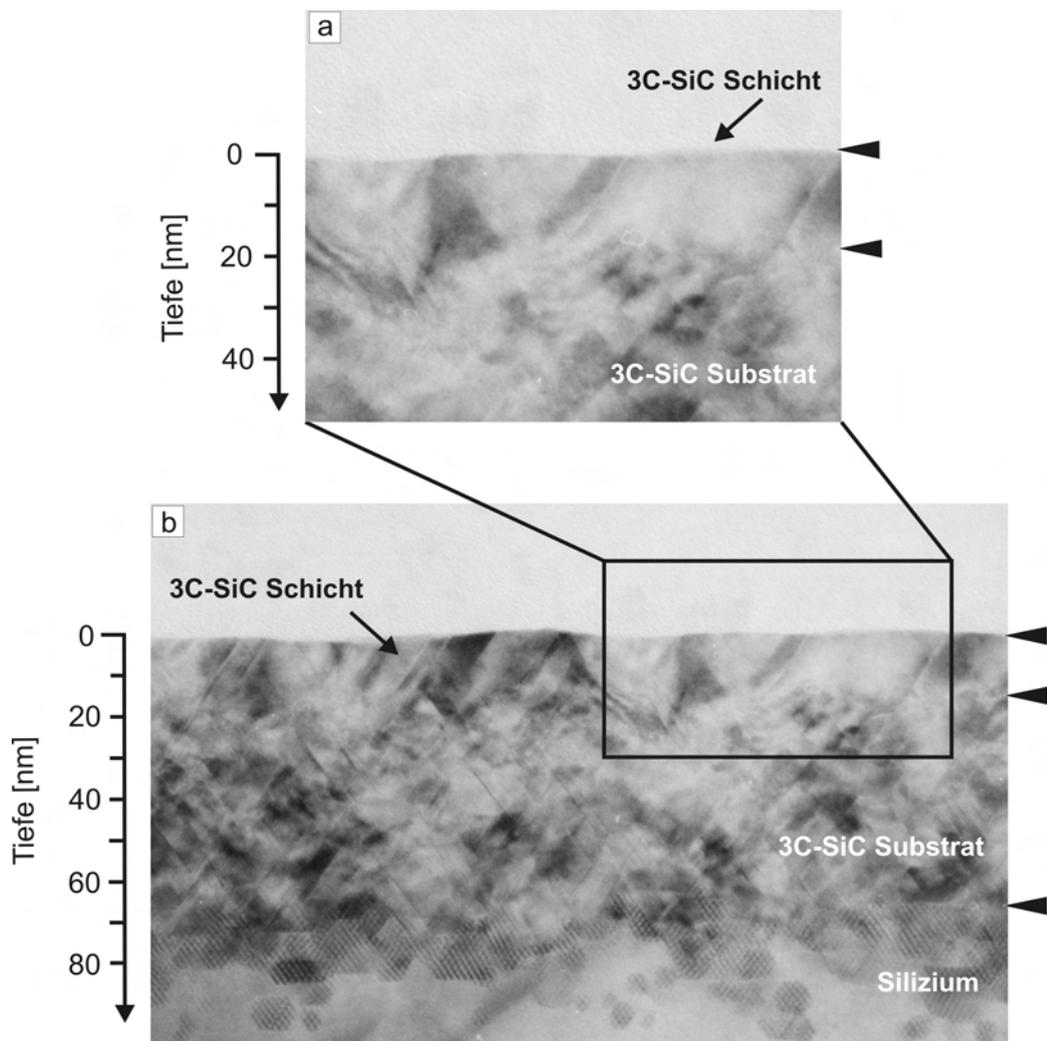


Abbildung 5.20: TEM-Hellfeldaufnahme einer Probe, die unter leicht siliziumreichen Bedingungen abgeschieden wurde. Gezeigt ist der Schnitt durch die (110)3C-SiC-Ebene. Die Dicke der mittels C_{60} -MBE abgeschiedenen Schicht beträgt etwa 20nm. Die Grenzfläche zum 3C-SiC(001)-Pseudosubstrat ist mit einem Marker gekennzeichnet.

Nachfolgend soll eine Schicht betrachtet werden, die unter leicht (siehe unten) siliziumreichen Bedingungen für 15 min gewachsen wurde. Das Si:C-Verhältnis kann nur geringfügig größer als 1 gewählt werden, da es sonst zur Bildung von Siliziuminseln kommt, welche eine epitaktisches Wachstum komplett zerstören können.

Um siliziumreiche Bedingungen zu erreichen, wurde zunächst ein C_{60} -Fluß von $1,8 \times 10^{12} / \text{cm}^2 \text{s}^1$ eingestellt und dann unmittelbar nach Öffnen des Substratshutters die Si-Rate langsam soweit erhöht, bis das RHEED-Beugungsbild entlang $[110]3\text{C-SiC}$ zusätzliche Streaks aufwies, die auf eine (3×2) -Rekonstruktion der $3\text{C-SiC}(001)$ -Oberfläche schließen lassen. Während des gesamten Aufdampfprozesses wurde so unter Beobachtung des RHEED-Bildes für einen leichten Siliziumüberschuß gesorgt. Dieser Si-Überschuß ist so gering, daß er mit den Quarzschichtdickenmessern nicht sinnvoll gemessen werden kann.

In Abbildung 5.20 ist eine TEM-Hellfeldaufnahme einer so hergestellten Schicht gezeigt. Es ist festzustellen, daß eine über weite Bereiche zusammenhängende 3C-SiC -Schicht ohne erkennbare Korngrenzen gewachsen wurde. Die Schichtdicke läßt sich zu etwa 20 nm abschätzen. Im Vergleich zu Schichten, welche mit einem Si:C-Verhältnis von 1:1 gewachsen wurden, zeigt sich eine deutlich geringere Defektdichte. Insbesondere sind keinerlei Zwillingslamellen innerhalb der Schicht festzustellen. Dies wird durch die Feinbereichsbeugungsaufnahme in Abbildung 5.21 bestätigt, welche lediglich Streaks entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen von 3C-SiC aufweist, nicht jedoch Zwillingsreflexe. Das Vorhandensein der Streaks deutet auf eine gewisse Dichte von Stapelfehlern hin. Auch die Existenz von Körnern

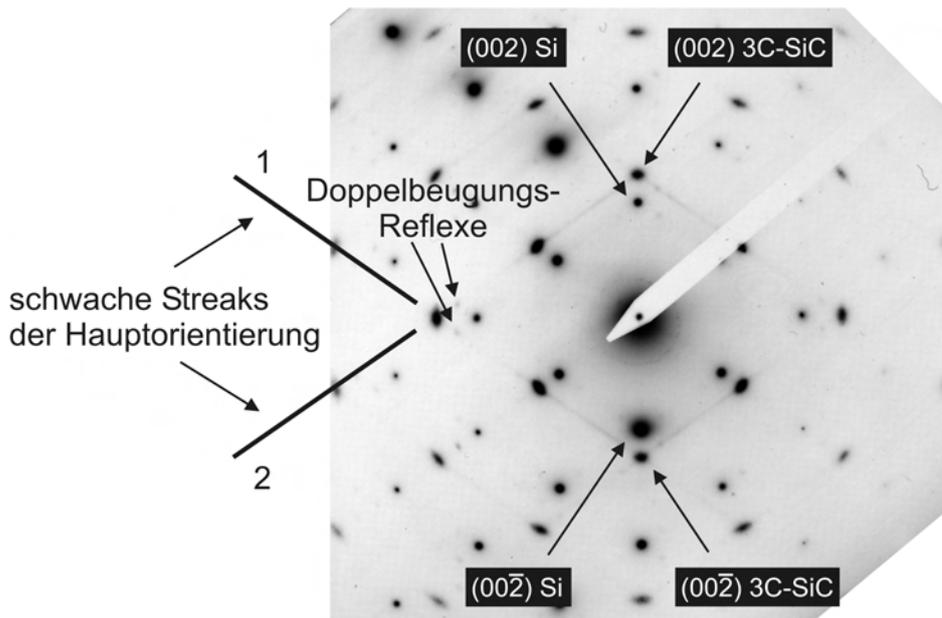


Abbildung 5.21: TEM-Feinbereichsbeugungsaufnahme entlang $[110]3\text{C-SiC}$ für die 3C-SiC -Schichtabscheidung unter Siliziumreichen Bedingungen. Die Streaks in den Richtungen 1 und 2 sind mit Stapelfehlern auf den $\{111\}$ -Ebenen in der epitaktischen Grundorientierung des 3C-SiC korreliert. Neben Si- und 3C-SiC -Reflexen treten weitere Reflexe auf, die durch Doppelbeugung entstehen, zwei solcher Reflexe sind beispielhaft markiert. Die Existenz von Zwillingslamellen erster Ordnung kann ausgeschlossen werden, da keine entsprechenden Zwillingsreflexe feststellbar sind.

des Typs 2, also von bereits ursprünglich verzwilligten Körnern kann ausgeschlossen werden, da weder TEM-Hellfeldaufnahmen noch Beugungsaufnahmen Hinweise auf deren Vorhandensein geben.

5.4 Fazit

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß ein homoepitaktisches Wachstum von 3C-SiC auf 3C-SiC(001)-Pseudosubstraten möglich ist. Es zeigt sich, daß für ein gutes Schichtwachstum eine Plasmabehandlung der Oberfläche der Substrate vorteilhaft ist. Durch eine deutliche Verschmälerung der Rockingkurve des (002)-3C-SiC-Reflexes einer abgeschiedenen Schicht im Vergleich zu derjenigen des Substrats zeigt sich eine deutliche Verbesserung der kristallinen Struktur der aufgewachsenen Schichten.

Die qualitativ besten Schichten ergeben sich durch Einstellung siliziumreicher Wachstumsbedingungen, was zu einer (3×2) -Rekonstruktion der 3C-SiC-Oberfläche führt.

Mittels RHEED läßt sich dann ein 2D-Wachstumsmodus beobachten und in TEM-Analysen findet man in der Grundorientierung aufgewachsene 3C-SiC-Schichten ohne Zwillingslamellen. Die einzig verbleibenden Defekte sind Stapelfehler, wobei deren Dichte durch Überwachsen eines Teils dieser Defekte mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Desweiteren deutet die, im Vergleich zu einem unbeschichteten Pseudosubstrat mit $1,1^\circ$ weniger als halb so breite Rockingkurve des (002)3C-SiC-Reflexes auf eine deutliche Verbesserung der Textur durch MBE-Wachstum hin.

Die hier gezeigten Untersuchungen zeigen auf, daß die C_{60} -MBE ein geeignetes Mittel zum homoepitaktischen Wachstum von 3C-SiC-Schichten ist. Es stellt sich heraus, daß durch ein homoepitaktisches Wachstum eine deutliche Strukturverbesserung im Vergleich zu den ionenstrahlsynthetisierten Pseudosubstraten möglich ist, was wiederum deren Eignung als Substratmaterial für die SiC-Epitaxie beweist. Für zukünftige Untersuchungen erscheint es als aussichtsreich, durch dickeres Wachstum der 3C-SiC-Schichten die Defektdichten noch einmal deutlich reduzieren zu können.

Kapitel 6

Heteroepitaxie von GaN

In diesem Kapitel sollen Ergebnisse zur Heteroepitaxie von GaN auf ionenstrahlsynthetisierten 3C-SiC-Pseudosubstraten vorgestellt und diskutiert werden. Dabei wurden zwei verschiedene Methoden zur Schichtabscheidung gewählt:

Im ersten Falle wurden hexagonale GaN-Schichten unter Verwendung eines dünnen AlN-Puffers mittels metallorganischer Gasphasenabscheidung (MOCVD) auf Saphir, 6H-SiC und ionenstrahlsynthetisierten, (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschieden. Diese Experimente liefern eine gute Grundlage zur Beurteilung der Eignung der Pseudosubstrate für eine Abscheidung von GaN für Hochleistungs- und Optoelektronikbauelemente. Ferner erlauben die hier gewählten Prozessparameter einen direkten Vergleich mit einer Abscheidung von GaN auf AlN-gepufferten Si(111)-Substraten ([71] und [153]).

Im zweiten Falle wurden erste Versuche einer direkten Epitaxie (ohne AlN-Puffer) von GaN auf 3C-SiC(111)- und 3C-SiC(001)-Pseudosubstraten mittels ionenstrahlgestützter MBE (IBA-MBE) durchgeführt. Diese Experimente erlauben durch den Vergleich mit den mittels MOCVD-synthetisierten Schichten sowohl den Einfluß des verwendeten Verfahrens, als auch den Einfluß der AlN-Pufferschicht zu analysieren. Ferner ermöglicht die IBA-MBE die Abscheidung von kubischem GaN. Darum wird hier auch die Eignung der 3C-SiC(001)-Pseudosubstrate für die Synthese von c-GaN diskutiert.

6.1 Heteroepitaxie von GaN mittels MOCVD

6.1.1 Verfahren und Ablauf des Depositionsprozesses

Die in diesem Kapitel gezeigten GaN-Schichten wurden am Forschungszentrum Jülich in einem horizontalen MOCVD-Reaktor AIX 200/4 der Firma Aixtron gewachsen. Eine nähere Beschreibung des verwendeten MOCVD-Reaktors findet man in [154]. Als Prekursoren für das AlN- bzw. GaN-Wachstum dienen Trimethylgallium (TMG), Trimethylaluminium (TMA) und Ammoniak, welche mit Wasserstoff als Trägergas in den Reaktor über das Substrat (Saphir, 6H-SiC, 3C-SiC(111)/Si) transportiert werden.

In einem ersten Schritt wird bei einer Temperatur von 1060 °C für 10 min Wasserstoff über das Substrat geleitet, um durch die Bildung von atomarem Wasserstoff eine Reinigung der Oberfläche zu erzielen. Anschließend wird unter zusätzlicher Einleitung von TMA und Ammoniak bei 1100 °C und einem Druck von 50 mbar ein etwa 150 nm dicker h-AlN-Puffer abgeschieden. Abschließend erfolgt die Deposition der etwa 2 μm dicken GaN-Schicht unter Verwendung von TMG als Prekursor mit einer Wachstumsrate von $\sim 2 \mu\text{m/h}$. Die Temperatur bei der GaN-Abscheidung beträgt 1060 °C, der Druck 200 mbar. Nach der Deposition wurden die Schichten in einer Stickstoffatmosphäre bei Umgebungsdruck entweder frei oder durch geregeltes Herunterfahren des Substrateizers abgekühlt. Der hier beschriebene Prozessablauf ist Ergebnis einer Optimierung der MOCVD von GaN-Schichten auf 6H-SiC [154].

6.1.2 Oberflächentopographie

Um einen ersten Eindruck über die Morphologie der abgeschiedenen Schichten zu erhalten, wurden die GaN-Schichten mittels optischer Mikroskopie und AFM untersucht. Abbildung 6.1 zeigt vergleichend lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von GaN-Schichten auf (a) Saphir, (b) 6H-SiC und (c) einem ionenstrahlsynthetisierten 3C-SiC(111)-Pseudosubstrat.

Es ist festzustellen, daß die Epitaxie auf Saphir und auf 6H-SiC im Wesentlichen zu optisch relativ glatten Oberflächen führt. Die in den lichtmikroskopischen Aufnahmen sichtbaren Rauigkeiten sind auf eine erhöhte Keimdichte an nicht ganz sauberen Probenstellen sowie Anströmeffekte [155] der Prekursorgase zurückzuführen, da in der betrachteten Experimentserie keine Probenrotation durchgeführt wurde, was zu einer deutlichen Reduktion der langwelligeren Oberflächenrauigkeiten führen würde.

Die Oberfläche der GaN-Schicht auf einem (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstrat (Abbildung 6.1c) zeigt deutlich Risse entlang hauptsächlich drei Richtungen. Durch Korrelation mit XRD- φ -Scans lassen sich diese als $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Richtungen identifizieren, zusätzlich findet man eine wesentlich kleinere Dichte an Rissen entlang der $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen. Der Abstand der einzelnen Risse variiert stark von etwa 5 μm bis über einige 100 μm .

SEM- als auch Querschnitts-TEM-Untersuchungen ergeben, daß sich diese Risse nicht nur auf die abgeschiedene GaN-Schicht beschränken, sondern sogar einige μm tief in das Siliziumsubstrat fortsetzen, wie z.B. aus Abbildung 6.2 ersichtlich wird.

Solche Risse werden auch bei der Heteroepitaxie von GaN auf Silizium beobachtet [70] und sind auf den hohen Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von GaN und Silizium (Tabelle 2.5) zurückzuführen. Aus diesem Grund sollen im späteren Verlauf (Kapitel 6.3) die hier gewonnenen Ergebnisse mit Epitaxieversuchen von GaN auf Silizium mittels MOCVD [71, 153] verglichen werden. Insbesondere hochaufgelöste XRD- und PL-Messungen erlauben Rückschlüsse auf den Spannungszustand der abgeschiedenen GaN-Schichten.

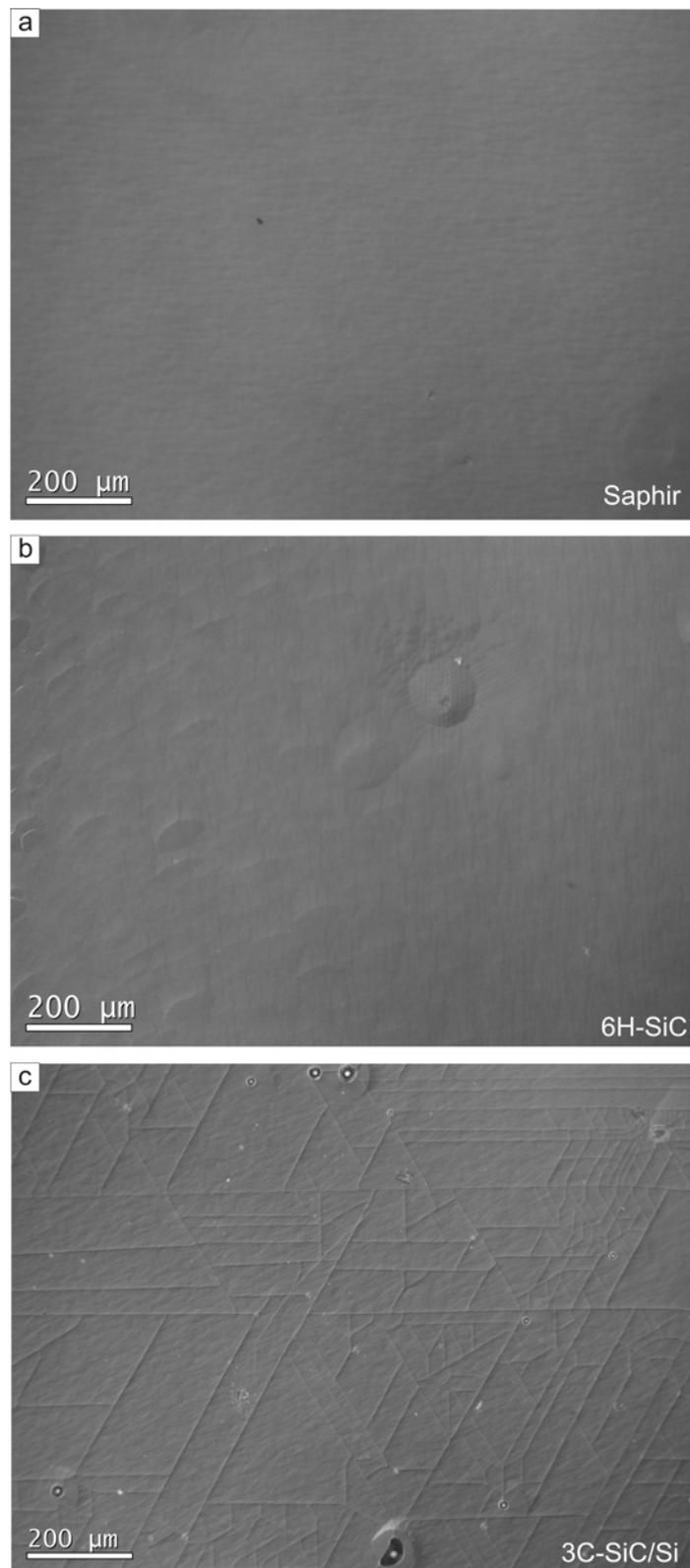


Abbildung 6.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen (Nomarski-Interferenz-Kontrast) der Oberfläche von mittels MOCVD abgeschiedenen GaN Schichten auf a) Saphir, b) 6H-SiC und c) ionenstrahl-synthetisiertem 3C-SiC(111)/Si.

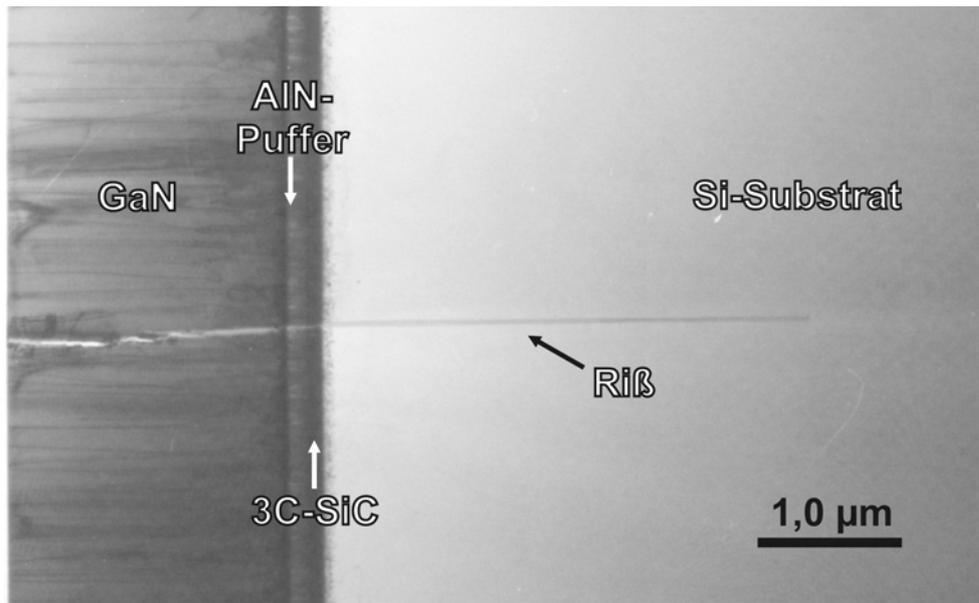


Abbildung 6.2: Querschnitts-TEM-Aufnahme der auf dem (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstrat abgeschiedenen GaN-Schichtstruktur. Die Blickrichtung ist entlang $[110]_{\text{Si/SiC}}$ bzw. $[11\bar{2}0]_{\text{AlN/GaN}}$. Deutlich zu erkennen ist ein RiB, der sich durch die etwa $2 \mu\text{m}$ dicke GaN-Schicht, sowie durch den AlN-Puffer und die 3C-SiC-Schicht bis etwa $3,5 \mu\text{m}$ tief in das Siliziumsubstrat erstreckt.

Neben diesen Rissen sind in Abbildung 6.1c auch vereinzelt Erhebungen bzw. Vertiefungen in der GaN-Schicht zu erkennen, welche auf das Vorhandensein kleiner Löcher im 3C-SiC-Pseudosubstrat zurückzuführen sind. Erhebungen entstehen durch eine lokale Erhöhung der Wachstumsrate an solchen Defekten.

Um den Einfluß der im Vergleich zu den Saphir- und 6H-SiC-Substraten höheren Oberflächenrauigkeit der 3C-SiC-Pseudosubstrate von etwa $1,3 \text{ nm RMS}$ zu untersuchen, wurden vergleichende AFM-Messungen an $2 \mu\text{m}$ dicken GaN-Schichten durchgeführt. Eine Zusammenstellung einzelner AFM-Messungen eines jeweils $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ großen Probenbereiches ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

In allen Aufnahmen sind stufenförmige Strukturen sichtbar, was für alle Substrate auf ein gutes 2-dimensionales Wachstum der GaN-Schichten, einem Wachstum im sogenannten „step-flow“ Wachstumsmodus, hinweist. Es sind jedoch deutliche qualitative Unterschiede zu erkennen:

Während die Stufenbreite für ein Wachstum auf 6H-SiC sichtbar am größten sind, zeigen sich bei Saphir kurzweiligere Strukturen. Im Falle der Verwendung eines 3C-SiC(111)-Pseudosubstrates sind diese Strukturen noch kleiner und es zeigen sich einzelne, größere Vertiefungen. Allerdings handelt es sich hier immer noch um ein gutes Lagenwachstum der GaN-Schicht.

Vergleicht man die RMS-Rauigkeiten sowie die maximalen Höhenunterschiede innerhalb der AFM-Aufnahmen, ergibt sich ein ganz ähnliches Bild. Die Schicht auf dem 6H-SiC

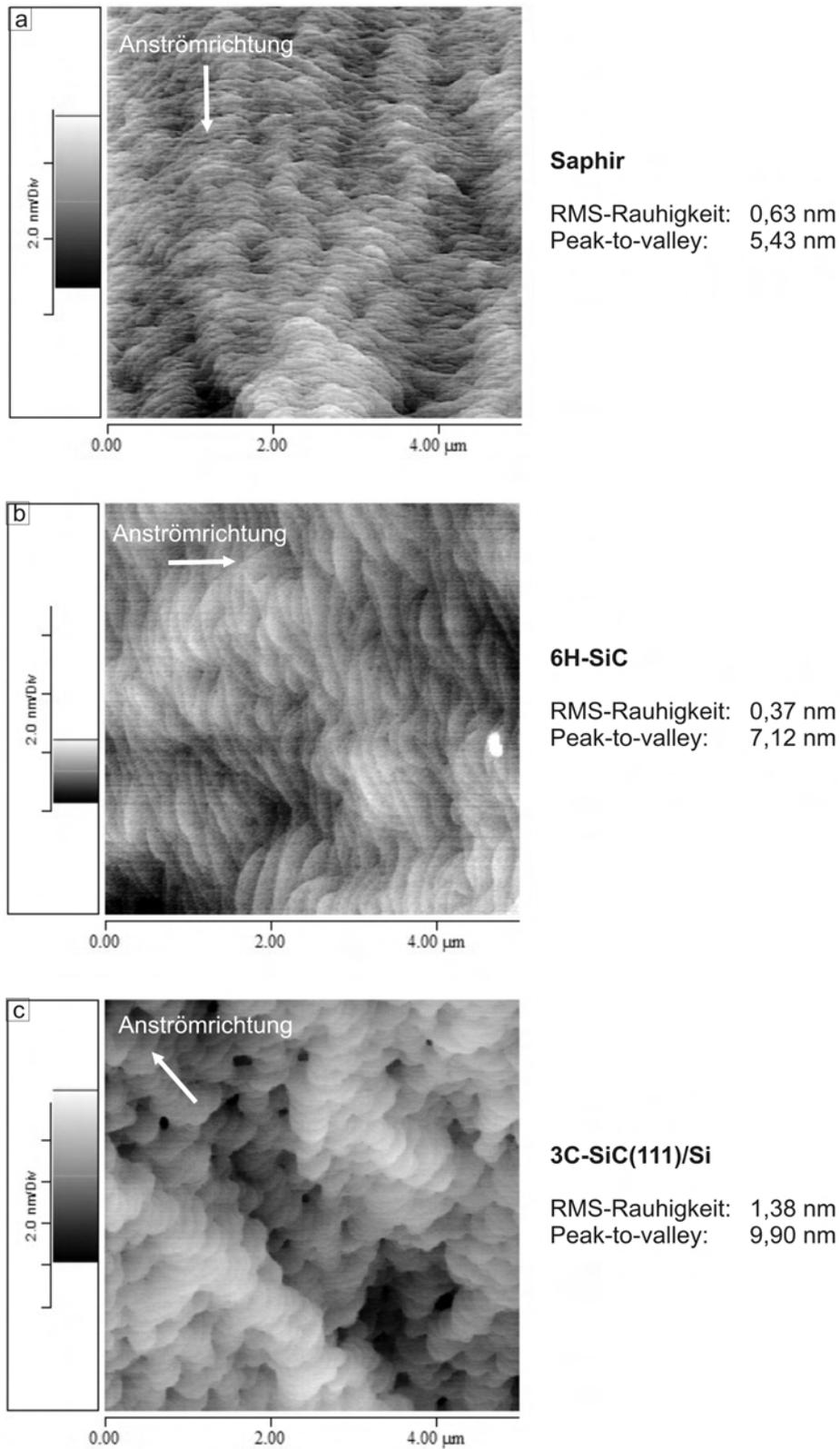


Abbildung 6.3: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -AFM-Scans der auf a) Saphir, b) 6H-SiC und c) 3C-SiC(111)/Si abgechiedenen GaN-Schichten. Neben den einzelnen Aufnahmen sind die RMS-Rauhigkeit sowie der maximale Höhenunterschied innerhalb der betrachteten Probenbereiche (Peak-to-valley) angegeben.

ist mit einer Rauigkeit von 0,37 nm am glattesten, während die auf dem Pseudosubstrat gewachsene Schicht mit 1,38 nm am rauhesten ist. Hier ist hervorzuheben, daß die 3C-SiC-Oberflächen vor dem MOCVD-Prozess nicht geglättet wurde. Vergleicht man den Wert von 1,38 nm mit der Ausgangsrauigkeit des Pseudosubstrates von 1,27 nm, so ist festzustellen, daß keine deutliche Aufrauung während des Wachstums auftritt. Dies ist wichtig, da durch Polieren der Pseudosubstrate eine Verringerung der Rauigkeit erreicht werden kann [147]. Somit ist zu erwarten, daß sich durch das Vorschalten dieses Prozessschritts eine weitere Verbesserung der GaN-Epi-Schichten erzielen läßt.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß unter typischen MOCVD-GaN-Depositionsbedingungen GaN-Schichten auf 3C-SiC(111)-Pseudosubstraten in einem zweidimensionalen Lagenwachstum aufwachsen. Die RMS-Rauigkeiten solcher Schichten sind vergleichbar mit denen des verwendeten Substrats.

Auf einer größeren Skala betrachtet zeigen sich Risse in den GaN-Schichten, die durch den Unterschied im thermischen Ausdehnungsverhalten von GaN und Silizium beim Abkühlen nach der Deposition entstehen, sowie Erhebungen, welche sich durch erhöhte Wachstumsraten von GaN an makroskopischen Löchern im 3C-SiC-Pseudosubstrat bilden.

6.1.3 Kristalline Qualität, Textur und Verspannungszustand

Zur Bestimmung der kristallinen Qualität und Textur der abgeschiedenen Schichten wurden umfangreiche Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Die Verwendung eines Hochauflösungsdiffraktometers erlaubt zusätzlich eine genaue Bestimmung der Lage einzelner Beugungsreflexe und somit präzise Aussagen über den Verspannungszustand der GaN-Schichten.

Die in Abbildung 6.4 gezeigten θ - 2θ -Scans unter einer Probenverkipfung von $\chi = 0^\circ$ wurden mit einem Hochauflösungsdiffraktometer der Firma Seifert (PTS 3003) unter Einsatz eines primärseitigen Göbelspiegels gewonnen. Da hier kein zusätzlicher Monochromator eingesetzt wurde, sind außer Beiträgen der Cu-K $_{\alpha}$ -Linie auch die der Cu-K $_{\beta}$ - und W-L $_{\alpha}$ -Linien zu finden.

Im Falle der Verwendung von Saphir als Substrat können ausschließlich (0002)GaN-, (0002)-AlN- und (0006) $_{\alpha}$ -Al $_2$ O $_3$ -Reflexe beobachtet werden. Der zu erwartende Cu-K $_{\alpha}$ -Reflex von Saphir fehlt in dieser Darstellung, da dieser Reflex erst bei $41,7^\circ$ auftritt. Da keine weiteren Reflexe feststellbar sind, kann auf ein sehr gutes c-achsenorientiertes Wachstum geschlossen werden.

Perfekt c-achsenorientiertes GaN-Wachstum findet man auch für die Epitaxie auf 6H-SiC, wobei im entsprechenden Diffraktogramm neben den bekannten (0002)-Reflexen von GaN bzw. AlN und den (0006)-Reflexen von 6H-SiC noch ein weiterer Peak bei $2\theta = 25,93^\circ$ auftritt. Messungen an einem unbeschichteten 6H-SiC-Substrat zeigen diesen Reflex ebenfalls.

Der θ - 2θ -Scan der auf dem 3C-SiC(111)-Pseudosubstrat gewachsenen Schicht wird von (0002)GaN- bzw. (0002)AlN- und (111)Si-Reflexen dominiert. Es ist also auch hier ein sehr gutes c-achsenorientiertes Wachstum festzustellen.

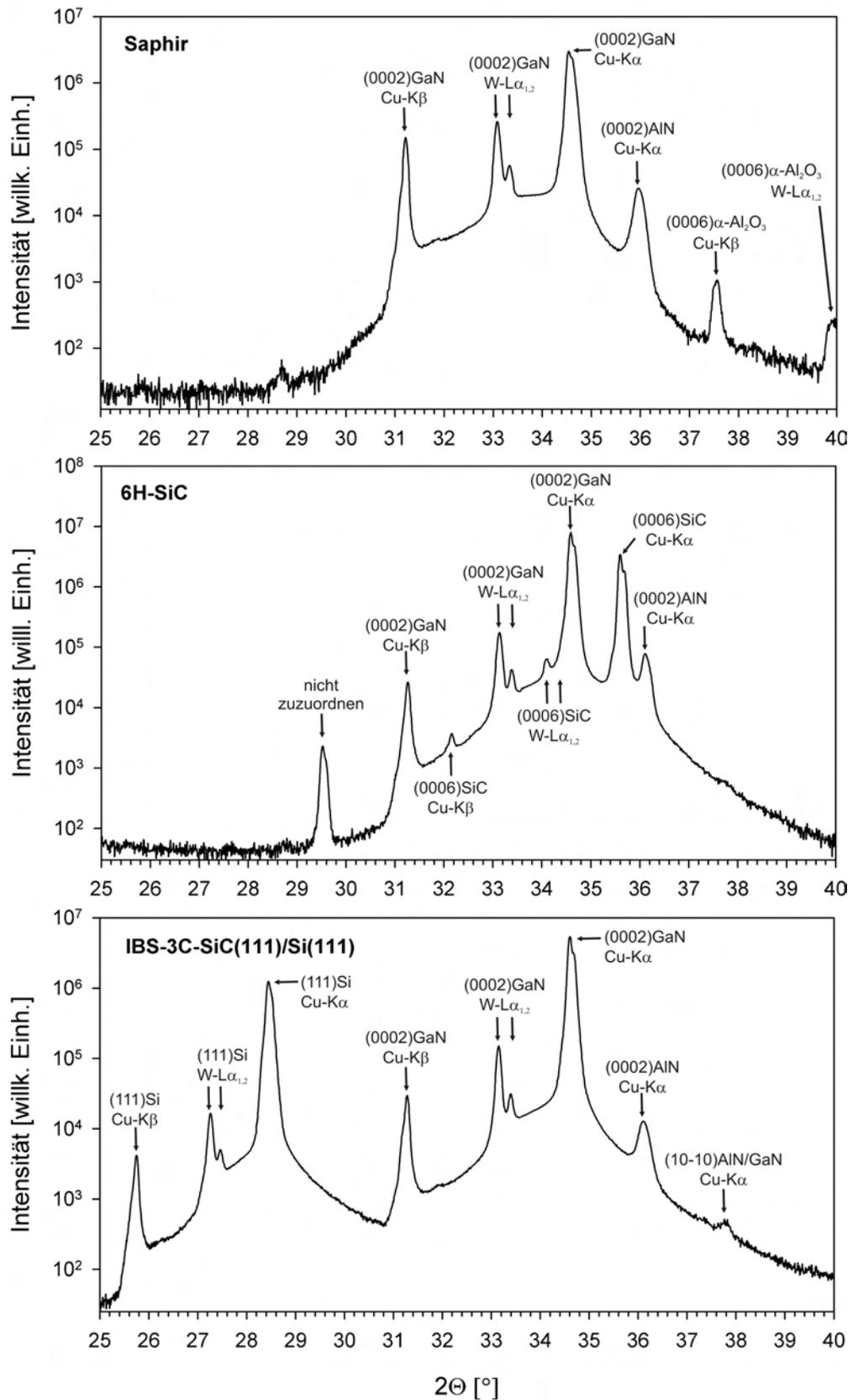


Abbildung 6.4: θ - 2θ -Röntgendiffraktogramme der AlN-gepufferten GaN-Schichten auf den verschiedenen Substraten (logarithmische Darstellung, Messung unter $\chi=0^\circ$).

Zusätzlich ist jedoch ein sehr intensitätsschwacher Reflex bei $2\theta=37,83^\circ$ zu beobachten. In der Literatur findet man für den $(10\bar{1}1)$ -Reflex von GaN einen 2θ -Wert von $36,959^\circ$ [156]. Das Auftreten solcher misorientierter Körner steht möglicherweise im Zusammenhang mit einer Nukleation an Löchern in der 3C-SiC-Schicht, die – wie in Kapitel 4 diskutiert wurde – durch eine Aluminium-Kontamination bei der Implantation bedingt sind. Der Anteil solcher fehlorientierter Körner ist jedoch sehr gering, was sich am Intensitätsverhältnis des GaN(0002)- zum GaN($10\bar{1}1$)-Reflex von etwa 10^5 erkennen lässt.

Spannungszustand

Abbildung 6.5 zeigt die (0002)GaN-Beugungsmaxima der auf den verschiedenen Substraten mittels MOCVD abgeschiedenen Schichten im Detail. Durch Messung an einem Hochauflösungsdiffraktometer in Parallelstrahlgeometrie ist eine Bestimmung der Reflexlagen mit einem Fehler von $< 0,005^\circ$ möglich. Zum Vergleich ist der Literaturwert des 2θ -Winkels von $34,570^\circ$ von unverspannten GaN [49] als senkrechte Linie eingezeichnet. Dabei zeigt sich, daß unter Annahme eines biaxialen Spannungszustandes die Schicht auf Saphir kompressiv verspannt ist und die Schichten auf den beiden anderen Substraten einen tensilen Spannungszustand aufweisen, wobei die GaN-Schicht auf dem 3C-SiC(111)-Pseudosubstrat am stärksten verspannt ist.

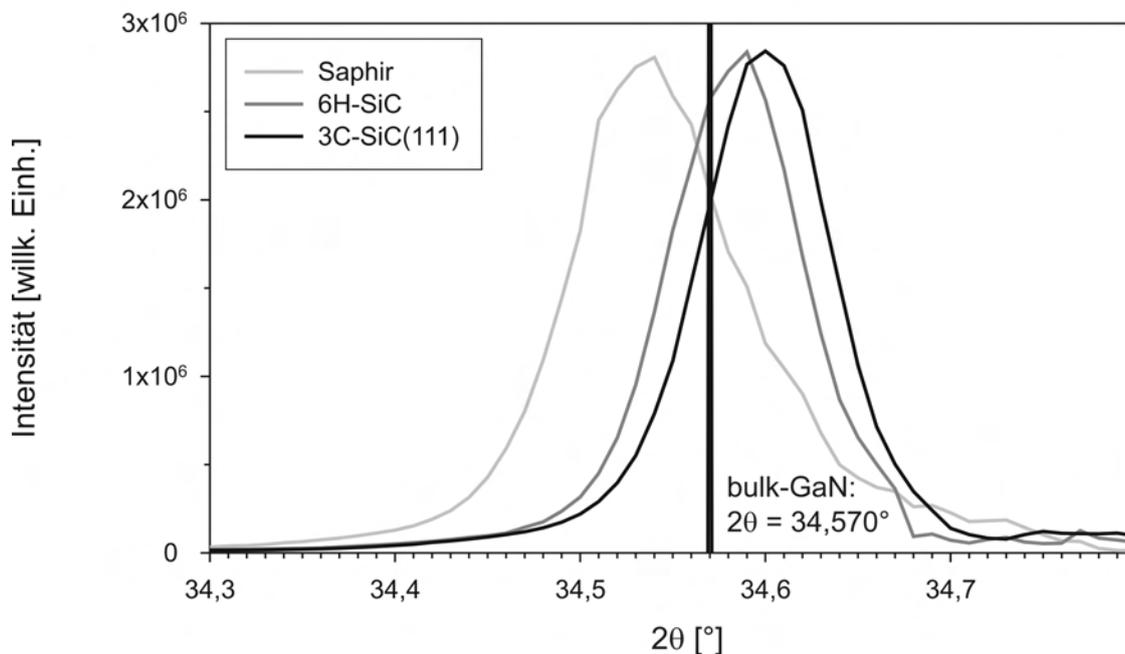


Abbildung 6.5: Hochauflöste θ - 2θ -Röntgendiffraktogramme des (0002)GaN-Reflexes der AlN-gepufferten GaN-Schichten auf den verschiedenen Substraten (Lineare Darstellung, Messung unter $\chi=0^\circ$, Korrektur um Beiträge von $\text{Cu-K}\alpha_2$). Der Wert für den (0002)-Reflex von unverspanntem GaN ($2\theta=34,570^\circ$) ist durch eine dicke senkrechte Linie markiert.

Bemerkenswert ist auch, daß die θ - 2θ -Scans von (0002)GaN für die Epitaxie auf den 3C-SiC-Pseudosubstraten und dem 6H-SiC-Einkristall eine symmetrische Form aufweisen, während das Diffraktogramm für die Schicht auf Saphir eine deutliche asymmetrische Verbreiterung zu größeren Winkeln besitzt. Das Auftreten dieser Verbreiterung weist auf das Vorhandensein gestauchter (0002)GaN-Netzebenen hin, z.B. in Folge der Bildung von Versetzungen.

Der Ursprung dieser Verspannungen ist nicht allein in der Gitterfehlpassung sondern vielmehr im Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu suchen (siehe hierzu auch Tabelle 2.5 in Abschnitt 2.2). Im Falle des 3C-SiC(111)-Pseudosubstrates ist das thermische Ausdehnungsverhalten vom Siliziumsubstrat bestimmt, weshalb es hier, genau wie im Falle der Epitaxie von GaN auf Silizium [71], beim Abkühlen von der Beschichtungstemperatur zur Rissbildung kommt.

Die genaue Bestimmung der Reflexlage des (0002)GaN-Reflexes erlaubt bei Kenntnis der elastischen Konstanten eine relativ genaue Aussage über den Spannungszustand der Schicht. Zunächst sollen hier kurz die wichtigsten Überlegungen mithilfe der elastischen Theorie dargestellt werden.

Grundlage bildet das dreidimensionale Hooksche Gesetz

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \quad i, j, k, l = 1, \dots, 6, \quad (6.1)$$

welches die Beziehung zwischen den Spannungen σ_{ij} und den relativen Dehnungen bzw. Scherungen ε_{kl} angibt. Die Richtungen sind wie in Abbildung 6.6 gezeigt definiert.

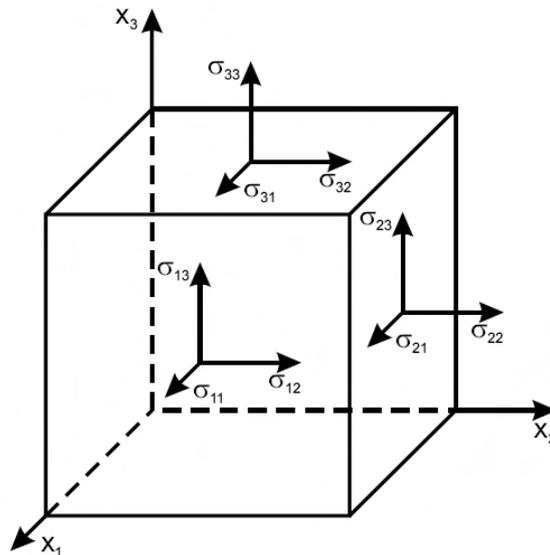


Abbildung 6.6: Definition der Richtungen aller Spannungen σ_{ij} an einem würfelförmigen Körper. Diese Definition gilt analog für die Dehnungen und Scherungen.

Die c_{ijkl} sind die 81 Dehnungskoeffizienten, welche aufgrund von Symmetrieüberlegungen auf 21 unabhängige elastische Konstanten reduziert werden können. Berücksichtigt man

zusätzlich die kristalline Symmetrie eines Festkörpers, so lässt sich die Zahl der elastischen Konstanten weiter reduzieren. Im Falle eines hexagonalen Kristalles ergibt sich das Hooke'sche Gesetz in der sogenannten „Voigtschen“ Notation [157] zu:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \\ 2\varepsilon_{21} \end{pmatrix}. \quad (6.2)$$

Für den Spannungszustand der hier betrachteten GaN Schichten nach der Epitaxie gilt, daß während und nach dem Wachstum keine Kräfte in Richtung der c -Achse wirken und damit zur Bestimmung des Spannungszustands σ_{33} gleich 0 gesetzt werden kann. Weiter kann angenommen werden, daß die Spannungen allein aufgrund der Gitterfehlpassung und verschiedener thermischer Ausdehnung von Schicht und Substrat entstehen, womit sich ein biaxialer Spannungszustand mit $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$ ergibt. Somit gilt für die Spannungen senkrecht zur Schichtoberfläche:

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \left(c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12}) c_{33}}{2c_{13}} \right) \varepsilon_{33}. \quad (6.3)$$

ε_{33} folgt aus der Position des (0002)GaN-Röntgen-Reflexes. Unter Verwendung der elastischen Konstanten von GaN aus [158] ergeben sich somit für die Spannung parallel zur Schichtoberfläche die folgenden Werte:

Substrat	σ_{11} [MPa] (Verspannungszustand)
Saphir	-306,4 (kompressiv)
6H-SiC	196,7 (tensil)
3C-SiC(111)/Si	370,7 (tensil)

Tabelle 6.1: Verspannungszustand parallel zur Schichtoberfläche der auf den verschiedenen Substraten abgeschiedenen GaN-Schichten.

Eine tensile Verspannung wie im Falle von 3C-SiC(111)-Pseudosubstraten führt viel eher zu einer Rissbildung als eine kompressive Verspannung, wie im Falle von Saphir. Trotz Rißbildung beträgt die Restspannung in der auf dem Pseudosubstrat abgeschiedenen Schicht noch etwa 371 MPa.

Die beim Abkühlvorgang entstehenden Spannungen in lateraler Richtung lassen sich durch den Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von GaN und Silizium bei der Depositions- und Raumtemperatur berechnen. Mit den thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus Tabelle 2.5 ergibt sich unter Annahme einer Temperaturdifferenz von 1040 °C sowie eines biaxialen Spannungszustands unter Verwendung der elastischen Konstanten aus [158] eine tensile Verspannung der GaN-Schicht von 1,91 GPa.

Textur und Epitaxiebeziehungen

Die Frage ob es gelungen ist einkristallines GaN auf ionenstrahlsynthetisierten (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten mittels MOCVD abzuscheiden, lässt sich am besten durch Röntgenpolfigurmessungen und ergänzende φ -Scans klären.

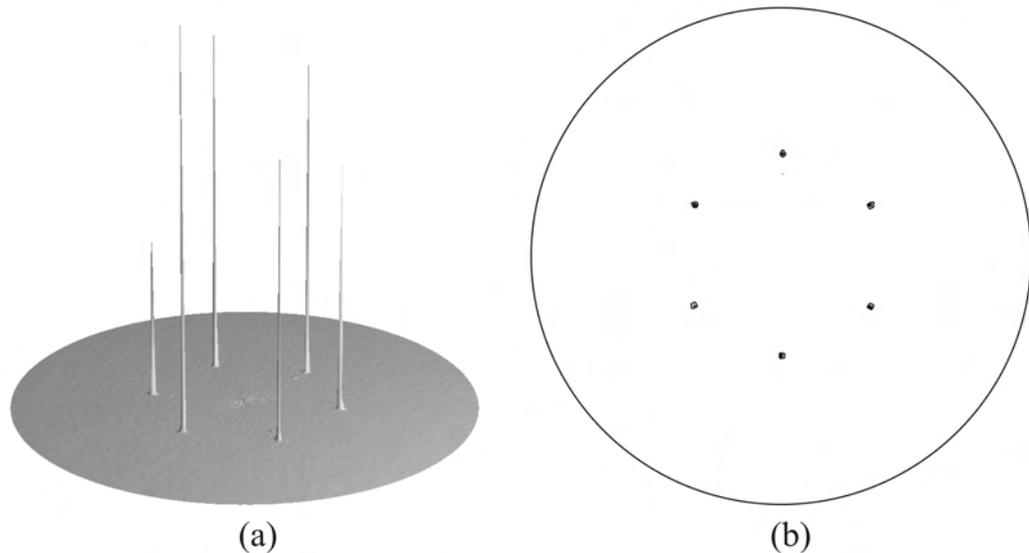


Abbildung 6.7: Polfigurmessung des $(10\bar{1}2)$ -Reflexes von GaN in (a) 3D- und (b) 2D-Darstellung. Es sind 6 Poldichtemaxima im Abstand von 60° bei einem χ -Wert von etwa 42° zu erkennen. Die Abwesenheit anderer Poldichtemaxima zeigt die Einkristallinität der GaN-Schicht.

Abbildung 6.7 zeigt eine Röntgenpolfigur des $(10\bar{1}2)$ Reflexes von GaN. Es sind sechs Poldichtemaxima im Abstand von $\Delta\varphi = 60^\circ$ bei einem χ -Winkel von 42° festzustellen. Die Abwesenheit weiterer Poldichtemaxima zeigt an, daß die GaN-Schicht einkristallin aufgewachsen ist. Zusammen mit der in θ - 2θ -Scans festgestellten c -Achsenorientierung (Abbildung 6.4) bedeutet dies, daß die Schicht phasenrein ist. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den AFM-Messungen, die ein gutes zweidimensionales Wachstum der Schicht zeigen, was bereits ein einkristallines, epitaktisches Wachstum vermuten läßt. Hier nicht gezeigte Polfigurmessungen zeigen, daß auch auf Saphir und 6H-SiC einkristalline, phasenreine GaN-Schichten abgeschieden wurden.

Um die Epitaxiebeziehungen zwischen Substrat und GaN-Schicht zu bestimmen, wurden zusätzlich φ -Scans des $(10\bar{1}1)$ GaN-Reflexes, des $(10\bar{1}4)$ Saphir-Reflexes, des $(10\bar{2}1)$ 6H-SiC-Reflexes und des (111) Si-Substratreflexes (Abbildung 6.8) gemessen. Aus der relativen Lage ergeben sich die in Tabelle 6.2 dargestellten Epitaxiebeziehungen.

Daneben zeigen die φ -Scans ebenfalls die kristalline Perfektion der GaN-Schichten, denn es sind in keiner der drei GaN-Schichten verdrehte Kristallite festzustellen. Dies wäre zum einen bei Saphirsubstraten im Falle einer schlechten Epitaxie zu erwarten, wobei ein Korn-typ in der bevorzugten, um 30° verdrehten Orientierung $((0001) [10\bar{1}0]\text{GaN} \parallel (0001) [11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3)$ und der andere in der Grundorientierung $((0001) [10\bar{1}0]\text{GaN} \parallel (0001) [10\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3)$

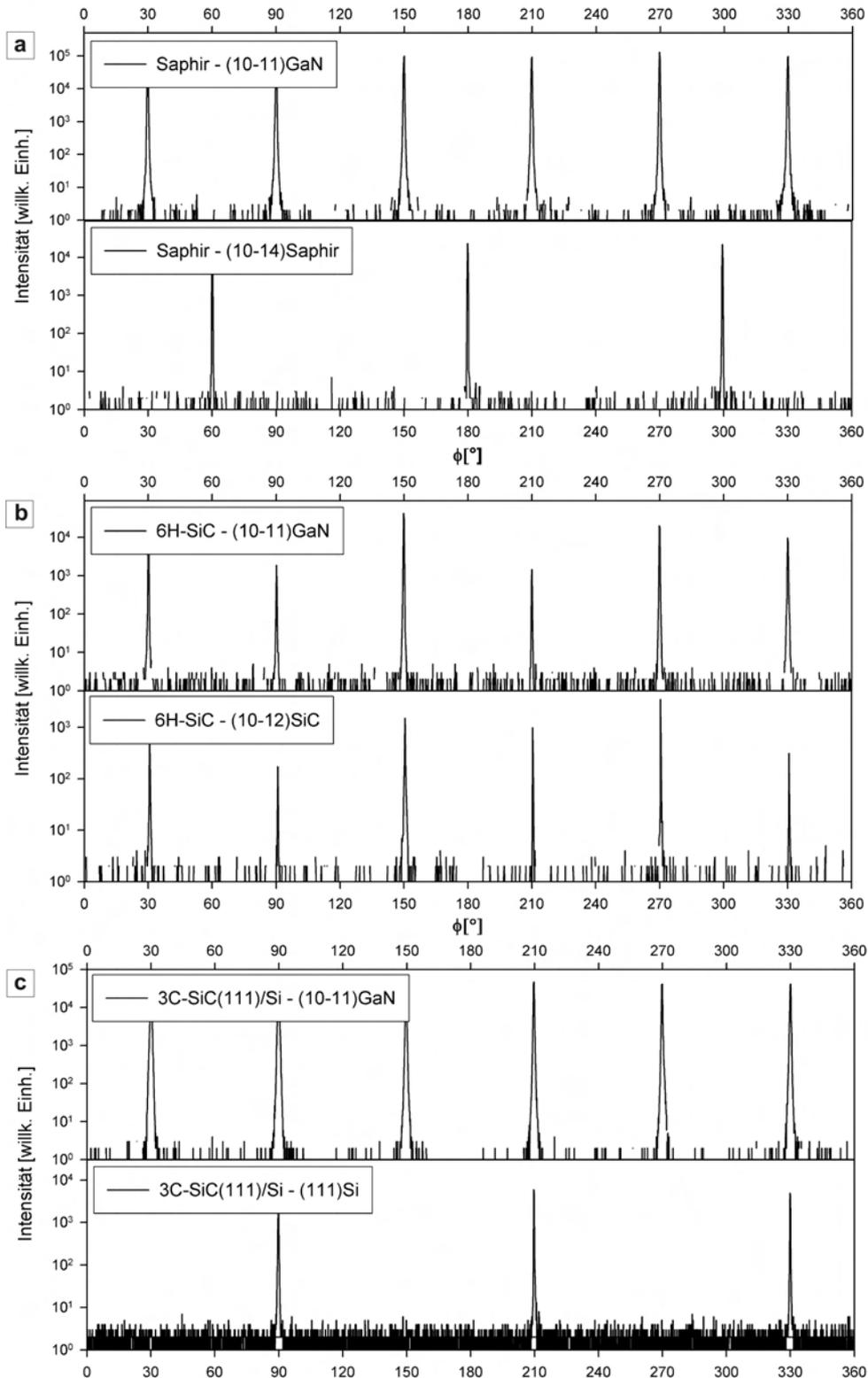


Abbildung 6.8: Logarithmisch dargestellte φ -Scans des $(10\bar{1}1)\text{GaN}$ -Reflexes und eines zugehörigen Substratreflexes der auf Saphir, 6H-SiC und einem 3C-SiC(111)/Si-Substrat abgeschiedenen Schichten. Die hieraus abgeleiteten Epitaxiebeziehungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die drei Paare von Diffraktogrammen wurden an Proben mit (a) Saphir-, (b) 6H-SiC- und (c) 3C-SiC-Pseudosubstraten durchgeführt. Das obere zeigt jeweils die Reflexe der GaN-Schicht, das untere Substratreflexe.

Substrat	Epitaxiebeziehung
Saphir	(0001) $[10\bar{1}0]$ GaN (0001) $[11\bar{2}0]$ Al ₂ O ₃
6H-SiC	(0001) $[10\bar{1}0]$ GaN (0001) $[10\bar{1}0]$ 6H-SiC
3C-SiC(111)/Si	(0001) $[11\bar{2}0]$ GaN (111) $[110]$ 3C-SiC/Si

Tabelle 6.2: Epitaxiebeziehungen der GaN-Schichten auf Saphir, 6H-SiC und ionenstrahlsynthetisiertem 3C-SiC(111)/Si. Die Ableitung der Epitaxiebeziehung ist in Abbildung 6.9 schematisch erläutert.

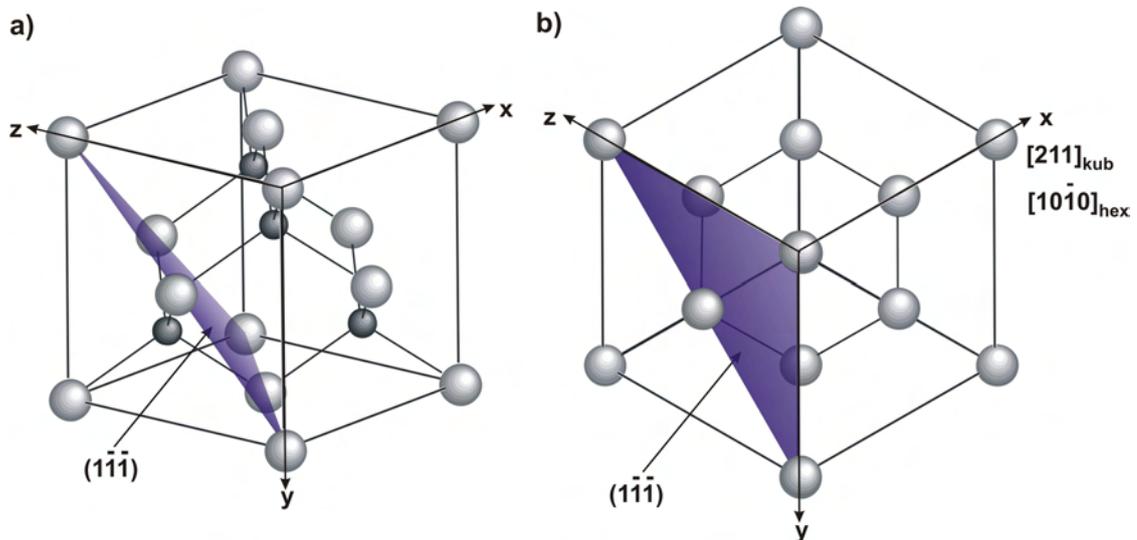


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung der Epitaxiebeziehung zwischen einer geeigneten kubischen $(1\bar{1}\bar{1})$ -Ebene und der hexagonalen $[10\bar{1}0]$ -Richtung. Abbildung (a) zeigt die seitliche Ansicht einer 3C-SiC-Elementarzelle, (b) zeigt die selbe Elementarzelle in (111) -Orientierung. Aus der Parallelität der $[10\bar{1}0]$ -Richtung der Oberflächennormale mit der hexagonalen $[10\bar{1}0]$ -Richtung folgt die Parallelität der kubischen $[110]$ - mit der hexagonalen $[11\bar{2}0]$ -Richtung.

aufwächst. Ferner könnte eine zu rauhe Oberfläche des 3C-SiC(111)-Pseudosubstrats Kristallite mit einer anderen Epitaxiebeziehung zum Substrat nukleieren lassen. Da dies nicht der Fall ist, ist gezeigt, daß die Oberfläche der ionenstrahlsynthetisierten Pseudosubstrate für ein einkristallines GaN-Wachstum unter Verwendung eines AlN-Puffers gut geeignet ist.

Kristalline Qualität

Die Rockingkurve ist ein Maß für die kristalline Perfektion von epitaktischen Schichten. Die Rockingkurve kann sowohl durch Verkipfung einzelner Körner um einen Mittelwert als auch durch ausgedehnte Defekte, wie z.B. Stapelfehler und Versetzungen, verbreitert werden. Es ist dabei anzumerken, daß im vorliegenden Fall die Rockingkurve weniger die Verkipfung einzelner Kristallite um die Grundorientierung angibt, sondern vielmehr die Versetzungsdichte widerspiegelt, da es sich hier um in einem zweidimensionalen Wachstumsmodus aufgewachsene, einkristalline Schichten handelt. Eine Abschätzung der Versetzungsdichten ist durch Messung mehrerer verschiedener Rockingkurven an einer Schicht möglich [131]. In dieser Arbeit sollen allerdings TEM-Untersuchungen (siehe Kapitel 6.4) Grundlage für die

Diskussion der Versetzungsdichten sein. Rockingkurven werden hier nur zum Vergleich der kristallinen Eigenschaften verwendet.

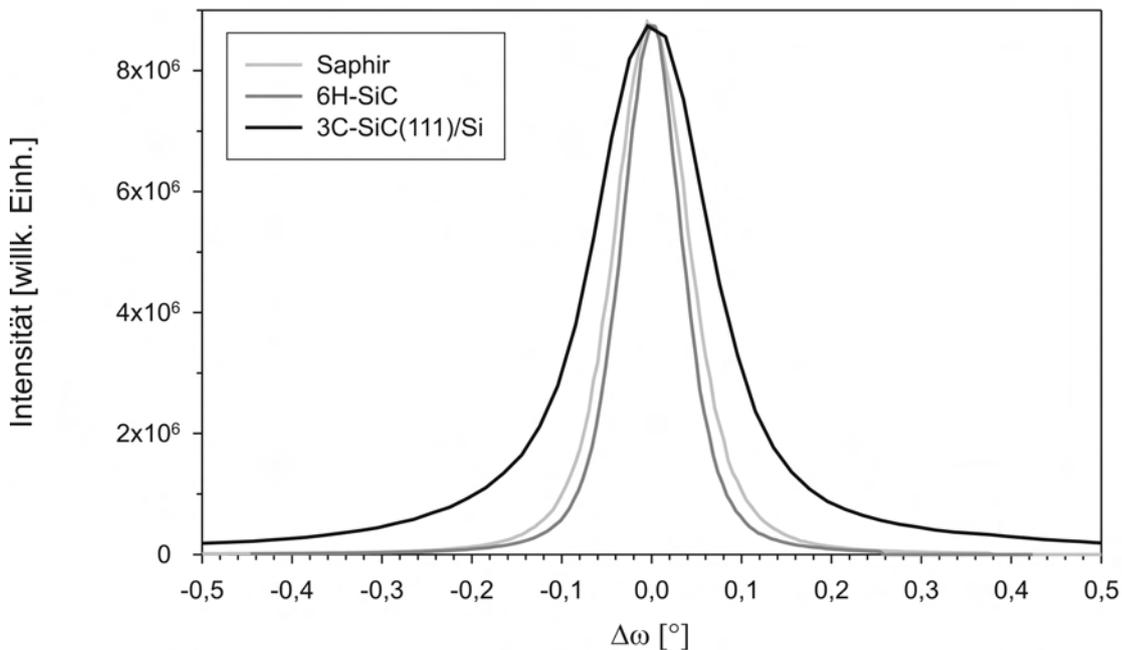


Abbildung 6.10: Normierte Darstellung der Rockingkurven um den (0002)GaN-Reflex der auf den verschiedenen Substraten (siehe Legende) abgeschiedenen GaN-Schichten.

Abbildung 6.10 zeigt Rockingkurven der auf den drei verschiedenen Substraten abgeschiedenen GaN-Schichten. Die Halbwertsbreiten des (0002)- und des (10 $\bar{1}2$)-Reflexes von GaN auf den verschiedenen Substraten sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Dabei ergibt sich für die Verwendung von 6H-SiC als Substrat die geringste Halbwertsbreite des (0002)GaN-Reflexes von 288 Bogensekunden und somit die beste kristalline Qualität unter Verwendung der oben beschriebenen Depositionsparameter.

Substrat	FWHM der Rockingkurve um (0002)GaN [arcsec]	FWHM der Rockingkurve um (10 $\bar{1}2$)GaN [arcsec]
Saphir	353	651
6H-SiC	288	472
3C-SiC(111)/Si	544	918

Tabelle 6.3: Halbwertsbreite (FWHM) der Rockingkurven des (0002)- bzw. (10 $\bar{1}2$)-Reflexes der GaN-Schichten auf den verschiedenen Substraten.

Der Wert für das 3C-SiC-Pseudosubstrat ist knapp doppelt so hoch. Dabei ist zu betonen, daß dieser Wert ohne Optimierung auf das Pseudosubstrat erzielt wurde. Etwa gleiche Verhält-

nisse wie beim (0002)GaN-Reflex zeigen die Halbwertsbreiten von nicht gezeigten Rockingkurven an dem um 42° zur Oberfläche verkippten (10 $\bar{1}2$)-Reflex.

Besonders interessant ist der Vergleich der Breite der (0002)GaN-Rockingkurve der GaN-Schicht auf dem 3C-SiC(111)-Pseudosubstrat mit Werten von MOCVD-GaN-Schichten, die mit AlN-Puffern direkt auf Silizium abgeschieden wurden. In [71] wurden etwa $0,5 \mu\text{m}$ dicke GaN-Schichten auf (111)Si-Substraten abgeschieden, auf denen zuvor ein 20-40 nm dicker AlN-Buffer gewachsen wurde. Im besten Fall wurde hier eine Breite der Rockingkurve von 656 Bogensekunden erreicht, wogegen die Breite der Rockingkurve auf den in dieser Arbeit vorgestellten 3C-SiC(111)-Pseudosubstraten nur 544 Bogensekunden breit ist.

Ein Vergleich mit Versuchen in [116] zeigt, daß die Rauigkeit der SiC-Oberfläche nach dem Freilegen einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität der GaN-Schichten hat. Sanchez-Garcia et al. [116] legten ionenstrahlsynthetisierte 3C-SiC(111)-Schichten in Silizium allein durch naßchemisches Ätzen mit TMAH frei und behandelten die Oberfläche in einigen Fällen mittels reaktivem Ionenätzen (RIE). Die beste, auf solchen Substraten abgeschiedene GaN-Schicht unter Verwendung eines AlN-Puffer wies eine Breite der (0002)GaN-Rockingkurve von 720 Bogensekunden auf.

Zieht man in Betracht, daß die Rauigkeit der Oberfläche der hier verwendeten 3C-SiC(111)-Pseudosubstrate durch einen kurzen Polierschritt auf RMS-Werte von 1,38 nm auf $< 0,5$ nm verbessert werden kann [147], so erscheinen strukturell noch bessere GaN-Schichten möglich.

6.1.4 Innere Struktur der Schichtsysteme und Versetzungsdichten

Die innere Struktur der Schichtsysteme und insbesondere die Defektdichte der aufgewachsenen Schichten sowie die Morphologie der Grenzflächen wurden mittels TEM untersucht. Versetzungsdichten konnten im Schwachstrahldunkelfeldmodus unter Zuhilfenahme energiegefilterter TEM zur Messung der Probendicke bestimmt werden.

Abbildung 6.11 zeigt eine Querschnitts-TEM-Aufnahme eines auf 6H-SiC aufgewachsenen AlN/GaN-Schichtsystems. Die Dicke der AlN- bzw. GaN-Schicht ergibt sich zu 135 nm bzw. $1,9 \mu\text{m}$. Sowohl die AlN- als auch die GaN-Schicht sind über den gesamten Bereich der Aufnahme einkristallin, d.h. es sind keine Korngrenzen feststellbar. Dies deckt sich mit bereits vorgestellten AFM- und XRD-Untersuchungen, die ein gutes zweidimensionales Wachstum und eine sehr hohe kristalline Qualität bestätigen. Innerhalb der mittels MOCVD abgeschiedenen Schichten sind zahlreiche linienförmige Kontraste zu erkennen, die, wie später gezeigt wird, von Versetzungen hervorgerufen werden.

Da die Morphologie der Schichtsysteme und insbesondere die Dicken der mit MOCVD auf den drei verschiedenen Substraten abgeschiedenen Schichten weitgehend identisch sind, sollen im weiteren Verlauf nur spezifische Unterschiede diskutiert werden. Abbildung 6.12 zeigt eine Zusammenstellung von Hellfeldaufnahmen der Substrat/AlN/GaN-Grenzflächen. Hierbei ist festzustellen, daß im Falle von 6H-SiC als Substrat die AlN-Schicht ohne erkennbare Korngrenzen, wenn auch mit einer gewissen Dichte an Versetzungen, aufwächst. Die Grenzfläche zur GaN-Schicht ist aufgerauht, was auf ein kolumnares Wachstum der AlN-Pufferschicht schließen läßt.

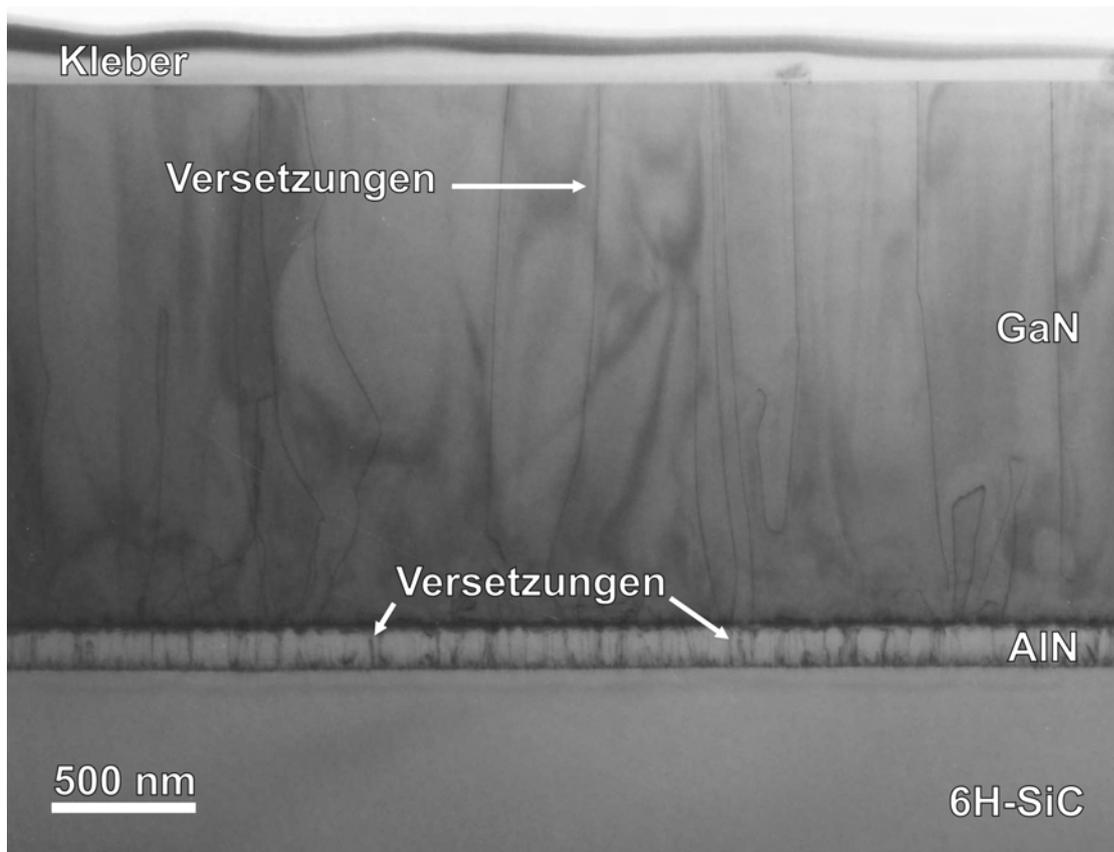


Abbildung 6.11: XTEM-Hellfeldaufnahme des mittels MOCVD abgeschiedenen AlN/GaN-Schichtsystems auf 6H-SiC. Versetzungen in der GaN-Schicht sind als dunkle, linienförmige Kontraste sichtbar.

Im Gegensatz dazu wächst die AlN-Pufferschicht auf Saphir und dem 3C-SiC(111)-Pseudosubstrat mit einer höheren Defektdichte in der AlN-Schicht auf. Gründe für das schlechtere Wachstum von AlN auf Saphir und 3C-SiC-Pseudosubstrat können zum einen die hohe Gitterfehlpassung von $\sim 16\%$ im Falle von Saphir und zum anderen die relativ hohe Oberflächenrauigkeit des 3C-SiC-Pseudosubstrats sein. Auffällig ist, daß die Rauigkeit der vorderen AlN-Grenzfläche zur GaN-Schicht (Abbildung 6.12b) deutlich größer ist als die zum Saphirsubstrat, dessen Oberfläche sehr glatt erscheint. Dagegen sind die Grenzflächen der AlN-Schicht zum 3C-SiC-Substrat und zur GaN-Schicht (Abbildung 6.12c) etwa gleich rau. Dies steht im Einklang mit den AFM-Messungen in Kapitel 6.1.2, die eine Beibehaltung der Oberflächenrauigkeit vom Pseudosubstrat bis zur Oberfläche der $2\ \mu\text{m}$ dicken GaN-Schicht zeigen. Die in Abbildung 6.12c sichtbaren Grenzflächen des AlN-Puffers deuten damit noch einmal mehr auf die Notwendigkeit hin, die SiC-Schichten vor der AlN/GaN-Epitaxie zu polieren, wie in [147] beschrieben.

Mittels Hochauflösungs-TEM lässt sich die Frage beantworten, ob sich die hohe Dichte an Stapelfehlern im Pseudosubstrat negativ auf den AlN-Puffer und somit auf die GaN-Schicht auswirkt. In Abbildung 6.13 ist eine Hochauflösungsaufnahme der 3C-SiC(111)/AlN-Grenzfläche gezeigt. Es sind deutlich einige Stapelfehler im grenzflächennahen Bereich der SiC-Schicht zu erkennen. Es stellt sich jedoch heraus, daß diese beim Wachstum der AlN-Puffer-

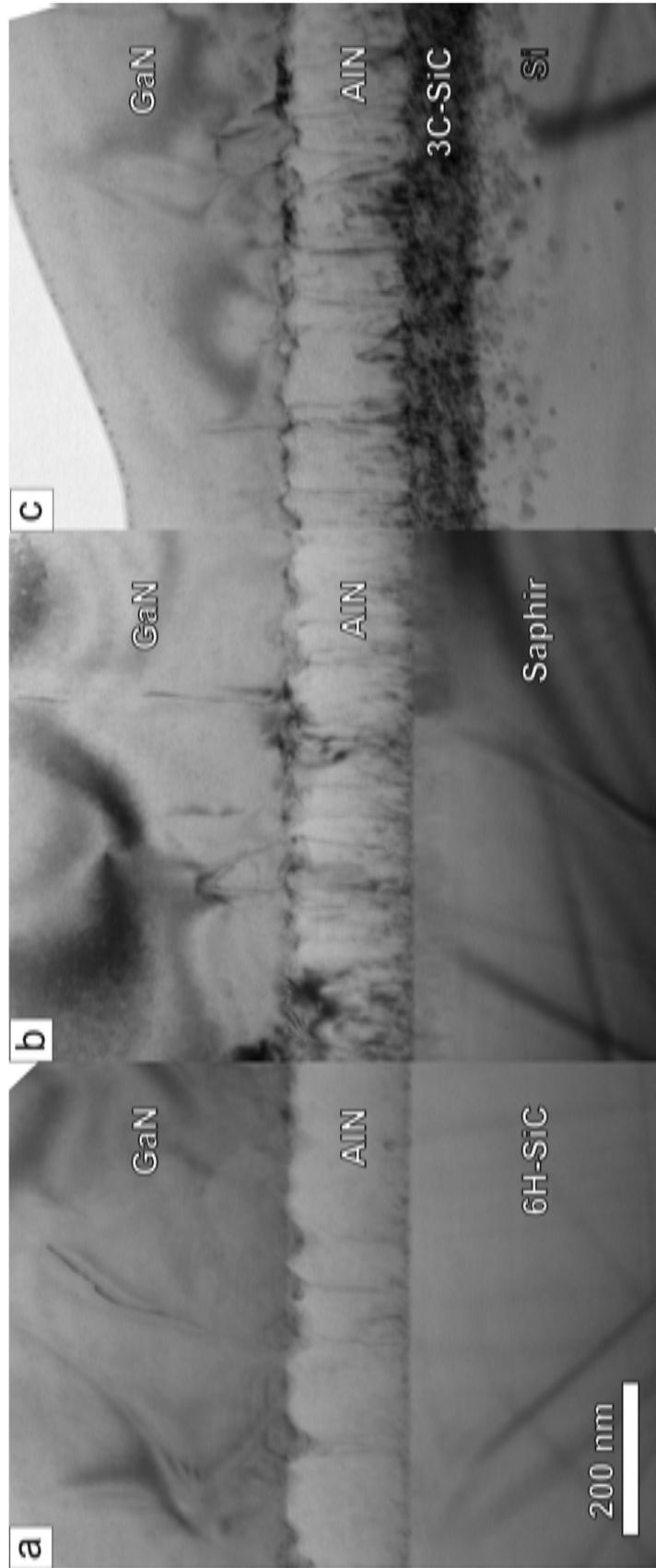


Abbildung 6.12: XTEM-Hellfelddaufnahmen der Grenzflächen zwischen Substrat, AlN-Pufferschicht und GaN-Schicht. Zur besseren Sichtbarmachung von Defekten und Grenzflächen wurden die Proben jeweils leicht aus einer Bragg-Orientierung gekippt. Ein Teil der GaN-Schicht in (c) wurde bei der Präparation entfernt.

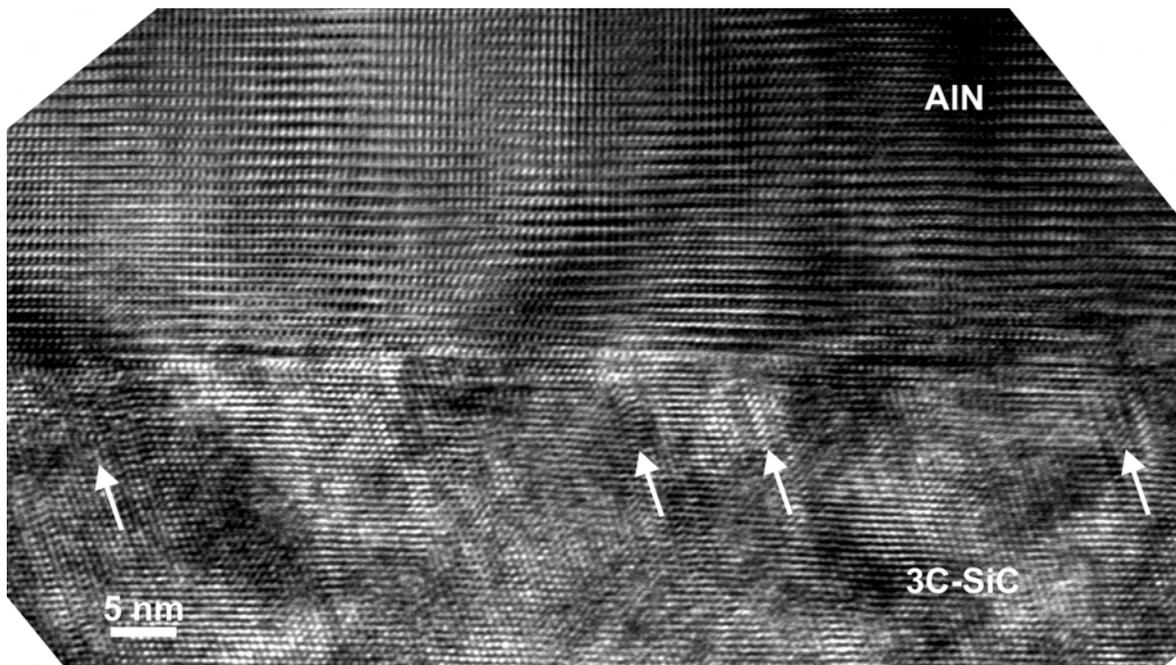


Abbildung 6.13: Hochauflösungs-TEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen 3C-SiC(111) und der AlN-Pufferschicht. Die Grenzfläche befindet sich in der Mitte der Abbildung. Stapelfehler sind mit weißen Pfeilen gekennzeichnet. Es ist festzustellen, daß sich diese Stapelfehler nicht negativ auf das AlN-Wachstum auswirken.

schicht nicht weiterwachsen bzw. zur Entstehung von ausgedehnten Defekten führen. Ein großer Teil der an der Grenzfläche auf der AlN-Seite vorhandenen Defekte wächst innerhalb des AlN-Puffers aus.

Versetzungsdichten

Wie bereits in den Hellfeldaufnahmen (z.B. Abbildung 6.11) zu erkennen, existiert in der abgeschiedenen GaN-Schicht eine gewisse Dichte an Versetzungen. Diese lassen sich im TEM besonders gut im Schwachstrahldunkelfeldmodus beobachten. Eine Quantifizierung der Versetzungsdichte wird durch die energiegefilterte TEM möglich (siehe Abschnitt 3.2.3).

Abbildung 6.14 zeigt exemplarisch Schwachstrahldunkelfeldabbildungen der Versetzungen in einer auf einem 3C-SiC(111)-Pseudosubstrat abgeschiedenen GaN-Schicht. Durch Verwendung zweier verschiedener Reflexe zur Abbildung lassen sich Versetzungen mit einem Burgersvektor von $\vec{b} = \frac{a}{3} [11\bar{2}0]$ (Abbildung 6.14b) oder $\vec{b} = a [0001]$ und $\vec{b} = \frac{a}{3} [11\bar{2}3]$ (Abbildung 6.14a) abbilden. Dabei ist festzustellen, daß die Mehrzahl der Versetzungen einen Burgersvektor von $\vec{b} = \frac{a}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ aufweist. Dies ist für GaN-Schichten auf allen hier betrachteten Substraten gültig.

Durch Abzählen der Versetzungen und unter Berücksichtigung der lokalen Probendicke erhält man die Versetzungsdichte. Der Fehler wurde konservativ auf einen Faktor 2 abgeschätzt und begründet sich in der begrenzten Ausdehnung des zur Auszählung heran-

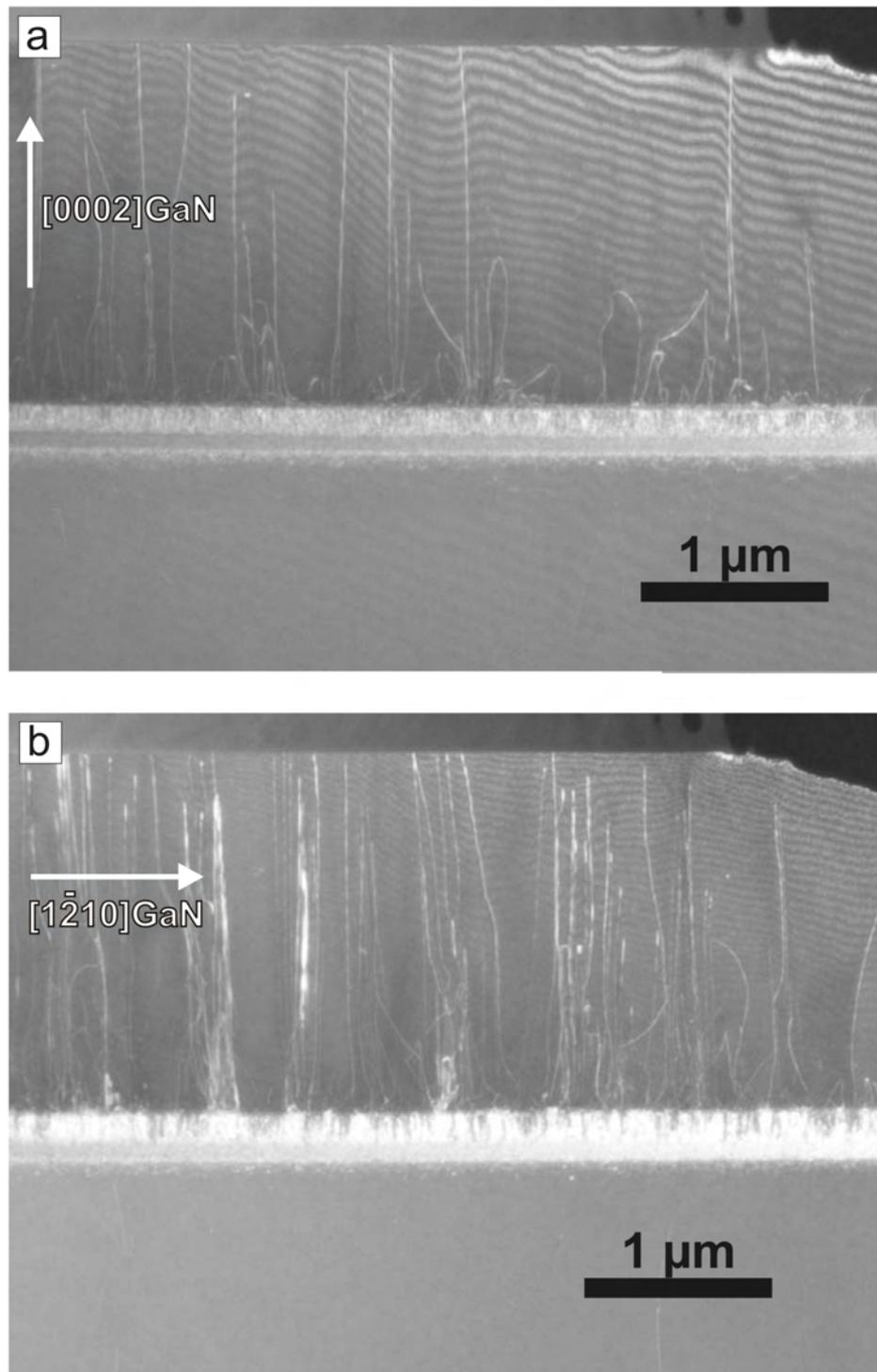


Abbildung 6.14: Schwachstrahldunkelfeldaufnahmen eines AlN/GaN-Schichtsystems auf einem 3C-SiC(111)-Pseudosubstrat. Die Probe ist hierbei nahe der $[21\bar{3}0]$ -Zonenachse von GaN orientiert. (a) zeigt eine GaN-g-3g-Dunkelfeldaufnahme ($g(0002)$), (b) eine GaN-g-2g-Dunkelfeldaufnahme ($g(1\bar{2}10)$). Versetzungen treten als helle Linien hervor.

gezogenen Bereichs und in der Unsicherheit bei der Bestimmung der Probendicke mittels energiegefilterter TEM.

Substrat	Versetzungsdichte [cm^{-2}]
Saphir	$(3,1 - 9,4) \times 10^9$
6H-SiC	$(1,9 - 5,7) \times 10^9$
3C-SiC(111)/Si	$(2,9 - 8,7) \times 10^9$
Si(111)	$(1 - 4) \times 10^{10}$

Tabelle 6.4: Versetzungsdichten für mittels MOCVD gewachsene GaN-Schichten auf verschiedenen Substraten. Bis auf den Wert für Si(111) wurden die Versetzungsdichten mittels TEM bestimmt. Der Wert für Si(111) ist zum Vergleich aus [71] entnommen und wurde aus tapping-mode-AFM-Messungen gewonnen.

Die so erhaltenen Versetzungsdichten sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. In die Tabelle wurde auch die minimal erreichte Versetzungsdichte bei der Epitaxie auf Silizium aus [71] aufgenommen. Dabei ist anzumerken, daß Lahrèche et al. [71] die Versetzungsdichten mittels tapping-mode-AFM bestimmt haben, womit, im Gegensatz zum hier angewendeten Verfahren, nur Versetzungen gemessen werden können, welche die Oberfläche durchstoßen. Die Untersuchungen ergeben, daß auf 3C-SiC(111)-Pseudosubstraten, im Rahmen des Fehlers, zu Saphir vergleichbare Versetzungsdichten erreicht werden. Damit läßt sich schlußfolgern, daß die kristalline Qualität von GaN-Schichten auf ionenstrahlsynthetisierten Pseudosubstraten sogar ohne zusätzliche Politur für die Realisierung elektronischer Bauteile ausreichend ist.

Mögliche Ansätze zur weiteren Verringerung der Versetzungsdichte sind zum einen die Optimierung der Oberflächenrauigkeit, z.B. mittels chemomechanischen Polierens sowie die Verringerung des Spannungszustands der GaN-Schicht. Dies würde die Bildung von spannungsinduzierten Versetzungen beim Abkühlen vermindern, sowie die Bildung von Rissen in der Schicht beim Abkühlen nach der Epitaxie vermeiden. Ein Konzept hierzu wird in Kapitel 7 vorgestellt.

6.1.5 PL-Untersuchungen

Um die optoelektronischen Eigenschaften der mittels MOCVD abgeschiedenen GaN-Schichten beurteilen zu können, wurden Photolumineszenz-Messungen bei 2,8 K durchgeführt. Abbildung 6.15 zeigt die PL-Spektren der auf 6H-SiC, Saphir und dem 3C-SiC(111)-Pseudosubstrat im Vergleich.

Ein Maß für die Güte von GaN ist das Verhältnis des Maximums der Lumineszenz des donorgebundenen Exzitons D^0X bei $\sim 3,47$ eV zur „gelben Lumineszenz“ tiefer Störstellen bei etwa 2,25 eV. Abbildung 6.15 ist zu entnehmen, daß dieses Verhältnis für den Fall der auf dem Pseudosubstrat abgeschiedenen Schicht am höchsten ist, gleichbedeutend mit dem Vorliegen der besten Schicht auf 3C-SiC(111)/Si. Es übersteigt das Verhältnis für auf Saphir und 6H-SiC abgeschiedene Schichten um etwa eine Größenordnung.

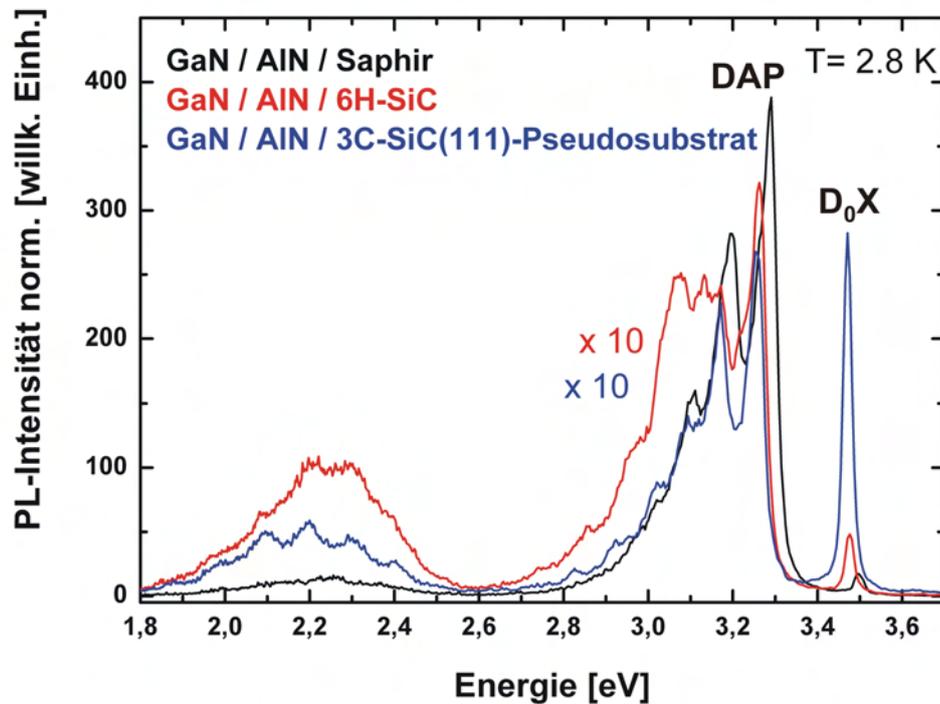


Abbildung 6.15: PL-Spektren der auf 6H-SiC, Saphir und einem 3C-SiC(111)-Pseudosubstrat abgeschiedenen GaN-Schichten unter Anregung mit einem frequenzverdoppelten Ar-Ionenlaser ($\lambda = 488\text{nm}$). Die Peakpositionen der Lumineszenz des donorgebundenen Exzitons ist mit D^0X gekennzeichnet, die des Donor-Akzeptor-Paares mit DAP. Die gelbe Lumineszenz tiefer Störstellen liegt im Bereich um 2,2 eV. Auffällig ist das hohe Verhältnis der Peakintensität von D^0X zur gelben Lumineszenz im Falle der auf dem SiC-Pseudosubstrat abgeschiedenen GaN-Schicht.

Dies ist insofern erstaunlich, als daß bessere kristalline Eigenschaften oder deutlich geringere Versetzungsdichten als Erklärung ausscheiden. Allerdings findet sich in der Literatur [159] ein ähnliches Beispiel, bei dem das Verhältnis des Maximums der Lumineszenz des donorgebundenen Exzitons zur gelben Lumineszenz im Vergleich zu einer auf Saphir abgeschiedenen Schicht stark überhöht ist. Hierbei wurde als Substrat für die spätere MOCVD-Abscheidung von GaN ein mittels CVD karbonisiertes SOI-Substrat verwendet. Die Intensität des D^0X -Peaks zur gelben Lumineszenz war auch hier etwa 10 mal höher. Auch hier existiert bis heute keine schlüssige Erklärung für die starke Überhöhung des Intensitätsverhältnisses der D^0X -Linie zur gelben Lumineszenz.

6.2 Abscheidung von GaN mittels IBAMBE

Eine andere Methode zur Abscheidung von dünnen GaN-Schichten stellt die Molekularstrahlepitaxie (MBE) dar. Durch die gleichzeitige Verwendung einer Stickstoffionenquelle wird eine ionenstrahlunterstützte Abscheidung (**I**on **B**eam **A**ssisted MBE, IBAMBE) möglich. Die IBAMBE ermöglicht die Abscheidung von GaN-Schichten mit deutlich besseren kristallinen Eigenschaften als die konventionelle MBE [66, 67].

Durch die im Vergleich zur MOCVD deutlich niedrigeren Prozesstemperaturen ist auch die Synthese von kubischen GaN-Schichten mittels IBAMBE möglich. Bisher werden zum Wachstum von kubischem GaN GaAs-Substrate, mittels CVD abgeschiedene 3C-SiC-Schichten auf Silizium oder in einem speziellen Verfahren (LPCVD auf undulierten Si-Oberflächen) hergestellte (001)-orientierte 3C-SiC-Substrate verwendet [75, 160]. In diesem Kapitel werden erstmals Ergebnisse der Abscheidung von kubischem GaN auf ionenstrahl-synthetisierten, (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten vorgestellt.

6.2.1 Verfahren und Ablauf des Depositionsprozesses

Aufbau der IBAMBE-Anlage

Alle in diesem Kapitel gezeigten, mittels IBAMBE abgeschiedenen GaN-Schichten wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. J. Gerlach am IOM Leipzig hergestellt. Die dort zur Verfügung stehende IBAMBE-Anlage ist in Abbildung 6.16 schematisch dargestellt.

Die Depositionsanlage besteht im Wesentlichen aus drei Teilen. Die **Einschleuskammer** erlaubt den Einbau von Proben, ohne das Vakuum in den zwei anderen Kammern zu brechen. Die eigentliche Abscheidung der GaN-Schichten erfolgt in der **Depositionskammer**, welche durch eine Kryopumpe gepumpt wird und zur weiteren Druckverbesserung und Kontamina-

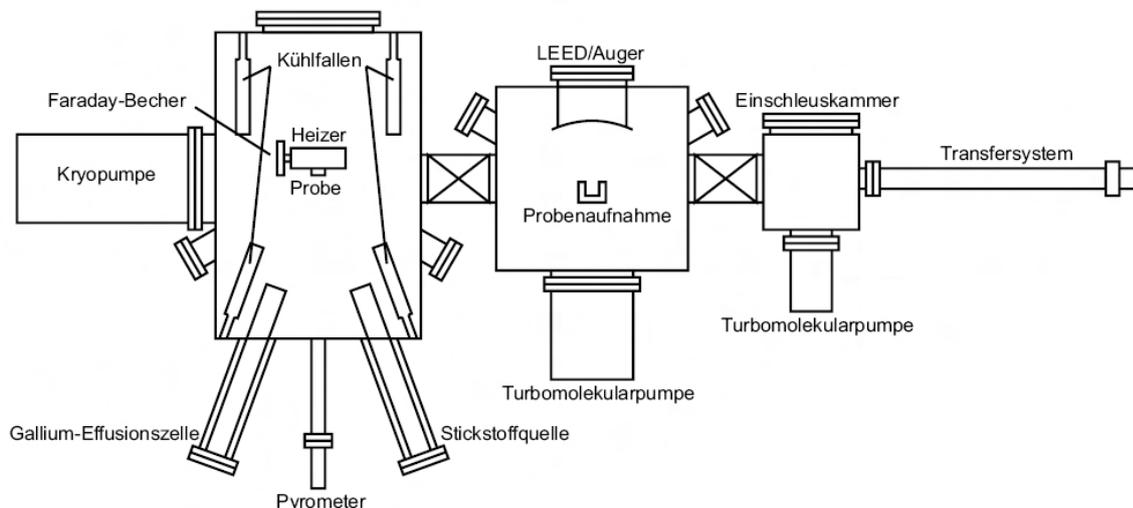


Abbildung 6.16: Schematischer Aufbau der für diese Arbeit genutzten IBAMBE-Anlage aus [66].

tionsvermeidung mit Flüssig-Stickstoff-Kühlfallen ausgestattet ist. Damit ist ein Basisdruck von $2\text{-}7 \times 10^{-7}$ mbar möglich. Das für die Schichtsynthese notwendige Gallium wird über eine auf $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizte **Effusionszelle** bereitgestellt, wobei sich die erreichbaren Galliumflüsse in Abhängigkeit von der Effusionszellentemperatur in einem Bereich von $1,0\text{ - }4,5 \times 10^{14}$ at/cm²s bewegen. Stickstoffionen werden in einer **Hohlanodenquelle** erzeugt. Dabei wird durch Anlegen einer Spannung von 380 V an eine Anode und Einlassen von Stickstoff eine Gasentladung erzeugt. Der Stickstoff-Überdruck drängt dann das entstandene Plasma aus einer kleinen Apertur in der Anode aus der Quelle in die Depositionskammer hinaus. Eine Messung der Energieverteilung ergibt zwei Maxima der Ionenenergie bei etwa 4 - 6 eV und bei 15 - 16 eV, der erreichbare Stickstoffionenfluß ergibt sich zu $2,2 \times 10^{14}$ Ionen/cm²s. Es ist allerdings zu erwähnen, daß nur ein Bruchteil der bereitgestellten Stickstoffionen in die entstehende GaN-Schicht eingebaut wird. Zur Überwachung des Ionenstroms befindet sich ein Faraday-Becher in der Depositionskammer.

Die etwa $1 \times 1\text{ cm}^2$ großen Proben werden von einem in drei Richtungen beweglichen und um zwei Achsen drehbaren **Probenhalter** aufgenommen, was eine optimale Ausrichtung der Probe im Gallium- bzw. Stickstoffionenstrahl ermöglicht. Eine **Substratheizung** aus einer Tantal-Heizwendel erlaubt das Aufheizen der Probe bis auf etwa $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die **Probentemperatur** kann pyrometrisch oder über zwei auf die Probe geklemmte Thermoelemente überwacht werden.

Eine getrennte **Analysekammer** erlaubt die Analyse der abgeschiedenen Schichten unmittelbar nach der Deposition mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED).

Ablauf des Depositionsprozesses

Zur Abscheidung von GaN-Schichten mittels IBAMBE wurden $1 \times 1\text{ cm}^2$ Stücke (001)- und (111)-orientierter 3C-SiC-Pseudosubstrate verwendet, deren Herstellung und Eigenschaften in den Kapiteln 3 und 4 dieser Arbeit beschrieben sind. Wie auch bei allen anderen Abscheidungsexperimenten wurden die Probenoberflächen in einem Wasserstoffplasma gereinigt.

Nach Aufheizen der Proben auf eine Temperatur von $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde mit der Abscheidung der GaN-Schichten begonnen. Die hierbei verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Bei Proben, die mit einem deutlichen Galliumüberschuß hergestellt wurden (dies ist für Ga-Flüsse von $1,65$ und $2,25 \times 10^{14}$ at/cm²s der Fall, da nur ein Bruchteil der zur Verfügung stehenden Stickstoffionen in die Schicht eingebaut wird), wurden die Schichten nachträglich im Stickstoffionenstrahl nachnitriert, um elementares Gallium in GaN zu überführen. Für jeden Parametersatz wurden zwei Abscheidungen, eine auf einem (001)-orientierten und eine auf einem (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstrat durchgeführt.

Im Gegensatz zur Abscheidung von GaN-Schichten mittels MOCVD wurde ganz auf die vorherige Abscheidung einer AlN-Pufferschicht verzichtet, da frühere Untersuchungen zur Abscheidung von GaN auf 6H-SiC mittels IBAMBE eine sehr hohe kristalline Qualität auch ohne eine solche Pufferschicht zeigen [66, 67].

Basisdruck [mbar]	$2 - 7 \times 10^{-7}$
Prozessdruck [mbar]	0,75
Substrattemperatur [°C]	650
Ga-Fluß (j_{Ga}) [at/cm²s]	$1,40 \times 10^{14}$
	$1,65 \times 10^{14}$
	$2,25 \times 10^{14}$
N-Ionenfluß [at/cm²s]	$2,2 \times 10^{14}$
Depositionsdauer [min]	120
Nachnitrierungsdauer [min]	0 bei $j_{\text{Ga}} = 1,40 \times 10^{14}$ at/cm ² s
	45 bei $j_{\text{Ga}} = 1,65 \times 10^{14}$ at/cm ² s
	60 bei $j_{\text{Ga}} = 2,25 \times 10^{14}$ at/cm ² s

Tabelle 6.5: Depositionsparameter bei der Abscheidung von GaN auf (001)- und (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten.

6.2.2 Abscheidung auf (111)-orientierten Pseudosubstraten

Zunächst sollen an dieser Stelle die auf (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschiedenen GaN-Schichten diskutiert werden. Da oben bereits mittels MOCVD abgeschiedene GaN-Schichten auf (111)-orientierten Pseudosubstraten vorgestellt und diskutiert wurden, ist ein direkter Vergleich der beiden Abscheidemethoden möglich. Außerdem sollen die hier festgestellten Schichteigenschaften mit den wesentlichen Eigenschaften von auf 6H-SiC-Einkristallen abgeschiedenen GaN-Schichten verglichen werden. Die Schichten sind je nach Ga-Fluß zwischen ~ 200 und ~ 400 nm dick.

6.2.2.1 Kristalline Eigenschaften

Vorliegende Phasen und Epitaxie

Einen ersten Hinweis auf eine c-achsenorientierte Abscheidung und das eventuelle Vorliegen von Fremdphasen kann eine θ - 2θ -Messung der zur Oberfläche parallelen Netzeben geben, wie sie in Abbildung 6.17 für die bei einem Ga-Fluß von $1,65 \times 10^{14}$ at/cm²s abgeschiedene GaN-Schicht dargestellt ist.

Neben dem bei einem theoretischen 2θ -Wert von $34,570^\circ$ erwarteten und bei $34,651^\circ$ beobachteten (0002)GaN-Reflex findet man den korrespondierenden (0004)GaN-Reflex bei $72,984^\circ$, sowie den (111)-Reflex des Siliziumsubstrats bei $28,469^\circ$. Direkt neben dem (0002)GaN-Reflex ist ein zusätzlicher Reflex bei $35,698^\circ$ zu erkennen. Hierbei kann es sich entweder um den (111)3C-SiC-Reflex handeln, welcher bei $35,651^\circ$ zu erwarten ist [161], oder um den (111)-Reflex des kubischen GaNs, welcher theoretisch bei einem 2θ -Wert von $35,611^\circ$ liegt. Weiter unten diskutierte Polfigurmessungen des (200)c-GaN-Reflexes, welcher besser vom (200)3C-SiC-Reflex getrennt werden kann, geben einen Hinweis darauf, daß es sich hier nicht um einen Reflex des kubischen GaN handelt.

θ - 2θ -Messungen der beiden anderen, bei einem höheren bzw. niedrigerem Ga-Fluß hergestellten GaN-Schichten ergeben qualitativ sehr ähnliche Diffraktogramme, weshalb aus ihnen keine zusätzlichen Informationen gewonnen werden können.

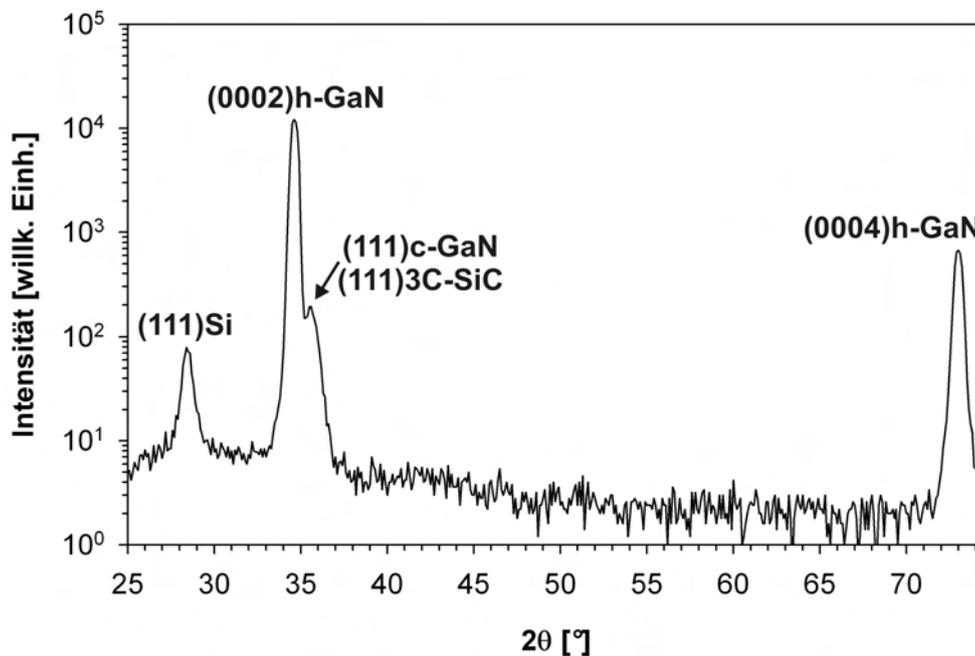


Abbildung 6.17: θ - 2θ -Messung der zur Oberfläche parallelen Netzebenen der bei einem Ga-Fluß von $1,65 \times 10^{14}$ at/cm²s auf einem (111)-orientierten Pseudosubstrat abgeschiedenen GaN-Schicht.

Um festzustellen, ob mittels IBAMBE ebenso wie bei der MOCVD phasenreine, epitaktische, hexagonale GaN-Schichten auf (111)-orientierten Pseudosubstraten abgeschieden werden können, wurden Röntgenpolfigurmessungen des hexagonalen (10 $\bar{1}$ 1)- und des kubischen (200)-Reflexes von GaN bei 2θ -Werten von 34,570° bzw. 35,611° durchgeführt.

Abbildung 6.18 zeigt diese beiden Messungen als Höhenlinienprofil für eine bei $j_{\text{Ga}} = 1,65 \times 10^{14}$ at/cm²s (Abbildung 6.18a) und für eine bei $j_{\text{Ga}} = 2,25 \times 10^{14}$ at/cm²s (Abbildung 6.18b) hergestellte GaN-Schicht. In den (10 $\bar{1}$ 1)GaN-Polfiguren beider Proben sind jeweils nur die für ein gutes epitaktisches Wachstum zu erwartenden 6 Poldichtemaxima bei einem χ -Wert von 60° zu beobachten. Es kann also von einem guten epitaktischen Wachstum von hexagonalem GaN auf den Pseudosubstraten ausgegangen werden.

Ob Einschlüsse der kubischen GaN-Phase vorliegen, lässt sich anhand der (200)GaN-Polfigur entscheiden. Während für die bei $j_{\text{Ga}} = 1,65 \times 10^{14}$ at/cm²s gewachsene Probe keinerlei Poldichtemaxima oberhalb der Rauschgrenze zu beobachten sind, findet man in der zugehörigen Messung für die bei $j_{\text{Ga}} = 2,25 \times 10^{14}$ at/cm²s abgeschiedene GaN-Schicht drei ausgeprägte, jeweils um $\Delta\varphi = 120^\circ$ verschobene Poldichtemaxima, welche ebenfalls bei einem χ -Wert von etwa 60° auftreten. Würden hier kubische Zwilline bezüglich der [111]3C-SiC-Substratnormalen vorliegen, so müssten 6 Reflexe mit $\Delta\varphi = 60^\circ$ auftreten. Aus der Tatsache, daß es sich hier also um unverzwilligtes kubisches GaN handelt, kann geschlossen werden, daß dieses direkt an der Substratoberfläche nukleiert ist. Würde die kubische Phase auf geeigneten Netzebenen des hexagonalen GaNs nukleieren, wäre die Bildung von Zwillingen zu erwarten. Das Auftreten der kubischen GaN-Phase bei hohen Ga-Flüssen deckt sich mit

der häufig gemachten Beobachtung, daß ein hohes Ga:N-Verhältnis stabilisierend auf die kubische Phase wirkt [75].

An dieser Stelle ist zu erwähnen, daß in der bei noch niedrigerem Ga-Fluß ($j_{\text{Ga}} = 1,40 \times 10^{14}$ at/cm²s) hergestellten GaN-Schicht ebenfalls keine Hinweise auf kubische Einschlüsse gefunden werden konnten.

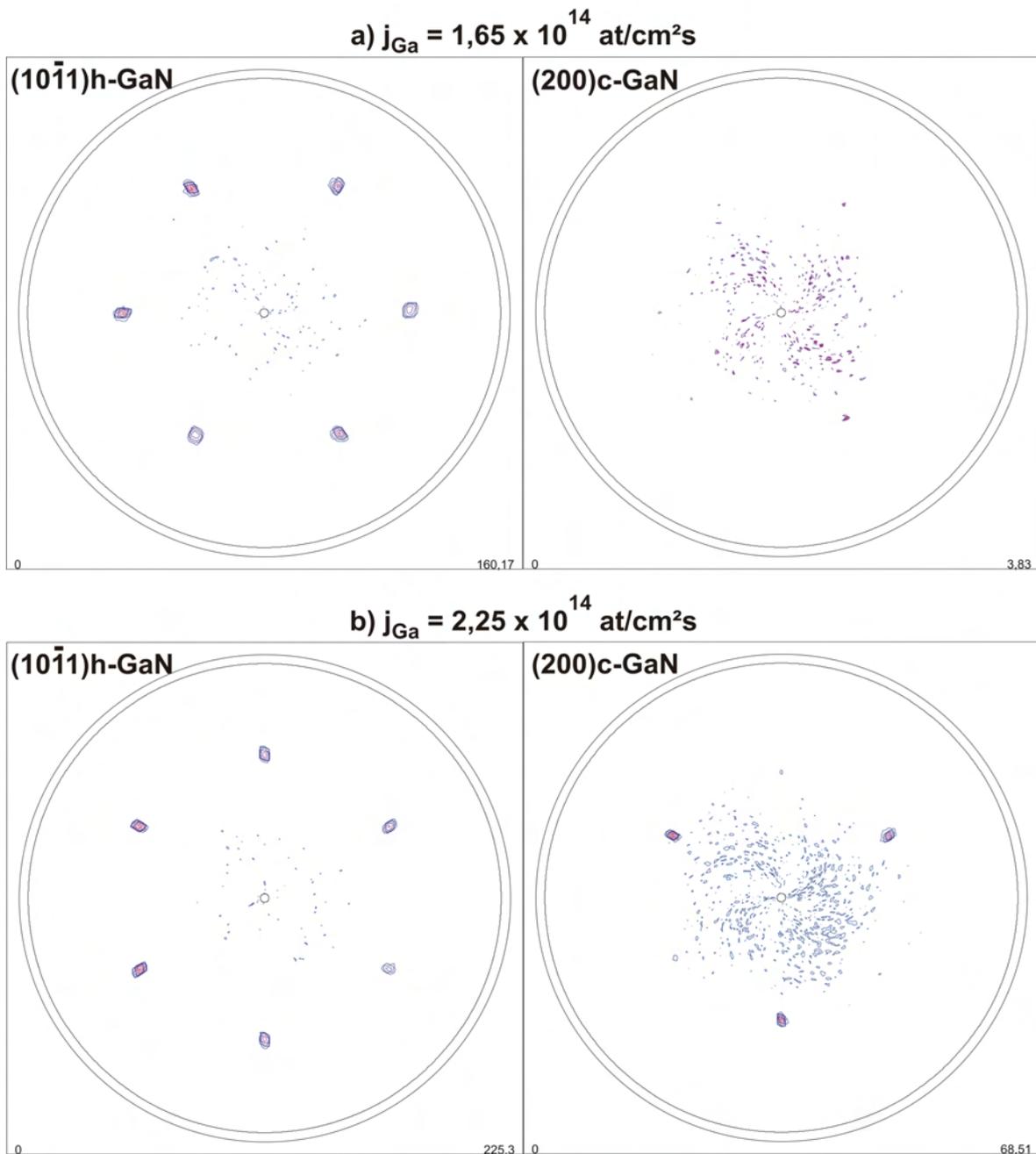


Abbildung 6.18: $(10\bar{1}1)$ h-GaN- und (200) c-GaN-Polfigurmessungen (links bzw. rechts) der bei einem Ga-Fluß von $j_{\text{Ga}} = 1,65 \times 10^{14}$ at/cm²s (a) bzw. $j_{\text{Ga}} = 2,25 \times 10^{14}$ at/cm²s (b) auf (111) -orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschiedenen GaN-Schichten. Es ist deutlich das Auftreten von kubischen Phasenanteilen bei erhöhtem Ga-Fluß zu beobachten (b).

Hier nicht gezeigte φ -Scans des (111)Si- und des (10 $\bar{1}$ 1)-Reflexes bestätigen die auch für die MOCVD-Abscheidung von GaN auf den (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten gefundene Epitaxiebeziehung:

$$(0001) [10\bar{1}0] \text{ GaN} \parallel (111) [110] \text{ SiC} \parallel (111) [110] \text{ Si}.$$

Kristalline Perfektion

Aussagen zur kristallinen Perfektion der GaN-Schichten erhält man aus Messungen der Rockingkurven um den (0002)GaN-Reflex. Die hieraus ermittelten Werte $\Delta\omega$ für die Halbwertsbreite der (0002)GaN-Rockingkurven sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

Mit zunehmendem Ga-Fluß nimmt die Breite der (0002)GaN-Rockingkurve ab. Bemerkenswert ist, daß das vermehrte Auftreten von kubischen Phasenanteilen 6.18b nicht mit einer Verschlechterung der kristallinen Perfektion korreliert ist. Die schmalste (0002)GaN-Rockingkurve ergibt sich für die beim höchsten Ga-Fluß abgeschiedene Probe, bei der deutlich Anteile von kubischen GaN festzustellen sind.

Ein Vergleich mit Schichten, die unter nahezu gleichen Bedingungen mittels IBAMBE auf 6H-SiC-Einkristallen abgeschieden ($\Delta\omega = 0,014^\circ$) wurden, zeigt, daß die beste auf den Pseudosubstraten hergestellte GaN-Schicht mit einer Halbwertsbreite der Rockingkurve von $0,55^\circ$ deutlich schlechter ist. Ein Grund für diese große Diskrepanz kann z.B. die im Vergleich zu einem 6H-SiC-Einkristallsubstrat deutlich höhere Oberflächenrauigkeit des ionenstrahlsynthetisierten Pseudosubstrats sein. Denkbar ist auch, daß die beobachtete kurzwellige Rauigkeit zu einer schlechteren bzw. massiv gestörten Nukleation von GaN führt.

Auch im Vergleich zu den mittels MOCVD abgeschiedenen GaN-Schichten ($\Delta\omega = 544$ arcsec, Tabelle 6.3) ergibt sich eine mit $\Delta\omega = 0,55^\circ$ (1980 arcsec) deutlich breitere (0002)GaN-Rockingkurve. Dies ist ebenfalls ein Hinweis darauf, daß hier kein gutes zweidimensionales Wachstum der GaN-Schicht erreicht worden ist. Um dies genauer zu untersuchen, wurden REM- und TEM-Untersuchungen der mittels IBA-MBE abgeschiedenen Schichten durchgeführt.

Galliumfluß [at/cm ² s]	FWHM der Rockingkurve um (0002)GaN [°]
$1,40 \times 10^{14}$	1,73
$1,65 \times 10^{14}$	1,12
$2,25 \times 10^{14}$	0,55

Tabelle 6.6: Breite (FWHM) der Rockingkurven des (0002)-Reflexes der mittels IBAMBE auf (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschiedenen GaN-Schichten in Abhängigkeit des Ga-Flusses bei der Deposition.

6.2.2.2 Oberflächenmorphologie

Abbildung 6.19 zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche einer bei einem Ga-Fluß von $j_{\text{Ga}} = 1,65 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2\text{s}$ hergestellten GaN-Schicht.

Es ist deutlich zu erkennen, daß kein zweidimensionales GaN-Wachstum stattgefunden hat. Vielmehr ist das Vorhandensein einzelner facettierter GaN-Inseln zu erkennen, welche zu einer nicht komplett geschlossenen GaN-Schicht zusammengewachsen sind. Durch Korrelation der REM-Aufnahmen mit hier nicht gezeigten XRD- φ -Scans kann man die Richtung der Kanten der einzelnen GaN-Körner als $[11\bar{2}0]$ -Richtungen identifizieren.

Das hier beobachtete dreidimensionale Wachstum ist ein Hinweis darauf, daß keine homogene Nukleation von GaN auf dem 3C-SiC-Pseudosubstrat stattgefunden hat. Außerdem erklärt dies die im Vergleich zu GaN-Schichten auf 6H-SiC-Einkristallen deutlich schlechteren kristallinen Eigenschaften.

6.2.2.3 Innere Struktur und Grenzflächen

Um den Grund für die schlechte Nukleation von GaN auf den Pseudosubstraten, die innere Struktur sowie die Qualität der Grenzflächen zu untersuchen, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt.

Abbildung 6.20 zeigt eine Querschnitts-TEM-Aufnahme einer bei einem Ga-Fluß von j_{Ga}

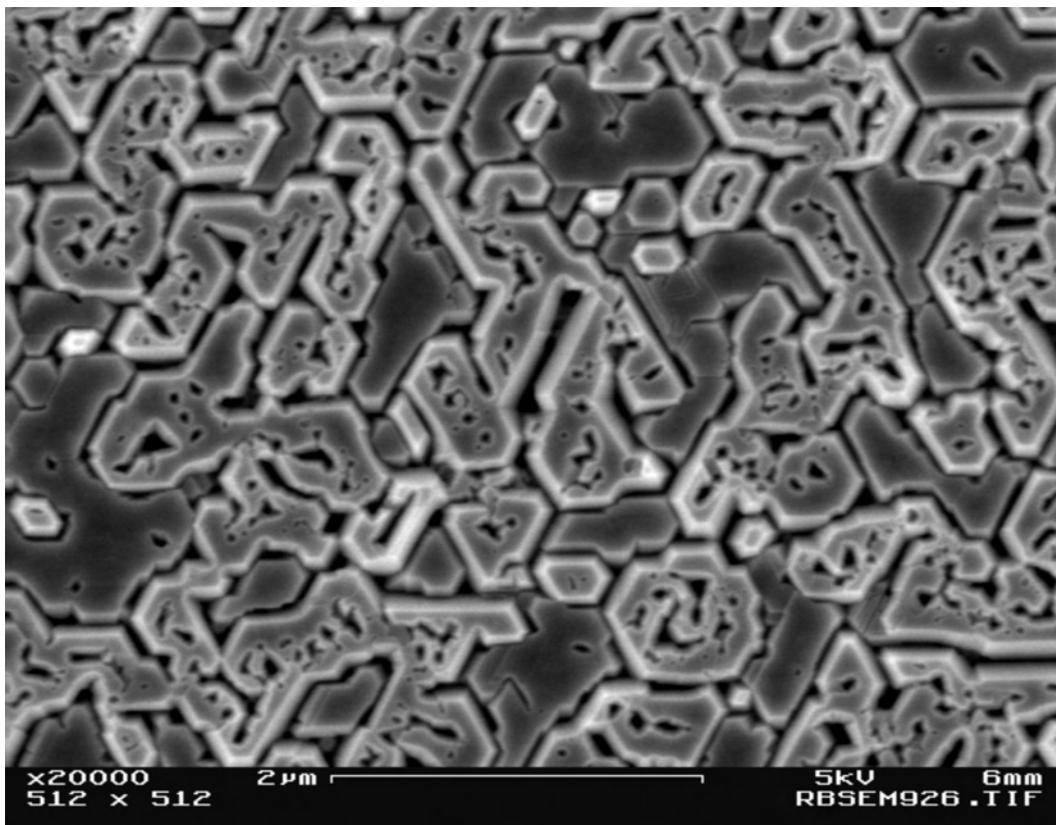


Abbildung 6.19: REM-Aufnahme der Oberfläche einer bei einem Galliumfluß von $j_{\text{Ga}} = 1,65 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2\text{s}$ auf einem (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstrat abgeschiedenen GaN-Schicht.

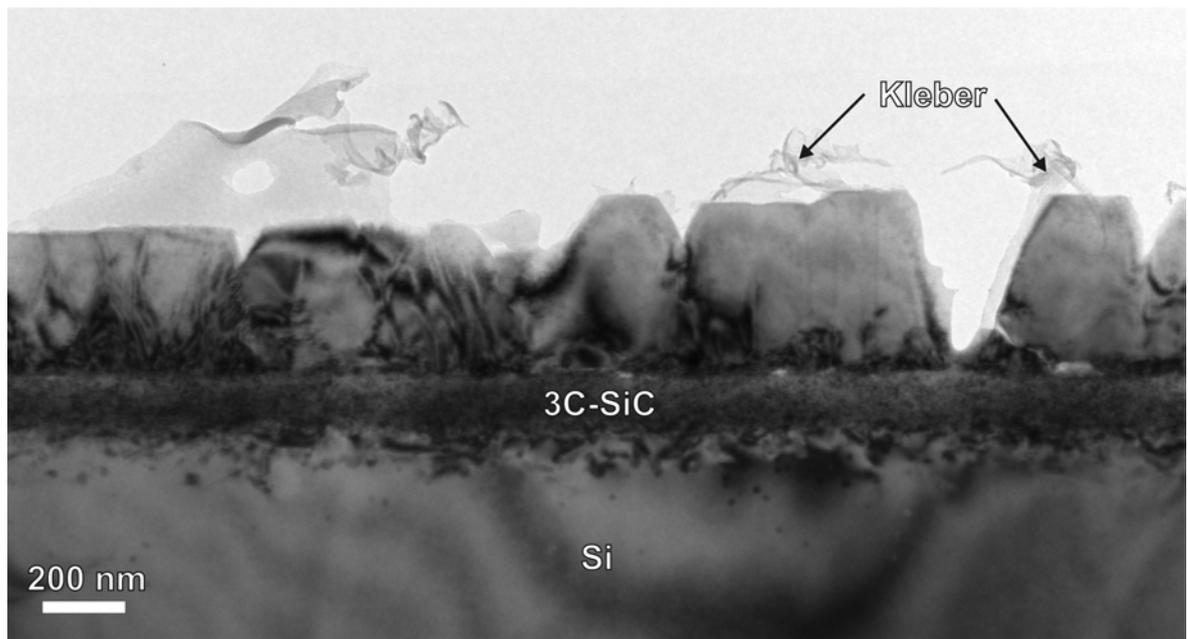


Abbildung 6.20: Querschnitts-TEM-Aufnahme einer bei einem Ga-Fluß von $j_{\text{Ga}} = 1,65 \times 10^{14}$ at/cm²s auf einem (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstrat abgeschiedenen GaN-Schicht.

= $1,65 \times 10^{14}$ at/cm²s auf einem (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstrat abgeschiedenen GaN-Schicht. Man kann deutlich das dreidimensionale Wachstum einzelner unterschiedlich hoher GaN-Kristallite erkennen. Dies steht im Einklang mit den oben gezeigten Ergebnissen der REM-Untersuchungen. Die mittlere Schichtdicke der GaN-Schicht ergibt sich zu etwa 350 nm in Übereinstimmung mit den Ergebnissen hier nicht gezeigter RBS-Messungen. Starke Kontrastvariationen innerhalb der GaN-Körner, insbesondere an der Grenzfläche zwischen 3C-SiC und GaN, deuten auf eine hohe Defektdichte innerhalb der GaN-Kristallite besonders an der Grenzfläche hin.

Abbildung 6.21 zeigt die Grenzfläche zwischen 3C-SiC und GaN in höherer Vergrößerung. Direkt an der Grenzfläche kann man vereinzelt im Abstand von mehreren hundert Nanometern Hohlräume erkennen. Es ist davon auszugehen, daß die kurzweilige Rauigkeit der Oberfläche des 3C-SiC-Pseudosubstrats zu Benetzungsproblemen und daher zu einer schlechten Nukleation von GaN führt, womit die Bildung von Hohlräumen durch laterales Überwachsen von Probenstellen, an denen keine Nukleation von GaN stattgefunden hat, erklärbar wird. Hierzu passt auch die Beobachtung, daß bei höherem Ga-Fluß eine bessere Epitaxie erzielt wird (Tabelle 6.6), da der höhere Fluß der geringeren Benetzbarkeit entgegenwirkt. Neben ausgedehnten Hohlräumen entstehen am Interface auch ausgedehnte Defekte, wie z.B. Fadenversetzungen (in Abbildung 6.21 mit „V“ gekennzeichnet).

Die hier beobachtete hohe Defektdichte in den einzelnen GaN-Kristalliten sowie der dreidimensionalen Wachstumsmodus erklären die im Vergleich zu GaN-Schichten auf 6H-SiC-Einkristallen schlechteren kristallinen Eigenschaften.

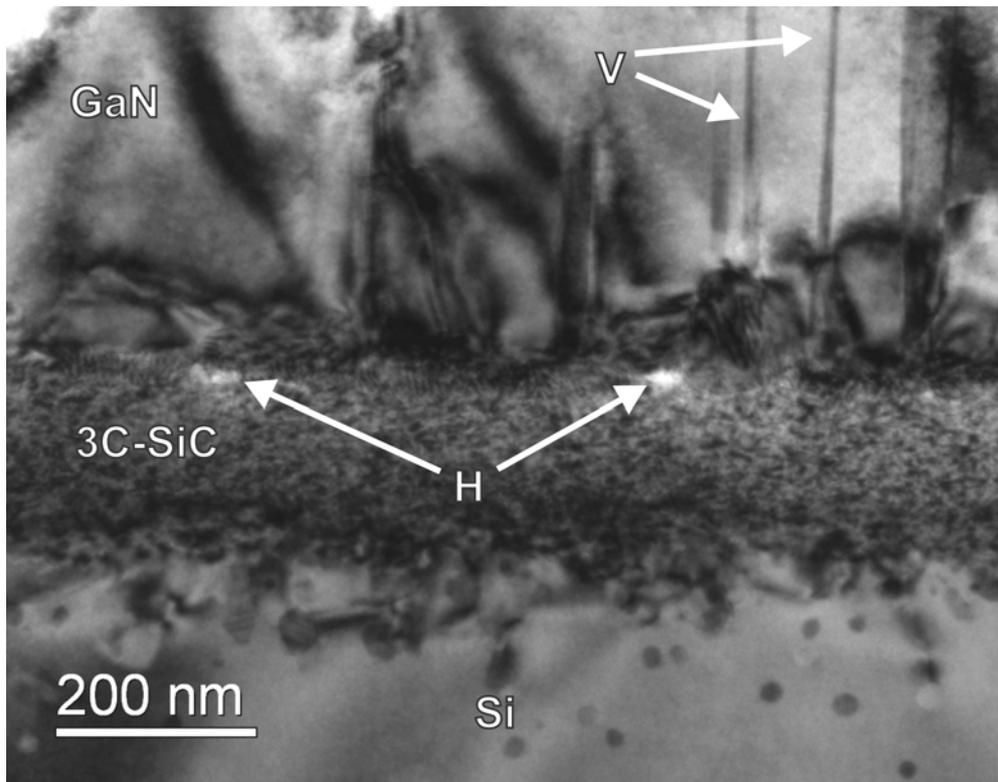


Abbildung 6.21: Querschnitts-TEM-Aufnahme der Probe aus Abbildung 6.20 in höherer Vergrößerung. An der Grenzfläche zwischen 3C-SiC und GaN sind vereinzelt Hohlräume (mit „H“ gekennzeichnet) zu erkennen. An der Grenzfläche entstehen auch ausgedehnte Defekte, wie z.B. Fadenversetzungen, welche sich weiter in die einzelnen GaN-Kristallite erstrecken. Zwei solcher Fadenversetzungen sind mit „V“ gekennzeichnet.

Da, wie oben bereits erwähnt, die Möglichkeit der Reduzierung der Oberflächenrauigkeit durch einen kurzen chemo-mechanischen Polierschritt besteht, kann erwartet werden, daß deutlich bessere hexagonale GaN-Schichten auf 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschieden werden können.

6.2.3 Abscheidung auf (001)-orientierten Pseudosubstraten

Wie bereits oben erwähnt, ermöglicht die bei der IBAMBE im Vergleich zur MOCVD von GaN deutlich niedrigere Abscheidungstemperatur die Herstellung des thermodynamisch metastabilen kubischen GaN. Interesse an der Verfügbarkeit von kubischem GaN besteht, weil kubisches GaN im Gegensatz zu hexagonalem GaN unpolar ist. Dies hat direkte Konsequenzen z.B. beim Einsatz in LEDs. Während das intrinsische Feld in polaren Materialien zu einer geringeren Effizienz durch Trennung der Ladungsträger führt, ist dieser Effekt in kubischem GaN nicht präsent. Ein weiterer Vorteil liegt in der höheren Isotropie der Kristallstruktur und somit der elektronischen Eigenschaften. Bis zum heutigen Zeitpunkt verhindern jedoch die schlechte Verfügbarkeit und vor allem die im Vergleich zu hexagonalem GaN noch deutlich schlechteren kristallinen Eigenschaften einen Einsatz in elektronischen Bauelementen.[75]

Die Abscheidung von GaN auf (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten stellt eine Alternative zur Abscheidung auf anderen kubischen Substraten wie z.B. Silizium oder GaAs dar. Im Falle von Silizium als Substrat stellt sich die, bereits oben erwähnte Bildung eines niedrigschmelzenden SiGa-Eutektikums ($T_E \approx 30 \text{ °C}$) [80] als störend heraus, was durch Aufrauung der Oberfläche zu einem gestörten Wachstum der GaN-Schicht führt [81]. Die Verwendung von GaAs als Substrat verhindert zwar diesen Effekt, allerdings führt hier die große Gitterfehlpassung von 20% zur Ausbildung einer hohen Dichte von Defekten in der GaN-Schicht [75]. Im Falle der Verwendung von 3C-SiC verringert sich diese Fehlpassung auf 3,5%.

An dieser Stelle sollen erste Ergebnisse der Deposition von kubischen GaN-Schichten auf ionenstrahlsynthetisierten (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten vorgestellt werden.

6.2.3.1 Kristalline Eigenschaften

Vorliegende Phasen und Epitaxie

Um die auf (001)-orientierten Pseudosubstraten vorliegenden Phasen zu identifizieren, wurden θ - 2θ -XRD-Messungen der zur Probenoberfläche parallelen Netzebenen durchgeführt. Abbildung 6.22 zeigt den Vergleich der Diffraktogramme der bei einem Ga-Fluß von $j_{\text{Ga}} = 1,40 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2\text{s}$ (a) und der bei einem Ga-Fluß von $j_{\text{Ga}} = 2,25 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2\text{s}$ (b) abgeschiedenen GaN-Schichten. Bereits auf den ersten Blick sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Bei der mit $j_{\text{Ga}} = 1,40 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2\text{s}$ gewachsenen Schicht (Abbildung 6.22a) sind neben dem (200)_c-GaN- und dem (400)_{Si}-Reflex des Pseudosubstrats noch drei weitere Reflexe zu erkennen, welche sich den (111)-Netzebenen des kubischen GaN und den (10 $\bar{1}$ 1)- und (11 $\bar{2}$ 2)-Reflexen des hexagonalen GaN zuordnen lassen. Ein völlig anderes Bild ergibt sich für die mit einem wesentlich höheren Ga-Fluß von $j_{\text{Ga}} = 2,25 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2\text{s}$ gewachsene GaN-Schicht. Im entsprechenden Diffraktogramm in Abbildung 6.22b sind lediglich zwei Beugungsmaxima zu erkennen, das Maximum bei $2\theta = 40,1^\circ$ kann dem (200)-Reflex des kubischen GaN zugeordnet werden, das Maximum bei $2\theta = 69,209^\circ$ stammt vom (400)-Reflex des Siliziums im Pseudosubstrat. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß auch in der θ - 2θ -Messung der bei einem mittleren Ga-Fluß von $j_{\text{Ga}} = 1,65 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2\text{s}$ keine Anteile der hexagonalen Phase in θ - 2θ -Messungen der zur Oberfläche parallelen Netzebenen feststellbar sind.

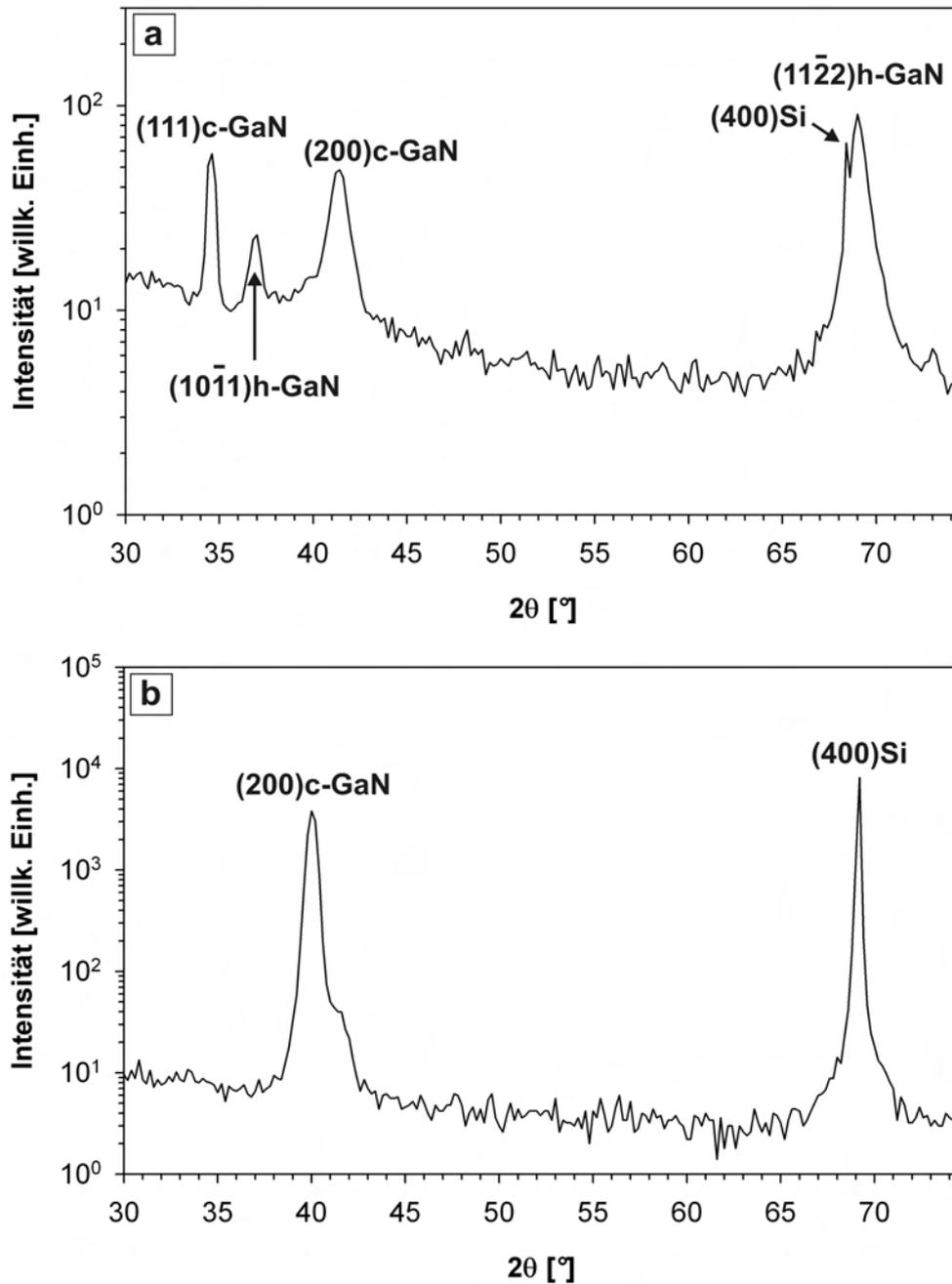


Abbildung 6.22: θ - 2θ -Messungen der zur Oberfläche parallelen Netzebenen der bei einem Ga-Fluß von $1,40 \times 10^{14}$ at/cm²s (a) und mit einem Ga-Fluß von $2,25 \times 10^{14}$ at/cm²s (b) auf (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschiedenen GaN-Schichten.

Es zeigt sich also deutlich, daß sich eine Erhöhung des Ga-Flusses stabilisierend auf die kubische Phase auswirkt, während bei geringen Ga-Flüssen hohe Anteile der hexagonalen Phase nachweisbar sind. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Literatur [75].

Um zu prüfen, wie gut die c-GaN-Phase texturiert ist und ob auf anderen als zur Substratoberfläche parallelen Netzebenen Anteile der hexagonalen GaN-Phase feststellbar sind, wurden $(10\bar{1}1)$ h-GaN- und (111) c-GaN- bzw. (200) c-GaN Polfiguren gemessen. Abbildung 6.23 zeigt die entsprechenden Polfiguren für die beiden Proben aus Abbildung 6.22, Abbildung 6.23a für $j_{\text{Ga}} = 1,40 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2\text{s}$ und Abbildung 6.23b für $j_{\text{Ga}} = 2,25 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2\text{s}$. Es ist zu erkennen, daß bei allen Flüssen epitaktisch gut orientierte GaN-Schichten mit einem hohen Anteil an kubischem GaN gewachsen wurden, wie die (111) c-GaN- bzw. (200) c-GaN-Polfiguren belegen. Diese zeigen ausschließlich die für Einkristalle erwarteten 111- bzw. 200-Pole (b), wobei zu (b) die Pole für $\chi = 90^\circ$ wegen der Beschränkung des Meßbereichs auf $\chi \leq 89^\circ$ nicht zu sehen sind. Die Epitaxiebeziehung zwischen Schicht und Substrat ergibt sich aus ergänzenden, hier nicht gezeigten XRD- φ -Scans. Es zeigt sich daß alle Netzebenen und Richtungen der GaN-Schicht parallel zu denen des Substrats sind, entsprechend der Orientierungsbeziehung

$$(001) [110] \text{ c-GaN} \parallel (001) [110] \text{ 3C-SiC} \parallel (001) [110] \text{ Si.}$$

Bemerkenswert ist, daß es zu keiner Zwillingsbildung in der GaN-Schicht kommt, wie ein Vergleich der gemessenen (111) c-GaN-Polfigur mit der Simulation der (111) -Polfigur einer Schicht mit Zwillingen erster und zweiter Ordnung (siehe Abschnitt 5.2.2) ergibt. Allerdings zeigt das Auftreten von Poldichtemaxima in den $(10\bar{1}1)$ h-GaN-Polfiguren die Existenz von hexagonalem GaN in beiden Schichten an. Aus dem Intensitätsverhältnis der entsprechenden Poldichtemaxima wie auch aus den oben gezeigten θ - 2θ -Messungen ergibt sich, daß der Anteil an hexagonalem GaN in der mit $j_{\text{Ga}} = 2,25 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2\text{s}$ gewachsenen Schicht deutlich geringer sein muss als in der mit wesentlich geringerem Ga-Fluß abgeschiedenen GaN-Schicht.

Aufgrund der hohen Symmetrie der $(10\bar{1}1)$ h-GaN-Polfigur in Abbildung 6.23a ist davon auszugehen, daß diese durch eine Nukleation von hexagonalem GaN auf ausgezeichneten Netzebenen des kubischen GaN stattgefunden hat. Die naheliegendste Vermutung ist hierbei, daß es auf den um $54,7^\circ$ gegenüber der Substratoberfläche geneigten (111) -Ebenen des kubischen GaNs zum Wachstum von hexagonalem GaN gekommen ist, so daß hierbei die hexagonalen (0002) -Ebenen parallel zu den kubischen (111) -Ebenen sind. Eine Polfigursimulation unter dieser Annahme ist in Abbildung 6.24 gezeigt. Es ist festzustellen, daß diese Polfigursimulation nicht mit den gemessenen Polfiguren übereinstimmt. Somit muss die Epitaxiebeziehung zwischen der hexagonalen und der kubischen Phase anders sein, als oben angenommen. Es ist jedoch bisher nicht gelungen diese Epitaxiebeziehung aufzuklären.

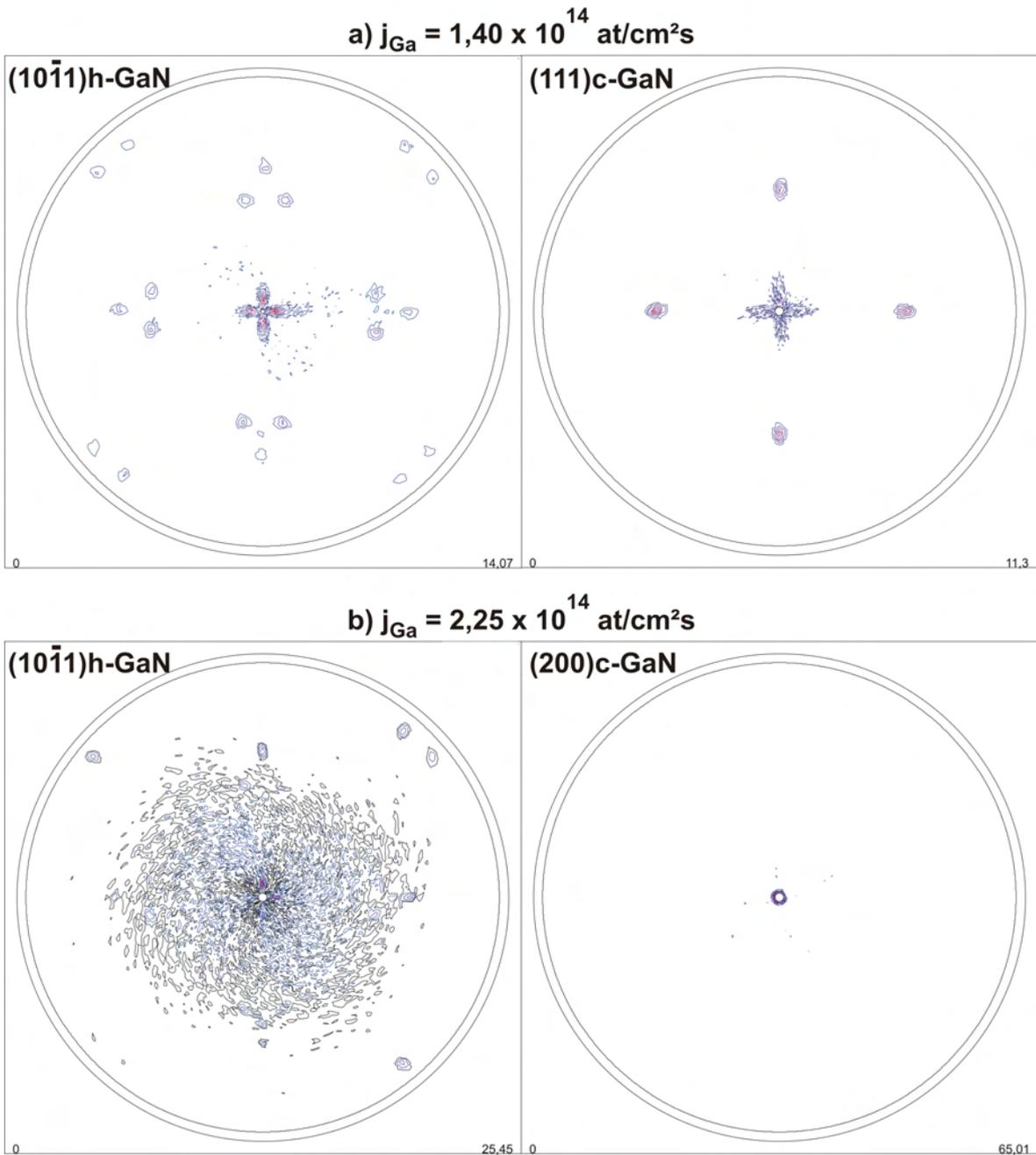


Abbildung 6.23: (10 $\bar{1}$ 1)h-GaN- und (111)- bzw. (200)c-GaN-Polfigurmessungen (links bzw. rechts) der bei einem Ga-Fluß von $j_{\text{Ga}} = 1,40 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2\text{s}$ (a) bzw. $j_{\text{Ga}} = 2,25 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2\text{s}$ (b) auf (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschiedenen GaN-Schichten.

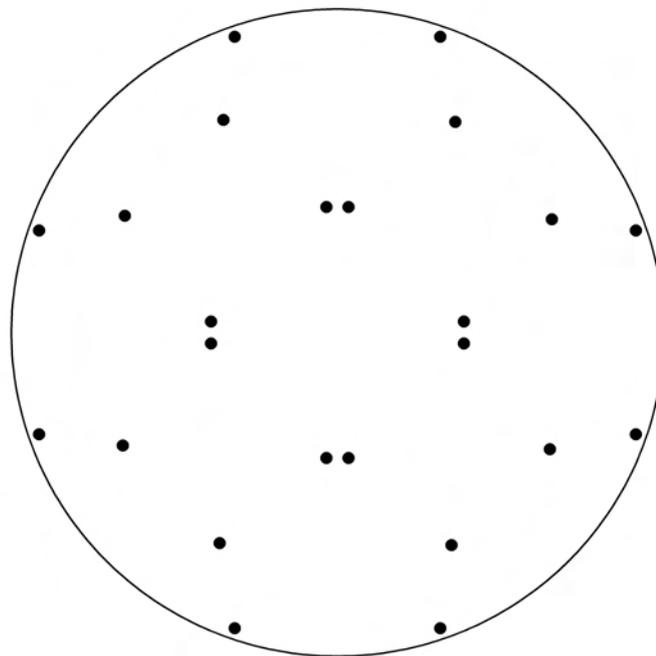


Abbildung 6.24: Simulation einer $(10\bar{1}1)$ -h-GaN-Polfigur unter der Annahme, daß auf den um $54,7^\circ$ gegen die Oberfläche geneigten (111) -Ebenen des kubischen GaN h-GaN so aufgewachsen ist, daß die (0002) -Ebenen des hexagonalen parallel zu den (111) -Ebenen des kubischen GaNs sind. Der Vergleich mit den gemessenen $(10\bar{1}1)$ -Polfiguren in Abbildung 6.23 zeigt, daß diese Annahme nicht richtig ist, und eine andere, noch unbekannte Epitaxiebeziehung zwischen hexagonaler und kubischer Phase vorliegen muss.

Kristalline Perfektion

Ein Maß für die kristalline Ordnung der kubischen GaN-Schichten liefert die Breite der (002)c-GaN-Rockingkurve. Tabelle 6.7 fasst die Halbwertsbreiten der (002)c-GaN-Rockingkurven in Abhängigkeit vom Ga-Fluß zusammen.

Galliumfluß [at/cm ² s]	FWHM der Rockingkurve um (002)c-GaN [°]
$1,40 \times 10^{14}$	2,45
$1,65 \times 10^{14}$	0,88
$2,25 \times 10^{14}$	1,28

Tabelle 6.7: Breite (FWHM) der Rockingkurven des (002)c-GaN-Reflexes der mittels IBAMBE auf (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschiedenen GaN-Schichten in Abhängigkeit vom Ga-Fluß bei der Deposition.

Anders als bei den auf (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschiedenen hexagonalen GaN-Schichten erhält man die besten kubischen GaN-Schichten bei einem Ga-Fluß von $j_{\text{Ga}} = 2,25 \times 10^{14}$ at/cm²s. Die Tatsache, daß bei weiterer Erhöhung des Ga-Flusses keine weitere Texturverbesserung eintritt, ist ein Hinweis darauf, daß nur ein relativ enges Parameterfenster existiert, in welchem kubische GaN-Schichten mit guten kristallinen Eigenschaften abgeschieden werden können. Es ist bemerkenswert, daß es in nur wenigen Abscheidungsversuchen gelungen ist eine GaN-Schicht herzustellen, die eine Halbwertsbreite der (002)c-GaN-Rockingkurve von unter 1° aufweist.

Dies wird insbesondere deutlich, wenn man dieses Ergebnis mit der Literatur vergleicht. Pacheco-Salazar et al. [162] schieden kubische InGaN-Schichten mit einem In-Anteil von etwa 2% mittels plasmaunterstützter MBE auf GaAs-Substraten als auch auf einkristallinen (001)-orientierten 3C-SiC-Einkristallen ab, welche nach dem in [160] dargestellten LPCVD-Verfahren gewachsen wurden. Im Falle der Verwendung von GaAs-Substraten erreichten sie eine minimale Halbwertsbreite der (002)c-GaN-Rockingkurve von 0,70° für eine Schichtdicke von etwa 1 µm. Wurden hingegen einkristalline 3C-SiC-Substrate verwendet konnte bei etwa 500 nm dicken Schichten eine minimale Halbwertsbreite von 0,36° erreicht werden. Hiermit zeigt sich, daß der für die Abscheidung von c-GaN auf (001)-orientierten ionenstrahlsynthetisierten 3C-SiC-Pseudosubstraten zumindest im Bereich dieser Werte liegt. Es ist davon auszugehen, daß bei weiterer Optimierung der Abscheidungsparameter kubische GaN-Schichten mit besseren kristallinen Eigenschaften herstellbar sind.

6.2.3.2 Oberflächenmorphologie

Auskunft über den Wachstumsmodus der auf (001)-orientierten SiC-Pseudosubstraten gewachsenen kubischen GaN-Schichten erhält man z.B. aus REM-Untersuchungen. Abbildung 6.25 zeigt die Oberfläche einer bei $j_{\text{Ga}} = 1,65 \times 10^{14}$ at/cm²s abgeschiedenen kubischen GaN-Schicht.

Wie im Falle der auf (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschiedenen GaN-Schichten zeigt sich auch hier die Bildung einer aus einzelnen, facettierten GaN-Kristalliten zusammengesetzten Schicht. Durch Korrelation der gezeigten REM-Aufnahme mit XRD-φ-Scans

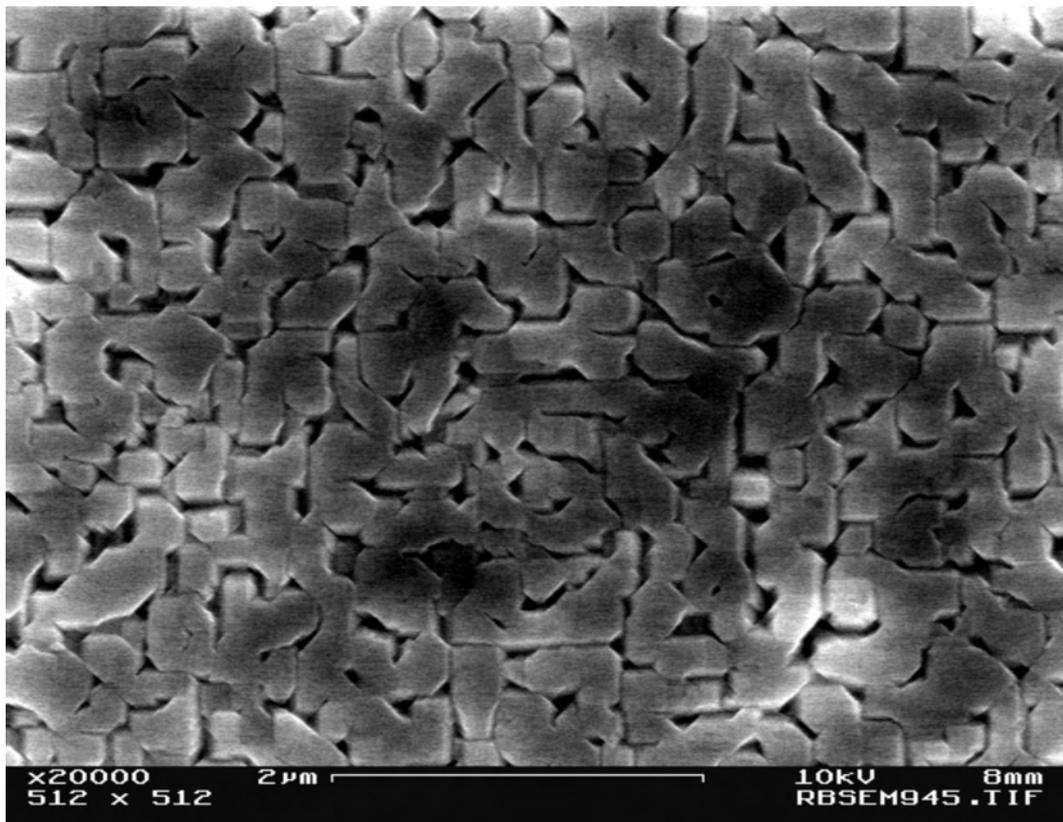


Abbildung 6.25: REM-Aufnahme der Oberfläche einer bei einem Galliumfluß von $j_{\text{Ga}} = 1,65 \times 10^{14}$ at/cm²s auf einem (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstrat abgeschiedenen GaN-Schicht.

kann festgestellt werden, daß der Großteil der Kanten der GaN-Kristallite entlang den [110]-Richtungen des Substrats verläuft. Vereinzelt findet man allerdings auch Kanten, welche parallel zu den [100]-Richtungen des Substrats orientiert sind. Die hier beobachtete Oberflächenmorphologie ist ein Hinweis darauf, daß auch hier ein dreidimensionales Wachstum stattgefunden hat.

6.2.3.3 Innere Struktur und Grenzflächen

Die innere Struktur der kubischen GaN-Schichten sowie deren Grenzfläche zum 3C-SiC-Pseudosubstrat wurde mittels XTEM näher untersucht. Abbildung 6.26 zeigt eine XTEM-Hellfeldaufnahme einer mit einem Ga-Fluß von $j_{\text{Ga}} = 1,65 \times 10^{14}$ at/cm²s auf einem (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstrat abgeschiedenen c-GaN-Schicht.

Aus der TEM-Aufnahme ergibt sich eine GaN-Schichtdicke von etwa 210 nm. Im Vergleich zu der auf einem (111)-orientierten Pseudosubstrat aufgewachsenen hexagonalen GaN-Schicht fällt auf, daß die Höhe der einzelnen GaN-Kristallite homogener ist, und die gesamte Schicht geschlossener erscheint. Auffällig sind dunkle Streifen im Winkel von etwa 55° zur Oberfläche der GaN-Schicht. Hierbei handelt es sich um ausgedehnte Defekte auf (111)-Ebenen des GaNs. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind dies Stapelfehler oder Bereiche hexagonaler Stapelung.

Bei genauerer Betrachtung der Grenzfläche zwischen 3C-SiC und c-GaN fällt ein heller Kontrast auf. In hier nicht gezeigten Defokussierungsserien stellen sich diese Kontraste über ihren Phasenkontrast als Hohlräume heraus. Solche Hohlräume wurden bereits in den hexagonalen, auf (111)-orientierten Pseudosubstraten abgeschiedenen GaN-Schichten beobachtet (Abbildung 6.20), weshalb für deren Entstehung der gleiche Grund anzunehmen ist.

Die hochaufgelöste XTEM-Aufnahme in Abbildung 6.27 zeigt einen Ausschnitt der Grenzfläche zwischen 3C-SiC und c-GaN. Die Grenzfläche verläuft in etwa diagonal durch die Abbildung und ist mit einer gestrichelten schwarzen Linie angedeutet. Es fällt auf, daß in der GaN-Schicht nahe der Grenzfläche eine hohe Dichte an Defekten auf den (111)-Ebenen vorliegt. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um eine dichte Ansammlung von Stapelfehlern. Die Dichte ist höher, als aufgrund der Gitterfehlpassung von c-GaN zu 3C-SiC (3,5%) zu erwarten wäre. Es ist anzunehmen, daß die meisten Defekte an der relativ rauhen Oberfläche des Pseudosubstrats nukleieren.

Abbildung 6.28 zeigt eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der Probe aus 6.26. Es ist festzustellen, daß die Dichte an ausgedehnten Defekten gegenüber dem grenzflächennahen Bereich deutlich abgenommen hat. Es ist anzunehmen, daß eine Reduzierung der Zahl der Stapelfehler durch gegenseitiges Auslöschen zu dieser Verringerung der Defektdichte führt. Dies wäre ein Hinweis darauf, daß durch ein Wachstum von dickeren GaN-Schichten eine weitere Verringerung der Defektdichte erreicht werden kann.

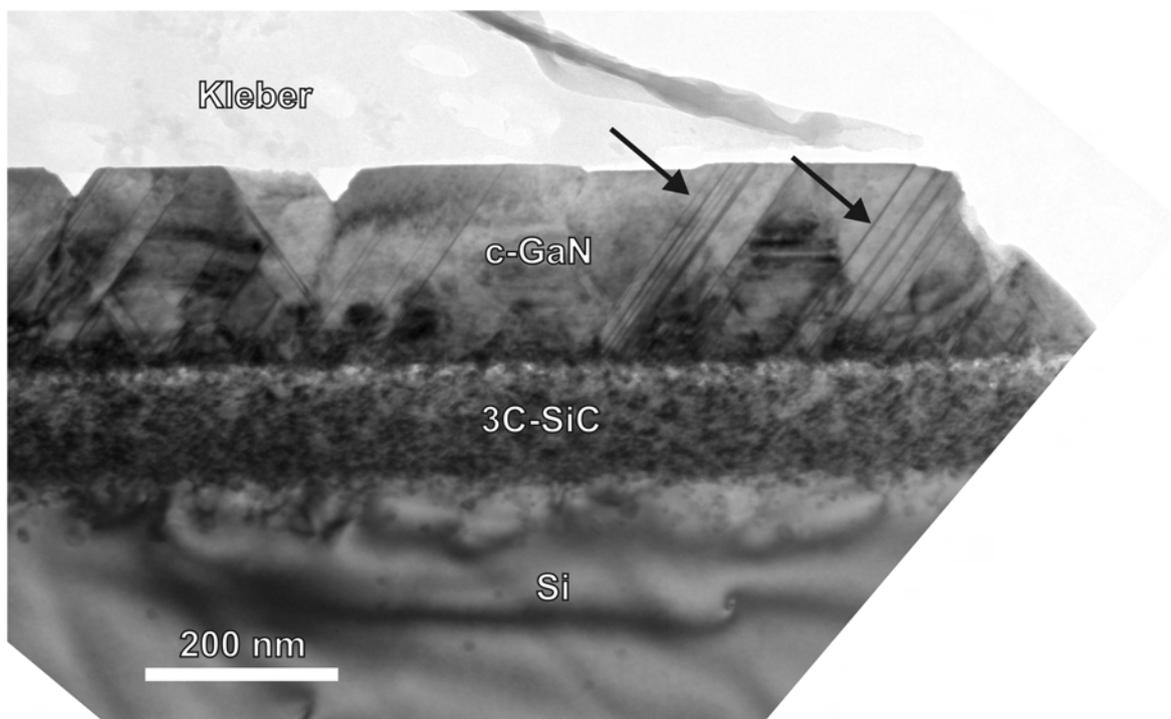


Abbildung 6.26: Querschnitts-TEM-Aufnahme einer bei einem Ga-Fluß von $j_{\text{Ga}} = 1,65 \times 10^{14}$ at/cm²s auf einem (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstrat abgeschiedenen GaN-Schicht. Zwei ausgedehnte Defekte auf den (111)-Ebenen der c-GaN-Schicht sind mit schwarzen Pfeilen gekennzeichnet. Es handelt sich hierbei mit hoher Wahrscheinlichkeit um Stapelfehler oder um Bereiche hexagonaler Stapelung.

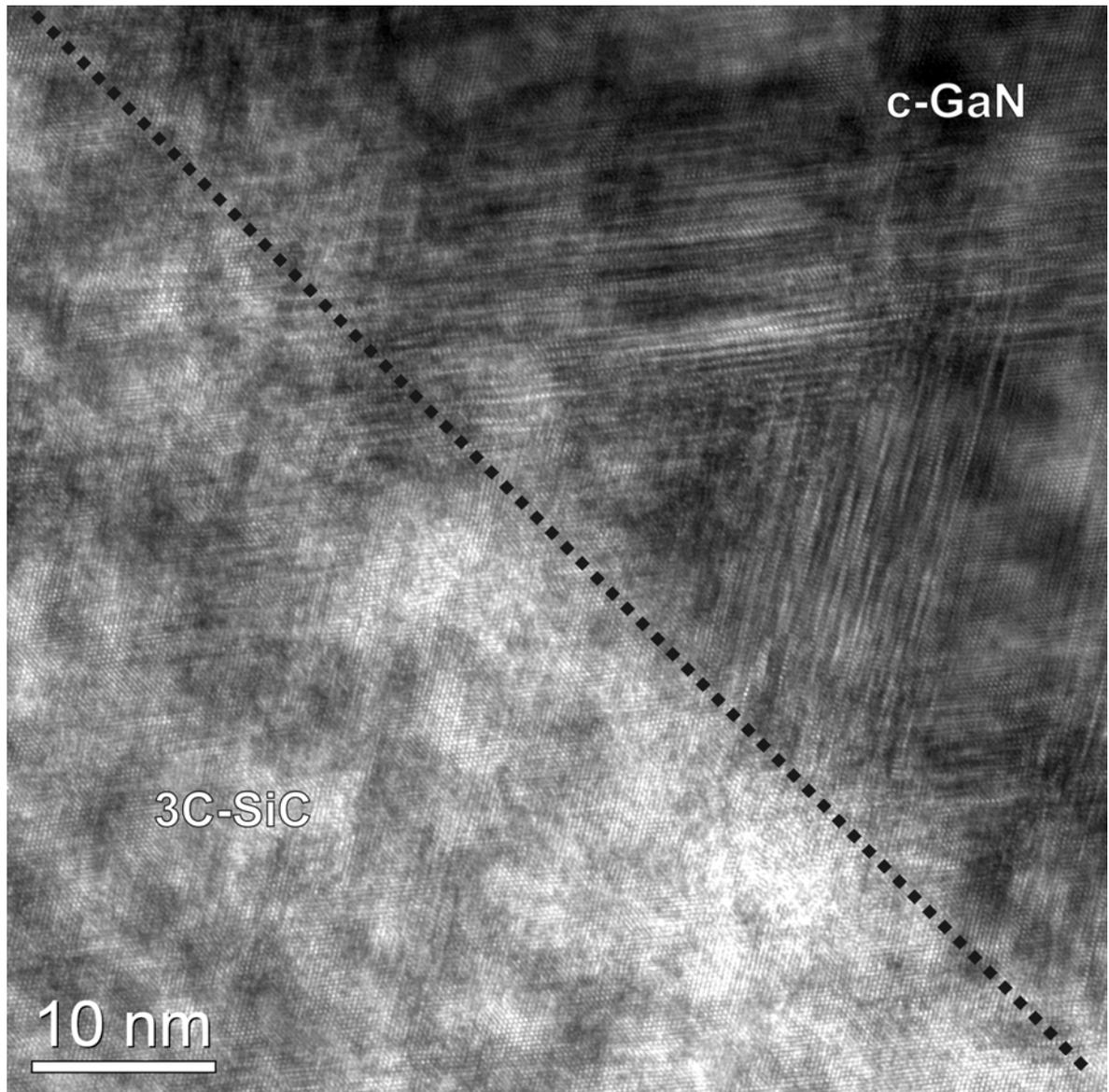


Abbildung 6.27: Hochauflösungs-TEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen 3C-SiC und c-GaN entlang $[110]_{3C-SiC}$ bzw. $[110]_{c-GaN}$ der Probe aus Abbildung 6.26. Der Verlauf der Grenzfläche ist durch die gestrichelte schwarze Linie angedeutet.

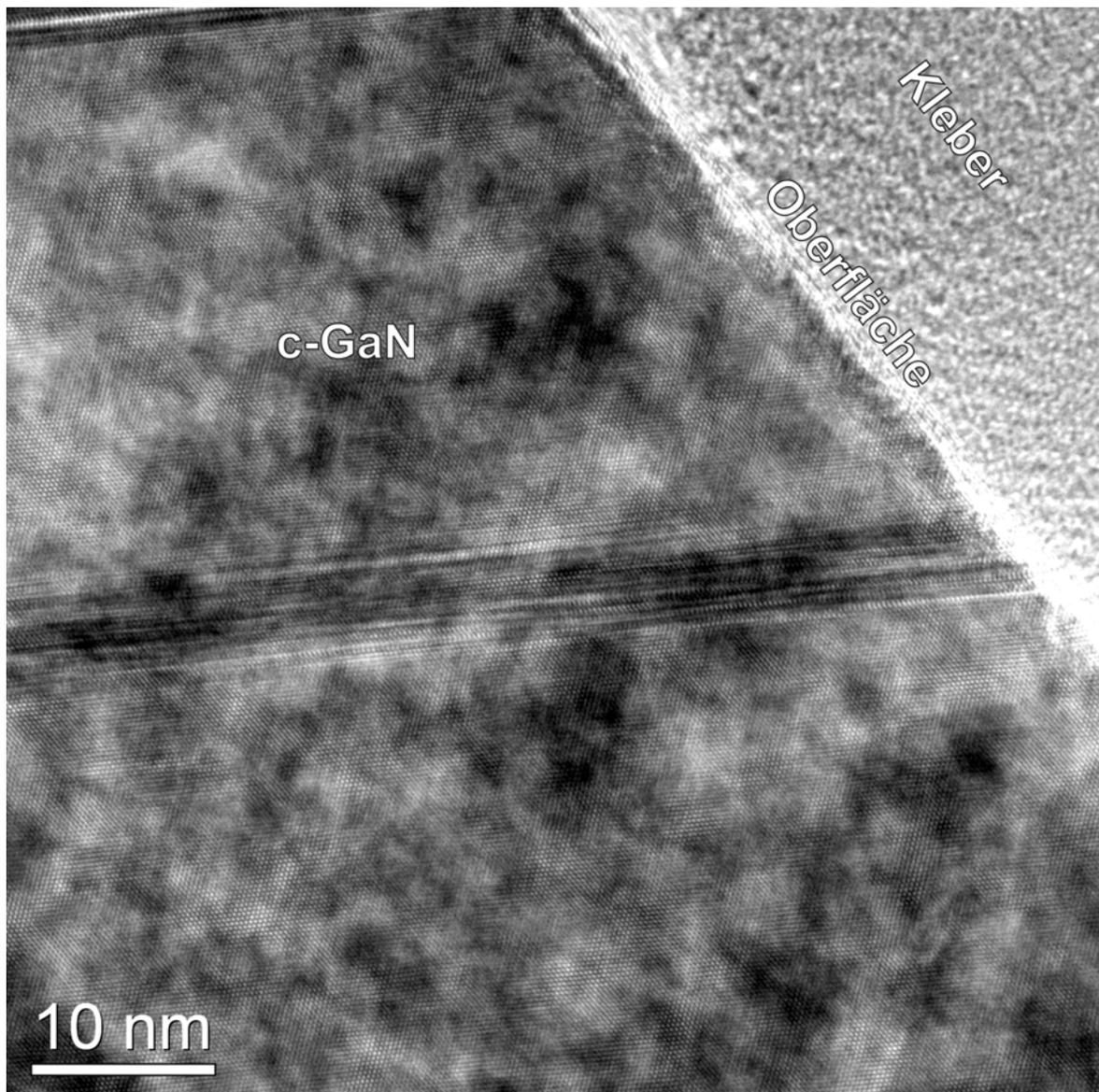


Abbildung 6.28: Hochauflösungs-TEM-Aufnahme einer Ansammlung von Stapelfehlern nahe der Oberfläche der Probe aus 6.26 entlang $[110]$ c-GaN. Es ist zu erkennen, daß die Dichte an Defekten an der Oberfläche reduziert ist.

6.3 Fazit

Abscheidung von GaN mittels MOCVD

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß einkristalline hexagonale GaN-Schichten in einem 2D-Wachstumsmodus auf (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten unter Verwendung eines AlN-Puffers mittels MOCVD abgeschieden werden können. Im selben Epitaxiedurchlauf beschichtete 6H-SiC- und Saphirsubstrate erlauben einen Vergleich der kristallinen Qualität über die Vermessung Breite der (0002)GaN-Rockingkurven sowie eine Abschätzung der Versetzungsdichten mittels TEM.

Es zeigt sich, daß die Breite der (0002)GaN-Rockingkurve der GaN-Schicht auf dem Pseudosubstrat mit 544 Bogensekunden etwa doppelt so groß ist wie im Fall der Epitaxie auf 6H-SiC (288 Bogensekunden). Es ist anzumerken, daß frühere Versuche [116] GaN auf ionenstrahlsynthetisierten, rein nasschemisch freigelegten 3C-SiC-Schichten abzuschneiden im besten Falle zu Schichten mit einer Breite der Rockingkurve von 720 Bogensekunden führten. Die besten auf Si(111) abgeschiedenen GaN-Schichten [71] ergaben eine Halbwertsbreite der Rockingkurve von etwa 650 Bogensekunden.

Somit wurden in dieser Arbeit ohne Optimierung der Epitaxiebedingungen oder Vorbehandlungen der SiC-Oberfläche im Vergleich zu früheren Arbeiten die besten bisher bekannten Werte für die Breite der (0002)GaN-Rockingkurve für die Epitaxie auf ionenstrahlsynthetisierten 3C-SiC(111)-Substraten bzw. Si(111) erreicht.

AFM-Messungen zeigen, daß die GaN-Schicht auf dem Pseudosubstrat eine unwesentlich rauhere Oberfläche (1,38 nm RMS) als das Pseudosubstrat selbst (1,27 nm RMS) aufweist. Es wird erwartet, daß durch eine chemomechanische Politur der Oberfläche eine Verbesserung der mittels MOCVD abgeschiedenen GaN-Schichten erzielt werden kann.

TEM-Analysen zeigen, daß die Versetzungsdichten in der auf dem 3C-SiC-Pseudosubstrat abgeschiedenen GaN-Schicht im selben Bereich wie bei der Epitaxie auf Saphir liegen und unter diesem Aspekt bauelementetauglich sind. Insbesondere liegt die Versetzungsdichte unterhalb $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ und somit deutlich niedriger als bei der Epitaxie auf Silizium [71], bei der Versetzungsdichten von mindestens $4 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ beobachtet werden.

PL-Messungen zeigen ein sehr hohes Verhältnis des Maximums der Lumineszenz des donor-gebundenen Exzitons zur gelben Lumineszenz tiefer Störstellen. Dieses Verhältnis ist sogar um knapp eine Größenordnung höher als bei den auf 6H-SiC und Saphir abgeschiedenen GaN-Schichten und lässt eine sehr gute Anwendbarkeit der GaN-Schichten auf 3C-SiC-Pseudosubstraten in der Optoelektronik erwarten. Allein über die kristallinen Eigenschaften oder Versetzungsdichten lässt sich diese erhöhte Lumineszenz nicht erklären, da die Breite der GaN-Rockingkurven sowie die Versetzungsdichten höher bzw. im gleichen Bereich liegen wie bei den auf 6H-SiC bzw. Saphir abgeschiedenen Schichten. Eine Erklärung für dieses auch für karbonisierte SOI-Substrate gefundene [159] ungewöhnliche Ergebnis kann zu diesem Zeitpunkt nicht gegeben werden und erfordert weitergehende Untersuchungen.

Ein Problem stellt die Rißbildung infolge des hohen Unterschieds der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium und GaN dar. Ein Lösungsansatz wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

Abscheidung von GaN mittels IBAMBE

Als alternatives Abscheidungsverfahren zur MOCVD wurde die IBAMBE eingesetzt, da aus früheren Untersuchungen [66, 67] bekannt ist, daß diese Niedertemperaturmethode zur Abscheidung von GaN-Schichten hoher kristalliner Qualität auf 6H-SiC-Einkristallsubstraten geeignet ist. Aus diesem Grund wurden einige Wachstumsversuche auf (111)- und (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten durchgeführt, in der Hoffnung, wahlweise hexagonales bzw. kubisches GaN wachsen zu können.

XRD-Messungen bestätigen, daß auf 3C-SiC(111)/Si epitaktische, hexagonale GaN-Schichten abgeschieden wurden. Allerdings stellt sich heraus, daß keine zu einer Abscheidung auf 6H-SiC vergleichbar gute GaN-Schicht auf (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschieden werden konnte. Dies zeigt sich insbesondere in der Halbwertsbreite der (0002)GaN-Rockingkurve, welche $0,55^\circ$ beträgt, während auf 6H-SiC [66] schon $0,014^\circ$ erzielt wurden. Auch im Vergleich mit der mittels MOCVD auf einem Pseudosubstrat abgeschiedenen, etwa 10 mal dickeren GaN-Schicht ist dieser Wert in etwa 3,5 mal höher.

REM- und XTEM-Untersuchungen zeigen, daß die GaN-Schichten in einem dreidimensionalen Wachstumsmodus aufwachsen, was auf eine gestörte Nukleation hinweist. Zusätzlich sind Grenzflächenhohlräume festzustellen, deren Bildungsmechanismus im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Es liegt jedoch die Vermutung nahe, daß die hohe anfängliche Rauigkeit der Pseudosubstrate zu einem gestörten dreidimensionalen Wachstum unter Ausbildung von Hohlräumen an der Grenzfläche führt. Es wird daher erwartet, daß deutlich bessere GaN-Schichten auf ionenstrahlsynthetisierten 3C-SiC-Pseudosubstraten gewachsen werden können, sobald z.B. mittels chemo-mechanischem Polierens geglättete Oberflächen zur Verfügung stehen.

Neben hexagonalen GaN-Schichten wurden erstmalig kubische GaN-Schichten auf ionenstrahlsynthetisierten (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten demonstriert. Wie bei den GaN-Schichten auf (111)-orientierten Pseudosubstraten zeigt sich auch hier ein dreidimensionales Wachstum mit Grenzflächenhohlräumen. Im Vergleich zu c-GaN-Schichten, welche mittels plasmaunterstützter MBE auf GaAs bzw. 3C-SiC-Einkristallsubstraten abgeschieden wurden [162], erzielen die hier gezeigten c-GaN-Schichten ähnliche Halbwertsbreiten der (002)c-GaN-Rockingkurve ($0,88^\circ$) wie Schichten, deren Deposition auf GaAs ($0,70^\circ$) bzw. 3C-SiC ($0,36^\circ$) optimiert war. Es wird erwartet, daß die kristallinen Eigenschaften der c-GaN-Schichten auf (001)-orientierten Pseudosubstraten noch gesteigert werden kann, indem man zum einen eine weitere Parameteroptimierung bei der GaN-Abscheidung mittels IBAMBE durchführt und zum anderen die Oberflächenrauigkeit und somit das Nukleationsverhalten von GaN verbessert.

Kapitel 7

Spannungsrelaxierende Substrate

Da sich gezeigt hat, daß bei der MOCVD von GaN auf den 3C-SiC-Pseudosubstraten Risse entstehen, soll hier ein Lösungsansatz vorgeschlagen und untersucht werden. Da die Risse beim Abkühlen des Schichtsystems durch thermisch induzierte Spannungen entstehen, liegt es nahe zu versuchen, Schichten mit stark unterschiedlichem thermischen Ausdehnungskoeffizienten voneinander möglichst zu entkoppeln.

7.1 Verspannungszustand der 3C-SiC-Schicht

Um eine mögliche Relaxation von thermisch induzierten Spannungen bzw. eine Entkopplung der 3C-SiC-Schicht des Pseudosubstrats vom Silizium-Substrat zu untersuchen, kann man sich des Verspannungszustands der 3C-SiC-Schicht nach deren Freilegung bedienen. Wie unten gezeigt wird, ist die SiC-Schicht lateral und senkrecht zur Oberfläche tensil verspannt. Dies bedeutet, daß hier kein biaxialer Spannungszustand vorliegt und somit eine Analyse des Spannungszustands über die Vermessung von Röntgenreflexen relativ aufwändig wäre. Aus diesem Grund soll auf die genaue Bestimmung des Spannungszustands verzichtet werden und lediglich die relative Dehnung relevanter Netzebenen diskutiert werden. Da eine Relaxation vor allem für die Epitaxie von hexagonalen III-V-Halbleitern wichtig ist, werden hier ausschließlich (111)-orientierte 3C-SiC-Pseudosubstrate betrachtet.

Tabelle 7.1 zeigt die mittels Hochauflösungsröntgendiffraktometrie bestimmten 2θ -Positionen des 3C-SiC(111)-Reflexes unter einer Verkippung von $\chi=0^\circ$ und $70,5^\circ$. Der Vergleich mit dem Literaturwert für unverspanntes 3C-SiC [161] ermöglicht die Abschätzung der relativen Dehnungen parallel und nahezu senkrecht ($\chi = 70,5^\circ$) zur Oberfläche. Besonders

Reflex	2θ [°]	rel. Dehnung [%]
3C-SiC(111) (bulk)	35,651	0,00
3C-SiC(111) $\chi = 0^\circ$	35,564	0,30
3C-SiC(111) $\chi = 70,5^\circ$	35,519	0,36

Tabelle 7.1: (111)-3C-SiC-Reflexpositionen für Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung von unverspanntem 3C-SiC und einem unbehandelten 3C-SiC-Pseudosubstrat sowie entsprechende relative Dehnungen.

wichtig für die Diskussion einer möglichen Entkopplung bzw. Relaxation der SiC-Schicht ist dabei die relative Dehnung der um $70,5^\circ$ verkippten (111)-Netzebenen.

Es ist festzustellen, daß die Netzebenen gegenüber freien Einkristallen gedehnt sind und der Verspannungszustand nicht isotrop ist. Dabei ist die laterale Verspannung um etwa 20% größer als die vertikale. Frühere Untersuchungen zum Verspannungszustand ionenstrahlsynthetisierter, vergrabener SiC-Schichten [163] zeigen, daß im Zustand nach der Implantation die vorliegenden 3C-SiC-Ausscheidungen tensil verspannt sind. Dieser Verspannungszustand ist abhängig von der implantierten Dosis und nimmt stark ab, wenn die implantierte Dosis im Maximum der Verteilung zu einer 1:1-Stöchiometrie führt. Letzteres liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an der Tatsache, daß bei der Koaleszenz der einzelnen 3C-SiC-Ausscheidungen zu einer geschlossenen Schicht ein Großteil der Spannungen relaxiert. Kommt es zur Bildung einer geschlossenen Schicht, so sind die einzelnen SiC-Präzipitate in einem begrenzten Tiefenbereich nicht mehr in eine Si-Matrix eingebettet sondern von SiC umgeben, was zum Abbau der Spannungen führt. In [163] wird zwischen 90 und 100% der Stöchiometriedosis im Implantationsmaximum ein Abbau der lateralen und horizontalen tensilen Verspannung von etwa 5 GPa auf 200 MPa in lateraler und 2,3 GPa in horizontaler Richtung beobachtet.

Für den Zustand nach der Temperbehandlung ergibt sich bei kohlenstoffimplantierten Proben mit 90% der Stöchiometriedosis eine teilweise Relaxation der Spannungen von 5 GPa auf 3,2 GPa in lateraler und 2,1 GPa in horizontaler Richtung, also in etwa eine Halbierung der Spannungen. Das dabei die lateralen Verspannungen größer sind, deckt sich mit den oben dargestellten Beobachtungen. Außerdem kann geschlossen werden, daß die in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoffdosen etwas unterhalb der Stöchiometriedosis liegen.

7.2 Relaxation durch He^+ -Ionenimplantation

In der Literatur findet sich ein Beispiel, wie relativ dünne verspannte $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten auf Silizium mittels Ionenimplantation relaxiert werden können [111]. Dieses Verfahren wurde schon kurz in Abschnitt 2.3 vorgestellt. Dabei werden mittels Ionenimplantation von Helium Hohlräume unterhalb der $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ -Grenzfläche erzeugt. Es wird angenommen, daß die Bildung von Versetzungen zwischen solchen Hohlräumen in einem angeschlossenen Hochtemperaturbehandlungsschritt ein Großteil der Verspannung abgebaut werden kann. Es ist anzumerken, daß Silizium und Germanium vollständig mischbar sind und die Gitterfehlpassung zwischen $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ und Silizium nur 2% beträgt. Die Eignung des Verfahrens für Schichtfolgen mit deutlich größerer Gitterfehlpassung wurde bisher noch nicht demonstriert. Hier soll zunächst untersucht werden, ob dieses Verfahren auch dazu genutzt werden kann, verspannte, ionenstrahlsynthetisierte 3C-SiC-Schichten auf Silizium zu entspannen und somit ein thermisch angepasstes „compliant substrate“ herzustellen. Dazu wurden freigelegte, ionenstrahlsynthetisierte 3C-SiC-Pseudosubstrate mit $1,8 \times 10^{16} \text{ He}^+$ -Ionen/cm² und einer Energie von 22 keV implantiert. Die Energie wurde so gewählt, daß das Maximum der Heliumkonzentrationsverteilung etwa 40 nm unterhalb der 3C-SiC/Si-Grenzfläche liegt. Die Proben temperatur wurde auf 400 °C konstant gehalten, um eine Schädigung der SiC-Schicht möglichst zu vermeiden. Aus der Literatur ist bekannt, daß eine Implantation unter Verwendung dieser Parameter zur Bildung von etwa 4 nm großen Hohlräumen führt [164], welche in einem angeschlossenen Tempersschritt durch Diffusion von Leerstellen bzw. Ostwaldreifung vergrößern können [165].

In einem ersten Experiment wurde eine solche heliumimplantierte Probe in einem RTA-Ofen (**R**apid **T**hermal **A**nnealing) bei 1000 °C für 15 min unter einer fließenden Argon-Atmosphäre behandelt. Die Temperatur wurde dabei so gewählt, daß sie ähnlich zur Temperatur bei der MOCVD-Abscheidung von AlN bzw. GaN ist, um eine Eignung dieses Verfahrens für die spätere Abscheidung dieser Materialien überprüfen zu können. Das Aufheizen von Raumtemperatur auf 1000 °C erfolgte dabei in 4 Minuten, das Abkühlen von 1000 °C auf Raumtemperatur in etwa 10 Minuten.

Hohlräume und Defektstruktur

Um die so erzeugte Hohlraum- und Defektstruktur zwischen den Hohlräumen zu untersuchen, wurde ein Querschnittsprobe für die Betrachtung im TEM präpariert. Abbildung 7.1 zeigt eine Hellfeld-TEM-Aufnahme dieses Schichtsystems.

Unterhalb der 3C-SiC-Schicht erkennt man deutlich ein Band von Hohlräumen, die im Mittel einen Durchmesser von etwa 22 nm haben. Vereinzelt ist zu erkennen, daß sich Hohlräume an 3C-SiC-Präzipitaten bilden, was anscheinend zu einer Minimierung der Grenzflächenenergie des Hohlraum-Präzipitat-Systems führt. Neben den Hohlräumen lassen sich auch ausgedehnte, linienförmige Defekte zwischen den Hohlräumen beobachten. Diese verlaufen parallel zur Oberfläche und liegen somit auf der (111)-Ebene. Die Elektronenbeugungsaufnahme in Abbildung 7.2 zeigt neben Streaks im Beugungsbild des 3C-SiCs auch deutlich

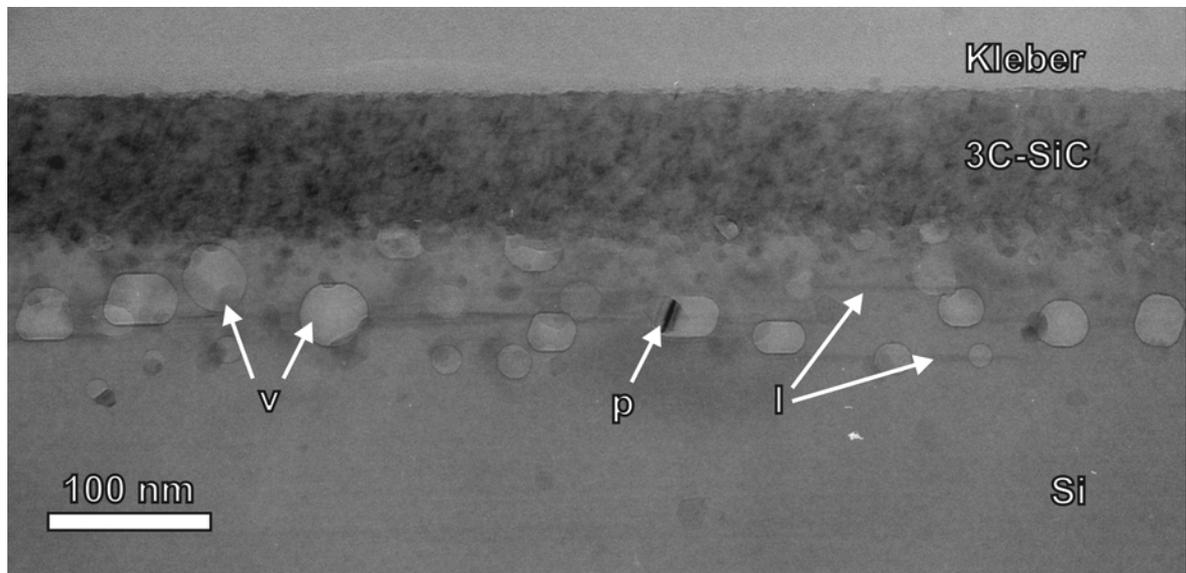


Abbildung 7.1: XTEM-Hellfeldaufnahme des oberflächennahen Bereichs eines mit Helium implantierten und anschließend in einem RTA-Ofen bei 1000 °C getemperten 3C-SiC(111)-Pseudosubstrats. Die Aufnahme erfolgte unter unterfokussierten Bedingungen, um den Phasenkontrast zur Sichtbarmachung von Hohlräumen (mit „v“ gekennzeichnet) auszunutzen. Einige ausgedehnte, linienhafte Defekte zwischen den Hohlräumen sind mit „l“ markiert. Gelegentlich lagern sich Hohlräume und 3C-SiC-Präzipitate („p“) unterhalb der SiC-Schicht aneinander, um die Gesamtgrenzflächenenergie zu minimieren.

ausgeprägte Streaks im Beugungsbild des Siliziumsubstrats. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß plättchenförmige Defekte auf $\{111\}$ -Ebenen vorliegen. Solche Defekte sind Stapelfehler oder Versetzungsringe.

Es finden sich auch linienförmige Defekte auf um $70,5^\circ$ geneigten $\{111\}$ -Ebenen, die man sichtbar machen kann, indem man die Probe gegenüber der in Abbildung 7.1 gewählten Orientierung kippt. Bisher ist ungeklärt, welche Defekte in welcher Art und Weise zur Relaxation der 3C-SiC-Schicht beitragen.

Relaxation

Eine quantitative Analyse des Spannungszustandes nach Erzeugung der Hohlraum- und Defektstruktur erlaubt die Hochauflösungsröntgendiffraktometrie. Abbildung 7.3 zeigt θ - 2θ -Messungen des um 0° und $70,5^\circ$ verkippten (111)-3C-SiC-Reflexes einer unbehandelten (grau) und mit Helium implantierten und thermisch behandelten Probe (schwarz). Es zeigt sich deutlich, daß parallel zur Oberfläche keine Änderung des 2θ -Winkels der Peakposition und somit keine Änderung des Verspannungszustandes stattfindet. Dagegen ist bei dem um $70,5^\circ$ verkippten (111)-Reflex eine Verschiebung des Beugungsmaximums zu kleineren 2θ -Werten sichtbar, was einem Abbau der lateralen tensilen Verspannung entspricht.

Wertet man die 2θ -Positionen des um $70,5^\circ$ verkippten (111)-3C-SiC-Reflexes eines unbehandelten und eines heliumimplantierten und RTA-behandelten 3C-SiC-Pseudosubstrates aus, so ergeben sich die in Tabelle 7.2 zusammengefassten 2θ -Werte sowie die entsprechenden relativen Dehnungen.

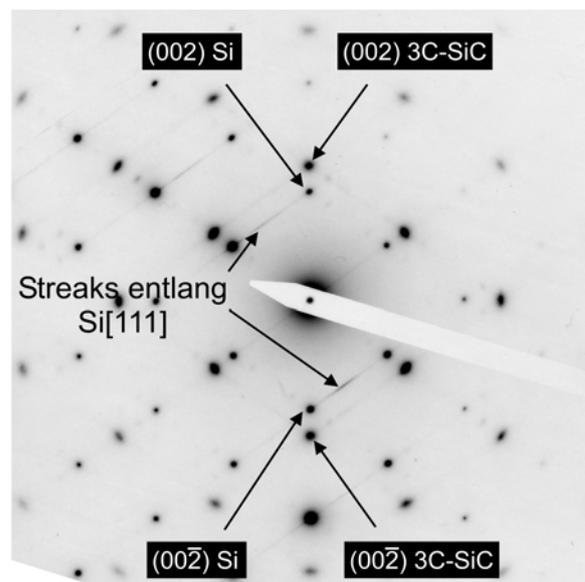


Abbildung 7.2: Feinbereichsbeugungsaufnahme des Schichtsystems aus Abbildung 7.1 entlang Si[110]. Deutlich sichtbare Streaks im Beugungsbild des Siliziums entlang dessen [111]-Richtungen zeigen die Bildung von ausgedehnten plättchenförmigen Defekten, wie z.B. Versetzungsringen und Stapelfehlern im Silizium an.

Reflex	2 θ [°]	rel. Dehnung [%]
3C-SiC(111) (bulk)	35,651	0,00
3C-SiC(111) $\chi=70,5^\circ$ (unbehandelt)	35,519	0,36
3C-SiC(111) $\chi=70,5^\circ$ (He implantiert + RTA)	35,586	0,18

Tabelle 7.2: 2 θ -Positionen des um 70,5° verkippten (111)3C-SiC-Reflexes eines unbehandelten und heliumimplantierten und RTA behandelten 3C-SiC-Pseudosubstrates im Vergleich zu unverspanntem 3C-SiC. Aus den Reflexlagen lassen sich die angegebenen relativen Dehnungen bestimmen.

Offensichtlich läßt sich durch die Heliumimplantation und einen angeschlossenen Hochtemperaturschritt eine Halbierung der relativen Dehnung und damit einhergehend der tensilen Verspannung erreichen. Dabei spielt die Ausbildung von ausgedehnten Defekten zwischen den Hohlräumen bzw. zwischen den Hohlräumen und der SiC/Si-Grenzfläche eine zentrale Rolle. Zu diesem Zeitpunkt ist noch ungeklärt, welche Defekte zur Relaxation beitragen und nach welchem Mechanismus der Abbau der Spannungen erfolgt.

Es ist jedoch naheliegend, daß Hohlräume als Start- bzw. Endpunkt von ausgedehnten Defekten wirken können, womit deren Bildung energetisch begünstigt wird. Dies gilt insbesondere für Stapelfehler und Versetzungsringe auf um 70,5° verkippten {111}-Ebenen. Ein Abbau von Spannungen kann dann durch Abgleitung auf den {111}-Ebenen erfolgen.

Ein weiterer denkbarer Mechanismus ist die Bildung von Stapelfehlern durch Diffusion von Silizium aus einem begrenzten Bereich einer (111)-Ebene in Hohlräume.

Der Frage, ob so erzeugte Hohlraum- und Defektstrukturen über einen längeren Zeitraum, wie er für die Epitaxie von Gruppe-III-Nitriden mittels MOCVD benötigt wird, stabil bleiben, und ob der Abbau der Spannung noch weiter optimiert werden kann, soll im Folgenden nachgegangen werden.

Stabilität bei längeren Hochtemperaturbehandlungen

Um festzustellen, ob die Hohlraum- und Defektstruktur auch bei längeren Hochtemperaturschritten stabil bleibt, wurde eine wie oben beschrieben mit Helium implantierte Probe in einem Quarzrohrföfen für zwei Stunden bei 1100 °C behandelt. Es ist zu erwähnen, daß hierbei sowohl der Aufheiz- als auch der Abkühlvorgang wesentlich länger dauert (Aufheizrate max. 20 °C/min, Abkühlen von 1250 °C auf Raumtemperatur in ~ 4 Stunden) als in einem RTA, da der Quarzrohrföfen eine wesentlich höhere thermische Masse aufweist und die Heizung resistiv und nicht unter Einsatz von Halogenlampen erfolgt.

Den Grad der Relaxation zeigen die mittels Hochauflösungsröntgenbeugung bestimmten Lagen der 3C-SiC(111)-Reflexe, sowie die daraus bestimmten relativen Dehnungen. Diese sind in Tabelle 7.3 zusammen mit den Werten aus Tabelle 7.2 für einen einfacheren Vergleich zusammengestellt.

Wie Tabelle 7.3 zu entnehmen ist, nimmt der Grad der Relaxation der im Quarzrohrföfen behandelten Probe leicht ab. Deshalb wurden zur Beurteilung der Morphologie der rela-

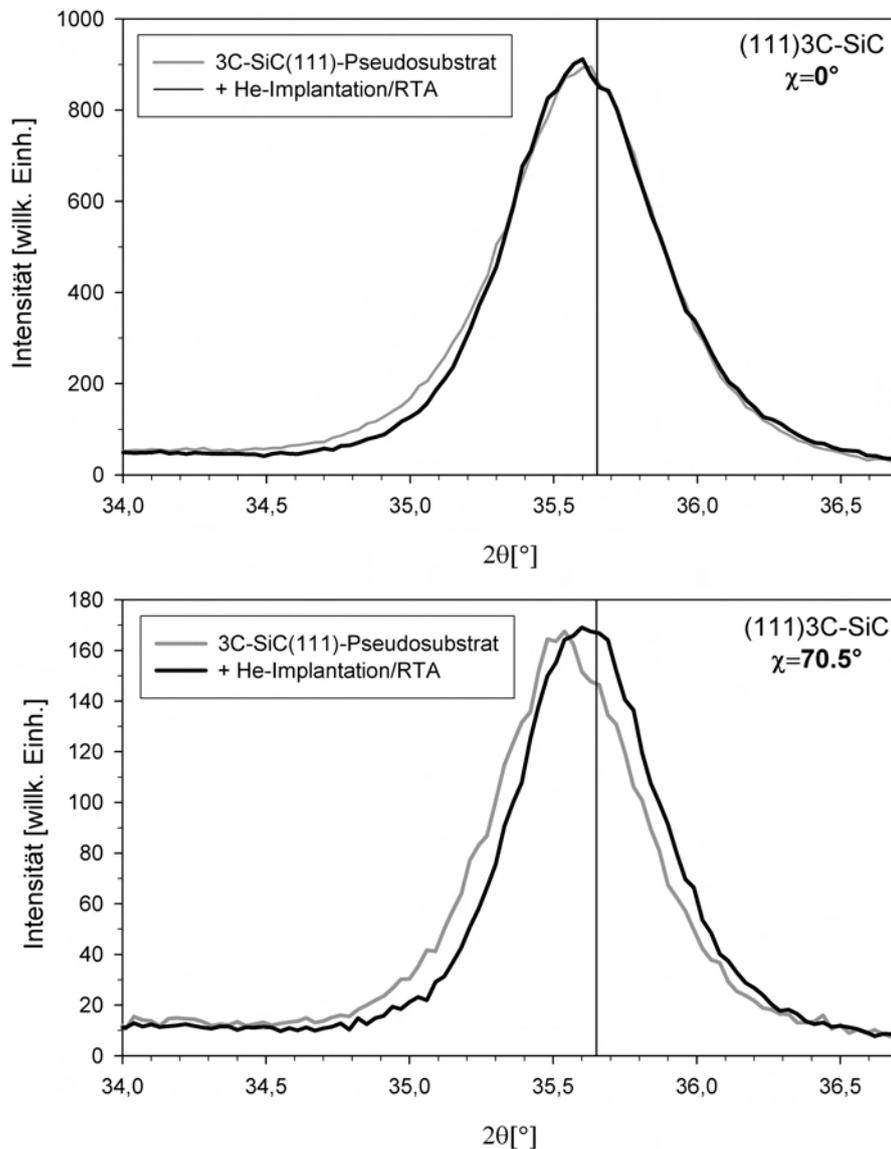


Abbildung 7.3: Hochaufgelöste θ - 2θ -Scans der um 0° und $70,5^\circ$ verkippten 3C-SiC(111)-Reflexe eines unbehandelten (grau) 3C-SiC(111)-Pseudosubstrats im Vergleich zu einem heliumimplantierten und RTA behandelten Pseudosubstrat (schwarz). Die Lage des 3C-SiC(111)-Reflexes für unverspanntes 3C-SiC ($2\theta = 35,651^\circ$ [161]) ist durch eine senkrechte Linie gekennzeichnet.

xierenden Struktur plan-view-TEM-Proben angefertigt, die es erlauben, die Größenverteilung der Hohlräume zu bestimmen. Einen Vergleich einer 15 min im RTA und einer 2 h im Quarzrohrföfen behandelten Probe zeigt Abbildung 7.4. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die Hohlräume bei längerer Behandlung bei hoher Temperatur vergrößern. Hierfür dürfte Ostwald-Reifung verantwortlich sein, die für Hohlräume in Silizium z.B. auch in [166, 167] beobachtet wurde. Der mittlere Hohlraumdurchmesser wächst von ~ 20 nm auf etwa 50 nm an, wobei die Größenverteilung (Abbildung 7.5) stark verbreitert wird. Die dargestell-

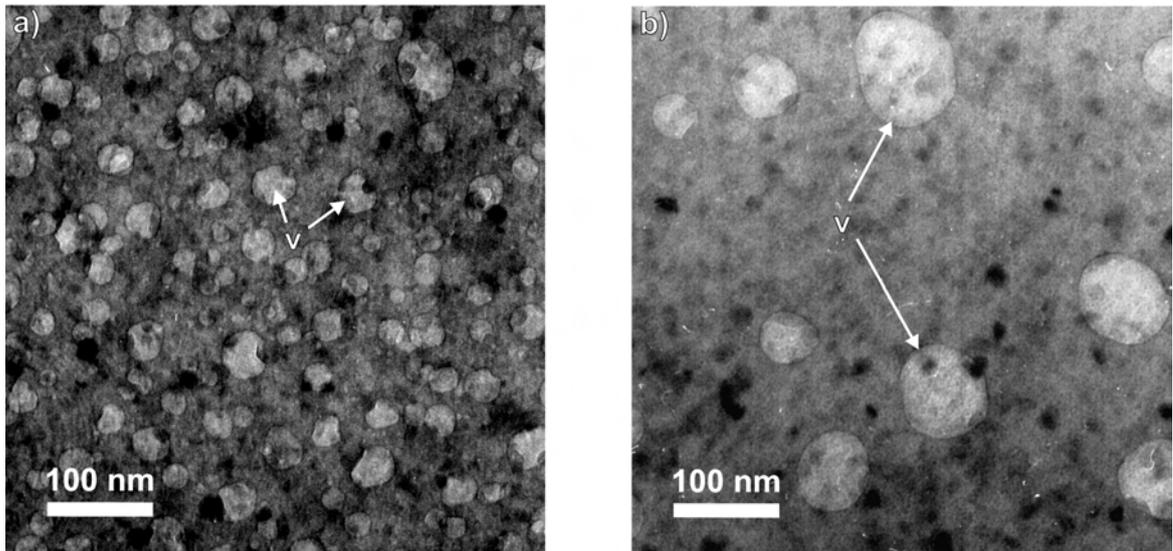


Abbildung 7.4: Plan-view-TEM-Aufnahmen eines heliumimplantierten Pseudosubstrates nach (a) 15-minütiger Behandlung in einem RTA und (b) zweistündiger Temperung in einem Quarzrohrföfen. Im Falle der RTA-Behandlung betrug die Temperatur 1000 °C, im Falle des Temperns im Quarzrohrföfen 1100 °C. Durch leichte Defokussierung werden Hohlräume („v“) durch ihren Phasenkontrast sichtbar.

te Größenverteilungen entsprechen einer logarithmischen Normalverteilung, wie sie häufig für Ausscheidungsgrößenverteilungen unter Ostwaldreifung beobachtet wird.

Dies bedeutet, daß bei längeren Hochtemperaturbehandlungen weniger Hohlräume zur Verfügung stehen, die zur Bildung relaxierender Defekte zwischen den Hohlräumen bzw. zwischen den Hohlräumen und der SiC/Si-Grenzfläche beitragen können. Somit ist es wünschenswert die mittlere Größe der Hohlräume zu verringern um damit ihre Flächendichte zu erhöhen.

Reflex	2θ [°]	rel. Dehnung [%]
3C-SiC(111) (bulk)	35,651	-
3C-SiC(111) $\chi = 70,5^\circ$ (unbehandelt)	35,519	0,36
3C-SiC(111) $\chi = 70,5^\circ$ (He implantiert + 15 min RTA)	35,586	0,18
3C-SiC(111) $\chi = 70,5^\circ$ (He implantiert + 2 h Q)	35,578	0,20

Tabelle 7.3: 2θ -Positionen des um $70,5^\circ$ verkippten (111)-Reflexes von 3C-SiC eines 15 min in einem RTA ($T = 1000$ °C) behandelten und eines 2 h in einem Quarzrohrföfen ($T=1100^\circ\text{C}$) behandelten, mit $1,8 \times 10^{16}$ /cm² He implantierten 3C-SiC(111)-Pseudosubstrats. Dabei ist die im Quarzrohrföfen behandelte Probe mit Q gekennzeichnet. Zum Vergleich sind die Werte für ein unbehandeltes Pseudosubstrat, sowie für unverspanntes 3C-SiC angeben.

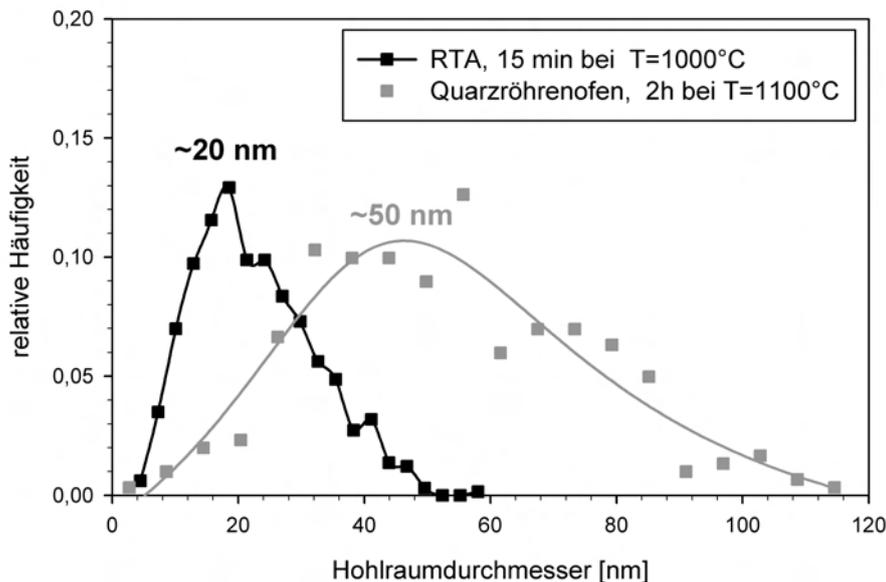


Abbildung 7.5: Aus plan-view-TEM-Aufnahmen ermittelte Größenverteilungen der Hohlräume in einer heliumimplantierten 3C-SiC(111)-Pseudosubstratprobe nach 15-minütiger Behandlung im RTA ($T = 1000\text{ °C}$) (schwarz) und nach 2-stündiger Temperung im Quarzrohröfen bei $T = 1100\text{ °C}$ (grau). Die mittleren Hohlräumdurchmesser ergeben sich zu etwa 20 nm (RTA) und 50 nm (Quarzrohröfen).

7.3 Stabilisierung der relaxierenden Schichtstruktur

Stabilisierung der Hohlräume durch O^+ -Implantation

Nanometrische Hohlräume in Silizium spielen eine große Rolle beim sog. „Gettern“ also dem Binden von metallischen Verunreinigung in Silizium [168]. Dabei ist ein großes Verhältnis von innerer Hohlraumoberfläche zum Hohlraumvolumen günstig. Da Hohlräume durch Punktdefektdiffusion vergrößern, gilt es diese möglichst einzuschränken.

Umgekehrt kann man die Eigenschaft von Hohlräumen als Punktdefektsenke zu wirken, zur Einschränkung der Diffusion von Dotierstoffen in Silizium nutzen. In [169] wird der Einfluß einer oberflächennahen Hohlraumverteilung auf die Diffusion von Bor in Silizium diskutiert. Es zeigt sich dabei, daß die Diffusion von Bor in Silizium, welche über die Bildung eines Bor-Siliziumzwischengitterkomplexes abläuft, stark eingeschränkt werden kann. Grund für die eingeschränkte Diffusion ist die Diffusion der Siliziumzwischengitteratome in die Hohlräume, womit signifikant weniger Siliziumzwischengitteratome zur Bildung eines Bor-Silizium-Komplexes zur Verfügung stehen.

Umgekehrt lässt sich die Hohlraumvergrößerung durch Implantation von Fremdatomen beeinflussen. Donnelly et al. [170] konnten zeigen, daß die Implantation von Kohlenstoff oder Sauerstoff die Reifung von durch Heliumimplantation erzeugten Hohlräumen reduzieren kann. Die Autoren vermuten, daß die Fremdatome zu einer Einschränkung der für die Hohlraumvergrößerung notwendigen Leerstellendiffusion führen. Es ist anzumerken, daß die in [170] vorgestellten Temperexperimenten bei relativ moderaten Temperaturen von maximal

900 °C für maximal 30 min durchgeführt wurden. Im vorliegenden Abschnitt soll geklärt werden, ob ein ähnliches Verfahren zur Stabilisierung von Hohlräumen bei wesentlich höheren Temperaturen und über Zeiträume von mehreren Stunden genutzt werden kann.

Dazu wurde nach dem Heliumimplantationsschritt eine weitere Implantation von $8,0 \times 10^{15}$ /cm² O⁺-Ionen einer Energie von 80 keV bei 400 °C durchgeführt. Die Wahl der Energie wurde so getroffen, daß das Maximum der Sauerstoffkonzentrationsverteilung knapp unterhalb der von Helium liegt, um eine Diffusion des Sauerstoffs aus der vorderen Profilflanke der Sauerstoffverteilung in Richtung der ebenfalls als Senke für Fremdatome fungierenden SiC/Si-Grenzfläche zu vermeiden. Anschließend wurden so implantierte Proben entweder 15 Minuten lang im RTA-Ofen bei 1000 °C oder zwei Stunden lang in einem Quarzrohrföfen bei 1100 °C jeweils unter fließendem Argon getempert.

Feinstruktur stabilisierter Hohlraumensembles

Abbildung 7.6 zeigt die resultierende Defektstruktur für beide Hochtemperaturbehandlungen in plan-view-TEM-Aufnahmen. Diese sind zu vergleichen mit den Aufnahmen in Abbildung 7.4, welche nach gleichen Temperbehandlungen aber ohne zusätzliche Sauerstoffimplantation aufgenommen wurden. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich insgesamt eine feinere Struktur ergibt. In beiden Aufnahmen sieht man, daß zwischen einigen wenigen großen Hohlräumen eine hohe Dichte an kleineren Hohlräumen mit einem mittleren Durchmesser von ~ 9 nm existiert. Auffällig ist auch, daß die Hohlräume unregelmäßig begrenzt sind. Dies deutet darauf hin, daß der implantierte Sauerstoff zu einer Verhinderung der Diffusion von Leerstellen zur Optimierung der Oberflächenenergie der Hohlräume führt. Denkbar ist auch, daß sich an den Innenwänden der Hohlräume eine dünne SiO₂-Schicht bildet, welche so stabil ist, daß sie die innere Oberfläche der Hohlräume komplett immobilisiert und somit stabilisiert wird.

Die Häufigkeitsverteilung der Hohlraumdurchmesser ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Sauerstoffimplantation dazu führt, daß eine höhere Flächendichte kleinerer Hohlräume (im Vergleich zu Abbildung 7.4) gebildet wird, welche zudem temperaturstabil über einen langen Zeitraum sind.

Aus den Verteilungen in Abbildung 7.7 lassen sich auch die Flächendichte, der mittlere projizierte Flächenanteil der Hohlräume sowie der mittlere Abstand zwischen zwei Hohlräumen abschätzen.

Die für die hier betrachteten Proben ermittelten Werte sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Gerade der mittlere Abstand zwischen den Hohlräumen bestimmt, wie leicht relaxierende Defekte ausgebildet werden können, da deren Energie linear von ihrer Ausdehnung abhängt. Tabelle 7.4 zeigt, daß für den Fall einer zweistündigen thermischen Behandlung im Quarzrohrföfen die Flächendichte an Hohlräumen durch Stabilisierung mittels Sauerstoff um mehr als eine Größenordnung höher ist als im unstabilierten Zustand. Daneben ergibt sich auch eine deutliche Reduktion des mittleren Abstands zwischen zwei Hohlräumen, im beobachteten Fall um etwa einen Faktor 5. Es ist daher zu erwarten, daß diese mittels Sauerstoffimplantation stabilisierte Hohlraumstruktur eine bessere Relaxation der 3C-SiC-Schicht erlaubt.

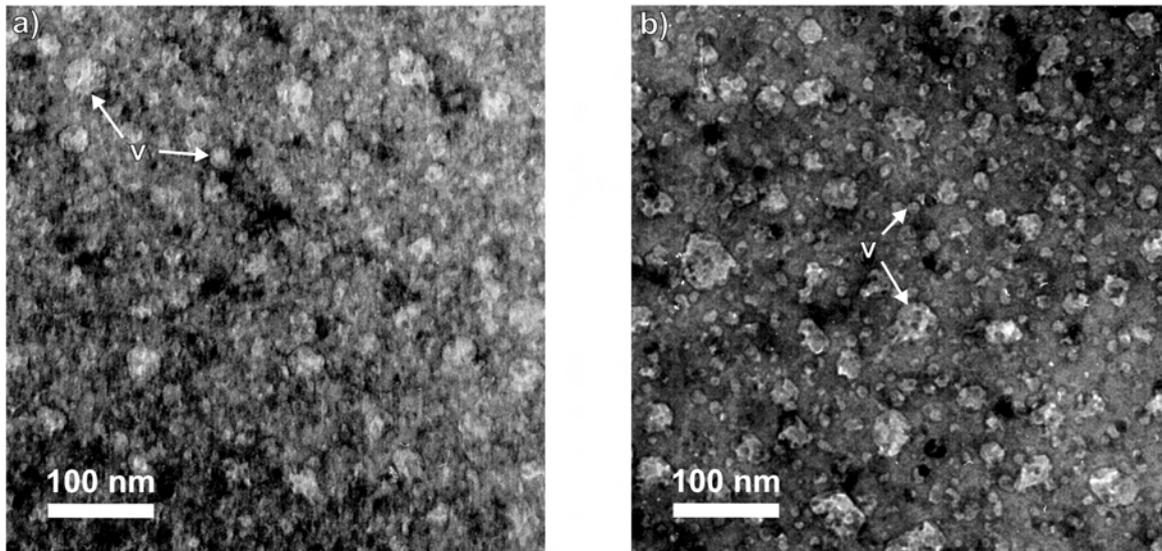


Abbildung 7.6: Plan-view-TEM-Aufnahmen eines helium- und sauerstoffimplantierten Pseudosubstrates nach a) 15minütiger Behandlung in einem RTA bei 1000°C und b) zweistündiger Temperung in einem Quarzrohrfurn bei 1100°C. Durch leichte Defokussierung werden Hohlräume („v“) durch ihren Phasenkontrast sichtbar.

Der Vergleich der Hohlraumgrößenverteilung in Abbildung 7.7 im Falle der sauerstoffkimplantierten Proben ergibt im Wesentlichen gleiche Verteilungen. Dies zeigt, daß sich die Hohlraumverteilung für typische Temperaturen und Zeitdauern bei der MOCVD von AlN bzw. GaN stabilisieren lässt.

Um zu klären, ob die Menge an implantierten Sauerstoffatomen ausreichend ist, um die innere Oberfläche aller Hohlräume abzusättigen, kann man die innere Hohlraumoberfläche abschätzen und damit auch die Zahl der mit Sauerstoff abzusättigenden Siliziumatome. Querschnitts-TEM-Aufnahmen zeigen, daß die Hohlräume im Wesentlichen rund sind, weshalb die innere Hohlraumoberfläche unter Annahme einer Kugelform abgeschätzt werden kann. Nimmt man an, daß an jedes Siliziumatom zwei Sauerstoffatome gebunden werden müssen, ergeben sich die in Tabelle 7.5 zusammengestellten Werte. Dabei ergibt sich, daß die Sauerstoffdosis in etwa um ein Achtfaches höher ist, als für die Absättigung der inneren Hohlraumoberflächen nötig. Es kann also davon ausgegangen werden, daß es in den hier gezeigten Experimenten zu einer Stabilisierung der Hohlräume durch Bildung einer größtenteils geschlossenen SiO₂-Schicht an den inneren Hohlraumoberflächen kommt. Ferner zeigt die Abschätzung, daß für eine höhere Sauerstoffdosis keine Verstärkung des Effekts zu erwarten ist.

Einfluß der Stabilisierung auf den Grad der Relaxation

Wie sich die veränderte Hohlraumstruktur nun auf die Relaxation der 3C-SiC-Schicht auswirkt, lässt sich wieder durch präzises Vermessen des um 70,5° verkippten 3C-SiC(111)-Reflexes bestimmen. Die 2θ -Positionen dieses Reflexes sowie die daraus bestimmten relativen Dehnungen sind in Tabelle 7.6 für alle relevanten Proben zusammengefasst.

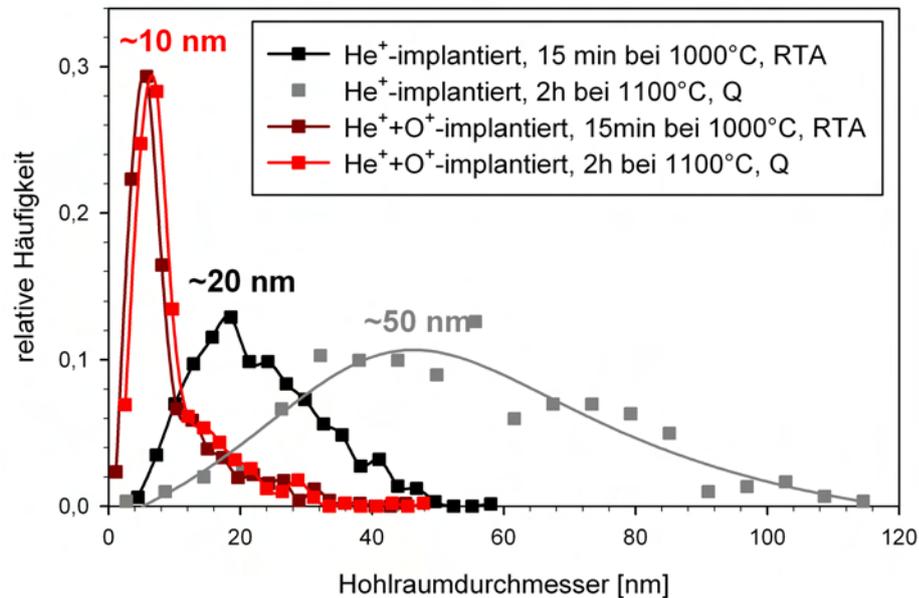


Abbildung 7.7: Aus plan-view-TEM-Aufnahmen ermittelte Größenverteilungen der Hohlräume in einem helium- und sauerstoffimplantierten 3C-SiC(111)-Pseudosubstrat nach 15-minütiger Behandlung im RTA ($T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) (hellrot) und nach 2-stündiger Temperung im Quarzrohrföfen bei $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dunkelrot) im Vergleich zu Proben, die nur mit Helium implantiert wurden. Die mittleren Hohlraumdurchmesser nach der stabilisierenden Sauerstoffimplantation und thermischer Behandlung ergeben sich in beiden Fällen zu etwa 10 nm.

implantierte Spezies/ thermische Behandlung	Hohlraum- flächendichte [cm^{-2}]	proj. Flächen- anteil [%]	mittlerer Abstand der Hohlräume [nm]
He^+ RTA (15 min, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$4,7 \times 10^{18}$	22,1	24
He^+ Q (2 h, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$3,2 \times 10^{17}$	10,0	116
$\text{He}^+ + \text{O}^+$ RTA (15 min, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$8,1 \times 10^{18}$	11,0	26
$\text{He}^+ + \text{O}^+$ Q (2 h, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$9,2 \times 10^{18}$	9,8	23

Tabelle 7.4: Flächendichte, projizierter Flächenanteil und mittlerer Abstand der Hohlräume in unterschiedlich implantierten und thermisch behandelten 3C-SiC(111)-Pseudosubstraten. Eine thermische Behandlung im Quarzrohrföfen ist mit einem „Q“ gekennzeichnet.

implantierte Spezies/ thermische Behandlung	innere Hohlraum- oberfläche [cm^2/cm^2]	D_{min} für eine SiO_2 - monolage [O^+/cm^2]
He^+ RTA (15 min, 1000 °C)	0,88	$2,4 \times 10^{15}$
He^+ Q (2 h, 1100 °C)	0,40	$1,1 \times 10^{15}$
$\text{He}^+ + \text{O}^+$ RTA (15 min, 1000 °C)	0,32	$8,7 \times 10^{14}$
$\text{He}^+ + \text{O}^+$ Q (2 h, 1100 °C)	0,39	$1,1 \times 10^{15}$

Tabelle 7.5: Innere Hohlraumoberflächendichte und mindestens erforderliche Sauerstoffdosis (D_{min}) für die Ausbildung einer Monolage SiO_2 an der inneren Hohlraumoberfläche aller Hohlräume einer Probe. In allen Fällen wäre die, für die hier gezeigten Versuche gewählte Dosis von $8,0 \times 10^{15} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ um ein Vielfaches ausreichend.

Beim Blick auf Tabelle 7.6 fällt auf den ersten Blick auf, daß mit der Temperung einer $\text{He}^+ + \text{O}^+$ -implantierten Probe in einen Quarzrohrföfen der höchste Relaxationsgrad dieser Experimentreihe erreicht wird. Die relative Dehnung liegt mit 0,04% etwa eine Größenordnung unterhalb derer eines unbehandelten Pseudosubstrates von 0,36%. Es ist hier also gezeigt, daß eine Helium- und Sauerstoff-Koimplantation zu einer, über einen langen Zeitraum hochtemperaturstabilen Hohlraumverteilung föhrt, welche die Ausbildung einer Defektstruktur erlaubt, die zu einer Spannungsrelaxation der 3C-SiC-Schicht um mehr als eine Größenordnung föhrt.

Der Vergleich der verschiedenen Temperbehandlungen ermöglicht eine weitere Einsicht in den Relaxationsprozess. Während im Falle der alleinigen Implantation von Helium die Relaxation nach einem RTA- bzw. Quarzrohrföfen-Behandlungsschritt nahezu identisch ist, ergibt sich im Falle der sauerstoffkoimplantierten Proben ein drastischer Unterschied: Während nach dem Tempervorgang im Quarzrohrföfen eine Relaxation auf eine relative Dehnung von 0,04% erreicht wird, ist dieser Wert für eine RTA-behandelte Probe wesentlich geringer und unterscheidet sich nicht von dem einer nur mit Helium implantierten und RTA-behandelten Probe. Da die Größenverteilung der Hohlräume für die sauerstoffimplantierten Proben nach beiden Temperbehandlungen nahezu identisch ist, kann hieraus geschlossen werden, daß der Abköhlvorgang einen großen Einfluß hat.

Nach der RTA-Behandlung die Abköhllrate (das Abköhlen von 1000 °C auf Raumtemperatur dauert ~ 10 min) so hoch, daß die Ausbildung relaxierender Defekte, also von Versetzungen bzw. Stapelfehlern, stark eingeschränkt ist. Dies läßt sich verstehen, wenn man bedenkt, daß für die Bildung von z.B. Stapelfehlern eine Punktdefektkondensation bzw. eine vorherige Punktdefektdiffusion stattfinden muss, welche ein gewisses thermisches Budget voraussetzt. Im Falle des Temperns im Quarzrohrföfen ist die Abköhllrate wesentlich niedriger (Abköhlen von 1100 °C auf Raumtemperatur in ~ 4 Stunden) und deshalb können entspannende Defekte in einer für einen hohen Relaxationsgrad ausreichender Menge gebildet werden.

Reflex	2θ [°]	rel. Dehnung [%]
3C-SiC(111) (bulk)	35,651	0,00
3C-SiC(111) $\chi = 70,5^\circ$ (unbehandelt)	35,519	0,36
3C-SiC(111) $\chi = 70,5^\circ$ (He implantiert + 15 min RTA T = 1000 °C)	35,586	0,18
3C-SiC(111) $\chi = 70,5^\circ$ (He implantiert + 2 h Q T = 1100 °C)	35,578	0,20
3C-SiC(111) $\chi = 70,5^\circ$ (He+O implantiert + 15 min RTA T = 1000 °C)	35,586	0,18
3C-SiC(111) $\chi = 70,5^\circ$ (He+O implantiert + 15 min RTA T = 1100 °C)	35,636	0,04

Tabelle 7.6: 2θ -Positionen des um $70,5^\circ$ verkippten (111)-Reflexes von 3C-SiC eines 15 min in einem RTA behandelten und eines 2 h in einem Quarzrohrföfen behandelten, mit $1,8 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ He-implantierten 3C-SiC(111)-Pseudosubstrats im Vergleich zu gleich behandelten sauerstoffkoimplantierten Proben. Dabei ist die im Quarzrohrföfen behandelte Probe mit Q gekennzeichnet. Werte für unverspanntes 3C-SiC sowie für ein unbehandeltes Pseudosubstrat sind zum Vergleich angegeben.

7.4 GaN-Epitaxie auf He- und O-implantierten Substraten

Um zu überprüfen, ob der eben geschilderte Ansatz zur Erzeugung von langfristig hochtemperaturstabilen Hohlraum- und Defektstrukturen zu einer Reduktion der Rißdichte bei der GaN-Epitaxie führt, wurden helium- und sauerstoffimplantierte 3C-SiC(111)-Pseudosubstrate wie in Kapitel 6 mit AlN-gepufferten GaN-Schichten mittels MOCVD beschichtet. Dabei wurde zunächst auf eine vorherige Temperbehandlung verzichtet, da die GaN-Abscheidung selbst bei hohen Temperaturen von 1060 °C erfolgt. Es ist also zu erwarten, daß sich beim Aufheizen und während der GaN-MOCVD vorhandene Hohlräume vergrößern (von etwa 4 auf 10 nm Durchmesser) und beim Abkühlprozess Defekte zwischen den unter der 3C-SiC-Schicht befindlichen Hohlräumen ausbilden, welche einer tensilen Verspannung durch das Silizium entgegenwirken.

Um eine Ausbildung der relaxierenden Defektstruktur zu begünstigen, wurden neben Proben, die nach der MOCVD frei abgekühlt wurden, auch Proben hergestellt, die bis 800 °C mit 5 °C/min abgekühlt wurden.

Der Einfluß der Helium- und Sauerstoffimplantation und der verschiedenen Abkühlraten ist in lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 7.8) sichtbar. Zunächst fällt auf, daß in keinem der beiden Fälle vollständige Rißfreiheit erreicht wurde. Allerdings ist die Rißdichte im Falle der mit 5 °C/min abgekühlten Probe deutlich geringer und läßt darauf schließen, daß zumindest eine Teilrelaxation stattgefunden hat. Es wäre allerdings zu erwarten, daß bei einer nahezu vollständig relaxierten 3C-SiC-Schicht eine deutlich stärkere Entspannung und

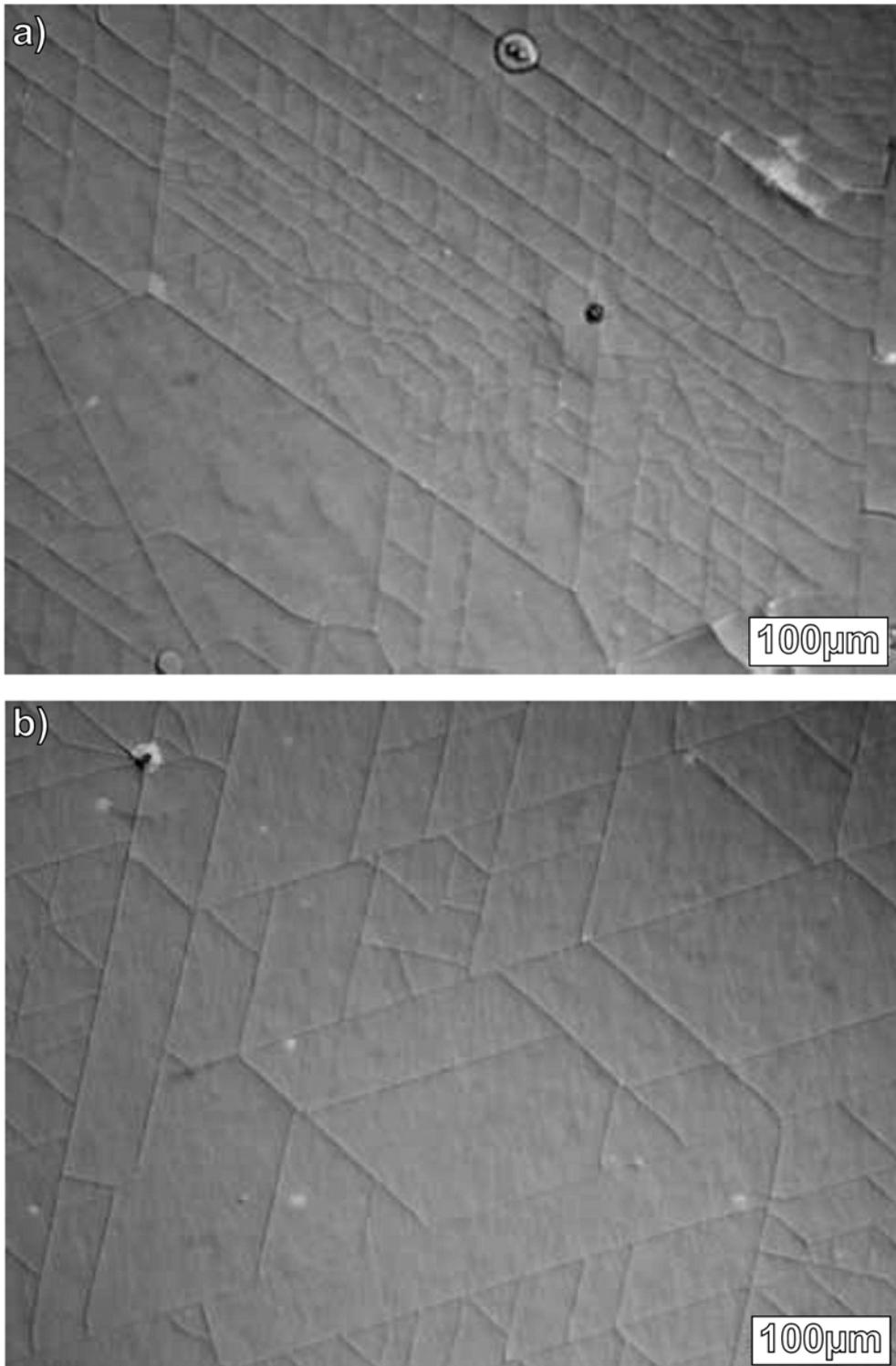


Abbildung 7.8: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche zweier mit GaN beschichteter und zuvor Helium- und sauerstoffimplantierter 3C-SiC(111)-Pseudosubstrate. (a) zeigt eine Probe, die nach der Epitaxie bei 1060 °C frei abgekühlt wurde. Die Probe in (b) wurde mit 5 °C/min abgekühlt. Eine deutliche Verringerung der Rißdichte ist festzustellen, wobei jedoch keine vollständige Rißfreiheit erreicht wird.

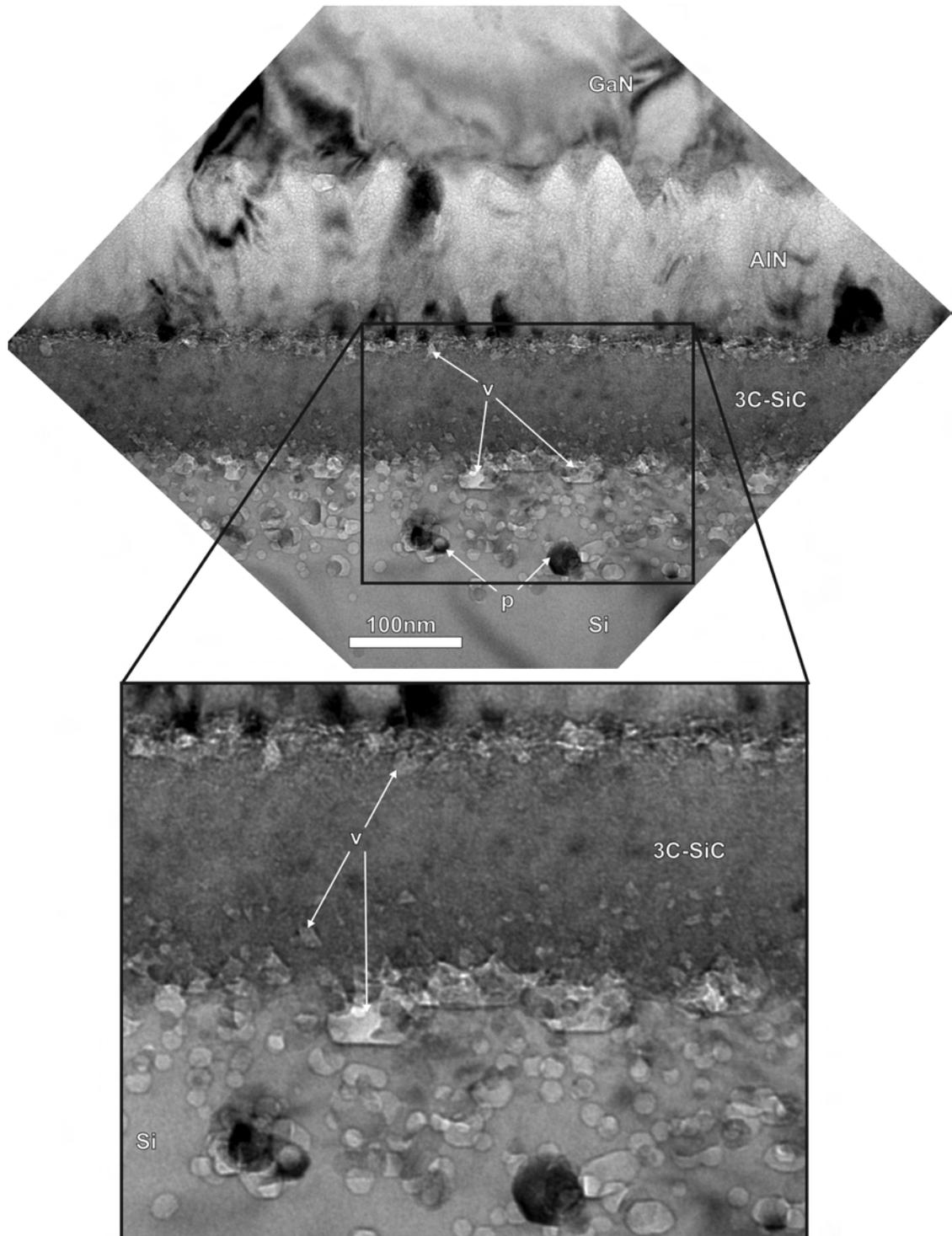


Abbildung 7.9: Leicht defokussierte Querschnitts-TEM-Aufnahme der inneren Grenzflächen eines helium- und sauerstoffimplantierten und mit AlN und GaN beschichteten 3C-SiC(111)-Pseudosubstrats. Hohlräume sind mit „v“ gekennzeichnet, 3C-SiC-Präzipitate unterhalb der geschlossenen 3C-SiC-Schicht mit „p“. Im vergrößerten Ausschnitt sind keine linienförmigen Defekte zwischen den Hohlräumen unterhalb der geschlossenen SiC-Schicht erkennbar.

somit eine wesentlich geringere Rißdichte zu beobachten ist. Um die Gründe hierfür aufzuklären, wurden XTEM-Untersuchungen an einem solchen Schichtsystem durchgeführt. Abbildung 7.9 zeigt ein solches Schichtsystem im Überblick. Gut zu erkennen ist, daß sich unterhalb der 3C-SiC-Schicht erwartungsgemäß Hohlräume im Größenbereich von etwa 10 nm gebildet haben.

Auffällig ist jedoch, daß keinerlei linienförmige Kontraste zwischen den Hohlräumen zu finden sind. Die Abwesenheit oder zumindest wesentlich geringere Dichte an Versetzungen bzw. Stapelfehlern könnte die mangelnde Relaxation durchaus erklären. Da die thermischen Verhältnisse bei der Deposition von GaN weitgehend identisch zu den in Kapitel 7.3 beschriebenen Versuchen sind, kommt nur die chemische Umgebung während der GaN-Deposition als Ursache für das unzureichende Relaxationsverhalten in Frage.

7.5 Einfluß von H₂ auf den Relaxationsprozess

Um zu untersuchen, ob die Atmosphäre während der MOCVD negative Auswirkungen auf die relaxierende Defektstruktur hat, wurden helium- und sauerstoffimplantierte Proben in einem RTA-Ofen unter Verwendung von Formiergas (94% Ar + 6% H₂) für 15 Minuten bei 1100 °C getempert. Die relative Dehnung der um 70,5° gegen die Oberfläche verkippten (111)-Netzebenen wurde mittels hochaufgelöster XRD bestimmt. In Tabelle 7.7 ist ein Vergleich zwischen unverspanntem 3C-SiC, einem unbehandelten 3C-SiC-Pseudosubstrat und zweier helium- und sauerstoffimplantierter und RTA-behandelter Proben gegeben. Im ersten Falle bestand die Atmosphäre während des RTA-Schritts zu 100% aus Argon, im zweiten Falle waren dem Argon 6% Wasserstoff zugesetzt.

Reflex	2θ [°]	rel. Dehnung [%]
3C-SiC(111) (bulk)	35,651	0,00
3C-SiC(111) χ = 70,5° (unbehandelt)	35,519	0,36
3C-SiC(111) χ = 70,5° (He ⁺ +O ⁺ -implantiert + 15 min RTA, 100% Ar)	35,586	0,18
3C-SiC(111) χ = 70,5° (He ⁺ +O ⁺ -implantiert + 15 min RTA, 94% Ar + 6% H ₂)	35,529	0,32

Tabelle 7.7: 2θ-Positionen des um 70,5° verkippten (111)-Reflexes von 3C-SiC eines 15 min in einem RTA behandelten, mit Helium und Sauerstoff implantierten 3C-SiC(111)-Pseudosubstrats unter Verwendung von reinem Argon und Formiergas als Temperatmosphäre. Zum Vergleich sind die Werte des unbehandelten Pseudosubstrats sowie der Literaturwert für unverspanntes 3C-SiC gegeben.

Aus Tabelle 7.7 ist zu entnehmen, daß im Falle der Anwesenheit von Wasserstoff in der Temperatmosphäre eine deutlich geringere Entspannung der 3C-SiC-Schicht erreicht wird. Die relative Dehnung liegt mit 0,32% nahe am Wert für ein unbehandeltes 3C-SiC(111)-Pseudosubstrat.

Der Grund für die deutlich geringere Relaxation der unter Anwesenheit von Wasserstoff getemperten Pseudosubstrate ist daher in der Wechselwirkung von Wasserstoff mit der relaxierenden Defektstruktur zu suchen. Da Wasserstoff zur Absättigung von Punktdefekten

führt, liegt die Vermutung nahe, daß Versetzungen und Stapelfehler nicht mehr durch Kondensation von Leerstellen oder Siliziumzwischengitteratomen entstehen können.

Um nahezu vollständig relaxierte Pseudosubstrate für das Wachstum von GaN-Schichten bereitstellen zu können, sollte der für die Bildung der Defektstruktur notwendige Temperschnitt getrennt von der GaN-Abscheidung unter Ausschluß von Wasserstoff geschehen. Da ausgedehnte Defekte wie Stapelfehler und Versetzungen stabiler gegenüber einer Wechselwirkung mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen sind, ist zu erwarten, daß hier eine deutlich höhere Reduktion der Rißdichte bei der Abscheidung von GaN-Schichten erreichbar ist.

Eine weitere Alternative wäre der Einsatz von Stickstoff anstelle von Wasserstoff als Trägergas bei MOCVD. Es ist jedoch zu erwarten, daß dies einen negativen Effekt auf die kristallinen Eigenschaften der GaN-Schichten hat [155].

7.6 Fazit

In diesem Kapitel wurde ein Ansatz zum Spannungsabbau in 3C-SiC(111)-Pseudosubstraten vorgestellt. Der tensile Verspannungszustand der SiC-Schicht der 3C-SiC(111)-Pseudosubstrate erlaubt die Untersuchung der Effektivität des hier vorgeschlagenen Verfahrens.

Es zeigt sich, daß eine Implantation von Helium in eine Tiefe von etwa 70-80 nm unter die SiC/Si-Grenzfläche gefolgt von einem Hochtemperaturbehandlungsschritt zur Ausbildung von Hohlräumen führt. Zwischen diesen Hohlräumen sowie zwischen Hohlräumen und der SiC/Si-Grenzfläche bilden sich dabei ausgedehnte plättchenförmige Defekte auf {111}-Ebenen des Siliziums aus, die eine relaxierende Wirkung auf die SiC-Schicht haben. Mittels Hochauflösungsrontgenmessungen kann die relative Dehnung gemessen werden, welche im Falle der alleinigen Implantation von Helium und einem angeschlossenen Temperschnitt auf etwa die Hälfte abgebaut werden kann.

Stellt man MOCVD-ähnliche Bedingungen nach und tempert ein heliumimplantiertes Pseudosubstrat bei 1100 °C für zwei Stunden, so zeigt sich, daß die Hohlräume durch Ostwaldreifung vergrößern.

Durch eine zusätzliche Sauerstoffimplantation vor dem Hochtemperaturbehandlungsschritt kann die Hohlraumstruktur allerdings stabilisiert werden. Dabei zeigt sich auch, daß durch die Erzeugung einer Hohlraumverteilung höherer Dichte mit kleineren Durchmessern auch ein höherer Relaxationsgrad der SiC-Schicht erreicht werden kann. Im besten Falle kann ein Abbau der tensilen Verspannung um etwa eine Größenordnung erreicht werden, wobei sich durch den Vergleich mit im RTA bzw. Quarzrohrföfen behandelten Proben herausstellt, daß die Abkühlrate beim Tempervorgang einen wesentlichen Einfluß auf den Relaxationsgrad hat, und nur bei ausreichend geringen Abkühlraten ein hoher Spannungsabbau stattfindet.

Ein erster Versuch GaN-Schichten auf helium- und sauerstoffkoimplantierten, aber nicht getemperten 3C-SiC(111)-Pseudosubstraten abzuschneiden zeigt, daß solche Schichten immer noch Risse aufweisen. Im TEM ist festzustellen, daß zwar eine Stabilisierung der Hohlräume stattgefunden hat und auch die Hohlraumgrößenverteilung mit denen von im RTA bzw.

Quarzrohröfen erzeugt übereinstimmt, jedoch keine ausgedehnten Defekte zwischen den Hohlräumen bzw. Hohlräumen und der SiC/Si-Grenzfläche ausgebildet wurden.

In einem RTA-Experiment, in dem der Einfluß von Wasserstoff auf den Relaxationsgrad untersucht wurde, stellte sich heraus, daß dies nur noch eine nahezu zu vernachlässigende Entspannung ergibt. Durch Wechselwirkung des in der MOCVD als Trägergas eingesetzten Wasserstoffs mit der durch Implantation erzeugten Defektstruktur kam es nicht zur Ausbildung ausgedehnter relaxierender Defekte.

Daraus folgt, daß die relaxierende Hohlraum- und Defektstruktur bereits vor der MOCVD gebildet werden muß. Eine andere Alternative dazu stellt die Verwendung von Stickstoff als Trägergas bei der MOCVD dar. Die Effektivität dieser Vorgehensweisen zur Vermeidung von Rissen bei der GaN-Epitaxie muss allerdings noch überprüft werden.

Kapitel 8

PLD von ZnO-Schichten

In diesem Kapitel werden erste Ergebnisse der PLD-Abscheidung von dünnen ZnO-Schichten auf ionentrahlsynthetisierten 3C-SiC(111)-Substraten vorgestellt. Die wesentlichen strukturellen und kristallinen Eigenschaften werden mit Schichten, die parallel dazu auf Saphir abgeschieden wurden verglichen, um die Eignung der Pseudosubstrate für die ZnO-Heteroepitaxie beurteilen zu können.

8.1 Verfahren und Ablauf des Depositionsprozesses

Alle in dieser Arbeit gezeigten ZnO-Schichten wurden am Lehrstuhl für Experimentalphysik IV mittels gepulster Laserdeposition (PLD) hergestellt. Abbildung 8.1 zeigt schematisch den verwendeten Aufbau.

Als Ausgangsmaterial für die Abscheidung dünner ZnO-Schichten diente ein zylindrisches keramisches ZnO-Target. Zur Herstellung dieses Targets wurde 99,99% reines ZnO-Pulver der Firma CHEMPUR mit einer Kraft von etwa 60 kN (~ 450 MPa für einen Durchmesser von 13 mm) zu einem zylindrischen Grünkörper gepresst. Anschließend wurde dieser Zylinder 15 Stunden lang bei 1200 °C an Luft gesintert.

Aus der Literatur [171] ist bekannt, daß so hergestellte ZnO-Targets eine oberflächliche Sauerstoff-Verarmung aufweisen, was beim späteren Ablationsprozess berücksichtigt werden muss.

Zur Überführung des Targetmaterials in die Gasphase bzw. ein Plasma wurden auf das rotierende Target kurze (~ 30 ns), hochintensive Laserpulse abgegeben. In dieser Arbeit wurde dazu ein KrF-Excimerlaser LPX 305i der Firma LAMBDA PHYSIK eingesetzt. Die Wellenlänge der abgegebenen Laserstrahlung beträgt 248 nm bei einer maximalen Energie von etwa 1200 mJ/Puls. Der Laserstrahl wird mit einer außerhalb der Vakuumkammer befindlichen Linse auf einen etwa 2,5 mm \times 1 mm großen Strahlfleck auf dem Target fokussiert, wobei der Strahl durch ein bei der verwendeten Wellenlänge hochtransparentes Fenster in die Ablationskammer eintritt. Die Energiedichte pro Puls muss dabei so gewählt werden, daß die Ablationsschwelle von ZnO von etwa 0,15 - 0,3 J/cm² überschritten wird. Aus der Literatur ist bekannt, daß es bei der PLD von ZnO zur ausgeprägten Bildung von Droplets,

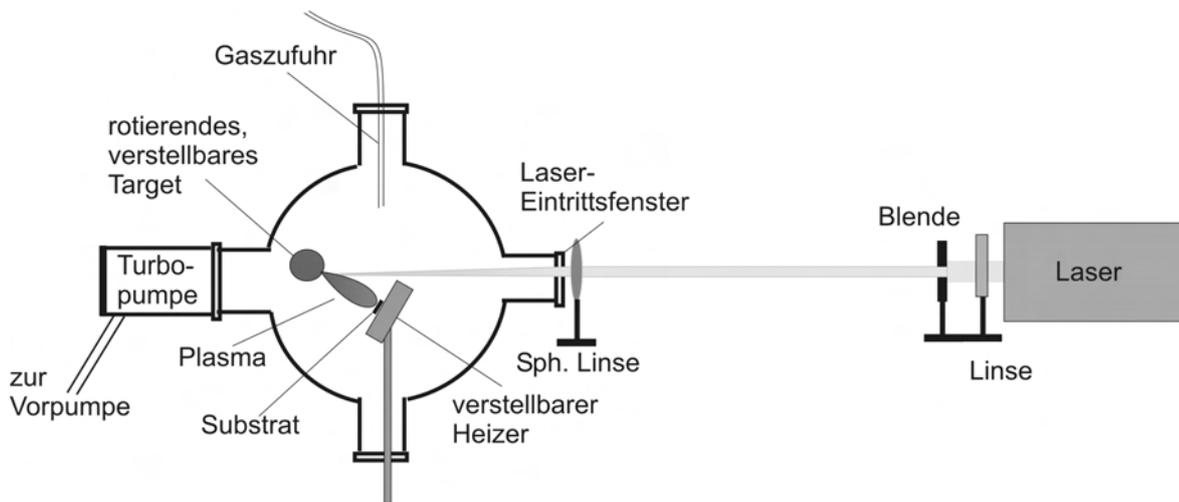


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten PLD-Aufbaus [172].

d.h. makroskopischen Partikeln kommt. Ein guter Kompromiss zwischen geringer Dropletbildung und ausreichend hohen Wachstumsraten ergibt sich für Energiedichten von etwa 2 J/cm^2 [95]. Über den Strahlquerschnitt und die zu 575 mJ pro Puls gewählte Laserenergie ergibt sich für alle hier gezeigten Schichten eine Energiedichte von $2 - 3 \text{ J/cm}^2$ auf dem Target.

Ein wichtiger Parameter bei der PLD ist der Abstand zwischen Target und dem zu beschichtenden Substrat. Wählt man diesen Abstand sehr klein, so entspricht die Deposition einer ionenstrahlgestützten Abscheidung, da sich die Probe innerhalb der Plasmawolke befindet. Dies ist z.B. vorteilhaft, um bei hexagonalen Materialsystemen eine c-Achsenorientierung der wachsenden Schicht zu erzielen. Weniger Droplets erhält man bei Erhöhung des Abstands zwischen Target und Substrat, der Charakter der ionenstrahlgestützten Abscheidung geht allerdings verloren. Für die in dieser Arbeit gezeigten ZnO-Abscheidungen wurde der Abstand zwischen Target und Substrat zu 5 cm gewählt.

Der Wachstumsprozess lässt sich außerdem durch ein Heizen des Substrats über einen Widerstandsheizers im Probenhalter beeinflussen. Dies beeinflusst die Mobilität der Adatome

Laserenergie pro Puls	575 mJ
Pulsfrequenz	8 Hz
Anzahl der Pulse	14400
Abstand Target - Substrat	5 cm
Basisdruck	$6 \times 10^{-5} \text{ mbar}$
O₂-Partialdruck	0,1 mbar
Temperatur	450 °C- 730 °C

Tabelle 8.1: Parameter bei der PLD von ZnO-Schichten auf Saphir und IBS-3C-SiC(111).

und verbessert in der Regel die kristallinen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten. Über die Zugabe eines Hintergrundgases lässt sich die Energie der Teilchen im Plasma in gewissen Grenzen steuern, ein hoher Hintergrundgasdruck bewirkt eine Abnahme der kinetischen Energie im Plasma und eine kleineren Ausdehnung der Plasmawolke. Im Falle der Deposition von ZnO hat die Zugabe von Sauerstoff daneben den Effekt eine eventuelle Sauerstoffunterstöchiometrie auszugleichen. Dies hat Einfluß auf die Dichte von Sauerstoffleerstellen und damit auf die elektronischen Eigenschaften der Schichten.

Tabelle 8.1 fasst die bei der Mehrzahl der Depositionen gewählten Parameter zusammen. Als Substrat wurden $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ große Stücke eines c-achsenorientierten Saphirwafers der Firma CRYSTEC sowie (111)-orientierte 3C-SiC-Pseudosubstrate verwendet.

8.2 ZnO-Schichten auf c-Saphir

Die Abscheidung von ZnO-Schichten auf c-Saphir wurde mit der Motivation durchgeführt, die kristallinen und strukturellen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeiten synthetisierten Schichten mit der Literatur vergleichen zu können. Gleichzeitig erlaubt der Vergleich mit Schichten, die auf ionenstrahlsynthetisierten 3C-SiC-Pseudosubstraten deponiert wurden eine Beurteilung der Eignung dieser Substrate für die ZnO-Epitaxie.

8.2.1 Schichtdicken und Stöchiometrie

Zur Bestimmung der Stöchiometrie und Dicke der mittels PLD hergestellten ZnO-Schichten wurden RBS-Messungen durchgeführt. Da es sich bei Saphir um ein isolierendes Substrat handelt und Aufladungseffekte während der RBS-Messungen zu erwarten sind, wurden alle auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schichten mit einer etwa 60 nm dicken, leitfähigen Kohlenstoffschicht bedampft.

Abbildung 8.2 zeigt exemplarisch ein unter Verwendung von 2,0 MeV He^+ -Ionen gemessenes RBS-Spektrum einer ZnO-Schicht, die bei 500 °C auf Saphir abgeschieden wurde. Durch Simulation einer Schichtenfolge aus Kohlenstoff, ZnO, SiC und Silizium ergibt sich für die ZnO-Schicht unter Annahme einer atomaren Volumendichte von ZnO von $8,87 \times 10^{22}\text{ at/cm}^3$ eine ZnO-Schichtdicke von 396 nm. In Abbildung 8.3 sind die Schichtdicken für alle abgeschiedenen ZnO-Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es ist festzustellen, daß die Schichtdicken in einem Bereich von 315 nm - 445 nm streuen, was seine Ursache in einem nicht immer exakt gleichen Target-Substrat-Abstand, in Schwankungen der Laserenergie, sowie in einer nicht immer gleichen Fokussierung des Laserstrahls auf das Target und somit der Energiedichte haben kann.

Aus den RUMP-Simulationen ergibt sich für alle Proben ein Zink:Sauerstoff-Verhältnis von etwa 0,9, wobei der Fehler bei der Bestimmung der Stöchiometrie zwischen 5% - 10% liegt. Aus der Literatur ist bekannt, daß unter stark sauerstoffreichen Wachstumsbedingungen Zinkleerstellen gebildet werden [173]. Unter anderem lässt sich ein Zinkdefizit durch ein teilweises Abdampfen von Zink ($T_m = 430\text{ °C}$) bei den gewählten Depositionstemperaturen erklären.

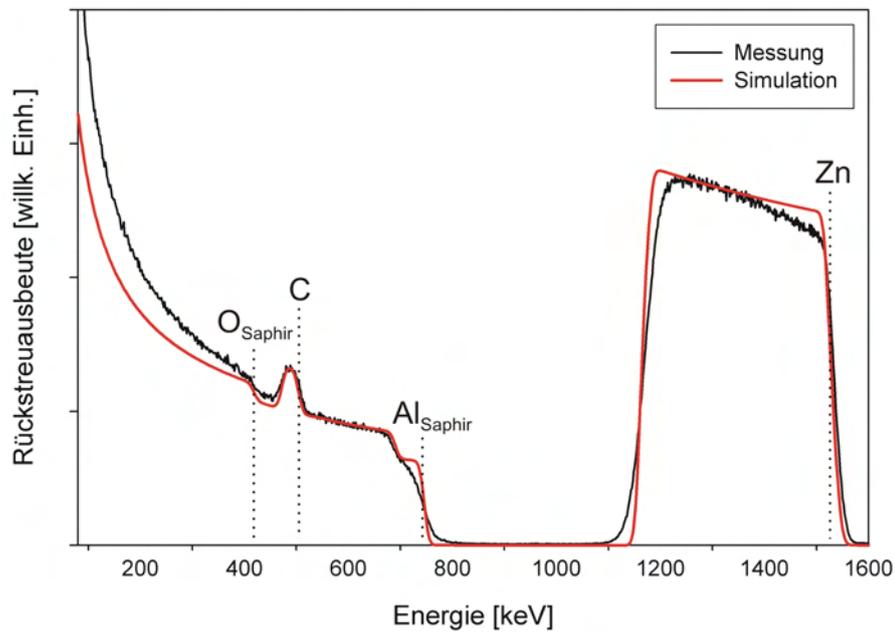


Abbildung 8.2: RBS-Messung (schwarz) einer bei 500 °C auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schicht unter Verwendung eines 2,0 MeV He⁺-Ionenstrahls. Aus der Simulation des Schichtpakets ergibt sich eine Schichtdicke von 59 nm für die zur Verminderung von Aufladungserscheinungen aufgedampfte Kohlenstoffschicht. Die darunter liegende ZnO-Schicht ist 396 nm dick.

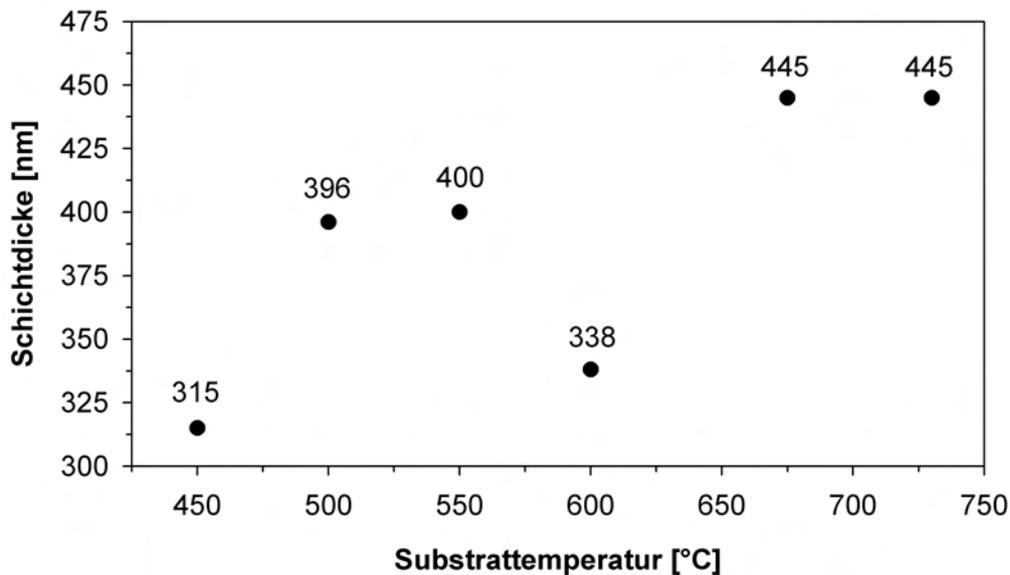


Abbildung 8.3: Mittels RBS und anschließender Simulation erhaltene Dicken für alle auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.

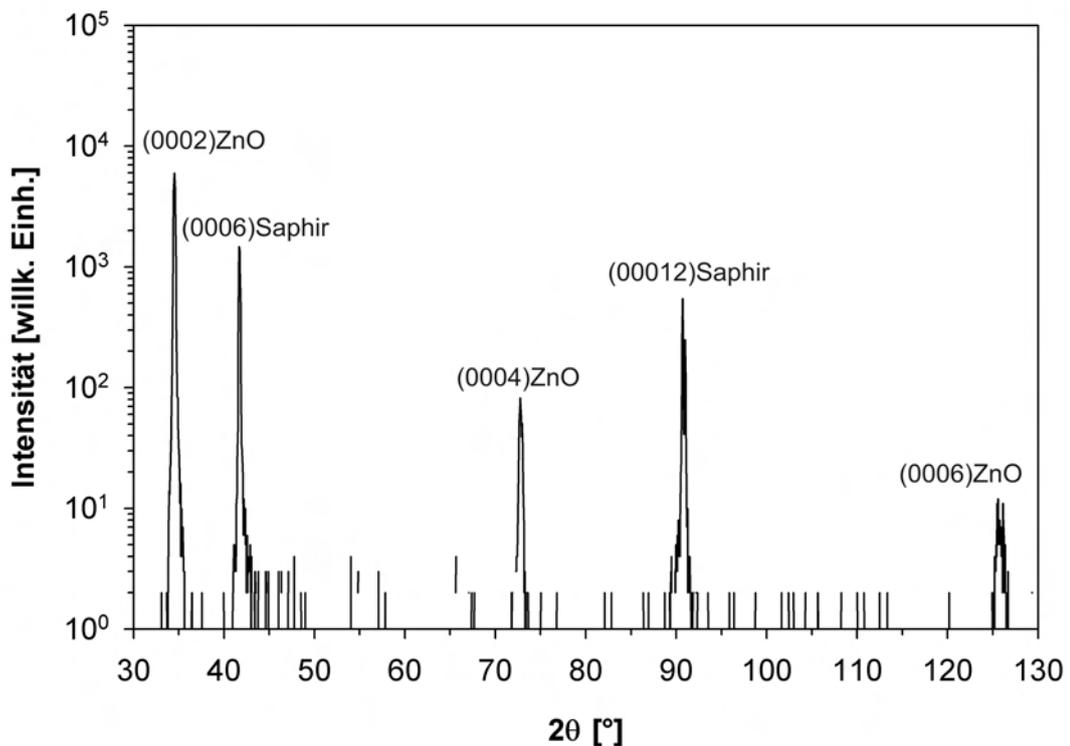


Abbildung 8.4: θ - 2θ -XRD-Messung der zur Oberfläche parallelen Netzebenen einer bei 500 °C auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schicht. Die Abwesenheit anderer Reflexe als $(000n)$ von ZnO bzw. Saphir zeigt eine gute c-Achsenorientierung und Phasenreinheit der ZnO-Schicht.

8.2.2 Kristalline Eigenschaften

Zur Untersuchung der kristallinen Eigenschaften der mittels PLD abgeschiedenen ZnO-Schichten wurden XRD-Messungen durchgeführt. Neben θ - 2θ -Scans zur Bestimmung der vorliegenden Phasen und zur Überprüfung der c-Achsenorientierung von ZnO wurden zusätzlich Polfiguren zur Identifikation der Epitaxiebeziehungen und Rockingkurven zur Beurteilung der kristallinen Perfektion gemessen.

Phasenreinheit und c-Achsenorientierung

Abbildung 8.4 zeigt einen θ - 2θ -Scan einer bei 500 °C auf c-Saphir abgeschiedenen ZnO-Schicht. Neben den (0004) ZnO- und (0006) ZnO-Reflexen sind lediglich Substratreflexe von Saphir zu erkennen. Dies deutet zum einen auf die Abwesenheit anderer Phasen, aber auch auf eine reine c-Achsenorientierung der ZnO-Schicht hin. Es ist zu erwähnen, daß sämtliche, bei verschiedenen Temperaturen auf Saphir gewachsenen ZnO-Schichten frei von Fremdphasen sind und eine reine c-Achsenorientierung aufweisen.

Rockingkurven

Um die kristalline Perfektion der abgeschiedenen ZnO-Schichten zu beurteilen, wurden Rockingkurven um den (0002)ZnO-Reflex gemessen. Liegt ein Inselwachstum bzw. kolumnares Wachstum vor, so gibt die Halbwertsbreite der Rockingkurve des (0002)ZnO-Reflexes die mittlere Verkippung (tilt) der einzelnen ZnO-Körner bzw. -Säulen an. Abbildung 8.5 zeigt die gemessenen Rockingkurven um den (0002)-Reflex der bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschiedenen ZnO-Schichten. Die Halbwertsbreiten dieser Rockingkurven sind in Abbildung 8.6 in Abhängigkeit von der Substrattemperatur dargestellt. Im Bereich von 450 °C bis 675 °C ist eine stetige Abnahme der Halbwertsbreite der Rockingkurven von 0,468° bis auf einen Wert von 0,307° festzustellen. Diese Werte liegen nur leicht über Werten, die man in der Literatur für mittels PLD abgeschiedene ZnO-Schichten ohne Pufferschichten auf Saphir findet. Ohtomo et al. [95] berichten Halbwertsbreiten der (0002)ZnO-Rockingkurven von etwa 0,2° im hier gewählten Temperaturbereich. Eine weitere deutliche Verbesserung auf 0,07° ist z.B. durch die Anwendung von Niedrigtemperatur-Pufferschichten zu erwarten, wie Kaidashev et al. demonstrieren konnten [174].

Auffällig ist, daß bei einer Substrattemperatur von 730 °C die Breite der Rockingkurve mit 1,332° eine deutlich schlechtere kristalline Qualität anzeigt. Dies widerspricht Ergebnissen aus der Literatur, die bei höheren Temperatur eine weitere Verbesserung der Textur belegen [95]. Im vorliegenden Fall kann die Abweichung von den Literaturwerten am ehesten durch Kontaminationen in der Vielzahl-Depositionskammer erklärt werden, welche bei höheren

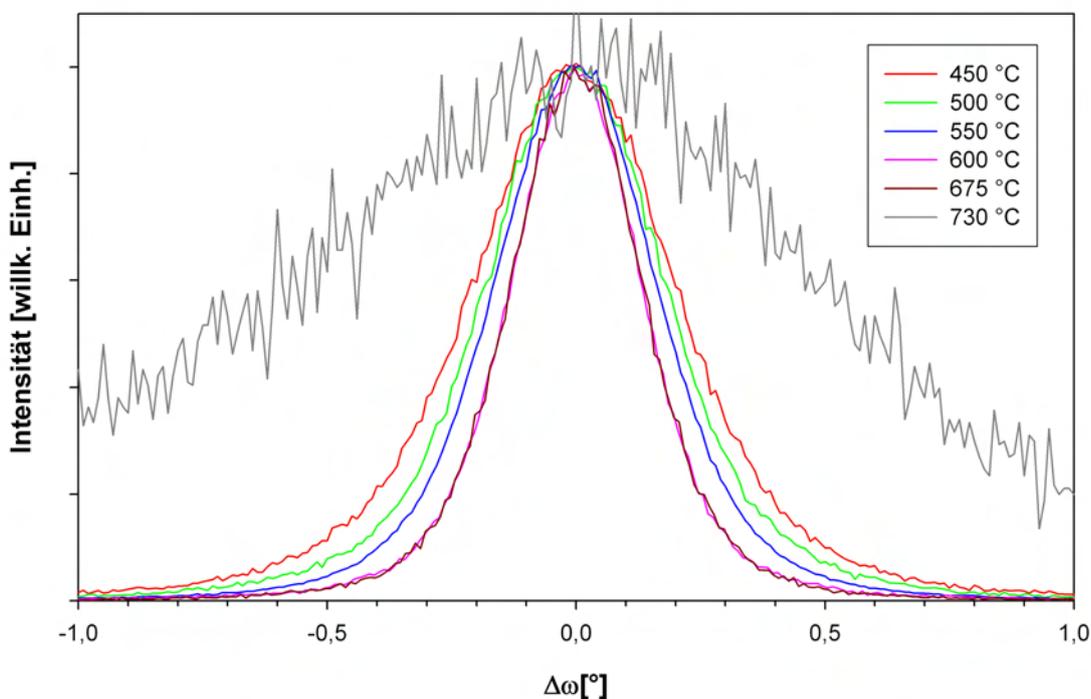


Abbildung 8.5: Vergleich der XRD-(0002)ZnO-Rockingkurven der bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschiedenen ZnO-Schichten auf Saphir.

Temperaturen abdampfen, in die Schicht eingebaut werden und somit zu einem gestörten Wachstum führen können.

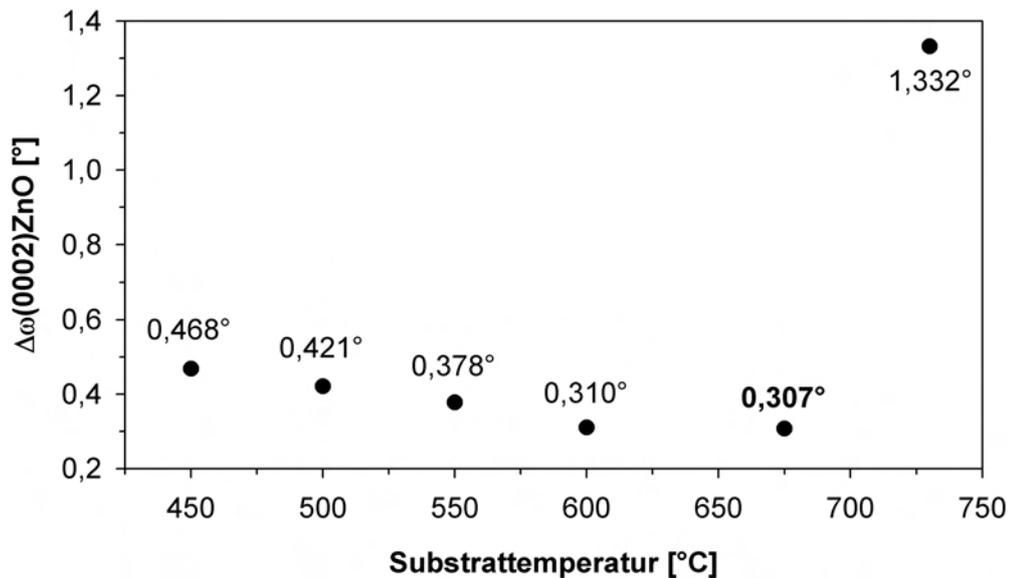


Abbildung 8.6: Halbwertsbreiten des (0002)ZnO-Reflexes in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.

Textur und Epitaxiebeziehungen

Die Orientierungsverteilungen der einzelnen Kristallite in der ZnO-Schicht sowie die Epitaxiebeziehungen zwischen ZnO-Schicht und Saphir wurden mittels Röntgenpolfiguren und ergänzenden φ -Scans ermittelt.

Abbildung 8.7 zeigt eine $(10\bar{1}1)ZnO$ -Polfigur einer bei 450 °C auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schicht in dreidimensionaler Darstellung sowie als Höhenlinienprofil. Neben den sechs deutlich erkennbaren Hauptpoldichtemaxima sind in beiden Darstellungen weitere Poldichtemaxima zu erkennen, welche bezüglich der Hauptpoldichtemaxima um 30° in φ verdreht sind. Das Verhältnis dieser Poldichtemaxima zu den Hauptpoldichtemaxima beträgt etwa 1%. Das Vorliegen dieser Poldichtemaxima bedeutet, daß neben einer dominierenden Epitaxiebeziehung zum Saphirsubstrat eine weitere Epitaxiebeziehung besteht, bei der eine Rotation der einzelnen Kristallite um 30° um die c-Achse zur Hauptorientierung vorliegt.

Die genauen Epitaxiebeziehungen ergeben sich aus dem Vergleich der Positionen der Maxima in einem φ -Scan des $(10\bar{1}4)$ Saphir-Reflex mit den Positionen der Maxima in entsprechenden φ -Scans des $(10\bar{1}1)$ -Reflexes von ZnO. Abbildung 8.8 zeigt diese Scans zusammenfassend in logarithmischer Darstellung.

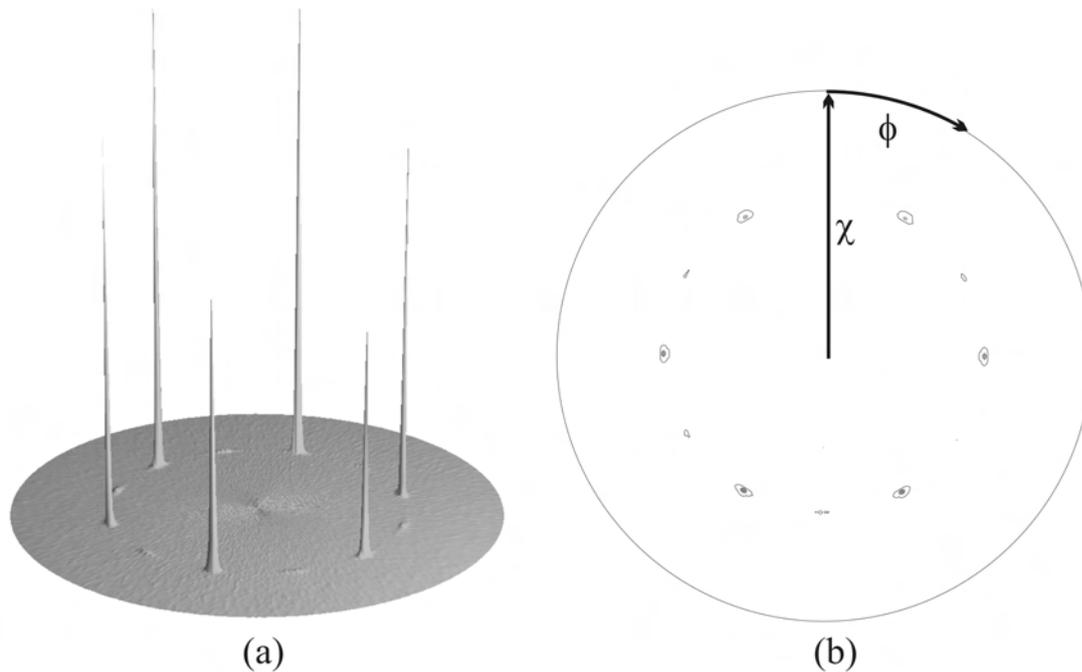


Abbildung 8.7: Polfigurmessung des $(10\bar{1}1)$ -Reflexes von ZnO einer bei 450 °C auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schicht in (a) 3D- und (b) 2D-Darstellung. Es sind 6 Hauptpoldichtemaxima im Abstand von 60° bei einem χ -Wert von etwa 61° zu erkennen. Daneben finden sich weitere 6 Pol-dichtemaxima, die zu den Hauptpoldichtemaxima um 30° in φ verdreht sind.

Aus den Scans ergibt sich eine Hauptorientierungsbeziehung von

$$(0001) [10\bar{1}0] \text{ ZnO} \parallel (0001) [11\bar{2}0] \text{ Al}_2\text{O}_3,$$

was einem um 30° verdrehten Wachstum von ZnO auf Saphir entspricht, wie es auch im Falle der MOCVD-Abscheidung von GaN auf Saphir beobachtet wird. Durch diese 30° -Rotation wird die Gitterfehlpassung zwischen Saphir und ZnO von $31,8\%$ auf $18,3\%$ reduziert. Außerdem findet so das Wachstum auf dem Sauerstoffuntergitter des Saphirs statt.

Die zweite in allen ZnO-Schichten gefundene Orientierungsbeziehung genügt:

$$(0001) [10\bar{1}0] \text{ ZnO} \parallel (0001) [10\bar{1}0] \text{ Al}_2\text{O}_3,$$

was einem unverdrehten Wachstum von ZnO auf Saphir entspricht.

Ab einer Substrattemperatur von 550 °C finden sich zusätzlich zu diesen beiden Orientierungen ZnO-Kristallite, die gegenüber den anderen beiden um 15° bezüglich der Substratnormalen verdreht sind. Eine solche Epitaxiebeziehung findet in der Literatur bisher keine Erwähnung. Eine mögliche Erklärung erschließt sich, wenn man die relative Orientierung des Zinkuntergitters der ZnO-Schicht zum Sauerstoffuntergitter des Saphirsubstrats in einer Projektion entlang der c-Achsen betrachtet. Aus Abbildung 8.10 wird ersichtlich, daß im Falle einer solchen 15° -Rotation tetraedrische Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen des Substrats und den Zn-Atomen der abgeschiedenen Schicht begünstigt werden. Bereiche, in denen dies deutlich zu erkennen ist, sind rot gekennzeichnet.

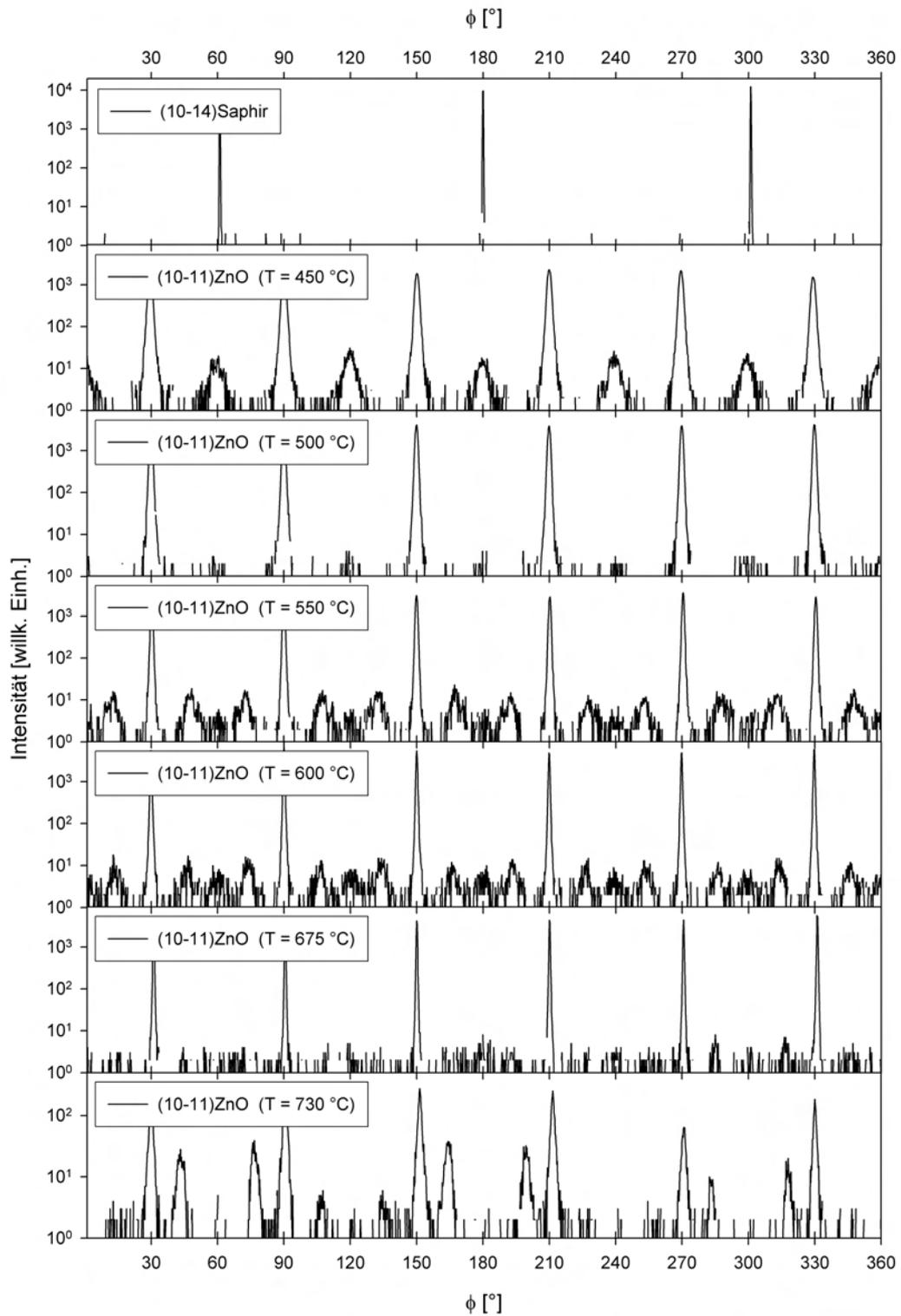


Abbildung 8.8: φ -Scans des $(10\bar{1}4)$ -Reflexes von Saphir und des $(10\bar{1}1)$ -Reflexes der bei verschiedenen Temperaturen abgeschiedenen ZnO-Schichten. Aus den φ -Scans lassen sich die Epitaxiebeziehungen zwischen Substrat und Schicht, sowie der jeweilige Anteil an fremdorientierten Kristalliten bestimmen.

Aus den φ -Scans aus Abbildung 8.8 kann der jeweilige Anteil der verschiedenen Orientierungen in den abgeschiedenen ZnO-Schichten abhängig von der Temperatur bestimmt werden. Abbildung 8.9 fasst die Ergebnisse zusammen. Im Temperaturbereich von 450 °C bis 675 °C ist die Tendenz zur Abnahme des Anteils der 0°- bzw. 15°-Fehlorientierung zu erkennen. Im Falle der bei 675 °C abgeschiedenen Schicht machen die Fehlorientierungen zusammen nur noch einen Anteil von 0,1% an der ganzen Schicht aus, und es kann davon ausgegangen werden, daß sich der Anteil an fehlorientierten Kristalliten bei weiterer Deposition von ZnO durch Überwachsen verringert.

Daß um 15° verdrehte Kristallite erst ab einer Substrattemperatur von 550 °C auftreten, kann zweierlei Gründe haben: Zum einen kann vermutet werden, daß die Grenzflächenenergie gegenüber den anderen Orientierungen ungünstiger ist und somit um 15° rotierte Kristallite erst ab einer höheren Temperatur nukleieren. Wegen der erwarteten Tetraeder-Konfiguration der Grenzfläche erscheint dies allerdings nicht sehr wahrscheinlich. Zum anderen kann die Nukleation dieser fehlorientierten Körner durch Verunreinigungen aus der Depositionskammer begünstigt bzw. vermittelt sein, welche erst bei höheren Temperaturen in ausreichendem Maße verdampfen. Beide Vermutungen werden durch die Tatsache gestützt, daß bei einer Depositionstemperatur von 730 °C ein nicht unerheblicher Anteil von 13,27% an ZnO-Kristalliten mit 15°-Rotation beobachtet wird.

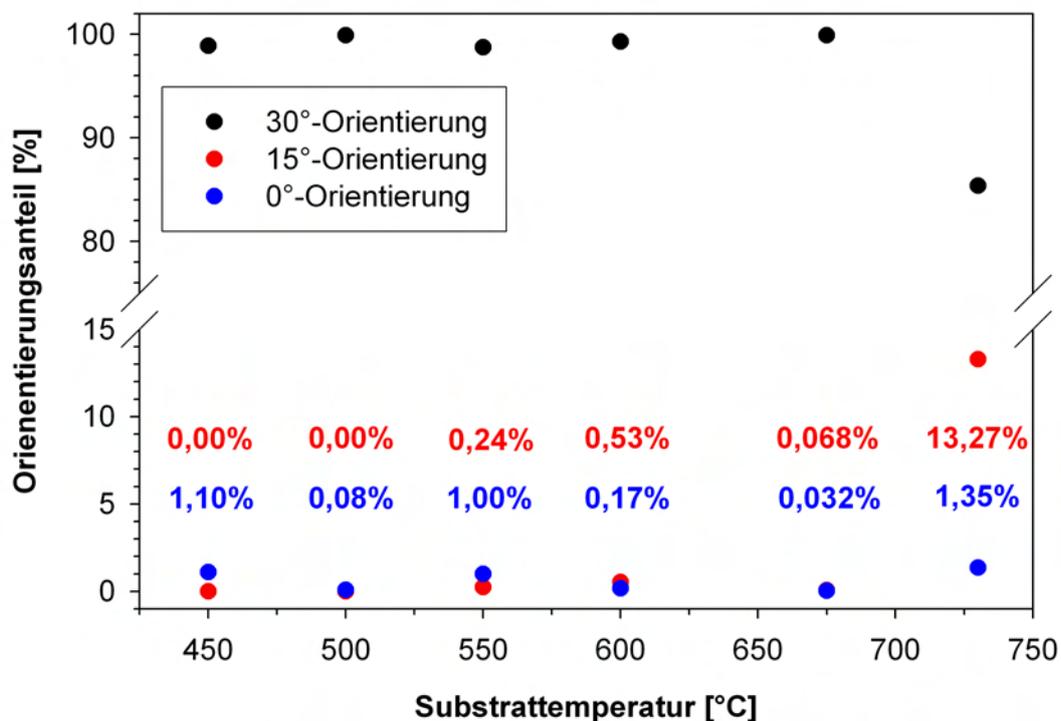


Abbildung 8.9: Aus Abbildung 8.8 bestimmte Anteile an 0°, 15° and 30° orientierten ZnO-Körnern in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.

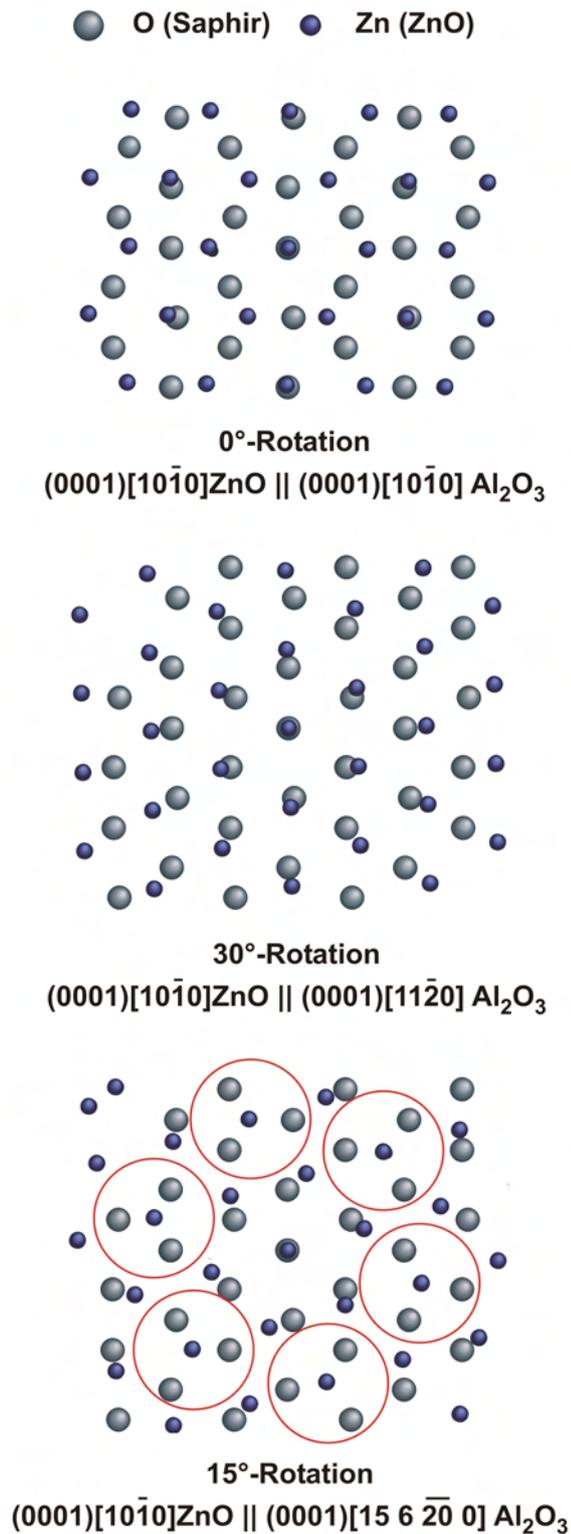


Abbildung 8.10: Graphische Veranschaulichung der drei beobachteten Epitaxiebeziehungen zwischen Saphir und ZnO. Dargestellt ist die Aufsicht auf das Sauerstoffuntergitter des Saphirs und des Zinkuntergitters des ZnO in der Basalebene senkrecht zur c-Achse. Tetraedrische Konfigurationen zwischen Zn und O im Falle der 15°-Rotation sind durch rote Kreise hervorgehoben.

8.2.3 Oberflächenmorphologie

Eine weitere wichtige strukturelle Eigenschaft der ZnO-Schichten stellt deren Oberflächenmorphologie dar. AFM-Aufnahmen erlauben Rückschlüsse auf den Wachstumsmodus und liefern quantitative Aussagen über die Oberflächenrauigkeit und Korngröße.

Abbildung 8.11 zeigt exemplarisch AFM-Messungen der Oberflächen von bei 450 °C, 500 °C, 550 °C und 675 °C auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schichten. Alle AFM-Aufnahmen lassen auf ein dreidimensionales Wachstum der ZnO-Schichten schließen. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Substrattemperatur bei der Deposition einen deutlichen Einfluß auf die resultierende Oberflächenstruktur hat. Niedrige Temperaturen führen zu kleinen lateralen Korngrößen, hohe Temperaturen fördern die Entstehung größerer ZnO-Kristallite.

Eine Auswertung der AFM-Aufnahmen ergibt die in Abbildung 8.12 dargestellten Werte für die RMS-Rauigkeit und laterale Korngröße als Funktion der Substrattemperatur. Dabei

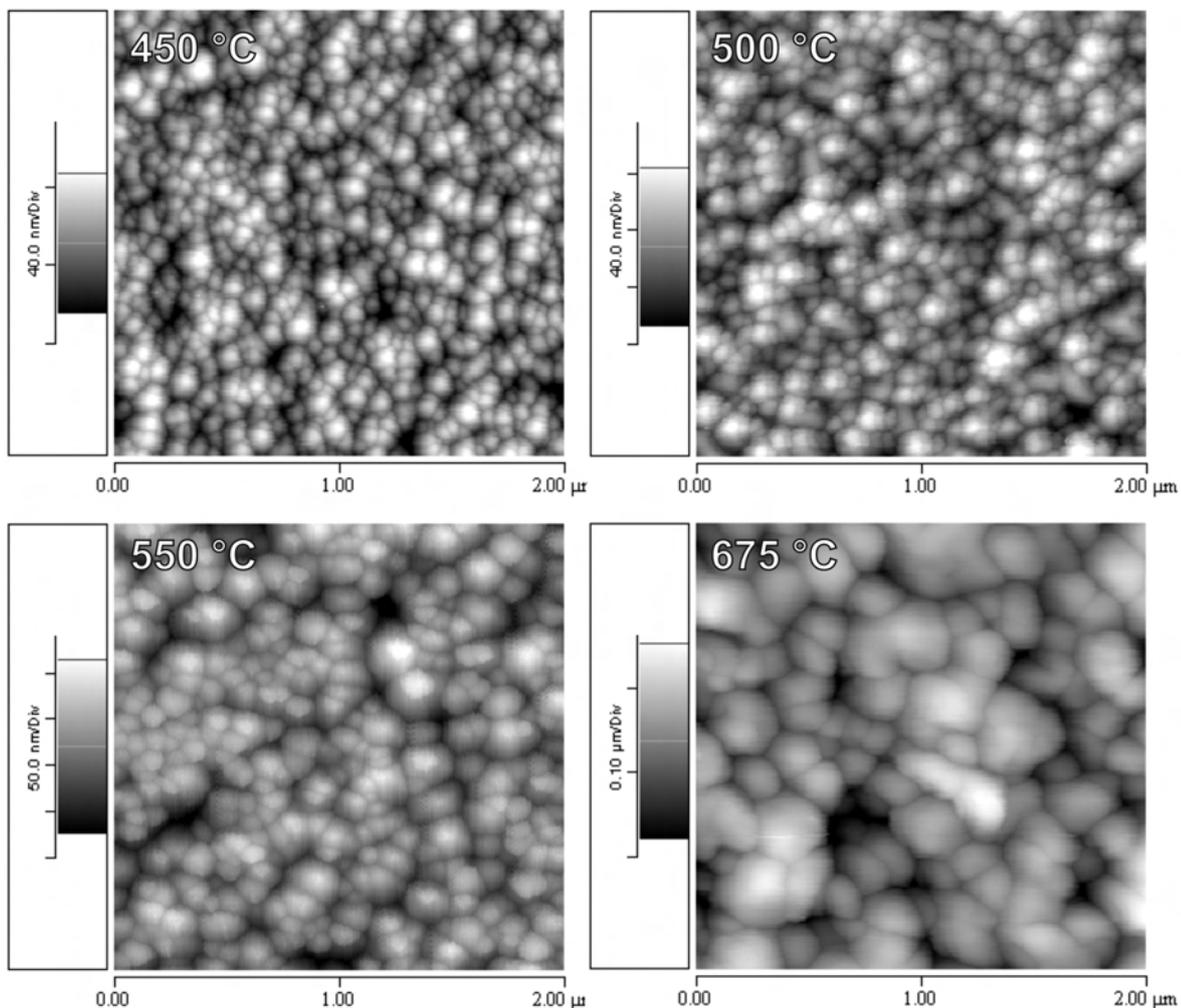


Abbildung 8.11: AFM-Aufnahmen (Scanbereich $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der Oberfläche der auf Saphir bei 450 °C, 500 °C, 550 °C und 675 °C abgeschiedenen ZnO-Schichten.

fällt auf, daß die Werte der RMS-Rauhigkeit dem Verlauf der mittleren lateralen Korngröße folgen. Dies bedeutet, daß die Rauhigkeit durch das Kornwachstum bestimmt ist. Eine bei hohen Temperaturen erhöhte Oberflächenrauhigkeit kann durch die Bildung größerer ZnO-Inseln zu Beginn des Wachstums erklärt werden. Eine mit steigender Temperatur stärker werdende Desorption von Zn von der Wachstumsoberfläche während der Deposition, wie in [175] angenommen, ist als Ursache wegen der Korrelation zur lateralen Korngröße eher unwahrscheinlich.

In [175] werden für ähnliche Depositionsbedingungen ($p_{O_2} = 1,3 \times 10^{-1}$ mbar, $T = 750$ °C) ähnliche Oberflächenmorphologien mit RMS-Rauhigkeiten von etwa 40 nm beobachtet. Eine Verbesserung der Oberflächenmorphologie lässt sich durch Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks auf etwa $1,3 \times 10^{-2}$ mbar erzielen. Allerdings ergeben sich aus dem geringeren Sauerstoffgehalt Sauerstoffleerstellen, welche zu unerwünscht hohen Ladungsträgerdichten führen können. Im Falle von p-dotierten ZnO-Schichten bewirken Sauerstoffleerstellen eine Kompensation. Somit erhält man glatte bzw. innerlich defektarme Schichten – mit geringen Konzentrationen an Sauerstoffleerstellen – nicht bei den gleichen Bedingungen, sondern bei niedrigen bzw. hohen Abscheidungstemperaturen.

Eine Methode zur Abscheidung von glatten, aber dennoch stöchiometrischen ZnO-Schichten wird in [174] und [175] vorgeschlagen. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ($p_{O_2} \leq 1,3$

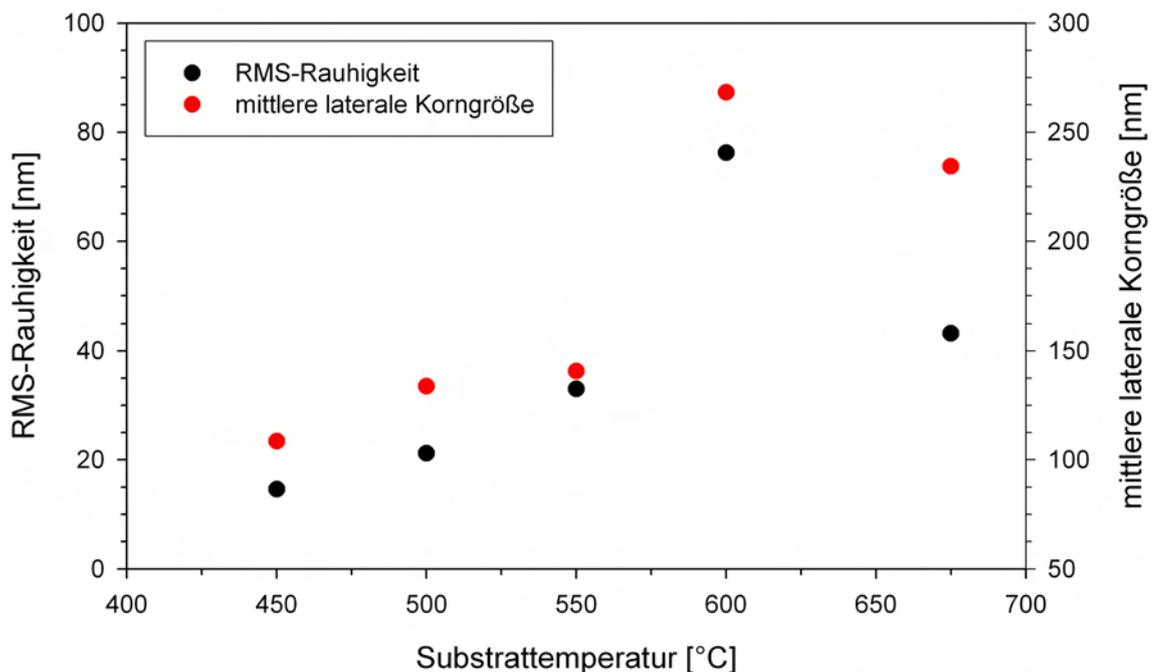


Abbildung 8.12: Aus AFM-Aufnahmen (Scanbereich $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) bestimmte RMS-Rauhigkeit und mittlere laterale Korngröße der auf Saphir bei verschiedenen Temperaturen abgeschiedenen ZnO-Schichten.

$\times 10^{-2}$ mbar) wird zunächst eine dünne (~ 100 nm) sauerstoffdefizitäre Pufferschicht abgeschieden. Eine Aufräuhung einer bei höherem Sauerstoffgehalt auf einer solchen Pufferschicht abgeschiedenen ZnO-Schicht wird nicht beobachtet. Somit sind stöchiometrische und zugleich glatte ZnO-Schichten ($1-2$ nm RMS, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ Scanbereich) auf Saphir realisierbar.

Dropletbildung

Um die Bildung von Droplets (siehe Abschnitt 8.1) zu untersuchen und speziell deren Flächendichte zu bestimmen, wurden lichtmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Dabei zeigt sich, daß Anzahl und Größe der Droplets von Probe zu Probe stark variieren. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf nicht immer gleiche Depositionsbedingungen, insbesondere verschiedene Fokussierungen des Laserstrahls und somit eine unterschiedliche Energiedichte auf dem Target zurückzuführen. Abbildung 8.13 zeigt exemplarisch eine lichtmikroskopische Aufnahme einer bei 500°C auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schicht, die Droplettdichte liegt hier bei $7,5 \times 10^5 / \text{cm}^2$.

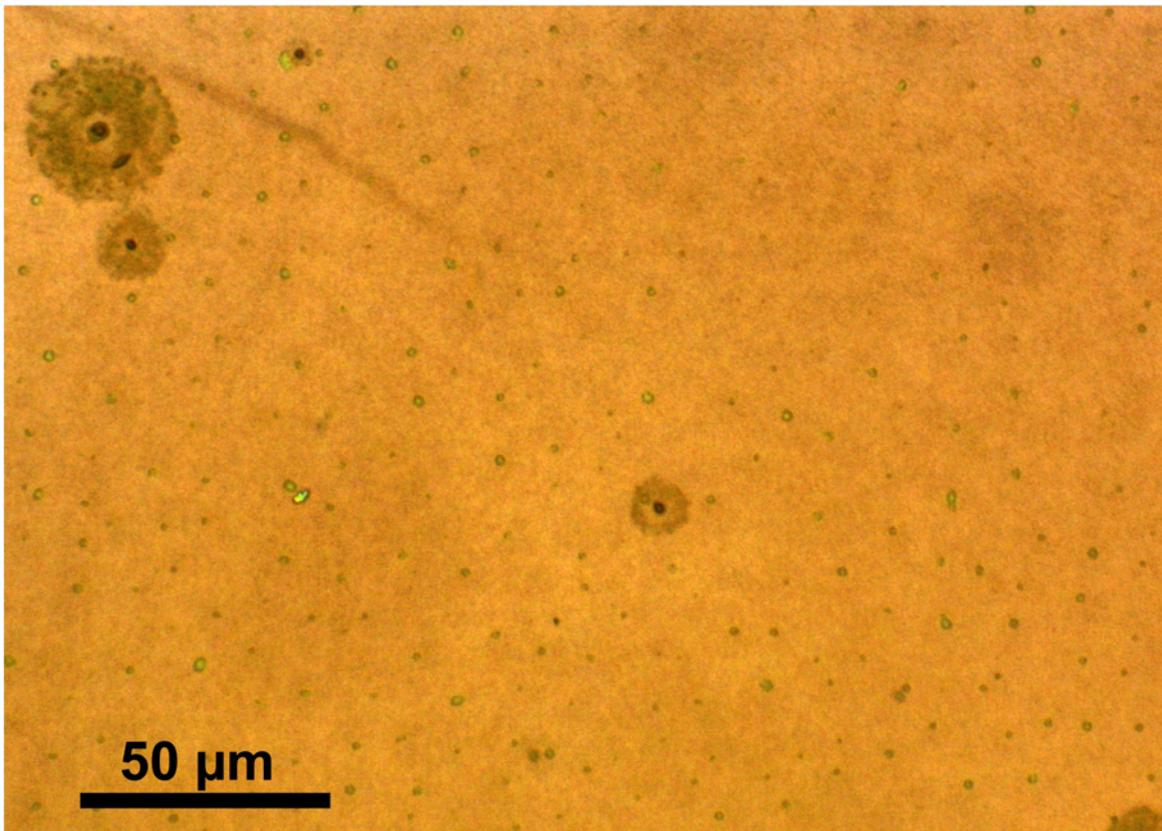


Abbildung 8.13: Lichtmikroskopische Aufnahme einer bei 500°C auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schicht.

Eine solch starke Deposition von Droplets auf der Oberfläche ist unerwünscht und lässt sich durch Absenkung der Energiedichte auf dem Target sowie Verkippung der Probe in eine off-axis Geometrie vermindern. Es ist allerdings zu erwähnen, daß beide Vorgehensweisen zu einer niedrigeren Wachstumsrate führen, und durch Verkippen der Probe der für die c-Achsenorientierung der wachsenden Schicht förderliche ionenstrahlunterstützte Charakter der Abscheidung verlorenght.

8.2.4 Innere Struktur und Grenzflächen

Um Auskunft über die innere Struktur der mittels PLD auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schichten zu erhalten, wurden ausgewählte Proben für die Analyse mittels TEM im Querschnitt präpariert. Hochaufgelöste TEM ermöglicht außerdem die genauere Untersuchung der Grenzfläche zwischen Saphir und ZnO-Schicht.

Abbildung 8.14a zeigt eine Hellfeldabbildung einer bei 450 °C abgeschiedenen ZnO-Schicht in $[11\bar{2}0]$ Al₂O₃- bzw. $[10\bar{1}0]$ ZnO-Orientierung. Deutlich ist das kolumnare Wachstum von einzelnen ZnO-Säulen mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 50 bis 200 nm zu erkennen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem aus AFM-Aufnahmen ermittelten Wert für die mittlere laterale Korngröße von 108,5 nm (siehe auch Abbildung 8.12). Ebenfalls in Übereinstimmung mit den oben gezeigten AFM-Aufnahmen ist festzustellen, daß die Oberfläche der ZnO-Schicht eine gewisse Rauigkeit aufweist. Die einzelnen Körner sind meist facettiert, wobei diese Facetten einen Winkel zwischen 30° bis 50° zur Substratoberfläche einschließen.

In Abbildung 8.14b wurde die Probe 3,1° gegenüber der Orientierung in Abbildung 8.14a um die Schichtnormale gekippt, um fehlorientierte Kristallite durch ihren dunklen Bragg-Kontrast sichtbar zu machen. Der Anteil an so stark verdrehten ZnO-Kristalliten ist relativ gering, wie auch schon die Breite der (0002)ZnO-Rockingkurve von 0,468° (siehe Abbildung 8.6) erwarten lässt. Da man einerseits bei einer relativ geringen Schichtdicke in der in Abbildung 8.14 gezeigten ZnO-Schicht ein Überwachsen von fehlorientierten ZnO-Kristalliten beobachten kann (Abbildung 8.14b), andererseits einige (auch fehlorientierte) Körner noch bis zur Oberfläche durchwachsen, ist zu überprüfen, ob ein weiteres Wachstum der ZnO-Schicht zu einer weiteren Texturverbesserung führt.

Um die Morphologie der Grenzfläche zwischen Saphirsubstrat und ZnO-Schicht genauer zu untersuchen, wurden HRTEM-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 8.15a zeigt eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen ZnO und Saphir der Probe aus Abbildung 8.14, sowie die Fouriertransformierte (Abbildung 8.15b), und eine nach den (0002)- und $(11\bar{2}0)$ -Reflexen der ZnO-Schicht gefilterte rücktransformierte Abbildung (Abb. 8.15c). Aus der hochaufgelösten HRTEM-Aufnahme in Abbildung 8.15a ist zu erkennen, daß die Grenzfläche zwischen Saphir und ZnO nahezu atomar glatt und frei von Einschlüssen fehlorientierter Kristallite ist. Der Anteil an um 0° rotierten ZnO-Körnern ist mit etwa 1% zu gering, um solche Fehlorientierungen mittels HRTEM feststellen zu können. Die gute epitaktische Orientierung der ZnO-Schicht zum Saphirsubstrat wird in Übereinstimmung mit den oben gezeigten XRD-Messungen (Abbildung 8.7 und 8.8) auch aus der Fouriertransfor-

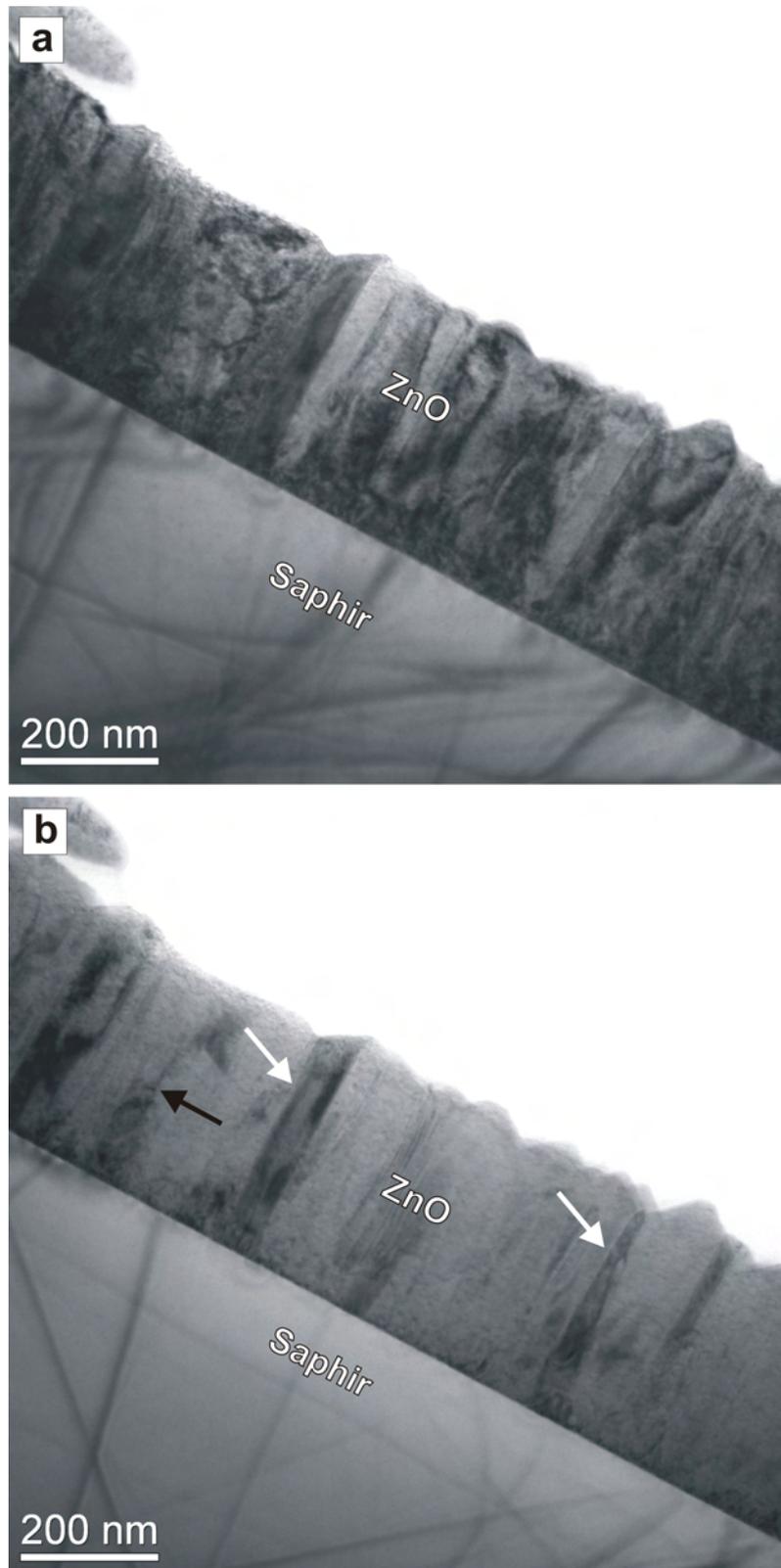


Abbildung 8.14: Querschnitts-TEM-Hellfeldaufnahmen einer auf Saphir bei 450 °C abgeschiedenen ZnO-Schicht. In Abbildung a) wird die Probe exakt entlang $[11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. $[10\bar{1}0]\text{ZnO}$ durchstrahlt, während in b) die Probe um 3,1° verkippt wurde, um fehlorientierte Kristallite (weisse Pfeile) sichtbar zu machen. Der schwarze Pfeil deutet auf einen fehlorientiertes ZnO-Korn hin, welches im weiteren Verlauf überwachsen wurde.

mierten (Abbildung 8.15b) der HRTEM-Aufnahme ersichtlich. Rote Kreise markieren die Reflexe der (0002)- und $(11\bar{2}0)$ -Ebenen der ZnO-Schicht. Aus der Fourier-Transformierten lassen sich die Abstände der (0002)- und $(11\bar{2}0)$ -Ebenen zu $2,52 \text{ \AA}$ bzw. $1,57 \text{ \AA}$ bestimmen, was im Rahmen der Kalibrierengenauigkeit des TEMs mit den in der Literatur [86] angegebenen Werte übereinstimmt. Die Abwesenheit ausgedehnter Defekte wie z.B. Stapelfehler oder Versetzungen in der ZnO-Schicht nahe der Grenzfläche wird aus der Fourier-gefilterten Aufnahme in Abbildung 8.15c deutlich. Es ist allerdings zu bemerken, daß hier nur ein kleiner Probenbereich sichtbar ist und die TEM-Hellfeldaufnahmen in Abbildung 8.14 auf eine hohe Dichte an Kleinwinkelkorngrenzen hinweisen. Zudem haben die und die XRD-Messungen gezeigt, daß die ZnO-Schicht zu etwa 1% aus um 0° zum Saphirgitter verdrehten Kristalliten besteht.

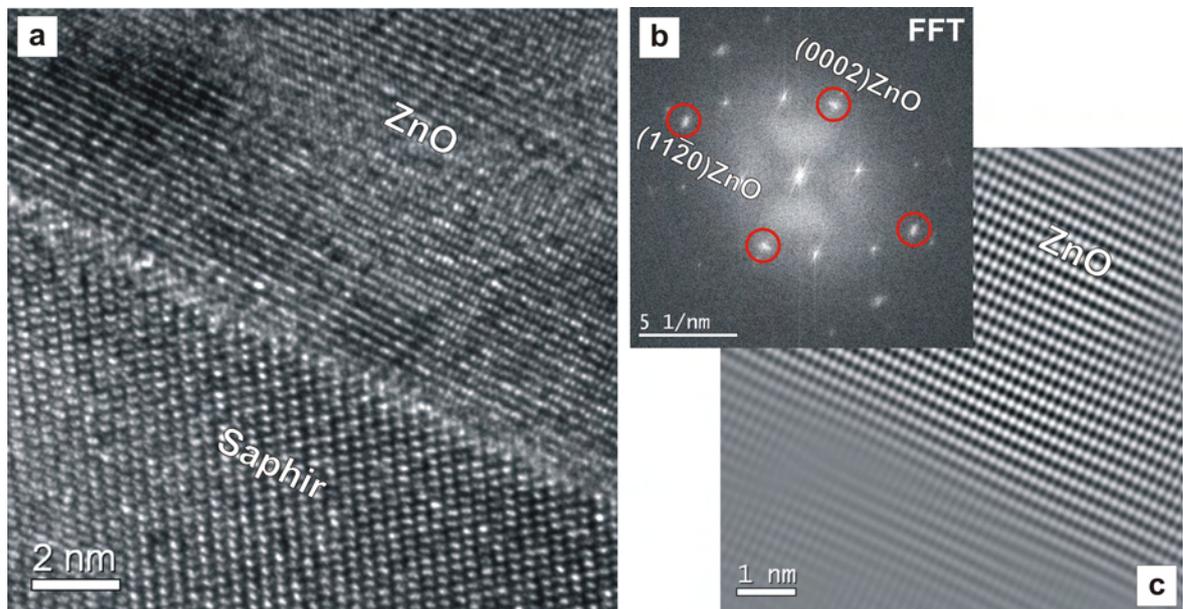


Abbildung 8.15: (a) XTEM-Hochauflösungsaufnahme einer auf Saphir bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschiedenen ZnO-Schicht in $[11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw. $[10\bar{1}0]\text{ZnO}$ -Orientierung. (b) zeigt die Fourier-Transformierte des in (a) dargestellten Bereichs, in der die ZnO (0002)ZnO- und $(11\bar{2}0)\text{ZnO}$ -Reflexe mit roten Kreisen markiert sind. (c) zeigt die Hochauflösungsaufnahme aus (a) nach Fourier-Filterung nach den in (b) markierten Reflexen.

8.3 ZnO-Schichten auf 3C-SiC-Pseudosubstraten

Die im Vergleich zu Saphir wesentlich geringere Gitterfehlpassung zwischen (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten und ZnO von etwa 5% lässt ein gutes epitaktisches Wachstum von ZnO auf diesen Substraten erwarten. Um das Wachstum von ZnO auf (111)-orientierten Pseudosubstraten zu untersuchen, wurden zwei ZnO-Schichten mittels PLD mit den in Tabelle 8.2 zusammengefassten Parametern abgeschieden. Durch die Wahl ähnlicher Depositionsparameter wird ein Vergleich mit den auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schichten möglich.

	Temperatur [°C]	O ₂ -Partial- druck [mbar]	Anzahl Pulse	Energie pro Puls [mJ]	Laser- frequenz [Hz]
ohne Pufferschicht	550	6×10^{-3}	14400	575	8
mit Pufferschicht	450	6×10^{-5}	600	575	8
	550	0,1	+ 14400	575	8

Tabelle 8.2: Zusammenfassung der Parameter für die PLD-Abscheidung von ZnO-Schichten auf 3C-SiC-Pseudosubstraten.

Eine der beiden Proben wurde dabei ohne Verwendung einer Pufferschicht unter einem geringeren Sauerstoffpartialdruck ($p_{O_2} = 6 \times 10^{-3}$ mbar) abgeschieden, um eine eventuelle Oxidation der SiC-Oberfläche des Pseudosubstrats zu vermeiden. Die gewählte Temperatur stellt einen Kompromiss dar, basierend auf den Erfahrungen mit Saphirsubstraten (Kapitel 8.2). Um den Einfluß einer eventuellen Oxidation genauer zu untersuchen, aber trotzdem defektarme ZnO-Schichten herzustellen, wurde die zweite ZnO-Schicht unter Verwendung einer dünnen ($d \approx 20$ nm) ZnO-Pufferschicht, welche bei niedrigerem Sauerstoffpartialdruck und niedrigerer Temperatur abgeschieden wurde, hergestellt. Auf diesem Puffer wurde eine ZnO-Schicht bei 550 °C unter $p_{O_2} = 0,1$ mbar aufgewachsen.

8.3.1 Stöchiometrie und Schichtdicke

Wie im Falle der auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schichten wurden Stöchiometrien und Schichtdicken mittels RBS bestimmt. Abbildung 8.16 zeigt exemplarisch ein RBS-Spektrum, sowie eine mittels RUMP durchgeführte Simulation der Schicht mit Niedrigtemperatur-Puffer. Tabelle 8.3 fasst die mittels RUMPAus den RBS-Messungen ermittelten ZnO-Stöchiometrien und Schichtdicken zusammen. Während die ohne Pufferschicht hergestellte Probe eine Zn-Unterstöchiometrie und eine ZnO-Schichtdicke von 575 nm aufweist, zeigt die Probe mit Pufferschicht einen leichten Zinküberschuss und eine dünnere ZnO-Schichtdicke von 327 nm. Es ist zu erwähnen, daß der Fehler bei der Bestimmung der Stöchiometrie etwa 5 - 10% beträgt. Die große Diskrepanz in der Dicke der ZnO-Schichten ist, wie bereits oben diskutiert, mit hoher Wahrscheinlichkeit auf unterschiedliche Fokussierungsbedingun-

ebenenabstände durchgeführt. Abbildung 8.17 zeigt einen θ - 2θ -Scan der ohne Pufferschicht auf einem 3C-SiC-Pseudosubstrat abgeschiedenen ZnO-Schicht in logarithmischer Darstellung. Neben $(000n)$ -Reflexen von ZnO sind nur noch die (111) - und (333) -Reflexe von Silizium zu erkennen. Die Abwesenheit der (nnn) -Reflexe von 3C-SiC ist durch die geringe SiC-Schichtdicke von etwa 80 nm und die ohnehin geringe Beugungsintensität von SiC bedingt. Da außer den genannten Reflexen keine weiteren Beugungsmaxima auftreten, kann man auf eine gute c -Achsenorientierung der abgeschiedenen ZnO-Schicht sowie eine Abwesenheit anderer Phasen, wie z.B. Einschlüssen von metallischem Zink, schließen. Dies gilt auch für die hier nicht gezeigte θ - 2θ -Messung der mit Pufferschicht abgeschiedenen ZnO-Schicht.

Rockingkurven

Auskunft über die kristalline Perfektion der auf den Pseudosubstraten abgeschiedenen ZnO-Schichten geben Messungen der Rockingkurven um den (0002) ZnO-Reflex. In Abbildung 8.18 sind die Halbwertsbreiten der (0002) ZnO-Rockingkurven der auf den 3C-SiC-Pseudosubstraten zusammen mit den bei verschiedenen Temperaturen auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schichten graphisch dargestellt.

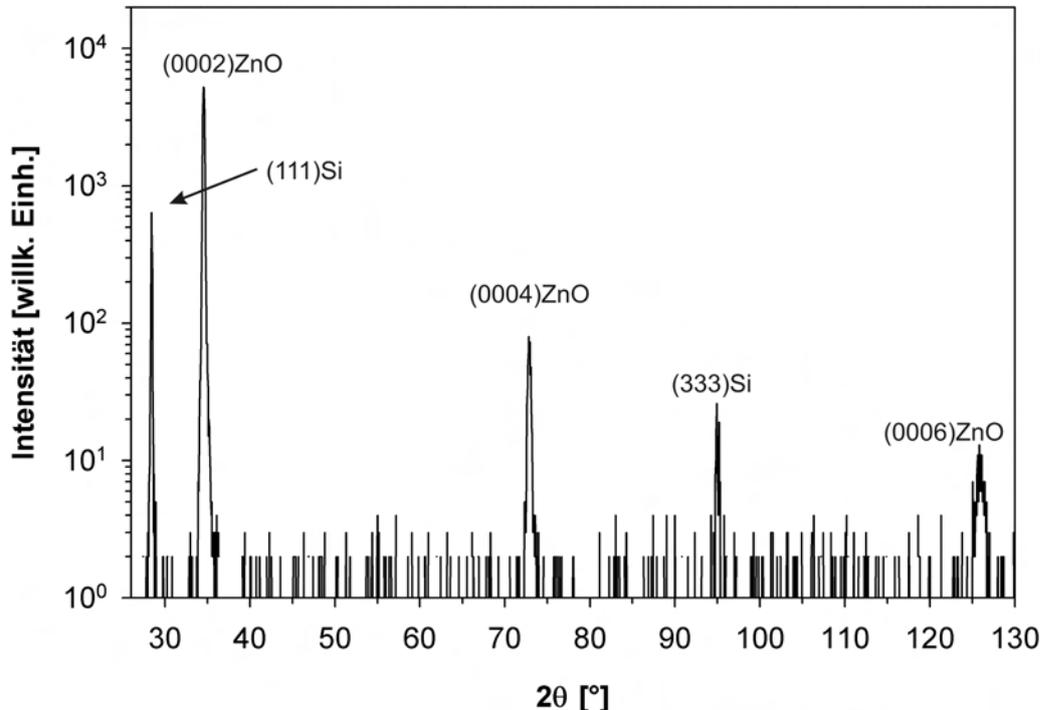


Abbildung 8.17: θ - 2θ -XRD-Messung (logarithmische Darstellung) der zur Oberfläche parallelen Netzebenen einer bei 550 °C auf einem (111) -orientierten 3C-SiC-Pseudosubstrat ohne Pufferschicht abgeschiedenen ZnO-Schicht. Die Abwesenheit anderer Reflexe als $(000n)$ von ZnO bzw. (111) Si und (333) Si bestätigt eine gute c -Achsenorientierung und Phasenreinheit der ZnO-Schicht.

Aus dem Vergleich der Halbwertsbreiten der Rockingkurven ergibt sich eine prinzipiell etwas schlechtere azimutale Textur der auf den 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschiedenen ZnO-Schichten im Vergleich zu Schichten auf Saphir. Es zeigt sich außerdem, daß die Verwendung einer bei niedrigerem Sauerstoffpartialdruck und niedrigerer Temperatur abgeschiedenen ZnO-Pufferschicht offensichtlich negative Auswirkungen auf die kristalline Perfektion der später abgeschiedenen ZnO-Schicht hat. Vermutlich führt die geringere Temperatur und das Sauerstoffdefizit durch die schlechtere Mobilität der Adatome zu einer schlechteren Nukleation der ZnO-Pufferschicht und somit zu schlechteren Ausgangsbedingungen für die spätere Abscheidung dickerer ZnO-Schichten.

In der Literatur [176] existieren Hinweise, daß das Parameterfenster für die Abscheidung eines für ein nachfolgendes Wachstum von ZnO gut geeigneten Puffers relativ eng ist. Außerdem wurden für die Abscheidung der ZnO-Pufferschicht Parameter gewählt, die für ein ZnO-Wachstum auf Saphir optimiert wurden [176].

Es ist hier auch erwähnenswert, daß die Breite der (0002)ZnO-Rockingkurve in beiden Fällen deutlich geringer als die der (111)-Rockingkurve des 3C-SiC-Pseudosubstrates ($\Delta\omega = 2,5^\circ$) ist. Dies bedeutet, daß die hohe Zahl an ausgedehnten Defekten in der SiC-Schicht des Pseudosubstrats nicht zu einem stark gestörten ZnO-Wachstum führt. Eventuell führt auch eine Verringerung der Oberflächenrauhigkeit des Pseudosubstrats zu einer besseren Nukleation

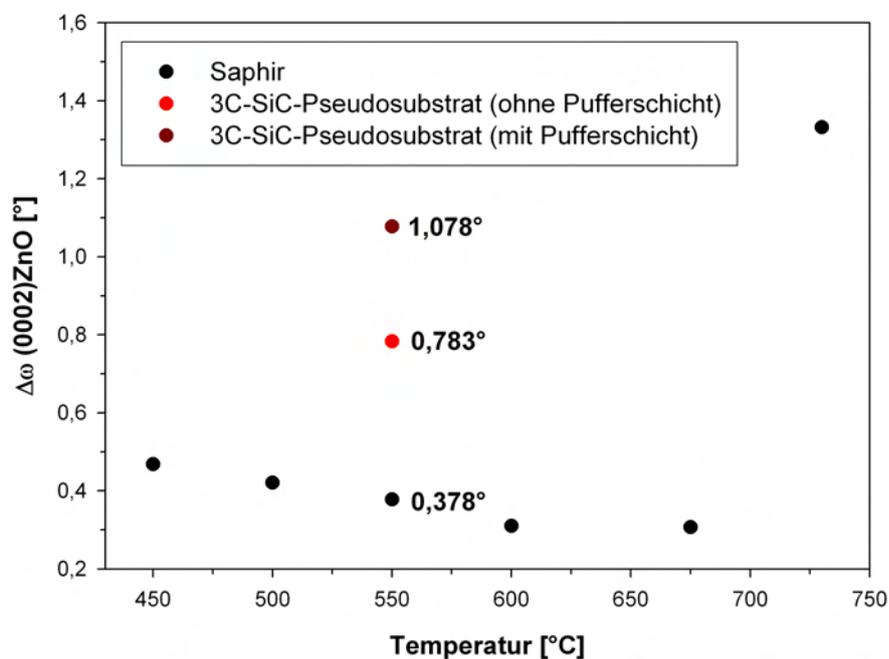


Abbildung 8.18: Vergleich der Halbwertsbreiten des (0002)ZnO-Reflexes der auf Saphir (schwarz) und auf (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten mit (rot) und ohne (dunkelrot) Pufferschicht abgeschiedenen ZnO-Schichten. Die Werte der Halbwertsbreiten der bei 550 °C abgeschiedenen ZnO-Schichten sind zum Vergleich angegeben.

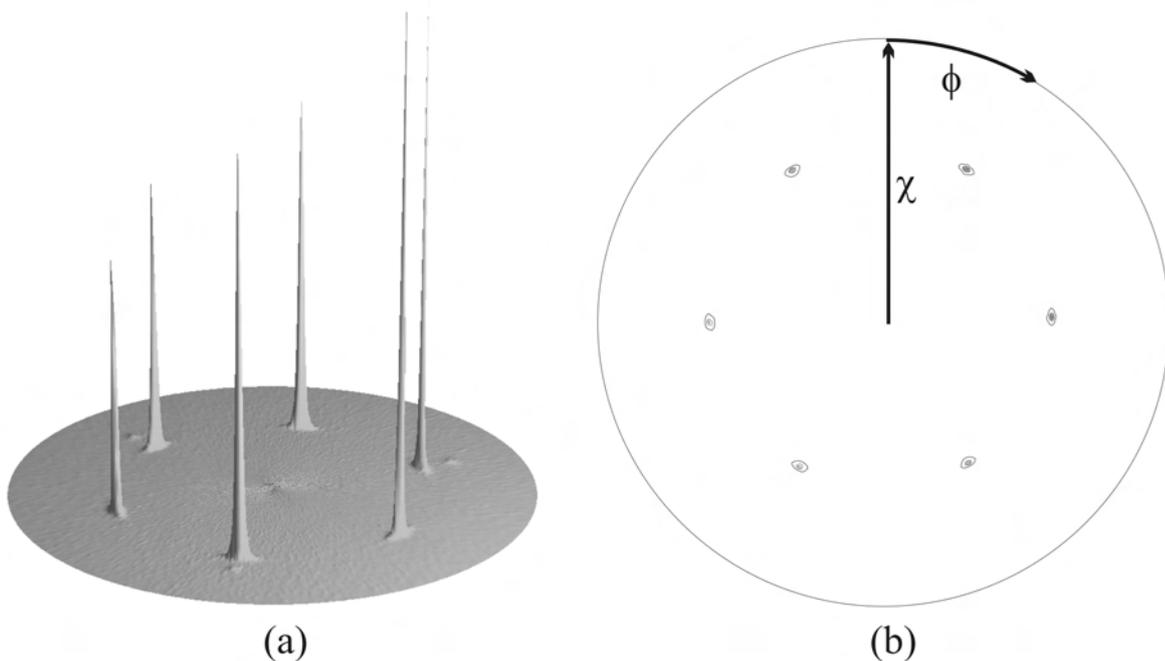


Abbildung 8.19: Polfigurmessung des $(10\bar{1}1)$ -Reflexes von ZnO in (a) 3D- und (b) 2D-Darstellung. Es sind 6 Hauptpoldichtemaxima im Abstand von 60° bei einem χ -Wert von etwa 61° zu erkennen. Die Abwesenheit anderer Poldichtemaxima zeigt die gute epitaktische Orientierung der ZnO-Kristallite auf dem 3C-SiC-Pseudosubstrat an und beweist, daß keine fremdorientierten Kristallite vorhanden sind.

und somit zu einer besseren kristallinen Qualität der ZnO-Schichten. Ob eine weitere Optimierung der Wachstumsparameter für eine ZnO-Pufferschicht auf 3C-SiC-Pseudosubstraten zu besseren ZnO-Schichten führt, muss in nachfolgenden Experimenten geklärt werden.

Textur und Epitaxiebeziehungen

Informationen über die epitaktische Beziehung zwischen 3C-SiC-Pseudosubstrat und ZnO-Schicht konnten durch Messung von Röntgenpolfiguren und φ -Scans geeigneter Reflexe von Substrat und Schicht gewonnen werden.

Abbildung 8.19 zeigt eine $(10\bar{1}1)$ ZnO-Polfigur der bei 550°C ohne Pufferschicht auf einem 3C-SiC-Pseudosubstrat gewachsenen ZnO-Schicht in dreidimensionaler Darstellung und als Höhenlinienprofil. Anders als im Falle des Wachstums auf Saphir sind hier lediglich sechs Poldichtemaxima im Abstand von $\Delta\varphi = 60^\circ$ bei einem χ -Winkel von $\sim 61^\circ$ zu erkennen. Dies deutet auf die Existenz von nur einer Epitaxiebeziehung zwischen ZnO und 3C-SiC-Pseudosubstrat und das vollständige Fehlen von Fehlorientierungen hin.

Die genaue Epitaxiebeziehung lässt sich durch einen Vergleich von φ -Scans des $(111)\text{Si}$ - mit denen des $(10\bar{1}1)\text{ZnO}$ -Reflexes ableiten. Abbildung 8.20 zeigt diese Messungen zusammenfassend in logarithmischer Darstellung. Wie im Falle der Epitaxie von hexagonalem GaN auf

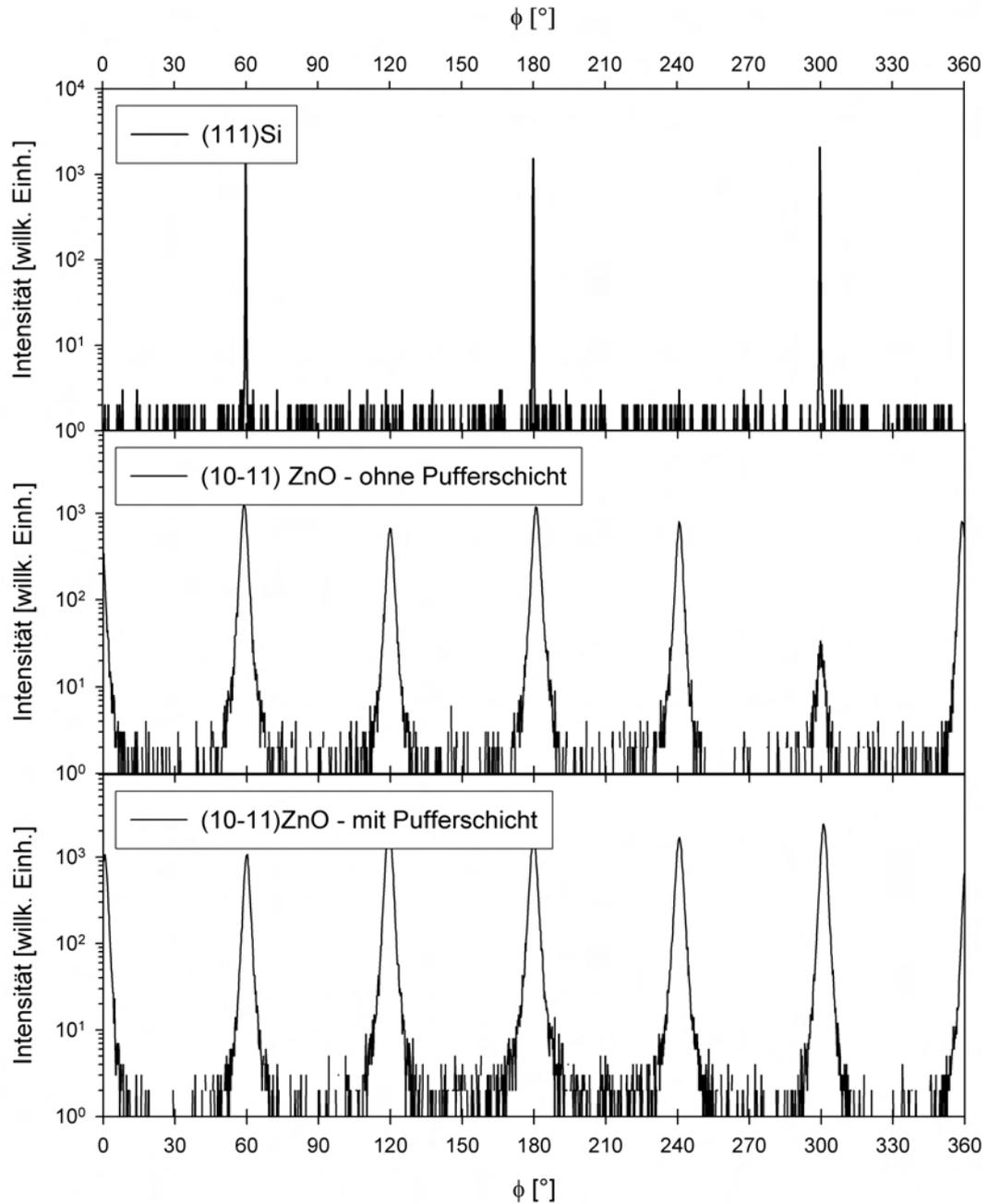


Abbildung 8.20: φ -Scans des (111)-Reflexes von Silizium und des $(10\bar{1}1)$ -Reflexes der mit und ohne Pufferschicht abgeschiedenen ZnO-Schichten. Aus dem Vergleich der φ -Scans ergibt sich die genaue Epitaxiebeziehung. Aus der Abwesenheit weiterer als der beobachteten, um $\Delta\varphi = 60^\circ$ verschobenen Maxima in den $(10\bar{1}1)$ ZnO-Messungen kann das vollständige Fehlen verdrehter ZnO-Anteile gefolgert werden.

den (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten ergibt sich die folgende Epitaxiebeziehung:

$$(0001) [10\bar{1}0] \text{ ZnO} \parallel (111) [110] \text{ SiC} \parallel (111) [110] \text{ Si}$$

Es ist hervorzuheben, daß trotz der – nach obigen Rockingkurven – schlechteren kristallinen Perfektion keine störenden fehlorientierten ZnO-Kristallite nachgewiesen werden können. Der Grund hierfür ist in der sehr viel geringeren Gitterfehlpassung zwischen ZnO und der (111)-Oberfläche von 3C-SiC von 5,3% zu suchen. Insbesondere existieren im Falle von SiC als Substrat keine weiteren günstigen Epitaxiebeziehungen, die zum Auftreten von um die Substratnormale verdrehten ZnO-Kristalliten führen.

8.3.3 Oberflächenmorphologie

Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie, der Rauigkeit und der mittleren lateralen Kristallitgröße wurden AFM-Messungen durchgeführt. Abschätzungen der Droplettdichte auf der Oberfläche, sowie eine Beurteilung der Oberflächenstruktur auf größerer Skala erlauben SEM-Aufnahmen der ZnO-Schichten.

AFM-Untersuchungen

Abbildung 8.21 zeigt AFM-Aufnahmen eines jeweils $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ großen Bereichs der Oberfläche der ohne (a) und mit (b) Pufferschicht mittels PLD abgeschiedenen ZnO-Schichten auf einem (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstrat. Wie ein Vergleich der beiden Aufnahmen zeigt, führt das Wachstum mit und ohne Pufferschicht zu unterschiedlich geformten ZnO-Körnern. Das Wachstum unter Verwendung einer Pufferschicht zeigt die Bildung von länglichen Kristalliten, während ohne Pufferschicht runde Körner zu beobachten sind.

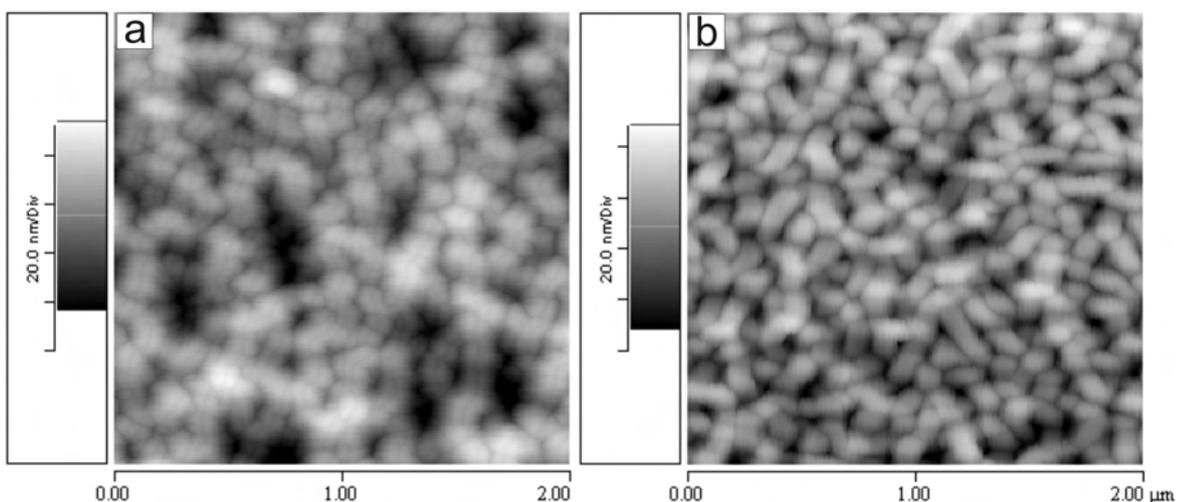


Abbildung 8.21: AFM-Aufnahmen (Scanbereich $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der Oberfläche der auf einem 3C-SiC-Pseudosubstrat bei 550 °C ohne (a) und mit (b) abgeschiedenen ZnO-Schichten.

	RMS-Rauhigkeit [nm]	mittlere Korngröße [nm]
mit Pufferschicht	12,1	Längsrichtung: 261,4 Querrichtung: 118,1
ohne Pufferschicht	13,4	199,4

Tabelle 8.4: Aus AFM-Aufnahmen ermittelte Werte der RMS-Rauhigkeit und der mittleren lateralen Korngröße der mit und ohne Pufferschicht auf 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschiedenen ZnO-Schichten.

Tabelle 8.4 fasst die Auswertung der AFM-Aufnahmen nach RMS-Rauhigkeit und mittlerer lateraler Korngröße zusammen. Es ist festzustellen, daß die Verwendung der Pufferschicht nur einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Rauhigkeit der ZnO-Schicht hat. Im Vergleich zu der auf Saphir bei vergleichbaren Parametern abgeschiedenen Schichten ergibt sich eine deutlich glattere Oberfläche (12 - 13 nm im Gegensatz zu 33 nm RMS bei Saphir).

Die mittleren lateralen Korngrößen liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei der Abscheidung auf Saphir (140,6 nm bei einer Abscheidung bei 550 °C), wobei im Falle der Abscheidung mit Pufferschicht eine geometrische Anisotropie der ZnO-Kristallite auftritt. Das Auftreten unterschiedlich geformter Körner deutet auf einen unterschiedlichen Wachstumsmodus der ZnO-Schicht mit und ohne Pufferschicht hin. Genauere Aussagen hierzu sind allerdings erst nach eingehender Untersuchung von Proben im Zustand nach Aufbringen der Pufferschicht bzw. nach Aufwachsen einer dünnen ZnO-Schicht auf der Pufferschicht möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf eine solche Untersuchung verzichtet.

Untersuchungen der Oberflächenstruktur auf größerer Skala

Eine Beurteilung der Oberflächenstruktur auf größerer Skala erlaubt die Untersuchung mittels REM. Abbildung 8.22 zeigt eine REM-Aufnahme der ZnO-Oberfläche der ohne Pufferschicht auf einem 3C-SiC-Pseudosubstrat gewachsenen ZnO-Schicht. Deutlich erkennbar sind Risse entlang drei bestimmter kristallographischer Richtungen. Durch Korrelation mit XRD- φ -Scans können diese Richtungen als $[11\bar{2}0]$ -Richtungen identifiziert werden. Eine Bildung von Rissen ist im Falle der Abscheidung von ZnO auf einem siliziumbasierten Substrat erstaunlich, da der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit etwa 12% relativ gering ist. Außerdem ergibt sich aus einer Temperaturdifferenz von 530 °C beim Abkühlen von der Depositionstemperatur auf Raumtemperatur unter Verwendung der elastischen Konstanten aus [86] lediglich eine thermisch induzierte tensile Verspannung von etwa 35 MPa. Eine stimmige Begründung, warum es zu einem Aufreißen der auf den 3C-SiC-Pseudosubstraten abgeschiedenen ZnO-Schichten kommt, kann deshalb an dieser Stelle nicht gegeben werden. Es ist zu erwähnen, daß auch bei der mit Pufferschicht abgeschiedenen ZnO-Schicht Risse auftreten, wobei diese hier nicht so stark ausgeprägt sind. Dies kann sowohl an der deutlich dünneren ZnO-Schichtdichte liegen, was eine stärkere elastische Verformung der ZnO-Schicht begünstigt, als auch an einer höheren Dichte an Defekten in der Pufferschicht, welche z.B. durch Versetzungsbildung und -bewegung einen Teil der Spannungen abfangen kann.

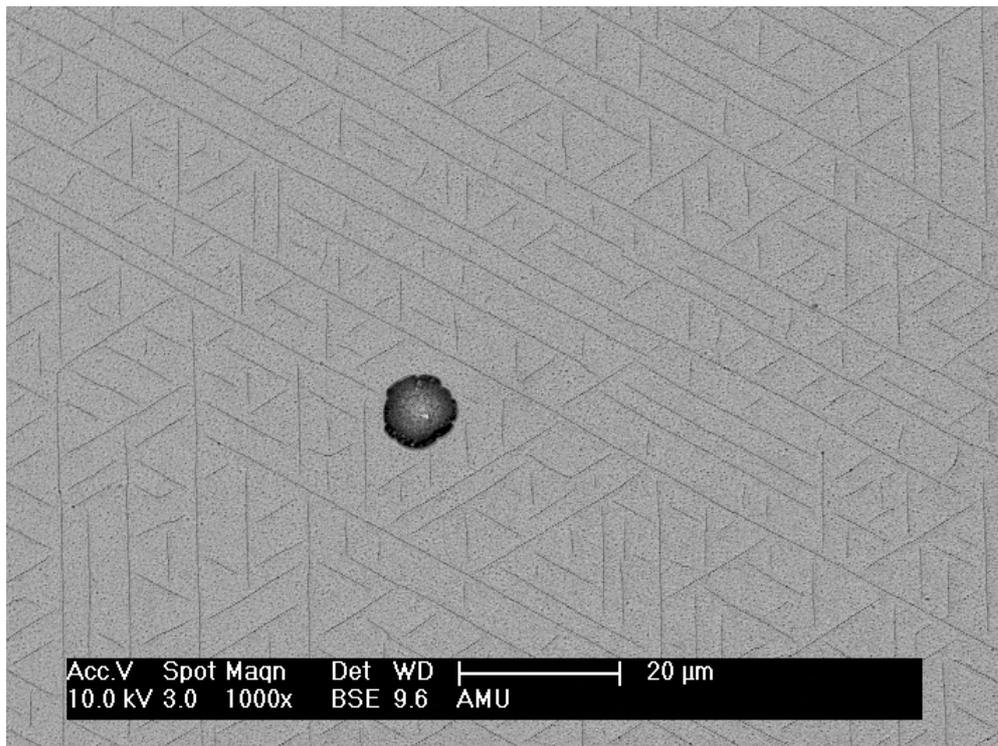


Abbildung 8.22: REM-Aufnahme der Oberfläche einer ohne Pufferschicht auf einem 3C-SiC-Pseudosubstrat abgeschiedenen ZnO-Schicht. Es sind deutlich Risse entlang drei ausgezeichneten Richtungen zu erkennen.

Abbildung 8.23 zeigt eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines Risses in der ZnO-Schicht. Deutlich ist zu erkennen, daß der Riß an der 3C-SiC-Schicht des Substrats endet, und nicht wie im Falle der Abscheidung von GaN mittels MOCVD (siehe Abschnitt 6.1) bis tief in das Siliziumsubstrat propagiert. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die thermisch induzierten Spannungen, die zu solch einem Aufreißen führen können, hier deutlich geringer sind.

Eine Bestimmung der Droplettdichte erlaubt die bei geringerer Vergrößerung aufgenommene REM-Aufnahme einer ohne Pufferschicht auf einem Pseudosubstrat abgeschiedenen ZnO-Schicht in Abbildung 8.24. Deutlich sind zahlreiche Droplets von bis zu wenigen $10\ \mu\text{m}$ Größe zu erkennen. Die Flächendichte lässt sich aus dieser Aufnahme zu $6 \times 10^5\ \text{/cm}^2$ abschätzen, was in etwa dem Wert für auf Saphir abgeschiedene Proben entspricht.

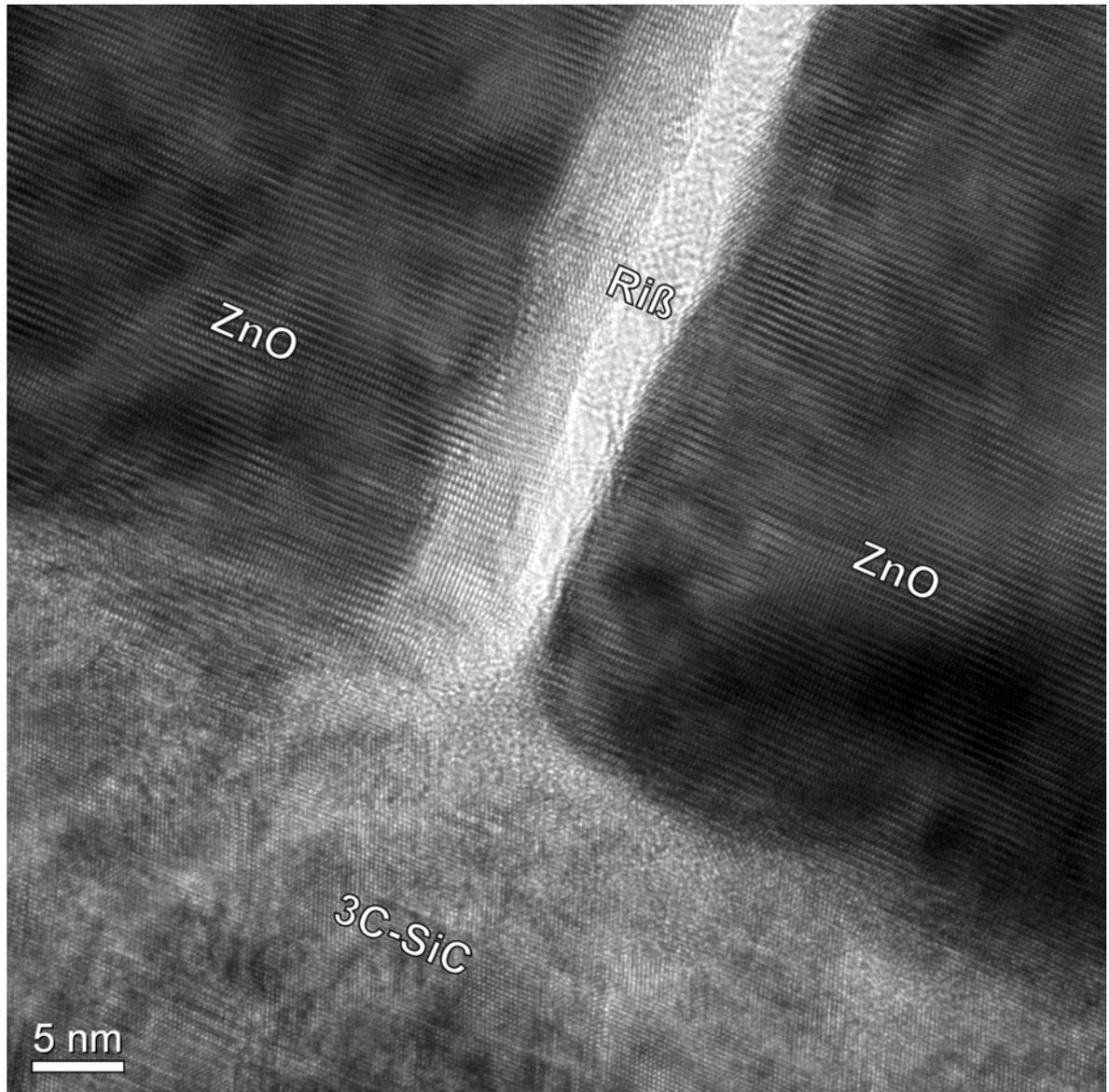


Abbildung 8.23: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen ZnO und 3C-SiC einer ohne Pufferschicht auf einem Pseudosubstrat abgeschiedenen ZnO-Schicht, betrachtet entlang $[110]$ SiC bzw. $[11\bar{2}0]$ ZnO. Deutlich ist ein Riß in der ZnO-Schicht zu erkennen. Im Gegensatz zu Rissen, wie sie bei der Abscheidung von GaN mittels MOCVD auf den Pseudosubstraten entstehen, reichen die Risse in den ZnO-Schichten nicht bis in die 3C-SiC-Schicht bzw. ins Si-Substrat.

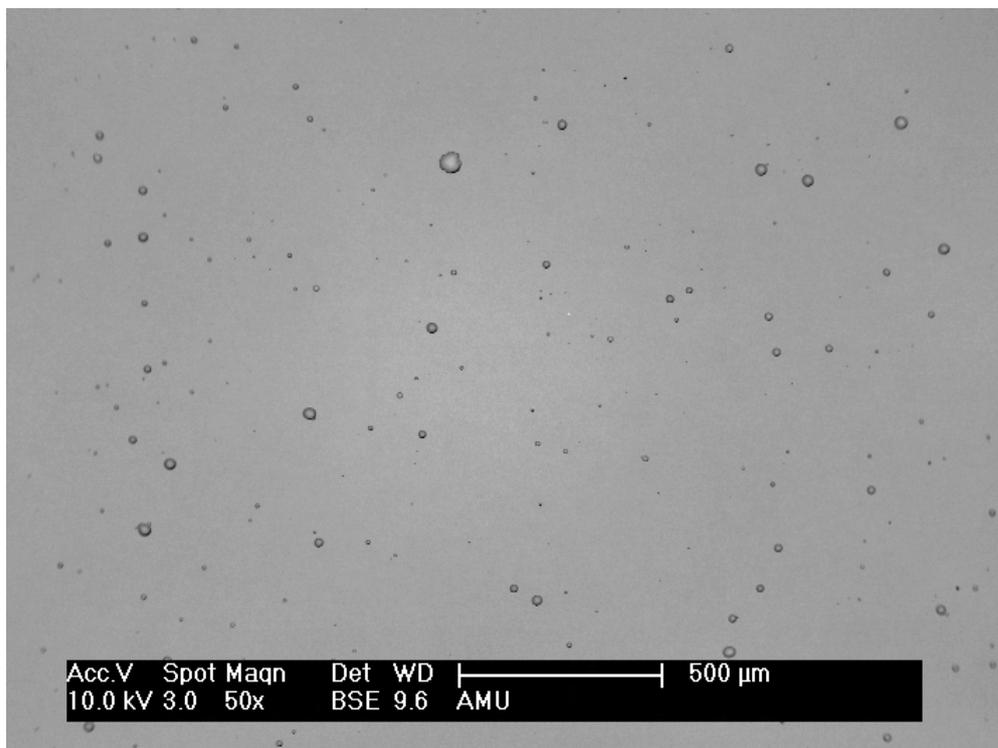


Abbildung 8.24: REM-Aufnahme der Oberfläche einer ohne Pufferschicht auf einem 3C-SiC-Pseudosubstrat abgeschiedenen ZnO-Schicht in geringerer Vergrößerung. Auf der Oberfläche hat sich eine Vielzahl unterschiedlich großer Droplets niedergeschlagen. Eine Auszählung liefert eine Dropletflächendichte von $6 \times 10^5 / \text{cm}^2$.

8.3.4 Innere Struktur und Grenzflächen

Neben der inneren Struktur der ZnO-Schicht ist die Morphologie der Grenzfläche zwischen dem 3C-SiC-Pseudosubstrat und der darauf abgeschiedenen ZnO-Schicht von besonderem Interesse, da die Nukleation von ZnO auf SiC entscheidend das weitere Wachstum beeinflusst. Zunächst soll die Struktur der ZnO-Schicht anhand der XTEM-Aufnahmen in Abbildung 8.25 diskutiert werden.

Wie im Falle der Abscheidung von ZnO auf Saphirsubstraten lässt sich auch auf 3C-SiC-Pseudosubstraten ein kolumnares Wachstum mit lateralen Korngrößen bis zu 500 nm beobachten. Besonders deutlich wird dies in der Dunkelfeldaufnahme in Abbildung 8.25b, in der einzelne ZnO-Säulen hell erscheinen. Für die Aufnahme wurde die Probe um 4° aus einer niedrig induzierten Zonenachse herausgekippt. Der deutliche Twist zwischen einzelnen Säulen (Pfeil in Abbildung 8.25b) trägt wesentlich zur großen Halbwertsbreite der Rockingkurven bei.

Wie im Falle von ZnO-Schichten auf Saphir kann man auch hier ein Überwachsen von leicht fehlorientierten, d.h. um die Substratnormale verdrehten, Kristalliten beobachten. Deutlich sichtbar ist eine hohe Dichte an ausgedehnten Defekten in der ZnO-Schicht (zu erkennen an den Kontrastvariationen innerhalb der Körner), die ebenfalls zu den großen Halbwertsbreiten der Rockingkurven beitragen dürfte. Auch die bei der Epitaxie auf Saphir beobachtete Aufrauung der Oberfläche und Facettierung der einzelnen ZnO-Körner ist in der Hellfeldaufnahme in Abbildung 8.25a zu beobachten.

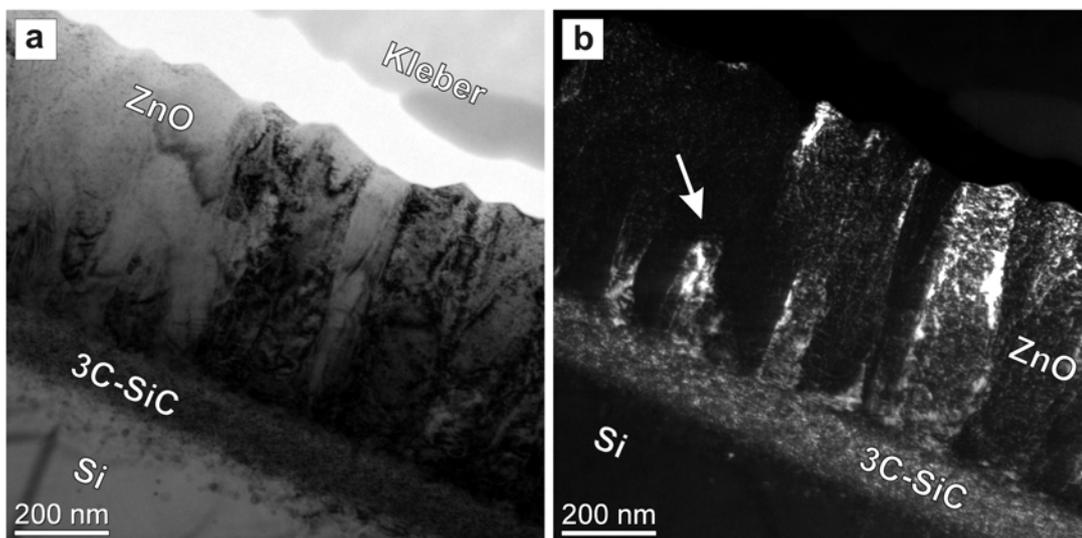


Abbildung 8.25: XTEM-Hellfeldaufnahme (a) und korrespondierende ZnO-Dunkelfeldaufnahme (b) einer ohne Pufferschicht auf einem 3C-SiC-Pseudosubstrat abgeschiedenen ZnO-Schicht. Beide Aufnahmen erfolgten, nachdem die Probe um 4° aus einer niedrig induzierten Zonenachse gekippt wurde, um fehlorientierte Kristallite durch ihren Bragg-Kontrast sichtbar zu machen. In (b) erscheinen diese Kristallite hell. Für (b) wurden zwei benachbarte SiC- und ZnO-Reflexe benutzt, weswegen auch die SiC-Schicht hell erscheint. Oft kann auch ein Überwachsen fehlorientierter Körner beobachtet werden. Eine solche Stelle ist in (b) mit einem Pfeil markiert.

Abbildung 8.26 zeigt eine Defokussierungsserie der Grenzfläche zwischen 3C-SiC und der ZnO-Schicht. Dabei zeigen sich im Unterfokus ($-16 \mu\text{m}$) helle, im Überfokus ($+13 \mu\text{m}$) dunkle Kontraste direkt an der Grenzfläche zwischen SiC und ZnO. Das Auftreten und die Art dieser Kontraste weisen auf die Existenz von Hohlräumen mit einer Ausdehnung von einigen Nanometern hin.

Für die Entstehung dieser Grenzflächenhohlräume sind mehrere Ursachen denkbar. Man kann z.B. annehmen, daß die relativ hohe initiale RMS-Rauigkeit des 3C-SiC-Substrats von etwa 1,3 nm zu einer schlechten Benetzung der Oberfläche im Anfangsstadium des ZnO-Wachstums führt. Eine stark eingeschränkte Diffusion würde dazu führen, daß Vertiefungen in der Wachstumsoberfläche nicht aufgefüllt, sondern eher lateral überwachsen werden.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit besteht in der Diffusion von Sauerstoff an die stark gestörte Wachstumsoberfläche, wobei es beim Überschreiten einer gewissen Sauerstoffkonzentration zur Ausscheidung von Gasblasen kommt, aus denen im Folgenden der Sauerstoff ausdiffundiert und Hohlräume hinterlässt.

Auch die Existenz von Siliziumausscheidungen in der Oberfläche des 3C-SiC-Pseudosubstrats könnte eine starke Aufrauung bewirken. Da Zink, wie viele andere Metalle, mit Silizium ein niedrigschmelzendes Eutektikum bildet ($T_E \approx 420 \text{ }^\circ\text{C}$) [80], ist es vorstellbar, daß bei typischen Wachstumstemperaturen von $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$ Teile der Oberfläche durch Bildung eines Zink-Silizium-Eutektikums aufschmelzen und somit zu einer unregelmässigen Oberfläche führen. Im Extremfall können so durch stark gestörtes Wachstum und laterales Überwachsen von gebildeten Gruben Hohlräume entstehen. Dies wird auch im Falle der Abscheidung von GaN mittels IBAMBE (siehe Abschnitt 6.2) beobachtet.

Auch für die im Vergleich zur Abscheidung auf Saphir schlechteren kristallinen Eigenschaften, welche sich in größeren Breiten der (0002)-ZnO-Rockingkurve ausdrücken, liefert die Beobachtung dieser Grenzflächenhohlräume eine Erklärung.

In hochaufgelösten TEM-Aufnahmen wie in Abbildung 8.27 ist zu erkennen, daß es neben der Ausbildung von Hohlräumen zur Bildung einer dünnen, wenige Nanometer dicken amorphen Schicht zwischen 3C-SiC und ZnO kommt. Es ist anzunehmen, daß diese amorphe Schicht erst später durch die Entstehung einer Oxidschicht durch Diffusion von Sauerstoff an die SiC-ZnO-Grenzfläche entsteht. Die Bildung einer solchen amorphen Oxidschicht wird z.B. auch bei der Abscheidung von Yttrium-Zirkon-Oxid (YSZ) auf Silizium mittels PLD beobachtet, wobei aus den guten kristallinen Eigenschaften der YSZ-Schicht geschlossen werden kann, daß die Siliziumoberfläche bei Beginn der Abscheidung noch kristallin ist [177].

Im Vergleich zu ZnO-Schichten aus Saphir ist festzustellen, daß die Grenzfläche im Falle einer Abscheidung auf 3C-SiC-Pseudosubstraten deutlich rauher ist, was sich mit der relativ hohen Ausgangsrauigkeit der Pseudosubstrate von etwa 1,3 nm erklären lässt.

Wie im Falle der Abscheidung AlN bzw. GaN mittels MOCVD ist auch hier festzustellen, daß Stapelfehler in der 3C-SiC-Schicht des Pseudosubstrats nicht in die mittels PLD aufgewachsene ZnO-Schicht übernommen werden. Dies erklärt auch, warum die Breite der (0002)ZnO-Rockingkurve mit $0,783^\circ$ wesentlich geringer als die Breite der (111)SiC-Rockingkurve des Substrats mit $2,5^\circ$ ist.

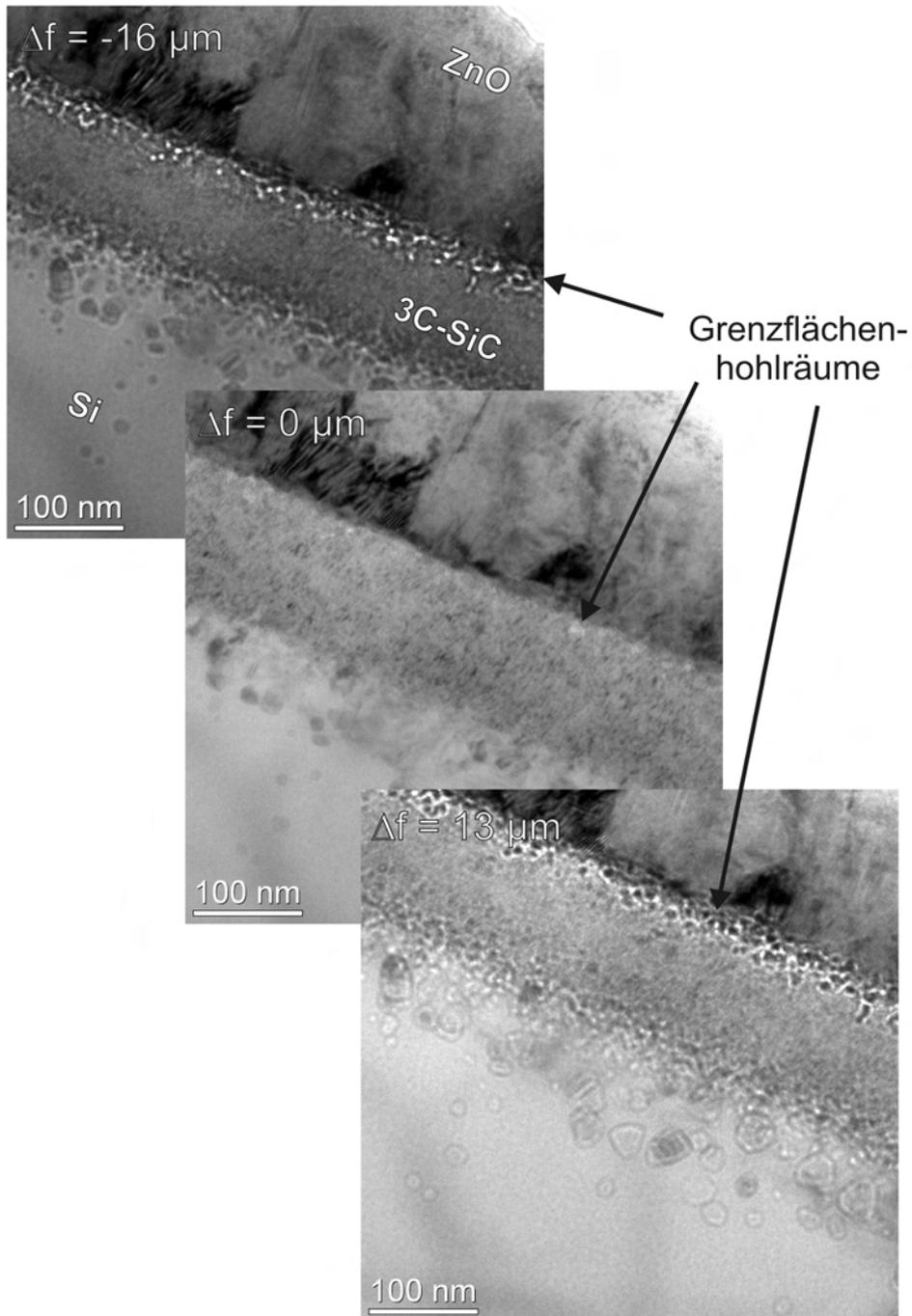


Abbildung 8.26: Defokussierungsserie der Probe aus Abbildung 8.25 bei Defokuswerten von $\Delta f = -16 \mu\text{m}$, $0 \mu\text{m}$ und $+13 \mu\text{m}$. Durch ihren Phasenkontrast treten wenige Nanometer große Grenzflächenhohlräume im Unterfokus hell und im Überfokus dunkel in Erscheinung.

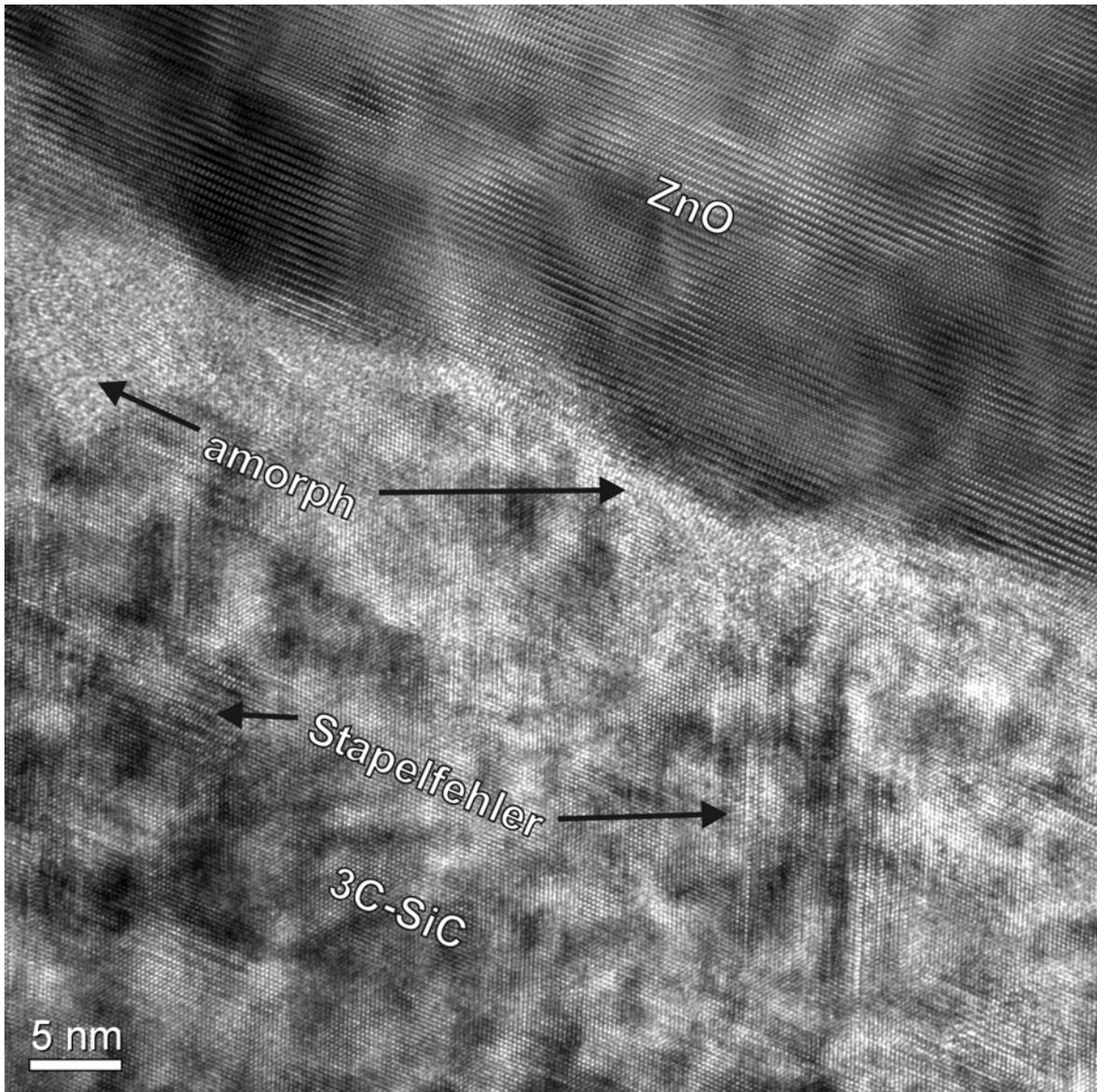


Abbildung 8.27: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen ZnO und 3C-SiC einer ohne Pufferschicht auf einem Pseudosubstrat abgeschiedenen ZnO-Schicht, beobachtet entlang $[110]$ SiC bzw. $[11\bar{2}0]$ ZnO. Direkt an der Grenzfläche ist die Ausbildung einer dünnen amorphen Schicht zu sehen, Stapelfehler aus der 3C-SiC-Schicht werden nicht in die ZnO-Schicht übernommen.

8.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Abscheidung von epitaktischem ZnO auf (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten mittels PLD demonstriert und diskutiert. Zum Vergleich und für eine grobe Abschätzung günstiger Depositionsbedingungen wurden epitaktische ZnO-Filme auch auf Saphir hergestellt.

Im Falle der Abscheidung auf Saphir wurden stöchiometrische und epitaktisch orientierte ZnO-Schichten erzielt. Die strukturell beste, bei 675 °C abgeschiedene ZnO-Schicht weist einen sehr geringen Anteil an fehlorientierten ZnO-Körnern auf und zeigt in Messungen der (0002)ZnO-Rockingkurve eine Halbwertsbreite von $0,307^\circ$. Dies liegt im Bereich der in der Literatur berichteten Werte für eine PLD-Abscheidung von ZnO-Schichten auf Saphir ohne Verwendung von Pufferschichten [86, 95]. Eine deutliche Verbesserung der kristallinen Eigenschaften kann über die Abscheidung einer bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken und tieferen Temperaturen abgeschiedenen ZnO-Pufferschicht erreicht werden [174, 176] und sollte in weiteren Experimenten untersucht werden.

In TEM-Untersuchungen zeigt sich ein kolumnares Wachstum, wobei die Grenzfläche zwischen Saphir und ZnO-Schicht nahezu atomar glatt bleibt. Die einzelnen ZnO-Kristallite haben eine mittlere laterale Ausdehnung im Bereich von etwa 100 - 280 nm und sind an der Oberfläche facettiert. Dies resultiert in einer RMS-Oberflächenrauigkeit im Bereich von ~ 15 nm bis ~ 76 nm, wobei die kleinsten Werte bei tiefen Temperaturen erreicht werden.

Die Abscheidung von ZnO auf ionenstrahlsynthetisierten, (111)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten resultiert ebenfalls in epitaktischen ZnO-Schichten. Im Gegensatz zum Wachstum auf Saphirsubstraten sind hier keinerlei fehlorientierte Kristallite festzustellen. Allerdings zeigen Messungen der (0002)ZnO-Rockingkurve eine schlechtere kristalline Perfektion an. TEM-Untersuchungen legen die Vermutung nahe, daß dies in der hohen Rauigkeit der 3C-SiC-Pseudosubstrate und im Auftreten von Grenzflächenhohlräumen begründet ist. Eine schlüssige Erklärung für die Bildung dieser Grenzflächenhohlräume kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden und sollte in folgenden Arbeiten näher untersucht werden. Es kann davon ausgegangen werden, daß eine Optimierung der Rauigkeit der Pseudosubstrate sowie die Vermeidung der Bildung von Grenzflächenhohlräumen zu deutlich besseren ZnO-Schichten führen wird.

Wie bei den auf Saphir abgeschiedenen ZnO-Schichten zeigt sich auch hier ein kolumnarer Wachstumsmodus mit facettierten Kristalliten. REM-Aufnahmen zeigen, daß Risse entlang $[11\bar{2}0]$ ZnO entstehen, wobei die Risse im Gegensatz zum Wachstum von GaN auf 3C-SiC-Pseudosubstraten mittels MOCVD nicht bis in die SiC-Schicht bzw. ins Siliziumsubstrat reichen. Da der Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen ZnO und Silizium lediglich 12% beträgt, erscheint eine Erklärung über thermisch induzierte Spannungen beim Abkühlen unwahrscheinlich. Die genaue Ursache für das Aufreißen der ZnO-Schichten muss daher noch ermittelt werden. Ebenso sollte die Eignung des in Kapitel 7 vorgeschlagenen Verfahrens zur Spannungsrelaxation im 3C-SiC-Pseudosubstrat zur Rißvermeidung geprüft werden.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden großflächige, epitaktische 3C-SiC-Filme auf Si(100) und Si(111) durch Ionenstrahlsynthese hergestellt und auf ihre wesentlichen strukturellen und kristallinen Eigenschaften untersucht. Diese 3C-SiC/Si-Strukturen sollen als SiC-Pseudosubstrate für das homo- und heteroepitaktische Wachstum anderer Verbindungshalbleiter eingesetzt werden. Die Eignung dieser Pseudosubstrate hierfür wurde anhand verschiedener epitaktischer Systeme und Abscheidungsverfahren überprüft. Hierzu wurde in einem weiteren Schritt die homoepitaktische Abscheidung von 3C-SiC mittels C_{60} -MBE und die heteroepitaktische Abscheidung von hexagonalen GaN-Schichten mittels MOCVD und IBAMBE detailliert untersucht. Der Vergleich der strukturellen und kristallinen Eigenschaften mit in der Literatur dokumentierten Daten erlaubt für diese Materialien eine gute Einschätzung des Potentials der 3C-SiC-Pseudosubstrate für die Anwendung als alternatives Substrat. Die neuen 3C-SiC-Pseudosubstrate ermöglichen auch noch weitgehend unbekannte epitaktische Systeme zu untersuchen: Neben 3C-SiC und hexagonalem GaN wurden erstmalig hexagonale ZnO-Schichten auf (111)-orientierten Pseudosubstraten mittels PLD und kubische GaN-Schichten auf (001)-orientierten Pseudosubstraten mittels IBAMBE abgeschieden und analysiert.

Im ersten Teil der Arbeit wird das inzwischen patentierte Verfahren zur Herstellung von 3C-SiC-Pseudosubstraten [10, 11] noch einmal vorgestellt. Untersuchungen der strukturellen Eigenschaften nach den einzelnen Prozessschritten erlauben eine Optimierung der Pseudosubstrate hinsichtlich ihrer Eignung als Substrat für die Epitaxie verschiedener Halbleitermaterialien. So stellt sich z.B. die Zusammensetzung der Atmosphäre beim zur Erzeugung einer geschlossenen epitaktischen 3C-SiC-Schicht notwendigen Temperschritt als kritisch für die Oberflächenrauigkeit der freigelegten SiC-Oberfläche heraus.

XRD- und TEM-Untersuchungen zeigen, daß etwa 80 nm dicke polytypenreine, epitaktische 3C-SiC-Schichten ohne die oft bei der CVD bzw. MBE von SiC auf Silizium beobachtete Zwillingsbildung entstehen. Die relativ große Halbwertsbreite der Rockingkurve ($\Delta\omega(002)_{3C-SiC} = 2,5^\circ$) zeigt eine hohe Dichte an Defekten in der SiC-Schicht an, und tatsächlich findet man in hochaufgelösten XTEM-Untersuchungen eine hohe Dichte an Stapelfehlern auf (111)-Ebenen. Durch Optimierung der Zusammensetzung der Tempergasatmosphäre lassen sich nach Amorphisierung der Siliziumdeckschicht sowie eines Teils der

vergrabenen SiC-Schicht und nachfolgendem naßchemischem Ätzen glatte Oberflächen mit einer niedrigen RMS-Rauhigkeit von 0,65 nm (Rasterweite $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) erreichen.

Mittels optischer Mikroskopie festgestellte Unterätzungen der SiC-Schicht konnten durch REM- und begleitende EDX- sowie SIMS-Untersuchungen auf eine implantierte Aluminiumkontamination zurückgeführt und durch Veränderungen am Ionenimplanter um mindestens eine Größenordnung auf eine Flächendichte von etwa $2\text{-}3 \times 10^3 /\text{cm}^2$ reduziert werden. Eine weitere Verringerung der Flächendichte dieser Defekte wird durch Synthese der vergrabenen SiC-Schicht in einem kontaminationsfreien Ionenimplanter erwartet.

Neben (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten wurden erstmals auch großflächige (111)-orientierte Pseudosubstrate hergestellt und umfassend charakterisiert, da hierauf ein Wachstum von hexagonalem GaN und ZnO mit geringer Gitterfehlpassung möglich ist. Im Wesentlichen weisen diese Pseudosubstrate die selben strukturellen und kristallinen Eigenschaften wie (001)-orientierte Pseudosubstrate auf. So sind auch diese Schichten epitaktisch und polytypenrein und weisen keinerlei feststellbare Zwillingsbildung auf. Lediglich die minimal erreichbare RMS-Oberflächenrauhigkeit liegt mit 1,27 nm deutlich über der der (001)-orientierten Pseudosubstrate. Die Ursache hierfür wurde bisher nicht untersucht und die Temperaturbedingungen für eine minimale Oberflächenrauhigkeit noch nicht optimiert, da dieses Thema erst für eine technologische Umsetzung des Verfahrens wirklich wichtig wird.

Zur Klärung der Frage, ob (001)-orientierte 3C-SiC-Pseudosubstrate für die Homoepitaxie von 3C-SiC-Schichten geeignet sind, wurden mittels C_{60} -MBE 3C-SiC-Schichten unter Verwendung verschiedener Depositionsparameter, insbesondere unter Variation des Verhältnisses von Silizium- zu C_{60} -Fluß, gewachsen. Zum Vergleich wurden Schichten auf (111)-orientierten Siliziumsubstraten abgeschieden. Dabei wurde festgestellt, daß es durch eine starke Aufrauung der Siliziumoberfläche beim initialen Karbonisierungsschritt zur Bildung eines hohen Anteils von Zwillingen erster und zweiter Ordnung kommt. Somit konnten auf Silizium nur 3C-SiC-Schichten mit relativ schlechten kristallinen Eigenschaften hergestellt werden.

Auf (001)-orientierten 3C-SiC-Pseudosubstraten konnte gezeigt werden, daß das Verhältnis von Silizium- zu C_{60} -Fluß beim Wachstum entscheidenden Einfluß auf die Bildung von Stapelfehlern bzw. Zwillingen auf (111)-Ebenen hat. Unter leicht siliziumreichen Abscheidungsbedingungen gelang es, Stapelfehler und Zwillinge weitestgehend zu vermeiden. Bereits durch Aufwachsen einer nur 20 nm dicken 3C-SiC-Schicht mittels C_{60} -MBE liessen sich deutlich verbesserte kristalline Eigenschaften nachweisen. Bei Abscheidung einer etwa 200 nm dicken 3C-SiC-Schicht mit einem Si:C-Flußverhältnis von 1:1 konnten zwar zahlreiche Zwillingslamellen beobachtet werden, allerdings verringerte sich die Halbwertsbreite der (002)3C-SiC-Rockingkurve von $2,5^\circ$ für das unbeschichtete Substrat auf $1,1^\circ$. Dies zeigt, daß durch eine homoepitaktische Abscheidung von 3C-SiC im Vergleich zum Pseudosubstrat deutlich defektreduzierte Schichten gewachsen werden können. Im Zuge zukünftiger Experimente sollte untersucht werden, ob mittels CVD anstelle von MBE dickere und eventuell auch bessere 3C-SiC-Schichten gewachsen werden können.

Da (111)-orientierte 3C-SiC-Pseudosubstrate durch ihren Gittermisfit ein geeignetes Material für die Abscheidung von hexagonalen GaN-Schichten darstellen, wurden GaN-Schichten mittels MOCVD und IBAMBE gewachsen.

Im Falle der unter Verwendung eines dünnen AlN-Puffers mittels MOCVD gewachsenen Schichten ergibt sich ein ausgeprägtes zweidimensionales Wachstum, was auch zu guten kristallinen Eigenschaften führt. So sind die auf (111)-orientierten Pseudosubstraten deponierten GaN-Schichten einkristallin und polytypenrein. Ein Vergleich mit parallel auf Saphir und 6H-SiC abgeschiedenen GaN-Schichten zeigt, daß die Halbwertsbreiten der (0002)GaN-Rockingkurven im selben Bereich liegen ($\Delta\omega(0002)\text{GaN}_{6\text{H-SiC}} = 288 \text{ arcsec}$, $\Delta\omega(0002)\text{GaN}_{\text{Saphir}} = 353 \text{ arcsec}$, $\Delta\omega(0002)\text{GaN}_{\text{IBS-3C-SiC}} = 544 \text{ arcsec}$). Insbesondere ist bereits ohne Optimierung der Depositionsparameter die gemessene Halbwertsbreite der (0002)GaN-Rockingkurve geringer als der geringste auf Siliziumsubstraten mittels MOCVD erreichte Wert ($\Delta\omega(0002)\text{GaN}_{(111)\text{Si}} = 656 \text{ arcsec}$)[71].

Mittels TEM durchgeführte Analysen der Versetzungsdichten ergeben im Rahmen des Fehlers eine in etwa gleiche Versetzungsdichte für die GaN-Schichten auf Saphir und dem 3C-SiC-Pseudosubstrat von wenigen $10^9 / \text{cm}^2$. Dieses Ergebnis lässt erwarten, daß mittels MOCVD auf 3C-SiC(111)-Pseudosubstraten gewachsene GaN-Schichten für die Realisierung optoelektronischer Bauteile geeignet sind.

Problematisch ist die beobachtete Reißbildung der GaN-Schichten auf den Pseudosubstraten durch den großen Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen GaN und Silizium. Die beim Abkühlen induzierte tensile Verspannung kann zu etwa 2 GPa abgeschätzt werden, was beim Abkühlen nach der Deposition zu einem Aufreißen der Schicht führt. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt und zum Patent angemeldet, welches durch Implantation von He-Ionen und Ausbildung einer Defektstruktur aus Hohlräumen und Versetzungen bzw. Stapelfehlern in einem angeschlossenen Tempersschritt zu einer teilweisen Entkopplung der 3C-SiC-Schicht vom Siliziumsubstrat führt. Der Verspannungszustand der 3C-SiC-Schicht nach der Freilegung erlaubt über HRXRD-Messungen die Untersuchung der spannungsrelaxierenden Wirkung dieses Verfahrens. Durch alleinige Implantation von He-Ionen kann so eine Reduktion dieses Spannungszustandes auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes erreicht werden. Es zeigt sich jedoch, daß eine so hergestellte Schichtstruktur nicht stabil gegenüber den Bedingungen bei einer MOCVD-Abscheidung von GaN ist. Es kommt durch die hohen Prozesstemperaturen nach einiger Zeit zur Ostwald-Reifung der Hohlräume und Auflösung der erzeugten Defektstrukturen.

Eine Koimplantation von Sauerstoff in die Tiefe, in der die Hohlräume gebildet werden sollen, sorgt im folgenden Tempersschritt zur Stabilisierung der Hohlräume und die Defektstruktur aus Stapelfehlern bzw. Versetzungsringen bleibt erhalten. Mit diesem Verfahren ist ein Abbau der ursprünglichen Verspannung der 3C-SiC-Schicht um etwa eine Größenordnung möglich. Der Versuch ein lediglich mit Helium und Sauerstoff implantiertes und nicht getempertes 3C-SiC-Pseudosubstrat mittels MOCVD mit GaN zu beschichten zeigte, daß der, in der MOCVD als Trägergas eingesetzte Wasserstoff zum Ausheilen der für die Relaxation notwendigen Stapelfehler bzw. Versetzungsringe führt. Daraus kann gefolgert werden, daß die Erzeugung der Hohlräume und ausgedehnter Defekte vor einer MOCVD-Abscheidung stattfinden muss. Eine Analyse von auf diese Art deponierten GaN-Schichten dauert noch an.

Neben MOCVD wurde auch die IBAMBE als alternative Niedertemperatur-Abscheidungs-methode für hexagonale GaN-Schichten auf (111)-orientierten Pseudosubstraten gewählt. Hier zeigt sich, daß bei einem optimierten Ga:N-Verhältnis epitaktische und phasenreine hexagonale GaN-Schichten gewachsen werden können. XRD-Messungen zeigen, daß die kristallinen Eigenschaften im Vergleich zu mittels MOCVD synthetisierten Schichten deutlich schlechter sind. In REM- und TEM-Analysen der Oberflächenmorphologie und der inneren Struktur zeigt sich, daß es zu dreidimensionaler Nukleation von GaN auf der Oberfläche des Pseudosubstrats kommt, was prinzipiell zu schlechteren kristallinen Eigenschaften führt. Zusätzlich konnten Grenzflächenhohlräume zwischen 3C-SiC und GaN festgestellt werden, was ebenfalls in einem gestörten Wachstum zu Beginn der Abscheidung und nachfolgend zu einer relativ hohen Defektdichte in der GaN-Schicht resultiert. Es ist anzunehmen, daß die relativ hohe Rauigkeit der Pseudosubstrate für dieses gestörte dreidimensionale Wachstum verantwortlich ist. Es wird daher erwartet, daß deutlich bessere GaN-Schichten mittels IBAMBE auf chemisch-mechanisch polierten 3C-SiC-Pseudosubstraten möglich sind [147]. Diese Politur erfordert allerdings eine dedizierte Apparatur, die bisher nur sporadisch zugänglich war.

Da die Wachstumstemperaturen bei der IBAMBE von GaN deutlich niedriger als bei der MOCVD und somit im Stabilitätsbereich der kubischen GaN-Phase liegen, konnten neben hexagonalen auch kubische GaN-Schichten auf (001)-orientierten Pseudosubstraten hergestellt werden. Strukturell weisen diese Schichten ähnliche Eigenschaften wie die hexagonalen, mittels IBAMBE deponierten Schichten auf, insbesondere beobachtet man auch hier ein dreidimensionales Wachstum und Grenzflächenhohlräume. Ein Vergleich mit GaN-Schichten, die mittels plasmagestützter MBE auf GaAs und einkristallinen 3C-SiC-Substraten [160] gewachsen wurden [162], ergibt eine ähnlich gute kristalline Qualität. So erreicht z.B. die Breite der (002)c-GaN-Rockingkurve der auf dem Pseudosubstrat mittels IBAMBE abgeschiedenen Schicht mit $0,88^\circ$ fast den Wert einer auf GaAs abgeschiedenen GaN-Schicht von $0,70^\circ$. Durch Bereitstellung von Pseudosubstraten mit optimierter Oberflächenrauigkeit kann auch hier von einer deutlichen Verbesserung der strukturellen und kristallinen Eigenschaften ausgegangen werden.

Ein weiterer Halbleiter mit großer direkter Bandlücke ist ZnO. Durch seine hohe Exzitonenergie von 60 meV wird er intensiv als Material zur Herstellung von effizienten UV-Laserdioden diskutiert. Auch für die Heteroepitaxie von ZnO sind (111)-orientierte 3C-SiC-Pseudosubstrate gut geeignet, da die Gitterfehlpassung mit $\sim 5\%$ deutlich niedriger als beim häufig als Substrat eingesetzten Saphir ist.

Um die strukturellen und kristallinen Eigenschaften von auf 3C-SiC-Schichten abgeschiedenen ZnO-Schichten mit Schichten auf Saphir zu vergleichen, wurden zunächst einige ZnO-Schichten mittels PLD auf Saphir abgeschieden. Ein Vergleich der wesentlichen Eigenschaften (Oberflächenmorphologie, Halbwertsbreite der (0002)ZnO-Rockingkurve, innere Struktur) ergibt, daß die auf Saphir synthetisierten ZnO-Schichten ähnliche Eigenschaften aufweisen wie die unter ähnlichen Bedingungen ablatierten Schichten anderer Gruppen.

Auf 3C-SiC(111)-Pseudosubstraten mittels PLD gewachsene ZnO-Schichten sind hexagonal, epitaktisch orientiert und es gibt keine Hinweise auf Fremdphasen. Wie bei der IBAMBE von GaN zeigen sich auch hier Grenzflächenhohlräume. Wie im Falle von ZnO-Schichten

auf Saphir findet man ein kolumnares Wachstum einer geschlossenen ZnO-Schicht. Die im Vergleich zu ZnO-Schichten auf Saphir schlechteren Texturwerte werden wie bei der IBA-MBE von GaN auf die durch Grenzflächenhohlräume gestörte Nukleation der ZnO-Schicht zurückgeführt.

Alle hier gewählten Beispiele zeigen, daß die 3C-SiC(111)- und 3C-SiC(001)-Pseudosubstrate vielversprechende Template für die zukünftige Erzeugung epitaktischer Schichten darstellen, daß aber auch die jeweiligen Prozessbedingungen auf diese Substrate noch angepasst werden müssen. Ein wichtiges Thema für die weitere Entwicklung dieser Schichten wird die Glättung der SiC-Oberflächen und die Einstellung ihrer Benetzbarkeit sein.

Literaturverzeichnis

- [1] J.W. PALMOUR, H.S. KONG, R.F. DAVIS. *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 2168.
- [2] <http://www.infineon.com/cgi-bin/ifx/portal/ep/programView.do?channelId=-64630&programId=42042&programPage=%2Fep%2FparametricSearch%2Fsearch.jsp&pageTypeId=17099>.
- [3] S. NAKAMURA, M. SENOH, T. MUKAI. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L8.
- [4] S. NAKAMURA, T. MUKAI, M. SENOH. *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1687.
- [5] S. NAKAMURA, M. SENOH, S. NAGAHAMA, N. IWASA, T. YAMADA, T. MAST-SUSHITA, H. KIYOKU, Y. SUGIMOTO. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L74.
- [6] Y.M. TAIROV, V.F. TSVETKOV. *J. Cryst. Growth* **43** (1978) 209.
- [7] J.K.N. LINDNER. *Nucl. Instr. and Meth. B* **178** (2001) 44.
- [8] J.K.N. LINDNER: *The Formation of SiC Thin Films by Ion Beam Synthesis and Other Techniques: A Review*. Habilitationsschrift, 2003.
- [9] J.K.N. LINDNER: *In: W.J. CHOYKE, H. MATSUNAMI, G. PENSL (EDS.): Silicon Carbide: Recent Major Advances*. Springer, 2004.
- [10] W. ATTENBERGER. Dissertation, Universität Augsburg, 2002.
- [11] W. ATTENBERGER, J.K.N. LINDNER, B. STRITZKER. Patent Nr. WO 03/034484.
- [12] D.C. LOOK, B. CLAFLIN, YA.I. ALIVOV, S.J. PARK. *Phys. stat. sol. (a)* **201** (2004) 2203.
- [13] S. SCHREIBER. Dissertation, Universität Augsburg, 2006.
- [14] Y. GOLDBERG, M.E. LEVINSHTEIN, S.L. RUMYANTSEV: *Silicon Carbide (SiC)*. *In: Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [15] L.S. RAMSDELL. *Am. Mineral.* **32** (1947) 64.
- [16] P.G. NEUDECK: *SiC Technology*. *In: The VLSI Handbook*. CRC Press, Inc., 2000.

- [17] D.J. SPRY, P. NEUDECK, R. OKOJIE, L.-Y. CHEN, G. BEHEIM, R. MEREDITH, W. MUELLER, T. FERRIER. High Temperature Electronics Conference (HITEC) 2004.
- [18] L. HOFFMANN, G. ZIEGLER, D. THEIS, C. WEYRICH. J. Appl. Phys. **53** (1982) 6962.
- [19] http://www.cree.com/products/power_docs2.htm.
- [20] A. AGARWAL, R. SINGH, S.-H. RYU, J. RICHMOND, C. CAPELL, S. SCHWAB, B. MOORE, J. PALMOUR: *600V, 1 - 40 A, Schottky Diodes in SiC and Their Applications*. <http://www.cree.com/products/pdf/PWRTechnicalPaper1.pdf>, 2002.
- [21] S.G. MÜLLER, R.C. GLASS, H.M. HOBGOOD, V.F. TSVETKOV, M. BRADY, D. HENSHALL, D. MALTA, R. SINGH, J. PALMOUR, J.C.H. CARTER. Mat. Sci. Eng. B **80** (2001) 327.
- [22] K. RÜSCHENSMIDT, H. BRACHT, M. LAUBE, N.A. STOLWIJK, G. PENSL. Physica B **308-310** (2001) 734.
- [23] G.L. HARRIS: *Oxidation of SiC*. In: *Properties of Silicon Carbide*. INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 1995.
- [24] Y.M. TAIROV, V.F. TSVETKOV. J. Cryst. Growth **52** (1981) 150.
- [25] <http://www.cree.com/products/pdf/MAT-CATALOG.00H.pdf>.
- [26] K. SEMMELROTH, M. KRIEGER, G. PENSL, H. NAGASAWA, R. PÜSCHE, M. HUNDHAUSEN, L. LELY, M. NERDING, H.P. STRUNK. Mat. Sci. Forum **457-460** (2004) 151.
- [27] P. RAI-CHOUDHURY, N.P. FORMIGONI. J. Electrochem. Soc. **116** (1969) 1440.
- [28] J.D. PARSONS, R.F. BUNSHA, O.M. STAFFSUDD. Sol. State Tech. **28** (1985) 133.
- [29] S. NISHINO, J.A. POWELL, H.A. WILL. Appl. Phys. Lett. **42** (1983) 460.
- [30] S. NISHINO, J. SARAIE: *Heteroepitaxial Growth of Cubic SiC on a Si Substrate Using the Si₂-H₆-C₂H₂-H₂ System* In: *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide II*. Springer-Verlag, 1989.
- [31] I. GOLECKI, F. REIDINGER, J. MARTI. Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 1703.
- [32] G. KRÖTZ, W. KEGNER, G. MÜLLER, H.W. GRUENINGER, L. SNITH, B. LEESEC, A. JONES, S. RUSHWORTH. Mat. Sci. Eng. B **29** (1995) 154.
- [33] A.J. STECKL, C. YUAN, J.P. LI, M.J. LOBODA. Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 3347.
- [34] C. YUAN, A.J. STECKL, M.J. LOBODA. Appl. Phys. Lett. **64** (1993) 3000.
- [35] J.-H. BOO, K.-S. YU, M. LEE, Y. KIM. Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 3486.

- [36] K.-W. LEE, K.S. YU, Y. KIM. *J. Cryst. Growth* **179** (1997) 153.
- [37] W. ATTENBERGER, J.K.N. LINDNER, V. CIMALLA, J. PEZOLDT. *Mater. Sci. and Eng.* **B61** (1999) 544.
- [38] A.V. HAMZA, M. BALOOCH, M. MOALEM. *Surf. Sci.* **317** (1994) L1129.
- [39] R. SCHOLZ, U. GÖSELE, E. NIEMANN, F. WISCHMEYER. *Appl. Phys. A* **64** (1997) 115.
- [40] K. ZEKENDES, V. PAPAIOANNOU, B. PECZ, J. STOEMENOS. *J. Cryst. Growth* **157** (1995) 392.
- [41] S. SCHREIBER. Diplomarbeit, Universität Augsburg, 1999.
- [42] C. FÖRSTER, V. CIMALLA, O. AMBACHER, J. PEZOLDT. *Mat. Sci. Forum* **483** (2005) 201.
- [43] H. IWATA, U. LINDEFELT, S. OBERG, P.R. BRIDDON. *Mater. Sci. Forum* **389** (2002) 439.
- [44] M.H. HONG, A.V. SAMANT, P. PIROUZ. *Mater. Sci. Forum* **338** (2000) 513.
- [45] Y. ABE, J. KOMIYAMA, S. SUZUKI, H. NAKANISHI. *J. Cryst. Growth* **283** (2005) 41.
- [46] J.K.N. LINDNER, B. STRITZKER. *Nucl. Instr. and Meth. B* **148** (1999) 528.
- [47] J.K.N. LINDNER, B. STRITZKER. *Nucl. Instr. and Meth. B* **147** (1999) 249.
- [48] J.K.N. LINDNER. *Appl. Phys. A* **77** (2003) 27.
- [49] M. LESZCZYNSKI, H. TEISSEYRE, T. SUSKI, I. GRZEGORY, M. BOCKOWSKI, J. JUN, S. POROWSKI, K. PAKULA, J.M. BARANOWSKI, C.T. FOXON, T.S. CHENG. *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 73.
- [50] H. XIA, Q. XIA, A.L. RUOFF. *Phys. Rev. B* **47** (1993) 12925.
- [51] W. SEIFERT, A. TEMPEL. *Kristall. Tech.* **9** (1974) 1213.
- [52] Q. GUO, A. YOSHIDA. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 2453.
- [53] A. TARAKJI, X. HU, A. KOUDYMOV, G. SIMIN, J. YANG, M.A. KHAN, M.S. SHUR, R. GASKA. *Sol. St. El.* **46** (2002) 1211.
- [54] C.M. WANG, X.L. WANG, G.X. HU, J.X. WANG, H.L. XIAO, J.P. LI. *J. Cryst. Growth* **289** (2006) 415.
- [55] I. GRZEGORY, S. POROWSKI. *Thin Sol. Films* **367** (2000) 281.
- [56] H.M. MANASEVIT, F.M. ERDMANN, W.I. SIMPSON. *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1864.

- [57] D.D. KOLESKE, A.E. WICKENDEN, R.L. HENRY, W.J. DESISTO, R.J. GORMAN. *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 1998.
- [58] S. NAKAMURA. *Jap. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 1705.
- [59] L. AKASAKI, H. AMANO, Y. KOIDE, K. HIRAMATSU, S. SAWAKI. *J. Cryst. Growth* **98** (1989) 209.
- [60] K. UCHIDA, A. WATANABE, F. YANO, M. KOUGUCHI, T. TANAKA, S. MINAGAWA. *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 3487.
- [61] L. SUGIURA. *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 1633.
- [62] J.H. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H. AMANO, C. WETZEL (ED.): *Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors*. INSPEC, London, 1999.
- [63] C.T. FOXON, T.S. CHENG, D. KORAKAKIS, S.V. NOVIKOV, R.P. CAMPION, I. GRZEGORY, S. POROWSKI, M. ALBRECHT, H.P. STRUNK. *MRS Interet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1, G4.11** (1999).
- [64] S.C. JAIN, M. WILLANDER, J. NARAYAN, R. VAN OVERSTAETEN. *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 965.
- [65] S. SIENZ, J.W. GERLACH, T. HÖCHE, A. SIDORENKO, B. RAUSCHENBACH. *Thin Solid Films* **458** (2004) 63.
- [66] S. SIENZ. Dissertation, Universität Leipzig, 2004.
- [67] S. SIENZ, J.W. GERLACH, T. HÖCHE, A. SIDORENKO, T.G. MAYERHÖFER, G. BENNDORF, B. RAUSCHENBACH. *J. Cryst. Growth* **264** (2004) 184.
- [68] M. ILEGEMS. *J. Cryst. Growth* **13/14** (1972) 360.
- [69] V. TALYANSKY, R.D. VISPUTE, R.P. SHARMA, S. CHOOPUN, M.J. DOWNES, T. VENKATESAN, Y.X. LI, L.G. SALAMANCA-RIBA, M.C. WOOD, R.T. LAREAU, K.A. JONES. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **468** (1996) 99.
- [70] A. KROST, A. DADGAR. *Phys. stat. sol. (a)* **194** (2002) 361.
- [71] H. LAHRECHE, P. VENNEGUES, O. TOTTEREAU, M. LAÜGT, P. LORENZINI, M. LEROUX, B. BEAUMONT, P. GIBART. *J. Cryst. Growth* **217** (2000) 13.
- [72] J. CZOCHRALSKI. *Zeitschrift für physikalische Chemie – Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre* **92** (1917) 219.
- [73] T.D. MOUSTAKAS, T. LEI, R.J. MOLNAR. *Physica B* **185** (1993) 36.
- [74] R.C. POWELL, N.-E. LEE, Y.-W. KIM, J.E. GREENE. *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 189.
- [75] L. LIU, J.H. EDGAR. *Mater. Sci. and Eng. R* **37** (2002) 61.

- [76] D. MORELLI, J. HERMANS, C. BEETZ, W.S. WOO, G.L. HARRIS, C. TAYLOR: *Silicon Carbide and Related Materials* In: M.G. SPENCER ET AL.: Institute of Physics Conference Series **N137** (1993) 313.
- [77] P. VICENTE, E. PERNOT, D. CHAUSSENDE, J. CAMASSEL: *Atomic-Step Observations on 6H- and 15R-SiC Polished Surfaces* In: S. YOSHIDA, S. NISHINO, H. HARIMA, T. KIMOTO: *Silicon Carbide and Related Materials 2001*, Mater. Sci. Forum **389-393** (2001) 729.
- [78] <http://www.crystal-is.com/pdfs/2InchAnnouncement.pdf>.
- [79] S.M. EVANS, N.C. GILES, L.E. HALLIBURTON, G.A. SLACK, S.B. SCHUJMAN, L.J. SCHOWALTER. *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 062112.
- [80] TH.B. MASSALSKI, H. OKAMOTO, P.R. SUBRAMANIAN, L. KACPRZAK, W.W. SCOTT (EDS.): *Binary alloy phase diagrams*. ASM International, 1990.
- [81] H. ISHIKAWA, K. YAMAMOTO, T. EGAWA, T. SOGA, T. JIMBO, M. UMENO. *J. Cryst. Growth* **189/190** (1998) 178.
- [82] A. DADGAR, A. STRITTMATTER, J. BLÄSING, M. POSCHENRIEDER, O. CONTRERAS, P. VEIT, T. RIEMANN, F. BERTRAM, A. REIHER, A. KRITSCHIL, A. DIEZ, T. HEMPEL, T. FINGER, A. KASIC, M. SCHUBERT, D. BIMBERG, F.A. PONCE, J. CHRISTEN, A. KROST. *Phys. stat. sol. (c)* **0** (2003) 1583.
- [83] A. DADGAR, M. POSCHENRIEDER, I. DAUMILLER, M. KUNZE, A. STRITTMATTER, T. RIEMANN, F. BERTRAM, J. BLÄSING, F. SCHULZE, A. REIHER, A. KRITSCHIL, O. CONTRERAS, A. KALUZA, A. MODLICH, M. KAMP, L. REISSMANN, A. DIEZ, J. CHRISTEN, F.A. PONCE, D. BIMBERG, E. KOHN, A. KROST. *Phys. stat. sol. (c)* **0** (2003) 1940.
- [84] <http://www.azzurro-semiconductors.com>.
- [85] J. KOMIYAMA, Y. ABE, S. SUZUKI, H. NAKANISHI. *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 091901.
- [86] Ü. ÖZGÜR, Y.I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M.A. RESHCHIKOV, S. DOGAN, A. AVRUTIN, S.-J. CHO, H. MORKOC. *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301.
- [87] T. YAO: In: K.H.J. BUSCHOW, R.W. CAHN, M.C. FLEMINGS, B. ILSCHNER, R.J. KRAMER, S. MAHAJAN (EDS.): *Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Vol. 10*. Elsevier, 2001.
- [88] G.A. THOMAS, V.B. TIMOFEEV: In: I. BALAMSKI, MINKO (EDS.): *Handbook on Semiconductors, Vol. 2: Optical Properties*. North Holland Publishing Company, 1986.
- [89] A. TSUKAZAKI, A. OHTOMO, T. ONUMA, M. OHTANI, T. MAKINO, M. SUMIYA, K. OHTANI, S.F. CHICHIBU, S. FUKU, Y. SEGAWA, H. OHNO, H. KOINUMA, M. KAWASAKI. *Nat. Mater.* **4** (2005) 42.

- [90] C. KLINGSHIRN, R. HAUSCHOLD, H. PRILLER, M. DECKER, J. ZELLER, H. KALT. *Superlattices and Microstructures* **38** (2005) 209.
- [91] D.C. LOOK, B. CLAFLIN. *Phys. stat. sol. (b)* **241** (2004) 624.
- [92] J. NAUSE, B. NEMETH. *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) S45.
- [93] D.C. LOOK, D.C. REYNOLDS, J.R. SIZELOVE, R.L. JONES, C.W. LITTON, G. CANTWELL, W.C. HARSCH. *Solid State Commun.* **105** (1998) 399.
- [94] K. MAEDA, M. SATO, I. NIIKURA, T. FUKUDA. *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) S49.
- [95] A. OHTOMO, A. TSUKAZAKI. *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) S1.
- [96] T. UEDA, T.-F. HUANG, S. SPRUYTTE, H. LEE, M. YURI, K. ITOH, T. BABA, J.S. HARRIS. *J. Cryst. Growth* **187** (1998) 340.
- [97] A. DADGAR, N. OLEYNIK, D. FORSTER, S. DEITER, H. WITEK, J. BLÄSING, F. BERTRAM, A. KRITSCHIL, A. DIEZ, J. CHRISTEN, A. KROST. *J. Cryst. Growth* **267** (2004) 140.
- [98] J. ZHU, B. LIN, X. SUN, R. YAO, C. SHI, Z. FU. *Thin Sol. Films* **478** (2005) 218.
- [99] L. WANG, Y. PU, Y.F. CHEN, C.L. MO, W.Q. FANG, C.B. XIONG, J.N. DAI, F.Y. JIANG. *J. Cryst. Growth* **284** (2005) 459.
- [100] http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi.en/kap_5/illustr/motorola_release.html.
- [101] C.W. PEI, J.B. HEROUX, J. SWEET, W.I. WANG, J. CHEN, M.F. CHANG. *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** (2002) 1106.
- [102] M.V. FISCHETTI, S.E. LAUX. *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2244.
- [103] S. TAKAGI, J.L. HOYT, J.J. WELSER, J.F. GIBBONS. *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 1567.
- [104] R. OBERHUBER, G. ZANDLER, P. VOGL. *Phys. Rev. B* **58** (1998) 9941.
- [105] A.R. POWELL, S.S. IYER, F.K. LEGOUES. *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1856.
- [106] M.O. TANNER, M.A. CHU, K.L. WANG, M. MESHKINPOUR, M.S. GOORSKY. *J. Cryst. Growth* **157** (1995) 121.
- [107] Z. YANG, J. ALPERIN, W.I. WANG, S.S. IYER, T.S. KUAN, F. SEMENDY. *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** (1998) 1489.
- [108] F.Y. HUANG, M.A. CHU, M.O. TANNER, K.L. WANG, G.D. U'REN, M.S. GOORSKY. *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2680.
- [109] K.D. HOBART, F.J. KUB, M. FATEMI, M.E. TWIGG, P.E. THOMPSON, T.S. KUAN, C.K. INOKI. *J. Electron. Mater.* **29** (2000) 897.

- [110] F. SCHÄFFLER. *Semicond. Sci. Technol.* **12** (1997) 1515.
- [111] S. MANTL. Patent Nr. WO 04/082001.
- [112] J.K.N. LINDNER. *Nucl. Instr. and Meth. B* **84** (1994) 153.
- [113] S. MANTL. *Mater. Sci. Rep.* **8** (1992) 1.
- [114] J.F. ZIEGLER, J.B. BIRSACK, U. LITTMARK: *In: J.F. ZIEGLER (ED.): The Stopping and Range of Ions in Matter, Vol. 1.* Pergamon Press, 1985.
- [115] H. RYSEL, I. RUGE: *Ionenimplantation.* Teubner, 1978.
- [116] M.A. SANCHEZ-GARCIA, J. RISTIC, E. CALLEJA, A. PEREZ-RODRIGUEZ, C. SERRE, A. ROMANO-RODRIGUEZ, J.R. MORANTE, R. KOEGLER, W. SKORUPA, A. TRAMPERT, K.H. PLOOG. *Phys. stat. sol. (a)* **192** (2002) 401.
- [117] A. YAMAMOTO, T. YAMAUCHI, T. TANIKAWA, M. SASASE, B.K. GHOSH, A. HASHIMOTO, Y. ITO. *J. Cryst. Growth* **261** (2004) 266.
- [118] W.N. REYNOLDS: *Chemistry and Physics of Carbon 2*. Dekker, 1968.
- [119] J.P. BIRSACK, L.G. HAGGMARK. *Nucl. Instr. and Meth.* **174** (1980) 257.
- [120] W.J. TAYLOR, T.Y. TAN, U. GÖSELE. *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 3336.
- [121] F. ZIRKELBACH, M. HÄBERLEN, J.K.N. LINDNER, B. STRITZKER. *Nucl. Instr. and Meth. B* **242** (2006) 679.
- [122] J.K.N. LINDNER, M. HÄBERLEN, G. THORWARTH, B. STRITZKER. *Mater. Sci. and Eng. C* **26** (2006) 857.
- [123] J.K.N. LINDNER, A. FROHNWIESER, B. RAUSCHENBACH, B. STRITZKER. *Mater. Res. Symp. Proc.* **354** (1995) 171.
- [124] A. WENZEL. Dissertation, Universität Augsburg, 2002.
- [125] I. GROSSHANS. Dissertation, Universität Augsburg, 2004.
- [126] V.V. ARTAMONOV, M.YA. VALAKH, N.I. KLYUI, V.P. MELNIK, A.B. ROMANYUK, B.N. ROMANYUK, V.A. YUHIMCHUCK. *Nucl. Instr. and Meth. B* **147** (1999) 256.
- [127] W.K. CHU, J.W. MAYER, M.-A. NICOLET: *Backscattering Spectrometry.* Academic Press, 1978.
- [128] L.C. FELDMAN, J.W. MAYER: *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis.* Elsevier, 1986.
- [129] L.R. DOOLITTLE. *Nucl. Instr. and Meth. B* **9** (1985) 334.
- [130] L.R. DOOLITTLE. *Nucl. Instr. and Meth. B* **15** (1986) 227.

- [131] L. SPIESS, R. SCHWARZER, H. BEHNKEN, G. TEICHERT: *Moderne Röntgenbeugung*. Teubner, Wiesbaden, 2005.
- [132] A. TIETZE. Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1987.
- [133] L. REIMER: *Transmission Electron Microscopy*. Springer, Berlin, 1993.
- [134] B. FULTZ, J.M. HOWE: *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Springer, Berlin, 2001.
- [135] L. REIMER: *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*. Springer, Berlin, 1995.
- [136] J.K.N. LINDNER, M. HÄBERLEN, F. SCHWARZ, G. THORWARTH, B. STRITZKER, C. HAMMERL, W. ASSMANN. Nucl. Instr. Meth. B, In Press, (2006).
- [137] T. MALIS, S.C. CHENG, R.F. EGERTON. J. Electron Microsc. Techn. **8** (1988) 193.
- [138] P.J. GOODHEW, F.J. HUMPHREYS: *Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendung*. McGraw-Hill, Maidenhead, 1991.
- [139] S. AMELINCKX, D. VAN DYCK, J. VAN LANDUYT, G. VAN TENDELOO (EDS.): *Handbook of Microscopy: Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry*. VCH, Weinheim, 1997.
- [140] S. HEMBACHER, F.J. GISSLIBL, J. MANNHART. Science **305** (2004) 380.
- [141] G. LI, S.J. CHUA, S.J. XU, W. WANG, P. LI, B. BEAUMONT, P. GIBART. Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2821.
- [142] K. SAARINEN, T. LAINE, S. KUISMA, J. NISSILA, P. HAUTOJARVI, L. DOBRZYNSKI, J.M. BARANOWSKI, K. PAKULA, R. STEPNIIEWSKI, M. WOJDAK, A. WYAMOLEK, T. SUSKI, M. LESZCZYNSKI, I. GRZEGORY, S. POROWSKI. Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3030.
- [143] C.G. VAN DE WALLE, J. NEUGEBAUER. J. Appl. Phys. **95** (2004) 3851.
- [144] S.C. JAIN, M. WILLANDER, J. NARAYAN, R. VAN OVERSTRAETEN. J. Appl. Phys. **87** (2000) 965.
- [145] K.M. SONG, D.J. KIM, Y.T. MOON, S.J. PARK. J. Cryst. Growth **233** (2001) 439.
- [146] I.W. BOYD, P.J. ROSSER, S.P. TAY, P.B. MOYNAGH, J.P. ELLUL, M.I.H. KING: in: *Properties of Silicon*. INSPEC, 1988.
- [147] B. MURPHY, M. HÄBERLEN, J.K.N. LINDNER. Patentanmeldung beim Europäischen Patentamt, Anmeldungsnummer 06010298.5-.
- [148] A.V. HAMZA, M. BALOOCH, M. MOALEM. Surf. Sci. **317** (1994) L1129.
- [149] A.V. HAMZA, M. BALOOCH. Electrochem. Soc. **95-10** (1995) 1360.

- [150] A.V. HAMZA, M. BALOOCH. *Electrochem. Soc.* **96-5** (1996) 418.
- [151] A.V. HAMZA, M. BALOOCH. *The Dynamics of Fullerenes with Si and SiO₂ and Selective Growth of SiC*, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, World Scientific, Singapore, 595-599 (1996).
- [152] W. BRAUN: *Applied RHEED: reflection high-energy electron diffraction during crystal growth*. Springer, 1999.
- [153] D.G. ZHAO, S.J. XU, M.H. XIE, S.Y. TONG, H. YANG. *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 677.
- [154] H. HARDTDEGEN, N. KALUZA, R. STEINS, P. JAVORKA, K. WIRTZ, A. ALAM, T. SCHMITT, R. BECCARD. *phys. stat. sol. (a)* **202** (2005) 744.
- [155] H. HARDTDEGEN. mündliche Mitteilung.
- [156] JCPDS Powder Diffraction File 74-243.
- [157] W. VOIGT: *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner, Leipzig, 1928.
- [158] R.B. SCHWARZ, K. KHACHATURYAN, E.R. WEBER. *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 1122.
- [159] A.J. STECKL, J. DEVRAJAN, C. TRAN, R.A. STALL. *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2264.
- [160] H. NAGASAWA, K. YAGI, T. KAWAHARA, N. HATTA, G. PENSL, W.J. CHOYKE, T. YAMADA, K.M. ITOH, A. SCHÖNER: *In: W.J. CHOYKE, H. MATSUNAMI, G. PENSL (EDS.): Silicon Carbide: Recent Major Advances*. Springer, 2004.
- [161] JCPDS Powder Diffraction File 74-2307.
- [162] D.G. PACHECO-SALAZAR, S.F. LI, F. CERDEIRA, E.A. MENESES, J.R. LEITE, L.M.R. SCOLFARO, D.J. AS, K. LISCHKA. *J. Cryst. Growth* **284** (2005) 379.
- [163] U. PRECKWINKEL, J.K.N. LINDNER, B. STRITZKER, B. RAUSCHENBACH. *Nucl. Instr. and Meth. B* **120** (1996) 125.
- [164] D.L. DA SILVA, P.F.P. FICHTNER, M. BEHAR, A. PEEVA, R. KOEGLER, W. SKORUPA. *Nucl. Instr. and Meth. B* **190** (2002) 756.
- [165] J.H. EVANS. *Nucl. Instr. and Meth. B* **196** (2002) 125.
- [166] J. GRISOLIA, A. CLAVERIE, G. BEN ASSAYAG, S. GODEY, E. NTSOENZOK, F. LABHOM, A. VAN VEEN. *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 9027.
- [167] J. GRISOLIA, F. CRISTIANO, G. BEN ASSAYAG, A. CLAVERIE. *Nucl. Instr. and Meth. B* **178** (2001) 160.

- [168] S.E. DONNELLY, V.M. VISHNYAKOV, G. CARTER, J. TERRY, L.I. HAWORTH, P. SERMANI, R.C. BIRTCHER. Nucl. Instr. and Meth. B **206** (2003) 422.
- [169] S. MIRABELLA, E. BRUNO, F. PRIOLO, F. GIANNAZZO, C. BONGIORNO, V. RAINERI, E. NAPOLITANI, A. CARNERA. Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 191910.
- [170] S.E. DONNELLY, V.M. VISHNYAKOV, R.C. BIRTCHER, G. CARTER. Nucl. Instr. and Meth. B **175** (2001) 132.
- [171] R. TRIBOULET, J. PERRIERE. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **47** (2004) 65.
- [172] B. WÖRZ. Dissertation, Universität Augsburg, 2003.
- [173] J. ZHAO, L. HU, Z. WANG, H. ZHANG, Y. ZHAO, X. LIANG. J. Cryst. Growth **280** (2005) 455.
- [174] E.M. KAIKASHEV, M. LORENZ, H. VON WENCKSTERN, A. RAHM, H.-C. SEMMELHACK, K.-H. HAN, G. BENNDORF, C. BUNDESMANN, H. HOCHMUTH, M. GRUNDMANN. Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 3901.
- [175] S. CHOOPUN, R.D. VISPUTE, W. NOCH, A. BALSAMO, R.P. SHARMA, T. VENAKATESAN, A. ILIADIS, D.C. LOOK. Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 3947.
- [176] T. NAKAMURA, Y. YAMADA, T. KUSUMORI, H. MINOURA, H. MUTO. Thin Sol. Films **411** (2002) 60.
- [177] J. GOLDFUSS. Dissertation, Universität Augsburg, 2005.

Publikationen des Autors

MAIK HÄBERLEN *Bildung und Ausheilverhalten nanometrischer Einschlüsse in Kohlenstoff-implantiertem Silizium*. Diplomarbeit, Universität Augsburg, Juli 2002.

J.K.N. LINDNER, M. HÄBERLEN, M. SCHMID, W. ATTENBERGER, B. STRITZKER: *Formation and annealing of periodically arranged amorphous SiC_x nanoclusters in silicon*. Nucl. Instr. Meth. B 186 (2002) 206 - 211

M. HÄBERLEN, J.K.N. LINDNER, B. STRITZKER: *Creation of Internal Point Defect Drains in Silicon by Carbon Implantation*. Nucl. Instr. Meth. B 206 (2003) 916 - 921

M. HÄBERLEN, J.K.N. LINDNER, B. STRITZKER: *Effect of substrate orientation on defect generation and annealing behaviour in carbon implanted silicon*. Nucl. Instr. Meth. B 216 (2004) 36 - 40

F. ZIRKELBACH, M. HÄBERLEN, J.K.N. LINDNER, B. STRITZKER: *Modelling of a self-organization process leading to periodic arrays of nanometric amorphous precipitates by ion irradiation*. Comp. Mater. Sci. 33 (2005) 310 - 316

F. ZIRKELBACH, M. HÄBERLEN, J.K.N. LINDNER, B. STRITZKER: *Monte-Carlo simulation study of the self-organization of nanometric amorphous precipitates in regular arrays during ion irradiation*. Nucl. Instr. Meth. B 242 (2006) 679 - 682

J.K.N. LINDNER, M. HÄBERLEN, G. THORWARTH, B. STRITZKER: *On the balance between ion beam induced nanoparticle formation and displacive resolution in the C-Si system*. Mater. Sci. Eng. C 26 (2006) 857 - 861

J.K.N. LINDNER, M. HÄBERLEN, F. SCHWARZ, G. THORWARTH, B. STRITZKER, C. HAMMERL, W. ASSMANN: *Quantification of EFTEM elemental maps using ion beam techniques*. Nucl. Instr. Meth. B 249 (2006) 833 - 837

J.K.N. LINDNER, M. HÄBERLEN, F. SCHWARZ, G. THORWARTH, C. HAMMERL, W. ASSMANN, B. STRITZKER: *Quantitative analysis of thin film compositions using EFTEM combined with RBS and ERDA*. Microel. Eng., im Druck

Schutzrechtslage

Das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren zum chemo-mechanischen Polieren von ionenstrahlsynthetisierten 3C-SiC-Pseudosubstraten wurde beim Europäischen Patentamt zum Patent angemeldet. Dieses Patent wurde am 29.11.2006 unter der Nummer EP000001727190A1 veröffentlicht.

Das in Kapitel 7 dieser Arbeit beschriebene Verfahren zur Herstellung spannungsrelaxierender 3C-SiC-Pseudosubstrate wurde ebenfalls beim Europäischen Patentamt zum Patent angemeldet und am 8.8.2007 unter der Nummer EP000001816672A1 veröffentlicht.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Bei HERRN PROF. DR. BERND STRITZKER für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Lehrstuhl durchführen zu können. Die hervorragende experimentelle Ausstattung machte es zu einer Freude, immer wieder neue Ideen auszuprobieren, und half manch zunächst undurchsichtiges Problem zu lösen. Bedanken möchte ich mich auch für die Schaffung eines sehr angenehmen Arbeitsklimas am Lehrstuhl und den Freiraum, den er mir bei der Durchführung der Arbeit gelassen hat.

Bei HERRN PROF. DR. WOLFGANG BRÜTTING für seinen Anteil am positiven Klima am Lehrstuhl und die kurzfristige und unkomplizierte Unterstützung zu Beginn meiner Zeit als Doktorand.

Bei HERRN PROF. DR. ACHIM WIXFORTH für sein Interesse an dieser Arbeit und für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur.

Bei meinem Betreuer HERRN PD DR. HABIL. JÖRG K.N. LINDNER für die Möglichkeit diese interessante Problemstellung in seiner Arbeitsgruppe bearbeiten zu können. Seine Bereitschaft zur ausgedehnten Diskussion von Ergebnissen und sein reicher Erfahrungsschatz auf vielen Gebieten eröffneten oftmals neue Perspektiven und brachten neue Ideen hervor. Auch für die sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit, die freundschaftliche Atmosphäre in der Gruppe und seine Geduld möchte ich mich ganz herzlich bedanken. Auch allen anderen derzeitigen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe, namentlich HERRN DIPL.-PHYS. MARKUS BRONNER, HERRN DIPL.-PHYS. BERNHARD GEHL, FRAU JUDITH LEESE, HERRN M.SC. DANIEL KRAUS, HERRN HEIKO MIDDELHOFF, FRAU STEPHANIE und HERRN DIPL.-PHYS. WERNER SCHLOSSER, FRAU B.SC. CORNELIA SEIDER, HERRN ANDREAS SESSELMANN und HERRN DIPL.-PHYS. FRANK ZIRKELBACH möchte ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit danken.

Bei der SILTRONIC AG für die Finanzierung dieses Projektes und meiner Stelle sowie HERRN BRIAN MURPHY von der Forschungs- und Entwicklungsabteilung und allen anderen Mitarbeitern der SILTRONIC AG, die dieses Projekt begleitet und mit Substraten, Messungen und vielen fruchtbaren Diskussionen bereichert haben.

Bei FRAU DR. HILDE HARDTDEGEN vom FZ JÜLICH für zahlreiche GaN-Epitaxieversuche und die Tieftemperatur-PL-Messungen samt Diskussion.

Bei HERRN DR. JÜRGEN GERLACH vom IOM LEIPZIG für sein Engagement bei der Abscheidung von hexagonalen und vor allem den kubischen GaN-Schichten mittels IBAMBE. Außerdem bedanke ich mich für die zahlreichen ERDA-Messungen und für das Aufklären einiger mysteriöser SiC-Substrat-Röntgenreflexe.

Bei HERRN DR. SASCHA SCHREIBER für die angenehme Zusammenarbeit auf dem Gebiet der C_{60} -MBE-SiC-Schichten und die hilfreichen Tips AFM-Messungen betreffend.

Bei HERRN DR. WILFRIED ATTENBERGER der mit seiner Doktorarbeit die Grundlage für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente geschaffen hat.

Bei HERRN PD DR. HABIL. ANDREAS HEINRICH für das freundliche Zurverfügungstellen der PLD-Kammer für die Herstellung von ZnO-Schichten. HERRN DIPL.-PHYS. TIMO KÖRNER und HERRN DIPL.-PHYS. STEPHAN LEITENMEIER möchte ich für die Einweisung in die Geheimnisse der PLD und die Unterstützung bei der Herstellung einiger Targets danken.

Bei HERRN ROLAND GRENZ in seiner Funktion als Erfinderberater für die Betreuung des Projekts seitens des AMU Augsburg und seine Hilfe bei allen möglichen patentrechtlichen und sonstigen Fragen.

Bei HERRN WOLFGANG BRÜCKNER dafür, daß er mir stets einen guten Kohlenstoffionenstrahl bereitgestellt und dem Implanter oftmals Ionenströme über 1 mA entlockt hat. Außerdem danke ich für viele Tassen des Kaffees, der womöglich die Kraft besitzt, Tote aufzuerwecken, und die unterhaltsamen Gespräche beim Genuß desselben.

Bei HERRN DIPL.-ING. (FH) WOLFGANG REIBER für die zuverlässige Bereitstellung eines guten Heliumionenstrahls für die RBS-Analyse meiner Proben, einige präparierte XTEM-Proben und seine Hilfsbereitschaft bei allen möglichen kleinen und großen Problemen im Labor. FRAU SYBILLE HEIDEMEYER und FRAU BIRGIT KNOBLICH sei an dieser Stelle ebenfalls für die Präparation einiger TEM-Proben gedankt.

Bei HERRN DIPL.-PHYS. STEFAN GSELL für die Einweisung in die Hochauflösungsdiffraktometrie und die schnelle Hilfe bei Problemen bei der Durchführung oder Auswertung der Messungen.

Bei FRAU M.SC. ROSARIA BRESCIA, HERRN DIPL.-PHYS. STEPHAN LEITENMEIER und HERRN DIPL.-PHYS. THOMAS BAUER für die REM-Messungen und bei HERRN PD DR. HABIL. HELMUT KARL für die aufschlußreichen SIMS-Messungen.

Bei den Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt für die schnelle und sorgfältige Anfertigung bzw. Reparatur aller möglichen Bauteile und Geräte.

Bei HERRN M.SC. SILVIU GRECU für zahlreiche Tips die Programmierumgebung LABVIEW betreffend, seine Freundschaft und für viele, auch nichtphysikalische Diskussionen.

Bei meinen Zimmerkollegen HERRN DR. GÖTZ THORWARTH, HERRN DR. PETER HUBER und HERRN DIPL.-PHYS. ALEXANDER ACHTSTEIN für das angenehme Büroklima und so manches aufmunternde Wort. HERRN DR. GÖTZ THORWARTH sei an dieser Stelle für einige ERDA-Messungen, die gute Zusammenarbeit die Kombination von TEM und Ionenstrahlanalysemethoden betreffend, und für seine Freundschaft gedankt.

Bei allen hier nicht genannten Lehrstuhlmitgliedern die mich auf die ein oder andere Weise unterstützt haben.

Bei meinen Freunden am Lehrstuhl, in Augsburg, Kaufbeuren und anderswo für ihre Unterstützung, ihr Verständnis und die vielen gemeinsamen Unternehmungen, die mir dabei geholfen haben auch einmal abzuschalten und den Kopf für neue Ideen frei zu bekommen.

In den letzten Zeilen dieser Arbeit will ich meinen Eltern und meinem Bruder mit seiner Familie für ihre Unterstützung über all die Jahre, ihr Verständnis und den Rückhalt während der Entstehung dieser Arbeit danken.

Lebenslauf des Autors

Persönliche Daten

Name	Maik Tobias Häberlen
Geburtsdatum	9. Dezember 1975
Geburtsort	Altenerding
Staatsangehörigkeit	deutsch
Religion	römisch-katholisch

Schulischer Werdegang

1982–1986	Konradin-Grundschule, Kaufbeuren
1986–1995	Staatliches Gymnasium, Kaufbeuren Mathematisch-Naturwissenschaftlicher Zweig Abschluß: Abitur

Akademischer und beruflicher Werdegang

1995–2003	Studium der Physik an der Universität Augsburg. Abschluß: Diplom–Physiker Univ. Thema der Diplomarbeit: <i>Bildung und Ausheilverhalten nanometrischer amorpher Einschlüsse in Kohlenstoff-implantiertem Silizium</i>
2003–2006	Doktorand an der Universität Augsburg, Lehrstuhl für Experimentalphysik IV