

**Heteroepitaxie von nitridischen und oxidischen
Verbindungshalbleitern mittels metallorganischer
Gasphasenepitaxie**

Habilitationsschrift

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium habitatus (Dr. rer. nat. habil.)

vorgelegt der Fakultät für
Naturwissenschaften
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

von

Dr. rer. nat. Armin Dadgar

geboren am 19. September 1966 in Heilbronn

Magdeburg, den 1.2.2004

Kurzfassung

Verbindungshalbleiter sind die wesentlichen Elemente von alltäglichen, winzigen, optoelektronischen Bauelementen wie Lasern, LEDs und Hochfrequenzbauelementen, wie sie z.B. für Mobilfunk- und Radaranwendungen benötigt werden. In der vorliegenden Arbeit wird über die hierbei erzielten Fortschritte im Kristallwachstum und dem Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse mit der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) von zwei Verbindungshalbleiterklassen, den Gruppe-II-Oxiden (Zink-Oxid (ZnO)) und den Gruppe-III-Nitriden (Gallium-Nitrid (GaN)), berichtet. Beide Halbleiterklassen eignen sich insbesondere für Lichtemitter im grünen bis ultravioletten Wellenlängenbereich, sowie für Hochfrequenz- und Hochtemperaturbauelemente.

Das für eine Massenproduktion wichtige MOVPE-Verfahren wurde bislang für ZnO kaum eingesetzt. In dieser Arbeit wurde ein Verfahren für das MOVPE-Wachstum von ZnO entwickelt, welches die Herstellung von hochwertigen Schichten ermöglicht und somit das Fundament für weitere Entwicklungen schafft.

Im Fall des GaN gibt es bislang keine Eigensubstrate in größeren Stückzahlen und Größen, was die Möglichkeiten im Bauelementdesign einschränkt. Aufgrund des Eigensubstratmangels wird daher GaN noch auf Saphir und Silizium-Karbit Substraten abgeschieden. Diese Substrate sind im Fall des Saphirs isolierend, im Fall von Silizium-Karbit teuer und in beiden Fällen extrem hart, was die Herstellungskosten von Bauelementen merklich erhöht. Die Abscheidung auf preiswerten, weicheren Siliziumsubstraten kann daher die Herstellungskosten deutlich senken und insbesondere die Möglichkeit, optoelektronische (GaN) und elektronische (Si) Bauelemente zu integrieren, eröffnen. Vor 1999 scheiterte das MOVPE-Wachstum von Bauelement-relevanten GaN-Schichten auf Silizium an der hohen thermischen Fehlanpassung dieser Materialien, die zu Rissen im GaN ab Schichtdicken von $\leq 1 \mu\text{m}$ führte und Bauelementstrukturen damit unbrauchbar machte. Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen mit zwei Konzepten rißfreie, bauelement-relevante GaN Schichtdicken auf Silizium zu erzielen und mit diesen Verfahren hochwertige Bauelemente wie Feldeffekttransistoren und Leuchtdioden mit kommerziell interessanten Leistungsdaten zu realisieren. Physikalische Zusammenhänge, insbesondere der Einfluß von Versetzungen und Zwischenschichten auf die optischen Eigenschaften, wurden untersucht und erstmals detailliert der Verspannungszustand während des Schichtwachstums analysiert. Einen Schwerpunkt bildete dabei der Einfluß von Fremdatomen auf die Verspannung.

Inhalt

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung..... | 7 |
| 2 | Heteroepitaxie von ZnO | 9 |
| 2.1 | Gasphasenreaktionen..... | 9 |
| 2.2 | Substrate | 11 |
| 2.3 | Schichtqualität | 12 |
| 2.4 | p-Typ Dotierung | 13 |
| 3 | Heteroepitaxie von GaN auf Silizium..... | 15 |
| 3.1 | Keimschichten | 15 |
| 3.2 | Rißvermeidung | 16 |
| 3.3 | Verspannungen | 17 |
| 3.4 | Versetzungen..... | 19 |
| 3.5 | Verspannungskontrolle | 19 |
| 3.6 | Versetzungsreduktion | 20 |
| 3.7 | Bauelemente..... | 22 |
| 3.7.1 | Feldeffekttransistoren..... | 22 |
| 3.7.2 | Leuchtdioden..... | 23 |
| 4 | Zusammenfassung..... | 25 |
| | Ausgewählte Publikationen des Autors zu den Themen..... | 27 |
| | Veröffentlichungen anderer Wissenschaftler | 31 |

1 Einleitung

Halbleiter nehmen im modernen Leben eine bedeutende, aber aufgrund ihrer Winzigkeit fast unbemerkte Rolle ein. Sie sind, vom Computer auf der Basis von Silizium über Mikrowellenbauelemente für moderne Kommunikationstechniken bis zu Lasern für Scannerkassen oder Unterhaltungselektronik (CD, DVD), aus dem heutigen Leben fast nicht mehr wegzudenken. Die Hochfrequenzelektronik, wie z. B. für Mikrowellenbauelemente, basiert zum Teil, und aktive optoelektronische Bauelemente basieren praktisch ausschließlich auf Verbindungshalbleitern, die aus Elementen der Gruppen III und V, bzw. II und VI gebildet werden. Bauelemente auf Verbindungshalbleiterbasis, wie z.B. Indium-Phosphid (InP) oder Gallium-Arsenid (GaAs), werden dafür mittels epitaktischer Verfahren wie der Molekularstrahlepitaxie und der metallorganischen Gasphasenepitaxie auf Eigensubstraten als kristallinem Träger, also InP bzw. GaAs, abgeschieden. Dies garantiert hochwertige Schichten, insbesondere eine geringe Anzahl von Gitterfehlern in den Halbleiterkristallen, da die Substrate mit geringer Fehlerdichte hergestellt werden können.

Für Hochfrequenz- und insbesondere optoelektronische Anwendungen gab es vor ca. 15 Jahren für den Verbindungshalbleiter GaN einen Durchbruch, der darin lag, undotierte GaN Schichten mit niedriger Ladungsträgerkonzentration dank neuartiger Keimschichten [Ama86, Ama88] auf Heterosubstraten herstellen zu können und darauf aufbauend hochwertige, p-Typ leitende Schichten abzuscheiden, die entscheidend für elektrisch gepumpte optoelektronische Anwendungen sind [Ama89, Nak92]. Hauptproblem des Halbleitersystems der Gruppe-III-Nitride ist die Nichtverfügbarkeit von Eigensubstraten, weshalb man die Schichten meist auf Saphir abscheidet, welches zwar eine geeignete dreizählige Symmetrie und eine sechszählige Atomanordnung an der Kristalloberfläche aufweist, aber eine andere Kristallstruktur und Gitterkonstante als GaN besitzt. Alternativ wird auch das teurere, hexagonale und besser gitterangepaßte Silizium-Karbit verwendet. Für beide Substrate ist die Weiterverarbeitung der Bauelemente aufgrund der extrem hohen Härte (Mohssche Härte 9 bzw. 9,5) erschwert. Saphir ist dazu noch elektrisch isolierend und besitzt eine schlechte Wärmeleitfähigkeit, was die Einsatzmöglichkeiten beschränkt. Silizium, das Material der Mikroelektronik, ist billig, elektrisch und thermisch gut leitfähig, und deutlich leichter zu bearbeiten.

Abgesehen von den derzeitigen kommerziellen Anwendungen besitzen ZnO und GaN interessante physikalische Eigenschaften, wie z.B. eine starke Elektron-Phonon Kopplung, die sie für die Realisierung eines Polaritonenlasers bei Raumtemperatur prädestinieren [Kav03]. Da Polaritonen Bosonen sind, wäre bei solch einem Laser die Inversionsbedingung aufgrund des Wegfalls des Pauli-Prinzips immer erfüllt. Dies bedeutet auch, daß der Laser theoretisch einen Schwellstrom von fast Null besitzt und dazu führt, daß die

energetische Schärfe der Übergänge aufgrund der unendlichen Anzahl an Zuständen einem herkömmlichen Halbleiterlaser deutlich überlegen sein kann. Für die Realisierung solch eines Lasers sind aber noch Verbesserungen der Materialqualität und somit auch ein besseres Verständnis des Wachstums notwendig.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die in den letzten vier Jahren, insbesondere seit Inbetriebnahme der MOVPE-Anlage in Magdeburg (Mai 2001) erzielten Fortschritte in der Heteroepitaxie und dem Verständnis desselben von GaN, speziell auf Si, und von ZnO im Vergleich mit den Arbeiten anderer Gruppen. Dazu wird kurz die Thematik erläutert und für Detailfragen auf die beiliegenden (B) und weiteren (W) Publikationen des Autors verwiesen. Es soll an dieser Stelle schon auf zwei Übersichtsartikel zum Thema GaN Wachstum auf Silizium [W1], GaN-basierte Bauelemente auf Silizium [W2] und einen Buchartikel [W3] verwiesen werden, welche einen Großteil der Ergebnisse der Arbeit beinhalten.

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt das MOVPE-Wachstum von ZnO. Im zweiten Teil werden die wesentlichen Punkte zur Erzielung von hochwertigen, dicken und rißfreien GaN Schichten auf Siliziumsubstraten beschrieben. Hierfür sind wesentlich das Wachstum geeigneter Keimschichten, verspannungskompensierende Schichten zur Rißvermeidung und deren Kontrolle während des Wachstums mittels eines *in-situ* Krümmungssensors, sowie Methoden zur Versetzungsreduktion. Anhand einiger ausgewählter Ergebnisse wird das neu geschaffene Potential von GaN auf Si für die Anwendung demonstriert.

2 Heteroepitaxie von ZnO

Obwohl ZnO mit zu den am intensivsten untersuchten Verbindungshalbleitern gehört, gibt es kaum einen Einsatz dieses Stoffes als klassischer Verbindungshalbleiter, also als optoelektronisches Bauelement, hauptsächlich aufgrund der fehlenden p-Typ Dotierung und des noch geringen Forschungsstandes in Bezug auf Zn(Cd,Mg)O Heterostrukturen. Daher kann man es in diesem Bereich immer noch als ein „Material der Zukunft“ betrachten, auch wenn es in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte insbesondere in der Materialabscheidung gab.

Das Material besticht dadurch, daß es als Oxid keine signifikanten Probleme beim Betrieb von Hochleistungsbauelementen in Bezug auf eine Oxidation der Oberfläche geben sollte, was dadurch relativiert werden muß, daß es bei sehr hohen Temperaturen Sauerstoff- oder Zink-Vakanzen bilden kann. Die hohe Exzitonenbindungsenergie ermöglicht die stimulierte exzitonsche Emission bei Raumtemperatur und macht es interessant für die Anwendung als UV bzw. blauen oder grünen Laser.

ZnO wird derzeit hauptsächlich in der Reifen- und Futtermittelindustrie eingesetzt, darüber hinaus in der Medizin und zu einem geringeren Teil in der Elektronik, z.B. als transparentes leitfähiges Oxid (TCO) für Solarzellen oder für *surface acoustic wave* (SAW) Detektoren. Es läßt sich einfach mit billigen Methoden wie Sputtertechniken abscheiden, besitzt dann aber meist eine stark kolumnare, zum Teil polykristalline Struktur und hohe Ladungsträgerkonzentrationen. Funktionale Heterosysteme, also z.B. das System ZnMgCdO, erfordern meist das gesteuerte Abscheiden von Schichten mit wenigen Nanometern Dicke, was prozeßbedingt am besten mit der MOVPE und der Molekularstrahlepitaxie (MBE)¹ gelingt. Auch ist mit diesen Methoden am ehesten eine hohe Reinheit der Schichten zu erzielen und damit niedrige n-Typ Hintergrundladungsträgerkonzentrationen, eine wesentliche Voraussetzung für die p-Typ Dotierung.

2.1 Gasphasenreaktionen

Das Hauptproblem des ZnO-MOVPE-Wachstums ist die sehr hohe Reaktivität der üblichen und in hoher Reinheit verfügbaren Zn-Precursoren DMZn (Dimethylzink $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$) und DEZn (Diethylzink $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$) mit Sauerstoff und Wasser [Yos93, San98a, San98b] sowie vielen anderen sauerstoffabspaltenden Precursoren. Es bilden sich dadurch schon in der Gasphase Zn-O Verbindungen oder Addukte der Ausgangsstoffe, zum Teil

¹ neben der MBE ist im Fall des ZnO auch die verwandte Methode der Pulsed Laser Deposition (PLD) zu erwähnen.

sogar mikroskopische ZnO Kristalle, die sich als „ZnO-Staub“ in der Anlage ablagern und das Wachstum auf dem Substrat stören. Daher arbeiten die meisten Gruppen, die Sauerstoff oder Wasser als Precursor einsetzen mit aufwendigen Reaktorkonstruktionen um diese Reaktionen zu minimieren [Yos93, Gor99, Wan02].

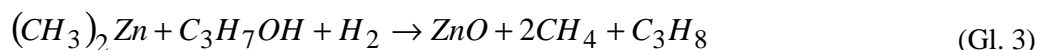
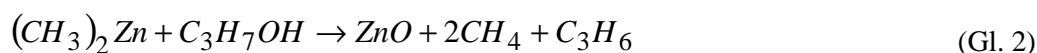
Eine einfache Reaktion von DMZn und Wasser kann mit der Bruttoreaktionsformel



beschrieben werden. Eine Alternative zum Wachstum mit reaktiven Precursoren ist das Wachstum mit stabilen Sauerstoffverbindungen, wie z.B. CO und CO₂ [Sek00, Fu02, Ye02], wobei diese Verbindungen potentiell zu einem starken Kohlenstoffeinbau im ZnO führen können und daher wahrscheinlich weniger geeignet sind. Andere, besser geeignete Verbindungen sind Stickoxide, also N₂O (Lachgas) [Oga01, Oga02c], NO₂ [Zeu02] und NO [Li03a], wobei letztere beide sehr giftig sind und NO nicht druckverflüssigbar ist (kritische Temperatur -92.9° C). N₂O ist relativ harmlos und wird in der Medizin zur Narkose und in der Lebensmittelindustrie als Treib- und Lockerungsmittel für Sprühsahne und Speiseeis eingesetzt¹. Die zum Teil niedrige Reaktivität der genannten Gase beruht auf deren stabilen Bindungen und ist zugleich der größte Nachteil. Die damit verbundene schlechte Zerlegung bei niedrigen Wachstumstemperaturen fordert zwingend ein Schichtwachstum bei hohen Temperaturen und den Einsatz relativ großer Gasmengen aufgrund einer – auch bei hohen Temperaturen – unvollständigen Zerlegung in der Gasphase. Hohe Wachstumstemperaturen sind jedoch nicht unbedingt ein Nachteil, sofern die Anzahl an intrinsischen Fehlstellen niedrig bleibt und sich aufgrund der hohen Wachstumstemperaturen keine Verunreinigungen einbauen. Tendenziell fördern hohe Wachstumstemperaturen eine hohe Diffusivität der Reaktanden an der Kristalloberfläche und damit ein erwünschtes Stufenwachstum, im Gegensatz zum stärker ausgeprägten Inselwachstum bei niedrigen Wachstumstemperaturen. Auch der meist unerwünschte Einbau von Kohlenstoff aus den metallorganischen Quellen ist im allgemeinen bei hohen Wachstumstemperaturen verringert. ZnO zersetzt sich erst merklich bei Temperaturen oberhalb von 900° C [Mey00], daher sollten Wachstumstemperaturen bis zu 900 °C auf alle Fälle möglich sein. Um bei niedrigen Temperaturen ZnO abzuschneiden sind organische Sauerstoffprecursoren, also Alkohole (R-OH) [Oda85, Kir02, B1], Ketone (R=O) [B1], Ether (R-O-R) und Furane (zyklische C₄H₄O Verbindungen und Varianten davon), interessant. Dabei verhalten sich Alkohole trotz guter erzielbarer Schichtqualitäten während der Epitaxie nicht wie für einen idealen Precursor erwartet. Es gibt mehrere Indizien für Vorreaktionen [W4]. Dies äußert sich hauptsächlich in der Steigung der Wachstumsrate über dem Zn-Precursorfluss, die

¹ Das Gas ist unter Druck in pflanzlichen Fetten löslich und absolut geschmacksneutral.

einen Offset besitzt, d.h. bis zu einem bestimmten Zn-Precursorfluss findet aufgrund von Vorausscheidungen kein Wachstum statt. Es ist auch wahrscheinlich, daß Wasserstoff eine wesentliche Rolle beim Wachstum besitzt, denn die erzielten Wachstumsraten unter Wasserstoffträgergas liegen immer deutlich über denen mit Stickstoffträgergas, was nicht allein durch eine verringerte Precursordiffusion zur Substratoberfläche erklärt werden kann. Ein Blick auf die Summenreaktionsformel (Gl. 2) macht klar, daß ohne zusätzlichen Wasserstoff der Alkohol, wie z.B. iso-Propanol, zur Abspaltung der O-H Gruppe eine Doppelbindung ausbilden muß (Propen) und bei Anwesenheit von Wasserstoff (Gl. 3) sich aus dem Alkohol einfacher Propan bilden kann¹. Leider stand im Rahmen dieser Arbeit kein Massenspektrometer zur Verfügung, mit dem die Reaktionsprodukte in der Gasphase hätten analysiert werden können um die vermuteten Reaktionen, bzw. die dabei entstehenden Verbindungen, zu untersuchen.



Von den untersuchten organischen Precursoren haben sich vor allen Dingen die Alkohole [B1, W6, Kir03] und hier tertiär-Butanol (C₄H₉OH) [Oda85, W6] unter Wasserstoffträgergas bewährt. Die anderen Precursoren wie Aceton zeigten ein Wachstum von ungeordneten ZnO Kristalliten auf der Oberfläche [B1] und mit Diethylther gelang gar kein Schichtwachstum.

2.2 Substrate

Als Substrat für das ZnO-Wachstum kommt natürlich ZnO selbst, welches in Größen bis zu 2 Zoll, üblicherweise aber 10x10 mm² aus der Schmelze, Lösung oder Gasphase hergestellt wird, in Frage. Solche Substrate haben jedoch keine gute kristallographische Qualität, da sie aus einzelnen, zueinander verkippten, großen Kristalliten bestehen (Rockinghalbwertsbreiten 40-200“ (0002)) und die Oberflächenpräparation recht schwierig ist. Von einzelnen Gruppen wird auch das Wachstum von ZnO auf Silizium berichtet [Oga02a, Oga02b, Oga02c, Ye03, Zha03, Wan02, Fu02]. Dabei wird von einigen ein Nadel- oder mikrokristallines ZnO Wachstum beobachtet [Kim02, Kim03]. Andere verwendete Substrate wie Glas [Oda85, Yos93, San98a, Mut01] sind für epitaktische Filme ungeeignet, da sie der darauf wachsenden Schicht keinerlei kristallographische Ordnung

¹ Der Energiegewinn aus der Hydrierung von Propen beträgt 124 kJ/mol, also ca. 1.28 eV pro Molekül.

vorgeben. Trotzdem ist ZnO darauf mit hoher c-Achsen Orientierung, meist als Nadeln, abzuscheiden, nicht aber mit einer zufriedenstellenden *in-plane* Orientierung. Einige Gruppen befassen sich mit der ZnO-MOVPE direkt auf Saphir [Ye02, Ban03, Oga02c], in den eigenen Untersuchungen konnten darauf aber keine guten Schichten erzielt werden.

GaN ist dem ZnO sehr ähnlich. Es besitzt eine ähnliche a-Gitterkonstante ($\Delta a/a \sim 0.019$), thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\Delta \sim 15\%$) und Wurtzitstruktur. Daher bietet sich das Wachstum von ZnO auf GaN an. Dazu analoge Versuche, das Wachstum von GaN auf ZnO, wurden in den 90er Jahren durchgeführt [Pop97]; jedoch ist das ZnO in der MOVPE bei GaN Wachstumsbedingungen unter H_2 , bzw. bei den für das GaN Wachstum notwendigen hohen Temperaturen, nicht stabil, und die ZnO Substrate oder ZnO Keimschichten lösen sich auf.

2.3 Schichtqualität

Die Untersuchungen ergaben, daß das Wachstum von ZnO Schichten bei hohen Temperaturen zu einem besseren Ergebnis bezüglich der optischen, strukturellen und Oberflächenqualität führt, als bei niedrigeren [B2]. Dabei hat sich von den untersuchten O-Precursoren Lachgas (N_2O) als am besten geeignet herausgestellt [B2, Oga01]. Damit können im Temperaturbereich von ca. 800-1000°C hochwertige ZnO Schichten erzielt werden. Die auf GaN Templates gewachsenen ZnO Schichten haben dabei durchweg bessere kristallographische Daten als die des GaN Templates. Dabei können hexagonale, invertierte Pyramiden, die vom GaN Template ausgehen, und wahrscheinlich auf Versetzungen bzw. Partikel zurückzuführen sind, durch eine geeignete Prozeßführung und hochwertige GaN Templates minimiert werden. Um ZnO bei hohen Temperaturen auf GaN wachsen zu können, bedarf es jedoch einer ZnO Pufferschicht, welche bei niedrigen Temperaturen abgeschieden wird [B2, W5, Oga01]. Dafür hat sich besonders tertiär-Butanol als geeignet erwiesen. Mit diesem Precursor lassen sich auch schon gute Schichtqualitäten bei niedrigen Temperaturen erzielen [B1, W6, Oda85]. Während des Aufheizens auf die Wachstumstemperatur der ZnO Hochtemperaturschicht findet dabei eine Umstrukturierung der Oberfläche der Pufferschicht statt, die als eine Ostwald-Reifung der relativ rauhen Oberfläche interpretiert werden kann [W7]. Durch die Ostwald-Reifung findet, nach einer starken Aufräuhung der Oberfläche, letztendlich eine Glättung der Oberfläche statt, so daß ein hochwertiger Puffer für das anschließende Hochtemperaturwachstum zur Verfügung steht. Die Pufferschicht besitzt jedoch, was für die Dotierversuche zu beachten ist, eine hohe Ladungsträgerkonzentration. Dabei wird in der Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) ein relativ hohes Ga-Signal in der ZnO Pufferschicht gemessen und in der Röntgendiffraktometrie (XRD) ein Diffraktionspeak beobachtet, welcher auf eine Durchmischung der ZnO-GaN Heterogrenzfläche schließen läßt [W4]. Da mit einer

analogen Prozeßführung weder auf Saphir noch auf AlN-Schichten ZnO gewachsen werden kann, ist davon auszugehen, daß tatsächlich eine Reaktion zwischen dem GaN und dem ZnO stattfindet.

2.4 p-Typ Dotierung

Die p-Typ Dotierung von ZnO ist das Hauptziel der derzeitigen Forschungen an diesem Material und letztendlich entscheidend für einen Durchbruch bei den Anwendungen. Obwohl es in der Literatur eine Menge an Berichten über p-Typ ZnO gibt [Loo02, Guo01, Ryu00a, Ryu00b, Hwa03], ist dazu anzumerken, daß entweder die verwendeten (Hetero-) Substrate leitfähig waren bzw. durch Zn p-Typ leitfähig gemacht werden können [Ryu00a, Ryu00b, Hwa03], sich bei Heterosystemen in häufig durchgeführten Hall-Effekt Messungen leicht Fehler einschleichen können (Messung von Grenzflächenladungen, bzw. der Pufferschicht) und auch bei ZnO Schichten auf hochohmigem ZnO Fehler, z.B. durch eine Li-Diffusion des hochohmigen ZnO Substrats, auftreten können. In Hall-Effekt Messungen führt außerdem bei niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen die Verarmungsrandschicht zum Substrat und zur Oberfläche zu einer Raumladungszone, die häufig die Schichtdicke überschreitet und somit die Messungen stark verfälschen kann. Auch stark inhomogene, z.B. stark kolumnare, Proben [Guo01] können in Hall-Effekt Messungen eine p-Typ Leitfähigkeit vortäuschen. Eine detaillierte Analyse der bisher publizierten Ergebnisse und die Tatsache, daß bisher kein echter ZnO p/n Homöübergang, bzw. ein darauf basierendes Bauelement berichtet wurde, lassen starke Zweifel an der Existenz der bisher publizierten p-Typ Leitung aufkommen.

Für eine p-Typ Dotierung kommen prinzipiell alle Elemente der I. bis V.-Hauptgruppe in Frage, sofern sie sich auf Sauerstoffplatz einbauen und, aufgrund der Ionengröße, vor allen Dingen Gruppe-V Elemente. Der Einbau von Gruppe-V Elementen ist jedoch – nach einfachen Überlegungen – mit zunehmendem Ionenradius immer unwahrscheinlicher, wobei sich wiederum die Tendenz zur Ausdiffusion mit zunehmendem Ionenradius und zunehmender Masse reduzieren dürfte. Daher erscheint in Bezug auf einen Einbau auf Sauerstoffplatz vor allen Dingen N als geeigneter Kandidat. Die Alternative, der Einbau eines Gruppe-I Dotanden auf Gruppe II Platz, führt in der Regel zu tiefen Zentren; bekanntestes Beispiel hierfür ist das stark diffundierende Lithium, welches genutzt wird, um ZnO Substrate semiisolierend zu machen.

Theoretische Berechnungen ergeben für p-Typ ZnO eine Instabilität derart, daß sich bei einer Lage des Fermi-niveaus etwas unterhalb der Bandlückenmitte Eigendefekte bilden, die ein weiteres Absinken des Fermi-niveaus verhindern [Zun03]. Das heißt, daß nach diesen Berechnungen jegliches, auch nur schwach p-Typ leitendes ZnO, instabil ist. Tatsächlich gibt es inzwischen experimentelle Hinweise, die auf eine Langzeitinstabilität,

d.h. einen Wechsel zu stärkerer n-Typ Leitung nach längerer Lagerzeit der Proben, hindeuten [Li03b]. Eine Instabilität der p-Typ Dotierung ist auch vom GaN bekannt, wo der elektrisch aktive Einbau von Magnesium durch den während des Wachstums vorhandenen Wasserstoff, der als kompensierend auf die p-Typ Leitung dient, gefördert wird [Göt95]. Anschließendes Tempern in Wasserstoff-freier bzw. -armer Atmosphäre aktiviert dann die p-Typ Leitung des GaN [Nak92]. Im ZnO ist Wasserstoff nicht nur ein potentieller Kompensator, sondern sogar ein Donator [Wal00, Hof02] und von daher für den elektrisch aktiven Einbau von Stickstoff, bzw. die Verhinderung von Eigendefekten bei einem elektrisch aktivem Einbau von Stickstoff, potentiell geeignet. Die Verwendung von Stickstoffprecursoren, die Wasserstoff enthalten, wie z.B. Ammoniak oder Hydrazinverbindungen, erscheint daher als ideal geeignet, um p-Typ Leitung zu erzielen.

Beim Dotieren mit NH_3 oder UDMHy (unsymmetrischem Dimethyl-Hydrazin) ist bei größeren Flußraten eine Braunfärbung der Schichten zu beobachten. Diese ist um so stärker, je niedriger die Wachstumstemperatur, bzw. je höher der Dotierstofffluß ist. Meist geht mit der Braunfärbung eine deutliche Erhöhung der n-Typ Leitung und eine Verschlechterung der Kristallqualität einher, d.h. es findet entweder ein erhöhter Wasserstoffeinbau oder ein vermehrter Einbau von Fehlstellen in den Kristall statt. Werden die Proben unter Sauerstoff getempert, so ist bei schwach stickstoffdotierten Proben mit niedriger Ladungsträgerkonzentration in wenigen Fällen ein leichtes Absinken der Ladungsträgerkonzentration zu beobachten. Bei Proben mit hoher Stickstoffdotierung und hoher Ladungsträgerkonzentration findet nur ein Abfall für Tempern bei hohen Temperaturen mit einer gleichzeitigen Abnahme der Braunfärbung statt, ein Hinweis für eine Stickstoffausdiffusion bzw. ein Ausheilen von Defekten. Bislang ist es nicht gelungen, eine p-Typ Leitung durch Tempern von stickstoffdotierten ZnO Proben zu erzielen. Immerhin konnte durch das Dotieren mit UDMHy bei moderaten Flüssen eine stickstoffkorrelierte Lumineszenz mit Phononenrepliken bis zur siebten Ordnung beobachtet werden. Nach der Temperung in Sauerstoffatmosphäre bei 900-950 °C sinkt die Ladungsträgerkonzentration dieser Proben von $\sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ auf $\sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ deutlich unter den Wert der undotierten Referenzprobe, der um $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ liegt.

3 Heteroepitaxie von GaN auf Silizium

Gallium-Nitrid hat sich seit der Realisierung der p-Typ Dotierung [Ama89, Nak92] innerhalb weniger Jahre von einem exotischen Halbleiter zu einem sehr intensiv erforschten und kommerziell etablierten Material entwickelt. Es wird bisher hauptsächlich auf Saphir und SiC abgeschieden, die beide eine sehr hohe Mohssche Härte (9 und 9.5) und zum Teil einen hohen Preis (SiC) und schlechte elektrische und thermische Eigenschaften (Saphir) haben. Einige dieser Nachteile können durch die Verwendung von Silizium wettgemacht werden (z.B. Mohssche Härte: 7). Die Entwicklung der letzten Jahre hat inzwischen zu einem ersten kommerziellen „GaN auf Silizium“ Produkt geführt.¹

3.1 Keimschichten

Um hochwertiges GaN auf Heterosubstraten abscheiden zu können bedarf es immer einer Keimschicht, die die Benetzungsprobleme aufgrund der Unterschiede in den Oberflächenenergien, überwinden hilft und so zu einem *layer-by-layer* Wachstum der GaN Schicht verhilft. Auf Saphir und SiC sind dies im allgemeinen Niedertemperatur GaN oder Nieder- bzw. Hochtemperatur AlN-Keimschichten. Zum Keimschichtwachstum auf Silizium gibt es, wie in Referenz W3 detailliert beschrieben, eine Vielzahl von Ansätzen. Die meisten sind dabei recht aufwendig und schwierig zu kontrollieren, da sie eine chemische Umwandlung der Substratoberfläche oder einer gewachsenen Keimschicht beinhalten. Das Hauptproblem bei der Nukleation auf Silizium liegt daran, daß nicht mit einer GaN Keimschicht begonnen werden kann, da Gallium bei den hohen MOVPE Wachstumstemperaturen mit Silizium reagiert. Analog zum Wachstum auf Saphir gilt dies auch für die meist bei niedrigen Temperaturen gewachsenen GaN Keimschichten, da sie beim Aufheizen rekristallisieren und durch das dann stattfindende *meltback-etching* ein GaN Wachstum unmöglich machen [Ish98]. Aluminium reagiert ebenfalls stark mit Silizium, aber AlN selbst ist deutlich stabiler als GaN und zeigt keinerlei Tendenz zu einer Reaktion mit dem Siliziumsubstrat. Daher hat es sich inzwischen auch auf breiter Front als Keimschicht für das Wachstum auf Silizium durchgesetzt. Während die meisten Gruppen ein Hochtemperaturwachstum von AlN favorisieren, wurde in dieser Arbeit eine Niedertemperatur AlN Keimschicht entwickelt, die im Prozeß entscheidende Vorteile bietet: Bei hohen Temperaturen wird unter anderem eine Kontamination der Silizium Oberfläche mit Adsorbaten von den Reaktorwänden beobachtet [Raj03]. Insbesondere für Hochfrequenzbauelemente kann dies zu einer störenden Leitfähigkeit des anfangs

¹ Die Firma NITRONEX Inc. (USA) liefert seit Herbst 2003 Prototypen von 2 GHz Leistungstransistoren aus.

hochohmigen Siliziums führen. Diese Desorption von den Reaktorwänden kann durch das Wachstum bei niedrigen Temperaturen (hier um 700 °C) vermieden werden. In Transmissionselektronenmikroskopuntersuchungen (TEM) zeigt sich, daß selbst die bei niedrigen Temperaturen gewachsenen AlN Keimschichten eine „perfekte“ Anordnung der Atome an der AlN-Si Grenzfläche aufweisen [W8]. Ein anderes Problem des Keimschichtwachstums ist die notwendige Vermeidung der Siliziumnitridbildung auf der Substratoberfläche, da auf dem ansonsten gebildeten amorphen SiN kein geordnetes Wachstum mehr möglich ist. Daß eine Nitridierung der Oberfläche geschieht, zeigt sich dadurch, daß das gleichzeitige Zuführen von Al- und N-Precursoren zu Beginn des Keimschichtwachstums zu einem polykristallinen Wachstum von GaN führt [W8]. Das in dieser Arbeit zum Keimschichtwachstum erstmals in der MOVPE eingesetzte Vorströmen des Al-Precursors und die damit verbundene nominelle Abscheidung von ungefähr einer Monolage Aluminium auf der Si-Oberfläche hilft, die Si-N Reaktion vollständig zu unterdrücken [W8] und damit hochwertige GaN Schichten zu wachsen, deren kristalline Eigenschaften denen von Schichten auf Hochtemperatur AlN-Keimschichten in nichts nachstehen und ihnen meist sogar überlegen sind.

3.2 Rißvermeidung

Der Unterschied zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von GaN und Si beträgt 115 %. Dies war lange Zeit das Hautproblem der GaN Epitaxie auf Si, da beim Abkühlen von Wachstumstemperaturen oberhalb von 1000 °C auf Raumtemperatur zugspannungsbedingte Risse auftraten. Es gab nur Berichte über rißfreie GaN-Schichten von mehr als 1 µm Dicke, die mittels MBE hergestellt wurden [Call98, Guh98], aber keine über MOVPE gewachsenes Material. Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, rißfreie GaN Schichten von weit mehr als 1 µm Dicke mittels MOVPE abzuscheiden [B3, B4, W9, W10]. Dazu wurden zwei Verfahren entwickelt: zum einen liefert das in Referenz B3 beschriebene Verfahren mittels Niedertemperatur-(LT) AlN-Zwischenschichten nicht nur rißfreies GaN von – theoretisch – beliebiger Dicke (demonstriert: 7 µm [B5]), sondern auch hervorragende Ergebnisse in Bezug auf die kristallinen Eigenschaften. Parallel wurde ein weiterer Ansatz verfolgt, der die ersten dicken, rißfreien LEDs ermöglichte [B4, W2, W10, W11]. Die Idee des zweiten Verfahrens ist die, daß die auftretenden Verspannungen in bauelementunkritischen Bereichen geführt werden. Dafür wird das Substrat oder eine Pufferschicht mit einer amorphen Maske (z.B. SiN) maskiert, oder es werden tiefe Gräben in das Substrat geätzt [W1, W10, Zam01]. Dadurch können sich die Verspannungen in der Schicht abbauen und führen nur zu Rissen in den maskierten, bzw. geätzten Bereichen des weicheren Siliziums. Gefördert wird das rißfreie Wachstum von bis zu 3.6 µm dicken LED Strukturen dabei von AlGaIn/GaN Vielfachschichten, die z.B. als Bragg-Reflektoren für

eine LED dienen können. An solchen Vielfachschichten auf unstrukturierten Substraten wurde gezeigt, daß sie die Spannungsrelaxation schon während des Wachstums fördern [W12]. Von Feltin et al. wurde auch eine AlN/GaN Übergitterstruktur zum Abbau der Spannungen für das anschließende Wachstum von 2.5 µm dicken LED Schichten genutzt [Fel01]. Diese sind aber durch die nur anfänglich vorhandene kompressive Vorspannung in der Gesamtdicke limitiert, und es tritt eine sehr starke Krümmung des Siliziums von ca. 1 m^{-1} im abgekühlten Zustand auf. Andere Gruppen sowie die Firma Nitronex setzen häufig auf das Wachstum von GaN auf AlGaIn, welches mit einem Kompositionsgradienten gewachsen wurde. Dieser ist derart, daß das GaN kompressiv vorgespannt wird und so GaN Schichtdicken um 2 µm erzielt werden können [Ish99a, Ish99b, Mar01, Ega02, Ves02]. Nachteil dieser Methode ist zum einen die weitere Beschränkung der maximalen Schichtdicke und für Hochleistungsbauelemente insbesondere die schlechte Wärmeleitung von ternärem AlGaIn [Dal02].

Erwähnt werden sollte hier noch die früher propagierte Methode des Wachstums auf *silicon-on-insulators* (SIMOX-Separation by IMplanted OXYgen; oder SOI-Silicon-On-Insulator) Substraten, teilweise mit einer Umwandlung der oberen Si Schicht zu 3C-SiC [Chu94, Ste96, Cao97, Cao98,], die als unrealistisch zur Rißvermeidung angesehen werden kann. Bei Substraten von nur 2“ Durchmesser müßte beim Abkühlen am Rand eine Verschiebung zwischen der GaN Schicht und dem Si(111) Substrat von ca. 50 µm stattfinden. Es ist naheliegend, daß dies sehr unwahrscheinlich ist und eher ein Ablösen der Schicht, bzw. ein Reißen derselben, stattfindet, was auch im Experiment beobachtet wird.

3.3 Verspannungen

Beim genaueren Studium der Verspannungen, unter anderem mittels eines eigens für den engen optischen Zugang der verwendeten MOVPE-Anlage entwickelten *in-situ* Krümmungsmeßgerätes [B5, W13], zeigt sich, daß es außer der tensilen thermischen Verspannung andere stark tensile Verspannungsursachen beim Schichtwachstum gibt, die schon während des Wachstums zu Rissen oder zu starker kompressiver bzw. tensiler Verspannung, und damit plastischer Waferdeformation führen können [B5].

Die Ursachen von Verspannungen sind zum einen das Wachstum gitterfehlangepaßter Schichten wie AlGaIn oder InGaIn auf GaN, die direkt zu einer Zug- bzw. Druckverspannung in den Schichten führen. Sind diese Schichten relaxiert, so wird in einer darauf gewachsenen GaN Schicht eine kompressive [Ama98, Iwa00] oder tensile [Ros03a] Verspannung induziert. Zum anderen verursachen Dotanden Verspannungen im GaN [Rom00, Ter01, B5, W14]. Aus *in-situ* Untersuchungen und TEM-Aufnahmen gibt es klare Hinweise darauf, daß bei einer Silizium Dotierung nicht der Dotand das Gitter kontrahiert, wie schon von Romano et al. gezeigt [Rom00] ($\text{Si}=2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta a/a \sim 2 \times 10^{-6}$,

$\sigma \sim 0.05 \text{ MPa}/\mu\text{m}$), sondern der durch das Silizium beschleunigte Abbau der Versetzungsdichte, bzw. das Verkürzen der zu Stufenversetzungen gehörenden Gitterebenen zu einer tensilen Verspannung des Gitters führt [W15]. Bei einer Dotierung mit Magnesium ist auch eine leichte Zugverspannung zu beobachten, die jedoch um den Faktor 100 schwächer ausgeprägt ist als beim Siliziumdotieren. Die Ursache konnte noch nicht eindeutig geklärt werden, aber auch hier ist ein ähnlicher Mechanismus wie beim Siliziumdotieren angezeigt. Der Abbau bzw. das „Verkürzen“ von Stufenversetzungen ist wahrscheinlich – neben der Verspannung aufgrund der Inselkoaleszenz [Flo02, Böt01, B6] – ein Grund für eine immer beobachtete leichte Zugverspannung auch während des Wachstums von undotiertem GaN [Hea99, W14, W15]. Ein weiterer ist, daß das GaN Wachstum in der Heteroepitaxie aufgrund der Unterschiede in den Oberflächenenergien zwischen Substrat und Keimschicht und den damit verbundenen Benetzungsproblemen immer von kleinen Inseln ausgeht, d.h. von unabhängigen kleinen Keimen entweder auf einer Niedertemperaturpufferschicht oder direkt auf dem Substrat [Ama86, Ama88]. Beim Zusammenwachsen dieser Inseln müssen sich die Lücken an den Grenzflächen schließen. Der Lückenabstand entspricht dabei, aufgrund des anfangs unabhängig voneinander stattfindenden Inselwachstums, nicht genau einer Netzebene. Der Lückenschluß tritt daher schon auf, wenn die Lücke größer oder gleich einem Atomabstand ist, da die Bindungskräfte in der Regel über größere Abstände wirken und sich kleinere Lückenabstände als von einer Netzebenendicke nicht bilden können. Dieser Lückenschluß führt dann, ausgehend von der Grenzfläche, zu einer tensilen Verspannung des Gitters. Der darüberliegende Lückenschluß wird anschließend durch die Gitterdeformation vereinfacht, kann also einfacher einen ursprünglichen Abstand von mehr als einer Gitterebene überbrücken, was als „Reißverschlusseffekt“ bezeichnet wird [Hof76, Flo02]. Diese lokale tensile Verspannung führt auch dazu, daß es eine größere Anzahl inhomogen verspannter Bereiche gibt, die in TEM *plan-view* Aufnahmen zu beobachten sind [W16]. Wegen dieses Lückenschlusses wächst GaN auf allen Heterosubstraten mit einer leichten Zugverspannung auf. Bei dicken GaN Schichten, wie z.B. in der HVPE, kann dies schon während des Schichtwachstums zur Ribbildung führen. Eine weitere Ursache von Verspannungen sind in-situ abgeschiedene Masken [siehe auch Kapitel 3.6]. Das darauf wachsende GaN wächst anfangs in wenigen kleinen Inseln, die sich lateral ausdehnen und dann koaleszieren. Die Inseln selber wachsen, da sie freistehen, unverspannt und Zugverspannungen sollten aufgrund der Grenzflächen beim Koaleszieren auftreten. In der Regel liegt die Größe dieser Inseln, wenn sie koaleszieren, deutlich über der beim Keimschicht- bzw. Pufferschichtwachstum auftretenden. Daher spielt die tensile Verspannung bei der Koaleszenz keine große Rolle. Tatsächlich ist in einigen Fällen sogar eine kompressive Verspannung zu beobachten [W17], deren Ursache mit der kompressiven Vorspannung der Inseln durch die Oberflächen der Facetten zu erklären und noch Gegenstand der Untersuchungen ist.

3.4 Versetzungen

Versetzungen sind in stärker gitterfehlangepaßten Systemen für dickere Schichten unvermeidbar. Schon Gitterfehlangepassungen von 1 % führen in den meisten Schichtsystemen, wie z.B. $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{GaN}$, bei Dicken von 500 nm zu Spannungen von ca. 2 GPa, die entweder durch Versetzungsbildung oder Risse abgebaut werden. Bei vollständiger Relaxation der $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ Schicht ohne Rißbildung bedeutet dies eine Anpassungsversetzungsdichte von $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. An der AlN/Si Heterogrenzfläche sind aufgrund der hohen Gitterfehlangepassung bei lokal „idealem“ Anwachsen des AlN auf dem Silizium nur ca. 40% der AlN Bindungen zum Si ausgebildet. Der Rest bildet ein Netzwerk aus *Dangling-Bonds* und somit aus Anpassungsversetzungen an der Heterogrenzfläche [W8]. Diese sind, sofern sie nur in der Ebene laufen und in sich geschlossen sind, nicht weiter störend. In der Regel treten aber schon hier Unregelmäßigkeiten in der Abfolge statt, die durch das anfängliche 3D-Wachstum des AlN gefördert werden. Durch das 3D-Wachstum selbst entstehen AlN Kristallite auf der Si Oberfläche, die sich geringfügig in der vertikalen (tilt) und *in-plane* (twist) Orientierung unterscheiden. Ein Grund dafür ist sicherlich auch die hohe Anzahl der *Dangling Bonds* am Heterointerface [W8] und der dadurch höheren möglichen Anzahl von Grenzflächenbindungen über größere Bereiche. Bei perfekter Passung gibt es bei guter Grenzflächenpräparation keine Gründe für eine Fehlorientierung der anfangs gewachsenen AlN Kristallite. Durch die Fehlorientierung bilden sich aufgrund des *Tilts* Schraubenversetzungen vom Typ $|b| = \langle 0001 \rangle$ aus, während der *Twist* zu Stufenversetzungen mit $|b| = \langle 10\bar{1}0 \rangle$ führt. Es wird häufig argumentiert, daß weniger fehlangepaßte Substrate als Si Vorteile für die GaN-Epitaxie haben; dies ist jedoch bisher nicht belegt. Zwar kann die Fehlorientierung aufgrund der gestörten Epitaxie am Anfang des Schichtwachstums bei kleinerer Fehlanpassung unter Umständen geringer sein, jedoch ist dies zwischen Saphir und Si (ca. $\pm 16\%$) und dem geringer fehlangepaßtem SiC (3.5 %) nicht eindeutig zu erkennen und Werte auf Saphir gleichen den Daten für SiC [Fer94, Kun95, Wee96].

3.5 Verspannungskontrolle

Um gute bauelementtaugliche GaN Schichten auf Silizium zu erzielen, ist es wesentlich, die Verspannung während des Wachstums nicht zu stark ansteigen zu lassen und diese so zu steuern, daß nach dem Abkühlen ein möglichst planarer Wafer vorliegt, der noch prozessiert werden kann. Starke Verspannungen sind auch deshalb zu vermeiden, weil sie bei den hohen Wachstumstemperaturen zu plastischer Deformation des Siliziums führen können [B5]. Wenn von Verspannungskontrolle die Rede ist, dann von Mitteln, bzw. Schichten, die in der darauffolgenden Schicht tensile oder kompressive Verspannungen

induzieren oder von solchen, die sie entspannen, d.h. von einer in den darunterliegenden Schichten aufgebauten Verspannung entkoppeln.

Erstgenannte Möglichkeiten sind das Wachstum von Niedertemperatur-Al(Ga)N-Zwischenschichten [Amano, B3, W9, W10] oder von InGaN [Ros03a]. Hier hat sich im Laufe der Arbeit für AlN entgegen ersten Ergebnissen [W18] herausgestellt [B5], daß zwischen 1000 °C und 1100 °C ein Übergang von einer entkoppelten AlN zu einer pseudomorph gewachsenen auftritt. Wächst AlN entkoppelt, so wächst GaN darauf druckverspannt, womit die Zugverspannung beim Abkühlen kompensiert werden kann. Möglichkeiten, den Grad der kompressiven Vorspannung zu variieren, sind das Wachstum von ternären AlGaN Schichten und eine Änderung der Dicke der AlN Zwischenschicht, wobei hier die maximale Effizienz nach ca. 12 nm Schichtdicke erreicht ist [B5]. Analog kann man mit InGaN eine Zugverspannung im GaN induzieren, was für das Wachstum auf Saphir interessant ist [Ros03a].

SiN Schichten [Lah99, Tan00, B7, W6, W17] entkoppeln bei ausreichender Dicke teilweise die darunterliegende von der darauf gewachsenen Schicht, da das Wachstum nach der Maskenabscheidung von unverspannten Inseln ausgeht, die lateral bis zur Koaleszenz wachsen. Die Koaleszenz induziert eine leicht tensile Verspannung, die aber oft von der, durch das Inselwachstum vorgegebenen, leicht kompressiven Verspannung überwogen wird (siehe auch Kapitel 3.3).

Zum Studium und zur Optimierung der Substratkrümmung bzw. -verspannung ist die Verwendung eines Krümmungsmeßgeräts, wie z.B. in den Referenzen B5 und W13 beschrieben, äußerst vorteilhaft. Zur Bestimmung der Verspannungsenergie wird dabei oft als Näherung die Stoney-Gleichung [Sto09] verwendet. Damit ist jedoch bei starker Waferkrümmung, wie sie bei Verwendung von Silizium häufig auftritt, eine „korrekte“ Bestimmung des Verspannungszustandes nicht mehr möglich. Bei nur 3 ‰ Gitterfehlanpassung und 2 µm GaN Schichtdicke liegt die Abweichung vom korrekten Verspannungswert bei ca. 40 % [W14, W17]. Die exakte Bestimmung ist dann nur noch mittels einer analytischen Lösung [W14] möglich.

3.6 Versetzungsreduktion

Zur Versetzungsreduktion gibt es zwei sehr häufig eingesetzte Methoden. Diese sind, entweder sehr dicke Schichten zu wachsen und dadurch die Rekombination von Versetzungen in der Pufferschicht zu erhöhen, oder mittels epitaktischem lateralen Überwachsen [Usu97, Geh99] defektarme Bereiche zu erzielen. Erstere ist mit der MOCVD nicht sinnvoll einsetzbar und letztere erfordert in der Regel ein *ex-situ* Prozessieren des Wafers, was die Kosteneinsparungen des Silizium Substrats zunichte machen würde, daher wurde es nicht weiter verfolgt.

Bei dem verwendeten Verfahren zur Rißvermeidung mittels Niedertemperatur AlN Schichten ist eigentlich eine Erhöhung der Versetzungsdichte zu erwarten, da das AlN teil-relaxiert auf dem GaN aufwächst [B5, W18]. Im Gegensatz zu dieser Erwartung ist jedoch meist in mehr als 100 nm Entfernung von der AlN/GaN Grenzfläche eine Verringerung, insbesondere der Schraubenversetzungsdichte, selten eine leichte Erhöhung zu beobachten [W19, W21]. Die Verringerung in der Versetzungsdichte kann mit Verspannungsfeldern und dem damit verbundenen Abknicken der Versetzungen erklärt werden, was die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Versetzungen deutlich erhöht.

Eine andere Methode zur Versetzungsreduktion wurde zuerst von Lahrèche et al. [Lah99] und Tanaka et al. [Tan00] beschrieben. Sie beruht auf einer Si-delta Dotierung, bzw. einer nominell weniger als eine bis wenige Monolagen dicken SiN Schicht, die durch die Rauigkeit der Oberfläche in der Regel nicht vollständig bedeckend, sondern in der Form von SiN Inseln wie ein *anti-surfactant* [Tan00, Ros03b] wirkt, also das GaN Wachstum darauf unterdrückt. Das GaN wächst dann, von einigen Inseln ausgehend, lateral zusammen, und die lateral gewachsenen Bereiche haben bei guter Orientierung der einzelnen Inseln zueinander eine reduzierte Versetzungsdichte. Tatsächlich läßt sich das Abknicken und die Rekombination von Schraubenversetzungen an, bzw. oberhalb solch einer SiN Maske im TEM beobachten [W20]. Es wird auch eine deutliche Zunahme der GaN Lumineszenz und eine erhöhte Diffusionslänge der Exzitonen in der Kathodolumineszenz beobachtet, was für eine bessere Schichtqualität spricht [W19]. Ein Grund könnte die geringere Anzahl an geladenen und ungeladenen Versetzungen [Cai02, Cher01, Cher02, W22] sein, die als Streu- bzw. Rekombinationszentren wirken können. Interessant ist auch die erhöhte Helligkeit von LEDs um den Faktor fünf, was im Rahmen dieser Arbeit erstmals [B7, W19, W21] und inzwischen auch von anderen Autoren [Tu03] gezeigt wurde. Tu macht für die Erhöhung der Intensität die Lichtstreuung an der SiN Maske verantwortlich. Da die SiN Masken sehr dünn und meist nicht mit dem TEM zu beobachten sind, ist diese Erklärung sicherlich falsch und eher die verbesserte Materialqualität dafür verantwortlich.

Hauptschwierigkeit beim Wachstum von *in-situ* SiN Masken auf Silizium ist die zur Rißverhinderung notwendigerweise rasche Koaleszenz des GaN oberhalb der Maske, die zu Kompromissen bei der Maskendicke und der anschließenden Höhe der Si-Dotierung zwingt. Eine hohe Silizium Dotierung hemmt das laterale Wachstum, welches aber unterhalb der kritischen Rißdicke von ca. 1 μm zur Koaleszenz führen muß. Möglichkeiten, dies zu beschleunigen, sind eine Erhöhung des Ammoniakangebots und der Temperatur. Damit ist es möglich innerhalb von ~ 800 nm Dicke vollständig geschlossene GaN Schichten zu erzielen und gleichzeitig die Versetzungen effektiv zu reduzieren [B7]. Beobachtet wurde auch, daß die SiN *in-situ* Masken die kompressive, rißvermeidende Vorspannung durch die

LT-AlN Schicht teilweise wieder aufheben, weshalb auch dies zum moderaten Einsatz bezüglich der Maskendicke zwingt.

3.7 Bauelemente

Wesentliche Motivation für das Wachstum von GaN auf Si sind die Vorteile in der Anwendung solcher Bauelemente, insbesondere der niedrige Herstellungspreis und die Integrationsmöglichkeit mit der Siliziumelektronik. Daher liegt ein Schwerpunkt der Arbeiten auch in der Demonstration von Bauelementen, zum einen als Beleg für die erzielbare Materialqualität, zum anderen als Machbarkeitsstudie.

3.7.1 Feldeffekttransistoren

Feldeffekttransistoren (FETs) auf AlGaN/GaN-Basis sind relativ einfach aufgebaute Bauelemente, deren aktive Zone aus einem GaN/AlGaN Heteroübergang besteht, an dem sich bei ausreichender Al-Konzentration und Dicke des AlGaN ein 2-dimensionales Elektronengas ausbilden kann. Durch die spontane und vor allen Dingen piezoelektrische Polarisation wird an der Unterseite solch eines Übergangs eine Elektronenanhäufung induziert, an der Oberseite eine positive Raumladung. In Zusammenarbeit mit der Universität Ulm und der Firma MicroGaN in Ulm wurden einfache AlGaN/GaN Strukturen auf einem 1.3 μm dicken GaN Puffer gewachsen und zu FETs prozessiert. Die Bestwerte sind bei 300 K eine Ladungsträgermobilität von $1590 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Ladungsträgerkonzentration von $6.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [W19, W21]. Die damit erzielbare Leistung war aufgrund von Leckströmen und der Dämpfung des Si-Substrats jedoch bescheiden. Neuere Bauelemente zeigen Spitzenwerte in der Leistung von 2 W/mm bei 5 GHz und 0.8 W/mm bei 8 GHz. Die genaue Ursache, warum bei einigen Bauelementen trotz gleichem Aufbau eine hohe, bei anderen eine niedrige Ausgangsleistung erzielt wird, ist derzeit noch nicht geklärt. Es werden jedoch hauptsächlich parasitäre Kapazitäten im Substrat dafür verantwortlich gemacht. Da beim Prozeß Al, Ga und N in das Si eindiffundieren können, und die hohen Wachstumstemperaturen auch ohne die Eindiffusion von Fremdstoffen die Eigenleitung des Si beeinflussen können, ändert sich beim Wachstum zwangsläufig die Leitfähigkeit und somit auch die parasitäre Kapazität durch das Substrat. Neuere Untersuchungen von NITRONEX haben gezeigt, daß die Desorption von Ablagerungen im MOVPE Reaktor das Substrat kontaminieren können und dadurch darin eine hohe Leitfähigkeit erzeugen [Raj03]. Dies sollte bei den in dieser Arbeit entwickelten Niedertemperaturkeimschichten [B3, W19] jedoch nicht der Fall sein und wurde in detaillierten Untersuchungen auch nicht festgestellt.

3.7.2 Leuchtdioden

Die derzeit bedeutendste kommerzielle Anwendung des GaN sind Leuchtdioden im blauen und grünen Wellenlängenbereich. Diese werden derzeit auf SiC- und Saphirsubstraten hergestellt, welche eine Mohssche Härte von über 9 besitzen und bisher nur mit teurem Diamant gedünnt und vereinzelt werden. Inzwischen gibt es zum Vereinzeln auch laserbasierte Methoden, welche verschleißärmer sind [Com02]; diese haben sich jedoch noch nicht auf breiter Front durchgesetzt. Saphir ist außerdem isolierend, und von daher beinhaltet die Prozessierung mehr Schritte und ist entsprechend teurer. Si hat den Vorteil der einfachen Bearbeitbarkeit, der guten elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, jedoch den Nachteil starker Lichtabsorption. Letztgenannter kann am effizientesten durch freitragende GaN Filme auf hochreflektierenden, also z.B. metallisierten oder metallischen Wärmesenken behoben werden, was inzwischen auch für LEDs auf Saphir mit aufwendigen Verfahren realisiert wird [Kel99, OS03, Hae03]. Entscheidend für eine gute Lichtausbeute der LEDs ist unter anderem eine geringe Versetzungsdichte und daher auch eine relativ hohe Schichtdicke. Mittels LT-AlN und SiN Schichten läßt sich, wie in Referenz W3 gezeigt, beides erzielen. Alternativ lassen sich auch auf strukturierten, bzw. teilweise maskierten Substraten LEDs ohne LT-AlN Schichten realisieren [B4, W11]. Bislang wurden für ganzflächig auf unstrukturierten 2 Zoll Wafern gewachsenen LEDs Bestwerte von 0.83 mW bei ca. 470 nm und 20 mA erzielt, wobei diese LEDs sogar in gekapselten Kunststoffgehäusen im Gegensatz zu LEDs auf Saphirwafern noch bei bis zu 80 mA im Dauerbetrieb zu betreiben sind, ein Hinweis auf eine gute Wärmeabfuhr durch das Si-Substrat. Durch das absorbierende Substrat und den geringen Winkel der Totalreflektion von $\sim 24^\circ$ bzw. $\sim 38^\circ$, je nachdem ob an Luft oder eingegossen in Epoxydharz, werden 95-85% des in der Struktur entstehenden Lichtes zurückreflektiert. Mittels Seitenfacetten kann die Lichtausbeute deutlich erhöht werden, wobei bei GaN auf Si LEDs die Strahlen meist mehrfach in der dünnen GaN Kavität zwischen der Oberfläche und dem Substrat reflektiert werden müssen, bevor sie austreten. Auch hier kann man hohe Verluste durch die Absorption in der GaN Schicht und vor allen Dingen im Substrat erwarten. Bei abgelösten und strukturierten Schichten auf Saphir hat man inzwischen eine Auskoppelleffizienz von bis zu 75% erzielt [OS03, Hae03], d.h. mindestens um einen Faktor 5 höhere Lichtausbeuten sind schon jetzt mit LEDs auf Si erzielbar, das wären schon jetzt 4 mW bei 20 mA.¹

Wie schon in Kapitel 3.6 erwähnt, ist eine niedrige Versetzungsdichte für eine hohe Lichtausbeute entscheidend. SiN Masken erhöhen die Lichtausbeute signifikant und tragen wesentlich zu den jüngsten Verbesserungen der LEDs bei. Dickere Schichten mit geringerer Versetzungsdichte werden durch die plastische Deformation des Siliziums erschwert, trotzdem sind flache LED Strukturen mit fast 4 μm Dicke inzwischen realisiert worden

¹ Zum Vergleich: der derzeitige Weltrekord liegt bei 19 mW bei 20 mA [Com03].

[B5]. Solche Schichten eignen sich hervorragend zum Ablösen als freitragende Filme, bzw. für Hochleistungs-LEDs, da sie eine ausreichende Eigenstabilität besitzen und beim Transferieren nicht reißen.

4 Zusammenfassung

Die Arbeit faßt die wesentlichen in den letzten vier Jahren erzielten Fortschritte auf dem Gebiet der GaN Heteroepitaxie auf Silizium und von ZnO zusammen.

Zum ZnO-Wachstum mittels MOVPE gab es zu Beginn der Arbeit kaum Berichte über hochwertige Schichten. Da es noch kein etabliertes Verfahren zur Herstellung von ZnO gibt, wurden aus der Vielzahl von möglichen Sauerstoffprecursoren einige vorausgewählte untersucht. Im Rahmen der Arbeit konnte, aufbauend auf grundlegenden Wachstumsuntersuchungen, ein mehrstufiges Verfahren entwickelt werden, welches glatte, röntgenographisch und optisch hochwertige ZnO Schichten mittels MOVPE ergibt.

Die geringe Hintergrunddotierung um $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ macht die erzielten ZnO Schichten für eine p-Typ Dotierung und damit ein weites Anwendungsspektrum interessant, sofern die p-Typ Dotierung aufgrund der physikalischen Gegebenheiten überhaupt gelingt, bzw. stabil ist. Die Untersuchungen zeigen, daß die p-Typ Dotierung mit dem von vielen Gruppen favorisiertem Stickstoff wenn, dann nur in einem äußerst engen Parameterfenster gelingen kann.

In der Heteroepitaxie von GaN auf Silizium sind im Rahmen dieser Arbeit wesentliche Durchbrüche, insbesondere bei der für eine kommerzielle Anwendung entscheidenden Reißeliminierung erzielt worden. Mit einer der zwei entwickelten Methoden können prinzipiell beliebig dicke, rißfreie GaN Schichten auf Si abgeschieden werden. Wesentlich ist hierbei, daß die Restverkrümmung mit der Methode der Niedertemperatur-AlN-Zwischenschichten sehr genau gesteuert werden kann, was entscheidend für die weitere Prozessierung von Bauelementstrukturen ist.

Die vielfältigen Ursachen von Verspannungen wurden erstmals mit einem neuentwickelten Spannungs- bzw. Krümmungsmeßgerät detailliert *in-situ* untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß viele Spannungsquellen sensitiv auf die Versetzungsdichte im Kristall reagieren und somit Versetzungen, abgesehen von deren nachteiligen Auswirkungen auf Bauelemente, auch starke Auswirkungen auf den Verspannungszustand des Materials haben können.

Die im Labor demonstrierten Leuchtdioden und Transistorbauelemente zeigen aufgrund der geringen Herstellungskosten und der für Labormuster sehr guten Kenndaten – die bei den LEDs mit großem Abstand internationale Bestwerte sind – ein großes Potential für Anwendungen im Massenmarkt.

Ausgewählte Publikationen des Autors zu den Themen

- [B1] N. Oleynik, M. Adam, A. Krtschil, J. Bläsing, A. Dadgar, F. Bertram, D. Forster, A. Diez, A. Greiling, M. Seip, J. Christen, and A. Krost, *Metalorganic chemical vapor phase deposition of ZnO with different O-precursors*, J. Cryst. Growth **248**, 14 (2003)
- [B2] N. Oleynik, A. Dadgar, S. Deiter, J. Bläsing, A. Krtschil, D. Forster, F. Bertram, A. Diez, J. Christen, and A. Krost, *A two step metal organic vapor phase epitaxy growth method for high quality ZnO on GaN/Al₂O₃ (0001)*, submitted to J. Cryst. Growth
- [B3] Armin Dadgar, Jürgen Bläsing, Annette Diez, Assadullah Alam, Michael Heuken und Alois Krost, *Metalorganic Chemical Vapor Phase Epitaxy of Crack-Free GaN on Si(111) Exceeding 1 µm in Thickness*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L1183 (2000)
- [B4] A. Dadgar, A. Alam, T. Riemann, J. Bläsing, A. Diez, M. Poschenrieder, M. Straßburg, M. Heuken, J. Christen und A. Krost, *Crack-free InGaN/GaN light emitters on Si(111)*, physica status solidi (a) **188**, 155 (2001)
- [B5] A. Krost, A. Dadgar, G. Strassburger, and R. Clos, *GaN-based epitaxy on silicon: stress measurements*, phys. stat. sol. (a) **200**, 26 (2003)
- [B6] A. Dadgar, M. Poschenrieder, A. Reiher, J. Bläsing, J. Christen, A. Krtschil, T. Finger, T. Hempel, A. Diez, and A. Krost, *Reduction of stress at the initial stages of GaN growth on Si(111)*, Appl. Phys. Lett. **82**, 28 (2003)
- [B7] A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, K. Fehse, A. Diez, and A. Krost, *Thick, crack-free blue light-emitting diodes on Si(111) using low-temperature AlN interlayers and in-situ Si_xN_y masking*, Appl. Phys. Lett. **80**, 3670 (2002)
- [W1] A. Dadgar, A. Strittmatter, J. Bläsing, M. Poschenrieder, O. Contreras, P. Veit, T. Riemann, F. Bertram, A. Reiher, A. Krtschil, A. Diez, T. Hempel, T. Finger, A. Kasic, M. Schubert, D. Bimberg, F. A. Ponce, J. Christen, and A. Krost, *Metalorganic chemical vapor phase epitaxy of gallium-nitride on silicon*, phys. stat. sol. (c) **0**, 1583 (2003)
- [W2] A. Dadgar, M. Poschenrieder, I. Daumiller, M. Kunze, A. Strittmatter, T. Riemann, F. Bertram, J. Bläsing, F. Schulze, A. Reiher, A. Krtschil, O. Contreras, A. Kaluza, A. Modlich, M. Kamp, L. Reißmann, A. Diez, J. Christen, F.A. Ponce, D. Bimberg, E. Kohn, and A. Krost, *Gallium-nitride-based devices on silicon*, phys. stat. sol. (c) **0**, 1940 (2003)

- [W3] Armin Dadgar and Alois Krost, “*MOVPE growth of GaN on Si*” in *Vacuum Science and Technology: Nitrides as seen by the Technology, 2002*, editors Tanya Paskova and Bo Monemar, Research Signpost, Kerala (India) ISBN 81-7736-198-8
- [W4] N. Oleynik, A. Dadgar, J. Christen, J. Bläsing, M. Adam, T. Riemann, A. Diez, A. Greiling, M. Seip, and A. Krost, *Growth of ZnO layers by metal organic chemical vapor phase epitaxy*, *phys. stat. sol. (a)* **192**, 189 (2002)
- [W5] Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Erfinder A. Dadgar und A. Krost, *Verfahren zur Herstellung von Gruppe-II-Oxid Schichten mit epitaktischen Methoden*, Patentanmeldung DE10238135.6
- [W6] Nikolay Oleynik, Armin Dadgar, Jürgen Bläsing, Marco Adam, André Krtschil, Daniel Forster, Frank Bertram, Anette Diez, Markus Seip, Arnd Greiling, Jürgen Christen, and Alois Krost, *Metal Organic Vapor Phase Epitaxy of ZnO on GaN/Si(111) Using Tertiary-Butanol as O-Precursor*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 7474 (2003)
- [W7] A. Krost, J. Christen, N. Oleynik, A. Dadgar, S. Deiter, J. Bläsing, A. Krtschil, D. Forster, F. Bertram, and A. Diez, *Ostwald ripening and flattening of epitaxial ZnO layers during in situ annealing in metal organic vapor phase epitaxy*, submitted to *Appl. Phys. Lett.*
- [W8] R. Liu, F.A. Ponce, A. Dadgar, and A. Krost, *Atomic arrangement at the AlN/Si (111) interface*, *Applied Physics Letters* **83**, (2003)
- [W9] AIXTRON AG, Verfahren und Apparatur zur Herstellung von Gruppe-III-N, Gruppe-III-V-N und Metall Stickstoff Bauelementstrukturen auf Si-Substraten mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie, Miterfinder A. Dadgar und A. Krost, Patentanmeldungen DE 10009945, PCT/DE 01/00777
- [W10] A. Dadgar und A. Krost, Verfahren zur Herstellung von rißfreien planaren Gruppe-III-N, Gruppe-III-V-N und Metall Stickstoff Bauelementstrukturen auf Si-Substraten mittels epitaktischer Methoden, Patentanmeldung DE 10056645
- [W11] A. Krost and A. Dadgar, *GaN-based optoelectronics on silicon substrates*, *Mat. Sci. Eng.* **B93**, 77 (2002)
- [W12] A. Dadgar, J. Christen, T. Riemann, S. Richter, J. Bläsing, A. Diez, A. Krost, A. Alam und M. Heuken, *Bright blue electroluminescence from an InGaN/GaN multiquantumwell diode on Si (111): Impact of AlGaIn/GaN bragg-reflector*, *Applied Physics Letters* **78**, 2211 (2001)

- [W13] Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Entwickler G. Straßburger, A. Dadgar und A. Krost, *Vorrichtung zur Messung der Schichtdicke und der Krümmung von mindestens teilweise reflektierenden Oberflächen von Schichten*, Gebrauchsmuster DE20306904.8, Patentanmeldung DE10361792.28
- [W14] R. Clos, A. Dadgar, and A. Krost, *Wafer curvature in the nonlinear deformation range*, submitted to Phys. Rev. Lett.
- [W15] A. Dadgar, P. Veit, R. Clos, G. Straßburger, J. Bläsing, A. Diez, and A. Krost, *Dislocation dependent tensile stress generation by Si doping of GaN*, to be published
- [W16] T. Riemann, J. Christen, P. Veit, R. Clos, A. Dadgar, A. Krost, U. Haboek, and A. Hoffmann, *GaN on Si with SiN interlayers*, submitted to J. Appl. Phys.
- [W17] A. Dadgar, G. Straßburger, T. Riemann, J. Bläsing, J. Christen, R. Clos, A. Krost, *Stress measurements during GaN heteroepitaxy*, MRS-Fall Meeting, Boston, USA Dezember 2003
- [W18] J. Bläsing, A. Reiher, A. Dadgar, A. Diez, and A. Krost, *The origin of stress reduction by low-temperature AlN interlayers*, Appl. Phys. Lett. **81**, 2722 (2002)
- [W19] A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, O. Contreras, F. Bertram, T. Riemann, A. Reiher, M. Kunze, I. Daumiller, A. Krtschil, A. Diez, A. Kaluza, A. Modlich, M.Kamp, J. Christen, F.A. Ponce, E. Kohn, and A. Krost, *MOVPE growth of GaN on Si(111) substrates*, Journal of Crystal Growth **248**, 556 (2003)
- [W20] O. Contreras, F.A. Ponce, J. Christen, A. Dadgar, and A. Krost, *Dislocation annihilation by silicon delta-doping in GaN epitaxy on Si*, Appl. Phys. Lett. **81**, 4712 (2002)
- [W21] A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, O. Contreras, F. Bertram, T. Riemann, A. Reiher, M. Kunze, I. Daumiller, A. Krtschil, A. Diez, A. Kaluza, A. Modlich, M. Kamp, J. Christen, F.A. Ponce, E. Kohn und A. Krost, *Bright future for GaN-on-Si*, Proceedings State-of-the-Art Program Compound Semicond. XXXVII/Narrow Bandgap Optoelectronic Mater. Dev., Eds. P.C. Chang, W.K. Chan, D.N. Buckley, and A.G. Bac, Salt Lake City (USA), Oct. 2002
- [W22] A. Krtschil, A. Dadgar, and A. Krost, *Decoration effects as origin of dislocation-related charges in gallium nitride layers investigated by scanning surface potential microscopy*, Appl. Phys. Lett. **82**, 2263 (2003)

Veröffentlichungen anderer Wissenschaftler

- [Ama86] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer*, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986)
- [Ama88] H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide, and N. Sawaki, *Effects of the buffer layer in metalorganic vapour phase epitaxy of GaN on sapphire substrate*, Thin Solid Films **163**, 415 (1988)
- [Ama89] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEPI)*, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989)
- [Ama98] H. Amano, M. Iwaya, T. Kashima, M. Katsuragawa, I. Akasaki, J. Han, S. Hearne, J.A. Floro, E. Chason, and J. Figiel, *Stress and Defect Control in GaN Using Low Temperature Interlayers*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L1540 (1998)
- [Ban03] Kyu-Hyun Bang, Deuk-Kyu Hwang, Min-Chang Jeong, Kee-Sun Sohn and Jae-Min Myoung, *Comparative studies on structural and optical properties of ZnO films grown on c-plane sapphire and GaAs (001) by MOCVD*, Solid State Communications **126**, 623 (2003)
- [Böt01] T. Böttcher, S. Einfeld, S. Figge, R. Chierchia, H. Heinke, D. Hommel, and J.S. Speck, *The role of high-temperature island coalescence in the development of stresses in GaN films*, Appl. Phys. Lett. **78**, 1976 (2001)
- [Cai02] Juan Cai and F. A. Ponce, *Study of charge distribution across interfaces in GaN/InGaN/GaN single quantum wells using electron holography*, J. Appl. Phys. **91**, 9856 (2002)
- [Call98] E. Calleja, M. A. Sánchez-García, D. Basak, F. J. Sánchez, F. Calle, P. Youinou, E. Muñoz, J. J. Serrano, J. M. Blanco, C. Villar, T. Laine, J. Oila, K. Saarinen, P. Hautojärvi, C. H. Molloy, D. J. Somerford, and I. Harrison, *Effect of Ga/Si interdiffusion on optical and transport properties of GaN layers grown on Si(111) by molecular-beam epitaxy*, Phys. Rev. B **58**, 1550 (1998)
- [Cao97] J. Cao, D. Pavlidis, A. Eisenbach, A. Philippe, C. Bru-Chevallier, and G. Guillot, *Photoluminescence properties of GaN grown on compliant silicon-on-insulator substrates*, Appl. Phys. Lett. **71**, 3880 (1997)
- [Cao98] J. Cao, D. Pavlidis, Y. Park, J. Singh, and A. Eisenbach, *Improved quality GaN by growth on compliant silicon-on-insulator substrates using metalorganic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **83** (1998), 3829

- [Cher01] D. Cherns and C. G. Jiao, *Electron Holography Studies of the Charge on Dislocations in GaN*, Phys. Rev. Lett. **87**, 205504 (2001)
- [Cher02] D. Cherns, C. G. Jiao, H. Mokhtari, J. Cai, and F. A. Ponce, *Electron Holography Studies of the Charge on Dislocations in GaN*, phys. stat. sol. (b) **234**, 924 (2002)
- [Chu94] C.L. Chua, W.Y. Hsu, C.H. Lin, G. Christenson, Y.H. Lo, *Overcoming the pseudomorphic critical thickness limit using compliant substrates*, Appl. Phys. Lett. **64**, 3640 (1994)
- [Com02] Jongkook Park and Patrick Sercel, *High-speed UV laser scribing boosts blue LED industry*, Compound Semiconductor, December 2002
- [Com03] Tim Whitaker, *Backlights, airports and vehicles boost LED market*, Compound Semiconductor, December 2003
- [Dal02] B. C. Daly, H. J. Maris, A. V. Nurmikko, M. Kuball, H. H. Wills, and J. Han, *Optical pump-and-probe measurement of the thermal conductivity of nitride thin films*, J. Appl. Phys. **92**, 3820 (2002)
- [Ega02] T. Egawa, B. Zhang, N. Nishikawa, H. Ishikawa, T. Jimbo, and M. Umeno, *InGaN multiple-quantum-well green light-emitting diodes on Si grown by metalorganic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **91**, 528 (2002)
- [Fel01] E. Feltin, B. Beaumont, M. Läubgt, P. de Mierry, P. Vennéguès, M. Leroux, and P. Gibart, phys. stat. sol (a) **188**, 531 (2001)
- [Fer94] K. G. Fertitta, A. L. Holmes, J. G. Neff, F. J. Ciuba, and R. D. Dupuis, *High-quality GaN heteroepitaxial films grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **65**, 1823 (1994)
- [Flo02] J.A. Floro, E. Chason, R.C. Cammarata, and D.J. Srolovitz, *Physical Origins of Intrinsic Stresses in Volmer-Weber Thin Films*, MRS Bull. **27**, 19 (2002)
- [Fu02] Zhuxi Fu, Bixia Lin, and Jie Zu, *Photoluminescence and structure of ZnO films deposited on Si substrates by metal-organic chemical vapor deposition*, Thin Solid Films **402**, 302 (2002)
- [Geh99] T. Gehrke, K. J. Linthicum, D. B. Thomson, P. Rajagopal, A. D. Batchelor, and R. F. Davis, *Pendeo-Epitaxy of Gallium Nitride and Aluminum Nitride Films and Heterostructures on Silicon Carbide Substrate*, MRS Internet J. Semicond. Res. **4S1**, G3.2 (1999)
- [Gor99] C.R. Forla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial*

- ZnO films grown on (01-12) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **85**, 2595 (1999)
- [Göt95] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, H. Amano, and I. Akasaki, *Hydrogen passivation of Mg acceptors in GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **67**, 2666 (1995)
- [Guh98] S. Guha and N.A. Bojarczuk, *Ultraviolet and violet GaN light emitting diodes on silicon*, Appl. Phys. Lett. **72**, 415 (1998)
- [Guo01] Xin-Li Guo, Hitoshi Tabata, and Tomoji Kawai, *Pulsed laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source*, J. Cryst. Growth **223**, 135 (2001)
- [Hae03] Volker Haerle, Berthold Hahn, Stephan Kaiser, Andreas Weimar, Dominik Eisert, Stefan Bader, Andreas Ploessl, and Franz Eberhard, *Light extraction technologies for high-efficiency GaInN-LED devices*, Proceedings of SPIE **4996**, Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications VII, E. Fred Schubert, H. Walter Yao, Kurt J. Linden, Daniel J. McGraw, Editors, 133 (2003)
- [Hea99] S. Hearne, E. Chason, J. Han, J. A. Floro, J. Figiel, J. Hunter, H. Amano, and I.S.T. Tsong, *Stress evolution during metalorganic chemical vapor deposition of GaN*, Appl. Phys. Lett. **74**, 356 (1999)
- [Hof02] Detlev M. Hofmann, Albrecht Hofstaetter, Frank Leiter, Huijuan Zhou, Frank Henecker, Bruno K. Meyer, Sergei B. Orlinskii, Jan Schmidt, and Pavel G. Baranov, *Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide*, Phys. Rev. Lett. **88**, 045504 (2002)
- [Hof76] R.W. Hoffman, *Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities*, Thin Solid Films **34**, 185 (1976)
- [Hwa03] Deuk-Kyu Hwang, Kyu-Hyun Bang, Min-Chang Jeong, and Jae-Min Myoung, *Effects of RF power variation on ZnO thin films and electrical properties of p-n homojunction*, J. Cryst. Growth **254**, 449 (2003)
- [Ish98] Hiroyasu Ishikawa, Kensaku Yamamoto, Takashi Egawa, Tetsuo Soga, Takashi Jimbo, Masayoshi Umeno, *Thermal stability of GaN on (111) Si substrate*, Journal of Crystal Growth **189/190**, 178 (1998)
- [Ish99a] H. Ishigawa, G.Y. Zhao, N. Nakada, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, *High-Quality GaN on Si Substrate Using AlGaIn/AlN Intermediate Layer*, phys. stat. sol. (a) **176**, 599 (1999)
- [Ish99b] H. Ishigawa, G.-Y. Zhao, N. Nakada, T. Egawa, T. Jimbo, and M. Umeno,

- GaN on Si Substrate with AlGaN/AlN Intermediate Layer*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L492 (1999)
- [Iwa00] M. Iwaya, S. Terao, N. Hayashi, T. Kashima, H. Amano, and I. Akasaki, *Realization of crack-free and high-quality thick $Al_xGa_{1-x}N$ for UV optoelectronics using low-temperature interlayer*, Appl. Surf. Sci **159-160**, 405 (2000)
- [Kav03] A. Kavokin, G. Malpuech, and Bernard Gil, *Semiconductor microcavities: towards polariton lasers*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **8**, 3 (2003).
- [Kel99] Michael K. Kelly, Robert P. Vaudo, Vivek M. Phanse, Lutz Görgens, Oliver Ambacher, and Martin Stutzmann, *Large free-standing GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy and laser-induced liftoff*, Jpn.J. Appl. Phys. **38**, L217 (1999)
- [Kim02] Sang-Woo KIM, Shizuo FUJITA, and Shigeo FUJITA, *Self-Assembled Three-Dimensional ZnO Nanosize Islands on Si Substrates with SiO₂ Intermediate Layer by Metalorganic Chemical Vapor Deposition*, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L543 (2002)
- [Kim03] Sang-Woo Kim, Teruhisa Kotani, Masaya Ueda, Shizuo Fujita, and Shigeo Fujita, *Selective formation of ZnO nanodots on nanopatterned substrates by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2593 (2003)
- [Kir03] C. Kirchner, Th. Gruber, F. Reuß, K. Thonke, A. Waag, Ch. Gießen, and M. Heuken, *MOVPE growth of ZnO using various oxygen precursors*, J. Cryst. Growth **248**, 20 (2003)
- [Kun95] P. Kung, A. Saxler, X. Zhang, D. Walker, T. C. Wang, I. Ferguson, and M. Razeghi, *High quality AlN and GaN epilayers grown on (00 · 1) sapphire, (100), and (111) silicon substrates*, Appl. Phys. Lett. **66**, 2958 (1995)
- [Lah99] H . Lahrèche, P. Vennéguès, B. Beaumont, and P. Gibart, *Growth of high-quality GaN by low-pressure metal-organic vapour phase epitaxy (LP-MOVPE) from 3D islands and lateral overgrowth*, J. Cryst. Growth **205**, 245 (1999)
- [Li03a] X. Li, Y. Yan, T. A. Gessert, C. DeHart, C. L. Perkins, D. Young, and T. J. Coutts, *p-Type ZnO Thin Films Formed by CVD Reaction of Diethylzinc and NO Gas*, Electrochemical and Solid-State Letters **6**, C56 (2003)
- [Li03b] X. Li, T.A. Gessert, and T.J. Coutts, *Stability of Nitrogen Doped p-type ZnO Thin Films*, presented at the 11th International Conference on II-VI compounds, Niagara Falls (New York), September 2003

- [Loo02] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, and G. Cantwell, *Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **81**, 1830 (2002)
- [Mar01] H. Marchand, L. Zhao, N. Zhang, B. Moran, R. Coffie, U.K. Mishra, J.S. Speck, S.P. DenBaars, and J.A. Freitas, *Metalorganic chemical vapor deposition of GaN on Si(111): Stress control and application to field-effect transistors*, J. Appl. Phys. **89**, 7846 (2001)
- [Mey00] B.K. Meyer, persönliche Mitteilung
- [Mut01] S. Muthukumar, C.R. Gorla, N.M. Emanetoglu, S. Liang, and Y. Lu, *Control of morphology and orientation of ZnO thin films grown on SiO₂/Si substrates*, J. Cryst. Growth **225**, 197 (2001)
- [Nak92] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Mukai, *Hole Compensation Mechanism of P-Type GaN Films*, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1258 (1992)
- [Oda85] Shunri ODA, Hiroyuki TOKUNAGA, Nobuyuki KITAJIMA, Jun-ichi HANNA, Isamu SHIMIZU, and Hiroshi KOKADO, *Highly Oriented ZnO Films Prepared by MOCVD from Diethylzinc and Alcohols*, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 1607 (1985)
- [Oga01] Ken-ichi Ogata, Toru Kawanishi, Keigou Maejima, Keiichiro Sakurai, Shizuo Fujita, and Shigeo Fujita, *Improvements of ZnO Qualities Grown by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy Using a Molecular Beam Epitaxy Grown ZnO Layer as a Substrate*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L657 (2001)
- [Oga02a] K. Ogata, S.-W. Kim, Sz. Fujita and Sg. Fujita, *ZnO growth on Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy*, Journal of Crystal Growth **240**, 112 (2002)
- [Oga02b] K. Ogata, S.-W. Kim, Sz. Fujita, Sg. Fujita, *ZnO growth on Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy*, Journal of Crystal Growth **240**, 112 (2002)
- [Oga02c] K. Ogata, T. Kawanishi, K. Maejima, K. Sakurai, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, *ZnO growth using homoepitaxial technique on sapphire and Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy*, J. Cryst. Growth **237-239**, 553 (2002)
- [OS03] http://www.osram-os.com/download_protected/press/rtf/PR_ThinGaN.rtf, *Thin-film technology now also for blue LEDs*, Osram Presseerklärung, 5. September 2003
- [Pop97] Galina Popovici, Wook Kim, Andrei Botchkarev, Haipeng Tang, and Hadis Morkoç, and James Solomon, *Impurity contamination of GaN epitaxial films*

- from the sapphire, SiC and ZnO substrates*, Appl. Phys. Lett. **71**, 3385 (1997)
- [Raj03] Pradeep Rajagopal, John C. Roberts, J. W. Cook, Jr., J. D. Brown, Thomas Gehrke, Edwin L. Piner, and Kevin J. Linthicum, *MOCVD AlGaIn/GaN HFETs on Si: Challenges and Issues*, MRS-Fall meeting Boston 2003, Symposium Y, to be published in MRS proceedings
- [Rom00] L. T. Romano, C. G. Van de Walle, J. W. Ager III, W. Götz, and R. S. Kern, *Effect of Si doping on strain, cracking, and microstructure in GaN thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **87**, 7745 (2000)
- [Ros03a] U. Rossow, F. Hitzel, N. Riedel, S. Lahmann, J. Bläsing, A. Krost, G. Ade, P. Hinze, and A. Hangleiter, *Influence of low-temperature interlayers on strain and defect density of epitaxial GaN layers*, Journal of Crystal Growth **248**, 528 (2003)
- [Ros03b] Andréia Luísa da Rosa, *Dichtefunktionaltheoretische Untersuchungen zu Anti-Surfactants auf Galliumnitridoberflächen*, Dissertation TU-Berlin 2003, http://edocs.tu-berlin.de/diss/2003/darosa_andreia.htm
- [Ryu00a] Y.R. Ryu, S. Zhu, D.C. Look, J.M. Wrobel, H.M. Jeong, and H.W. White, *Synthesis of p-type ZnO films*, J. Cryst. Growth **216**, 330 (2000)
- [Ryu00b] Y.R. Ryu, W.J. Kim, and H.W. White, *Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions*, J. Cryst. Growth **219**, 419 (2000)
- [San98a] Baosheng Sang, Akira Yamada and Makoto Konagai, *Textured ZnO Thin Films for Solar Cells Grown by a Two-step Process with the Atomic Layer Deposition Technique*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L206 (1998)
- [San98b] Baosheng Sang, Akira Yamada, and Makoto Konagai, *Highly Stable ZnO Thin Films by Atomic Layer Deposition*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L1125(1998)
- [Sek00] T. Sekiuchi, K. Haga, and K. Inaba, *ZnO films grown under the oxygen-rich condition*, J. Cryst. Growth **214/215**, 68 (2000)
- [Ste96] A.J. Steckl, J. Devrajan, C. Tran, and R.A. Stall, *SiC rapid thermal carbonization of the (111)Si semiconductor-on-insulator structure and subsequent metalorganic chemical vapor deposition of GaN*, Appl. Phys. Lett. **69**, 2264 (1996)
- [Sto09] G. Stoney, *The tension of metallic films deposited by electrolysis*, Proc. R. Soc. London, Ser. A **82**, 172 (1909)
- [Tan00] Satoru Tanaka, Misaichi Takeuchi, and Yoshinobu Aoyagi, *Anti-Surfactant in*

- III-Nitride Epitaxy – Quantum Dot Formation and Dislocation Termination*, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L831 (2000)
- [Ter01] Shinji Terao, Motoaki Iwaya, Ryo Nakamura, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano and Isamu Akasaki, *Fracture of $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ Heterostructure - Compositional and Impurity Dependence -*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L195 (2001)
- [Tu03] Ru-Chin Tu, Chang-Cheng Chuo, Shyi-Ming Pan, Yu-Mei Fan, Ching-En Tsai, Te-Chung Wang, Chun-Ju Tun, Gou-Chung Chi, Bing-Chi Lee, and Chien-Ping Lee, *Improvement of near-ultraviolet InGaN/GaN light-emitting diodes by inserting an in situ rough SiN_x interlayer in n-GaN layers*, Applied Physics Letters **83**, 3608 (2003)
- [Usu97] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A. A. Yamaguchi, *Thick GaN Epitaxial Growth with Low Dislocation Density by Hydride Vapor Phase Epitaxy*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L899 (1997)
- [Ves02] A. Vescan, J. D. Brown, J. W. Johnson, R. Therrien, T. Gehrke, P. Rajagopal, J. C. Roberts, S. Singhal, W. Nagy, R. Borges, E. Piner, and K. Linthicum, *AlGaIn/GaN HFETs on 100 mm Silicon Substrates for Commercial Wireless Applications*, phys. stat. sol. (c) **0**, 52 (2002)
- [Wal00] Chris G. Van de Walle, *Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide*, Phys. Rev. Lett. **85**, 1012 (2000)
- [Wan02] Xinqiang Wang, Shuren Yang, Xiaotian Yang, Dan Liu, Yuantao Zhang, Jinzhong Wang, Jinzhi Yin, Dali Liu, H.C. Ong, and Guotong Du, *ZnO thin film grown on silicon by metal-organic chemical vapor deposition*, J. Cryst. Growth **243**, 13 (2002)
- [Wee96] T. Warren Weeks, Jr., Michael D. Bremser, K. Shawn Ailey, Eric Carlson, William G. Perry, Edwin L. Piner, Nadia A. El-Masry, and Robert F. Davis, *Undoped and doped GaN thin films deposited on high-temperature monocrystalline AlN buffer layers on vicinal and on-axis $(6H)$ -SiC(0001) substrates via organometallic vapor phase epitaxy*, J. Mat. Res. **11**, 1011 (1996)
- [Ye02] Jiandong Ye, Shulin Gu, Shunmin Zhu, Tong Chen, Liqun Hu, Feng Qin, Rong Zhang, Yi Shi, and Youdou Zheng, *The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low-pressure MOCVD*, J. Cryst. Growth **243**, 151 (2002)
- [Ye03] Jiandong Ye, Shulin Gu, Shunmin Zhu, Tong Chen, Wei Liu, Feng Qin, Liqun Hu, Rong Zhang, Yi Shi, and Youdou Zheng, *Raman and photoluminescence*

of ZnO films deposited on Si (111) using low-pressure metalorganic chemical vapor deposition, J. Vac. Sci. Technol. A 21, (2003)

- [Yos93] Masahiro Yoshino, Wilson W. Wenas, Akira Yamada, Makoto Konagai and Kiyoshi Takahashi, *Large-Area ZnO Thin Films for Solar Cells Prepared by Photo-Induced Metalorganic Chemical Vapor Deposition*, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 726 (1993)
- [Zam01] S. Zamir, B. Meyler, and J. Salzman, *Lateral confined epitaxy of GaN layers on Si substrates*, J. Cryst. Growth **230**, 341 (2001)
- [Zeu02] A. Zeuner, H. Alves, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, A. Hoffmann, G. Kaczmarczyk, M. Heuken, A. Krost, and J. Bläsing, *Heteroepitaxy of ZnO on GaN Templates*, phys. stat. sol. (b) **229**, 907 (2002)
- [Zha03] Yuantao Zhang, Guotong Du, Xinqiang Wang, Wancheng Li, Xiaotian Yang, Yan Ma, Baijun Zhao, Hongjun Yang, Dali Liu and Shuren Yang, *X-ray photoelectron spectroscopy study of ZnO films grown by metal-organic chemical vapor deposition*, Journal of Crystal Growth, **252**, 180-183 (2003)
- [Zun03] Alex Zunger, *Practical doping principles*, Applied Physics Letters **83**, 57 (2003)