Analyse struktureller und optischer Eigenschaften von semipolarem (Al, Ga, In)N mittels hochauflösender Röntgenbeugung und polarisationsaufgelöster Transmissionsspektroskopie

vorgelegt von

Dipl. Phys. Martin Frentrup

geboren in Berlin

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
an der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

- genehmigte Dissertation -

Promotionsausschuss:	
Vorsitzender:	Prof. Dr. Michael Lehmann
Gutachter:	Prof. Dr. Michael Kneissl
Gutachter:	Prof. Dr. Armin Dadgar
Tag d. wissenschaftlichen Aussprache:	22. August 2014

Berlin 2014
- D 83 -

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis **3**

Einleitung **7**

Eigenschaften & Herstellung der Nitridhalbleiter **11**

2.1 Physikalische Materialeigenschaften 11
2.1.1 Kristallstruktur 11
2.1.2 Hexagonale Gittervektoren und Ebenen 13
2.1.3 Bandlücke & Bandstruktur 15
2.1.4 Polarisationsfelder und ihre Auswirkungen 17
2.2 Herstellung der Gruppe-III-Nitridhalbleiter 21
2.2.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) 21
2.2.2 Hydridgasphasenepitaxie (HVPE) 22
2.2.3 Wachstum auf verschiedenen Substraten 23

Experimentelle Methoden **25**

3.1 Hochauflösende Röntgenbeugung 25
3.1.1 Grundlagen der Röntgenbeugung 25
3.1.2 Aufbau der verwendeten Röntgendiffraktometer 28
3.2 Optische Messmethoden 29
3.2.1 Absorptionsspektroskopie 30
3.2.2 Photolumineszenzspektroskopie 32

Bestimmung der Gitterparameter und Zusammensetzung in semipolaren Verbindungshalbleitern **35**

4.1 Röntgenmessprozeduren in der Literatur 35
4.2 Trikline Gitterdeformation unter dem Einfluss von Verspannungen 37

4.3 Messung der Gitterparameter 39
4.3.1 Netzebenenabstand in verspannten Schichten 39
4.3.2 Bestimmung der Gitterparameter und Gitterabstände 43
4.3.3 Vorgehen bei der Messung von Gitterkonstanten triklin verzerrter Nitridhalbleiter 45
4.3.4 Beispiele für die Bestimmung der Gitterkonstanten 48
4.4 Dehnungen und Zusammensetzung von ternären Halbleitern 50
4.4.1 Elastizitätstheorie der Kristalle 51
4.4.2 Dehnung und Zusammensetzung bei c-orientierten Nitridschichten . . 52
4.4.3 Dehnung und Zusammensetzung bei nicht c-orientierten Nitridschichten 54
4.4.4 Beispiel zur Berechnung der Zusammensetzung 60
4.5 Zusammenfassung Bestimmung struktureller Eigenschaften 60

Strukturelle Eigenschaften von semipolarem $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ auf m-planarem Saphir 63

5.1 $(10\bar{1}0)$ m-planares Saphir und $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ 63
5.2 Probenstruktur 66
5.3 Chemische Zusammensetzung und Dehnung von $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten auf m-planarem Saphir 67
5.4 Ursachen anisotroper Dehnungen 70
5.4.1 Thermisch induzierte Verspannungen 71
5.4.2 Intrinsische, wachstumsinduzierte Verspannung 74
5.5 Auswirkungen der anisotropen Dehnung und Verspannung auf die Oberflächenmorphologie von $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten 80
5.6 Zusammenfassung der strukturellen Eigenschaften anisotrop verspannter $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten 86

Optische Eigenschaften von semipolaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ 89

6.1 Theoretische Betrachtung der Absorption von Licht 89
6.2 Absorptionsmessungen an GaN 93
6.2.1 c-planares GaN 93
6.2.2 $(10\bar{1}0)$ m-planares GaN 94
6.3 Optische Eigenschaften von $(11\bar{2}2)$-planarem $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ 97
6.3.1 Absorptionsmessungen an semipolarem GaN und $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ 98
6.3.2 Valenzbandaufspaltung 101
6.3.3 Polarisationsaufgelöste Photolumineszenzmessungen 106

6.4 Optische Eigenschaften von $Al_{\kappa}In_{1-\kappa}N$ 109
6.4.1 $Al_{\kappa}In_{1-\kappa}N$ Probenbeschreibung 109
6.4.2 Absorptionsexperimente an $Al_{\kappa}In_{1-\kappa}N$ 110
6.4.3 Strukturelle Inhomogenitäten von $Al_{\kappa}In_{1-\kappa}N$ 113
6.5 Zusammenfassung der optischen Übergänge in ternären Nitridhalbleitern 116

Zusammenfassung **121**

Anhang - Liste der Röntgenreflexe **125**

Literaturverzeichnis **127**

Veröffentlichungen **143**

Danksagung **147**

Lebenslauf **149**

Kapitel 1

Einleitung

Die Gruppe-III-Nitridhalbleiter Aluminiumnitrid (AlN), Galliumnitrid (GaN) und Indiumnitrid (InN) sowie ihre ternären und quaternären Legierungen haben in den letzten drei Jahrzehnten eine rasante Entwicklung erlebt. Wegen ihrer über den gesamten Zusammensetzungsbereich durchstimmbaren direkten Bandlücke sind sie vor allem für optoelektronische Bauelemente von großem Interesse. Verglichen mit klassischen Halbleiterverbindungen, wie den Arsenid- und Phosphidverbindungen $Al_\kappa In_x Ga_{1-\kappa-x} As$ und $Al_\kappa In_x Ga_{1-\kappa-x} P$, besitzen die Nitridhalbleiter deutlich größere Bandlückenenergien. Diese reichen von 0,7 eV für InN [Dav02] über 3,44 eV für GaN [Pip07] bis hin zu 5,96 eV für AlN [Fen13]. Dadurch ist es theoretisch möglich mit ihnen das gesamte Lichtspektrum vom tief-ultravioletten (~200 nm) über den sichtbaren bis hin zum infraroten Bereich (~1800nm) abzudecken. Hieraus ergeben sich zahlreiche optoelektronische Anwendungen. Von denen sind der Einsatz blau-violetter Laserdioden für die optische Datenspeicherung bei der *Blu-ray* Technologie [BDA06] oder die Verwendung von „weißen“ LEDs zur Raumbeleuchtung sowie zur Hintergrundbeleuchtung von Flachbildschirmen und Displays in Mobiltelefonen wohl die bekanntesten Beispiele im Alltag [She03]. Aus Nitridhalbleitern bestehende Leucht- und Laserdioden werden aber beispielsweise auch in Laserdruckern und beim Aushärten von Lacken und Farben verwendet [Shu10].

Durch die Kombination von großer Bandlücke und der Möglichkeit gleichzeitig hohe Leistungen bei geringen Widerständen mit GaN-basierten Transistoren zu erzielen, bieten sich weitere Anwendungen im Bereich der Hochfrequenz- und Hochleistungselektronik an. So werden die Nitridhalbleiter zum Beispiel in Sendern und Empfängern bei der drahtlosen Kommunikation via Wireless LAN eingesetzt [Sum12].

Während man zukünftig in der Hochfrequenzelektronik immer höhere Leistungsdichten und größere Bandbreiten zu erzielen versucht, geht die Entwicklung in der Optoelektronik in zwei unterschiedliche Richtungen. Zum Einen versucht man effizientere grüne Laserdioden herzustellen, die unter anderem in Kombination mit roten und blauen Laserdioden in Laserprojektoren eingesetzt werden können. Zum anderen versucht man den ultravioletten Spektralbereich mit Leuchtdioden, z.B. zur Wasserdesinfektion [Wür11] und für deren Verwendung bei der Photolithographie [Kha05], weiter zu erschließen.

Insbesondere die Weiterentwicklung der optischen Halbleiterbauelemente wird durch mehrere Faktoren erschwert, die eng mit der Wurtzitstruktur der Nitridhalbleiter verknüpft

sind. So werden zum Beispiel Quantengräben in Leucht- und Laserdioden, die auf der üblicherweise verwendeten (0001) Basalebene gewachsen werden, durch teils starke elektrische Polarisationsfelder beeinflusst. Diese führen zu einer geringeren Effizienz der strahlenden Rekombination und folglich zu einer geringeren Effizienz des gesamten Bauelements [Han98, SK+07, Par02]. Zudem sind die optischen Übergänge teilweise stark und je nach Material in unterschiedliche Richtungen polarisiert, was sich insbesondere auf die Empfindlichkeit von polarisationssensitiven Photodetektoren auswirkt [Riv06] und die Lichtauskopplung bei konventionellen Leuchtdioden für den ultravioletten Bereich stark negativ beeinträchtigt. Bei Letzteren ist die Emission überwiegend entlang der Oberflächennormalen (c-Achse) polarisiert, wodurch die Lichtabstrahlung zur Ober- bzw. Unterseite vermindert ist [Haz10, Nam04].

Die durch die elektrischen Polarisationsfelder hervorgerufenen Effekte können durch das Wachstum entlang von nichtpolaren Kristallorientierungen, zum Beispiel $(11\bar{2}0)$ a-*plane*, sowie semipolaren Orientierungen, wie $(11\bar{2}2)$ und $(20\bar{2}1)$, reduziert werden [Fen07, Rom06]. Bei diesen Orientierungen sollte theoretisch auch die Lichtauskopplung bei UV-LEDs einfacher sein, da die Emission anteilig senkrecht zur Oberflächennormalen polarisiert ist. Bisher sind die optischen Eigenschaften der Nitrridhableiter jedoch nur unzureichend verstanden, weswegen deren Untersuchung eine besondere Rolle für die Weiterentwicklung von Bauelementen und die weitere Erschließung des ultravioletten Spektralbereichs zukommt. Die optischen Eigenschaften lassen sich besonders gut durch spektroskopische Messungen an semipolaren und nichtpolaren Schichten senkrecht zur Oberfläche untersuchen, da bei diesen je nach Polarisation Zustände aus unterschiedlichen Valenzbändern angeregt werden können. Gleichzeitig entfallen störende Einflüsse durch eine ungleichmäßige laterale und horizontale Lichtausbreitung in den Schichten, wie es bei der Untersuchung von der Seite der Fall wäre. Im Rahmen dieser Arbeit konnten an solchen Einzelschichten zum Beispiel die parabolische Abhängigkeit der Übergangsenergie von $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ für die unterschiedlichen Subbänder bestimmt werden. Zudem wurde der Wechsel der Polarisation, welcher eng mit der Verschiebung der Valenzbänder in der Bandstruktur verknüpft ist, experimentell und theoretisch untersucht. Dadurch war es möglich das gesamte Nitridhalbleitersystem vollständig in zwei Bereiche der Lichtpolarisation – parallel und senkrecht zur c-Achse – zu unterteilen.

Bei semi- und nichtpolaren Epitaxieschichten hängen nicht nur die optischen Eigenschaften, sondern auch die elastischen Materialeigenschaften von der Richtung innerhalb der Wachstumsebene ab. Da sich die Nitridhalbleiter zudem stark untereinander in ihren Gitterkonstanten und thermischen Ausdehnung unterscheiden, führt der Herstellungsprozess semipolarer Orientierungen in der Regel zu sehr komplexen anisotropen Dehnungen der einzelnen Schichten einer Heterostruktur. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von Fremdsubstraten der Fall, auf die häufig bei der Herstellung großflächiger semipolarer und nichtpolarer Schichten zurückgegriffen werden muss, da entsprechende Homosubstrate oftmals nicht in gewünschter Orientierung und Größe zur Verfügung stehen. Der Mechanismus der Dehnungen in den Nitridhalbleitern und deren Auswirkungen sind bisher nicht ausreichend verstanden worden. Daher wurden für diese Arbeit semipolare $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichtstrukturen mittels hochauflösender Röntgenbeugung untersucht. Hierzu wurde un-

ter anderem ein Verfahren erarbeitet, welches es erlaubt die Gitterparameter, die Zusammensetzung und den Dehnungs- bzw. Verspannungszustand von triklin verzerrten Halbleiterschichten aus Röntgenmessungen zu bestimmen. Aus den Röntgenexperimenten wurden wichtige Erkenntnisse zum Einfluss des Wachstums auf die Anisotropie der Verspannung in heteroepitaktischen Schichten und deren Bedeutung bei der Entstehung charakteristischer Oberflächenmorphologien gewonnen.

Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit ist in sechs Kapitel untergliedert. Im Anschluss an diese Einleitung werden im zweiten Kapitel das Materialsystem der Gruppe-III-Nitridhalbleiter vorgestellt und die wesentlichen Materialeigenschaften eingeführt, die zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Hierzu wird unter anderem ein Überblick über die allgemeinen kristallographischen und optischen Eigenschaften gegeben, sowie auf gängige Herstellungsverfahren eingegangen.

Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten experimentellen Methoden werden im dritten Kapitel vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt bei der hochauflösenden Röntgenbeugung zur strukturellen Charakterisierung, aber auch bei optischen Messverfahren wie der Absorptionsspektroskopie und der Photolumineszenzspektroskopie.

Im vierten Kapitel wird ein Verfahren zur genauen Bestimmung der Gitterparameter, des Dehnungszustands und der Zusammensetzung von semi- und nichtpolaren Nitridhalbleitern mittels der hochauflösenden Röntgenbeugung hergeleitet. Diese wird an Hand zweier ausgewählter Beispiele (0001) AlN und $(11\bar{2}2)$ $Al_{0,22}Ga_{0,78}N$ erläutert.

Im fünften Kapitel wird auf die Ergebnisse struktureller Untersuchungen an einer Serie von $(11\bar{2}2)$-orientierten $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten, welche auf $(10\bar{1}0)$ m-planaren Saphir-Substraten gewachsen wurden, eingegangen. Dabei wird sich zeigen, dass die Verspannungen innerhalb der Wachstumsebene stark von der Grenzflächenrichtung zum Substrat abhängen und deren Anisotropie deutlich durch die Zusammensetzung sowie die Wachstumsparameter der Schichten beeinflusst wird. Als mögliche Ursachen hierfür wird der Einfluss der Oberflächenkinetik bei der Koaleszenz von Inseln diskutiert. Außerdem wird auf die Auswirkungen der anisotropen Verspannung auf die Oberflächenmorpholgie eingegangen.

Auf Basis dieser Ergebnisse werden im sechsten Kapitel die optischen Eigenschaften von GaN und $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ bei Raumtemperatur mittels polarisationsaufgelöster Transmissionsspektroskopie umfassend untersucht. Die Schwerpunkte der Experimente liegen in der Untersuchung des Einflusses der Lichtpolarisation und des Einfallswinkel bezüglich der Kristallsymmetrie, sowie der Materialzusammensetzung, um hieraus Schlüsse auf die Bandstruktur zu ziehen. Photolumineszenzmessungen und theoretischen Berechnungen im Rahmen der **kp**-Theorie ergänzen diese Experimente. Zusätzlich wird $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ untersucht, ein weiterer für viele Anwendungen interessanter aluminiumhaltiger Verbindungshalbleiter, der große Ähnlichkeiten zu $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ zeigt.

Kapitel 2

Eigenschaften & Herstellung der Nitridhalbleiter

Für die Gruppe-III-Nitridhalbleiter ergeben sich auf Grund ihrer Materialeigenschaften eine ganze Reihe vielseitiger Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der optischen Bauelemente sowie der Hochleistungs- und Hochfrequenztechnik. So finden diese beispielsweise Anwendung in Leuchtdioden (LEDs) und Laserdioden (LD) für den sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich [She03, Wür11], chemischen und biologischen Sensoren [Pea04] oder Leistungs- und Hochfrequenzverstärkern, wie Transistoren [But07, Sum12].

Dieses Kapitel gibt zuerst eine Übersicht über die wesentlichen Materialeigenschaften der Nitridhalbleiter, wobei insbesondere die Kristallstruktur und Kristallorientierung im Vordergrund stehen. Diese haben entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften, wie etwa die optischen Eigenschaften und die Polarisationsfelder, welche in den Abschnitten 2.1.3 und 2.1.4 näher betrachtet werden. Im Abschnitt 2.2 wird schließlich die epitaktische Herstellung der Gruppe-III-Nitridhalbleiter behandelt und die Eigenschaften gängiger Substratmaterialien diskutiert.

2.1 Physikalische Materialeigenschaften

2.1.1 Kristallstruktur

Das Materialsystem der Gruppe-III-Nitridhalbleiter umfasst die binären Verbindungen Aluminiumnitrid (AlN), Galliumnitrid (GaN) und Indiumnitrid (InN), sowie deren ternären und quaternären Verbindungen. Diese kristallisieren bevorzugt in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Unter bestimmten Herstellungsbedingungen, zum Beispiel bei der Verwendung von kubischen Fremdsubstraten, wie GaAs, oder beim Kristallwachstum unter sehr hohen Drücken können die Nitride auch die kubische Zinkblende- oder Kochsalzstruktur annehmen [Gro91, Xie96, Xu#00]. Diese beiden Strukturen sind jedoch thermodynamisch instabiler und kommen häufig nur mit Verbindung mit Einschlüssen der hexagonalen Phase vor. Zwar gelang es in den letzten Jahren die Materialqualität kubischer Nitride deutlich zu steigern - dies jedoch nur in sehr begrenztem Maßstab [As+09, As+13, Li+07]. Für großtechnische Anwendungen sind sie deshalb bis heute nicht von Bedeutung. Da die in dieser Arbeit untersuchten $Al_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$- und $Al_{\kappa}In_{1-\kappa}N$-Schichten alle die hexagonale Wurtzitstruktur

aufwiesen, soll in der folgenden Beschreibung auf diese näher eingegangen werden.

Wurtzitstruktur

Die hexagonale Einheitszelle der Wurtzitstruktur ist schematisch in Abbildung 2.1 (a) dargestellt. In der Wurtzitstruktur befinden sich die Metallatome (Al, Ga, bzw. In) und die Stickstoffatome jeweils auf den Gitterplätzen eines hexagonal dichtest gepackten Untergitters. Diese sind entlang der c-Achse um eine Bindungslänge verschoben. Auf diese Weise ist jedes Metallatom von jeweils vier Stickstoffatomen umgeben und umgekehrt. Zwischen diesen Atomen bilden sich durch sp^3-Hybridisierung kovalente Bindungen mit stark ionischem Dipolcharakter aus. Diese sind der Grund für die hohe thermische Stabilität und mechanische Festigkeit der Nitridhalbleiter. Jeweils eine Doppellage der Metallatome und der Stickstoffatome bilden zusammen einen Stapel A oder B, die entlang der c-Achse abwechselnd die Folge … ABABAB … beschreiben. Wegen der sehr unterschiedlichen Ionenradien der Gruppe-III-Elemente und des Stickstoffs unterscheiden sich die Nitridhalbleiter auch stark in ihren strukturellen Eigenschaften, wie den Gitterkonstanten. In der Literatur veröffentlichte Gitterkonstanten a^0 und c^0 bei Raumtemperatur von nominell relaxiertem AlN, GaN und InN sind in der Tabelle 2.1 zusammengefasst. Da die Ionenradien von Al^{3+} (0,39 Å) über Ga^{3+} (0,47 Å) zu In^{3+} (0,79 Å) deutlich zunehmen [Sha76], nehmen auch die Gitterkonstanten von AlN zu InN zu. Die leichten Schwankungen der jeweiligen Werte in der Tabelle sind auf Unterschiede in den Materialqualitäten, wie etwa den Defektdichten oder den Dichten von Fremdatomen, zurückzuführen. In der Wurtzitstruktur führen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen entlang der (blauen) Pfeile in Abbildung 2.1 (b) dazu, dass der entsprechende Abstand entlang der c-Achse etwas

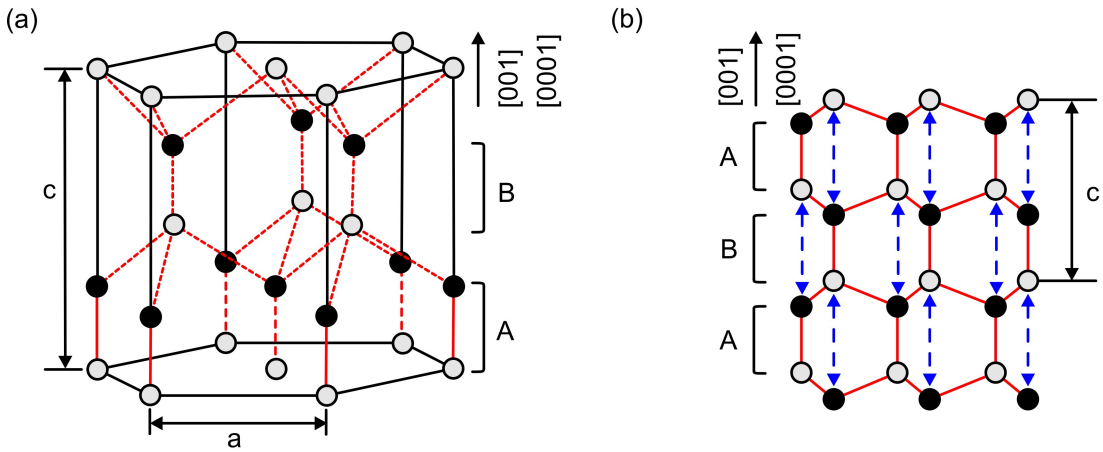

Abb. 2.1: Einheitszelle der hexagonalen Wurtzitstruktur (a) und Schnitt durch die Einheitszelle mit der Projektion auf die Bindungen (b). Die Gitterpositionen der Stickstoffatome sind als schwarze Kreise und die der Gruppe-III-Metallatome als graue Kreise dargestellt. A und B bezeichnen die Stapelebenen in dieser Struktur. Die blauen Pfeile in b) deuten die Fernwechselwirkung zwischen den Ionen an.

	a^0 [Å]	c^0 [Å]	c^0/a^0	Ref.
AlN	3,1106	4,9795	-	[Tan97]
	3,112	4,9810	1,601	[Krö08]
	3,11197	4,98089	-	[Pas04]
GaN	3,1893	5,1850	-	[Rod05]
	3,1892	5,1850	1,626	[Det92]
	3,18940	5,18614	-	[Pas04]
InN	3,5390	5,7083	-	[Mal04]
	3,5378	5,7033	1,612	[Pa+99]
	3,5374	5,7027	-	[Pa#99]

Tabelle 2.1: Gitterparamter a^0 beziehungsweise c^0 und das Achsenverhältnis c^0/a^0 unverspannter Nitridhalbleiter mit Wurtzitstruktur bei 300K.

kürzer ist als in der idealen Wurtzitstruktur. Dadurch ist auch das Achsenverhältnis c^0/a^0 kleiner als im idealen Wurtzitkristall mit $c_{ideal}/a_{ideal} = \sqrt{8/3} \approx 1{,}6330$. Diese strukturellen Deformationen sind vermutlich die Ursache für die größere Stabilität der Wurtzitstruktur im Vergleich zur Zinkblendestruktur, bei der die Wechselwirkung über so viele Nachbarn hinweg nicht so stark ausgeprägt ist. Zudem verursachen die Verschiebungen der Metall- und Stickstoffionen interne Polarisationsfelder, auf die in Abschnitt 2.1.4 noch näher eingegangen wird.

Zinkblendestruktur

In der kubischen Zinkblendestruktur sind die Bindungen zwischen nächsten Nachbarn ähnlich tetraedrisch ausgerichtet wie bei der Wurtzitstruktur. Bei der Zinkblendestruktur nehmen jedoch die Metall- und Stickstoffatome jeweils die Gitterplätzen von kubisch dichtest gepackten Untergittern ein, welche um ¼ entlang der Raumdiagonale (⟨111⟩-Richtung) zueinander verschoben sind. Dadurch lautet die Stapelfolge entlang der Raumdiagonalen … ABCABCABC …, wobei A, B und C jeweils eine Doppellage Metall- und Stickstoffatome in den (111) Ebenen darstellen. Der Hauptunterschied zwischen der Zinkblendestruktur und der Wurtzitstruktur besteht daher nur in der Stapelfolge, d.h. es handelt sich um unterschiedliche Polytypen. Deswegen können die kubische und die hexagonale Phase auch gleichzeitig – beispielsweise in Form von Basalflächenstapelfehlern – auftreten.

2.1.2 Hexagonale Gittervektoren und Ebenen

Die Einheitszelle der Wurtzitstruktur wird, wie in Abbildung 2.2 schematisch gezeigt, durch die beiden linear unabhängigen Gittervektoren **a** und **b** in der hexagonalen Grundfläche und dem hierzu senkrecht stehenden **c** Gittervektor aufgespannt. Die Vektoren **a** und **b**

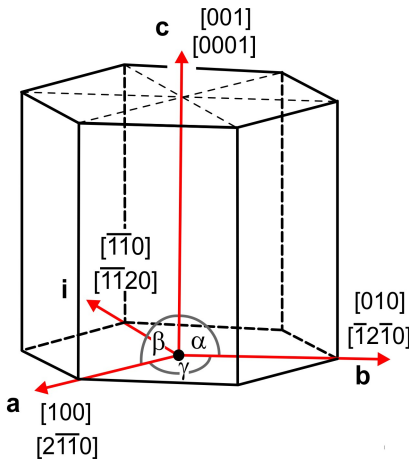

*Abb. 2.2: Hexagonale Einheitszelle mit den vier Basisvektoren **a**, **b**, **i** und **c**, sowie den Basiswinkeln α, β und γ.*

haben den selben Betrag und schließen den Winkel γ = 120° ein. Die 90°-Winkel zwischen **b** und **c** sowie **a** und **c** werden mit α beziehungsweise β bezeichnet. Zusammen bilden **a**, **b** und **c** die dreigliedrige Basis. Um Symmetrien leichter ersichtlich zu machen, können im hexagonalen Gitter Netzebenen und Kristallrichtungen auch durch ein viergliedriges Koordinatensystem beschrieben werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass sich die hexagonale Grundfläche auch mit den drei voneinander abhängigen Vektoren **a**, **b** und **i** = -(**a** + **b**) umschreiben lässt. Kristallflächen, die mit nur drei Miller-Indizes *(hkl)* beschrieben werden, können durch Verwendung eines weiteren Indizes *i* in die viergliedrige Achsendarstellung *(hkil)* (Miller-Bravais-Indizes) übertragen werden:

$$i = -(h + k)\,. \tag{2.1}$$

Kristallrichtungen sowie Gitterpositionen werden hingegen durch folgende Zusammenhänge zwischen der dreigliedrigen [*UVW*] und der viergliedrigen Darstellung [*uvtw*] in einander transformiert [Fra65, Pau75]:

$$[U\ V\ W] = [u-t\ \ v-t\ \ w] = [2u+v\ \ 2v+u\ \ w] \text{ und} \tag{2.2}$$

$$[u\ v\ t\ w] = \left[\frac{2U-V}{3}\ \ \frac{2V-U}{3}\ \ \frac{-(U+V)}{3}\ \ W\right]. \tag{2.3}$$

Der Vorteil des vierachsigen Systems besteht darin, dass kristallographisch äquivalente Ebenen und Richtungen durch zyklisches Vertauschen der ersten drei Indizes beschrieben werden können. Dies ist bei der dreiachsigen Darstellung nicht der Fall. So ergeben sich zum Beispiel die beiden in Abbildung 2.2 angegebenen Richtungen [2$\bar{1}\bar{1}$0] (= [100]) und [$\bar{1}\bar{1}$20] (= [$\bar{1}\bar{1}$0]) durch 120° Rotation um die Hauptsymmetrieachse **c**. Der große Vorteil des dreiachsigen Systems liegt hingegen darin, dass zum Beispiel Berechnungen von Abstände zwischen Gitterpunkten mit allgemeingültigen, vom Gitter unabhängigen Gleichungen durchgeführt werden können. Dies ist insbesondere bei der Bestimmung von Dehnun-

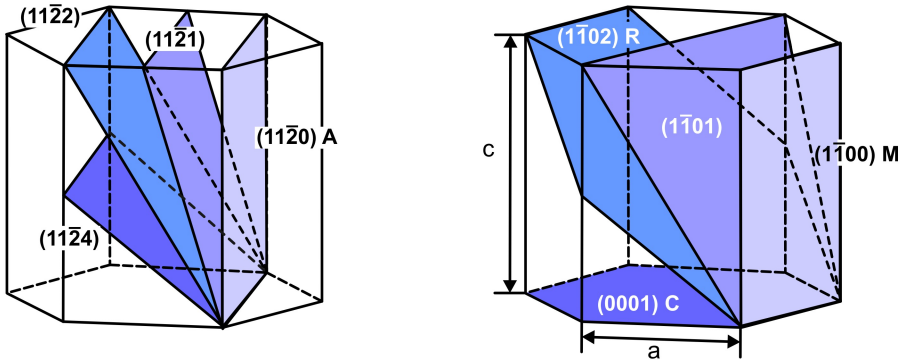

Abb. 2.3: Indizes und typische Ebenen in der hexagonalen Einheitszelle.

gen in deformierten Kristallen, welche keine hexagonale Symmetrie mehr aufweisen, vorteilhaft. Aus diesem Grund und zur besseren Unterscheidung von Richtungen und Netzebenen werden in dieser Arbeit Richtungen in der dreigliedrigen Notation und Ebenen in der viergliedrigen Notation angegeben. An Stellen, an denen es didaktisch sinnvoll erscheint, werden Richtungen in beiden Notationen angeführt.

Die Abbildung 2.3 zeigt exemplarisch die Lage einiger Gitterebenen in der hexagonalen Einheitszelle. Die meisten der Ebenen gehören entweder zu der Schar der a-artigen Ebenen oder zu der Schar der m-artigen Ebenen. Zur Schar der a-artigen Ebenen gehören alle Ebenen mit den Indizes $\{h\,h\,\bar{2h}\,l\}$. Diese schneiden die (0001) c-Basalebene entlang einer gemeinsamen Schnittachse, der [1$\bar{1}$0] Zonenachse ([1$\bar{1}$00] m-Achse). Das heißt alle Ebenen der Schar liegen in der hierzu senkrecht stehenden (1$\bar{1}$00)-Zone. Die einzelnen Ebenen der Schar unterscheiden sich untereinander lediglich im Winkel, den sie mit der Basalebene einschließen, der Größe der zweidimensionalen Oberflächeneinheitszelle und der jeweiligen Anordnung der Atome in ihnen. So beträgt zum Beispiel der Winkel für die (11$\bar{2}$2)-Ebene 58° und für die (11$\bar{2}$0) a-Ebene 90°. Die $\{h\,\bar{h}\,0\,l\}$ m-Schar besteht hingegen aus allen Ebenen, deren gemeinsame Zonenachse die [110] Achse ([11$\bar{2}$0] a-Achse) ist und die gemeinsame (11$\bar{2}$0)-Zone bilden. Hierzu gehören zum Beispiel die (22$\bar{4}$1) Ebene mit einem Winkel von 75° zur Basalebene und die (1$\bar{1}$00) m-Ebene, welche senkrecht auf der Basalebene steht.

2.1.3 Bandlücke & Bandstruktur

Die Gruppe-III-Nitridhalbleiter sind direkte Halbleiter, d.h. das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des obersten Valenzbandes liegen am Γ-Punkt im Zentrum der Brillouin-Zone (Wellenvektor $|\mathbf{k}| = 0$). Optische Übergänge zwischen Valenzband und Leitungsband sind somit ohne weitere Beteiligung von Phononen möglich. In der hexagonalen Wurtzitstruktur reicht die über die chemische Zusammensetzung durchstimmbare Band-

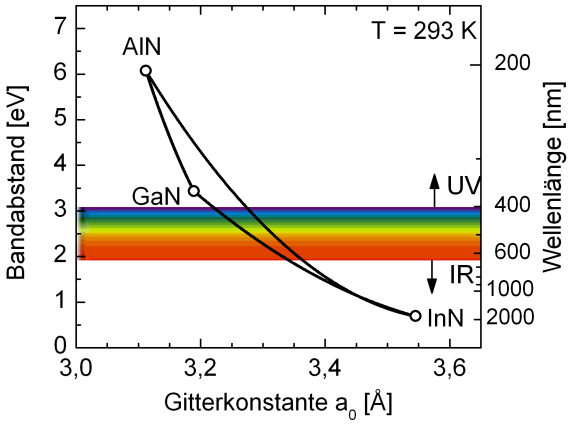

Abb. 2.4: Bandlücken und a-Gitterkonstanten der hexagonalen Nitridhalbleiter.

lückenenergie bei Raumtemperatur von etwa 0,7 eV (InN) [Dav02] über 3,44 eV (GaN) [Pip07] bis hin zu 5,96 eV (AlN) [Fen13]. Dadurch kann der gesamte Spektralbereich vom tief-ultravioletten (~200 nm) über den sichtbaren bis hin zum infraroten Bereich (~1800 nm) abgedeckt werden (Abb. 2.4).

Bei der hexagonalen Wurtzitstruktur führt die Kristallsymmetrie zu einer Aufspaltung des obersten Valenzbandes in drei nahe beieinanderliegende Subbänder (siehe Kapitel 6). Die jeweiligen Bandzustände besitzen unterschiedliche Orbitalcharakter, weswegen sich die optischen Übergänge zwischen den drei Subbändern und dem Leitungsband in der Polarisation, der Energie und den Übergangsraten der beteiligten Photonen unterscheiden. Zudem beeinflussen Dehnungszustand und chemische Zusammensetzung des Nitridkristalls entscheidend die Übergangswahrscheinlichkeiten und -energien, so wie die Reihenfolge der Valenzbänder [Gho02, Gol07]. Die optische Anisotropie der Nitridhalbleiter wirkt sich maßgeblich auf die Eigenschaften von optischer Bauelementen aus. Neben den bereits genannten Eigenschaften wären dies zum Beispiel auch der Brechungsindex von wellenleitenden Schichten und die Laserschwelle von Laserdioden [Ada11] oder die Empfindlichkeit von polarisationssensitiven Photodetektoren [Riv06]. Umso wichtiger ist es für die Planung und Modellierung von Bauelementen, die Materialeigenschaften der Nitridhalbleiter und insbesondere ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung genau zu kennen.

Die optischen Eigenschaften lassen sich besonders gut durch spektroskopische Messungen an semipolaren und nichtpolaren Einzelschichten untersuchen, da bei diesen je nach Polarisation Zustände aus unterschiedlichen Valenzbändern angeregt werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte an solchen Einzelschichten die parabolische Abhängigkeit der Übergangsenergie von $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ für die unterschiedlichen Subbänder bestimmt werden. Zudem wurde der Wechsel der Polarisation, welcher eng mit der Verschiebung der Valenzbänder in der Bandstruktur verknüpft ist, experimentell und theoretisch untersucht. Die einzelnen Ergebnisse werden in Kapitel 6 vorgestellt und eingehend diskutiert.

2.1.4 Polarisationsfelder und ihre Auswirkungen

In den Verbindungshalbleitern der Gruppe-III-Nitride gibt es ein durch spontane und piezoelektrische Polarisationen verursachtes elektrostatisches Feld. Die relativ große Differenz der Elektronegativitäten von Metall- und Stickstoffionen [Pau60] verursachen stark polare Felder entlang der Bindungsarme, welche sich im gesamten Kristall überlagern. In der kubischen Zinkblendestruktur und der idealen Wurtzitstruktur heben sich diese Felder insgesamt auf. Jedoch führt die Abweichung vom idealen c/a-Verhältnis, wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, in realen Wurtzitkristallen zu sogenannten spontanen Polarisationsfeldern $\mathbf{P}_{sp}$ entlang der c-Achse. Die Stärke der spontanen Polarisationsfelder hängt vom Material ab und lässt sich nur schwer experimentell bestimmen. In Tabelle 2.2 sind daher die von Bernardini et al. mittels ab-initio Berechnungen ermittelten Werte für $P_{sp,3}$ von AlN, GaN und InN aufgeführt. Da das Achsenverhältnis von GaN dem idealen Verhältnis am nächsten liegt (vgl. Abschnitt 2.1.1) ist die Stärke der spontanen Polarisation mit -0,029 C/m² entsprechend gering im Vergleich zu AlN und InN mit -0,081 C/m² bzw. -0,032 C/m² [Ber97].

Material	Spontane Polarisation	Piezoelektrische Konstanten		
	$P_{sp,3}$ [C/m²]	e_{15}, e_{24} [C/m²]	e_{31} [C/m²]	e_{33} [C/m²]
AlN	-0,081	-0,48	-0,60	1,46
GaN	-0,029	-0,40	-0,49	0,73
InN	-0,032	-0,40	-0,57	0,97
Quelle	[Ber97]	[Rom06]	[Ber97]	[Ber97]

Tabelle 2.2: Spontane Polarisation $P_{SP,3}$ und piezoelektrische Konstanten e_{ij} von Wurtzitkristallen.

Neben den spontanen Polarisationsfeldern können auch piezoelektrische Felder in der Wurtzit- bzw. Zinkblendestruktur auftreten. Diese werden durch mechanische Verspannungen verursacht, welche zu Abweichungen vom idealen Kristallgitter durch zum Beispiel Normalendehnungen und Scherdehnungen führen. Piezoelektrische Polarisation $\mathbf{P}_{pe}$ und Dehnung $\boldsymbol{\varepsilon}$ sind über den piezoelektrischen Tensor $\mathbf{e}$ (Tensor dritter Stufe) miteinander verknüpft durch $\mathbf{P}_{pe} = \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$. Auf Grund der hexagonalen Symmetrie der Wurtzitstruktur sind alle Komponenten von $\mathbf{e}$ bis auf $e_{15} = e_{24}$, e_{31} und e_{33} Null[1] (siehe Tabelle 2.2). Die einzelnen Anteile der piezoelektrischen Polarisation entlang der drei Raumrichtungen sind daher

1 An dieser Stelle wurde anstatt der Tensor-Notation die vereinfachte Voigt-Notation verwendet. Auf diese wird im Abschnitt 4.4.1 noch ausführlicher eingegangen.

$$P_{pe,1} = e_{15} \cdot \varepsilon_5 = 2 \cdot e_{15} \cdot \varepsilon_{13} \ , \tag{2.4a}$$

$$P_{pe,2} = e_{24} \cdot \varepsilon_4 = 2 \cdot e_{24} \cdot \varepsilon_{23} \ \text{und} \tag{2.4b}$$

$$P_{pe,3} = e_{31} \cdot \left(\varepsilon_1 + \varepsilon_2\right) + e_{33} \cdot \varepsilon_3 \ . \tag{2.4c}$$

Die Stärke und das Vorzeichen dieser Felder hängen insbesondere von der Art und Größe der Dehnung ab. So führen Scherdehnungen mit der c-Achse zu Polarisationsfeldern $P_{pe,1}$ und $P_{pe,2}$ innerhalb der (0001) Basalebene, während Normalendehnungen in elektrischen Feldern entlang der c-Achse $P_{pe,3}$ münden. Im Gegensatz zur hexagonalen Wutzitstruktur resultieren bei der kubischen Zinkblendestruktur ausschließlich Scherdehnungen in piezoelektrischen Feldern [Han09]. Diese besitzen jedoch nur für Oberflächen (*hkl*) mit (*h*, *k*, *l* alle $\neq 0$), wie zum Beispiel (111) und (311), Anteile längs der Heterostrukturen. Verglichen mit klassischen III/V-Halbleitern, wie z.B. GaAs, sind die piezoelektrischen Konstanten der Nitridhalbleiter um etwa eine Größenordnung größer, was zu entsprechend stärkeren Polarisationsfeldern führt [Ber97].

Auswirkungen von Polarisationsfeldern auf Halbleiterbauelemente

Nitridbasierte elektrische Bauelemente, wie Transistoren und Leucht- beziehungsweise Laserdioden, werden zum großen Teil entlang der polaren c-Achse hergestellt. Einerseits wird diese Richtung kristallin bevorzugt angenommen, andererseits weisen die einzelnen Schichten praktisch keine Basalflächenstapelfehler auf, da diese parallel zur Oberfläche liegen.

In solchen Heterostrukturen führt der Wechsel der Gesamtpolarisation ($\mathbf{P}_{ges} = \mathbf{P}_{sp} + \mathbf{P}_{pe}$) zwischen den einzelnen Schichten zu einer Ansammlung von Polarisationsladungen an den Grenzflächen. Ausgenutzt werden solche Grenzflächenladungen beispielsweise als zweidimensionales Elektronengas bei der Realisierung von Feldeffekttransistoren mit hohen Leistungen und für hohe Frequenzbereiche[2] [Shu98].

In Leucht- und Laserdioden haben die Polarisationsfelder hingegen negative Auswirkungen auf die Effizienz der strahlenden Rekombination. Diese Strukturen bestehen üblicherweise aus mehreren Quantengräben (engl. MQW – multi quantum wells). In diesen erzeugen polarisationsinduzierte Grenzflächenladungen ein elektrisches Feld, wodurch die Bandstruktur verbogen wird. Die Abbildung 2.5 zeigt schematisch den Verlauf des Leitungs- und Valenzbandes einer solchen Quantengrabenstruktur mit (a) bzw. ohne (b) interne Polarisationsfelder. Mit Polarisationsfeldern führt die Bandverbiegung zu einer Rotverschiebung der Emissionswellenlänge und einer räumlichen Trennung von Energiebandminimum und -maximum. Letzteres bewirkt auch eine stärkere Trennung der Ladungsträger innerhalb des Quantengrabens. Der damit verbundene geringeren Überlapp der Elektronen- und Loch-Wellenfunktionen $|\Psi\rangle$ reduziert die Übergangswahrscheinlichkeit und die Licht-

2 Hierbei wird zum Beispiel auch die hohe Elektronenbeweglichkeit in GaN ausgenutzt.

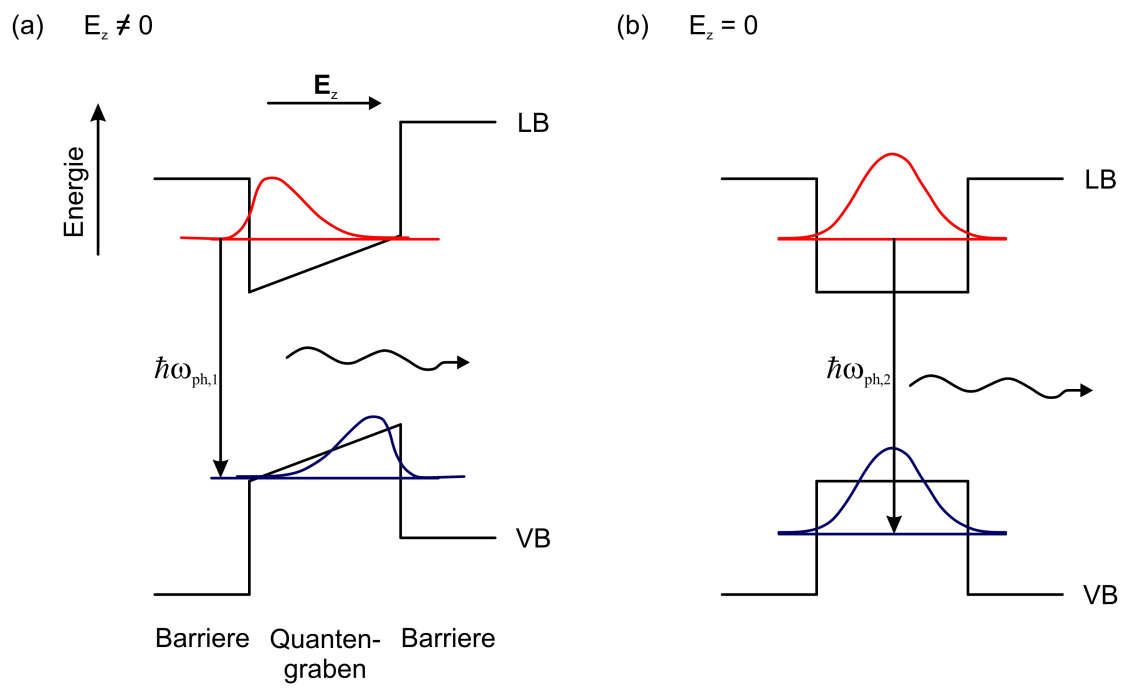

Abb. 2.5: Leitungs- und Valenzband eines Quantengrabens mit (a) und ohne (b) einem elektrischen Feld senkrecht zu den Grenzflächen der Heterostruktur. In rot (blau) sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\langle\Psi|\Psi\rangle|$ und die Energieniveaus der Elektronen (Löcher) gekennzeichnet. Durch den QCSE ist die Emission $\hbar\omega_{ph}$ bei der Rekombination von Elektronen und Löchern rotverschoben gegenüber dem feldfreien Fall.

ausbeute deutlich [Han98, Mil84, Par02]. In der Literatur wird dieser Effekt *Quantum Confined Stark Effect* (QCSE) genannt [Mil84].

Reduzierung des *Quantum Confined Stark* Effekts

Um die Effizienz optoelektronischer Bauelemente zu steigern, ist eine Reduzierung oder gar vollständige Unterdrückung der polarisationsinduzierten Felder an den Materialübergängen solcher Heterostrukturen notwendig. Hierzu gibt es derzeit in der Forschung mehrere Ansätze, die von der Herstellung kubischer Nitridhalbleiter, über die Anpassung der Polarisation der verwendeten Materialien, bis hin zum Wachstum von sogenannten hexagonalen semi- und nichtpolaren Kristallorientierungen reichen. Diese sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

An kubischen (100) Heterostrukturen mit $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$/GaN- bzw. $In_\kappa Ga_{1-\kappa}N$/GaN-Mehrfachquantengräben wurde gezeigt, dass diese frei von Polarisationsfeldern sind [AS+09,As+13, Li+07]. Die erreichten Emissionswellenlängen kubischer MQW-Strukturen liegen im Bereich von 340 nm (UV-Bereich) [As+13] bis 520 nm (grün) [Li+07]. Jedoch sind kubische Nitridhalbleiter thermodynamisch instabil und die Schichten sind häufig deutlich defektrei-

cher als in der hexagonalen Phase. Auch ist es bisher nicht gelungen solche Strukturen zu dotieren oder gar Leuchtdioden herzustellen. Zudem gelang es bisher nur mittels Molekularstrahlepitaxie solche kubischen Heterostrukturen in kleinem Maßstab herzustellen. Für großtechnische Anwendungen ist dieses Wachstumsverfahren hingegen ungeeignet. Ein Teil der weltweiten Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der nitridbasierten Bauelemente konzentriert sich deshalb eher auf die Reduzierung der Polarisationsfelder in hexagonalen Nitridhalbleitern, welche großtechnisch hergestellt werden können. Eine Möglichkeit hierbei ist es, die Materialien in den MQW-Strukturen von LEDs besser aufeinander abzustimmen und so die Änderung der Polarisation an den Grenzflächen zu minimieren. Bei c-planaren $In_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$ MQW-Strukturen kann dies zum Beispiel durch Verwendung von $Al_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N/In_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$-Übergittern oder quaternärem $Al_{\kappa}In_{x}Ga_{1-\kappa-x}N$ in den Barrieren geschehen. Deren Polarisation ist besser an $In_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$ angepasst als GaN-Barrieren, wodurch eine Reduzierung der Polarisationsfelder von bis zu 75% erreicht wird [Dad13, Noh11]. Eine weitere Möglichkeit den *Quantum Confined Stark* Effekt zu reduzieren, besteht darin die Heterostrukturen auf Kristallebenen herzustellen, bei denen das Polarisationsfeld in Wachstumsrichtung – und somit quer zu den Quantengräben – reduziert oder gar vollständig unterdrückt ist. Idealerweise würde man den Kristall um 90° neigen und eine der beiden nichtpolaren $(1\bar{1}00)$ oder $(11\bar{2}0)$ Ebenen als Wachstumsebene wählen. Bei diesen verlaufen die Polarisationsfelder parallel und nicht etwa senkrecht zur Oberfläche, so dass sie keinen Einfluss auf die Ladungsträgerverteilung in der aktiven Zone haben. Eine Alternative hierzu bildet das Wachstum auf semipolaren Kristallflächen wie $(1\bar{1}01)$, $(1\bar{1}03)$ und $(2\bar{2}01)$. Diese schließen mit der Basalebene einen Winkel zwischen 0° und 90° ein, weshalb sich die polaren Feldanteile in Wachstumsrichtung reduzieren. Manche theoretischen Modelle sagen für Neigungswinkel zwischen 45° und 60° sogar eine vollständige Auslöschung der effektiven Polarisationsfelder in $In_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$-Quantengrabenstrukturen voraus [Rom06, Fen07]. Diese Voraussagen sind aber heftig umstritten, da sie stark von den für die Modellierung gewählten Materialparametern abhängen [Fen07]. Unabhängig davon, ist die Herangehensweise semi- und nichtpolare Kristallorientierungen zu wählen sehr vielversprechend um den QCSE zu reduzieren und die Effizienz zu steigern. Dies wird durch die ersten grünen Laserdioden, welche auf semipolaren $(20\bar{2}1)$ GaN-Substraten realisiert wurden und deutlich kleiner Schwellspannungen aufweisen als vergleichbare c-orientierte Laserdioden, verdeutlicht [Eny09].

Heterostrukturen mit polarer, semipolarer und nichtpolarer Orientierung unterscheiden sich noch in weiteren Punkten. Währen bei in c-Richtung gewachsenen Schichten die Materialeigenschaften, wie die Elastizität, die thermische Ausdehnung, die optischen Eigenschaften, usw., isotrop in der Wachstumsebene sind, hängen diese bei semi- und nichtpolaren Orientierungen teilweise sehr stark von der Richtung innerhalb der Wachstumsebene ab. Damit einhergehenden Effekte, wie der Relaxationsmechanismus von verspannten Schichten oder die optische Anisotropie, und deren Ursachen sind bisher noch nicht ausreichend verstanden worden. Daher wurden für diese Arbeit semipolare (Al, Ga, In)N-Schichtstrukturen mittels hochauflösender Röntgenbeugung und optischer Messmethoden untersucht. Die Ergebnisse dieser Experimente werden in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellt und ausgiebig diskutiert.

2.2 Herstellung der Gruppe-III-Nitridhalbleiter

Es gibt mehrere unterschiedliche Verfahren, die es ermöglichen kristalline Schichten der Gruppe-III-Nitridhalbleiter herzustellen. Die in dieser Arbeit untersuchten $Al_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$- und $Al_{\kappa}In_{1-\kappa}N$-Heterostrukturen wurden mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE von engl.: *metal-organic vapor phase epitaxy*) an der Technischne Universität Berlin und am Tata Institute for Fundamental Research in Mumbai (Indien) hergestellt. Des Weiteren wurden mit kommerziell erhältlichen freistehenden GaN-Substraten experimentiert, welche von den Firmen *LUMILOG* und *Mitsubishi Chemical Corporation* stammen. Bei den klassischen III-V-Halbleitern werden solche Substratscheiben aus großen Kristallen geschnitten, welche aus der Schmelze gezogen wurden. Die Herstellung von großen GaN-Kristallen ist jedoch auf diese Weise nicht möglich, da die hierfür erforderliche Schmelztemperatur von ~ 2800°C bei einem entsprechendem Stickstoffpartialdruck von rund 4 GPa zu hoch ist [Amb98]. Stattdessen verwendet man vorwiegend die Hydridgasphasenepitaxie (HVPE von engl.: *hydride vapor phase epitaxy*) zur großtechnischen Produktion von GaN Substraten. Damit ist es möglich mehrere millimeterdicke Volumenkristalle in c-Richtung zu wachsen, aus denen Substrate beliebiger Kristallorientierung gewonnen werden können [Fuj08, Ric12]. In den folgenden Abschnitten sollen kurz die Grundprinzipien der metallorganische Gasphasenepitaxie und der Hydridgasphasenepitaxie erläutert werden. Informationen zu einem dritten häufig verwendete Kristallwachstumsverfahren – der Molekularstrahlepitaxie (MBE von engl.: *molecular beam epitaxie*) – können der Literatur wie zum Beispiel [Amb98, Poh13] entnommen werden.

2.2.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE)

Anlagen zur Herstellung von Halbleiterschichten mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie sind im Wesentlichen in vier Bereiche unterteilt – dem Bereich für die Aufbewahrung der Ausgangsstoffe, dem Gasmischsystem, der Reaktorkammer und dem Abgassystem. Als Ausgangsstoffe zum Wachstum der Nitridhalbleiter verwendet man üblicherweise gasförmiges Ammoniak als Stickstoffquelle und metallorganische Verbindungen, wie zum Beispiel Trimethyl-Gallium (TMGa, $Ga(CH_3)_3$) oder Triethyl-Gallium (TEGa, $Ga(C_2H_5)_3$), für die Gruppe-III-Elemente. Die metallorganischen Verbindungen werden entweder in fester oder flüssiger Form und teilweise als gesättigter Dampf in sogenannten *Bubblern*[3] aufbewahrt. Mit Hilfe von Trägergasen, wie Wasserstoff oder Stickstoff, wird ein Teil des Dampfes zunächst zum Gasmischsystem geleitet, wo er mit dem Dampf anderer Metallorganika vermischt wird. Anschließend wird das Gruppe-III-Gasgemisch und Ammoniak getrennt in den Reaktor geleitet. Der Gaseinlass von MOVPE-Reaktoren ist so konstruiert, dass sich parallel zur Substartoberfläche eine laminare Strömung ausbildet. Dort werden die Ausgangsstoffe durch Pyrolyse, d.h. thermisch, in mehreren Reaktionsschritten in ihre Ausgangsstoffe zerlegt [Amb98, Ste11, Yak03]. Wie die Abbildung 2.6 zeigt, lagern sich

3 von englisch *bubble* – blubbern; Eine Art Dampfdrucksättiger, dessen Aufbau einer Waschflasche stark ähnelt.

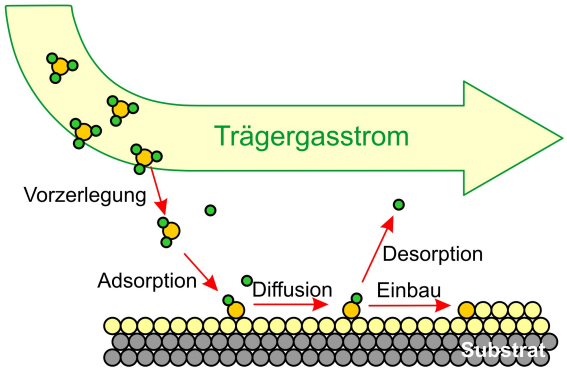

Abb. 2.6: Oberflächenprozesse während des MOVPE-Wachstums.

Stickstoff- und Metallatome aus der Gasphase auf dem Substrat ab. Durch Diffusionsprozesse gelangen diese an die entsprechenden Gitterplätze, wo sie unter der Ausbildung von Bindungen zu ihren nächsten Nachbarn ins Kristallgitter eingebaut werden. Im weiteren Verlauf wächst so Atomlage für Atomlage des Kristalls mit den gewünschten Materialeigenschaften. Es werden allerdings nicht alle Oberflächenatome ins Kristallgitter eingebaut. Von der Probe wieder desorbierte Atome gelangen zusammen mit dem Trägergas und unvollständig zerlegten Ausgangsstoffen in das Abgassystem, wo sie neutralisiert werden. Die Steuerung des Wachstumsprozesses erfolgt durch Variation der Wachstumsparameter wie Temperatur, Reaktordruck und das Angebot der Ausgangsstoffe. Da die Zerlegung von Ammoniak deutlich höhere Temperaturen erfordert als für die meisten Metallorganika, wird Ammoniak bei typische Wachstumstemperaturen um die 1000°C im deutlichen Überangebot bereitgestellt [Amb98].

2.2.2 Hydridgasphasenepitaxie (HVPE)

Die Herstellung von Galliumnitrid mittels Hydridgasphasenepitaxie ähnelt sehr stark dem Wachstum mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie. Bei der HVPE verwendet man jedoch als Ausgangsmaterial gasförmigen Chlorwasserstoff, welches mit flüssigem Gallium zu Galliumchlorid ($GaCl_3$) reagiert. Dieses wird mit einem Trägergas zum Reaktor transportiert, wo es zusammen mit Ammoniak thermisch in seine Bestandteile zerlegt wird [Amb98]. Der Einbau von Gallium und Stickstoff in das Kristallgitter erfolgt dort analog zum Wachstum bei der MOVPE. Im Gegensatz zum MOVPE-Wachstum können beim HVPE-Wachstum sehr hohe Wachstumsraten von mehreren 100 µm/h und große Schichtdicken von mehreren Millimetern erreicht werden [Fuj08, Ric12]. In der Regel verwendet man Fremdsubstrate, so dass die dicken GaN-Schichten sich nach dem Wachstum relativ leicht durch Verspannung vom Substrat trennen lassen. Häufig kommt auch ein Laser-lift-off-Verfahren, bei dem die Grenzfläche zwischen GaN-Schicht und Substrat thermisch geschädigt wird, zum Einsatz [Kel97, Pas10]. Alternativ lässt sich das Substrat auch durch Polieren entfernen [Kel97]. Nach dem anschließendem Schneiden von GaN und Polieren der Oberflächen können diese als Substratscheiben für die Homoepitaxie weiterverwendet werden.

2.2.3 Wachstum auf verschiedenen Substraten

Neben der Optimierung der Wachstumsbedingungen hat auch die Wahl geeigneter Substrate einen entscheidenden Einfluss auf die sich ausbildende Wachstumsorientierung möglichst atomar glatter Schichten mit hoher kristalliner Qualität. Um möglichst wenig Kristalldefekte in die epitaktischen Schichten einzubauen, sind Substrate mit geringer Gitterfehlanpassung zur Schicht und hoher kristalliner Qualität nötig. Idealerweise würde man hierfür Substrate aus dem gleichen Material, d.h. zum Beispiel aus AlN oder GaN, verwenden. Diese sind jedoch oftmals nicht in der gewünschten Größe und Orientierung erhältlich. So sind etwa aus mehreren Millimeter dicken HVPE c-planaren GaN-Schichten geschnittene Substrate mit semipolarer oder nichtpolarer Orientierung oftmals nur wenige Quadratzentimeter groß und nur zu relativ hohen Kosten verfügbar [Fuj08, Par00]. Alternativ kann man auch auf Fremdsubstrate ausweichen, die in der Regel deutlich preiswerter in der Herstellung und als große Substratscheiben erhältlich sind. So können zum Beispiel diverse nichtpolare und semipolare GaN-Orientierungen auf 6H-Siliziumcarbid (SiC) [Cra03], Silizium (Si) [Rav13], Lithiumaluminat (γ-$LiAlO_2$) [Jia11, Sun02], Saphir (Al_2O_3) [Cra02, Miy08, Plo12] oder Spinell ($MgAl_2O_4$) [Bak05] hergestellt werden. Die Materialeigenschaften solcher Fremdsubstrate wie die Kristallstruktur, Gitterkonstanten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten unterscheiden sich jedoch teils erheblich von denen der Nitridhalbleiter. Dies führt oftmals zu starken Verspannungen sowie den vermehrten Einbau von Kristalldefekten und Versetzungen während des Herstellungsprozesses. Eine detaillierte Übersicht über die bei der Epitaxie von Nitridhalbleitern häufig eingesetzten Substrate und ihrer Eigenschaften können den beiden Übersichtsartikeln von Kukushkin et al. [Kuk08] sowie von Liu und Edgar [Liu02] entnommen werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten semipolaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$- und $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Schichten wurden alle auf $(10\bar{1}0)$ m-planaren Saphir-Substraten gewachsen. Saphir ist eines der am häufigsten eingesetzten Substratmaterialien, da es auch bei hohen Wachstumstemperaturen von über 1000°C eine hohe Festigkeit und chemische Stabilität besitzt. Zudem ist Saphir wegen seiner großen Bandlücke von über 8 eV auch im ultravioletten Spektralbereich transparent [Kuk08], weshalb es sich ideal für die Herstellung von Lichtemittern in diesem Wellenlängenbereich eignet.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene experimentelle Methoden für die Untersuchung epitaktisch hergestellter Nitridschichten eingesetzt. Im Vordergrund standen dabei die hochauflösende Röntgenbeugung zur strukturellen Charakterisierung und Spektroskopieverfahren, wie die Absorptionsspektroskopie und die Photolumineszenzspektroskopie, zur optischen Charakterisierung. Im Folgenden soll kurz auf dieser Methoden eingegangen werden.

3.1 Hochauflösende Röntgenbeugung

Bei der hochauflösenden Röntgenbeugung (HR-XRD von engl. *high resolution X-ray diffraction*) handelt es sich um eine der genauesten und am weitesten verbreiteten Messmethoden zur Bestimmung der strukturellen Eigenschaften kristalliner Festkörper wie der Gitterkonstanten, des Dehnungszustands und der Zusammensetzung von Halbleiterheterostrukturen. In den folgenden Abschnitten sollen zunächst die wesentlichen Grundlagen der Röntgenbeugung vermittelt werden. Später, im Kapitel 4, wird das Vorgehen bei der Bestimmung von Dehnung und Zusammensetzung verspannter Wurtzitkristalle noch genauer ausgeführt. Eine tiefgründigere Beschreibung der Röntgenbeugung und deren Einsatz in weiteren speziellen Anwendungsgebiete können der Dissertation von C. Roder [Rod07] und diversen Fachpublikationen, wie zum Beispiel der von Moram und Vickers [Mor09] oder James [Jam62], entnommen werden.

3.1.1 Grundlagen der Röntgenbeugung

Röntgenstrahlung besitzt Wellenlängen im Bereich atomarer Abstände von einigen Zehntel Ångström und ein hohes Eindringungsvermögen von mehreren 10 µm in Materie [Ber09]. Die Beugung von Röntgenstrahlen ist dadurch ideal zur zerstörungsfreien Analyse von kristallinen Strukturen, wie zum Beispiel epitaktischen Schichten, geeignet. Die Röntgenbeugung lässt sich sehr einfach und anschaulich anhand der Bragg-Bedingung beschreiben, wie in Abbildung 3.1 gezeigt wird. Trifft Röntgenstrahlung auf die parallelen Netzebenen

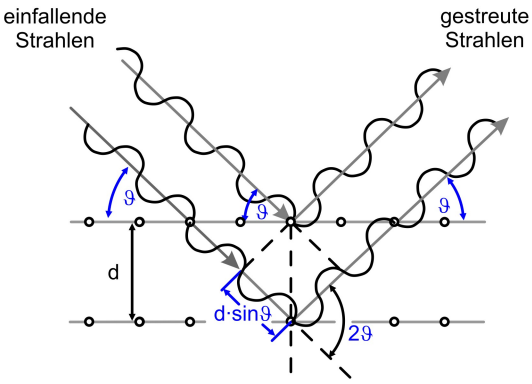

Abb. 3.1: Schematische Darstellung der an den Netzebenen beugenden Röntgenwellen im Realraum mit dem Netzebenenabstand d_{hkil} und dem Beugungswinkel ϑ. (Abbildung in Anlehnung an [Wei79]).

eines Kristalls, so wird diese teilweise an den Elektronenhüllen der Gitteratome als Kugelwellen gestreut. Die Überlagerung dieser Kugelwellen ergeben überall dort konstruktive Interferenz, wo der Gangunterschied zwischen den Teilwellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ beträgt. Das Ganze kann auch als Reflektion paralleler Wellen an den Netzebenen mit dem Abstand d_{hkl} aufgefasst werden, bei der eine der beiden Wellen den zusätzlichen Weg $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\vartheta$ zurücklegt. Bei Verwendung monochromatischer Strahlung beobachtet man demnach Beugungsreflexe der Ordnung n nur für bestimmte Austrittswinkel ϑ, welche die Bragg-Bedingung

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\vartheta = n \cdot \lambda \qquad (n \in \mathbb{Z}) \quad (3.1)$$

erfüllen [Br+15, Br#15]. Physikalisch etwas genauer und oftmals zweckmäßiger ist die Beschreibung der Röntgenbeugung im reziproken Raum durch die Laue-Bedingung

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1 = \mathbf{G}_{hkl}\,, \qquad (3.2)$$

welche die Streuung an den Gitterpunkten innerhalb der jeweiligen Netzebene mit berücksichtigt [FKL12]. Demnach kommen Beugungsreflexe dann zustande, wenn die Differenz der Wellenvektoren von einfallender Röntgenwelle $\mathbf{k_0}$ und gestreuter Teilwelle $\mathbf{k_1}$ genau einem reziproken Gittervektor $\mathbf{G}_{hkl}$ mit dem Betrag $|\mathbf{G}_{hkl}| = 2\pi/d_{hkl}$ entsprechen. Nach den Beziehungen zwischen reziproken Raum und Realraum steht dieser senkrecht auf den beugenden Netzebenen mit den gleichen Miller-Bravais-Indizes. Die Länge des Streuvektors $\mathbf{q} = \mathbf{k_0} - \mathbf{k_1}$ kann durch Variation des Beugungswinkels ϑ (ω-2ϑ-Messung) und dessen Richtung durch Variation des Einfallswinkels ω eingestellt werden. Dadurch ist es möglich unterschiedliche Bereiche des reziproken Raums zu analysieren. Da der reziproke Raum dreidimensional ist, ist außerdem die Ausrichtung der Probe gegenüber der Strahlebene von Einfalls- und Beugungswinkel entscheidend. Einen Schnitt durch den reziproken Raum eines semipolaren $(11\bar{2}2)$ GaN-Kristalls mit den nach den Beugungsbedingungen zugänglichen Röntgenreflexen zeigt die Abbildung 3.2. Abhängig von der Kristallsymmetrie werden manche Reflexe auch ausgelöscht, obwohl sie einem reziproken Gittervektor entsprechen (weiße Rauten). Den Reflex auf der $\mathbf{q}_z$-Achse – hier $(11\bar{2}2)$ – bezeichnet man

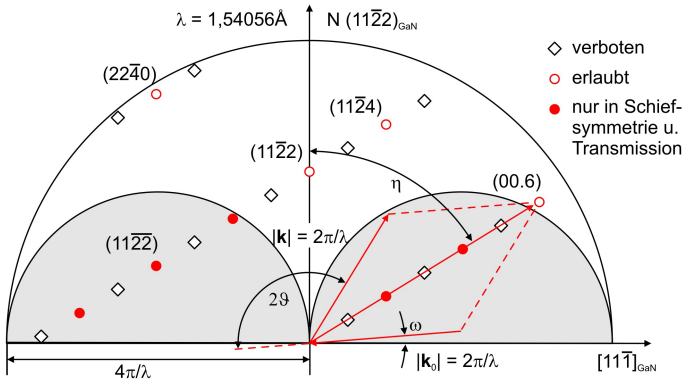

*Abb. 3.2: Schnitt durch den reziproken Raum eines (11$\bar{2}$2)-orientierten GaN-Kristalls. Reflexe sind überall dort möglich, wo der Streuvektor **q** einem reziproken Gittervektor **G** entspricht.*

als symmetrischen Reflex oder im englischsprachigen Raum als *on-axis* Reflex. Er gehört zu den Netzebenen parallel zur Oberfläche und kann für gleiche Einstellungen von Einfalls- und Beugungswinkel ($\omega = \vartheta$) gemessen werden. Die Reflexe außerhalb der $\mathbf{q}_z$-Achse nennt man asymmetrische Reflexe oder *off-axis* Reflexe. Diese werden durch Beugung an Netzebenen hervorgerufen, welche zur Oberfläche um den Winkel η geneigt sind. Die als weiße Kreise dargestellten Reflexe sind in asymmetrischer Messanordnung zugänglich, indem zum Einfallswinkel der Winkel η als Offset hinzugefügt wird ($\omega = \vartheta \pm \eta$) (vgl. Abb. 3.3 (a)). Auf diese Weise können jedoch nicht die als gefüllte Kreise dargestellten Reflexe gemessen werden. Bei diesen Reflexen sind die zugehörigen Netzebenen stärker geneigt als der Beugungswinkel groß ist, weshalb entweder der Einfalls- oder der gebeugten Austrittsstrahl von der Probe abgeschirmt werden. Analysieren lassen sich diese Reflexe jedoch in schiefsymmetrischer Messanordnung. Hierzu dreht man die Probe wie in Abbildung 3.3 (b) dargestellt zunächst um 90° um die Oberflächennormale und neigt sie anschließend mit einer Eulerwiege um den Winkel $\Psi = \eta$ zum Strahlengang. Bei dieser Messgeometrie sind Einfalls- und Austrittswinkel gleich groß ($\omega = \vartheta$). Der für die asymmetrische und schiefsymmetrische Messanordnung benötigte Neigungswinkel η kann in den meisten Fällen durch relativ einfache geometrische Überlegungen berechnet werden. In der Regel ist die Berechnung auch schon in die Gerätesoftware von kommerziellen Röntgendiffraktometern integriert. Nichtsdestotrotz trotz ist es manchmal erforderlich, den Neigungswinkel von Hand zu bestimmen. Dieser ergibt sich im hexagonalen Gitter aus der folgenden Beziehung zwischen der Oberflächenebene ($h_1\,k_1\,i_1\,l_1$) und den beugenden Netzebenen ($h_2\,k_2\,i_2\,l_2$) [Cul78]:

$$\cos(\eta) = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2} l_1^2\right)\cdot\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2} l_2^2\right)}} \quad . \tag{3.3}$$

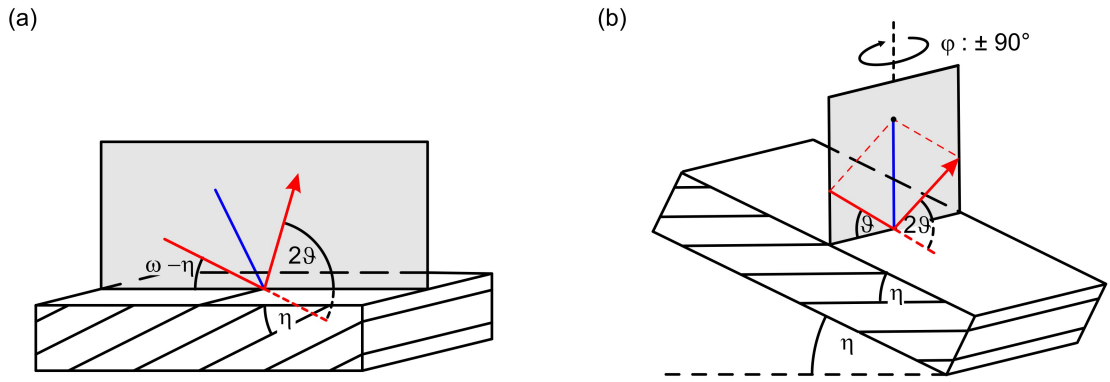

Abb. 3.3: Schematische Darstellung der asymmetrischen (a) und schiefsymmetrischen Messgeometrie (b) im Realraum. Kristall und die von den Röntgenstrahlen aufgespannte Streuebene sind jeweils unterschiedlich zueinander angeordnet.

Aus der Position der reziproken Gitterpunkte lassen sich wie in Kapitel 4 beschrieben die Gitterkonstanten, sowie die Zusammensetzung und Dehnung von Heterostrukturen bestimmen, was im Rahmen dieser Arbeit auch für triklin verzerrte Schichten erarbeitet wurde.

In Abbildung 3.2 sind die reziproken Gitterpunkte punktförmig dargestellt. Genau genommen ist dies aber nur für einen idealen und unendlich ausgedehnten Kristall der Fall. In der Realität sind jedoch insbesondere epitaktische Schichten auf Heterosubstraten von einer feinen Mosaikstruktur unterschiedlich großer Kristallblöcke geprägt, die zueinander leicht verdreht und verkippt sind. Die Mosaikstruktur führt zusammen mit Kristalldefekten und Verspannungen zu einer anisotropen Verbreiterung der Gitterpunkte abhängig von der Art und Stärke der Gitterstörung sowie der Richtung und dem Betrag des jeweiligen Gittervektors. So führen zum Beispiel Verkippung und Verdrehung der Mosaikblöcke zu bogenförmigen Verbreiterungen im reziproken Raum, die mit dem Betrag des entsprechenden Gittervektors zunehmen. Die eingeschränkte Größe der Mosaikblöcke führt hingegen zu einer konstanten lateralen und vertikalen Verbreiterung der Gitterpunkte.

3.1.2 Aufbau der verwendeten Röntgendiffraktometer

Zur Bestimmung der Gitterparameter und des Dehnungszustands in epitaktischen Schichten wurden zwei baugleiche Phillips X'Pert Röntgendiffraktometer an der Technischen Universität Berlin und am Tata Institute for Fudamental Research in Mumbai verwendet. Die Abbildung 3.4 zeigt den schematischen Aufbau beider Geräte. Als Strahlquelle diente eine Röntgenröhre mit Kupferanode. Für hochauflösende Messungen ist es notwendig deren Emission auf die Wellenlänge der intensivsten Linie – der Cu $K\alpha_1$-Linie ($\lambda = 1{,}54056\,Å$ [Ber09]) – einzuschränken und die Strahldivergenz auf wenige Bogensekunden zu begrenzen. Hierzu wurde ein Bartels-Monochromator mit vier (220) Ge-Einkristallen und diversen Blenden verwendet. Um den Einfallswinkel des Primärstrahls auf die Probe (ω) und

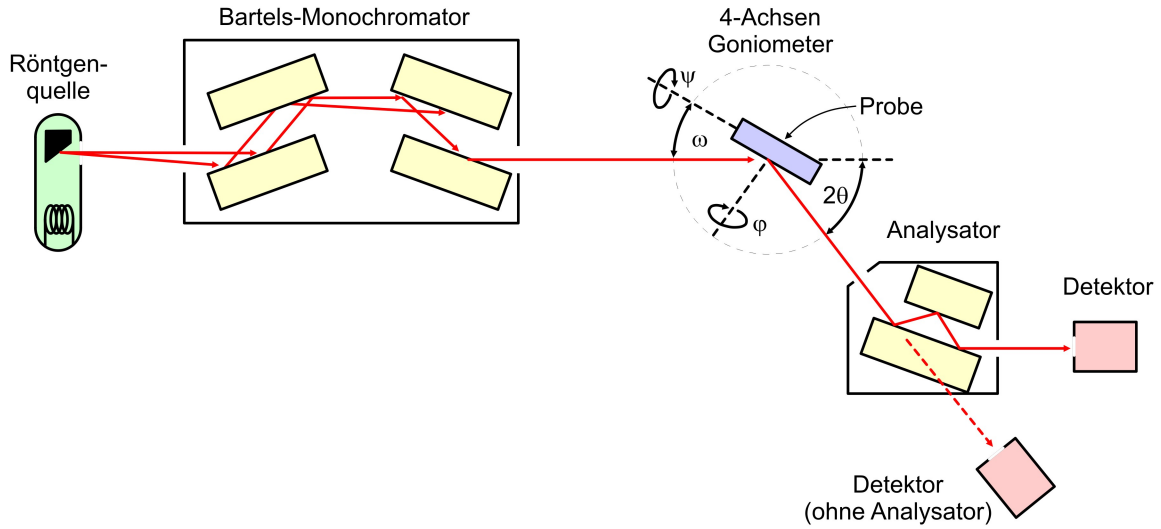

Abb. 3.4: Aufbau und Strahlengang des verwendeten hochauflössenden Röntgendiffraktometers mit Eulerwiege.

den Beugungswinkel des Sekundärstrahls (ϑ) einzustellen, wurde ein Goniometer mit Eulerwiege genutzt. Die Eulerwiege ermöglicht es zudem die Probe um die Oberflächennormale zu rotieren (Φ-Winkel) und sie relativ zur Strahlebene zu neigen (Ψ-Winkel), so dass die Möglichkeit zum Messen in schiefsymmetrischer Anordnung besteht. Auf der Seite der Sekundäroptik standen zwei Proportionalzählrohre als Detektoren zur Verfügung, die je nach Bedarf in den Strahlengang hineingefahren werden konnten. Vor einem von beiden Detektoren befand sich eine einfache Schlitzblende und vor dem Zweiten ein zusätzlicher Ge-Analysatorkristall. Mit diesem wurde durch Mehrfachreflektion die Divergenz des gebeugten Strahls weiter einschränkt, um eine höhere Winkelauflösung zu erreichen. Dabei nimmt jedoch auch die Intensität des Sekundärstrahls stark ab, was insbesondere bei sehr dünnen Schichten oder beim Vermessen schwach beugender Netzebenen problematisch ist und deswegen nicht immer genutzt werden konnte.

3.2 Optische Messmethoden

Zur Untersuchung der optischen Übergänge in den Nitridhalbleitern GaN, $Al_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$ und $Al_{\kappa}In_{1-\kappa}N$ wurden die Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie verwendet. Polarisationsaufgelöste Messungen erlauben es die Elektronenübergänge zwischen dem Leitungsband und den einzelnen Subbändern des obersten Valenzbandes zu studieren. Auf die wesentlichen Merkmale dieser beiden Messmethoden soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

3.2.1 Absorptionsspektroskopie

Bei der Absorptionsspektroskopie wird Licht der Energie $\hbar\omega_{ph}$ auf eine Probe eingestrahlt und anteilig von dieser transmittiert, reflektiert und absorbiert. Absorption findet unter Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband nur für Photonenenergien oberhalb der jeweils benötigten Übergangsenergien $\hbar\omega_{ph} > E^{CV}$ statt. Das dabei erzeugte Loch (auch Defektelektron genannt) bleibt im Valenzband zurück und relaxiert in das Maximum des Valenzsubbandes, während das angeregte Elektron ins Leitungsbandminimum relaxiert. Anschließend rekombinieren Elektron und Loch wieder überwiegend nicht-strahlend. Die Photonenenergie, bei der die Absorption einsetzt, entspricht dem energetischen Abstand zwischen den jeweils beteiligten Bändern am Γ-Punkt der Brillouinzone. Da bei den hexagonalen Nitridhalbleitern das oberste Valenzband in mehrere Subbänder unterschiedlich polarisierter Zustände aufspaltet, können je nach Polarisation des eingestrahlten Lichts Elektronenübergänge aus bestimmten Subbändern gezielt angeregt werden. Dadurch ist es möglich den Orbitalcharakter, d.h. die Polarisation der jeweiligen Zustände, und den Abstand der Bänder untereinander zu bestimmen. Eine weitergehende theoretische Beschreibung der Absorption von Licht und der Valenzbandstruktur der Nitridhalbleiter, sowie eine ausführliche Diskussion der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Messergebnisse erfolgt in Kapitel 6.

Der für die Absorptionsmessungen verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Für die Experimente stand ein kommerzielles UV-VIS-IR Transmissionsspektrometer (Model Varian Cary 5000) zur Verfügung. Als Lichtquelle dienten eine Deuteriumlampe für den tiefen ultravioletten Spektralbereich sowie eine Halogenlampe für den Wellenlängenbereich oberhalb von 350 nm. Zur linearen Polarisation der auf die Proben treffenden Lichtwellen wurde ein Glan-Taylor-Polarisator bestehend aus einem α-BBO Quarzkristall mit Antireflektionsschicht (λ^{trans} >210 nm) verwendet. Die (Al, In, Ga)-Nitridschichten wurden jeweils senkrecht zur Oberfläche durchstrahlt und die transmittierten Lichtanteile mit einem Photomultiplier (UV, VIS) beziehungsweise einer Photozelle (NIR) gemessen. Um immer die gleichen Probenausschnitte zu untersuchen und somit Messunge-

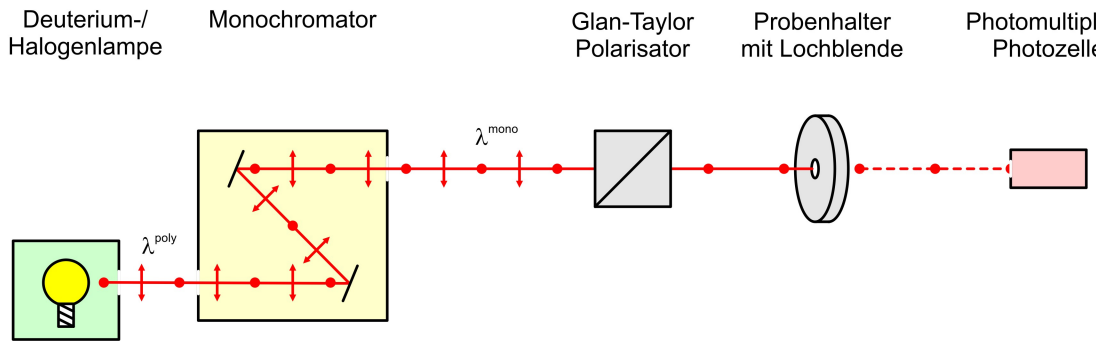

Abb. 3.5: Komponenten und Strahlengang des genutzten Transmissionsaufbaus für polarisationsabhängige Messungen.

nauigkeiten durch laterale Fluktuationen der Schichtzusammensetzung zu vermeiden, wurden die Proben auf eine Lochblende von 5 mm Durchmesser geklebt. Zur Einstellung des (*in-plane*) Polarisationswinkels wurden die Proben samt Lochblende entsprechend ihrer Kristallachsen um die optische Achse gedreht. Zuvor wurde jeweils die Lage der Kristallachsen mittels Röntgenbeugung durch Polarmessungen bestimmt.

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ist die Intensität des Lichtstrahls nach der Transmission einer Schicht der Dicke *d* gegeben durch

$$I\left(\hbar\omega_{ph}, f^{CV}\right) = I_0 \cdot \left(1-R\right)^2 \cdot \mathrm{e}^{-\alpha_{ph}\left(\hbar\omega_{ph}, f^{CV}\right)d} \quad . \tag{3.4}$$

In dieser Gleichung bezeichnet I_0 die Intensität des einfallenden Lichtstrahls, R die Reflektivität an der Oberfläche von Probenvorder- bzw. Probenrückseite und α_{ph} ($\hbar\omega_{ph}, f^{CV}$) den Absorptionskoeffizienten der Schicht. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Polarisation des Lichts und der Subbandzustände ist durch die Oszillatorstärke f^{CV} gegeben (siehe Kapitel 6.1). Stellt man die Gleichung (3.4) nach α_{ph} um, so erhält man

$$\alpha_{ph}\left(\hbar\omega_{ph}, f^{CV}\right) = \frac{1}{d} \cdot \left[2 \cdot \ln\left(1-R\right) - \ln\left(\frac{I\left(\hbar\omega_{ph}, f^{CV}\right)}{I_0} \right) \right]. \tag{3.5}$$

Der erste Term in der eckigen Klammer beschreibt Streu- und Reflektionsverluste an der Vorder- und Rückseite der Proben, die in der Umgebung der Absorptionskante zu einem nahezu linearen Untergrund des gemessenen Signal führen. Der zweite Term enthält die Abhängigkeit von der Photonenergie $\hbar\omega_{ph}$. Die Abbildung 3.6 zeigt exemplarisch das Absorptionsspektrum einer c-planarem $Al_{0,2}Ga_{0,8}N$-Schicht. Am günstigsten ist es den gemessenen Absorptionskoeffizienten in einer Arrheniusdarstellung als α_{ph}^2 in Abhängigkeit von der Photonenergie aufzutragen, da α_{ph} proportional zu $\sqrt{\hbar\omega_{ph} - E^{CV}}$ ist, wie in Kapitel 6.1 noch gezeigt wird. Gleicht man die Absorptionskante dann linear an, erhält man nach Gleichung (3.5) die Absorptionsenergie aus dem Schnittpunkt mit dem Untergrund. Durch Va-

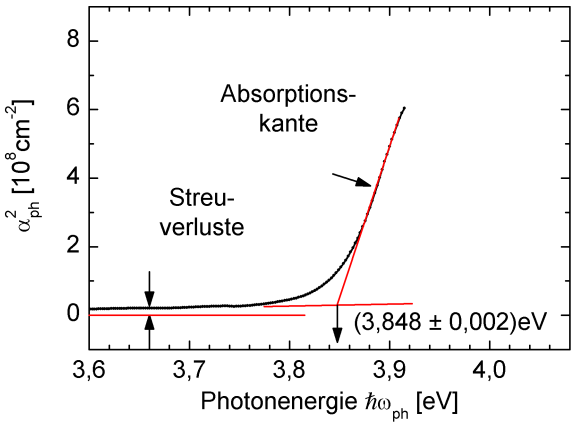

Abb. 3.6: Bestimmung der Absorptionskante am Beispiel von $Al_{0,2}Ga_{0,8}N$.

riation der Polarisation der eingestrahlten Lichtwelle können je nach Kristallorietierung Elektronenübergänge aus unterschiedlichen Valenzbändern angeregt und untersucht werden.

3.2.2 Photolumineszenzspektroskopie

Eine weitere Möglichkeit der optischen Charakterisierung stellt die polarisationsaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie dar, die es unter anderem erlaubt, den Polarisationsgrad der Emission und somit die Polarisationseigenschaften des obersten Valenzbandes zu bestimmen. Bei der Photolumineszenzspektroskopie werden Elektronen zunächst optisch ins Leitungsband angeregt, wo sie zum Bandminimum gelangen, ehe sie mit Löchern (freien Zuständen) im Maximum des obersten Valenzsubbandes rekombinieren. Das dabei emittierte Licht hat die charakteristische Polarisation der Subbandzustände und die Emissionsenergie entspricht dem Energieabstand zwischen den Bandzuständen. Häufig ist die Emission jedoch gerade bei semipolaren Proben sehr stark verbreitert und wird durch mehrere Übergänge, z.B. in durch Kristalldefekten hervorgerufenen Zustände, überlagert, so dass eine genaue Bestimmung der Übergangsenergie schwierig ist.

Für die Experimente stand der in Abbildung 3.7 schematisch dargestellte Aufbau am Ferdinand-Braun-Institut, Leibniz-Institut für Höchstfrequenztechnik in Berlin zur Verfügung. Zur Anregung wurde ein frequenzverdoppelter Argon-Ionen-Laser ($\lambda = 257\,\text{nm}$) mit einer Leistungsdichte von rund $1\,\text{kW/cm}^2$ im Pulsbetrieb verwendet. Anregung der Proben und Detektion der $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Lumineszenz erfolgte senkrecht zur Oberfläche. Die Lumineszenz der Probe wurde unter kleinem Öffnungswinkel über eine Linse mit dahinter befindlicher Blende eingesammelt und zunächst parallelisiert. Mit Hilfe einer zweiten Sammellinse wurde das Lumineszenzlicht in eine Glasfaser eingekoppelt und durch eine polarisationsunabhängiges Spektrometer detektiert. Durch Verwendung eines Glan-Taylor-Polarisators zwischen Blende und zweiter Sammellinse, d.h. im parallelisierten Strahlengang, wurde die Photolumineszenz mit Polarisationsanteilen von jeweils nur einer der beiden *in-*

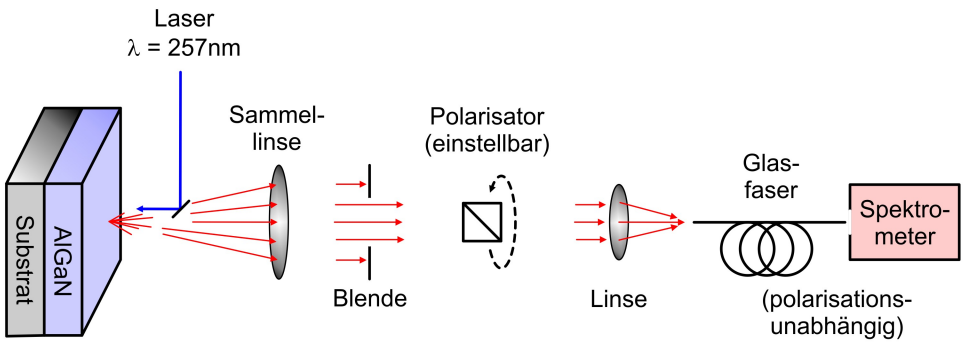

Abb. 3.7: Schematische Darstellung des verwendeten Photolumineszenzmessplatzes für polarisationsabhängige Messungen.

plane Oberflächenrichtungen gemessen. Aus den jeweils spektral integrierten Intensitäten I ergibt sich der Polarisationsgrad der Emission P durch

$$P(\boldsymbol{E}) = \frac{I_{\parallel[1\bar{1}0]} - I_{\parallel[11\bar{1}]}}{I_{\parallel[1\bar{1}0]} + I_{\parallel[11\bar{1}]}} \quad , \tag{3.6}$$

wobei $[1\bar{1}0]$ und $[11\bar{1}]$ in diesem Beispiel die beiden *in-plane* Richtungen sind.

Kapitel 4

Bestimmung der Gitterparameter und Zusammensetzung in semipolaren Verbindungshalbleitern

Bei den Gruppe-III-Nitridkristallen mit semipolaren und nichtpolaren Orientierungen führt der Herstellungsprozess zu einer komplexen Verformung des Kristallgitters durch sowohl Dehnung als auch Scherung. Dies macht eine genaue Bestimmung der Gitterparameter, der Zusammensetzung und des Dehnungszustands unter der Annahme eines hexagonalen Gitters unmöglich. In diesem Kapitel wird eine Messprozedur zum genauen Bestimmen dieser strukturellen Eigenschaften von semipolaren Heterostrukturen unter Verwendung der hochauflösenden Röntgenbeugung vorgestellt. Dabei wird die epitaktische Schicht als triklines Gitter aus einer Reihe von gemessenen Netzebenenabständen modelliert. Das genaue Vorgehen beim Messen wird an Hand der beiden ausgewählten Beispiele (0001) AlN und $(11\bar{2}2)$ $Al_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$ gezeigt. Die in diesem Kapitel dargelegten Gedankengänge und Herleitungen sind in Teilen als eigener Zeitschriftenartikel [Fre13] veröffentlicht.

4.1 Röntgenmessprozeduren in der Literatur

Zusammensetzung, Dehnungs- und Verspannungszustand haben entscheidenden Einfluss auf die optischen Eigenschaften ternären Gruppe-III-Nitridhalbleiter und auf die Effizienz der aus ihnen hergestellten Bauelemente. Diese für die Material- und Bauelementforschung bedeutenden strukturellen Eigenschaften können mittels hochauflösender Röntgenbeugung gemessen werden.

Für die am häufigsten verwendete polare (0001) Orientierung ist die Röntgenmessprozedur recht einfach und sehr etabliert. Bei den üblicherweise auftretenden isotropen Verspannungen innerhalb der (0001) Wachstumsebene bleibt die hexagonale Symmetrie der Einheitszelle erhalten. Daher können die Gitterkonstanten *a* und *c* relativ leicht durch Messung von zwei Röntgenreflexen bestimmt werden und hieraus die Dehnung sowie die chemische Zusammensetzung von ternären $Al_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$, $In_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$ und $Al_{\kappa}In_{1-\kappa}N$-Schichten durch relativ einfache Gleichungen unter Berücksichtigung der elastischen Eigenschaften bestimmt werden.

In Heterostrukturen, die in anderen Kristallorientierungen hergestellt wurden, führen hin-

gegen anisotrope Gitterfehlanpassungen zwischen den einzelnen Schichten und unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien zu relativ großen anisotropen Verspannungen. Außerdem sind die Verspannung im Allgemeinen nicht immer parallel zu den Kristallachsen der Struktur. Diese resultieren in einer Scherung und triklinen Verzerrung des normalerweise hexagonalen Kristallgitters. Dieser Schereffekt ist nicht vernachlässigbar, wie durch Durnev et al. für den Fall von $In_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$ gezeigt wurde, bei dem der Indiumeinbau während des Wachstums und die optischen Übergangsenergien signifikant beeinflusst werden [Dur11]. Deshalb kann das Modell zur Bestimmung der Dehnung und Zusammensetzung, wie es üblicherweise in biaxial verspannten c-planaren Schichten verwendet wird, nicht für andere Kristallorientierungen genutzt werden. Darüber hinaus wird in semipolaren Orientierungen die Gittersymmetrie von einer 6-fachen Rotationssymmetrie auf eine einfache Spiegelsymmetrie reduziert. Des Weiteren ist die Anzahl messtechnisch zugänglicher Reflexe innerhalb der Ewaldkugel erheblich reduziert. Außerdem ist eine direkte Messung der Dehnung entlang einer der beiden Richtungen innerhalb der Wachstumsebene nicht möglich, da keine passenden Netzebenen verfügbar sind. Aus diesen Gründen ist eine genaue Bestimmung der Gitterparameter sowie des Verspannungs- und Deformationszustands oder der chemischen Zusammensetzung von ternären Verbindungshalbleitern mittels Röntgenbeugung sehr aufwendig und anspruchsvoll.

In der Literatur werden mehrere Verfahren vorgestellt und diskutiert, welche diese Probleme beim Messen von semi- [Jön12, You11] und nichtpolaren [Bre11, La#11, Rod06] Orientierungen berücksichtigen. So bestimmen Young et al. den Verspannungszustand semipolarer Schichten indirekt über den auftretenden Relaxationsmechanismus. Dieser führt durch die Bildung eines Netzwerks von Fehlanpassungsversetzungen an der Grenzfläche zum darunter liegenden Substrat zu einer zusätzlichen Neigung der Schicht. Durch Darstellung dieser zusätzliche Neigung in einer reziproken Gitterkarte des symmetrischen Reflexes und Messung des zugehörigen Beugungswinkels können der ungefähre Verspannungs- beziehungsweise Dehnungszustand sowie die Zusammensetzung bestimmt werden. Die Genauigkeit dieser Methode bei der Bestimmung der Zusammensetzung liegt bei einem absoluten Fehler von etwa 1% bis 2% [You11]. Der große Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass es ausschließlich auf dem Wachstum auf GaN-Substraten und dem Gleiten der Versetzungen in der c-Ebenen als dominanten Relaxationsmechanismus beruht. Zudem ist dieses Verfahren zu ungenau um Verspannungen, wie sie etwa durch die thermische Fehlanpassung von Schicht- und Substratmaterial entstehen, zu messen. Die Methoden von Roder et al. [Rod06] und Jönen et al. [Jön12] sind hingegen deutlich genauer. Bei dem von Roder et al. vorgeschlagenen Verfahren werden die Gitterparameter von nichtpolarem GaN durch Anpassung der Netzebenenabstände eines orthorhombischen Gitters an die aus neun Reflexen gemessenen Netzebenenabstände unter Verwendung der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung bestimmt [Rod06]. Jönen et al. nutzen für semipolare Schichten die gemessenen Abstände von sechs beugenden Netzebenen und die aus einer reziproken Gitterkarte des (0006) Reflexes bestimmte Neigung der c-Achse. Diese werden in einer Rekursionsformel für das Poisson-Verhältnis eines gescherten hexagonalen Kristalls verwendet, um die relaxierten Gitterkonstanten, den Deformationszustand und die Zusammensetzung zu bestimmen [Jön12].

In diesem Kapitel wird ein etwas anderes Verfahren zur Bestimmung der Gitterparameter, des Dehnungszustands und der Zusammensetzung von semi- und nichtpolaren Nitridhalbleitern vorgestellt. Dieses beruht auf der Messung der Netzebenenabstände von mindestens vier beugenden Netzebenen, welche durch die Netzebenenabstände eines triklinen Gitters angepasst werden. Das Verfahren kombiniert dabei aus der Literatur bekannte Ansätze und erweitert und verfeinert diese in einigen wesentlichen Punkten für die Anwendung an beliebig orientierten Schichten.

Das Kapitel ist folgendermaßen gegliedert. Im ersten Teil wird gezeigt, dass anisotrope Verspannungen in semipolaren Orientierungen zu einer Scherung des Kristallgitters führen, was nicht nur die Bestimmung der Gitterkonstanten *a* und *c* sondern auch die Bestimmung der Basiswinkel in der Einheitszelle erfordert. Im Anschluss hieran wird eine lineare Gleichung für den Netzebenenabstand d_{hkl} hergeleitet, welche die trikline Verzerrung unter der Annahme nur kleiner Abweichungen von den natürlichen hexagonalen Form berücksichtigt. Dies wird genutzt um die Gitterparameter aus einem Satz von gemessenen Netzebenenabständen unter Verwendung der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung zu bestimmen. Aus den so erhaltenen Gitterparametern werden der Deformationszustand der Schicht in Wachstumsrichtung und entlang der beiden *in-plane* Richtungen parallel zur Grenzfläche, sowie die chemische Zusammensetzung ternärer Verbindungen ermittelt. Die vorgestellte Methode ist variabel und erlaubt die relativ einfache Bestimmung der Gitterparameter und strukturellen Eigenschaften von beliebigen polaren, semipolaren sowie nichtpolaren Kristallorientierungen. Dies wird am Beispiel eines (0001)-planarem AlN-Substrats und einer auf m-*plane* Saphir gewachsen $(11\bar{2}2)$ orientierten epitaktischen $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schicht demonstriert.

4.2 Trikline Gitterdeformation unter dem Einfluss von Verspannungen

Im Allgemeinen führen Verspannungen in einem Kristall zu dessen Verformung. Dabei ändern sich die Gitterkonstanten a, b und c, und in der Regel auch die Kristallsymmetrie. Nur wenn die Verspannung dieselbe Symmetrie besitzt wie der Kristall auf den sie wirkt, bleibt die Kristallsymmetrie erhalten. Dies liegt zum Beispiel bei einer hydrostatischen Verspannung, d.h. isotrope Verspannung von allen drei Raumrichtungen, oder bei einer biaxialen Verspannung der Basalfläche von (0001) c-orientierten hexagonalen Kristallen vor.

Der Fall für semipolare Nitridhalbleiter ist in Abbildung 4.1 am Beispiel der $(11\bar{2}2)$ Orientierung schematisch dargestellt. Die Einheitszelle des semipolaren $(11\bar{2}2)$ Kristalls wird durch das Substrat parallel zur Grenzfläche anisotrop verformt, wie auch die Experimente in Kapitel 5 bestätigen werden. Im gewählten Beispiel sind das die $[1\bar{1}0]$-Richtung und die Richtung der projizierten c-Achse auf die Wachstumsebene $[\bar{1}\bar{1}1]$ (Abb. 4.1 (a))[4]. Die Abbildung 4.1 (b) zeigt eine Projektion auf die (0001) Basalebene. Im unverspannten Fall (gestrichelte Linie) schließen die beiden Gittervektoren **a** und **b** in der Basalebene einen Win-

4 Anmerkungen zur Indizierung siehe Kapitel 2.1.2.

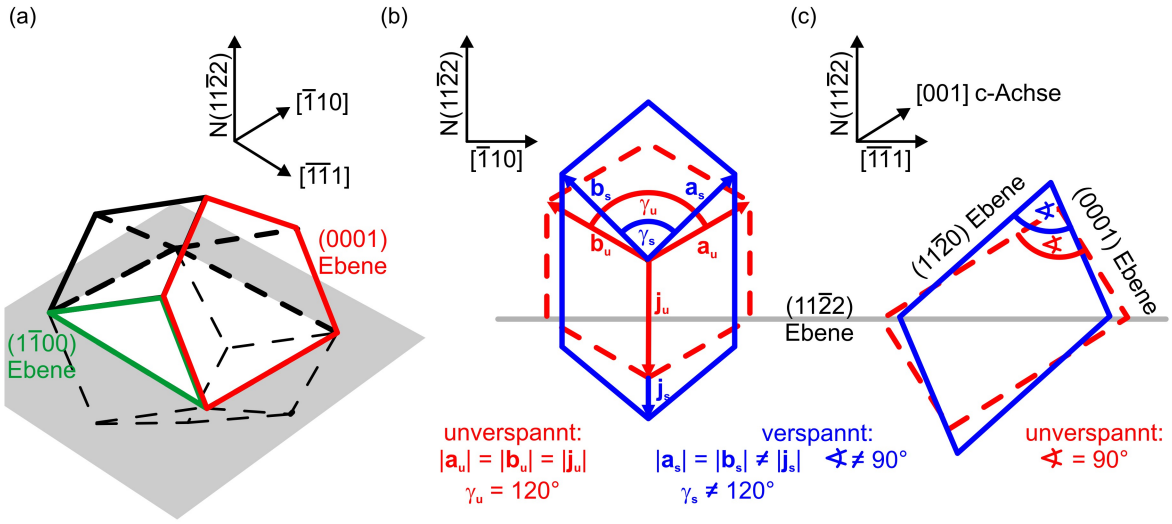

Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Ausrichtung eines (11$\bar{2}$2) Kristalls (a). Die Projektionen auf die (0001) Basalebene (b) und die (1$\bar{1}$00) Ebene (c) verdeutlichen die Scherung dessen Gitters für den unverspannten (gestrichelte Linie) und den entlang beider in-plane Richtungen kompressiv verspannten Fall (durchgezogene Linie). N(11$\bar{2}$2) bezeichnet den Vektor senkrecht zur (11$\bar{2}$2) Ebene.

kel (γ) von 120° ein. Die Schicht ist in Wachstumsrichtung, in diesem Fall senkrecht zur (11$\bar{2}$2)-Ebene, frei, so dass in dieser Richtung keine Spannungskräfte auftreten und sich die Schicht ausdehnen kann. Wird die Schicht nun durch das Substrat entlang der [1$\bar{1}$0]-Richtung kompressiv verspannt (durchgezogene Linie), führt dies zu einer unterschiedlichen Stauchung und Dehnung der Basalfläche entlang dieser beiden Richtungen. Die ursprüngliche hexagonale Symmetrie bleibt dadurch nicht länger erhalten. Beschreiben lässt sich diese Reduzierung der Symmetrie durch Verwendung unterschiedlicher Beträge für die Basisvektoren **a** und **b**, als auch durch Änderung des Winkels γ von 120° um die Beträge von **a** und **b** konstant zu halten ($|\mathbf{a}|=|\mathbf{b}|=a$) [La#11]. Im letzteren Fall kann man die Spiegelsymmetrie ausnutzen. Dies ist rechnerisch vorteilhaft, da sich für $\gamma = 120° + \delta_\gamma$ die Gleichung für den Netzebenenabstand d_{hkl} deutlich vereinfachen lässt, wie sich später noch zeigen wird.

In allen semipolaren Orientierungen sind der **c**-Gittervektor und die Basalebene gegenüber der Oberfläche geneigt, wie der Querschnitt in Abbildung 4.1(c) verdeutlicht. Eine Verspannung entlang der auf die Oberfläche projizierten c-Achse (hier [$\bar{1}\bar{1}$1]) führt deshalb zu einer Änderung der Basiswinkel $\alpha = 90° + \delta_\alpha$ und $\beta = 90° + \delta_\beta$ durch Scherung des Kristallgitters. Die c-Achse steht dann nicht mehr senkrecht auf der Basalebene. Mit dem in Abbildung 4.1 b) gewählten Koordinatensystem für semipolare Orientierungen vom Typ $(h\,h\,\overline{2h}\,l)$[5], lässt sich eine einfache Beziehung zwischen den Winkeln δ_α und δ_β finden. Denn in diesem Fall sind δ_α und δ_β gleich ($\delta_\alpha = \delta_\beta$).

5 Die Indizes *h* und *l* bezeichnen hierbei die Miller-Bravais-Indizes der jeweiligen Wachstumsebene.

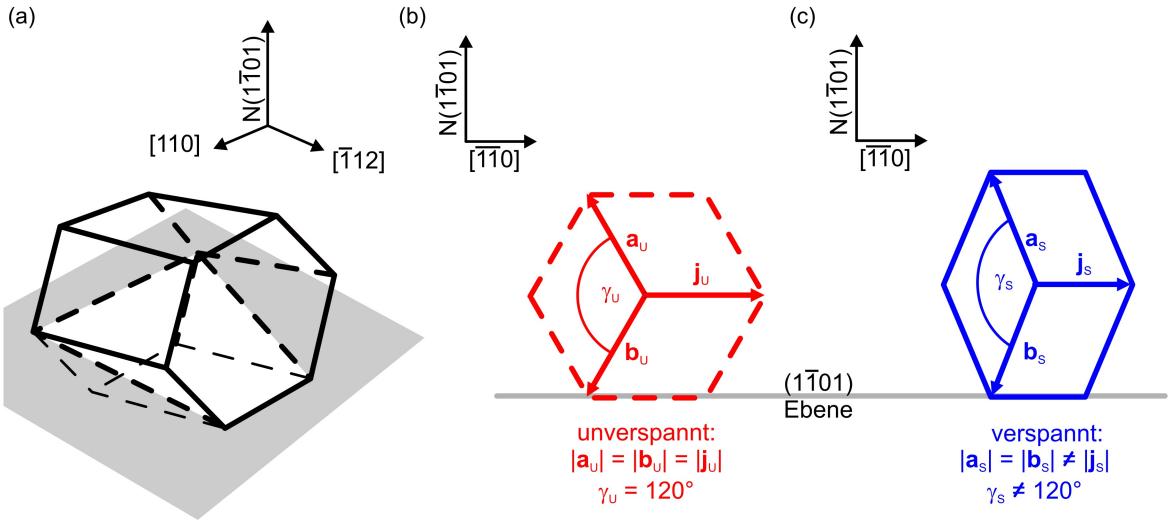

Abb. 4.2: Ausrichtung eines (1$\bar{1}$01) Kristalls (a). Die Projektionen auf die (0001) Basalebene verdeutlichen die Scherung dessen Gitters für den unverspannten (b) und den kompressiv verspannten Fall (c).

Für semipolare Kristalle mit ($h\,\bar{h}\,0\,l$) als Oberflächenorientierung kann man ebenfalls einen relativ einfachen Ausdruck für den Netzebenenabstand finden, wenn man das Koordinatensystem geschickt wählt. Wählt man die Lage der Achsen **a** und **b** wie in Abbildung 4.2 gezeigt, kann man wieder die Spiegelsymmetrie ausnutzen und so die Anzahl unabhängiger Variablen von sechs auf vier reduzieren. In diesem Fall sind, wie bei den ($h\,h\,\overline{2h}\,l$) Orientierungen, die Beträge von **a** und **b** gleich ($|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$) und der Winkel zwischen den beiden Achsen ist gegeben durch $\gamma = 120° + \delta_\gamma$. Im Unterschied zu den ($h\,h\,\overline{2h}\,l$) Orientierungen ist bei Kristallen mit ($h\,\bar{h}\,0\,l$) Oberfläche die Beziehung zwischen den Basiswinkeln α und β etwas anders. Nimmt man wieder $\alpha = 90° + \delta_\alpha$ und $\beta = 90° + \delta_\beta$ an, so sind mit dem in Abbildung 4.2 gezeigten Koordinatensystem δ_α und $-\delta_\beta$ gleich, d.h. $\delta_\alpha = -\delta_\beta$.

4.3 Messung der Gitterparameter

4.3.1 Netzebenenabstand in verspannten Schichten

Zur Bestimmung der Gitterparameter eines triklin verzerrten Kristalls mittels Röntgenbeugung unter Verwendung des Braggschen Beugungsgesetzes, wird ein Ausdruck für den Netzebenenabstand d_{hkil} zwischen den beugenden (*hkil*)-Ebenen benötigt. In biaxial verspannten (0001)-orientierten Schichten kann die Gleichung für d_{hkil} eines idealen hexagonalen Kristalls genutzt werden, welche durch Gleichung (4.1) beschrieben wird [Cul78]:

$$\frac{1}{d_{hkil}^2} = \frac{4\cdot\left(h^2+k^2+h\,k\right)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}\,. \tag{4.1}$$

Mit Gleichung (4.1) erhält man dann die Gitterkonstanten *a* und *c* aus den Netzebenenabständen, die sich zum Beispiel durch Messung eines symmetrischen und eines asymmetrischen Reflexes ergeben.

In semi- und nichtpolar orientierten epitaktischen Schichten führt die durch Verspannungen verursachte Gitterdeformation zu einer Reduzierung der Symmetrie, welche durch einen größeren Satz unabhängiger Gitterparametern (*a*, *b*, *c*, α, β, γ) beschrieben werden muss. Statt der Gleichung für den Netzebenenabstand eines idealen hexagonalen Kristalls muss dann der entsprechende Ausdruck für das trikline Gitter verwendet werden. Dieser ist gegeben durch [Cul78]:

$$\frac{1}{d_{hkil}^2} = \frac{1}{V^2}\left(S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2\,S_{12}hk + 2\,S_{23}k\,l + 2S_{13}h\,l\right), \tag{4.2a}$$

mit V dem Volumen der Einheitszelle und den S_{ij}-Parametern, welche mit den Gitterparametern über die Gleichungen (4.2b) - (4.2h) verknüpft sind [Cul78]:

$$V = a\,b\,c\cdot\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}\,, \tag{4.2b}$$

$$S_{11} = b^2c^2\sin^2\alpha\,, \tag{4.2c}$$

$$S_{22} = a^2c^2\sin^2\beta\,, \tag{4.2d}$$

$$S_{33} = a^2b^2\sin^2\gamma\,, \tag{4.2e}$$

$$S_{12} = a\,b\,c^2\left(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma\right), \tag{4.2f}$$

$$S_{23} = a^2\,b\,c\left(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha\right) \text{ und} \tag{4.2g}$$

$$S_{13} = a\,b^2\,c\left(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta\right). \tag{4.2h}$$

Für $(11\bar{2}0)$ a-planare und $(1\bar{1}00)$ m-planare Kristallschichten ist die Dehnung des Gitters orthorhombisch (α und β sind stets 90° für nichtpolare Orientierungen). In diesen Fällen vereinfacht sich der Ausdruck für den Netzebenenabstand unter Berücksichtigung des in Abschnitt 4.2 diskutierten Koordinatensystems zu [La#11]:

$$\frac{1}{d_{hkil}^2} = \frac{h^2+k^2-2\,hk\cos\gamma}{(a\sin\gamma)^2} + \frac{l^2}{c^2}\,. \tag{4.3}$$

Diese Gleichung für den Netzebenenabstand ist der Gleichung für einen idealen hexagonalen Kristall sehr ähnlich (siehe Gleichung (4.1)). Sie enthält aber zusätzliche Terme, welche die orthorhombische Verzerrung der Basalfläche beschreiben.

Im Folgenden gehen wir von kleinen Abweichungen vom natürlichen hexagonalen Kristall aus und benutzen für $\alpha = 90° + \delta_\alpha$, $\beta = 90° + \delta_\beta$ und $\gamma = 120° + \delta_\gamma$, wie im Abschnitt 4.2 beschrieben. Setzt man diese in die obigen Gleichungen (4.2a) - (4.2h) für den Netzebenenabstand d_{hkil} eines triklinen Gitters ein, erhält man einen komplizierten und kaum zu vereinfachenden Ausdruck, da Sinus- und Kosinusterme im Zähler und Nenner der Brüche stehen. Für einen Satz gemessener Netzebenenabstände ist es sehr schwierig hiermit die Gitterparameter zu ermitteln. Deutlich wünschenswerter wäre eine lineare Gleichung, die sich viel einfacher lösen lässt. Unter der Annahme nur kleiner Änderungen der Basiswinkel, die typischerweise in der Größenordnung von $|\delta_i| < 0.5°$ ($i = \{\alpha, \beta, \gamma\}$) liegen, erhält man mit einer Taylor-Reihenentwicklung und Abbruch nach der ersten Ordnung folgende Gleichungen für die Sinus- und Kosinusterme:

$$\sin\alpha = \sin(90° + \delta_\alpha) = \cos\delta_\alpha \approx 1\,, \tag{4.4a}$$

$$\cos\alpha = \cos(90° + \delta_\alpha) = -\sin\delta_\alpha \approx -\delta_\alpha\,, \tag{4.4b}$$

$$\sin\gamma = \sin(120° + \delta_\gamma) = \frac{1}{2}\left(\sqrt{3}\cos\delta_\gamma - \sin\delta_\gamma\right) \approx \frac{1}{2}\left(\sqrt{3} - \delta_\gamma\right)\,, \tag{4.4c}$$

$$\cos\gamma = \cos(120° + \delta_\gamma) = -\frac{1}{2}\left(\sqrt{3}\sin\delta_\gamma + \cos\delta_\gamma\right) \approx -\frac{1}{2}\left(\sqrt{3}\,\delta_\gamma + 1\right)\,. \tag{4.4d}$$

Fügt man diese Näherungen in die Gleichungen (4.2a) - (4.2h) für $1/d^2_{hkl}$ des triklinen Gitters ein, führt dies zu Gleichung (4.5a), welche noch weiter durch Partialbruchzerlegung der $\left(1 - 2/\sqrt{3}\,\delta_\gamma\right)^{-1}$ Terme (Gl. (4.5b)) und Vernachlässigung der δ-Terme höheren Ordnungen vereinfacht werden kann.

$$\frac{1}{d^2_{hkil}} \approx \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{4}{3}\cdot\dfrac{h^2 + k^2 + (1+\sqrt{3}\,\delta_\gamma)\,hk}{a^2}\cdot\left(1 - \dfrac{2}{\sqrt{3}}\,\delta_\gamma\right)^{-1} \\ + \dfrac{4}{3}\cdot\dfrac{(hl + 2\,kl)\,\delta_\alpha + (2\,hl + kl)\,\delta_\beta}{ac}\cdot\left(1 - \dfrac{2}{\sqrt{3}}\,\delta_\gamma\right)^{-1} + \dfrac{l^2}{c^2} \end{array} \right\} \tag{4.5a}$$

$$\approx \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{4}{3}\cdot\dfrac{h^2 + k^2 + (1+\sqrt{3}\,\delta_\gamma)\,hk}{a^2}\cdot\left(1 + \dfrac{2}{\sqrt{3}}\,\delta_\gamma\right) \\ + \dfrac{4}{3}\cdot\dfrac{(hl + 2\,kl)\,\delta_\alpha + (2\,hl + kl)\,\delta_\beta}{ac}\cdot\left(1 + \dfrac{2}{\sqrt{3}}\,\delta_\gamma\right) + \dfrac{l^2}{c^2} \end{array} \right\} \tag{4.5b}$$

$$\approx \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{4}{3}\cdot\dfrac{h^2+k^2+hk}{a^2} + \underbrace{\dfrac{\left(8h^2+8k^2+20hk\right)}{3\sqrt{3}a^2}\cdot\delta_\gamma}_{\text{Deformation der Basalebene}} \\ + \underbrace{\dfrac{(4hl+8kl)\delta_\alpha+(8hl+4kl)\delta_\beta}{3ac}}_{\text{Scherung zw. c Achse u. Basalebene}} + \dfrac{l^2}{c^2} \end{array} \right\} \qquad (4.5c)$$

Dieser genäherte Ausdruck für den Netzebenenabstand d_{hkil} bei Vorhandensein trikliner Verformung ist ähnlich zu der Gleichung für einen hexagonalen Kristall gegeben durch Gleichung (4.1). Er enthält aber zwei zusätzliche Terme, welche die Deformation innerhalb der Basalebene als auch die Scherung zwischen der c-Achse und der Basalebene beschreiben. Der Ausdruck kann noch etwas weiter vereinfacht werden, indem man den Zusammenhang zwischen den Winkeländerungen δ_α und δ_β nutzt. Wie bereits erläutert wurde, ist δ_α gleich δ_β für ($hh\,\bar{2}\bar{h}\,l$) a-artige Orientierungen, so dass man den folgenden Ausdruck für d_{hkil} erhält:

$$\frac{1}{d_{hkil}^2} \approx \frac{4}{3}\cdot\frac{h^2+k^2+hk}{a^2} + \frac{\left(8h^2+8k^2+20hk\right)}{3\sqrt{3}a^2}\cdot\delta_\gamma + \frac{4(kl+hl)\delta_\alpha}{ac} + \frac{l^2}{c^2}\,. \qquad (4.6a)$$

Für ($h\,\bar{h}\,0\,l$) m-artige Orientierungen ist δ_α gleich $-\delta_\beta$ und man erhält dann eine sehr ähnliche Gleichung für den Netzebenenabstand:

$$\frac{1}{d_{hkil}^2} \approx \frac{4}{3}\cdot\frac{h^2+k^2+hk}{a^2} + \frac{\left(8h^2+8k^2+20hk\right)}{3\sqrt{3}a^2}\cdot\delta_\gamma + \frac{4(kl-hl)\delta_\alpha}{3ac} + \frac{l^2}{c^2}\,. \qquad (4.6b)$$

Diese vereinfachten Gleichungen (4.6a) und (4.6b) für die beiden Scharen semipolarer Orientierungen hängen nur von den Variablen a, c, δ_α und δ_γ ab. Diese können leicht zur einfachen Anwendung linearisiert werden, wie in den nächsten Abschnitten noch gezeigt wird. Um die Genauigkeit der gemachten Näherung abzuschätzen, nehmen wird im Folgenden einen GaN-Kristall an, dessen Basiswinkel um den Winkel δ von den natürlichen Werten abweichen. Für die drei repräsentativen Netzebenen $\{11\bar{2}0\}$, $\{11\bar{2}2\}$ und $\{0002\}$ werden die Netzebenenabstände nach den exakten Gleichungen für ein triklines Gitter (Gl. (4.2a) - (4.2h)) und nach der linearen Näherung (Gl. (4.6a)) berechnet. Die Abbildung 4.3 zeigt die relative Abweichung dieser Netzebenenabstände $(d_{Näherung} - d_{triklin})/d_{triklin}$. Für die $\{11\bar{2}0\}$, $\{11\bar{2}2\}$ und $\{0002\}$ Ebenen nimmt der relative Fehler der Näherung (4.6a) mit zunehmender Änderung der Basiswinkel von 90° bzw. 120° zu. Die Abweichung ist im gewählten Beispiel am geringsten für die $\{0002\}$ Basalebene und am größten für die semipolare $\{11\bar{2}2\}$ Ebene. Bei einer Winkeländerung von zum Beispiel + 0,5° beträgt der typische Fehler für die $\{0002\}$ Ebenen 0,15%, für die nichtpolare $\{11\bar{2}0\}$ Ebenen 0,25% und für die semipolare $\{11\bar{2}2\}$ Ebenen 0,34%. Betrachten wir im folgenden einmal die realen

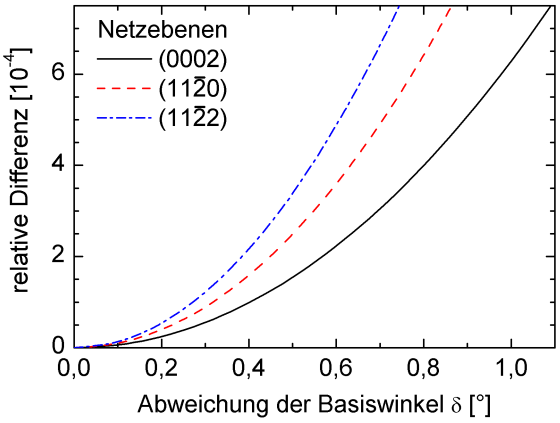

Abb. 4.3: Relative Abweichung der für das trikline Gitter berechneten Netzebenenabstände von den Netzebenenabständen, welche nach der linearen Näherung (Gl. 4.6a) *berechnet wurden, in Abhängigkeit von der Basiswinkeländerung.*

Netzebenenabstände etwas näher um einen besseren Eindruck von diesen Fehlerangaben zu bekommen. Für die $\{11\bar{2}2\}$ Ebenen erhält man mit den exakten Gleichungen für das trikline Gitter (Gl. (4.2a) - (4.2h)) einen Netzebenenabstand von 1,34025 Å. Mit der linearen Näherung (Gl. (4.6a)) beträgt der Netzebenenabstand 1,34070 Å. Die Differenz beider Ergebnisse beträgt $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ Å. Wie die späteren Experimente noch zeigen werden, liegen die tatsächlichen Abweichungen der Basiswinkel jedoch unterhalb von 0,5°, so dass auch der Fehler durch die genutzte Näherungen noch deutlich geringer ausfällt.

4.3.2 Bestimmung der Gitterparameter und Gitterabstände

Die durch die Gleichungen (4.6a) und (4.6b) gegebenen Näherungen für den Netzebenenabstand lassen sich mit folgenden Ersetzungen, welche die Gitterparameter enthalten, linearisieren:

$$U_1 := \frac{1}{a^2}\,, \quad U_2 := \frac{\delta_\gamma}{a^2}\,, \quad U_3 := \frac{\delta_\alpha}{ac} \quad \text{und} \quad U_4 := \frac{1}{c^2}\,. \tag{4.7}$$

Die Näherungen hängen dann nur noch von diesen vier Variablen und den durch die Miller-Bravais-Indizes gegebenen Linearkoeffizienten ab. Im Prinzip kann man die vier unbekannten Variablen durch Messung der Beugungswinkel ϑ_{hkl} von mindestens vier unabhängigen Reflexen (*hkil*) unter Ausnutzung des Bragg'schen Beugungsgesetzes bestimmen. Man erhält dann vier lineare Gleichungen, die sich am einfachsten in einer Matrixform $\mathbf{D} = \mathbf{A}\mathbf{U}$ lösen lassen. Hierbei enthält $\mathbf{D} = (1/d_1^2 \ \ldots \ 1/d_n^2)^T$ die gemessenen Abstände d_j der beugenden Netzebenen $(h_j\, k_j\, i_j\, l_j)$ (hier $n = 4$). $\mathbf{A}$ ist eine $(n \times 4)$ Matrix, deren Elemente $[\mathbf{A}]_{ij}$ die Linearkoeffizienten der i-ten Gleichung und der j-ten Variable sind. Die Spaltenmatrix $\mathbf{U}$ mit $\mathbf{U} = (U_1\ U_2\ U_3\ U_4)^T$ enthält die vier gesuchten unbekannten Variablen. Diese erhält man dann durch Lösen der Gleichung

$$\boldsymbol{U} = \boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{D}\,. \tag{4.8}$$

Die Verbreiterung der Röntgenreflexe und damit die Messgenauigkeit der Netzebenenabstände hängen sehr von der Mosaizität der Schicht und Kristalldefekten ab. Es ist deshalb von Vorteil, die Abstände für eine größere Anzahl beugender Netzebenen zu messen, um so eine höhere Genauigkeit zu erreichen. Für eine Reihe von n Reflexen ($n > 4$) können die Gitterparameter mit der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung bestimmt werden, indem die Ebenenabstände eines triklin verzerrten Gitters d_{sim} (gegeben durch die Gleichungen (4.6a) bzw. (4.6b) an die gemessenen Netzebenenabstände d_j ($j = \{1, .., n\}$) angeglichen werden. Um die unterschiedlichen Verbreiterungen der Reflexe zu berücksichtigen, werden die Beugungswinkel ϑ_j mit der reziproken Halbwertsbreite $1/\Delta\vartheta_j$ der gemessenen Intensitätsprofile gewichtet.

$$\sum_{j=1}^{n} \underbrace{\left(\frac{\vartheta_j}{\Delta\vartheta_j} \cdot \frac{1}{d_j^{-2}} \right)^2}_{[W]_{jj}} \cdot \underbrace{\left(d_{\mathrm{sim}}^{-2} - d_j^{-2} \right)^2}_{([\boldsymbol{AU}-\boldsymbol{D}]_j)^2} \rightarrow Min \tag{4.9}$$

Dies ist ähnlich zu der von Roder et al. vorgeschlagenen Methode [Rod06], jedoch wird in dieser Arbeit eine andere Fitfunktion verwendet, welche die Scherung des Kristallgitters mit berücksichtigt. Roder et al. haben die kleinste quadratische Abweichung durch Variation der einzelnen Gitterparameter bestimmt. Deutlich einfacher ist es jedoch die Gleichung in Matrixform zu lösen. Da für ein Minimum die partiellen Ableitungen nach den gesuchten Variablen (in **U**) notwendigerweise Null ergeben müssen, folgt aus Gleichung (4.9) in Matrixform $(\mathbf{A}^T\mathbf{W})(\mathbf{AU} - \mathbf{D}) = 0$. Hierbei sind **A**, **U** und **D** die bereits eingeführten Matrizen, welche die Linearkoeffizienten und Gitterparameter der Ausgleichsfunktion beziehungsweise die gemessenen Netzebenenabstände enthalten. $\mathbf{A}^T$ ist die transponierte Matrix von **A**, und **W** ist eine Diagonalmatrix, deren nicht-Null Elemente durch die Quadrate der Wichtungsfaktoren definiert sind $[\mathbf{W}]_{jj} = (\vartheta_j \cdot d_j^2 / \Delta\vartheta_j)^2$. Die gesuchten Gitterparameter (a, b, c, α, β, γ) erhält man dann leicht durch Lösen der Gleichung für die vier Variablen U_1, U_2, U_3 und U_4

$$\boldsymbol{U} = \left(\boldsymbol{A}^T \boldsymbol{W} \boldsymbol{A} \right)^{-1} \left(\boldsymbol{A}^T \boldsymbol{W} \right) \boldsymbol{D} \ . \tag{4.10}$$

In dieser Arbeit wurde zum Lösen der Gleichungen die Software MATHEMATICA™ genutzt. Mit den bestimmten Gitterparametern kann man nicht nur beliebige Netzebenenabstände berechnen, sondern auch den Abstand entlang beliebiger Kristallrichtungen bestimmen. Hierzu ist die folgende Gleichung erforderlich [Bor02]:

$$L_{[uvw]} = \sqrt{\begin{array}{c}(ua)^2 + (vb)^2 + (wc)^2 + (2\,v\,w\,bc\cos\alpha) \\ + (2\,u\,v\,ab\cos\gamma) + (2\,u\,w\,bc\cos\beta)\end{array}} \ . \tag{4.11}$$

u, *v* und *w* sind die Koordinaten der entsprechenden Richtung [*uvw*] in dreigliedriger Mil-

ler-Notation. Auf diese Weise ist es möglich die Abmessungen des Kristallgitters, insbesondere entlang beider *in-plane* Richtungen zu bestimmen – was direkt messtechnisch nicht möglich wäre – und daraus die Dehnung der Schicht zu berechnen.

4.3.3 Vorgehen bei der Messung von Gitterkonstanten triklin verzerrter Nitridhalbleiter

Im folgenden Abschnitt wird das experimentelle Vorgehen bei der Bestimmung der Gitterparameter an zwei ausgewählten Beispielen gezeigt. Der erste Satz von Messungen stammt von einem (0001) c-planarem AlN-Substrat mit wohl bekannten Gitterparametern. Der zweite Satz von Messungen demonstriert das Vorgehen für ternäre Schichten. Als Beispiel wurde hierfür eine $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schicht, die auf einem m-planarem Saphir-Substrat gewachsen wurde, gezeigt. Die eingehende Untersuchung weiterer $(11\bar{2}2)$ orientierter $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten mit Aluminiumgehalten über den gesamten Zusammensetzungsbereich erfolgt im Kapitel 5. Es sollte angemerkt werden, dass die verwendete Methode für jede ternäre Nitridverbindung, wie etwa $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$, $In_\kappa Ga_{1-\kappa}N$, oder $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$, verwendet werden kann. Hier sind die Details beim Vorgehen lediglich im Falle von $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ als illustrierendes Beispiel ausgearbeitet.

Um die Gitterkonstanten zu bestimmen, werden wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, die Beugungsreflexe vieler Reflexe gemessen, daraus die Netzebenenabstände berechnet und mit Gleichung (4.10) die Gitterkonstanten berechnet. Dafür ist eine genaue Bestimmung der Beugungswinkel ϑ erforderlich. Da bereits eine kleine Abweichung der Probe aus dem Strahlengang des Goniometers zu einer Verschiebung des gebeugten Strahls führt [FA+95], wurde die Probe vor Beginn der Messungen so positioniert, dass sie die Intensität des Primärstrahls auf die Hälfte reduziert. Eine Möglichkeit die Netzebenenabstände zu ermitteln, liegt in der Messung der relativen Lage von Schicht- und Substratreflexen. Bei den Nitridhalbleitern auf Fremdsubstraten liegen diese jedoch oftmals weit auseinander oder es sind gar keine passenden Substratreflexe verfügbar. Zudem sind die Substrate in der Regel ebenfalls verspannt, was sich unter anderem in einer Krümmung der Probe äußert [Ste11]. Deshalb ist dieses Verfahren zur präzisen Gitterparameterbestimmung eher ungeeignet.

Deutlich genauere Ergebnisse liefert die von Fewster und Andrew [FA+95] vorgeschlagene Prozedur, die auch in dieser Arbeit genutzt wurde. Bei dieser Methode wird zunächst die Lage des Primärstrahls als Referenz vermessen. Der absolute Beugungswinkel ϑ des entsprechenden Schichtreflexes ergibt sich dann aus der Differenz von gemessener Winkelposition und der Winkelposition des Primärstrahls. Aus diesem wurde dann jeweils mit Hilfe der Bragg-Bedingung der Netzebenenabstand der beugenden Netzebene berechnet.

Um die Gitterparameter mit der vorgestellten Methode zu bestimmen, sind an sich die Beugungswinkel von vier beliebigen Reflexen ausreichend, jedoch wurden aus den bereits diskutierten Gründen eine höhere Anzahl an Röntgenreflexen mittels 2ϑ-ω-Messungen vermessen. Bei der c-planarem AlN Probe wurden die Beugungswinkel von den sieben Refle-

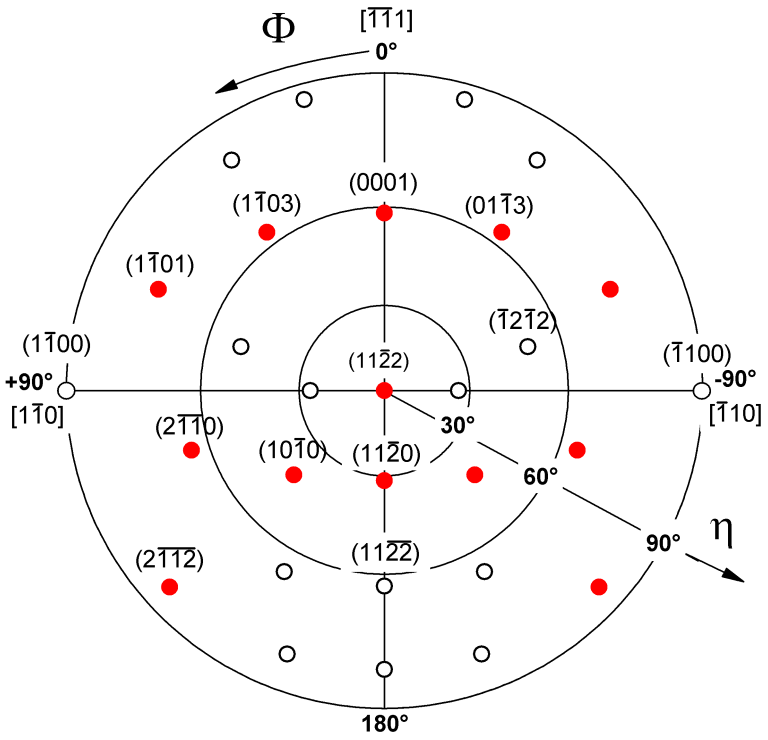

Abb. 4.4: Stereographische Projektion ausgewählter Röntgenreflexe eines (11$\bar{2}$2) Wurtzitkristalls. Φ bezeichnet den Azimutwinkel und η den Winkel zwischen Netzebene und Oberfläche. Zur Gitterkonstantenbestimmung wurden die als gefüllte Kreise markierten Reflexe vermessen.

xen (0002), (0004), (0006) in symmetrischer und (0$\bar{1}$13), (03$\bar{3}$2), (21$\bar{1}$2) und ($\bar{2}$112) in schiefsymmetrischer Messanordnung bestimmt. Diese Reflexe wurden gewählt, da sie relativ intensiv sind und man sich ihre relative Position im reziproken Raum vorstellen kann. Zudem lassen die Koeffizienten $[\mathbf{A}]_{ij}$ eine genaue Bestimmung der einzelnen Gitterparameter zu.

Für die semipolare (11$\bar{2}$2) Kristallorientierung fällt die Wahl geeigneter Röntgenreflexe schwerer. Um die Auswahl zu erleichtern, wurden für die in dieser Arbeit untersuchten semipolaren (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ Proben stereographische Projektionen angefertigt. Die Abbildung 4.4 zeigt eine solche Projektion für einige Pole eines (11$\bar{2}$2) orientierten GaN Kristalls. Röntgenreflexe höherer Ordnung gehören jeweils zu dem selben Pol. Der Pol im Zentrum der Projektion stammt von der (11$\bar{2}$2) Wachstumsebene, während Pole nahe der Kante (η = 90°) zu Ebenen gehören, die senkrecht zur Wachstumsebene stehen und deshalb die zugehörigen Röntgenreflexe Informationen über die Abstände innerhalb der Grenzfläche enthalten. Dies ist zum Beispiel der Fall beim (1$\bar{1}$00) Reflex, der in streifender Röntgenbeugung gemessen werden könnte. Für die [$\bar{1}\bar{1}$1] *in-plane* Richtung (Φ = 0°) sind solche Reflexe nicht verfügbar, so dass die direkte Messung der Abstände in

dieser Kristallrichtung nicht möglich ist. Um dennoch die Gitterparameter zu bestimmen, wurden für die in dieser Arbeit verwendeten Methode 2ϑ-ω-Messungen von den (0002), (0004), (10$\bar{1}$0), (01$\bar{1}$0), (2$\bar{1}\bar{1}$0), (11$\bar{2}$0), ($\bar{1}$2$\bar{1}$0), (2$\bar{1}\bar{1}$2), ($\bar{1}$2$\bar{1}$2), (1$\bar{1}$01), ($\bar{1}$101) (1$\bar{1}$03) und ($\bar{1}$103) Reflexen in schiefsymmetrischer Anordnung und vom (11$\bar{2}$2) Reflex in symmetrischer Messanordnung durchgeführt. Diese sind in Abbildung 4.4 als gefüllte Kreise dargestellt. Diese Reflexe wurden gewählt, da sie gleichmäßig im reziproken Raum verteilt sind. Sie liefern somit gleichermaßen Informationen über die Abstände innerhalb der Grenzfläche und in Wachstumsrichtung, als auch über die Scherung des Kristallgitters. Reflexe mit gleichen aber unterschiedlich geordneten Miller-Bravais-Indizes, wie zum Beispiel (2$\bar{1}\bar{1}$2) und ($\bar{1}$2$\bar{1}\bar{2}$), wurden gemessen um den Messfehler durch Mittelung der Beugungswinkel unter Ausnutzung der Spiegelsymmetrie zwischen linker und rechter Seite in Abbildung 4.4 zu reduzieren. Um die Reflexe im reziproken Raum einfacher zu finden, wurde zunächst der (0002) Reflex gemessen und der zugehörige Azimutwinkel (Φ) als Null-Position definiert. Die übrigen Reflexe konnten dann bei ähnlichen Euler- und Beugungswinkeln, wie sie im Anhang aufgelistet sind, gefunden werden, indem das verwendete Goniometer in mehreren Iterationen auf die Intensitätsmaxima justiert wurde.

In der Literatur werden einige Einflüsse auf den gemessenen Beugungswinkel diskutiert, die eventuell eine Korrektur der Winkelposition nötig machen [Bon60, FA+95, Jam62]. Hierzu gehören unter anderem die Brechungs- und Absorptionskorrektur, die Lorentzkorrektur sowie die Polarisationskorrektur. Die meisten dieser Korrekturen sind jedoch sehr klein und können vernachlässigt werden. Lediglich die Brechungskorrektur kann zu einer signifikanten Verschiebung des Intensitätsprofils führen. Diese kommt dadurch zustande, dass die Bragg-Bedingung nicht die Beugung des Strahls beim Eintritt und Austritt in den bzw. aus dem Festkörper berücksichtigt. Da für Festkörper der Brechungsindex im Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlung etwas kleiner als eins ist ($n < 1$), liegt der wahre Beugungswinkel im Festkörper unterhalb des von außen gemessenen Winkels. Für die in dieser Arbeit verwendete Kupfer Kα–Röntgenstrahlung beträgt die Abweichung des GaN-Brechungsindexes von eins ungefähr $1{,}7126 \cdot 10^{-5}$ [Ber09]. Damit verschiebt sich nach James das Intensitätsmaximum um etwa 8" für den Winkelbereich zwischen 15° und 75° [Jam62]. Der wahre Netzebenenabstand ist somit etwas größer als der gemessen Netzebenenabstand. Für Beugungswinkel oberhalb von 15° beträgt deren relative Abweichung Δd/d jedoch weniger als $5 \cdot 10^{-5}$. Da dies unterhalb der Genauigkeit des verwendeten Fit-Verfahrens liegt, kann auch diese Korrektur vernachlässigt werden. Zudem ist eine Beugungskorrketur nur bei symmetrischer und asymmetrischer Messanordnung nötig [Jam62]. Der überwiegende Teil, der im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Röntgenreflexe war jedoch nur in schiefsymmetrischer Messanordnung zugänglich, so dass eine zusätzliche Winkelkorrektur nicht notwendig ist.

4.3.4 Beispiele für die Bestimmung der Gitterkonstanten

(0001) c-planares AlN-Substrat

Zunächst wird die Genauigkeit der verwendeten Methode an einem Material mit bekannten Gitterparametern demonstriert. Hierzu wurden sieben Röntgenreflexe eines (0001) c-planaren AlN-Substrats vermessen und die Beugungswinkel ϑ der Intensitätsmaxima sowie die Halbwertsbreiten $\Delta\vartheta_{hkil}$ der Intensitätsprofile bestimmt. Mit der Braggschen Gleichung wurden dann die entsprechenden Netzebenenabstände, wie sie in Tabelle 4.1 aufgeführt sind, berechnet. Diese Werte wurden zur Berechnung der Matrizen **A** (für Gl. (4.6a)), **D** und **W** benutzt.

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 16 \\ 0 & 0 & 0 & 36 \\ 1{,}33 & 1{,}54 & -12 & 9 \\ 12 & 13{,}85 & 24 & 4 \\ 4 & 0 & 8 & 4 \\ 4 & 0 & -8 & 4 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{D} = \begin{pmatrix} 0{,}16 \\ 0{,}64 \\ 1{,}45 \\ 0{,}50 \\ 1{,}40 \\ 0{,}57 \\ 0{,}57 \end{pmatrix} \quad \text{und}$$

$$\boldsymbol{W} = \begin{pmatrix} 49{,}66 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 4{,}72 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}41 & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 5{,}72 \end{pmatrix} \cdot 10^6 \quad .$$

Durch Anwendung der Matrixgleichung für **U** (Gl. (4.10)), erhält man für die Gitterparameter a = (3,1109 ± 0,0001) Å, c = (4,9808 ± 0,0001) Å, $\delta_\alpha = \delta_\beta$ = (-0,01° ± 0,05°) und

(*hkil*)	ϑ_{hkil} (°)	$\Delta\vartheta_{hkil}$ (°)	d_{hkil} (Å) gemessen
(0002)	18,017	0,004	2,4904
(0004)	38,215	0,008	1,2452
(0006)	68,107	0,039	0,8301
$(01\bar{1}3)$	33,034	0,007	1,4128
$(03\bar{3}2)$	65,782	0,035	0,8446
$(2\bar{1}\bar{1}2)$	35,724	0,012	1,3192
$(\bar{2}112)$	35,724	0,008	1,3192

Tabelle 4.1: Überblick über die an einer (0001) AlN-Probe gemessenen Reflexe (hkil), deren Beugungswinkel ϑ_{hkil} und Halbwertsbreiten $\Delta\vartheta_{hkil}$ in 2ϑ-ω-Messungen, sowie die resultierenden Netzebenenabstände d_{hkl}.

$\delta_\gamma = (-0{,}03° \pm 0{,}02°)$ beziehungsweise $\alpha = \beta = (89{,}99° \pm 0{,}05°)$ und $\gamma = (119{,}97° \pm 0{,}02°)$. Diese Werte stimmen sehr gut mit Literaturwerten für a und c von 3,11197 Å und 4,98089 Å überein [Pas04]. Es gibt keine Änderung der Basiswinkel innerhalb der Messgenauigkeit ($\delta \sim 0{,}03°$ mit einer Genauigkeit von 0,05°), so wie man es für eine ideale hexagonale Symmetrie erwarten würde. Die Ergebnisse zeigen, dass das verwendete Messverfahren wahre und genaue Werte für die Gitterparameter liefert, und ebenfalls, dass insbesondere die Fit-Prozedur zu keinen willkürlichen Winkeländerungen führt. Jedoch ist es für praktische Anwendungen günstiger die Gleichung für ein hexagonales Gitter (Gl. (4.1)) an Stelle der Gleichung für ein triklin verformtes Gitter (Gl. (4.6a)) als Fitfunktion für c-orientierte Schichten zu verwenden, da die hexagonale Symmetrie erhalten bleibt und Gleichung (4.1) deutlich einfacher zu lösen ist.

$(11\bar{2}2)$ planares $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten von $(11\bar{2}2)$ orientierten $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ wurden von 14 Reflexen die Beugungswinkel ϑ und deren Halbwertsbreiten, wie in Tabelle 4.2 dargestellt, gemessen. Mit der verwendeten Methode der kleinsten quadratischen Abweichung sind die Gitterparameter $a = (3{,}1685 \pm 0{,}0001)$ Å, $c = (5{,}1378 \pm 0{,}0001)$ Å, $\delta_\alpha = \delta_\beta = (-0{,}11° \pm 0{,}07°)$ und $\delta_\gamma = (-0{,}035° \pm 0{,}001°)$ beziehungsweise $\alpha = \beta = (89{,}89° \pm 0{,}07°)$ und $\gamma = (119{,}965° \pm 0{,}001°)$. Zur Visualisierung der Genauigkeit des verwendeten Ausgleichsverfahrens ist in Abbildung 4.5 die Abweichung der mit der Fitmethode (Gl. (4.6a)) bestimmten Netzebenenabstände d_{sim} von den gemessenen Abständen d_{hkil} dargestellt. Die maximale Abweichung beträgt $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ Å, was der Genauigkeit der Methode entspricht. Obwohl die Abweichung der Basiswinkel von den Werten in einem hexagonalen Gitter relativ klein sind, haben diese einen

(*hkil*)	ϑ_{hkil} (°)	$\Delta\vartheta_{hkil}$ (°)	d_{hkil} (Å) gemessen
(0002)	17,449	0,074	2,5688
(0004)	36,849	0,170	1,2844
$(10\bar{1}0)$	16,297	0,052	2,7449
$(01\bar{1}0)$	16,297	0,055	2,7450
$(11\bar{2}0)$	29,075	0,027	1,5851
$(2\bar{1}\bar{1}0)$	29,095	0,122	1,5841
$(\bar{1}2\bar{1}0)$	29,090	0,126	1,5843
$(2\bar{1}\bar{1}2)$	34,863	0,149	1,3476
$(\bar{1}2\bar{1}2)$	34,866	0,132	1,3474
$(11\bar{2}2)$	34,749	0,089	1,3514
$(1\bar{1}01)$	18,562	0,085	2,4198
$(\bar{1}101)$	18,560	0,088	2,4200
$(1\bar{1}03)$	32,025	0,172	1,4526
$(\bar{1}103)$	32,021	0,175	1,4527

Tabelle 4.2: Überblick über die gemessenen Reflexe (hkil), deren Beugungswinkel ϑ_{hkil} und Halbwertsbreiten $\Delta\vartheta_{hkil}$ in 2ϑ-ω-Messungen, sowie die resultierenden Netzebenenabstände d_{hkil} einer $(11\bar{2}2)$ $Al_xGa_{1-x}N$-Probe.

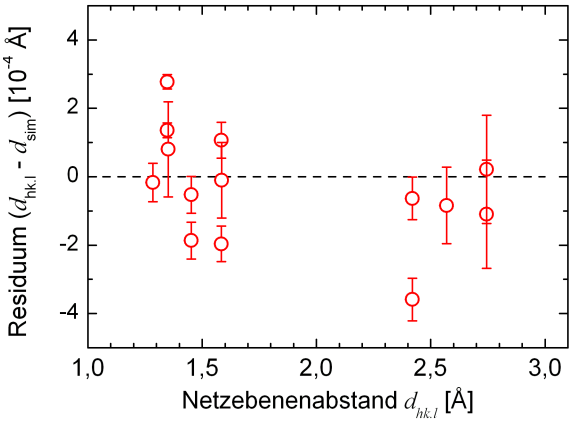

Abb. 4.5: Residuum von gemessenen Netzebenenabständen d_{hkil} und den aus den bestimmten Gitterparametern simulierten Netzebenenabständen d_{sim} der untersuchten $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Probe. Die angegebenen Fehlerbereiche ergeben sich aus der Genauigkeit der Gitterparameter.

erheblichen Einfluss auf die Netzebenenabstände, wie man an Hand der gemessenen Werte in Tabelle 4.2 sehen kann. Ohne Scherung wäre der Netzebenenabstand der $\{11\bar{2}2\}$-Ebenen und der $\{2\bar{1}\bar{1}2\}$-Ebenen gleich, jedoch wurden sie als 1,3514 Å beziehungsweise 1,3476 Å gemessen, was eine Differenz von $\Delta d = 4 \cdot 10^{-3}$ Å ergibt. Dieser Wert ist eine Größenordnung größer als die Abweichung von gefitteten und gemessenen Netzebenenabständen (Residuum, Abb. 4.5). Dies zeigt deutlich, dass es sich hierbei nicht um ein Messartefakt handelt.

4.4 Dehnungen und Zusammensetzung von ternären Halbleitern

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (κ) eines ternären Verbindungshalbleiters, wie zum Beispiel $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ oder $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$, mittels Röntgenbeugung beruht im Wesentlichen auf der Messung der Netzebenenabstände in diesem Verbindungshalbleiter. Im unverspannten Fall lässt sich die Zusammensetzung leicht mit Hilfe des Vegardschen Gesetzes bestimmen. Demnach ändern sich die Gitterkonstanten eines unverspannten Kristalls linear mit der Zusammensetzung zwischen den Gitterkonstanten der beiden binären Endmaterialien [Veg21]. Da epitaktische Schichten in der Regel verspannt auf der darunter liegenden Schicht wachsen, hängen die Netzebenenabstände aber nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch von der Verformung des Kristallgitters ab. Diese wird im Rahmen der Elastizitätstheorie beschrieben. Im Folgenden werden zunächst die wichtigsten Begriffe und Zusammenhänge der Elastizitätstheorie vorgestellt. Im zweiten Teil wird die allgemeine Vorgehensweise zur Trennung von Zusammensetzung und Dehnung bzw. Verspannung am relativ einfachen und weitverbreiteten Beispiel der (0001) c-Orientierung gezeigt. Anschließend werden die gefundenen Zusammenhänge auf beliebige Kristallorientierungen, das heißt auf semipolare und nichtpolare Orientierungen, übertragen.

4.4.1 Elastizitätstheorie der Kristalle

Thermische Fehlanpassungen und Gitterfehlanpassungen an der Grenzfläche zwischen Heteroschichten verursachen eine elastische Verformung des Kristallgitters. Die dabei wirkenden Spannungen und sich ergebenden Deformationen werden im Allgemeinen durch die beiden Tensoren $\boldsymbol{\sigma}$ und $\boldsymbol{\varepsilon}$ beschrieben. Diese sind Tensoren 2. Stufe und besitzen jeweils 3×3 Elemente. Die Elemente in den Hauptdiagonalen (z.B. ε_{11}, ε_{22}, ε_{33}) kennzeichnen die relative Längenänderung des Gitters entlang der Kristallachsen, wobei der Index 1, 2 oder 3 für die x, y oder z-Achse steht. Diese sind im natürlichen hexagonalen Koordinatensystem durch [110] als x-Achse, $[1\bar{1}0]$ als y-Achse und [001] als z-Achse definiert [IRE49]. Die übrigen Elemente von $\boldsymbol{\sigma}$ und $\boldsymbol{\varepsilon}$ charakterisieren hingegen die Scherung des Gitters. So wird zum Beispiel die bei der Scherung auftretende halbe Winkeländerung zwischen der x- und der y-Achse durch das Element $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{12}$ beschrieben. Analog gilt dies für die Elemente $\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{23}$ und $\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{13}$ des Deformationstensors, welche die Scherung zwischen der y- und der z-Achse beziehungsweise der x- und der z-Achse charakterisieren. Die Spannung als Ursache einer Deformation und die Deformation hängen über das Hookesche Gesetz zusammen [Hoo78, Voi10].

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C}\,\boldsymbol{\varepsilon} \tag{4.12a}$$

$$\sigma_{mn} = \sum_{q,r=1}^{3} C_{mnqr}\,\varepsilon_{qr} \tag{4.12b}$$

Die Komponenten C_{mnqr} sind die materialabhängigen elastischen Konstanten, die zusammen einen Tensor 4. Stufe – das Elastizitätsmodul $\mathbf{C}$ – bilden. Aus Symmetriegründen sind einige der insgesamt 81 elastischen Konstanten von $\mathbf{C}$ gleich und einige sind sogar Null. Häufig wird deshalb eine vereinfachte Matrixform, die sogenannte Voigt-Notation, verwendet [Voi10]. Die beiden Indexpaare in der Tensorschreibweise werden hierfür auf sechs Indizes in der Matrixschreibweise reduziert.

Tensor-Notation	11	22	33	23, 32	13, 31	12, 21
Voigt-Notation	1	2	3	4	5	6

Zu beachten ist, dass bei der Tensor-Notation wegen $\varepsilon_{qr} = \varepsilon_{rq}$ zweimal über die Scherkomponenten der Deformation addiert wird, bei der Voigt-Notation aber nur einmal. In der Voigt-Notation werden die Scherkomponenten von $\boldsymbol{\varepsilon}$ deshalb doppelt gezählt, daher $\varepsilon_4 = 2\cdot\varepsilon_{23}$, aber $\varepsilon_1 = \varepsilon_{11}$. Im Falle des natürlichen hexagonalen Koordinatensystems (d.h die z-Achse ist identisch mit der c-Achse) hat das Hookesche Gesetz mit der Voigt-Notation folgende Matrixform:

$$\begin{pmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}+C_{12}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{pmatrix} . \qquad (4.13)$$

Die Gesamtverspannung und die daraus resultierende Dehnung in einem Kristall setzt sich oftmals aus sehr unterschiedlichen, sich überlagernden Anteilen zusammen. So kann neben einer uniaxialen Verspannung bzw. Dehnung, auch eine biaxiale oder gar hydrostatische Verspannung bzw. Dehnung vorliegen. Bei Letzterer wirken die Spannungskräfte entlang aller drei Kristallhauptrichtungen. Da die Komponenten des Elastizitätsmoduls nicht alle gleich sind, kann zudem eine isotrope Verspannung unter Umständen auch zu einer anisotropen Dehnung führen. Weiterreichende Erläuterungen und Ausführungen hierzu können zum Beispiel dem Buch von H. Stephani und G. Kluge [SK+75], sowie den Arbeiten von D. J. Dunstan [Dun97] und C. Roder [Rod07] entnommen werden. Im Folgenden soll zunächst auf das relativ einfache und sehr weitverbreitete Beispiel einer (0001) c-orientierten Schicht näher eingegangen und mit Hilfe der Elastizitätstheorie die Zusammensetzung einer solchen Schicht bestimmt werden.

4.4.2 Dehnung und Zusammensetzung bei c-orientierten Nitridschichten

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung von verspannten (0001) c-planaren Nitridschichten mittels Röntgenbeugung nutzt man aus, dass die Dehnung entlang der einzelnen Kristallachsen in einem festen Verhältnis zueinander stehen und dass die Gitterparameter von unverspanntem Material sich linear mit der Zusammensetzung ändern. In der Regel werden epitaktische Schichten durch die Fehlanpassung zum Substrat oder unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten biaxial verspannt. In Wachstumsrichtung sind solche Schichten frei, d.h. sie unterliegen in dieser Richtung keinen äußeren Kräften, und die entsprechende Komponente der Verspannung ist Null. Bei (0001) c-planaren Schichten ist dies die c-Richtung, weshalb σ_3 (σ_{33}) gleich Null ist. Man erhält dann aus dem Hookeschen Gesetz (Gl. (4.13)):

$$0 \stackrel{!}{=} \sigma_3 = C_{13}\left(\varepsilon_1 + \varepsilon_2\right) + C_{33}\varepsilon_3 . \qquad (4.14)$$

In den meisten Fällen wird die Basalebene durch das Substrat isotrop biaxial verspannt. Dabei wird zwar die Einheitszelle verformt, die hexagonale Symmetrie bleibt jedoch erhalten, so dass die Dehnungen innerhalb der Basalebene ε_1 und ε_2 gleich sind (siehe Abb. 4.6).

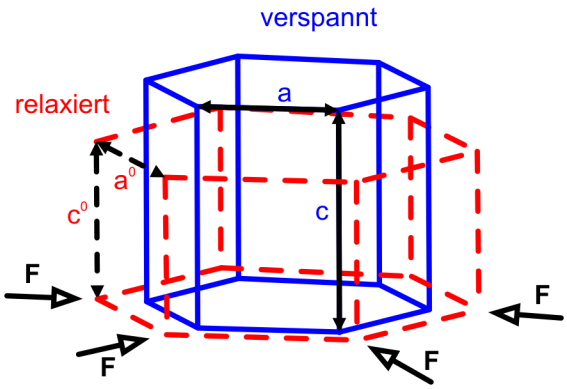

Abb. 4.6: Schematische Darstellung der Deformation einer in der Basalebene biaxial kompressiv verspannten hexagonalen Einheitszelle. a und c entsprechen den Gitterkonstanten der verspannten Zelle, a^0 und c^0 bezeichnen die Gitterkonstanten der unverspannten Zelle.

Durch Umstellen nach ε_3 erhält man den Zusammenhang:

$$\varepsilon_3 = -2\frac{C_{13}}{C_{33}}\varepsilon_1 \,. \tag{4.15}$$

Das Verhältnis $-2\cdot C_{13}/C_{33}$ zwischen den beiden Dehnungsanteilen wird auch als Poisson-Verhältnis oder Poissonsche Querkontraktionszahl bezeichnet und ist materialabhängig. Die Dehnung beziehungsweise Stauchung der Einheitszelle innerhalb der Basalfläche und entlang der *c*-Achse ist durch die Gitterkonstanten im verspannten Fall (a, c) und im unverspannten Fall ($a^{0,\,\mathrm{AlGaN}}$, $c^{0,\,\mathrm{AlGaN}}$) gegeben durch

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{a - a^{0,\,AlGaN}}{a^{0,\,AlGaN}} \qquad \text{und} \qquad \varepsilon_3 = \frac{c - c^{0,\,AlGaN}}{c^{0,\,AlGaN}} \,. \tag{4.16}$$

Hieraus erhält man unter Verwendung des Hookeschen Gesetzes und für gegebene elastische Konstanten C_{ij} die Gitterkonstanten im unverspannten Fall sowie die vorliegende Dehnung aus den gemessenen Gitterkonstanten. Da nach dem Vegardschen Gesetz die relaxierten Gitterkonstanten linear mit der Zusammensetzung (κ) der ternären Verbindung, z.B. $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$, variiert, können aus diesen dann die Zusammensetzung (κ) bestimmt werden [Veg21].

$$a^{0,\,AlGaN} = \kappa\cdot a^{AlN} + (1-\kappa)\cdot a^{GaN} \tag{4.17a}$$

$$c^{0,\,AlGaN} = \kappa\cdot c^{AlN} + (1-\kappa)\cdot c^{GaN} \tag{4.17b}$$

Die Indizes bezeichnen die entsprechenden Gitterparameter in AlN beziehungsweise GaN. Im Allgemeinen sind die elastischen Konstanten jedoch nicht konstant, sondern hängen ebenfalls linear von der Zusammensetzung ab.

Material	C_{11} [GPa]	C_{12} [GPa]	C_{13} [GPa]	C_{33} [GPa]	C_{44} [GPa]	Quelle
AlN	396 345	137 125	108 120	373 398	116 118	[Wri97] [Tsu85]
GaN	367 390	135 145	103 106	405 398	95 105	[Wri97] [Pol96]
InN	223 271	115 124	92 94	224 200	48 46	[Wri97] [Kim96]

Tabelle 4.3: Literaturwerte für die elastischen Konstanten von AlN, GaN und InN.

$$C_{ij} = \kappa \cdot C_{ij}^{AlN} + (1-\kappa) \cdot C_{ij}^{GaN}. \tag{4.17c}$$

Typische Werte für die elastischen Konstanten C_{ij} der Nitridhalbleiter, die zur Berechnung der Zusammensetzung und Verspannung benutzt wurden, sind in der Tabelle 4.3 zusammengefasst. Kombiniert man das Hookesche Gesetz (4.15) mit den Gleichungen für die Dehnungen (4.16a) bzw. (4.16b) und dem Vegardschen Gesetz für die Gitterparameter und elastischen Konstanten (4.17a) - (4.17c), so erhält man ein Polynom dritten Grades mit drei reellen Nullstellen als Lösung für die Zusammensetzung (Vergleich [Mo+09, Sch99]). Von diesen ist jedoch nur eine physikalisch sinnvoll mit $0 \leq \kappa \leq 1$.

4.4.3 Dehnung und Zusammensetzung bei nicht c-orientierten Nitridschichten

Im vorangegangen Abschnitt wurde bereits gezeigt, wie man den Dehnungszustand und die chemische Zusammensetzung bei polaren (0001) c-Schichten bestimmen kann. Auf die gleiche Art und Weise bestimmt man die Dehnung und Zusammensetzung bei nichtpolaren $(11\bar{2}0)$ a-planaren und $(1\bar{1}00)$ m-planaren Orientierungen. Da die Wachstumsrichtung bei diesen Orientierungen immer mit einer der kristallbezogenen Koordinatenachsen übereinstimmt, ist die zugehörige Spannungskomponente σ_1 (a-planar) oder σ_2 (m-planar) Null. Bedenkt man noch, dass die Dehnung innerhalb der Wachstumsebene nicht isotrop ist, d.h. ε_1, ε_2 und ε_3 sich voneinander unterscheiden, erhält man die einzelnen Dehnungskomponenten und die chemische Zusammensetzung durch relativ einfache Beziehungen aus den gemessenen Gitterkonstanten. Eine weitergehende Beschreibung zum genauen Vorgehen können den Artikeln von Laskar et al. [La#11] und Bremers et al. [Bre11] entnommen werden.

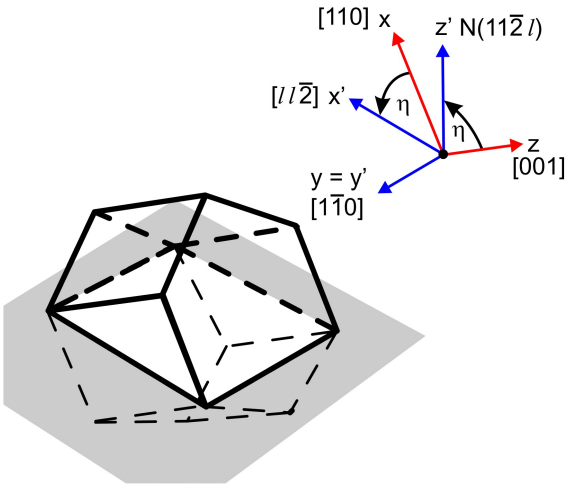

Abb. 4.7: Schematische Darstellung der Rotation des Koordinatensystems um die [1$\bar{1}$0] y-Achse. (x, y, z) bezeichnet die Achsen im kristallbezogenen Koordinatensystem und (x', y', z') bezeichnet die Achsen des von den beiden in-plane Richtungen und der Wachstumsrichtung aufgespannten Koordinatensystems der epitaktischen Schicht.

Bei semipolaren Orientierungen ist hingegen die Bestimmung der Dehnung und der chemischer Zusammensetzung deutlich komplizierter, da die Wachstumsrichtung nicht mit einer der kristallbezogenen Koordinatenachsen (x, y, z) übereinstimmt und es zusätzlich noch zur Scherung des Gitters kommt. Es ist deshalb vorteilhaft das Koordinatensystem zu wechseln und die elastischen Parameter des Hookeschen Gesetzes in ein sogenanntes schichtbezogenes Koordinatensystem zu transformieren. Dieses wird von den beiden senkrecht zueinander stehenden *in-plane* Richtungen in der Wachstumsebene x' und y', sowie der Oberflächennormalen – üblicherweise als z' bezeichnet – aufgespannt.

Dehnung und Zusammensetzung bei semipolaren (11$\bar{2}$$l$) III-Nitriden

In Abbildung 4.7 ist eine solche Koordinatentransformation am Beispiel der (11$\bar{2}$$l$) Orientierungen schematisch dargestellt[6]. Diese ergeben sich aus der c-Orientierung durch Drehung um die y-Achse. Die beiden neuen *in-plane* Richtungen lauten dann [$l$$l$ $\bar{2}$] (x'-Achse) und [1$\bar{1}$0] (y'-Achse). Für die Wachstumsrichtung lässt sich keine eindeutige Richtung angeben, da Richtungsvektoren im Allgemeinen nicht senkrecht auf Ebenen mit den gleichen Indizes stehen. Deshalb wird die neue z'-Richtung als N(11$\bar{2}$$l$) bezeichnet (N = Ebenennormale).

Der Wechsel des Koordinatensystems vom kristallbezogenen in das schichtbezogene System wird durch eine 3×3 Rotationsmatrix $\boldsymbol{R}(\eta)$ beschrieben. Für eine Drehung um den Winkel η um die y-Achse, wie sie zum Beispiel bei der (11$\bar{2}$$l$) Orientierung benötigt wird, ist die Transformationsmatrix $\boldsymbol{R}^{y}$ die folgende:

$$\boldsymbol{R}^{y}(\eta)=\begin{pmatrix}\cos\eta & 0 & -\sin\eta\\ 0 & 1 & 0\\ \sin\eta & 0 & \cos\eta\end{pmatrix}. \tag{4.18}$$

6 l bezeichnet hier den entsprechenden Miller-Bravais-Index.

Die Elemente des Spannungs- und Dehnungstensors, sowie des Elastizitätsmoduls sind dann gegeben durch die allgemeinen Transformationsvorschriften für Tensoren zweiter und vierter Stufe

$$\varepsilon'_{mn} = \sum_{q,r=1}^{3} R_{qm} R_{rn} \varepsilon_{qr} \quad \text{und} \tag{4.19a}$$

$$C'_{mnop} = \sum_{q,r,s,t=1}^{3} R_{qm} R_{rn} R_{so} R_{tp} C_{qrst} \ , \tag{4.19b}$$

wobei R_{ij} die Elemente der Rotationsmatrix sind [Bal96, Dun97, HS+90].

Eine Drehung der elastischen Parameter in Matrixform (Voigt-Notation) ist nicht möglich, da diese invariant gegenüber Drehungen sind. Eine Übersicht der *in-plane* Richtungen und für die Koordinatentransformation nötigen Drehwinkel η für einige ausgewählte Orientierungen ist in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Wendet man die Rotationsmatrix auf die elastischen Parameter im Hookeschen Gesetz an und überführt dieses anschließend wieder in die reduzierte Voigt-Notation, erhält man den folgenden Ausdruck:

$$\begin{pmatrix} \sigma'_1 \\ \sigma'_2 \\ \sigma'_3 \\ \sigma'_4 \\ \sigma'_5 \\ \sigma'_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C'_{11} & C'_{12} & C'_{13} & 0 & C'_{15} & 0 \\ C'_{12} & C'_{22} & C'_{23} & 0 & C'_{25} & 0 \\ C'_{13} & C'_{23} & C'_{33} & 0 & C'_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C'_{44} & 0 & C'_{46} \\ C'_{15} & C'_{25} & C'_{35} & 0 & C'_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C'_{46} & 0 & C'_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon'_1 \\ \varepsilon'_2 \\ \varepsilon'_3 \\ \varepsilon'_4 \\ \varepsilon'_5 \\ \varepsilon'_6 \end{pmatrix} . \tag{4.20}$$

In Wachstumsrichtung, d.h. in der neuen z'-Richtung, ist die Schicht frei und somit $\sigma'_3 = 0$. Unter Verwendung der Gleichung (4.20) erhält man dann folgenden Zusammenhang für die Dehnungen im neuen Koordinatensystem:

$$0 \stackrel{!}{=} \sigma'_3 = C'_{13}\varepsilon'_1 + C'_{23}\varepsilon'_2 + C'_{33}\varepsilon'_3 + C'_{53}\varepsilon'_5 \ , \text{mit} \tag{4.21a}$$

$$C'_{13} = \left(C_{11} + C_{33} - 4C_{44}\right)\cos^2\eta \sin^2\eta + C_{13}\left(\cos^4\eta + \sin^4\eta\right) \ , \tag{4.21b}$$

$$C'_{23} = C_{13}\cos^2\eta + C_{12}\sin^2\eta \ , \tag{4.21c}$$

$$C'_{33} = \left(2C_{13} + 4C_{44}\right)\cos^2\eta \sin^2\eta + C_{33}\cos^4\eta + C_{11}\sin^4\eta \quad \text{und} \tag{4.21d}$$

$$\begin{aligned} C'_{53} = &\left(C_{33} - C_{13} - 2C_{44}\right)\cos^3\eta \sin\eta \\ &+ \left(C_{13} - C_{11} + 2C_{44}\right)\cos\eta \sin^3\eta \end{aligned} \ . \tag{4.21e}$$

Orientierung	x'	y'	z'	η
(0001)	[110]	[1$\bar{1}$0]	[001]	0°
(11$\bar{2}$0) (11$\bar{2}$2) (11$\bar{2}$4)	[00$\bar{2}$] [22$\bar{2}$] [44$\bar{2}$]	[1$\bar{1}$0] [1$\bar{1}$0] [1$\bar{1}$0]	[11$\bar{2}$0] N(11$\bar{2}$2) N(11$\bar{2}$4)	90° 58,4° 39,1°
(1$\bar{1}$00) (1$\bar{1}$01) (1$\bar{1}$03) (2$\bar{2}$01) (2$\bar{2}$0$\bar{1}$)	[110] [110] [110] [110] [110]	[00$\bar{2}$] [1$\bar{1}$2] [3$\bar{3}$2] [1$\bar{1}$4] [$\bar{1}$1$\bar{4}$]	[1$\bar{1}$00] N(1$\bar{1}$01) N(1$\bar{1}$03) N(2$\bar{2}$01) N(2$\bar{2}$0$\bar{1}$)	90° 62,0° 32,0° 75,1° -75,1°

Tabelle 4.4: Überblick über die schichtbezogenen Koordinatenachsen und Transformationswinkel einiger ausgewählter Kristallorientierungen.

Vergleicht man die Gleichung für das gedrehte Koordinatensystem einer semipolaren Schicht (4.21a) mit der Gleichung für den c-planaren Fall (4.14) gibt es noch einen zusätzlichen Term $C'_{53}\ \varepsilon'_5$. Dieser beschreibt die Scherung zwischen der Oberflächennormalen und der x'-Achse, d.h. der auf die Oberfläche projizierten c-Achse, im schichtbezogenen Koordiantensystem. Die Abbildung 4.8 verdeutlicht eine solche Scherung. Im unverspannten Fall (a) ist die z'-Achse senkrecht zur x'-Achse. Wirkt eine einseitige Kraft auf die kristalline Schicht (b), wird diese geschert, was sich in einer Winkeländerung zwischen z'- und x'-Achse bemerkbar macht. Die Abbildung 4.8 (c) veranschaulicht den Fall einer beidseitig gleichmäßig verspannten Schicht, wie es zum Beispiel bei epitaktischen Schichten auf Fremdsubstraten der Fall ist. Dabei ändern sich nur die Dehnungen parallel zur Grenzfläche und in Wachstumsrichtung. Im gezeigten Beispiel einer kompressiven Verspannung

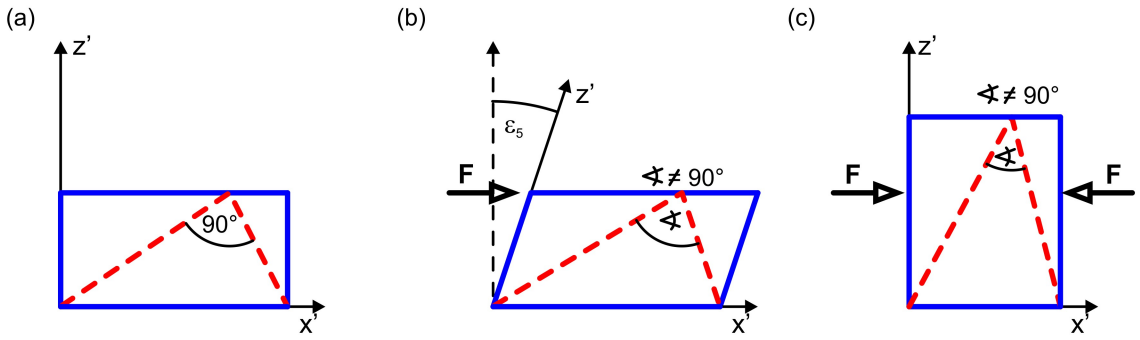

Abb. 4.8: Beziehung der Achsen im schichtbezogenen Koordinatensystem ohne Verspannung (a), einseitiger (b) und beidseitiger Verspannung (c).

wird das Gitter innerhalb der Grenzfläche gestaucht und in Wachstumsrichtung gedehnt. Die z'-Achse steht weiterhin senkrecht auf der Wachstumsebene. Aus diesem Grund ist ε'_5 gleich oder annähernd Null. Es sollte trotzdem beachtet werden, dass in den beiden verspannten Fällen (b) und (c) die Innenwinkel, z.B. bei semipolaren Orientierungen zwischen c-Achse und Basalebene, nicht erhalten bleiben. Daher sind die Scherungen im kristallbezogenen und im schichtbezogenen Koordinatensystem nicht das Gleiche.

Oehler et al. haben sechs verschiedene in der Literatur gängige Modelle zur Bestimmung der molaren Zusammensetzung mittels Röntgenbeugung verglichen. Dabei haben sie herausgefunden, dass für eine zu GaN gitterangepasste $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schicht mit 60% Aluminiumanteil die maximale Abweichung der Zusammensetzung 0,5% beträgt, wenn man die Scherung des Gitters ε'_5 vollständig vernachlässigt [Oeh13]. Dies ist sehr klein, zu Mal das von Oehler et al. verwendete Referenzmodel die Scherung zwischen c-Achse und Basalebene im natürlichen Koordinatensystem nicht berücksichtigt und die Abweichung deshalb eher noch kleiner ausfallen dürfte. Aus diesem Grund kann man den zusätzlichen Term C'_{53} ε'_5 in Gleichung (4.21a) vernachlässigen.

Zur Lösung der Gleichung (4.21e) muss man die Dehnungskomponenten ε_{ij} aus den gemessenen Gitterkonstanten berechnen. Die einzelnen Dehnungskomponenten entlang der schichtbezogenen Koordinatenachsen $\varepsilon'_1 = \varepsilon_{[l\,l\,\bar{2}]}$, $\varepsilon'_2 = \varepsilon_{[1\bar{1}0]}$ und $\varepsilon'_3 = \varepsilon_{N(11\bar{2}l)}$ sind

$$\varepsilon_{[uvw]} = \frac{L_{[uvw]} - L^{0,AlGaN}_{[uvw]}}{L^{0,AlGaN}_{[uvw]}} \quad \text{und} \tag{4.22a}$$

$$\varepsilon_{N(hkil)} = \frac{d_{(hkil)} - d^{0,AlGaN}_{(hkil)}}{d^{0,AlGaN}_{(hkil)}} \; . \tag{4.22b}$$

Hierbei sind $L^{0,AlGaN}_{[uvw]}$ und $d^{0,AlGaN}_{(hkil)}$ die Richtungs- beziehungsweise Netzebenenabstände in der unverspannten ternären Schicht und $L_{[uvw]}$ und $d_{(hkil)}$ die Abstände in der verspannten Schicht. Letztere erhält man aus den gemessenen Gitterparametern mit Gleichung (4.11) für Richtungen und der Gleichung (4.6a) beziehungsweise (4.6b) für Ebenen. Die relaxierten Abmessungen und die Zusammensetzung erhält man durch Anwendung des linearen Vegardschen Gesetzes [Veg21] die folgenden Beziehungen:

$$L^{0,AlGaN}_{[uvw]} = \kappa \cdot L^{0,AlN}_{[uvw]} + (1-\kappa) \cdot L^{0,GaN}_{[uvw]} \; , \tag{4.23a}$$

$$d^{0,AlGaN}_{(hkil)} = \kappa \cdot d^{0,AlN}_{(hkil)} + (1-\kappa) \cdot d^{0,GaN}_{(hkil)} \; , \tag{4.23b}$$

$$C'^{AlGaN}_{ij} = \kappa \cdot C'^{AlN}_{ij} + (1-\kappa) \cdot C'^{GaN}_{ij} \; . \tag{4.23c}$$

Das Hookesche Gesetz (Gl. (4.21a) - (4.23c)), die Dehnungen der Schicht und das Vegardsche Gesetz für die elastischen Konstanten und Gitterkonstanten bilden zusammen ähnlich wie im Falle von c-orientierten Schichten ein Gleichungssystem. Im Unterschied zum c-

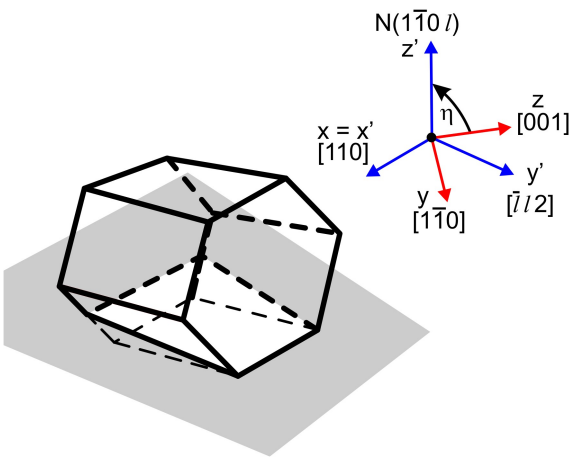

Abb. 4.9: Schematische Darstellung der Rotation um die [110] x-Achse. Die Achsen im schichtbezogenen Koordiantensystem sind gegeben durch [110] x'-Achse, [l $\bar{l}$ $\bar{2}$] y'-Achse und N(1$\bar{1}$0l) z'-Achse.

planaren Fall kann man hieraus ein Polynom vierten Grades bilden. Dessen Nullstellen haben wieder nur eine physikalisch sinnvolle Lösung mit $0 \leq \kappa \leq 1$.

Dehnung und Zusammensetzung in (1$\bar{1}$0l) III-Nitriden

Für Orientierungen, die sich durch (1$\bar{1}$0 l) beschreiben lassen, ist eine Drehung des Koordinatensystems um die x-Achse nötig um es in ein neues Koordinatensystem zu überführen, welches von den beiden *in-plane* Richtungen [110] (x'-Achse) und [l $\bar{l}$ $\bar{2}$] (y'-Achse) sowie der Oberflächennormalen N(1$\bar{1}$0l) (z'-Achse) aufgespannt wird (siehe Abb. 4.9). Die Tensoren für Dehnung, Spannung und das Elastizitätsmodul im neune Koordinatensystem ergeben sich nach der allgemeinen Transformationsvorschrift (siehe Gleichungen (4.19a) und (4.19b)) aus der folgenden Transformationsmatrix

$$\boldsymbol{R}^{x}(\eta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\eta & \sin\eta \\ 0 & -\sin\eta & \cos\eta \end{pmatrix}. \tag{4.24}$$

Zur Bestimmung nutzt man wieder das Hookesche Gesetz und dass die Halbleiterschicht in Wachstumsrichtung verspannungsfrei ist. Für die elastischen Konstanten im schichtbezogenen Koordinatensystem erhält man durch Rotation um die x-Achse folgende Zusammenhänge

$$C'_{13} = C_{13}\cos^2\eta + C_{12}\sin^2\eta\ , \tag{4.25a}$$

$$C'_{23} = \left(C_{11} + C_{33} - 4C_{44}\right)\cos^2\eta\,\sin^2\eta + C_{13}\left(\cos^4\eta + \sin^4\eta\right) \text{ und} \tag{4.25b}$$

$$C'_{33} = \left(2C_{13} + 4C_{44}\right)\cos^2\eta\,\sin^2\eta + C_{33}\cos^4\eta + C_{11}\sin^4\eta\ . \tag{4.25c}$$

Es ergeben sich leichte Unterschiede gegenüber dem Fall der $(11\bar{2}\,l)$ Orientierungen, was insbesondere auf die unterschiedliche Lage der x'- und y'-Achse als Drehachse zurück zuführen ist. Um den Deformationszustand und die Zusammensetzung aus $(1\bar{1}0\,l)$-planaren Schichten zu bestimmen, ist das weitere Vorgehen analog zum Vorgehen bei den $(11\bar{2}\,l)$-Orientierungen, allerdings mit den Dehnungen $\varepsilon_1 = \varepsilon_{[110]}$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_{[l\,\bar{l}2]}$ und $\varepsilon_3 = \varepsilon_{(1\bar{1}0l)}$. Die für die Berechnung notwendigen Winkel für die Koordinatentransformation einiger ausgewählter $(1\bar{1}0\,l)$-Orientierungen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

4.4.4 Beispiel zur Berechnung der Zusammensetzung

Es wird jetzt die Auswertung der in Abschnitt 4.3.4 diskutierten $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ Probe fortgesetzt. Die gemessenen Gitterkonstanten sind $a = (3{,}1685 \pm 0{,}0001)$ Å, $c = (5{,}1378 \pm 0{,}0001)$ Å, $\alpha = \beta = (89{,}89° \pm 0{,}07°)$ und $\gamma = (119{,}965° \pm 0{,}001°)$. Mit der Gleichung (4.11) ist die Periodizität der semipolaren Schicht innerhalb der Wachstumsebene gegeben durch 6,0266 Å entlang $[11\bar{1}]$ und 5,4871 Å entlang $[1\bar{1}0]$. Der Abstand der $(11\bar{2}2)$ Netzebenen beträgt 1,3514 Å. Diese Werte wurden verwendet um die Verformung des Kristallgitters und die chemische Zusammensetzung der $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ Schicht mit der bereits beschriebenen Methode zu bestimmen. Die Probe besitzt einen Aluminiumgehalt von $\kappa = (22.2 \pm 0.1)\%$. In Folge kompressiver Verspannung durch das Substrat wird die $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ Schicht entlang beider *in-plane* Richtungen mit $-2{,}2 \cdot 10^{-3}$ ($\varepsilon_{[11\bar{1}]}$) und $-1{,}2 \cdot 10^{-3}$ ($\varepsilon_{[1\bar{1}0]}$) gestaucht. Dies zeigt, dass die Verformung der semipolaren Schicht anisotrop für beide Richtungen an der Grenzfläche zum Saphirsubstrat ist. Folglich ist die Schicht in Wachstumsrichtung um $1 \cdot 10^{-3}$ gestreckt.

4.5 Zusammenfassung Bestimmung struktureller Eigenschaften

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass eine anisotrope Verspannung in semipolaren Orientierungen zu einer komplexen triklinen Verformung des Kristallgitters führt. Es wurde eine lineare Gleichung für den Netzebenenabstand in solch verspannten Schichten hergeleitet. Diese wurde bei der Bestimmung der Gitterparameter aus hochauflösenden Röntgenmessungen nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung als Fit-Funktion genutzt. Es wurde die Auswahl von Röntgenreflexen und das allgemeine Vorgehen beim hochauflösenden Röntgenmessen diskutiert. Außerdem wurde ein Gleichungssystem zur Berechnung von Dehnung und chemischer Zusammensetzung semi- bzw. nichtpolarer ternärer Verbindungshalbleiter mit $(hh\,\bar{2}\bar{h}\,l)$ und $(h\bar{h}\,0\,l)$ Orientierung aufgestellt. Hierfür wurden die elastischen Parameter im Hookeschen Gesetz in ein neues schichtbezogenes Koordinatensystem überführt, welches von den beiden Grenzflächenrichtungen parallel zur Oberfläche und der Oberflächennormalen aufgespannt wird. Durch Berechnung der Abmessungen der semipolaren Einheitszelle in diesem Koordinatensystem aus den zuvor bestimmten Gitterparametern ist man in der Lage das Gleichungssystem zu lösen und die genaue chemische Zusammensetzung ternärer Verbindungshalbleiter, sowie deren Dehnung

zu bestimmen. Die Genauigkeit der vorgestellten Methode liegt in der Größenordnung von einigen wenigen 10^{-4} Å für Gitterparameter und unter 0,2% (absoluter Fehler) für chemische Zusammensetzungen. Damit ist die Methode deutlich genauer als die meisten bisher in der Literatur vorgestellten Ansätze. Die Methode wurde am Beispiel eines (0001) c-planaren AlN-Substrats sowie einer semipolaren $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ Probe, die direkt auf $(1\bar{1}00)$ m-planarem Saphir gewachsen wurde, demonstriert. Die $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ Probe wurde innerhalb der Wachstumsebene durch das Substrat unterschiedlich stark kompressiv verspannt, was sich in einer unterschiedlich starken Stauchung des Kristallgitters äußerte. In $[11\bar{1}]$-Richtung betrug die Dehnung $-2{,}2 \cdot 10^{-3}$ und in $[1\bar{1}0]$-Richtung $-1{,}2 \cdot 10^{-3}$. Um die systematische Untersuchung der Ursachen solcher Dehnungen soll es im folgenden Kapitel gehen.

Kapitel 5

Strukturelle Eigenschaften von semipolarem $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ auf m-planarem Saphir

$Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ ist ein sehr interessantes Material für zahlreiche optoelektronischen Bauelemente des ultravioletten Spektralbereichs. Auf Grund fehlender geeigneter Homosubstrate, weicht man bei der Herstellung oft auf UV-transparente Fremdsubstrate, wie Saphir, aus. Dies hat teils erhebliche Auswirkungen auf die strukturellen Eigenschaften der epitaktischen Schicht, die insbesondere bei semipolaren und nichtpolaren Orientierungen bisher noch nicht vollständig verstanden sind.

In diesem Kapitel werden mittels hochauflösender Röntgenbeugung $(11\bar{2}2)$-orientierte $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten, welche auf $(10\bar{1}0)$ m-planaren Saphir-Substraten gewachsen wurden, auf ihre Zusammensetzung und ihren Verspannungszustand hin untersucht. Die Proben decken nahezu vollständig den gesamten Zusammensetzungsbereich ab. Wie sich zeigen wird unterliegen die $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten Verspannungen innerhalb der Wachstumsebene, die stark von der Grenzflächenrichtung zum Substrat abhängen und deren Anisotropie deutlich von der Zusammensetzung der Schichten sowie den Wachstumsparametern abhängt. Als mögliche Ursachen hierfür wird der Einfluss der Oberflächenkinetik bei der Koaleszenz von Inseln diskutiert. In weiteren Abschnitten wird auf die möglichen Auswirkungen der anisotropen Verspannung auf die Oberflächenmorpholgie eingegangen.

5.1 $(10\bar{1}0)$ m-planares Saphir und $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$

Das Wachstum von Nitridhalbleitern auf Saphir-Heterosubstraten erfolgt überwiegend auf der (0001) c-Basalebene, was zur Ausbildung der c-Orientierung in der Nitridschicht führt [Mar69]. Daneben ist aber auch das Wachstum auf anderen stabilen Kristallflächen von Saphir, wie etwa der $(10\bar{1}\bar{2})$ r-Ebene, der $(11\bar{2}0)$ a-Ebene oder der $(10\bar{1}0)$ m-Ebene, möglich. Die in diesem Kapitel untersuchten $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Proben wurden auf der m-Ebene von Saphir hergestellt. Stellt man sich dessen eigentlich rhomboedrisches Kristallgitter stark vereinfacht als hexagonales – genauer genommen trigonales – Gitter vor, so handelt es sich bei der $(10\bar{1}0)$ Ebene um eine der Seitenfacetten, die senkrecht zur Basalebene verlaufen (siehe Abb. 5.1). Im Unterschied zur hexagonalen Wurtzitstruktur der Nitridhalbleitern sind je-

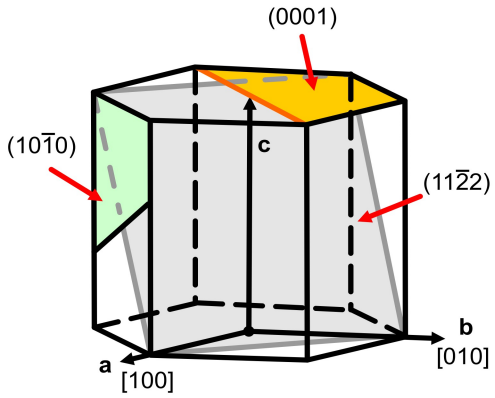

Abb. 5.1: Hexagonale Einheitszelle mit der Lage der (0001) c-Ebene, der (10$\bar{1}$0) m-Ebene und der (11$\bar{2}$2) Ebene.

weils zwei dieser direkt benachbarten Ebenen, wie zum Beispiel die (10$\bar{1}$0) und die (1$\bar{1}$00)-Ebene nicht gleich, da sich insbesondere die Anordnung der Al^{3+}-Ionen in beiden Fällen unterscheidet. Aus diesem Grund gibt es im Saphirkristall auch weniger Symmetrieebenen als in der Wurzitstruktur [Kun94, Fre11].

Beim Wachstum auf m-planarem Saphir bilden sich häufig gleich mehrere unterschiedliche Kristallorientierungen aus. So beobachtet man bei der Herstellung von sowohl GaN als auch AlN oftmals gleichzeitig Domänen mit (10$\bar{1}$0), (11$\bar{2}$2) und (1$\bar{1}$03) Orientierung [Fre10, Plo10, Ste12]. So führt insbesondere bei GaN die Verwendung einer Nukleationsschicht zu Beginn des Wachstums zu einer polykristallinen Schicht. Lässt man diese Nukleationsschicht und den anschließenden Ausheilschritt beim Wachstum weg, so bildet sich unter optimierten Wachstumsbedingungen bevorzugt die (11$\bar{2}$2) Orientierung aus [Fre10, Plo10]. Die Abbildung 5.1 zeigt schematisch die relative Lage der (11$\bar{2}$2)-Ebene in der hexagonalen Einheitszelle. Die (11$\bar{2}$2) Ebene verläuft diagonal durch die Einheitszelle und schneidet die Basalebene entlang der [1$\bar{1}$0]-Achse. Die (11$\bar{2}$2) Ebene und die (0001) Basalebene schließen einen Winkel von $\eta = 58{,}4°$ (GaN) bzw. $\eta = 58{,}0°$ (AlN) ein. Die aus Messungen der Azimutwinkel (Φ-Winkel) asymmetrischer Röntgenreflexe von Substrat und Schicht bestimmte Ausrichtung der (11$\bar{2}$2) Einheitszelle auf (10$\bar{1}$0) m-planarem Saphir ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die c-Achse der Nitridschicht ist in Richtung der c-Achse von Saphir geneigt. Innerhalb der Grenzfläche ist die Epitaxiebeziehung beider Materialien gegeben durch:

$$[210]_{Al2O3} \parallel N(11\bar{2}2)_{III\text{-}N} \qquad \text{bzw.} \qquad (10\bar{1}0)_{Al2O3} \parallel (11\bar{2}2)_{III\text{-}N}$$
$$[001]_{Al2O3} \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{III\text{-}N} \qquad\qquad [0001]_{Al2O3} \parallel [\bar{1}\bar{1}23]_{III\text{-}N}$$
$$[0\bar{1}0]_{Al2O3} \parallel [1\bar{1}0]_{III\text{-}N} \qquad\qquad [1\bar{2}10]_{Al2O3} \parallel [1\bar{1}00]_{III\text{-}N}$$

Die Ausrichtung mag zunächst etwas ungewöhnlich wirken, da epitaktische Schichten oft-

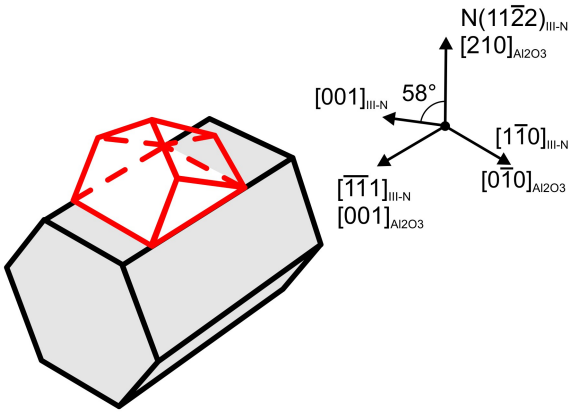

Abb. 5.2: Ausrichtung der (11$\bar{2}$2) AlGaN-Orientierung auf der (10$\bar{1}$0) Ebene von Saphir. In Wachstumsrichtung lässt sich keine eindeutige Kristallrichtung für $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ zuordnen, weshalb die Normale (N) der (11$\bar{2}$2) Ebene angegeben ist.

mals mit der gleichen Orientierungen, wie sie das Substrat hat, wachsen. Die Gründe für die besondere Ausrichtung im Falle von (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ auf m-planarem Saphir wurden in mehreren Arbeiten diskutiert [Fre10, Ven10] und das atomare Wachstum in [Fre11] theoretisch beschrieben. Bei den beiden Materialien besteht sowohl die (11$\bar{2}$0) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Ebene als auch die (1$\bar{1}$0$\bar{2}$) r-Ebene von Saphir aus Sequenzen unterschiedlicher Atome, die durch elektrostatische Kräfte stark aneinander gebundene Stapelfolgen bilden und somit zu sehr stabilen Kristallebenen führen. Mit der in Abbildung 5.2 dargestellten Ausrichtung der Einheitszellen wird die Anordnung der Atome in diesen Ebenen vom Substrat in die epitaktische Schicht natürlich fortgesetzt [Fre10, Fre11], wie die TEM-Querschnittsaufnahme[7] der $(11\bar{2}0)_{Al2O3}$-Zone bzw. $(1\bar{1}00)_{AlN}$-Zone einer AlN/Saphir-Heterostruktur in Abbildung 5.3 zeigt. An der gemeinsamen Grenzfläche ist hierfür nur eine geringe Umordnung der Atome notwendig. Da in Saphir ein entsprechendes Inversionszentrum fehlt, verlaufen die

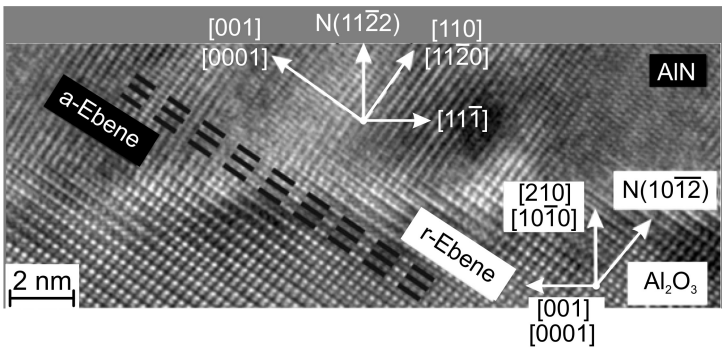

Abb. 5.3: TEM-Querschnittsaufnahme der Grenzfläche zwischen einer semipolaren (11$\bar{2}$2) AlN-Schicht und dem (1$\bar{1}$00) m-planarem Saphir-Substrat mit Blick auf die $(1\bar{1}00)_{AlN}$-Zone bzw. $(11\bar{2}0)_{Al2O3}$-Zone. Die Ausrichtung des AlN-Kristallgitters wird durch Parallelität der AlN a-Ebenen und Saphir r-Ebenen vorgegeben. (Messung von Dr. A. Mogilatenko, siehe auch [Mog14])

7 TEM - Transmissionselektronenmikroskopie

$(1\bar{1}0\bar{2})$ Ebenen nur in eine Richtung, weshalb die $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-c-Achse auch nur in eine Richtung zeigt und es nicht zur Bildung von Zwillingsstrukturen kommt.

5.2 Probenstruktur

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse zur chemischen Zusammensetzung sowie Dehnung und Verspannung von semipolaren $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten mit Aluminiumgehalten über den gesamten chemischen Zusammensetzungsbereich diskutiert. Die Schichten wurden von Joachim Stellmach an der Technischen Universität Berlin mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie in einem 3×2" Duschkopfreaktor direkt auf $(1\bar{1}00)$ m-planaren Saphirsubstraten unter Wasserstoffatmosphäre gewachsen. Hierbei wurde insbesondere auf eine Nukleationsschicht verzichtet um polykristallines Wachstum zu vermeiden. Es wurden Proben aus zwei verschiedenen Wachstumsserien untersucht, bei denen das relative Angebot von Trimethylgallium (TMGa) und Trimethylaluminium (TMAl) in der Gasphase während der Probenherstellung variiert wurde. Bei der ersten Serie wurde das TMGa-Angebot konstant gehalten und das TMAl-Angebot angepasst, so dass der Anteil von Aluminium an den Gruppe-III-Elementen in der Gasphase zwischen 0% und 45% lag. Mit den Proben der zweiten Serie wurde der Zusammensetzungsbereich in der Gasphase von 45% bis 100% Aluminiumgehalt abgedeckt, indem das TMGa-Angebot variiert wurde während das TMAl-Angebot konstant gehalten wurde. Entsprechend des Angebots der Gruppe-III-Ausgangsstoffe unterschieden sich das Wachstum der einzelnen Proben nicht nur in dem Verhältnis von Stickstoff zu den Gruppe-III-Stoffen in der Gasphase, sondern auch in der chemischen Zusammensetzung und in den Wachstumsraten. Da die Wachstumszeit für alle Proben dieser Serie eine Stunde betrug, sind die $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Proben alle un-

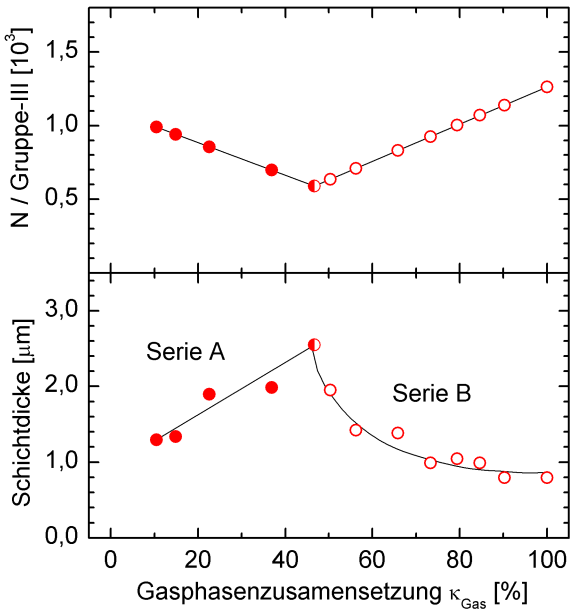

Abb. 5.4: Stickstoff zu Gruppe-III-Verhältnis in der Gasphase und Schichtdicke in Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung während des Wachstums der untersuchten semipolaren $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ Proben. Die mittels Laserreflektometrie während des Wachstums bestimmten Schichtdicken wurden von Joachim Stellmach gemessen.

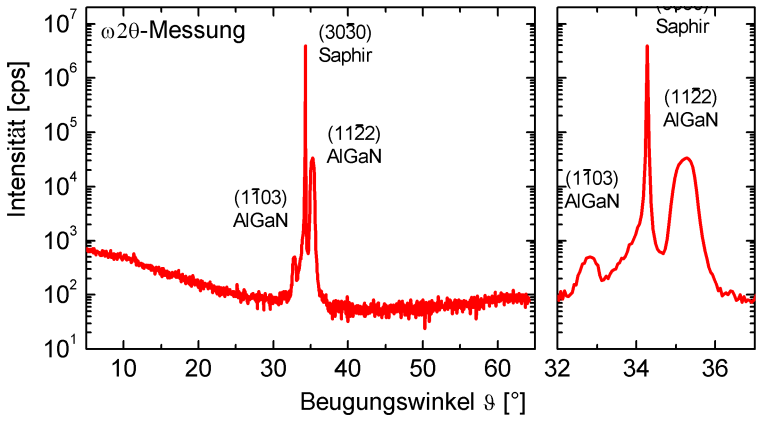

Abb. 5.5: Die Intensitätsverteilung einer ω-2ϑ-Messung zeigt die beiden auftretenden Schichtorientierungen (11$\bar{2}$2) und (1$\bar{1}$03) am Beispiel einer $Al_{0.62}Ga_{0.38}N$-Schicht (rechts vergrößerter Ausschnitt um die Schichtreflexe).

terschiedlich dick. Eine Übersicht über die Schichtdicken der untersuchten Proben in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung in der Gasphase ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Dicken der epitaktischen Schichten liegen zwischen 800 nm und 2600 nm. Weitere Details zu den Wachstumsbedingungen und den Probeneigenschaften können der Veröffentlichung von Joachim Stellmach entnommen werden [Ste13].

5.3 Chemische Zusammensetzung und Dehnung von (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten auf m-planarem Saphir

Mittels hochauflösender Röntgenbeugung wurde zunächst die Phasenreinheit in den $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten an Hand von 2ϑ-ω-Messungen der symmetrischen Reflexe überprüft. Die Abbildung 5.5 zeigt exemplarisch die Intensitätsverteilung einer solchen Messung am Beispiel der bei einer Gasphasenzusammensetzung von $\kappa_{Gas} \sim 62\%$ Al/(Al+Ga) gewachsenen Probe. Neben der sehr dominanten (11$\bar{2}$2) Orientierung weisen alle Proben auch intensitätsschwache Reflexe der {1$\bar{1}$03} Orientierung auf. Die Intensitäten der Röntgenreflexe beider Phasen unterschieden sich um etwa zwei Größenordnungen. Da sich die Strukturfaktoren $F_{(hkil)}$ für die (11$\bar{2}$2) und (1$\bar{1}$03) Beugungsebenen nur geringfügig unterscheiden ($F_{(11\bar{2}2)} / F_{(1\bar{1}03)} \sim 0{,}8$) beträgt der Volumenanteil der (11$\bar{2}$2) Orientierung demnach mehr als 98%. Die folgenden Abschnitte behandeln deshalb ausschließlich die Charakterisierung der (11$\bar{2}$2) Phase.

Zur Bestimmung der Gitterparameter und der molaren Zusammensetzung von (11$\bar{2}$2) orientierten $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten mittels hochauflösender Röntgenbeugung wurde das in Kapitel 4 beschriebene Verfahren angewendet. Hierzu wurden aus 2ϑ-ω-Messungen von den (0002), (0004), (10$\bar{1}$0), (01$\bar{1}$0), (2$\bar{1}\bar{1}$0), (11$\bar{2}$0), ($\bar{1}$2$\bar{1}$0), (2$\bar{1}\bar{1}$2), ($\bar{1}$2$\bar{1}$2), (1$\bar{1}$01), ($\bar{1}$101), (1$\bar{1}$03), ($\bar{1}$103) und (11$\bar{2}$2) Reflexen die Beugungswinkel und daraus die jeweiligen Netz-

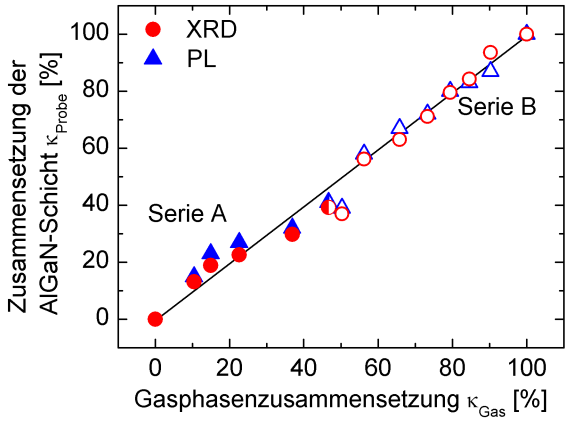

Abb. 5.6: Aus Röntgen- und Photolumineszenzmessungen experimentell bestimmte chemische Zusammensetzung der (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten in Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung κ_{Gas} während des Wachstums. Die Photolumineszenzmessungen wurden von Christoph Reich (TU Berlin) durchgeführt.

ebenenabstände bestimmt. Da die Eindringtiefe von Röntgenstrahlung ins Material hinein typischerweise einige Mikrometer beträgt wurden die Gitterparameter über die gesamte Schichtdicke gemittelt. Für die Berechnungen von chemischer Zusammensetzung, Dehnungen und Verspannungen wurden als Referenzwerte die von Detchprohm et al. angegebenen Gitterkonstanten $a^{0,GaN} = 3{,}18940$ Å und $c^{0,GaN} = 5{,}18614$ Å für GaN beziehungsweise $a^{0,AlN} = 3{,}11197$ Å und $c^{0,AlN} = 4{,}98089$ Å für AlN genutzt [Det92]. Die elastischen Konstanten wurden den Veröffentlichungen von Polian et al. [Pol96] für GaN und von Wright et al. [Wri97] für AlN entnommen. Diese C_{ij}-Werte werden im Übersichtsartikel von I. Vurgaftman und J. R. Meyer [Vur03] empfohlen.

Die Abbildung 5.6 zeigt, dass der mittels Röntgenbeugung gemessenen Alumiumgehalt in den Proben κ_{Probe} nahezu linear mit dem Aluminiumanteil an den Gruppe-III-Elementen in der Gasphase κ_{Gas} zunimmt. Für Gasphasenzusammensetzungen κ_{gas} im Bereich von etwa 40% bis 60% ist der Aluminiumeinbau in den Halbleiterschichten um etwa 5% bis 10% reduziert. Diese Proben wurden bei hohen Flüssen der Metallorganika TMAl und TMGa in den Reaktor gewachsen, was zu erhöhten parasitären Vorreaktionen zwischen den Metallorganika und Amoniak führt [Ste11]. Unabhängig davon stimmen diese Ergebnisse sehr gut mit den Ergebnissen von Raumtemperatur-Photolumineszenzmessungen an der gleichen Probenserie überein. Die Photolumineszenzmessungen stellen jedoch nur eine grobe Abschätzung dar, da für eine genauere Bestimmung der Zusammensetzung die Verspannungsabhängigkeit der Bandlückenenrgie und die verschiedenen Stapelfehler – beides ist für semipolares $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ nicht bekannt – berücksichtigt werden müssen.

Die bei Raumtemperatur experimentell bestimmten Dehnungen beziehungsweise Stauchungen der semipolaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten entlang der beiden *in-plane* Richtungen [11$\bar{1}$] und [1$\bar{1}$0], sowie in der hierzu senkrechten Wachstumsrichtung N(11$\bar{2}$2) sind in Abbildung 5.7 graphisch dargestellt. Die angegebenen Fehlerbereiche entsprechen den Standardabweichungen der genutzten Fit-Methode. Alle $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Proben werden innerhalb der Wachstumsebene unterschiedlich stark biaxial anisotrop gedehnt. Entlang [11$\bar{1}$] werden sie gestaucht mit Werten um $-2{,}0 \cdot 10^{-3}$ bis $-2{,}5 \cdot 10^{-3}$ (Abb. 5.7 (a)). Die Dehnung in dieser Richtung ist nahezu unabhängig von der Zusammensetzung. Lediglich die Probe mit einem

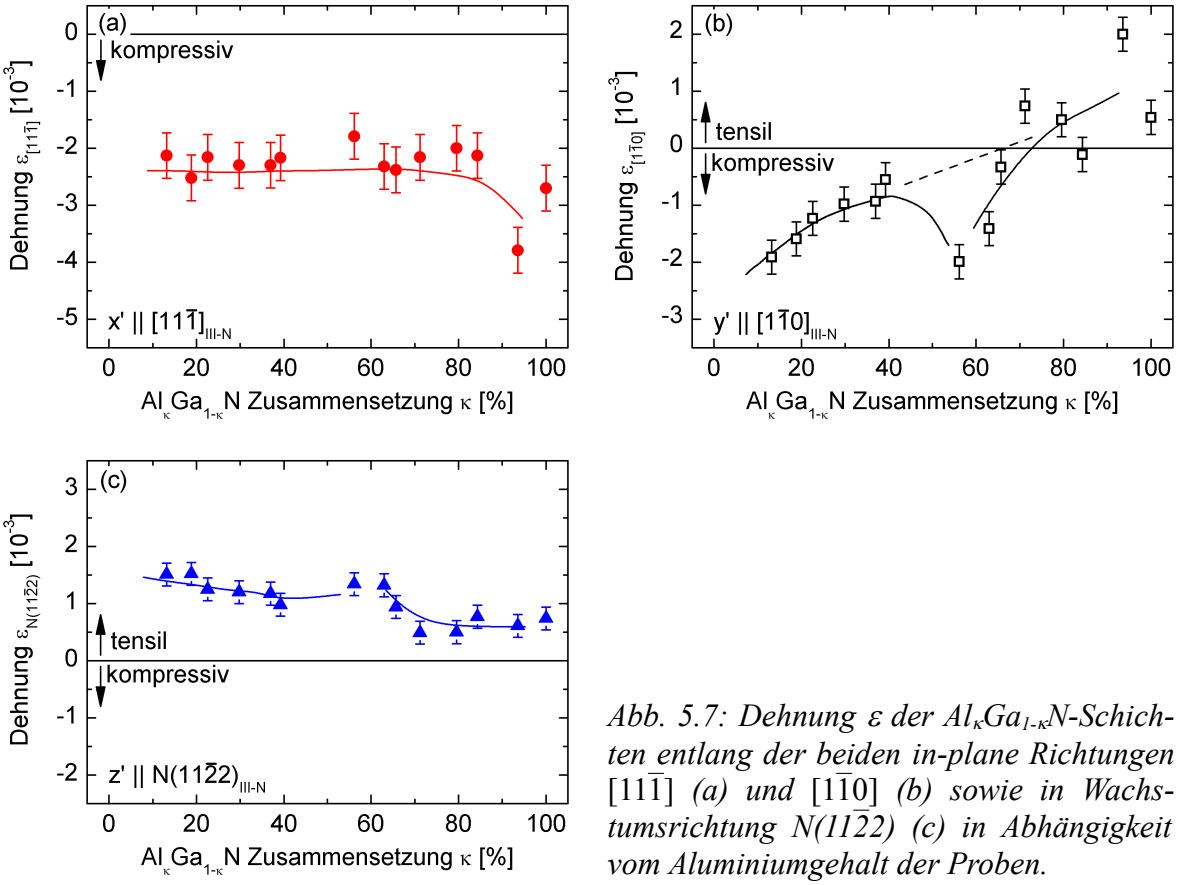

Abb. 5.7: Dehnung ε der $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten entlang der beiden in-plane Richtungen [11$\bar{1}$] (a) und [1$\bar{1}$0] (b) sowie in Wachstumsrichtung N(11$\bar{2}$2) (c) in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt der Proben.

sehr hohen Aluminiumgehalt von $\kappa_{Probe} \sim 93\%$ wird in dieser Richtung deutlich stärker gestaucht. In [1$\bar{1}$0] Richtung ändert sich die Dehnung hingegen mit der Zusammensetzung kontinuierlich (Abb. 5.7 (b)). Für galliumreiche Schichten werden kompressive Dehnungen von etwa $-2 \cdot 10^{-3}$ gemessen, währen für aluminiumreiche Schichten tensile Dehnungen von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ vorliegen. Die Änderung der Dehnung ist nicht-linear. Insbesondere im mittleren Zusammensetzungsbereich mit Aluminiumanteilen zwischen 40% und 60% in den Schichten gibt es signifikante Abweichungen von der Linearität. Für diese gibt es eine Reihe von möglichen Gründen. So neigen Mischkristalle im mittleren Zusammensetzungsbereich oftmals zu lokalen Inhomogenitäten der Materialeigenschaften. Allerdings wurde dies bei $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ bisher nur in sehr geringem Umfang beobachtet [Gao06, Sun05]. Bei den hier untersuchten Proben könnten auch die sehr unterschiedlichen Wachstumsparameter eine Rolle spielen. Auf diese und weitere möglichen Ursachen wird im Abschnitt 5.4 noch genauer eingegangen.

In Folge der anisotropen, zumeist kompressiven Dehnung innerhalb der Wachstumsebene werden die $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten in Wachstumsrichtung mit etwa $1 \cdot 10^{-3}$ gestreckt. Dadurch wird die Basalfläche ungleichmäßig verformt, wodurch sich der Basiswinkel γ ändert. In Abbildung 5.8 (a) ist die gemessene Abweichung von γ von 120° in Abhängigkeit für ver-

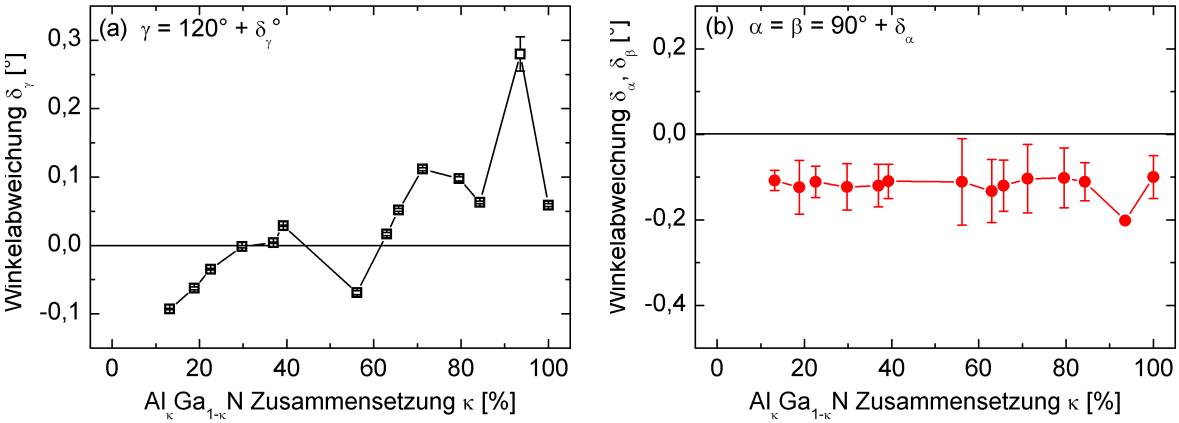

Abb. 5.8: Änderung der Basiswinkel γ (a) und α (= β) (b) in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt (κ) der (11$\bar{2}$2)-$Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ Schichten.

schiedene Aluminiumgehalte dargestellt. Für galliumreiche Schichten ist γ kleiner als 120°, was auf die kompressive Dehnung entlang [1$\bar{1}$0] zurückzuführen ist. Obwohl für hohe Aluminiumgehalte die Dehnung entlang N(11$\bar{2}$2) und [1$\bar{1}$0] sehr viel ähnlicher ist, ergibt sich trotzdem eine Scherung wegen des Einflusses der Dehnung entlang [11$\bar{1}$]. Dies führt zu einem bis zu 0,3°größeren γ-Basiswinkel als 120°. Die Scherung zwischen c-Achse und Basalfläche wird durch die Abweichung des Winkels α (= β), dargestellt in Abbildung 5.8 (b), beschrieben. Diese nimmt Werte um -0,1° an und ist innerhalb der Fehlergrenzen über den gesamten Zusammensetzungsbereich konstant. Dies deckt sich mit den experimentell bestimmten Dehnungswerten für die [11$\bar{1}$]-Richtung. Als Folge der Winkeländerungen bleibt die hexagonale Symmetrie nicht erhalten, sondern das Kristallgitter wird triklin verzerrt. Die Abweichung der Basiswinkel von den natürlichen Winkeln des hexagonalen Gitters (δ_α, δ_β, δ_γ) sind bei allen Proben kleiner als 0,3°, so dass diese Deformation kein scheinbarer Effekt des verwendeten Mess- und Näherungsverfahrens ist.

5.4 Ursachen anisotroper Dehnungen

Der bei Raumtemperatur gemessenen Dehnungszustand der (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten auf m-planaren Saphir-Substraten zeigt eine erhebliche Abhängigkeit von der Kristallrichtung und der Materialzusammensetzung κ. Die solchen Deformationen zugrundeliegenden Verspannungen sind meistens auf mehrere voneinander unabhängige extrinsische und intrinsische Ursachen zurück zuführen. Dabei tragen die einzelnen Verspannungsanteile linear zum Gesamtverspannungszustand in der jeweiligen Kristallrichtung bei:

$$\sigma^{ges}_{[uvw]} = \sigma^{int}_{[uvw]} + \sigma^{ext}_{[uvw]} \quad . \tag{5.1}$$

Intrinsische Ursachen sind wachstumsbedingt und eng mit der kristallinen Struktur und Mosaizität verbunden. Hierzu zählen etwa das Wachstum auf dem stark gitterfehlangepassten Saphir-Substrat, die gewählten Wachstumsparameter oder der Einbau von Versetzungen und Störstellen. Extrinsische Verspannungen werden hingegen durch äußere Einflüsse verursacht und werden bei epitaktischen Heterostrukturen im Wesentlichen durch eine thermische Fehlanpassung der verwendeten Materialien hervorgerufen.

5.4.1 Thermisch induzierte Verspannungen

Thermisch induzierte Verspannungen in epitaktisch hergestellten $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten auf Saphir-Substraten entstehen durch deren unterschiedlich starke Ausdehnung während des Abkühlens von Wachstumstemperatur auf Raumtemperatur. Da die gewachsenen $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ -Schichten in der Regel deutlich dünner sind als das verwendete Substrat, nehmen diese die dabei auftretenden Verspannungen fast vollständig auf und werden elastisch verformt. Die resultierende Dehnung innerhalb der Grenzfläche zum Substrat ergibt sich aus der Temperaturänderung und der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha^{AlGaN}(T)$ beziehungsweise $\alpha^{Al2O3}(T)$ von $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und Saphir. In hexagonalen Kristallen unterscheiden sich im Allgemeinen die Ausdehnungskoeffizienten für die a- und c-Richtung. Für die in dieser Arbeit untersuchte $(11\bar{2}2)$ Orientierung erhält man deshalb zwei leicht unterschiedliche Ausdrücke für die thermische Verspannung in der Wachstumsebene:

$$\varepsilon^{ext}_{[1\bar{1}0]} = \int_{T_0}^{T_1} \left(\alpha^{Al2O3}_{[0\bar{1}0]}(T) - \alpha^{AlGaN}_{[1\bar{1}0]}(T) \right) dT \quad \text{und} \tag{5.2a}$$

$$\varepsilon^{ext}_{[11\bar{1}]} = \int_{T_0}^{T_1} \left(\alpha^{Al2O3}_{[001]}(T) - \alpha^{AlGaN}_{[11\bar{1}]}(T) \right) dT \ . \tag{5.2b}$$

In diesen Gleichungen bezeichnet T_0 die Wachstumstemperatur zu Beginn des Abkühlvorgangs, welche bei den hier untersuchten Proben etwa 1080°C betrug. T_1 ist die Temperatur, bei der die Dehnungsuntersuchungen durchgeführt wurden, und beträgt in den vorliegenden Fällen ungefähr 20°C. Die thermischen Ausdehnung von $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ entlang $[1\bar{1}0]$ ist identisch zu α_a für die hexagonale a-Richtung. Die thermischen Ausdehnung für die $[11\bar{1}]$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Richtung erhält man durch einfache geometrische Zusammenhänge aus den Werten für die a- und c-Richtung. Die Ausdehungskoeffizienten von $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und Saphir hängen wiederum ebenfalls von der Temperatur ab und folgen im Rahmen des Debye-Modells der Gleichung

$$\alpha(T) = \frac{d}{dT}\left\{ \alpha_\infty \Theta_D f_{,D}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\right\} \ , \tag{5.3}$$

	a	c	Quelle
Saphir			[Rod06]
α_∞ [10^{-6} K^{-1}]	7,9	9,5	
Θ_D [K]	829	1030	
AlN			[Krö08]
α_∞ [10^{-6} K^{-1}]	7,1	5,8	
Θ_D [K]	1317	1455	
GaN			[Rod05]
α_∞ [10^{-6} K^{-1}]	6,2	5,7	
Θ_D [K]	868	898	

Tabelle 5.1: Thermische Ausdehnungskoeffizienten bei sehr hohen Temperaturen und Debye-Temperatur für die a- und c-Gitterkonstanten von Saphir, AlN und GaN.

wobei α_∞ der thermische Ausdehnungskoeffizient bei sehr hohen Temperaturen und Θ_D die Debye-Temperatur für die jeweilige Kristallrichtung ist. Die Debye-Funktion f_D ist gegeben durch

$$f_D(x) = 3\int_0^1 \frac{t^3}{e^{tx}-1}\,dt \tag{5.4}$$

[Krö08]. Zur Berechnung der thermisch induzierten Dehnungen in den $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Proben wurden die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Materialparameter von Saphir [Rod06], Galliumnitrid [Rod05] sowie Aluminiumnitrid [Krö08] verwendet. Diese wurden aus temperaturaufgelösten Röntgenmessungen bestimmt. Die sich hieraus ergebenden Temperaturabhängigkeiten der Ausdehnungskoeffizienten sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Das Saphir-Substrat besitzt deutlich größere thermische Ausdehnungskoeffizienten für die a- und c-Gitterkonstante als etwa GaN oder AlN. Zudem wird bei Temperaturänderung die Saphir a-Richtung $\langle 010 \rangle$ deutlich stärker gedehnt als die c-Richtung, während es sich bei den beiden betrachteten Nitridhalbleitern genau anders herum verhält. In der Folge zieht sich das Saphir-Substrat während des Abkühlens stärker zusammen als die darauf gewachsene $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schicht, wodurch die Schicht gestaucht wird.

Geht man davon aus, dass sich die während des Abkühlens von 1050°C auf Raumtemperatur auftretenden Verspannungen ausschließlich auf die Epitaxieschicht auswirken, erhält man aus den obigen Gleichungen (5.2a) und (5.2b) für $\varepsilon^{ext}_{[11\bar{1}]}$ Dehnungen zwischen $-2{,}7\cdot10^{-3}$ für Galliumnitrid und $-3{,}1\cdot10^{-3}$ für Aluminiumnitrid. Senkrecht hierzu in der Wachstumsebene beträgt die thermische Dehnung $\varepsilon^{ext}_{[1\bar{1}0]} = -1{,}6\cdot10^{-3}$ (GaN) beziehungsweise $-1{,}7\cdot10^{-3}$ (AlN). Die den Dehnungen zugrunde liegenden extrinsischen Verspannungen sind gegeben durch:

$$\sigma^{ext}_{[11\bar{1}]} = \left(C'_{11} - \frac{C'^{\,2}_{13}}{C'_{33}}\right)\cdot\varepsilon^{ext}_{[11\bar{1}]} + \left(C'_{12} - \frac{C'_{13}\cdot C'_{23}}{C'_{33}}\right)\cdot\varepsilon^{ext}_{[1\bar{1}0]} \quad \text{und} \tag{5.5a}$$

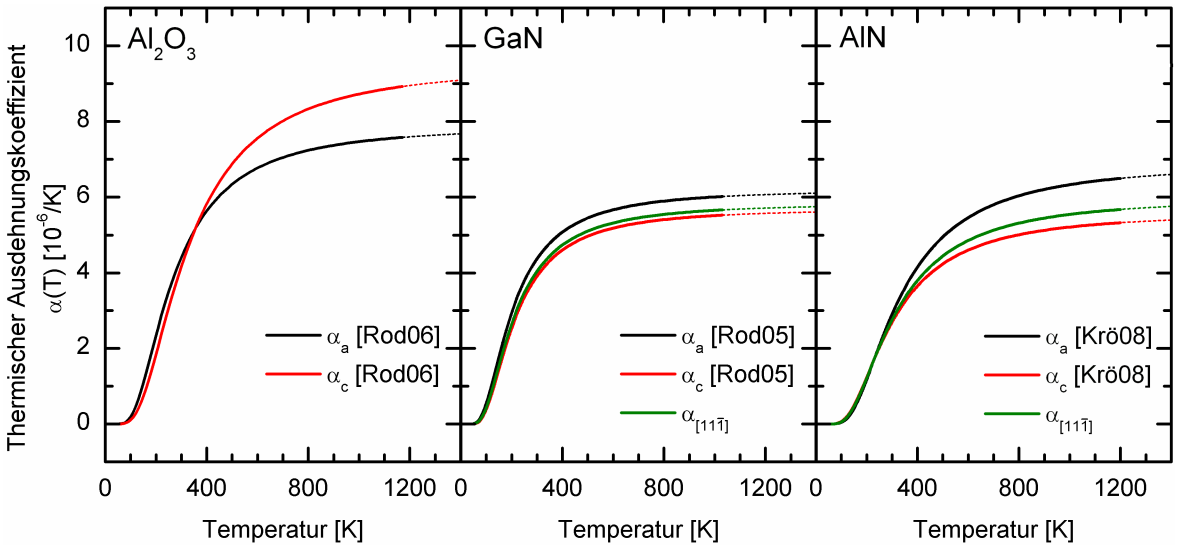

Abb. 5.9: Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α(T) von Saphir, GaN und AlN entlang der a- und c-Richtung nach C. Roder et al. [Rod05, Rod06] und H. Kröncke et al. [Krö08]. (Die durchgezogene Linien basieren auf experimentellen Ergebnissen und die gepunktet dargestellte Linien entsprechen dem theoretischen Verlauf nach dem Debye-Modell.) Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten für die [11$\bar{1}$]-Richtung von GaN und AlN wurden aus den jeweiligen Koeffizienten für die a- und c-Richtung berechnet.

$$\sigma^{ext}_{[1\bar{1}0]} = \left(C'_{12} - \frac{C'_{13} \cdot C'_{23}}{C'_{33}} \right) \cdot \varepsilon^{ext}_{[11\bar{1}]} + \left(C'_{22} - \frac{C'^{\,2}_{23}}{C'_{33}} \right) \cdot \varepsilon^{ext}_{[1\bar{1}0]} \,. \qquad (5.5b)$$

Unter der Annahme, dass sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ im Mittel annähernd linear mit der Zusammensetzung ändern, ergeben sich die in Abbildung 5.10 gezeigten Verspannungen innerhalb der Wachstumsebene. Für $\sigma^{ext}_{[11\bar{1}]}$ sind die extrinsischen Verspannungen kompressiv und nehmen Werte um -1,0 GPa an (a). Die experimentell bestimmten Verspannungen sind nur um etwa 0,1 GPa bis 0,3 GPa geringer. Die thermische Fehlanpassung der $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schicht zum Substrat ist somit der dominante Verspannungsmechanismus für diese Grenzflächenrichtung bei Raumtemperatur.

Für die [1$\bar{1}$0] *in-plane* Richtung ist die thermisch induzierte Verspannung annähernd konstant bei -0,8 GPa (Abb. 5.10 (b)). Die gemessenen Verspannungen in den semipolaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten hängen hingegen sehr stark von deren Zusammensetzung ab. In galliumreichen Schichten und im mittleren Zusammensetzungsbereich sind die gemessenen Verspannungen kompressiv und deren Werte liegen nahe bei den Maximalwerten der thermischen Verspannung. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt wird die Gesamtverspannung immer mehr abgebaut bis sie in aluminiumreichen Schichten fast vollständig verschwindet beziehungsweise sich die Richtung der wirkenden Spannungskräfte umkehrt und die

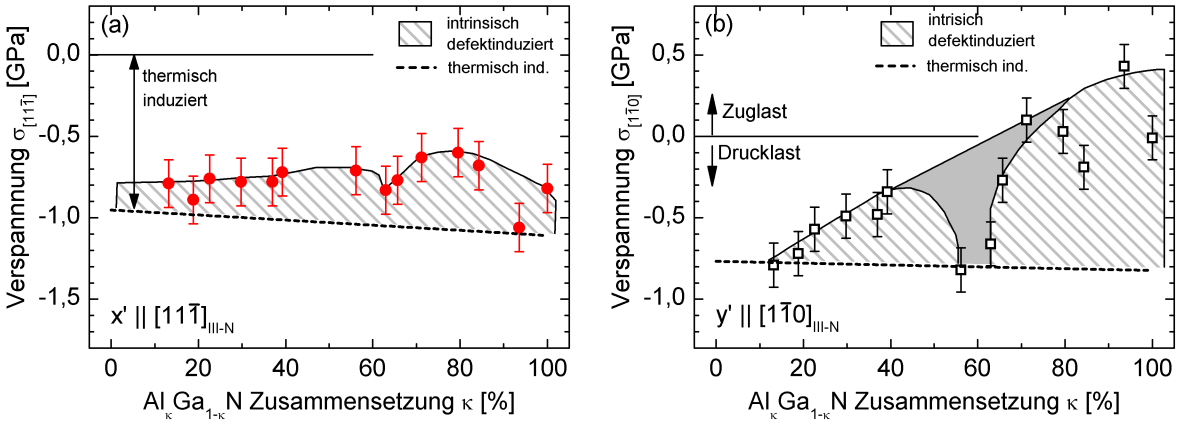

Abb. 5.10: Gemessene Verspannung und thermisch induzierte Verspannung in (11$\bar{2}$2) planaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten für die beiden in-plane Richtungen [11$\bar{1}$] (a) und [1$\bar{1}$0] (b) in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Der schraffierte Bereich ist die Verspannung, die beim Wachstum entsteht.

Schichten tensil verspannt werden. Es muss folglich noch weitere Effekte geben, welche die thermisch induzierten Verspannungen in [1$\bar{1}$0]-Richtung ausgleichen und teilweise überkompensieren. In den hier untersuchten Proben ändert sich diese kompensierende, tensile Verspannung jedoch nicht linear mit der Zusammensetzung, sondern zeigt einen deutlichen Einbruch im mittleren Zusammensetzungsbereich. Dieser verläuft annähernd antiproportional zur Wachstumsrate, der Schichtdicke (vgl. Abb. 5.4) und den in der Gasphase vorliegendem Verhältnis von Stickstoff zu den Gruppe-III-Elementen. Dies legt die Vermutung nahe, dass die beim Wachstum entstehende Verspannung stark von den Wachstumsbedingungen und der Schichtdicke abhängt.

5.4.2 Intrinsische, wachstumsinduzierte Verspannung

Neben thermisch induzierten extrinsischen Verspannungen treten bereits während des Wachstums Verspannungen in epitaktischen Schichten auf. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben sind diese tensil in beiden *in-plane* Richtungen, wobei in [11$\bar{1}$] die wachstumsinduzierten Verspannungen nur leicht mit dem Aluminiumgehalt von 0,15 GPa auf 0,4 GPa zunehmen und in [1$\bar{1}$0] stark mit dem Aluminiumgehalt von 0 GPa auf 1,2 GPa ansteigen. Solche Verspannungen führen zu einer Krümmung des Wafers, wodurch ein kleiner Teil der Verspannungen abgebaut wird[8]. So beobachteten Stellmach et al. mittels *in-situ* Laserreflektometrie an (11$\bar{2}$2) orientierten AlN-Schichten auf Saphir eine zunehmende konkave Krümmung der Heterostruktur mit zunehmender Schichtdicke während des Wachstums bei konstanter Temperatur [Ste12]. Dabei biegen sich die Probenränder zur Wachstumsseite (Oberseite) hin.

8 Die durch die Krümmung abgebaute Verspannung ist jedoch klein gegenüber der in der Schicht vorliegenden Verspannung.

Ähnliche Beobachtungen wurden von anderen Gruppen auch an c-planaren GaN-Schichten, welche auf Saphir hergestellt wurden, gemacht [Hea99]. Möglichen Ursachen und Mechanismen für die zugrunde liegenden Verspannungen werden in mehrere Veröffentlichungen, wie z.B. in [Böt01, Hea99, Nix99, Rag05, She01], ausgiebig diskutiert. Da die Heterostrukturen sich in der Regel schon zu Beginn des Wachstums krümmen, gehen die meisten Modelle von einem frühzeitigen Einsetzen der wachstumsbedingten Dehnungen und Verspannungen aus. Die scheinbar einfachste Erklärung wäre ein pseudomorphes Wachstum auf Saphir. Eine weitere Möglichkeit wäre die Gitterdehnung durch den Einbau von Punktdefekten in eine stark gitterfehlangepassten porösen Nukeationsschicht, die anschießend pseudomorph überwachsen wird. Zudem können beim Zusammenwachsen von Inseln ebenfalls Verspannungen auftreten. Im Folgenden sollen diese Möglichkeiten kurz genauer betrachtet werden.

Eine Gitterdeformation durch ein rein pseudomorphes Wachstum der Epitaxieschicht kann wegen der relativ großen Gitterfehlanpassung von $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ zu m-planaren Saphir von vorneherein ausgeschlossen werden. So beträgt zum Beispiel die Fehlanpassung von $(11\bar{2}2)$ GaN zu Saphir 16,1% entlang $[1\bar{1}0]_{GaN}$ und -6,3% entlang $[11\bar{1}]_{GaN}$[9]. Die dabei auftretenden Verspannungen wären je nach Richtung in der Wachstumsebene entweder kompressiv oder tensil mit Werten in der Größenordnung von bis zu mehreren 10 GPa. Dies ist ein bis zwei Größenordnungen größer als die in den $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten tatsächlich gemessenen intrinsischen Verspannungen. Oberhalb einer kritischen Schichtdicke von ein bis zwei Monolagen würde die dabei aufgestaute Verspannungsenergie durch die Bildung von Kristalldefekten teilweise abgebaut werden.

Gegen den Einbau von Punktdefekten als Hauptursache für die intrinsischen Verspannungen bei den hier vorliegenden Halbleiterproben sprechen ebenfalls gleich mehrere Dinge. So wurde explizit auf eine Tieftemperatur-Nukleationsschicht beim Wachstum verzichtet [Ste13], da diese beim semipolaren Wachstum auf Saphir meist zu mehreren gleichzeitig dominant auftretenden Kristallorientierungen und polykristallinen Schichten führt [Fre10]. Punktdefekte verursachen zudem hydrostatische Dehnungen, bei denen die Schichten auch in Wachstumsrichtung erheblichen Verspannungen unterliegen ($\sigma_{N(11\bar{2}2)} \neq 0$). Die für diese Arbeit durchgeführten Röntgenmessungen an $(11\bar{2}2)$ AlN zeigen jedoch, dass der hydrostatische Dehnungsanteil weniger als $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ beträgt. Daraus ergibt sich eine hydrostatische Verspannung von rund 0,17 GPa. Punktdefekte tragen somit nur zu rund 20% zur wachstumsinduzierten Dehnung und Verspannung in der AlN-Schicht bei. Einen ähnlich großen Beitrag von Punktdefekten zur intrinsischen Verspannung beobachten auch Roder et al. an vergleichbaren $(11\bar{2}0)$ nichtpolaren GaN-Schichten auf r-planarem Saphir [Rod06, Rod07].

Der wahrscheinlichste Verspannungsmechanismus ist deshalb auf die Koaleszenz von Inseln und dem häufig damit einhergehenden Einbau von Versetzungen zurückzuführen. Dieser Prozess ist unabhängig davon ob eine Nukleationsschicht verwendet oder darauf verzichtet wurde. Im Folgenden soll deshalb auf diesen Mechanismus kurz näher eingegangen werden.

9 Vergleich auch, Diplomarbeit Martin Frentrup [Fre10]

Verspannungen durch die Koaleszenz von Inseln

Wegen der großen Fehlanpassung von semipolarem $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ zu Saphir ist es für das Gesamtsystem energetisch günstiger, wenn sich nicht gleich eine geschlossene Atomlage bildet, sondern viele vereinzelte drei-dimensionalen Inseln wachsen. Dies ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Zunächst bilden sich auf der Substratoberfläche $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Nukleationskeime (a). Diese reifen durch den Einbau weiterer Adatome aus der Umgebung zu immer größer werdenden Inseln und im weiteren Verlauf des Wachstums zu Körnern heran (b). Die Inseln werden durch die Kapilarkräfte der Substratoberfläche zunächst kompressiv verspannt. Mit zunehmender Inselgröße nehmen die Spannungskräfte immer mehr zu [Nix99]. Der überwiegende Teil dieser Verspannungen wird durch ein ausgedehntes Netzwerk von Gitterfehlanpassungsversetzungen (engl. *misfit dislocations*) innerhalb der Grenzfläche zum Substrat abgebaut [Amb98]. Ab einer bestimmten Inselgröße können in die Lücke zwischen zwei Inseln nur noch wenige Atome eingebaut werden, weshalb die Inseln koaleszieren. Die Koaleszenz kann im Wesentlichen auf zwei Arten passieren. Bei der ersten Möglichkeit schließen sich zwei Inseln in der Nähe der gemeinsamen Koaleszenzgrenze unter elastischer Deformation spontan zusammen [Fin59, Nix99]. Dies wird in Abbildung 5.11 (c) dargestellt. Häufig werden dabei auch Versetzungen mit eingebaut. Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass Atome bevorzugt an der Korngrenze eingebaut werden und so die Lücke zwischen zwei Inseln ungleichmäßig aufgefüllt wird. Dadurch kommt es an der gemeinsamen Korngrenze zu einer Dehnung und – wie im ersten Fall – zur Bildung von Versetzungen. Solche Versetzungen setzen sich im weiteren Verlauf des Schichtwachstums von ihrem Entstehungspunkt bis zur Oberfläche hin fort [Böt01, Gao99, Nix99].

Unabhängig vom genauen Ablauf des Koaleszenzprozesses haben mehrere theoretische Modelle [Fin59, Nix99] und experimentelle Arbeiten [Böt01, Gao99] gezeigt, dass die Verspannung und Dehnung in epitaktischen Filmen extrem von den Mobilität der abgeschiedenen Adatome und den Bedingungen zu Beginn des Wachstums beeinflusst werden. So

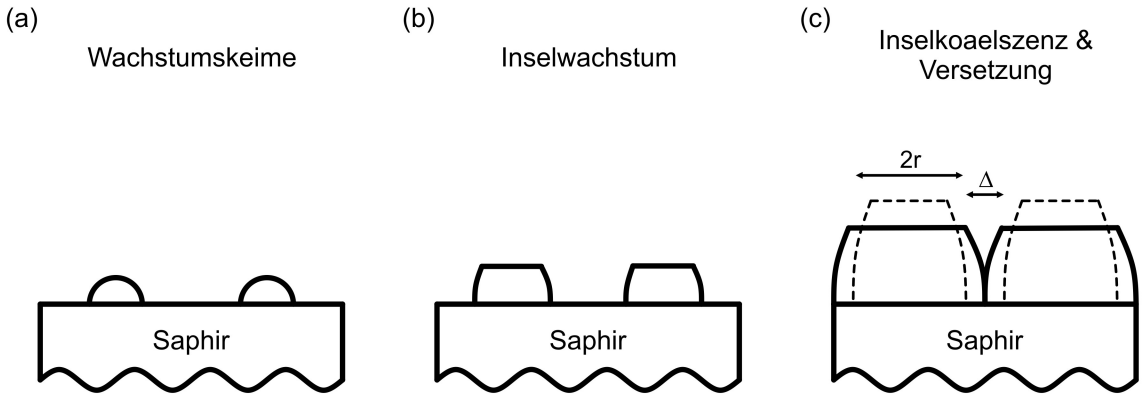

Abb. 5.11: Prozessschritte bei der Bildung von intrinsischen Verspannungen in stark fehlangepassten Epitaxieschichten. Wachstum vereinzelter drei-dimensionaler Inseln (a, b) und Koaleszenz dieser Inseln unter dem Einbau von Kristalldefekten (c).

wurde in mehreren Materialsystemen beobachtet, dass die mittlere wachstumsinduzierte Dehnung antiproportional vom Inseldurchmesser $2r$ abhängt:

$$\varepsilon^{int} = \frac{\Delta}{2r} \tag{5.6}$$

[Fin59]. Hierbei ist Δ die Lücke zwischen den Inseln kurz vor deren Koaleszenz. Im isotropen Fall gilt wegen $\sigma^{int} \sim \varepsilon^{int}$ diese Proportionalität auch für die wachstumsinduzierte Verspannung, während im anisotropen Fall die Inselgröße und damit die Dehnung entlang unterschiedlicher Kristallrichtungen zu berücksichtigen ist. Nach dem oben gegebenen Zusammenhang (Gl. (5.6)) wird durch die Koaleszenz von kleinen Inseln mit hoher Dichte auf der Oberfläche eine stärkere tensile Verspannung ausgelöst als durch große Inseln mit niedriger Dichte. Dies wurde zum Beispiel für c-planares GaN auf Saphir durch Nukleationsexperimente von Böttcher et al. gezeigt [Böt01]. Dadurch ist es möglich den Gesamtverspannungszustand einer Schicht zu kontrollieren und so zum Beispiel bei Raumtemperatur unverspannte Schichten zu erzeugen.

Vor dem Hintergrund Böttchers Ergebnisse sind die experimentell bestimmten intrinsischen Verspannung in den semipolaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten in Abbildung 5.10 sehr wahrscheinlich auf ein stark anisotropes Inselwachstum zurückzuführen. So sollten zum Beispiel die Inseln entlang $[11\bar{1}]$ deutlich größer sein als entlang $[1\bar{1}0]$.

Anisotropien von $(11\bar{2}2)$ GaN und $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Inseln

Wenn die tensile Verspannung während des Wachstums vor allem von der Koaleszenz von Inseln herrührt, muss durch dieses Model die Anisotropie sowie die vom Aluminiumgehalt stark abhängige Dehnung in $[1\bar{1}0]$ Richtung erklärt werden. Die Keimdichte sowie die Inselform wird durch die Diffusionslänge der Adatome bestimmt. Ein überkritischer, d.h. übergroßer, Keim wird weiterwachsen, baut Adatome aus der Umgebung ein und verhindert so die Bildung anderer Keime innerhalb der Diffusionslänge [Poh13, Ven84]. Auch die Form, daher die Wachstumsraten der Facetten, wird durch die Diffusionslänge und die Keimdichte bestimmt, da bei niedriger Keimdichte und langer Diffusionslänge mehr Adatome zum Keim hin diffundieren können. Berechnungen zu den Diffusionsbarrieren auf der $(11\bar{2}0)$ a-Oberfläche zeigen eine starke Anisotropie, die mit deren besonderen Oberflächenstruktur verbunden ist.

Die Abbildung 5.12 (a) zeigt die Anordnung der Gallium und Stickstoffatome in der $(11\bar{2}0)$ GaN-Ebene wie sie von mehreren Gruppen beschrieben wurden [Kun94, Lym09]. Die Stickstoffatome sind in zick-zack-artigen Ketten entlang der [001] c-Richtung angeordnet. Die Galliumatome sind in gleicher Weise, aber um eine Bindungslänge verschoben, angeordnet. Der Abstand zwischen nächsten Nachbarn einer Atomsorte in den Ketten ist mit 3,180 Å (GaN) relativ gering im Vergleich zum großen Abstand zwischen den Ketten von 5,420 Å (GaN) entlang $[1\bar{1}0]$[10]. Theoretische Berechnungen der Oberflächenpotentiale für

10 Für die Berechnung der Abstände wurde die relative Position der Atome von $[^1/_3\ -^1/_3\ ^1/_2]$ in den Ketten und $[1\bar{1}0]$ zwischen den Ketten verwendet.

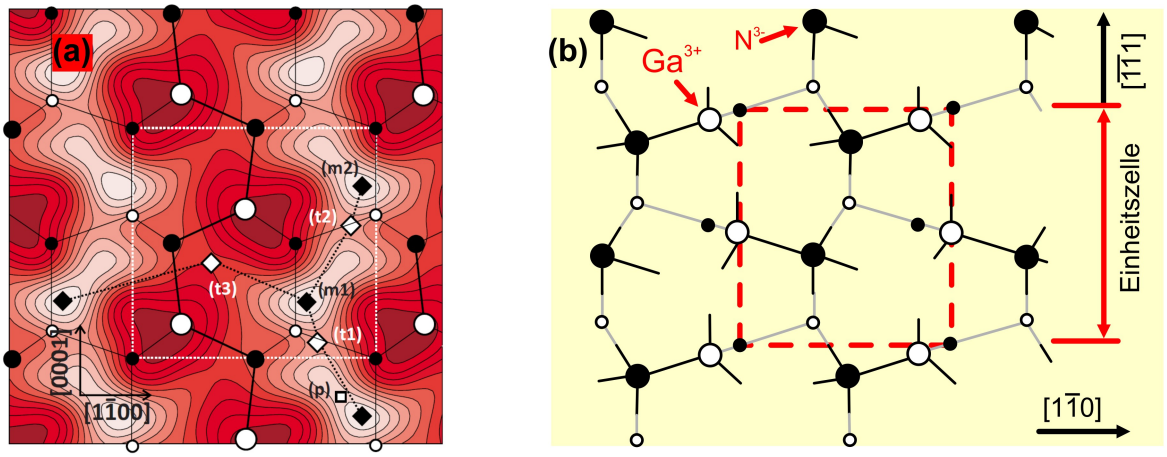

Abb. 5.12: Oberflächenstruktur der (11$\bar{2}$0)-Ebene (a) und (11$\bar{2}$2)-Ebene (b) von GaN. Das rote bzw. weiße Rechteck stellt die jeweilige zwei-dimensionale Einheitszelle dar. Als weiße (schwarzen) Kreise sind die Gitterplätze der Ga-Atome (N-Atome) markiert. Große Symbole repräsentieren Gitterplätze in der obersten Atomlage und kleine Symbole repräsentieren Gitterplätze in der zweitobersten Atomlage. Im Hintergrund von Abb. (a) sind die zugehörigen Oberflächenpotentiale dargestellt [Lym09]. Die helle (dunkle) Farbskala stellt Bereiche mit niedrigen (großen) Potentialen dar.*

**Abb. (a) abgelichtet mit freundlicher Genehmigung durch L. Lymperakis [Lym09] und The American Physical Society. (Reprinted figure with permission from L. Lymperakis [Lym09]. Copyright 2009 by The American Physical Society.)*

Ga-Adatome auf der (11$\bar{2}$0)-Ebene durch Lymperakis und Neugebauer (Hintergrund von Abb. 5.12 (a)), zeigen, dass diese Stickstoffketten eine Potenzialbarriere für Ga-Adatome darstellen [Lym09]. In den Potentialtälern zwischen zwei solchen Ketten bilden sich lokale Minima nahe der Galliumatome im Gitter aus, deren Abstand im Wesentlichen vom Abstand der Atome in den Ketten gegeben ist. Ga-Adatome können unter geringem Energieaufwand von 0,32 eV relativ leicht von einem lokalen Minimum zum nächsten Minimum innerhalb dieser Potentialtäler diffundieren. Die Diffusionsbarrieren der Stickstoffketten stellen hingegen mit 0,63 eV ein deutlich größeres Hindernis dar [Lym09][11].

Die Abbildung 5.12 (b) zeigt die Anordnung der Stickstoff- und Galliumgitteratome in der (11$\bar{2}$2)-Ebene. Diese sind ähnlich wie in der soeben beschriebenen (11$\bar{2}$0) a-Ebene angeordnet. Lediglich die Galliumatome sind relativ zu den Stickstoffatomen etwas anders angeordnet. Zudem ist die Periodizität entlang [11$\bar{1}$] (bei (11$\bar{2}$2)) etwas größer als entlang [001] (bei (11$\bar{2}$0)). Entsprechende experimentelle Untersuchungen von Ploch et al. an semipolaren (11$\bar{2}$2) Galliumnitridschichten haben Diffusionsbarrieren von 0,8 eV für die [11$\bar{1}$]-Richtung beziehungsweise 1,3 eV für die [1$\bar{1}$0]-Richtung ergeben [Plo12]. Da die Diffusionslänge von Adatomen auf der Oberfläche mit zunehmender Barrierenenergie exponentiell abnimmt, führt dies zu einer deutlichen Anisotropie der Adatommobilität wäh-

11 Ploch et al. zitieren in ihrer Arbeit [Plo12] Potentialbarrieren von 0,21 eV und 0,93 eV. Diese Werte wurden jedoch nicht für die a-Ebene, sondern für die m-Ebene berechnet (vgl. Originalarbeit [Lym09]).

rend des Wachstums. In dessen Folge bilden sich sehr wahrscheinlich lang gestreckte Inseln und Stufenkanten. Nach den Befunden von Ploch et al. und Lymperakis et al. ist das Diffusionsverhalten der Adatome sehr stark von den Wachstumsbedingungen, wie zum Beispiel der Wachstumstemperatur und dem Reaktordruck, abhängig [Lym09, Plo12]. Als Ergebnis des anisotropen Inselwachstums gibt es eine viel höhere Dichte an Korngrenzen entlang der Richtung mit der kürzeren Diffusionslänge. Dies führt gemäß dem Insel-Koaleszenz-Model zu einer stärkeren tensilen Dehnung und Verspannung entlang dieser Richtung durch den Einbau von Versetzungen – insbesondere partiellen Versetzungen und Stapelfehlern.

Zu Beginn dieses Kapitelabschnitts wurde gezeigt, dass die Anisotropie der intrinsischen Verspannungen in semipolaren $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten signifikant mit dem Aluminiumgehalt der Schichten zunimmt. In $[11\bar{1}]$-Richtung ist die intrinsische Verspannung über den gesamten Zusammensetzungsbereich nahezu konstant, während für die $[1\bar{1}0]$-Richtung eine starke Zunahme der wachstumsinduzierten Verspannung beobachtet wird. Der Grund hierfür ist die sehr unterschiedliche Oberflächenmobilität von Gallium- und Aluminiumadatomen. Aluminiumadatome haben einen deutlich größeren Haftungskoeffizienten auf der Oberfläche als Galliumadatome. Dadurch neigen erstere dazu an ihrem Ort der Physisorption aus der Gasphase zu verbleiben und sich nicht fortzubewegen, um sich in energetisch günstigere Gitterplätze, wie etwa an Stufenkanten oder an Korngrenzen, einzubauen [Gro99, Kha05]. Die Konzentration der Aluminiumadatome auf der Oberfläche ist daher der limitierende Faktor bei der Keimbildung und der Koaleszenz von Inseln durch Diffusionsprozesse. So zeigen zum Beispiel Untersuchungen von Narita et al. an (0001)-planaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten, dass bei Wachstumstemperaturen um 1070°C die Adatom-Diffusionslänge mit dem Aluminiumgehalt deutlich abnimmt von 0,63µm bei $\kappa = 5\%$ auf 0,47µm bei $\kappa = 15\%$. Gleichzeitig nimmt die Aktivierungsenergie für die Diffusion der Metalladatome von $(1{,}23 \pm 0{,}44)$ eV auf $(2{,}72 \pm 0{,}73)$ eV zu [Nar06].

Aus der höheren Bindungsenergie von Aluminium auf der $(11\bar{2}2)$ Oberfläche im Vergleich zu Gallium ergibt sich, dass die Diffusionslänge vor allem in $[1\bar{1}0]$-Richtung – über die von den Stickstoffketten verursachten Potentialbarrieren hinweg – deutlich reduziert wird. Dies beeinflusst sowohl die Kinetik während des Wachstums aber vor allem auch die Keimbildung. In der Folge bilden sich unter aluminiumreichen Bedingungen eine höhere Dichte von kleinen Inseln, die durch den oben beschriebenen Mechanismus zu einer stärkeren tensilen Verspannung, vor allem in [110]-Richtung führen. Vor diesem Hintergrund ist zu erwarten, dass bei ansonsten gleichen Wachstumsbedingungen die Verspannung durch die Nukleation kontinuierlich mit dem Aluminiumgehalt der Schicht zunimmt. Dies deckt sich gut mit den mittels Röntgenbeugung bestimmten Verspannungen für galliumreiche und aluminiumreiche Schichten entlang $[1\bar{1}0]$ in Abbildung 5.10 (Seite 74). Im mittleren Zusammensetzungsbereich wurde jedoch eine verringerte intrinsische Verspannung gemessen. Diese $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten sind dicker und wurden im Gegensatz zu den anderen Proben bei einem niedrigem Verhältnis von Stickstoff zu Aluminium und Gallium in der Gasphase (niedriges V/III-Verhältnis) sowie bei einer hohen Wachstumsrate hergestellt. Durch das größere Angebot an Gruppe-III-Ausgansstoffen sowie das niedrigere V/III-Verhältnis können sich weniger und größere Inseln bilden. Aus theoretischen *ab-inito*

Berechnungen [Gro99, Zyw98] und experimentellen Untersuchungen [Cob03] für die (0001)-Oberfläche geht hervor, dass Stickstoff stark an der Oberfläche bindet und dass sich auf einer stickstoffarmen Oberflächen die Potentialbarrieren für die Diffusion der Gruppe-III-Adatome deutlich verringern. Dadurch ist die Dichte an Korngrenzen kleiner, was nach dem Insel-Koaleszenz-Model von Finegan und Hoffman zu einer geringeren Verspannung führt [Fin59]. Die größere Schichtdicke dieser Proben könnte auch zu einem Abbau der Verspannung führen. Ab einer kritischen Schichtdicke wird das Gleiten von Versetzungen aktiviert, wodurch die Verspannung in der Schicht abgebaut werden kann [You11]. Für (11$\bar{2}$0) GaN [Rod06] und (11$\bar{2}$2) GaN [Hat12] wurde dieses Verhalten beobachtet.

5.5 Auswirkungen der anisotropen Dehnung und Verspannung auf die Oberflächenmorphologie von (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten

Die Morphologie der semipolaren (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Oberflächen ist von einer Überlagerung unterschiedlichster Oberflächenwellen geprägt, deren Fronten schräg aufeinander zulaufen. Die Abbildung 5.13 zeigt exemplarisch eine Rasterkraftmikroskopieaufnahme von der Oberfläche einer solchen $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schicht mit rund 23% Aluminiumanteil. Durch die aufeinander zulaufenden Wellenfronten bildet sich ein regelmäßiges Muster pfeilartiges Strukturen, deren Spitze stets parallel zur [11$\bar{1}$]-Richtung zeigt. Der Öffnungswinkel zwischen zwei solchen Wellenfronten variiert mit der Zusammensetzung und beträgt im dargestellten Beispiel 16°. Unterteilt man eine solche Wellenfront in Anteile entlang der beiden Hauptgrenzflächenrichtungen, dann sind die Wellen in [11$\bar{1}$]-Richtung deutlich länger als in [1$\bar{1}$0]-Richtung breit. Vergleicht man die $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Proben untereinander, so stellt man fest dass sie sich teilweise erheblich in ihren Wellenlängen für diese beiden Richtungen,

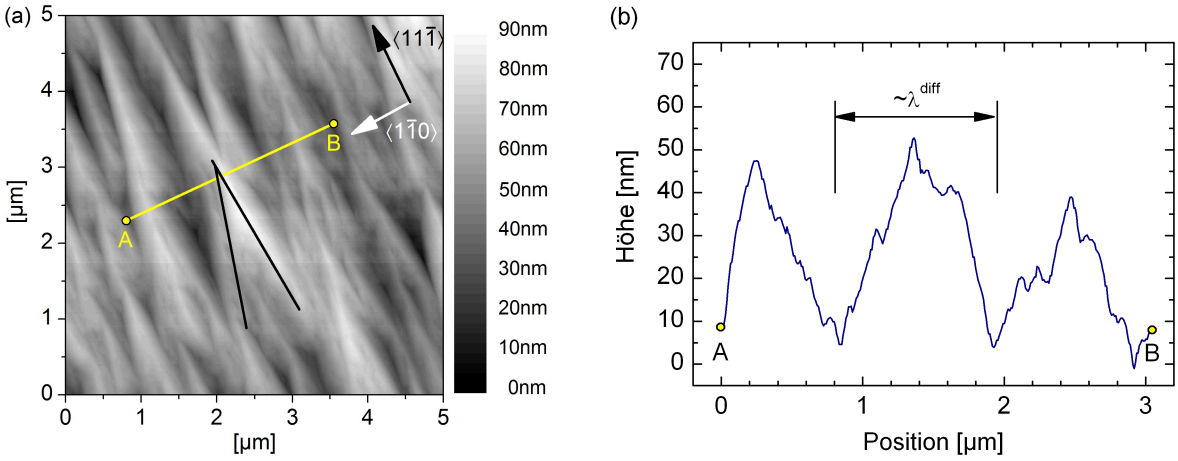

Abb. 5.13: (a) Typische Oberflächenmorphologien von semipolaren (11$\bar{2}$2) orientierten $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten, hier die Probe mit 23% Aluminiumanteil. (AFM-Aufnahme gemessen von F. Mehnke, TU Berlin.) (b) Höhenprofil parallel zur [1$\bar{1}$0] Richtung.

sowie in der Wellenamplitude voneinander unterscheiden.

In Abbildung 5.14 ist eine statistische Auswertung dieser Charakteristika der semipolaren ($11\bar{2}2$) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Oberflächen dargestellt. Die Wellenlängen und Amplituden wurden jeweils aus mehreren Höhenprofilen gewonnen, wie sie zum Beispiel in Abbildung 5.13 (b) zu sehen sind. Diese Höhenprofile wurden aus den vorliegenden Rasterkraftmikroskopiebildern extrahiert.[12] Sowohl für die Oberflächenwellenlängen als auch deren Amplitude ist eine deutliche Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten erkennbar. Wie in Abbildung 5.14 (a) gezeigt wird, nimmt die mittlere Oberflächenwellenlänge in [$11\bar{1}$]-Richtung von etwa 1900 nm für galliumreiche Schichten auf rund 900 nm für AlN ab. Entlang [$1\bar{1}0$], dargestellt in Abbildung 5.14 (b), ist die mittlere Wellenlänge der Oberflächenstrukturen über den gesamten Zusammensetzungsbereich deutlich kürzer als im Fall der [$11\bar{1}$] Richtung und verringert sich von 750 nm für 12%-iges $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ mit zunehmendem Aluminiumgehalt auf 150 nm für AlN ab. Damit verringert sich der Öffnungswinkel der Pfeilstrukturen und verschwindet vollständig für $\kappa > 60\%$ (vgl. [Meh11, Ste13]). Ploch et al. beobachteten bei den von ihnen untersuchten Höhenprofilen von ($11\bar{2}2$)-planaren GaN-Schichten auf Saphir und GaN-Substraten noch eine Überlagerung der dominante Oberflächenwelle durch etwas kürzere Wellen in [$1\bar{1}0$]-Richtung [Plo12]. Ähnliche Beobachtungen werden auch bei einigen der in dieser Arbeit untersuchten ($11\bar{2}2$) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Oberflächen gemacht. Allerdings stellte sich beim genaueren Studieren der (dreidimensionalen) Oberflächenprofile heraus, dass es sich hierbei lediglich um Ausläufer von benachbarten Wellenfronten handelt und dass deren gemessene Periode deutlich von der Stelle des Profilschnitts abhängt. Da dies leicht zu Fehlinterpretationen führen kann, wurde auf eine weitere Auswertung dieser kurzen Wellenausläufer bei den hier untersuchten Proben verzichtet. In Abbildung 5.14 (c) ist die Amplitude der dominanten $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Oberflächenwellen in Abhängigkeit des Aluminiumgehalts dargestellt. Auf der Oberfläche von galliumreichen Schichten mit lediglich 10% bis 20% Aluminiumanteil bilden sich meist bis zu 35 nm hohe Wellen. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt nimmt die Amplitudenhöhe zunächst stark ab und beträgt für 40%-ige $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten um die 5 nm. Mit weiterer Erhöhung des Aluminiumgehalts ist nur noch eine geringfügige Abnahme der Wellenhöhe auf um die 3 nm bis 4 nm zu beobachten.

Solche leicht welligen Oberflächen, wie bei den hier untersuchten $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten, werden auch in anderen Materialsystemen wie etwa in $In_\kappa Ga_{1-\kappa}As$/GaAs [Yao88], metallischen Filmen [Hea05] und $Si_\kappa Ge_{1-\kappa}$/Si [Cul92] beobachtet. In der Literatur werden hierzu mehrere Modelle diskutiert [FC#89, Nix99, See00], welche die Undulationen im Wesentlichen auf Oberflächeninstabilitäten und eine Teilrelaxation der epitaktischen Schicht zurückführen. Eines dieser Modelle stammt von Nix und Clemens [Nix99]. Es soll im Folgenden etwas näher erläutert werden.

12 Die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der ($11\bar{2}2$) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Oberflächen wurden von F. Mehnke an der Technischen Universität Berlin aufgenommen und als Rohdaten für die statistische Auswertung zur Verfügung gestellt.

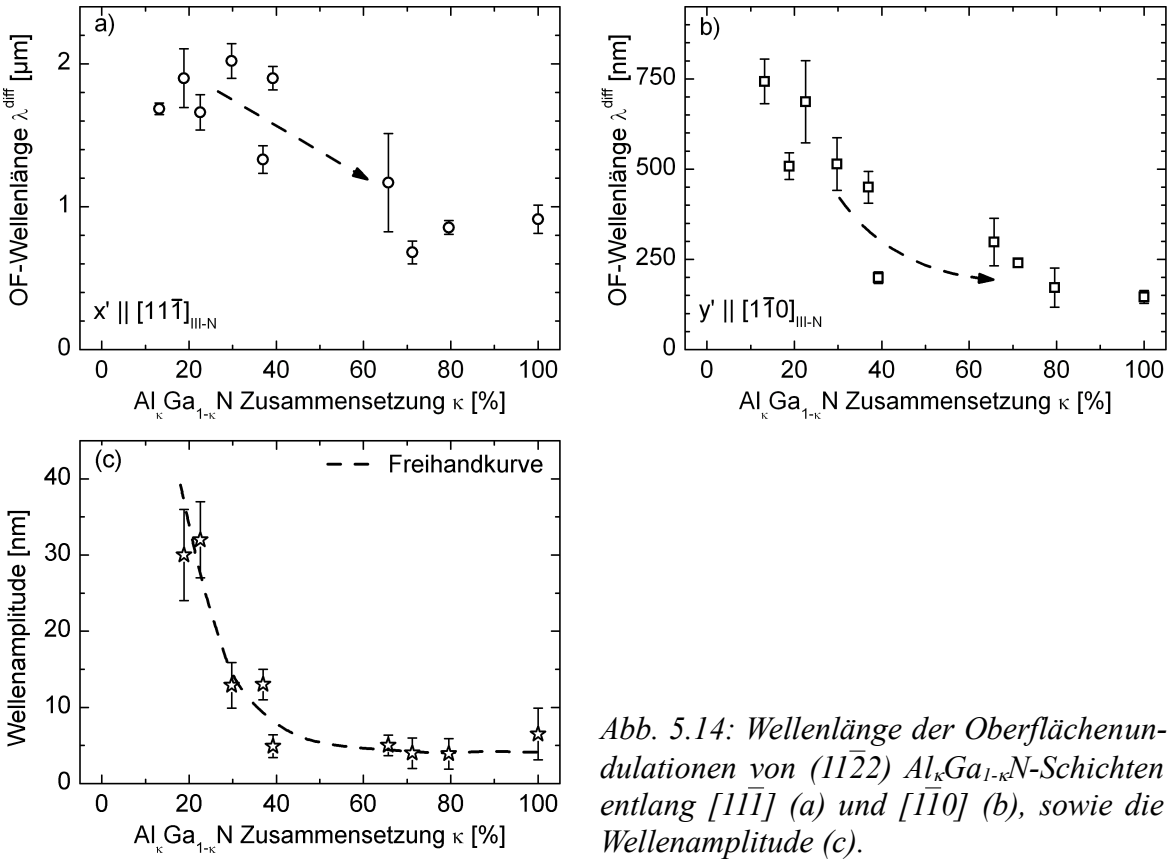

Abb. 5.14: Wellenlänge der Oberflächenundulationen von (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten entlang [1$\bar{1}$0] (a) und [1$\bar{1}$0] (b), sowie die Wellenamplitude (c).

Oberflächenundulationen durch Verspannungen

Nach den theoretischen und experimentellen Arbeiten von Nix et al. und Gao et al. führen die bei der Koaleszenz der Inseln entstehenden intrinsischen Verspannungen in eptaktischen Schichten unter bestimmten Voraussetzungen zu einer Aufwellung der Oberfläche [Nix99, Gao99].

Im Anschluss an der Koaleszenz der Inseln ist die tensile Verspannung zunächst nicht homogen in der Schicht verteilt, sondern ist in der Nähe der Korngrenzen am größten. Im Zentrum der ehemaligen Inseln ist die Verspannung am geringsten, da dieser Bereich am wenigsten gedehnt wird. Die geschlossene Schicht ist unter diesen Voraussetzungen in einem thermodynamisch instabilen Zustand, da die Gesamtenergie des Systems durch eine Umordnung der Oberflächenatome reduziert werden kann [Nix99]. Dieser Materialtransport führt zu einer dreidimensionalen, gleichmäßig welligen Oberfläche [Gao99].

Für den weiteren Verlauf des Wachstums gibt es abhängig von der vorliegenden Verspannung zwei Möglichkeiten, die entweder zu einer Glättung oder einer weiteren Aufrauung der Oberfläche führen. Liegt die Verspannung unterhalb eines kritischen Wertes und ist die Beweglichkeit der Adatome auf der Oberfläche ausreichend hoch, kann die Schicht die Verspannung lateral gleichmäßiger verteilen und so die Aufrauung glätten. Dies ist in Ab-

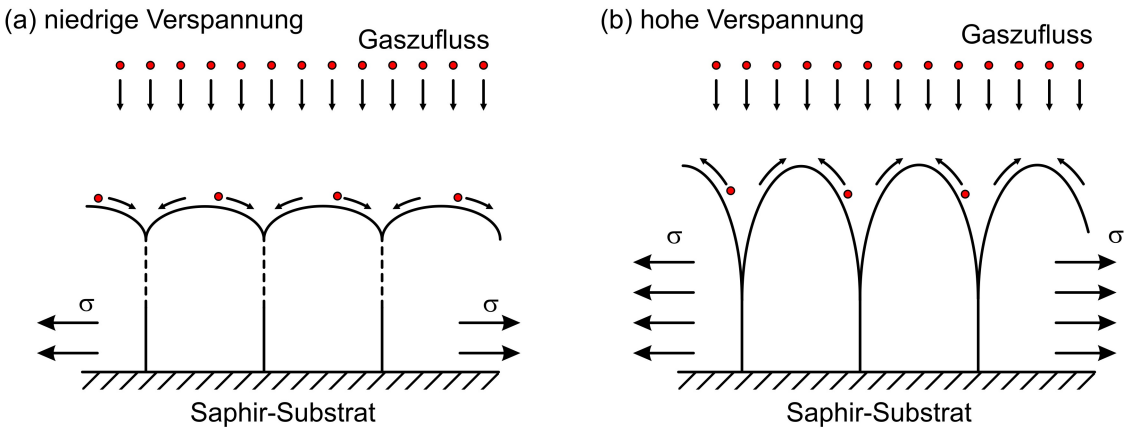

Abb. 5.15: Oberflächenundulationen nach dem Zeitpunkt der Inselkoaleszenz. (a) Bei niedrigen Verspannungen und einer hohen Adatommobilität führt die Oberflächendiffussion in die Wellentäler zu einer Reduzierung des Verspannungsungleichgewichts und einer Glättung der Schicht. (b) Bei hohen Verspannungen nimmt die Aufrauung hingen zu. (Abbildungen in Anlehnung an [Nix99].)

bildung 5.15 (a) dargestellt. Die aus der Gasphase neu physisorbierten Adatome lagern sich vornehmlich in den Oberflächentälern an, da in diesen Bereichen das chemische Potential geringer ist als am höchsten Punkt der Wellen. Dabei werden die Täler aufgefüllt und die Niveaus gleichen sich an [Gao99, Nix99]. In Abbildung 5.15 (b) ist der Fall für eine sehr große intrinsische Verspannung zu sehen. In diesem Fall ist das chemische Potential in den Wellentälern größer als an den Wellenmaxima. Dadurch diffundieren die Oberflächenatome aus den Wellentälern zu den Wellenbergen und werden dort eingebaut. Im weiteren Verlauf des Wachstums nimmt die Oberflächenrauigkeit stetig weiter zu [Gao99, Nix99].

Mehrere Untersuchungen haben gezeigt, dass je nach vorliegender Verspannung und Oberflächenenergiedichte die Wellenlänge der Undulationen zwischen einigen Nanometern und mehreren 10 Mikrometern reichen kann. Dabei bilden sich in der Regel noch keine festen Facetten aus [Gao99, Yao88], sondern unregelmäßige Stufen, deren Abmessungen je nach Breite und Höhe der jeweiligen Oberflächenwellen variieren. In Anbetracht des Insel-Koaeleszenz-Models sowie des Oberflächenundulationsmodels ist zu vermuten, dass die Abmessungen der Oberflächenwellen im Wesentlichen die Insel- bzw. Korngröße widerspiegeln und durch die Verspannungen in der Schicht vermittelt wird. Diese Vermutung wird durch Defektuntersuchungen an semipolaren $(11\bar{2}2)$ AlN-Schichten auf Saphir, die unter ähnlichen Bedingungen wie die $Al_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$-Schichten hergestellt wurden, bekräftigt. Die Abbildung 5.16 zeigt eine Dunkelfeldabbildung von der $(11\bar{2}2)$ Oberfläche, welche mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) aufgenommen wurde. Störungen in der Kristallstruktur sind als hell-dunkel Kontrast dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Defekte nicht homogen in der $(11\bar{2}2)$-Ebene verteilt sind, sondern gehäuft entlang von Linien angeordnet sind. Hierbei handelt es sich um Korngrenzen in den $\{1\bar{1}00\}$-Ebenen. Dunklen Pfeile am oberen Bildrand heben deren Lage etwas besser hervor. Zwischen den

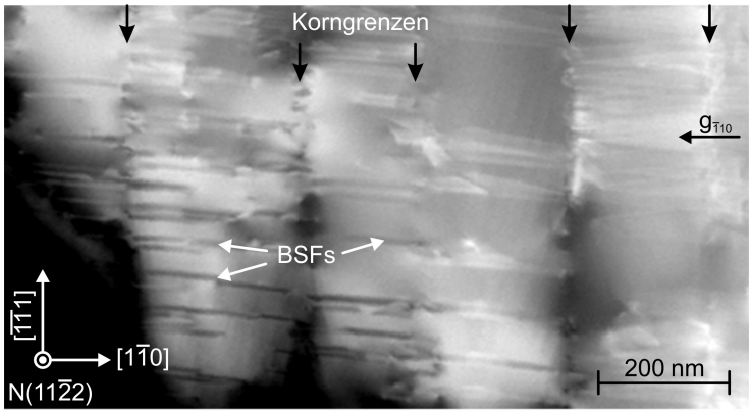

Abb. 5.16: Dunkelfeld Transmissionselektronenmikroskopieabbildung der Oberfläche einer (11$\bar{2}$2) AlN-Schicht. Hervorgehoben sind die Korngrenzen und Basalflächenstapelfehler in der Schicht. (Messung von Dr. A. Mogilatenko; siehe auch [Mog14])

Korngrenzen ist die Aluminiumnitridschicht von dunklen, parallel zur [1$\bar{1}$0]-Richtung verlaufenden Streifen durchzogen. Dabei handelt es sich um Beugungskontraste, die durch Basalflächenstapelfehler (BSFs)[13] hervorgerufen werden und durch die Korngrenzen begrenzt werden. Die Dichte der BSFs beträgt bei der untersuchten Probe ungefähr $4 \cdot 10^5 cm^{-1}$. Der Abstand zwischen den Korngrenzen entlang [1$\bar{1}$0] beträgt zwischen 150 nm und 200 nm, was in guter Übereinstimmung mit den Abmessungen der Oberflächenwellen in aluminiumreichen $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten ist. Dies zeigt, dass die Korngrößen in AlN etwa genauso groß sind wie die Oberflächenwellen. Die Begrenzung der Korngröße in [11$\bar{1}$]-Richtung ist in der Dunkelfeldabbildung nicht zu sehen, da der Bildausschnitt zu klein ist.

Um die Oberflächenwellen und Korn- bzw. Inselgrößen auch für die anderen $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten miteinander vergleichen zu können, müssen zunächst die Inselgrößen vor der Koaleszenz bestimmt werden. Diese lassen sich aus den mittels Röntgenbeugung bestimmten intrinsischen Verspannungen und Dehnungen abschätzen. Nimmt man den von Finegan und Hoffman gefundenen Zusammenhang zwischen Inselgröße und intrinsischer Dehnung (Gleichung (5.6)) [Fin59] und stellt diesen nach dem Inseldurchmesser 2r um, erhält man:

$$2r = \frac{\Delta}{\varepsilon^{int}} \quad . \tag{5.7}$$

Die bei der Koaleszenz zweier Inseln zu überwindende Lücke Δ ist durch die Länge einer Einheitszelle gegeben und beträgt entlang [1$\bar{1}$0] in GaN 5,5242 Å und in AlN 5,3901 Å. Die intrinsichen Dehnungen erhält man aus den entsprechenden Verspannungsanteilen durch Verwendung der Gleichungen (5.5a) und (5.5b). Für die hier gezeigten Berechnungen wurde die intrinsische Dehnung vereinfacht linear zwischen $0{,}01 \cdot 10^{-3}$ in GaN und rund $4{,}0 \cdot 10^{-3}$ in AlN genähert. Das heißt, dass die Abweichung von Dehnung und Verspannung im mitt-

13 BSF von engl.: basal plane stacking fault

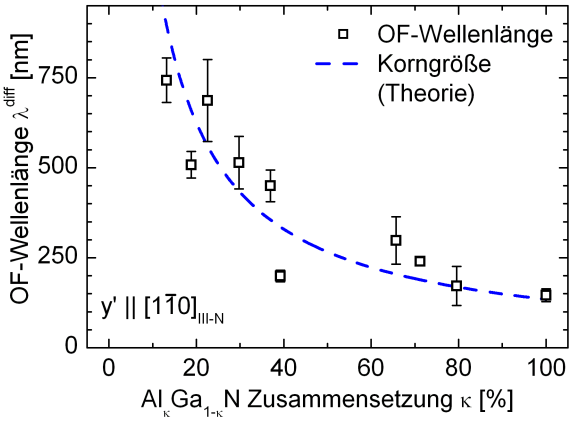

Abb. 5.17: Größe der Oberflächenwellen und aus Dehnungsmessungen berechnete Korngrößen in semipolaren (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten.

leren Zusammensetzungsbereich nicht berücksichtigt wurde. Für diese Proben konnten die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen nicht ausgewertet werden, weshalb das Gesamtbild durch diese Vereinfachung nicht verfälscht wird.

Die Abbildung 5.17 zeigt die aus den Rasterkraftmikroskopiebildern bestimmten Oberflächenwellen zusammen mit den aus den intrinsischen Verspannungen berechneten Korngrößen für die [1$\bar{1}$0]-Richtung. In galliumreichen Schichten mit niedriger Verspannung ist ein starker Abfall zu beobachten, dass in etwas stärker verspannten aluminiumreichen Schichten in ein asymptotisches Verhalten übergeht. Insgesamt ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung von theoretischer Korngröße (gestrichelte Linie) und Periodizität der Oberflächenwellen.

Für die [11$\bar{1}$]-Richtung wurde auf eine graphische Darstellung der Simulation verzichtet, da die mittels Röntgenbeugung bestimmten intrinsischen Verspannungs- und Dehnungswerte für diese Richtung sehr klein und die relativen Fehler vergleichsweise groß sind. Mit Werten für den Verschiebungsvektor Δ (= $L_{[11\bar{1}]}$) von 6,0884 Å in GaN würde man aus den experimentell bestimmten Verspannungswerten Korngrößen zwischen einem und drei Mikrometern erhalten. Die gemessenen Perioden der Oberflächenwellen für diese Grenzflächenrichtung liegen ebenfalls in diesem Wertebereich.

Durch Vergleich von Theorie und Experiment lässt sich schlussfolgern, dass die Größe der auf semipolaren (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Oberflächen beobachteten Wellen durch die Korngrößen in den Schichten gegeben ist und durch die Verspannung sowie die Defektstruktur in der Schicht vermittelt werden. Dabei sind die Oberflächenwellen eine direkte Folge der Verspannungsrelaxation an der Oberfläche. Es ist anzunehmen, dass dies auch für die Aufwellung anderer semi- und nichtpolarer Oberflächen gilt, von denen in der Literatur wie z.B. in [Cra02, Kah11, Kap07, Plo12] berichtet wird.

5.6 Zusammenfassung der strukturellen Eigenschaften anisotrop verspannter $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten

Mittels hochauflösender Röntgenbeugung wurde eine Serie von $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten mit Aluminiumgehalten über den gesamten Zusammensetzungsbereich, die auf $(10\bar{1}0)$ m-planaren Saphir-Substraten hergestellt wurden, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, sowie Dehnung und Verspannung untersucht.

Es wurde ein annähernd linearer Anstieg des Festkörperaluminiumgehalts mit der Aluminiumanteil der Gruppe-III-Ausgangsstoffe in der Gasphase festgestellt. Die Verspannung und Dehnung parallel zur Grenzfläche zum Saphir-Substrat sowie die Dehnung in Wachstumsrichtung wurden gemessen. Deren Ursachen und Auswirkungen auf die Veränderung der Basiswinkel des Kristallgitters wurden untersucht und ausführlich diskutiert. Entlang der $[11\bar{1}]$ Grenzflächenrichtung sind die Schichten nahezu unabhängig von der Zusammensetzung kompressiv verspannt. Entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung wurde eine starke Abhängigkeit der Gesamtverspannung vom Aluminiumgehalt der Proben beobachtet. So ist diese für galliumreiche Schichten kompressiv und geht kontinuierlich in eine tensile Verspannung für hohe Aluminiumgehalte über. Als Folge der ungleichmäßigen Verspannung wird das Kristallgitter dieser Schichten kompliziert triklin verformt. Dadurch bleibt zum Beispiel die hexagonale Symmetrie innerhalb der Basalebene nicht erhalten, was sich in der Änderung der Basiswinkel des Kristallgitters äußert. Mögliche Ursachen der Verspannung wurden analysiert. Die anisotropen Verspannungen innerhalb der Wachstumsebene sind im Wesentlichen auf thermisch induzierte Verspannungen und wachstumsinduzierte Verspannungen zurück zuführen. Erstere entstehen durch eine ungleichmäßig starke thermische Ausdehnung der $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten und des Saphir-Substrats während des Abkühlprozesses von Wachstumstemperatur auf Raumtemperatur. Die wachstumsinduzierten Verspannungen entstehen währen des Kristallwachstums und sind ursächlich für die extreme Abhängigkeit der Verspannungen in $[1\bar{1}0]$-Richtung von den Wachstumsbedingungen und der Zusammensetzung. Die besondere Anordnung der Oberflächenatome innerhalb der $(11\bar{2}2)$-Ebene und die dadurch bedingte anisotrope Oberflächenmobilität der beteiligten N-, Ga- und Al-Adatome bewirken eine große Anisotropie bei der Koaleszenz von Inseln unter dem Einbau von Kristalldefekten. Dies führt zu zusätzlichen tensilen Verspannungen innerhalb der Schicht, die entlang der beiden Grenzflächenrichtungen zum Substrat unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Neben dieser anisotropen biaxialen Dehnung wurde an AlN auch Anteile einer hydrostatischen Dehnung gemessen, die durch den Einbau von Punktdefekten hervorgerufen wird.

Die Auswirkungen der Verspannungen auf die Oberflächenmorphologie wurden eingehend untersucht. Die $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Oberflächen sind durch charakteristische leicht wellige Strukturen gekennzeichnet, welche aufeinander zulaufende pfeilartige Strukturen bilden. Die Undulationswellenlängen und Amplituden nehmen stark nicht-linear mit zunehmendem Aluminiumgehalt der Schichten ab. TEM-Messungen an Aluminiumnitrid deuten daraufhin, dass die Abmessungen der Oberflächenwellen im Wesentlichen die Korngröße in der Schicht widerspiegeln. Die gute Übereinstimmung von experimentell bestimmten Undula-

tionswellenlängen mit aus den Schichtdehnungen berechneten Korngrößen zeigen, dass die Oberflächenmorphologie durch die Verspannung in der Schicht vermittelt wird. Diese ist die treibende Kraft für den Materialtransport auf der Oberfläche durch Diffusion um die Gesamtenergie des Systems zu reduzieren und somit zu einer Teilrelaxation oberflächennaher Regionen zu führen.

Kapitel 6

Optische Eigenschaften von semipolaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$

Die Nitridhalbleiter bilden die Grundlage für zahlreiche optoelektronische Bauelemente, die im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich des Lichts arbeiten, wie zum Beispiel UV-LEDs, Laserdioden oder Photodetektoren. Die Emissions- bzw. Absorptionscharakteristik dieser Bauelemente wie die Wellenlänge und Polarisation des emittierten Lichts [Ada11, Al+12, Nor12, Yam08] oder die Sensitivität von UV-Photodetektoren gegenüber der Polarisation des absorbierten Lichts [Riv06] hängen maßgeblich von den optischen Eigenschaften und insbesondere von der Bandstruktur der verwendeten Nitridverbindungen ab. Obwohl die Nitridhalbleiter bereits umfangreich in optischen Bauelementen verwendet werden, sind die Vorgänge in der Bandstruktur und die optischen Eigenschaften bisher nur unzureichend verstanden. Umso mehr sind Materialuntersuchungen für die zukünftige Entwicklung von Bauelementen und deren theoretische Simulationen von großer Bedeutung.
In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften von GaN und den Verbindungshalbleitern $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ bei Raumtemperatur mittels polarisationsaufgelöster Transmissionspektroskopie näher untersucht. Die Schwerpunkte der Experimente liegen in der Untersuchung des Einflusses der Lichtpolarisation, des Einfallswinkel bezüglich der hexagonale Einheitszelle (daher der relativen Lage von optischer Achse und Kristall), sowie der Materialzusammensetzung um hieraus Schlüsse auf die Bandstruktur zu ziehen. Photolumineszenzmessungen und theoretischen Berechnungen im Rahmen der **kp**-Theorie ergänzen diese Experimente.

6.1 Theoretische Betrachtung der Absorption von Licht

Die Gruppe-III-Nitridhalbleiter sind direkte Halbleiter, bei denen auf Grund des kristallelektrischen Feldes Δ_{CF} und der Spin-Bahn-Wechselwirkung Δ_{SO} das oberste Valenzband am Γ-Punkts ($|\mathbf{k}| = 0$) in drei nahe beieinander liegende Subbänder aufspaltet. Diese werden mit Γ_9, Γ_{7+} und Γ_{7-} oder auch Schwerlochband (engl. *heavy hole band* (HH)), Leichtlochband (engl. *light hole band* (LH)) und Kristallfeldaufspaltungslochband (engl. ***s**pin-orbit **c**rystal-field split-o*ff ***h**ole band* (SCH)) bezeichnet. In der Optik werden die Valenz-

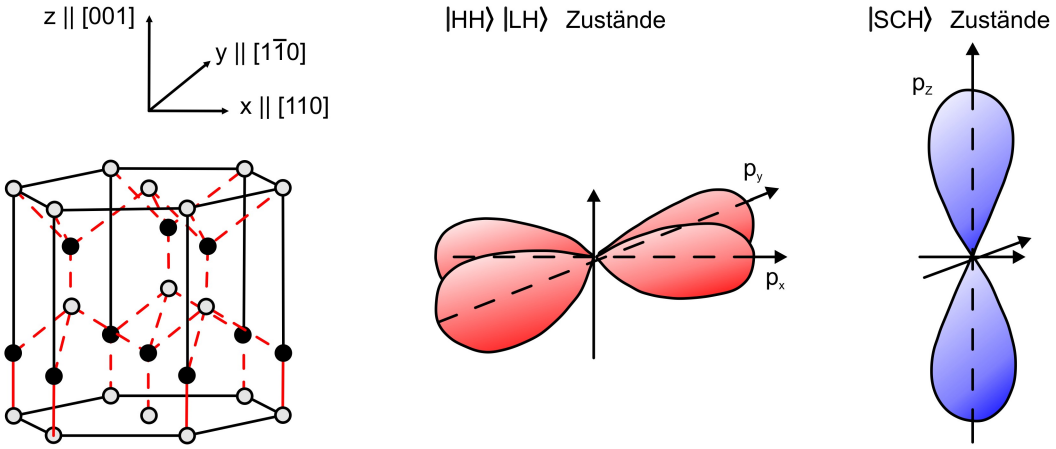

Abb. 6.1: Die Wurtzitstruktur und die Ausrichtung der Orbitale der Bandzustände von Schwerloch- (|HH›)*, Leichtloch-* (|LH›) *und Kristallfeldaufspaltungslochband* (|SCH›) *entlang der x-, y- und z-Kristallachse von GaN.*

bänder nach ihrer energetischen Lage sortiert auch mit A-, B- und C-Band benannt. Dies kann jedoch zu Verwirrungen führen, da die Bandreihenfolge vom Material und äußeren Einflüssen wie zum Beispiel dem Dehnungszustand abhängt und somit nicht immer gleich ist. Der relative energetische Abstand zwischen den einzelnen Valenzbändern beträgt je nach Material typischerweise mehrere 10 meV. Ein weiteres Merkmal der Valenzbandzustände ist ihr unterschiedlicher Dipolcharakter, wie die Abbildung 6.1 schematisch zeigt. In Galliumnitrid haben die atomaren Zustände von Leichtloch- und Schwerlochband p_x- und p_y-Orbitalcharakter, d.h. deren Dipolmomente liegen in der Basalebene (x-y Ebene) senkrecht zur c-Achse (z-Achse) [Gho02]. Wegen der hexagonalen Kristallsymmetrie ist die Überlagerung der Dipolmomente rotationssymmetrisch um die c-Achse. Die SCH-Bandzustände werden hingegen von p_z-Orbitalen gebildet, deren Dipolmomente parallel zur c-Achse ausgerichtet sind [Gho02]. Entsprechend unterscheiden sich die Interbandübergänge von Elektronen zwischen Leitungsband und den einzelnen Valenzbändern nicht nur in der Übergangsenergie sondern auch in der Polarisation. Die Übergangsrate W durch die Absorption von Photonen mit der Energie $\hbar\omega_{ph}$ ist nach Fermis Goldener Regel gegeben durch [Fox12, Röp11]:

$$W(\hbar\omega_{ph}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k_c,k_v} \left| \langle \Psi^C | \hat{H} | \Psi^V \rangle \right|^2 \cdot \delta[\underbrace{E^{CB}(\boldsymbol{k}_c) - E^{VB}(\boldsymbol{k}_v)}_{=:E^{CV}(\boldsymbol{k}_c,\boldsymbol{k}_v)} - \hbar\omega_{ph}] \quad . \tag{6.1}$$

In diesem Ausdruck bezeichnet $\langle \Psi^C | \hat{H} | \Psi^V \rangle$ das Übergangsmatrixelement M zwischen den Blochzuständen des unbesetzten Leitungsbandes $|\Psi^C\rangle$ und denen des jeweils beteiligten, vollbesetzten Valenzbandes $|\Psi^V\rangle$. $\hat{H}$ stellt den Hamiltonoperator des Gesamtsystems dar. $E^{CB}(\mathbf{k}_c)$, $E^{VB}(\mathbf{k}_v)$ sind die Energiedispersionen von Leitungs- und Valenzband mit den Wellenvektoren $\mathbf{k}_c$ bzw. $\mathbf{k}_v$. Gesamtenergie und Gesamtimpuls des Systems bleiben bei einem

Elektronenübergang erhalten. Mit dem elektrischen Feldvektor der Lichtwelle **E** und dem Impulsoperator **p** lässt sich das Übergangsmatrixelement schreiben als:

$$\left|\langle \Psi^C|\hat{H}|\Psi^V\rangle\right|^2 = \left(\frac{e}{2\,m_0\,\omega_{ph}}\right)^2 \cdot \left|\langle \Psi^C|\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{p}|\Psi^V\rangle\right|^2, \tag{6.2}$$

wobei m_0 die Ruhemasse des freien Elektrons ist. Die Stärke der durch die Lichtwelle verursachten Kopplung zwischen den Blochzuständen von Valenzband und Leitungsband wird durch die Oszillatorstärke

$$f^{CV} = \frac{2}{|\boldsymbol{E}|^2\ \mu^*\ E^{CV}(\boldsymbol{k}_c,\boldsymbol{k}_v)} \cdot \left|\langle \Psi^C|\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{p}|\Psi^V\rangle\right|^2, \tag{6.3}$$

mit der reduzierten effektiven Masse μ^* und der Übergangsenergie E^{CV} beschrieben [Röp11]. Das Skalarprodukt $\mathbf{E}\cdot\mathbf{p}$ in Gleichung (6.3) führt dazu, dass die Oszillatorstärke und damit die Übergangswahrscheinlichkeit am größten ist, wenn die Polarisation der Lichtwelle und die Dipolmomenten der Bandzustände parallel ausgerichtet sind.

Mit dem Lambert-Beerschen Gesetz $\alpha_{ph} = (\hbar\,\omega_{ph}\,W(\omega))/I_0$ und der Intensität des eingestrahlten Lichts $I_0 = (\varepsilon_0\,c_0\,n(\omega_{ph})|\mathbf{E}|^2)/2$ [Röp11] erhält man durch Einsetzen der Gleichungen (6.1) - (6.3) für den Absorptionskoeffizienten der Nitridschicht α_{ph}

$$\alpha_{ph}(\hbar\,\omega_{ph},\, f^{CV}) = \frac{e^2\,\pi\ \mu^*}{2\,\epsilon_o\,c_0\,n(\omega)\,m_0^2\,\omega_{ph}} \sum_{k_c,k_v} f^{CV}\cdot E^{CV}\cdot\delta\left[E^{CV}(\boldsymbol{k}_c,\boldsymbol{k}_v) - \hbar\,\omega_{ph}\right]. \tag{6.4}$$

Unter der Annahme parabolischer Bänder nahe des Γ-Punkts führt die Integration über Flächen konstanter Energiedifferenz in der Brillouinzone des Volumenkristalls zu folgenden Abhängigkeiten des Absorptionskoeffizientens

$$\alpha_{ph}(\hbar\,\omega_{ph},\, f^{CV}) = \frac{e^2\,\pi}{2\,\epsilon_o\,c_0\,n(\omega)\,m_0^2\,\omega_{ph}} \cdot \frac{\mu^{*3/2}}{\sqrt{2}\,\hbar\,\pi^2}\, f^{CV}\sqrt{\hbar\,\omega_{ph} - E^{CV}}\,\Theta_T(\hbar\,\omega_{ph} - E^{CV}) \quad . \tag{6.5}$$

Hierbei ist Θ_T eine Stufenfunktion mit

$$\Theta_T(\hbar\,\omega_{ph} - E^{CV}) = \begin{cases} 0, & wenn\ \hbar\,\omega < E^{CV} \\ 1, & wenn\ \hbar\,\omega \geq E^{CV} \end{cases} \quad . \tag{6.6}$$

Bei der bisherigen Betrachtung ging man nur von einem Valenzband aus. Bei den Nitridhalbleitern spaltet sich dieses jedoch in drei Subbänder auf, aus denen Übergänge bei unterschiedlicher Energie statt finden können. Der in Experimenten gemessene effektive Absorptionskoeffizient ergibt sich somit aus der Summe über alle möglichen Übergänge der drei Valenzsubbänder.

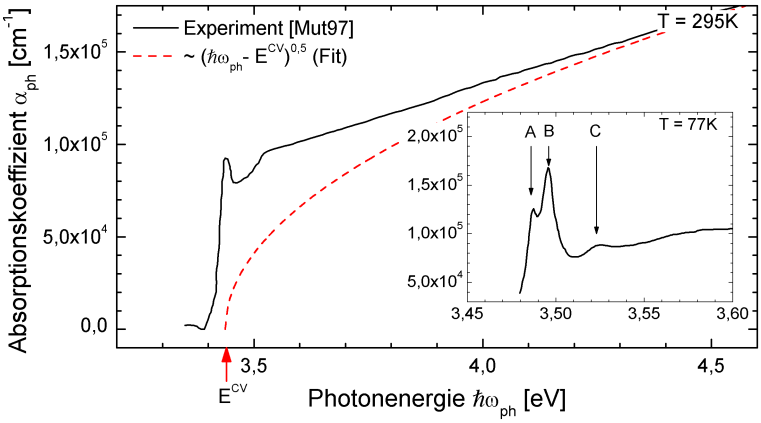

Abb. 6.2: Absorptionsspektrum von GaN bei Raumtemperatur. Die Probe wurde so durchstrahlt, dass die exzitonischen Übergänge aller drei Valenzbänder angeregt werden. Das Innenbild zeigt einen vergrößerten Ausschnitt dieser Übergänge bei 77K (nach [Mut97]).

$$\alpha_{ph}(\hbar\omega_{ph}, f^{CV}) = \frac{e^2\pi}{2\epsilon_o c_0 n m_0^2 \omega_{ph}} \cdot \sum_{\substack{i=HH,\\ LH,SCH}} \left\{ \frac{\mu_i^{*3/2}}{\sqrt{2}\hbar\pi^2} f_i^{CV} \sqrt{\hbar\omega_{ph} - E_i^{CV}}\, \Theta_T(\hbar\omega_{ph} - E_i^{CV}) \right\} \quad (6.7)$$

Aus der in Gleichung (6.7) beschriebenen Abhängigkeit für den Absorptionskoeffizienten ist ersichtlich, dass die Wahrscheinlichkeit von elektronischen Übergängen nicht nur von der Energie der eingestrahlten Lichtwelle, sondern auch stark von deren Kopplung mit den Bandzuständen f_i abhängt. Die Wurzelabhängigkeit von der Photonenergie $\sim\sqrt{\hbar\omega_{ph} - E^{CV}}$ ist auf die Zustandsdichte im Volumenkristall zurückzuführen. Wie in Abbildung 6.2 dargestellt ist, folgt der Verlauf des Absorptionskoeffizienten von Galliumnitrid nur näherungsweise der nach dem Einteilchenmodel zu erwartenden Wurzelabhängigkeit. Die in Experimenten beobachtete Steigung direkt an der Absorptionskante ist deutlich steiler und wird von zusätzlichen Maxima unterhalb der Bandlückenenergie überlagert. Diese werden durch die direkte Anregung von Exzitonen (gebundene Elektronen-Loch-Paare) hervorgerufen. Auf Grund der Exzitonenbindungsenergie (durch die Coulomb-Wechselwirkung) ist die gemessene Übergangsenergie etwas kleiner als der energetische Abstand der Bänder in der Bandstruktur. Bei geringer Verbreiterung der Exzitonenpeaks (tiefen Temperaturen) sind drei Exzitonenübergänge entsprechend der drei Valenzbänder beobachtbar, wie im Innenbild von Abbildung 6.2 zu sehen ist. Bei Raumtemperatur lassen sich die Exzitonenübergänge von Schwerloch- und Leichtlochband auf Grund der thermischen Verbreiterung und durch Wechselwirkung mit Phononen nicht mehr trennen [Mut97]. Der energetische Abstand der Exzitonen wird durch die unterschiedliche Position der Valenzbänder und die effektive Masse von Elektronen und Löchern bestimmt. Letztere ergibt sich aus der Krümmung der Bänder und hängt stark vom Material ab.

6.2 Absorptionsmessungen an GaN

Zuerst soll anhand von GaN die im Kapitel 6.1 dargestellte Theorie mit der in Kapitel 3.2.1 vorgestellten Absorptionsspektroskopie untersucht und veranschaulicht werden.

Wie bei allen Nitridhalbleitern hängen die optischen Übergänge in Galliumnitrid einerseits von der Polarisation des emittierten beziehungsweise absorbierten Lichts, andererseits von der temperaturabhängigen Besetzung der Bänder und dem Verspannungszustand ab. Um die optische Anisotropie möglichst unabhängig von den äußeren Einflüssen zu untersuchen, wurden die in diesem Abschnitt beschriebenen Absorptionsexperimente bei Raumtemperatur (~20°C) an einem freistehendem (0001) c-planarem und einem (10$\bar{1}$0) m-planarem GaN-Substrat durchgeführt. Die kommerziellen Substrate stammen von den Firmen LUMILOG (c-planar) und Mitsubishi Chemical Corporation (m-planar). Die Substrate sind verspannungsfrei und von hoher kristalliner Qualität mit Defektdichten von typischerweise unter $5 \cdot 10^6$ cm^{-2} (TDD). Eventuelle Übergänge aus durch Kristalldefekte und Verunreinigungen verursachten Zuständen in der Bandstruktur können daher weitestgehend ausgeschlossen werden.

6.2.1 c-planares GaN

Die Abbildung 6.3 zeigt die Strahlgeometrie bei Einstrahlung auf die (0001) c-Wurtzitebene und die zugehörigen Absorptionsspektren von Galliumnitrid für entlang [1$\bar{1}$0] beziehungsweise [110] polarisiertes Licht. Unabhängig von der Lichtpolarisation liegt die Absorptionskante bei (3,312 ±0,005) eV, und damit 125 meV unterhalb der in der Literatur genannten GaN-Bandlückenenergie von 3,437 eV [Pip07].

Für diese Beobachtungen gibt es mehre Gründe. So rührt die Energiedifferenz zwischen Absorptionskante und Bandlücke unter anderem von den Exitonenbindungsenergien her.

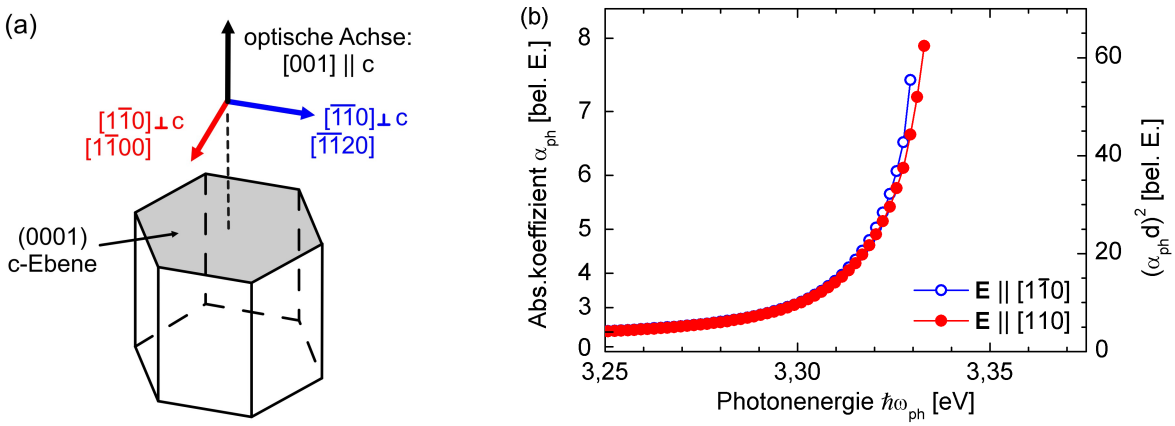

*Abb. 6.3: (a) Einstrahlgeometrie und (b) Absorptionsspektren von (0001) c-plane GaN für **E** || [1$\bar{1}$0] bzw. **E** || [110] polarisiertes Licht bei Raumtemperatur.*

Diese werden in der Literatur mit Werten zwischen 20 meV und 25 meV für GaN angegeben [Mut97, Tri99]. Ein weiterer entscheidender Grund liegt darin, dass bei Absorptionsmessungen oftmals nur der niederenergetische Teil der Absorptionskante experimentell messbar ist. Dies macht sich insbesondere bei sehr dicken, stark absorbierenden Proben wie in diesem Fall bemerkbar. Dadurch scheint die Absorptionskante einen noch größeren Energieabstand zur Bandlücke zu haben. Aus diesem Grund ist oftmals eine direkte Bestimmung der Bandlückenenergie nicht möglich. Jedoch erlauben Differenzmessungen realistische Rückschlüsse auf die energetischen Abstände in der Valenzbandstruktur, da diese zu einer ebenso großen Verschiebung der Absorptionskante (bei vollständiger Polarisation) führen.

Dass man in c-planarem GaN keinen Unterschied für die beiden Polarisationsrichtungen beobachtet, ist durch Übergänge zwischen gleichen Bändern erklärbar. Da die Polarisationsrichtung einer elektromagnetischen Welle stets senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung ist, ist bei Transmission entlang der c-Achse die Kopplung zwischen den Leitungsbandzuständen und den Valenzbandzuständen deren Dipolmomente in der Basalebene liegen maximal. Diese sind im beschriebenen Fall die Zustände des Schwerlochbandes (Γ_9-Band) und des energetisch knapp darunterliegendem Leichtlochbandes (Γ_{7+} Band) sowie die Zustände der zugehörigen Exzitonen. Nach theoretischen Berechnungen von Ghosh et al. finden mit annähernd gleicher Wahrscheinlichkeit Übergänge aus beiden Bändern statt (vgl. Abb. 6.5 (b)) [Gho02]. Es ist naheliegend die Absorptionskante nur dem oberen der beiden Bändern zuzuordnen. Bei Raumtemperatur sind jedoch die Bänder annähernd gleich besetzt und es kommen zusätzlich noch Wechselwirkungen mit Phononen hinzu. Dies führt zu einer thermischen Verbreiterung, weshalb die Exzitonenübergänge von Schwerloch- und Leichtlochband sich überlagern und nicht mehr eindeutig voneinander getrennt werden können, wie die Experimente von Muth et al. gezeigt haben [Mut97]. Eine Absorption von Elektronen aus dem SCH-Band (Γ_{7-} Band) ist nicht beobachtbar, da in dieser Messgeometrie die Oszillatorstärke nahezu Null ist ($f_{SCH} < 5\%$) [Gho02] und Übergänge somit unwahrscheinlich sind.

6.2.2 $(10\bar{1}0)$ m-planares GaN

Die Strahlgeometrie bei Einstrahlung einer Lichtwelle auf die $(10\bar{1}0)$ Galliumnitrid m-Ebene ist in Abbildung 6.4 (a) dargestellt. Durch Drehung der Halbleiterprobe um die optische Achse enthält die Lichtpolarisation je nach Winkelanteile von entlang [001] (c-Richtung, **E**||c) und entlang [010] (a-Richtung, **E**⊥c) polarisiertem Licht. Die Abbildung 6.4 (b) zeigt die beiden Raumtemperatur Absorptionsspektren von m-planarem Galliumnitrid für senkrecht (**E**⊥c) und parallel (**E**||c) zur c-Achse polarisiertes Licht. Die energetische Lage der Absorptionskanten unterscheidet sich deutlich. Im Falle der Polarisation senkrecht zur c-Achse wird wie bei der Einstrahlung auf c-orientiertem Material eine Absorptionsenergie von rund 3,306 eV gemessen. Hingegen wird für **E**||c in GaN die Absorptionskante um (15 ± 3) meV zu 3,321 eV verschoben. Die Ursache für die Blauverschiebung der Absorptionskante beim Polarisationswechsel von **E**⊥c zu **E**||c liegt in den unterschiedlich bevor-

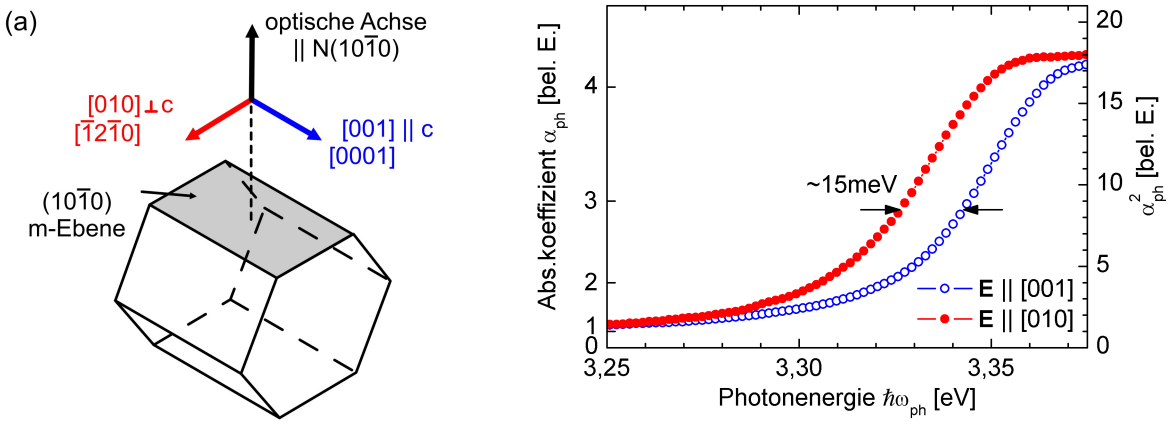

*Abb. 6.4: (a) Strahlgeometrie bei Einstrahlung auf die (10$\bar{1}$0) m-Ebene mit den beiden in-plane Richtungen [010]⊥c und [001] || c-Richtung. (b) Zugehörige Absorptionsspektren von (10$\bar{1}$0) m-plane GaN für parallel (**E** || c) und senkrecht (**E**⊥c) zur c-Achse polarisiertes Licht bei Raumtemperatur.*

zugten Interbandübergängen. Dies wird schematisch an Hand der Bandstruktur nahe des Γ-Punkts der Brillouinzone in Abbildung 6.5 (a) und theoretischen Berechnungen der Oszillatorstärke von Ghosh et al. in Abbildung 6.5 (b) verdeutlicht. Für senkrecht zur c-Achse polarisiertes Licht (**E**⊥c) finden aus Symmetriegründen Interbandübergänge fast ausschließlich aus dem Schwerloch- und Leichtlochband sowie den entsprechenden bandkantennahen exzitonischen Zuständen statt. Die Wahrscheinlichkeit für Übergänge aus dem SCH-Band ist mit deutlich unter 10% nahezu ausgeschlossen [Gho02]. Im Falle von **E**||c ist die Oszillatorstärke für die p_z-artigen SCH-Bandzustände mit circa 90% sehr groß. Die Übergänge aus den anderen beiden Bändern sind mit $f_{HH} < 1\%$ beziehungsweise $f_{LH} \sim 10\%$ sehr unwahrscheinlich [Gho02].

Wie die Abbildung 6.5 (a) zeigt, liegt das SCH-Valenzband in der Bandstruktur von GaN unterhalb der anderen beiden Valenzbänder und somit energetisch weiter vom Leitungsband entfernt. Dies erklärt die höhere Absorptionskantenenergie für den Fall **E**||c im Vergleich zu **E**⊥c. Unter der Annahme, dass die Exzitonenbindungsenergie für alle drei Bänder annähernd gleich groß ist und die Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem Schwerloch- und Leichtlochband – wie von Ghosh et al. vorausgesagt – gleich sind [Gho02], entspricht die gemessene Differenz der Absorptionsenergien von etwa (15 ± 3) meV der Separation zwischen dem SCH-Band und den darüber liegenden kombinierten Leichtloch- und Schwerlochband. In der Literatur veröffentlichte experimentelle und theoretische Werte liegen oftmals bei etwas größeren Werten. So beträgt der Abstand zwischen dem SCH-Valenzband und HH-Valenzband typischerweise zwischen 22 meV und 36 meV, während der Abstand zwischen SCH-Valenzband und LH-Valenzband mit 17 meV bis 26 meV angegeben wird [Edw97, Mut97, Shi97]. Die relativ große Streuung der Literaturwerte untereinander lässt sich dadurch erklären, dass die optischen Übergänge sehr häufig an GaN-Dünnschichten auf Fremdsubstraten untersucht wurden, die teils erheblichen zumeist kompressiven Verspannungen unterliegen und entsprechend verformt sind. Diese führt zu einer Ver-

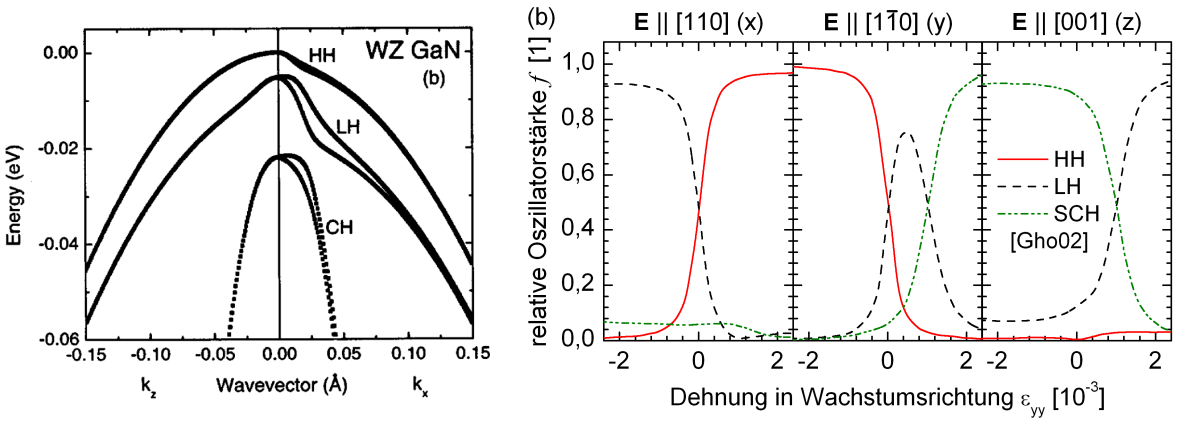

Abb. 6.5: (a) Valenzbandstruktur von GaN nahe des Γ-Punktes. Das oberste Valenzband ist in das Schwerlochband (HH), Leichtlochband (LH) und Kristallfeldaufspaltungslochband (SCH) separiert. (b) Relative Oszillatorstärken der drei Übergänge ins Leitungsband für die Polarisationsfeldkomponenten x, y und z in Abhängigkeit vom Dehnungszustand nach Ghosh et al. [Gho02].*

**Abb. (a) abgelichtet mit freundlicher Genehmigung durch I. Vurgaftman [Vur03] und AIP Publishing LLC. (Reproduced figure with permission from I. Vurgaftman [Vur03]. Copyright 2003, AIP Publishing LLC.)*

schiebung der Valenzbänder untereinander und gegenüber dem Leitungsband, was in einem größeren Abstand von SCH- zu LH- beziehungsweise HH-Valenzband resultiert [Gho02, Suz96].

Das Gesetz von Malus

Bei den bisher vorgestellten Absorptionsexperimenten wurde nur der Fall entweder genau parallel zur c-Achse (**E** || c) oder genau senkrecht zur c-Achse polarisierten Lichts (**E**⊥c) betrachtet. Nun betrachten wir die Abhängigkeit der Absorptionsenergie vom *in-plane* Polarisationswinkel Φ am Beispiel des $(10\bar{1}0)$ m-planaren GaN-Substrats, welche die Abbildung 6.6 zeigt. Die Absorptionskantenenergie oszilliert kontinuierlich mit dem Polarisationswinkel. Das Maximum wird jeweils für **E** || c und das Minimum für **E**⊥c erreicht[14]. Dies liegt nicht an einer kontinuierlichen Änderung der Bandlücke mit dem Polarisationswinkel, sondern an gleichzeitig stattfindenden Übergängen aus den drei Valenzbändern ins Leitungsband. Deren Anteil hängt über die Oszillatorstärke vom Polarisationswinkel ab. Unterteilt man den elektrischen Feldvektor **E** der eingestrahlten elektromagnetischen Welle in Anteile parallel und senkrecht zur c-Achse, so sind diese durch $\mathbf{E}_{\perp c}(\Phi) = |\mathbf{E}|\cdot\sin(\Phi)$ und $\mathbf{E}_{\parallel c}(\Phi) = |\mathbf{E}|\cdot\cos(\Phi)$ gegeben. In der Folge kann der Überlapp des elektrischen Feld mit den Dipolmomenten der Bandzustände, daher die Oszillatorstärke f_i, ebenfalls in entsprechende Anteile parallel und senkrecht zur c-Achse unterteilt werden. Da nach Gleichung

14 Eine ähnliche oszillierende Abhängigkeit vom Polarisationswinkel wie bei den hier gezeigten Absorptionsmessungen beobachteten Rivera et al. auch bei Photostromspektren von polarisationssensitiven Photodetektoren [Riv06].

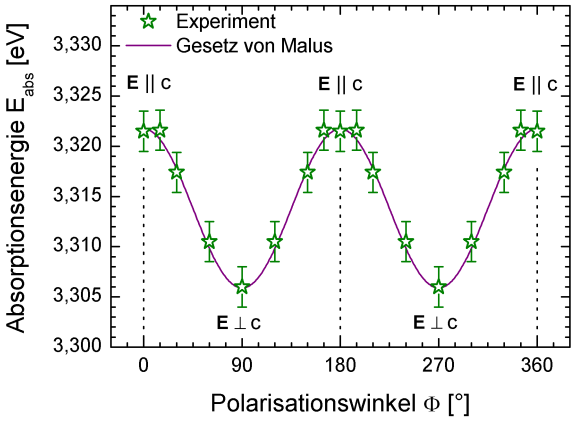

Abb. 6.6: Abhängigkeit der Absorptionsenergie eines (10$\bar{1}$0)-orientierten GaN-Substrats vom in-plane Polarisationswinkel der eingestrahlten Lichtwelle.

(6.3) die Stärke des elektrischen Feldes |**E**| quadratisch in f_i eingeht und dieses wiederum proportional zum Absorptionskoeffizienten ist, ergibt sich die Winkelabhängigkeit von α_{ph} durch:

$$\alpha_{ph}(\hbar\omega_{ph}, \Phi) = \alpha_{ph\perp c}(\hbar\omega_{ph}) \cdot \sin^2\Phi + \alpha_{ph\parallel c}(\hbar\omega_{ph}) \cdot \cos^2\Phi \; . \tag{6.8}$$

Hierbei bezeichnen $\alpha_{ph\perp c}$ und $\alpha_{ph\parallel c}$ die Absorptionskoeffizienten für senkrecht beziehungsweise parallel polarisierte Licht. Dieser formelle Zusammenhang ist für die hinter einer absorbierenden Schicht gemessenen Lichtintensität auch als Gesetz von Malus bekannt [Ped08]. Wie die Abbildung 6.6 zeigt, folgt nicht nur der Absorptionskoeffizient der in Gleichung (6.8) gegebenen Winkelabhängigkeit, sondern auch die an den Absorptionskanten bestimmte Absorptionsenergie.

6.3 Optische Eigenschaften von (11$\bar{2}$2)-planarem $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der optischen Messungen an den semipolaren (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten mit Aluminiumgehalten über nahezu den gesamten Zusammensetzungsbereich vorgestellt und diskutiert. Wie in Kapitel 5 beschrieben, wurden die untersuchten Proben mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie auf m-planaren Saphir-Substraten hergestellt und mittels hochauflösender Röntgenbeugung auf ihre Zusammensetzung, den Verspannungszustand sowie die Lage der Kristallachsen untersucht. Innerhalb der Wachstumsebene sind die $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten biaxial anisotrop verspannt. Die daraus resultierenden zumeist kompressiven *in-plane* Dehnungen liegen im Bereich von $-2\cdot10^{-3}$ und darunter (siehe Seite 69). Um Streuverluste bei den Absorptionsmessungen zu vermeiden, wurden die üblicherweise aufgerauten Substratrückseiten zuvor mit Diamantpaste optisch glatt poliert.

6.3.1 Absorptionsmessungen an semipolarem GaN und AlGaN

In Abbildung 6.7 (a) ist die Messgeometrie bei senkrechtem Einfall der linear polarisierten Lichtwelle auf die semipolare (11$\bar{2}$2)-Ebene dargestellt. Durch Drehung der Probe bezüglich des davor stehenden Polarisators wurde die Lichtpolarisation entweder mit **E** || [1$\bar{1}$0] (**E**⊥c) oder **E** || [11$\bar{1}$] eingestellt. Da die [11$\bar{1}$]-Richtung mit der Wurtzit-c-Richtung einen Winkel von rund 32° einschließt, enthält entlang dieser Richtung polarisiertes Licht sowohl Anteile von **E** ⊥c als auch **E** || c. Bei den Absorptionsspektren von GaN/Saphir (Abb. 6.7 (b)) beobachtet man je nach *in-plane* Polarisationsrichtung der einfallenden Lichtwellen zwei unterschiedliche Absorptionskanten. Im Vergleich zu dem im Kapitel 6.2.2 untersuchten nichtpolaren GaN-Substrat sind die Absorptionskanten um rund 60 meV zu etwas höheren Energien verschoben. Für **E** || [1$\bar{1}$0] (⊥c) beträgt die Absorptionsenergie 3,378 eV und für **E** || [11$\bar{1}$] 3,387 eV. Die Ursache für die Verschiebung liegt an erster Stelle an der deutlich geringeren Schichtdicke und der damit verbundenen geringeren Absorption durch die GaN-Schicht. Dadurch wird ein größerer Bereich der steilen Absorptionskante gemessen. Die biaxiale anisotrope Stauchung von (11$\bar{2}$2) GaN an der Grenzfläche zu Saphir und die damit verbundene Verschiebung der Valenzbänder hat nur untergeordneten Einfluss. Bei typischen Deformationspotentialen von 6 eV bis 15 eV in GaN [Ish10, Suz96] und kompressiven Dehnungen von um die $-1 \cdot 10^{-3}$ bei dieser Probe nimmt die Bandlückenenergie nur um wenigen Millielektronenvolt zu. So würde man für isotrop verspanntes (0001) c-GaN eine Verschiebung um rund 15 meV [Shi97] und für (10$\bar{1}$0) m-planares GaN eine Verschiebung von maximal 22 meV beobachten [Gho02]. Der im Vergleich zu m-planarem GaN etwas geringere Abstand zwischen den Absorptionskanten von (9 ± 3) meV wird durch Mischübergänge verursacht und folgt dem Gesetz von Malus ($\cos^2(32°) \cdot 15\text{meV} \approx 10\text{meV}$).

Die Abbildung 6.8 zeigt exemplarisch polarisationsaufgelöste Absorptionsspektren der un-

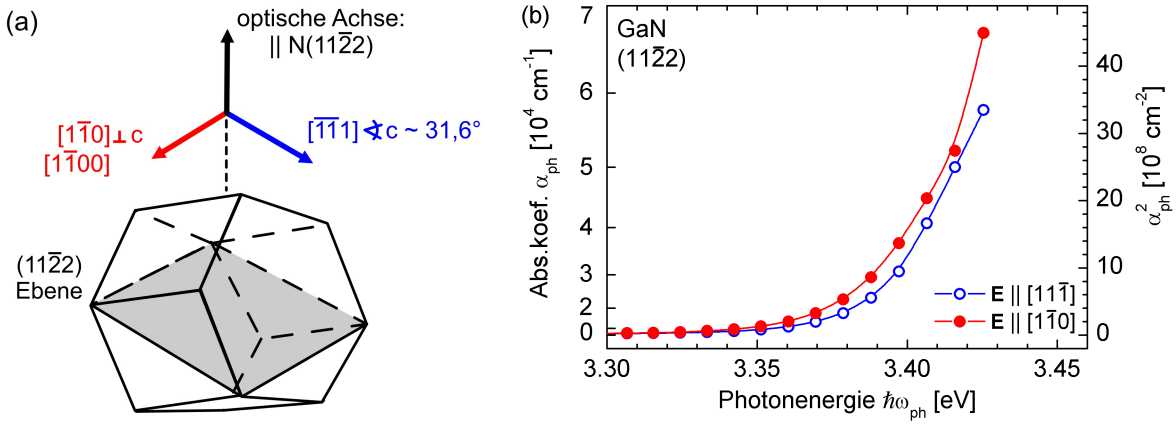

*Abb. 6.7: (a) Strahlgeometrie bei Einstrahlung auf die (11$\bar{2}$2) Wurtzit-Ebene. (b) Raumtemperatur-Absorptionsspektren von (11$\bar{2}$2) GaN für polarisiertes Licht **E** || [1$\bar{1}$0] (⊥c) und **E** || [11$\bar{1}$].*

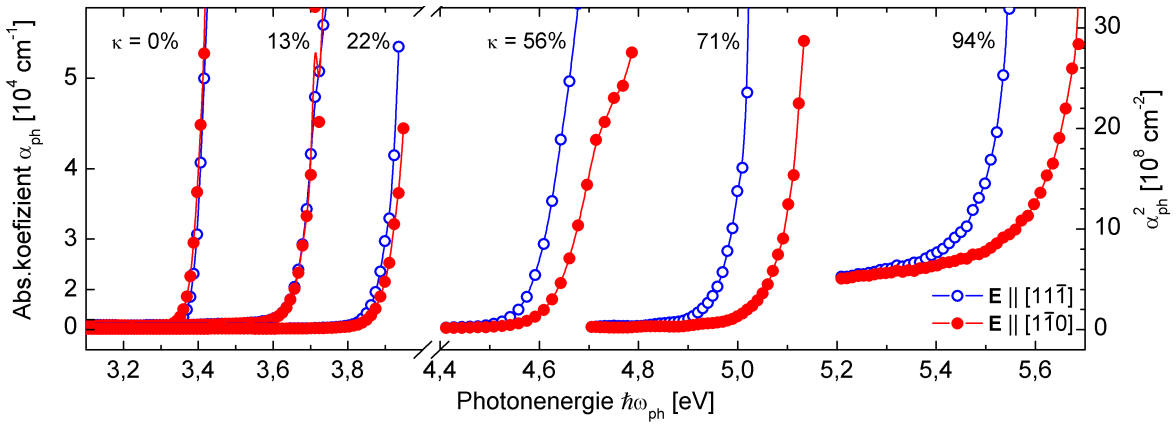

Abb. 6.8: Raumtemperatur-Absorptionsspektren von (11$\bar{2}$2) planaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten mit Aluminiumgehalten zwischen 0% und 94%. Die Proben wurden bei Lichteinfall senkrecht zur Oberfläche mit parallel zur [11$\bar{1}$]- oder parallel zur [1$\bar{1}$0]-Richtung polarisiertem Licht durchstrahlt.

tersuchten (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten mit Aluminiumgehalten (κ) zwischen 0 und 94%. Die offenen Symbole kennzeichnen, die für **E**||[11$\bar{1}$] gemessen Spektren, und die gefüllten Symbole stellen Spektren dar, die für **E**||[1$\bar{1}$0] gemessen wurden. Mehrere Besonderheiten fallen auf:

- Je nach Polarisationsrichtung werden zwei unterschiedliche Absorptionskanten beobachtet, welche mit zunehmendem Aluminiumgehalt in den Schichten zu höheren Energien verschoben werden.
- In Galliumnitrid wird polarisiertes Licht mit **E**||[11$\bar{1}$] bei höheren Energien absorbiert als Licht mit **E**||[1$\bar{1}$0]. Bei einem Aluminiumgehalt von etwa 13% in $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ wird nahezu die gleiche Absorptionsenergie von 3,640 eV für beide Polarisationsrichtungen gemessen. In aluminiumreichen Schichten ist die energetische Reihenfolge der Absorptionskanten umgekehrt zu der von Galliumnitrid.
- Des Weiteren nimmt die Energieseparation der beiden Absorptionskanten mit zunehmenden Aluminiumgehalt kontinuierlich zu.
- Bei der $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Probe mit sehr hohem Aluminiumgehalt von rund 94% ist deutlich ein flach ansteigender Untergrund in den Spektren zu beobachten, welcher mit hoher Wahrscheinlichkeit auf lokale Inhomogenitäten der Materialzusammensetzung und kristalline Defekte in der epitaktischen Schicht zurückzuführen ist.

Bowing-Parameter in semipolarem $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$

Die Abbildung 6.9 zeigt die aus den einzelnen Spektren bestimmten Absorptionsenergien der $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten für beide *in-plane* Polarisationsrichtungen in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung (κ). Im Allgemeinen ist der Verlauf der Absorptionsenergi-

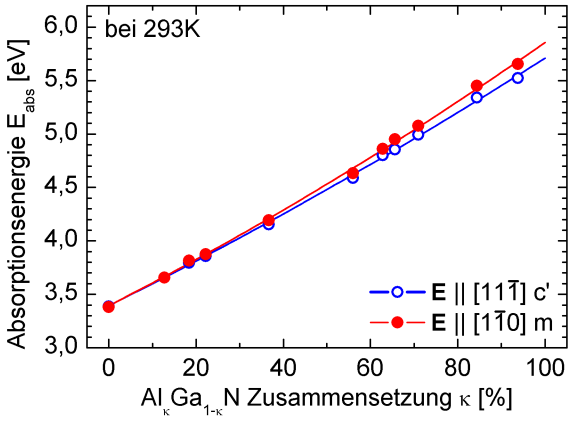

Abb. 6.9: Energien der Absorptionskante von (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt und der Lichtpolarisation $\boldsymbol{E} \parallel [11\bar{1}]$ *oder* $\boldsymbol{E} \parallel [1\bar{1}0]$.

en nicht linear, sondern folgt einer parabolischen Abhängigkeit. Diese wird durch die empirische Gleichung

$$E_{\text{abs}}^{AlGaN}(\boldsymbol{E},\kappa) = \kappa \cdot E_{\text{abs}}^{AlN}(\boldsymbol{E}) + (1-\kappa)\cdot E_{\text{abs}}^{GaN}(\boldsymbol{E}) - b^{AlGaN}\cdot\kappa\cdot(1-\kappa) \qquad (6.9)$$

beschrieben. $E_{\text{abs}}^{AlN}(\boldsymbol{E})$ und $E_{\text{abs}}^{GaN}(\boldsymbol{E})$ sind die Energien der polarisationsabhängigen Absorptionskanten von Aluminiumnitrid und Galliumnitrid, und $b^{AlGaN}(\boldsymbol{E})$ ist der Bowingparamter für $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$. Für Galliumnitrid wurden die experimentell bestimmten Werte verwendet. Die Werte für Aluminiumnitrid wurden durch Interpolation der in Abbildung 6.9 gezeigten $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Absorptionsenergien mit der Gleichung (6.9) bestimmt, da auf Grund von Beschränkungen des verwendeten Versuchsaufbaus polarisationsaufgelöste Absorptionsmessungen an Aluminiumnitrid nicht möglich waren. Auf gleicher Weise wurden die Bowing-Parameter ermittelt, die mit den übrigen Fit-Parametern in Tabelle 6.1 zusammengefasst sind.

Für (11$\bar{2}$2) planares AlN erhält man so Absorptionsenergien von (5,729 ± 0,020) eV ($\mathbf{E} \parallel [11\bar{1}]$) und (5,874 ± 0,023) eV ($\mathbf{E} \parallel [1\bar{1}0]$). Diese Werte liegen deutlich unterhalb der in der Literatur angegebenen Übergangsenergien ins Leitungsband von 5,962 eV (Γ_{7+}, $\mathbf{E} \parallel c$) und 6,183 eV (Γ_9, $\mathbf{E} \perp c$) beziehungsweise 6,193 eV (Γ_{7-}, $\mathbf{E} \perp c$) [Fen13]. Diese wurden mit-

	E_{abs}^{AlN} [eV]	E_{abs}^{GaN} [eV]	b^{AlGaN} [eV]
$\mathbf{E} \parallel [11\bar{1}]$	5,729 ± 0,020	3,387	0,54 ± 0,04
$\mathbf{E} \parallel [1\bar{1}0]$	5,874 ± 0,023	3,378	0,62 ± 0,05
	Interpolation	Experiment	Interpolation

Tabelle 6.1: Experimentell bestimmte und interpolierte Absorptionsenergien E_{abs} *von AlN und GaN, sowie Bowingparameter* b^{AlGaN} *von (11$\bar{2}$2) planarem* $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ *für verschiedene Lichtpolarisationen.*

tels spektraler Ellipsometrie an nominell verspannungsfreien Aluminiumnitrid bei Raumtemperatur bestimmt [Fen13]. Für den Unterschied zwischen den in dieser Arbeit bestimmten Absorptionsenergien und den in der Literatur angegebenen AlN-Werten gibt es mehrere Gründe. Wie bereits in den vorherigen Abschnitten erwähnt, ist das Maximum der Absorption für die Bandkantenenergie nicht genau messbar, weshalb die gemessenen Absorption α_{ph} nur den niederenergetischen Ausläufer der Absorptionskante widerspiegelt. Zudem muss die Bindungsenergie exzitonischer Zustände (um die 50 meV bis 55 meV [Fen13], [Leu09]) und energetisch tieferliegende Zustände an Basalflächenstapelfehlern berücksichtigt werden [Bel11, Net14], die eine zusätzliche Verschiebung der Absorptionskante bedingen. Hinzu kommt ein weiterer Beitrag zur Energieverschiebung auf Grund der anisotropen Dehnung der Schichten.

Aus den Werten der Absorptionsenergie ergeben sich je nach Polarisationsrichtung zwei leicht unterschiedliche Bowing-Parameter. Für die Polarisation $\mathbf{E}\| [1\bar{1}0]$ ($\mathbf{E} \perp c$) erhält man einen Wert b^{AlGaN} von $(0{,}62 \pm 0{,}05)$ eV, der den nahezu vollständig polarisierten Zuständen des Γ_9-Schwerloch- und Γ_7-Leichtlochbandes zugeordnet werden kann. Im Falle parallel zur $[11\bar{1}]$-Richtung polarisierten Lichts ($\mathbf{E} \| [11\bar{1}]$) beträgt der Bowing-Parameter $(0{,}54 \pm 0{,}04)$ eV. Da in diesem Fall die Zustände aller drei Valenzbänder teilpolarisiert sind, ist eine genaue Zuordnung zu einem einzigen Band nicht möglich. Wie Berechnungen in späteren Abschnitten dieser Arbeit noch zeigen werden, ist die Differenz der Bowingparameter hauptsächlich auf die unterschiedlichen Schichtdehnungen zurückzuführen.

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten b^{AlGaN} Werte ordnen sich gut in die sowohl experimentell als auch theoretisch ermittelten Bowingparameter in der Literatur ein. Der Übersichtsartikel von Vurgaftman et al. [Vur03] berichtet über $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Bowing-Parameter von 0 eV [Och99] und über 1,3 eV [Nik00]. Diese Werte wurden zumeist an (0001) c-planaren Schichten und oftmals nur in einem begrenzten Zusammensetzungsbereich ermittelt. Ergebnisse die zu sehr kleinen Bowing-Parametern geführt haben, konnten jedoch nicht reproduziert werden. Im Allgemeinen spiegeln große Bowing-Parameter die schlechte Mischbarkeit von zwei binären Materialien wieder, die insbesondere im mittleren Zusammensetzungsbereich zu starken lokalen Inhomogenitäten führt. Nach Auffassung von Shan et al. und Lee et al. verursachen auf diese Weise Verunreinigungen und Kristalldefekte zusätzliche Zuständen knapp unterhalb der Bandkante, die zu einem größeren Bowing führen [Lee99, Sha98]. Bowing-Parameter, die an $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten gewonnen wurden, welche nicht in diese beiden Kategorien fallen, liegen oftmals im Bereich von 0,5 eV bis 0,9 eV [Jia01, Mey99, Nam04]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen von Duan et al. sowie Van Vechten et al., die Bowing-Parameter b^{AlGaN} zwischen 0,52 eV und 0,72 eV veröffentlichten [Dua08, Vec70].

6.3.2 Valenzbandaufspaltung

Bei den Absorptionsmessungen an semipolarem $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ im vorhergehenden Abschnitt wurde eine gegenseitige energetische Verschiebung der Absorptionskanten und ein Reihen-

folgewechsel für die Polarisation **E**|| [1$\bar{1}$0] (**E**⊥c) und **E**|| [11$\bar{1}$] beobachtet. Die Ursache für diese Charakteristik liegt in der sehr unterschiedlichen Valenzbandstruktur von Galliumnitrid und Aluminiumnitrid nahe des Γ-Punktes der Brillouinzone. Sowohl in GaN als auch AlN wird das Valenzband in drei Subbänder aufgespalten. Wie bereits in Kapitel 6.2.2 erwähnt, befindet sich in Galliumnitrid mit seinem leicht positiven kristallelektrischen Feld das jeweils p_x-p_y-polarisierten HH-Band (Γ_9) und LH-Band (Γ_{7+}) oberhalb des p_z-polarisierten SCH-Bandes (Γ_{7-}). Aluminiumnitrid besitzt hingegen ein vergleichsweise großes negatives kristallelektrisches Feld zwischen -206 meV und -237 meV und eine andere Reihenfolge der Valenzbänder, bei der das oberste Subband p_z-polarisiert ist [Fen13, Pri07, Sed08]. Einige, vor allem experimentelle Veröffentlichungen gehen deswegen davon aus, dass das SCH-Band die beiden anderen Valenzbänder kreuzt und in aluminiumreichen Schichten das oberste Valenzband bildet [Nam04]. Hiergegen sprechen jedoch quantenmechanische Überlegungen, wonach symmetriegleiche Bänder sich nicht kreuzen können. Bei (Al, Ga, In)N haben sowohl LH-Band als auch SCH-Band Γ_7 Symmetrie. Deshalb gehen die meisten theoretischen Veröffentlichungen zu diesem Thema von dem in Abbildung 6.10 (b) dargestellten Bandwechsel mit einer einfachen vermiedenen Kreuzung aus. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt nähert sich dabei zunächst das SCH-Band (Γ_{7-}) dem LH-Band (Γ_{7+}) an und nimmt dessen Position ein, während sich dann dafür das Leichtlochband weiter nach oben verschiebt. Dieses kann das Schwerlochband (Γ_9) kreuzen und bildet somit das oberste Valenzband in AlN, wie in Abbildung 6.10 (c) gezeigt wird. Bei der vermiedenen Kreuzung der beiden Γ_7 Bänder ändert sich jedoch deren Oszillatorstärke, d.h. die Charakteristika der Valenzbandzustände werden jeweils auf das benachbarte Band

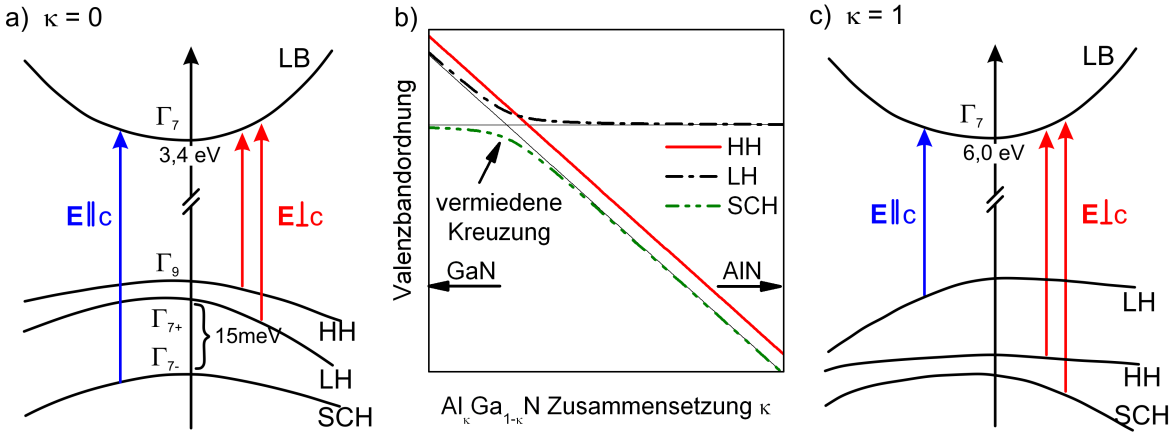

Abb. 6.10: (a) Schematische Darstellung der Bandstruktur nahe des Γ-Punkts von GaN mit dem Leitungsband (LB), Schwerlochband (HH, Γ_9), Leichtlochband (LH, Γ_{7+}) und Kristallfeldaufspaltungslochband (SCH, Γ_{7-}). (b) Wechsel der Subbandreihenfolge in $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und (c) Anordnung der Bänder in AlN. Die Pfeile in (a) und (c) kennzeichnen Interbandübergänge von Elektronen bei Absorption einer Lichtwelle mit ***E***||*c beziehungsweise* ***E***⊥*c.*

übertragen [Gol07, Shi97].[15] Aus diesen Gründen findet in AlN die Absorption von senkrecht zur c-Achse (z-Achse) polarisiertem Lichts ($\mathbf{E} \perp c$) bei niedrigeren Absorptionsenergien statt als für entlang der c-Achse polarisierten Lichts ($\mathbf{E} \| c$), während es sich in GaN umgekehrt verhält.

Die in Abbildung 6.10 dargestellte Verschiebung der Valenzbänder stellt die Prozesse in ungedehnten Material dar. Wie die in dieser Arbeit durchgeführten Röntgenexperimente zeigten (vgl. Kapitel 5), werden die hier untersuchten $(11\bar{2}2)$ planaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Epitaxieschichten jedoch anisotrop triklin verformt. Um den Einfluss der komplexen Dehnung und der Zusammensetzung auf die Bandstruktur und deren Einfluss auf die gemessenen Absorptionsenergien besser beurteilen zu können, ist es erforderlich die Energieeigenwerte der Valenzbänder im Rahmen der **kp**-Theorie zu ermitteln.

Nach dem Model von Pikus und Bir lässt sich der Hamiltonoperator $\hat{H}$ für die Dehnungsabhängigkeit vom Leitungsband und der Valenzsubbänder durch eine 8×8 Matrix ausdrücken [BP#74]. Deren Elemente hängen unter anderem von den Deformationspotentialen, den Scher- und Dehnungskomponenten, sowie der Spin-Bahn-Aufspaltung und der Stärke des kristallelektrischen Feldes ab (vgl. [Suz96, Gho02]). Durch Diagonalisierung dieser Matrix erhält man die Energieeigenwerte des Leitungsbands und der drei Valenzbänder am Γ-Punkt. Basierend auf den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Dehnungswerten und Zusammensetzungen wurden die Energieeigenwerte der Valenzbänder in Zusammenarbeit mit M. Winkler an der Otto-von Guericke Universität in Magdeburg berechnet[16]. Die in die Berechnungen eingehenden Materialparameter wurden aus [Fen13], [Pen05] und [Ish13] entnommen und zwischen den Werten für Galliumnitrid und Aluminiumnitrid linear genähert. Anzumerken ist, dass man deren Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt nicht genau kennt und sich deswegen insbesondere im mittleren Zusammensetzungsbereich eine kleine Unsicherheit ergibt (vgl. Kapitel 5).

In Abbildung 6.11 sind die berechneten Energieeigenwerte der drei Valenzsubbänder in Abhängigkeit des Aluminiumgehalts der $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten für den gedehnten Fall (Symbole) und den relaxierten Fall (Linien) dargestellt. Die Berechnungen bestätigen im Wesentlichen den in den Absorptionsmessungen beobachteten Trend der zunehmenden Energieseparation der Valenzbänder mit dem Aluminiumgehalt. In Aluminiumnitrid (κ = 100%) bildet – wegen der vermiedenen Kreuzung – das Leichtlochband das oberste Subband, dessen Zustände vollständig parallel zur c-Achse polarisiert sind. Nähert man sich galliumreichen Schichten an, nimmt der Abstand der Bänder untereinander weiter ab. Im Vergleichen zu den Energiewerten im ungedehnten Fall sind die Energiewerte durch die Schichtdehnungen ($\varepsilon \sim 10^{-3}$, vgl Kapitel 5.3) um 15 meV bis 25 meV zu niedrigeren Werten, d.h. größeren Abständen zum Leitungsband, verschoben. In den meisten Fällen wirken sich die Dehnung trotz der Anisotropie auf die drei Subbänder bis auf kleinere Variationen glei-

15 Einige Veröffentlichungen, wie zum Beispiel [Aro13] und [Gho02], gehen auch davon aus, dass keines der drei Valenzbänder die jeweils anderen beiden kreuzen kann und es zu zwei vermiedenen Kreuzungen kommt. Die Reihenfolge der Bänder in Aluminiumnitrid ist demnach die gleiche wie in Galliumnitrid und der Wechsel der Polarisationseigenschaften ist ausschließlich auf eine Änderung der Übergangswahrscheinlichkeiten für jedes Subband zurückzuführen.

16 Die **kp**-Rechnungen für unverspanntes Material wurden vom Autor dieser Arbeit durchgeführt.

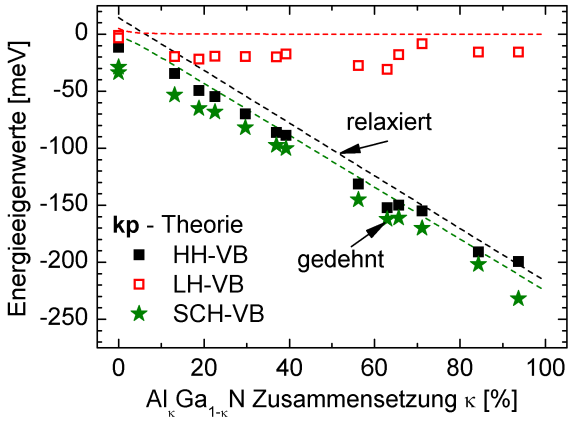

*Abb. 6.11: Energieeigenwerte von Schwer- loch- (HH), Leichtloch- (LH) und Kristallfeldaufspaltungslochband (SCH) am Γ-Punkt von verspanntem (Symbole) und relaxiertem (Linien) (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$. (**kp**-Rechnungen von M. Winkler (gedehnt) und M. Frentrup (relaxiert))*

chermaßen aus. Etwas überraschend ist allerdings die berechnete Valenzbandanordnung in verspanntem (11$\bar{2}$2) GaN (κ = 0%). Während sich in relaxiertem GaN das HH-Band an oberster Stelle und das LH-Band knapp darunter befinden, wechseln durch die kompressive *in-plane* Schichtdehnung diese beiden Bänder bereits ihre Reihenfolge. Beide Bänder sind aber nach wie vor p_x-p_y-polarisiert in GaN, weswegen diese Vertauschung experimentell nicht überprüfbar ist. (Der Polarisationswechsel des LH-Bandes nach der vermiedenen Kreuzung hat noch nicht stattgefunden, wie die Berechnungen später im Abschnitt 6.3.3 noch zeigen werden.)

Die Abbildung 6.12 zeigt die Differenz der experimentell bestimmten Absorptionsenergien von semipolaren (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ für **E**|| [1$\bar{1}$0] und **E**|| [11$\bar{1}$] $\left(\Delta E_{abs} = E_{abs,[11\bar{1}]} - E_{abs,[1\bar{1}0]}\right)$ in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt in der Schicht (offene Symbole). Der Abstand der Absorptionskanten beträgt in GaN rund 9 meV und in AlN rund 150meV. Wie bereits im Abschnitt 6.2.2 für semipolares GaN erwähnt, kann $E_{abs,[11\bar{1}]}$ nicht direkt einem einzelnen Valenzband zugeordnet werden, da die entsprechende Polarisationskomponente Anteile von sowohl **E**|| c als auch **E**⊥c enthält. Um aus den Messwerten den Energieabstand zwischen den Absorptionskanten für (zur c-Achse) vollständig paralleler und senkrechter Polarisation zu ermitteln, muss das Gesetz von Malus berücksichtigt werden. Aus diesem erhält man durch Umstellen der Gleichung folgende Beziehung für den Energieabstand bei vollständiger Polarisation und Teilpolarisation durch:

$$\left(E_{abs,\boldsymbol{E}\|c} - E_{abs,\boldsymbol{E}\perp c}\right) = \frac{1}{\cos^2\Phi}\left(E_{abs}(\boldsymbol{E}(\Phi)) - E_{abs,\boldsymbol{E}\perp c}\right). \qquad (6.10)$$

Mit einem Winkel von 31,8° zwischen der [11$\bar{1}$]-Richtung und [001] c-Richtung[17] sowie $E_{abs}^{AlGaN}(\boldsymbol{E}(\Phi)) = E_{abs,[11\bar{1}]}$ und $E_{abs,\boldsymbol{E}\perp c} = E_{abs,[1\bar{1}0]}$ ergeben sich die in Abbildung 6.12 (a) mit dargestellten Werte. Diese können dem Energieabstand zwischen dem jeweils vollständig p_z-polarisieren Valenzband und dem obersten der beiden vollständig p_xp_y-polarisierten Subbänder zugeordnet werden. In Galliumnitrid ist ΔE positiv und beträgt 10 meV. Bei ei-

17 Beziehungsweise mit sin² 58,2° für den Winkel zwischen der (11$\bar{2}$2) Ebene und der (0001) Basalebene.

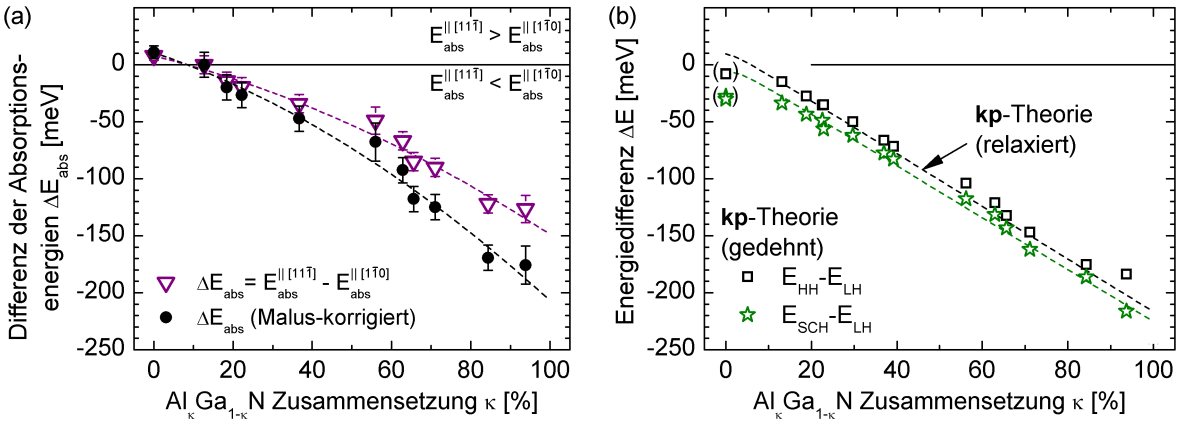

Abb. 6.12: (a) Differenz der Absorptionsenergien in (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten und (b) Differenz der Energieeigenwerte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung κ. (Die Energieeigenwerte für gedehntes Material wurden von M. Winkler berechnet.)

nem Aluminiumgehalt von $\kappa = (12 \pm 1)\%$ wechselt die Reihenfolge der Absorptionskanten (d.h. die Differenz ist Null). Mit weiter zunehmendem Aluminiumgehalt nimmt die Energiedifferenz wieder zu und beschreibt dabei einen leicht parabolischen Verlauf. Dieser ist auf die leicht unterschiedlichen Bowing-Parameter, die für die beiden Polarisationsrichtungen gemessen wurden, zurückzuführen. Für AlN erhält man durch Interpolartion der korrigierten Messwerte eine maximale Separation von (212 ± 20) meV.

Zum Vergleich zeigt die Abbildung 6.12 (b) den durch **kp**-Rechnungen bestimmten Energieabstand zwischen den Valenzbändern in gedehntem (Symbole) und relaxiertem $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Material (Linien) unter Annahme einer linearen Änderung des kristallelektrischen Feldes. In beiden Fällen sind die Werte ungefähr gleich groß, was daran liegt, dass die Dehnung sich nahezu gleichermaßen auf die drei Valenzsubbänder auswirkt. Verglichen mit den experimentell bestimmten Energiedifferenzen, sind die theoretischen Werte etwa 15 meV größer und betragen für AlN zum Beispiel -230 meV zwischen HH- und LH-Band beziehungsweise -240 meV zwischen SCH- und LH-Band. (Die relativ große Abweichung von Experiment und Theorie bei Galliumnitrid täuscht, da sich bei den Absorptionsmessungen durch den Polarisationswechsel das Vorzeichen ändert, bei den Berechnungen aber nicht.)

Bei den Dehnungsmessungen in Kapitel 5.3 wurde eine starke Variation im mittleren Zusammensetzungsbereich beobachtet. Die Berechnungen der Valenzbandabstände zeigen, dass dies zu einem leicht parabolischen Verlauf führt, ähnlich wie es auch in den Experimenten beobachtet wurde. Die Anisotropie der Dehnung ist daher vermutlich einer der Hauptgründe für die leicht unterschiedlichen Bowing-Parameter für unterschiedliche Polarisationsanteile.

6.3.3 Polarisationsaufgelöste Photolumineszenzmessungen

Um den Wechsel der Polarisation bei semipolaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten noch mit einer anderen Messmethode zu untersuchen, wurden polarisationsabhängige Photolumineszenzexperimente an der gleichen Probenserie wie für die Absorptionsmessungen durchgeführt. Die Experimente hierzu erfolgten durch Dr. C. Netzel am Ferdinand-Braun-Institut, Leibniz-Institut für Höchstfrequenztechnik mit dem im Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Aufbau. Ein kleiner Teil der hier gezeigten Ergebnisse sind Bestandteil der gemeinsamen Publikation [Net14].

Ein typisches Tieftemperatur-Photolumineszenzspektrum ist in Abbildung 6.13 am Beispiel von Galliumnitrid dargestellt. Das Emissionsspektrum wird durch mehrere Intensitätsmaxima überlagert. Das Hauptmaximum bei 3,432 eV wird durch Übergänge von Exzitonen hervorgerufen, welche an in hoher Dichte vorkommenden Basalflächenstapelfehlern (BSFs)[18] lokalisiert sind [Res05]. Die im Spektrum bei 3,481 eV zu erkennende Schulter wird als bandkantennahe Emission bezeichnet und umfasst Übergänge von freien und gebundenen Exzitonen [Pas05]. Etwa 90 meV unterhalb dieser beiden Intensitätsmaxima sind Phononenreplika zu sehen. Diese entstehen durch Wechselwirkungen mit Phononen, welche zu einer Rotverschiebung der BSF- und D^OX-Emission um die Phononenenergie führt. Des Weiteren tragen auch noch Exzitonen, welche an Versetzungen und Stapelfehlern der a-Ebenen, sowie an kubische Einschlüssen und Oberflächendefekten gebunden sind, zum Untergrund des Lumineszenzspektrums zwischen 3,25 eV und 3,35 eV bei [Liu05, Res05, Rie96].

Die $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Lumineszenzspektren wurden jeweils einmal für Licht mit $\mathbf{E}\| [1\bar{1}0]$ und mit $\mathbf{E}\| [1\bar{1}0]$ gemessen. Deutlich ist zu erkennen, dass in Galliumnitrid bei 10 K die Emission mit $\mathbf{E}\| [1\bar{1}0]$ etwa doppelt so intensiv ist wie die Emission mit $\mathbf{E}\| [11\bar{1}]$. Aus der spektral integrierten Intensitäten der BSF-Hauptemission wurde der Polarisationsgrad *P,* wie in Kapitel 3.2.2 erläutert, bestimmt. Dieser ist in Abbildung 6.14 (a) für galliumreiche

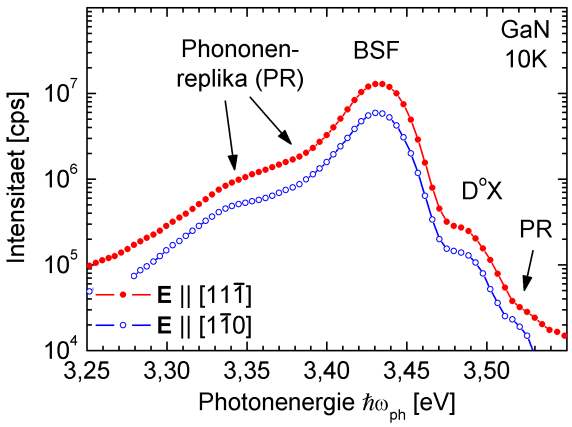

Abb. 6.13: Tieftemperatur-Photolumineszenzspektrum von GaN in der Umgebung der Bandlückenenergie. (Messung von Dr. C. Netzel)

18 Bei den in dieser Arbeit untersuchten semipolaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten liegt die typische Dichte an BSFs in der Größenordnung von $4 \cdot 10^5\,cm^{-1}$ (siehe Seite 84).

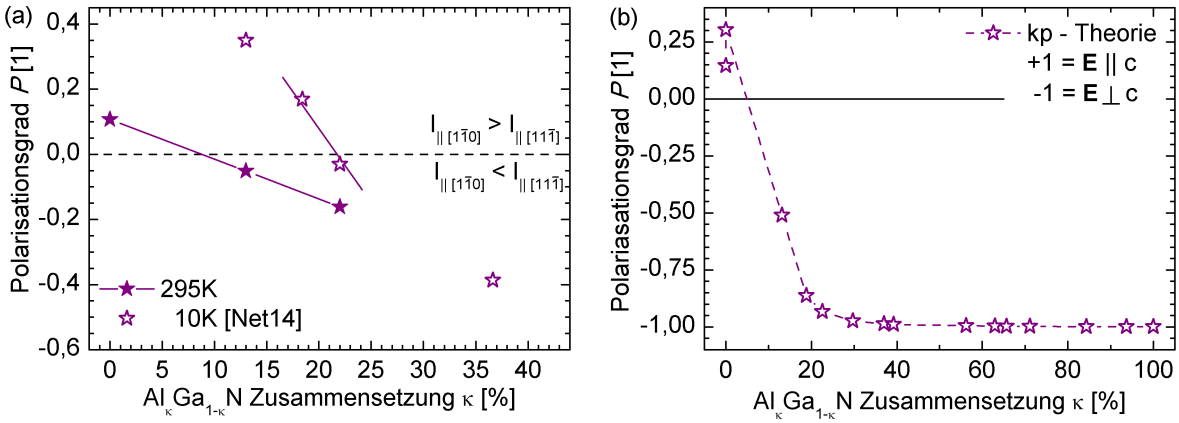

*Abb. 6.14: (a) Bei Raumtemperatur gemessener Polarisationsgrad P in (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung κ. (Messungen von Dr. C. Netzel). (b) Berechneter Polarisationsgrad für Übergänge aus dem jeweils obersten Valenzband in verspanntem Material. (**kp**-Rechnungen von M. Winkler)*

$Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dargestellt. Bei Raumtemperatur beträgt der Polarisationsgrad von Galliumnitrid etwa 0,11und nimmt mit zunehmendem Aluminiumgehalt (κ) in der epitaktischen Schicht auf rund -0,16 für $\kappa = 22\%$ stetig ab. Die dominante Polarisation wechselt bei ungefähr $\kappa = (9 \pm 1)\%$, und das Verhältnis der Intensitäten für die jeweiligen Polarisationskomponenten kehrt sich um. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Absorptionsmessungen, bei denen ein Wechsel der Polarisation für $\kappa = (12 \pm 1)\%$ beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 6.3.1). Für die nur geringfügige Abweichung von Photolumineszenz- und Absorptionsmessungen gibt es mehrere Ursachen. Während bei Absorptionsmessungen die gesamte Schicht absorbiert, werden bei Photolumineszenzmessungen nur oberflächennahe Regionen zur Emission angeregt. Diese sind durch Aufrauung der Oberfläche teilrelaxiert und dadurch etwas weniger gedehnt (vgl. Kapitel 5.5). Auch können räumliche Inhomogenitäten von Kristalldefekten und der Konzentration von Aluminium (bzw. Gallium) eine Rolle spielen. Dies würde örtlichen Minima der Bandlückenenergie verursachen, an denen freie Ladungsträger lokalisiert sind.

Weitergehende Tieftemperatur-Photolumineszenzuntersuchungen zeigen in Abbildung 6.14 (a) (offene Symbole), dass der Polarisationsgrad stark von der Temperatur abhängt. So wurde bei einer Temperatur von 10 K der Polarisationswechsel erste bei einem Aluminiumgehalt von ungefähr $\kappa = (21 \pm 2)\%$ beobachtet. Zudem ändert sich die Polarisation stärker als es bei Raumtemperatur der Fall ist. Die Ursache für die Temperaturabhängigkeit von *P* ist noch nicht vollständig verstanden. Ein entscheidender Faktor ist aber die unterschiedliche thermische Besetzungsdichte der Valenzsubbänder bei 10 K und bei Raumtemperatur. Mit zunehmender Temperatur wird nicht nur das oberste Valenzband besetzt, sondern auch die energetisch darunterliegenden Subbänder. Gerade nahe des Kreuzungspunkts ist der energetische Abstand der Valenzsubbänder so klein, dass *P* sehr stark von der Temperatur abhängt. Des Weiteren könnten thermisch induzierte Verspannungen eine Rolle spielen.

Die an den semipolaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ Einzelschichten gefundenen Ergebnisse aus Absorptions- und Photolumineszenzmessungen reihen sich gut in die in der Literatur genannten Werte ein. So berichten mehrere Arbeiten darüber, dass an nahezu unverspannten (0001) c-planaren Einzelschichten der Wechsel der Polarisation im Zusammensetzungsbereich zwischen 8% und 25% stattfindet [Ler02, Nam04, Net12]. Unabhängig von der Kristallorientierung beobachtet man in stark gestreckten Einzelschichten und Heterostrukturen unpolarisiertes Licht erst bei etwas höheren Aluminiumgehalten im Bereich zwischen 25% und 32% [Haz10, Kol10]. Hirayama et al. haben gezeigt, dass die Emission von kompressiv verspannten c-$Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$/AlN Quantengrabenstrukturen mit mehr als 83% Aluminiumanteil stark $\mathbf{E}\perp c$ polarisiert ist [Hir10], obwohl die Emission von unverspannten Material $\mathbf{E} \parallel c$ polarisiert ist. Ähnliche Beobachtungen wie die von Hirayama et al. werden auch von anderen Gruppen wie zum Beispiel [Ban09] und [Pec12] gemacht. Der Literaturüberblick verdeutlicht, dass der Aluminiumgehalt bei dem keine Polarisation auftritt, abhängig von weiteren äußeren Einflüssen sehr stark streut und die Vorgänge in der Bandstruktur von $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ noch nicht vollständig verstanden sind.

In den vorhergehenden Abschnitten wurde der Polarisationswechsel in $Al_kGa_{1-k}N$ experimentell untersucht. Im folgenden Abschnitt soll eine kurzer Vergleich mit theoretischen Berechnungen stattfinden. Hierzu wurde von M. Winkler der Polarisationsgrad für Interbandübergänge aus dem obersten Valenzband mittels **kp**-Theorie und unter Berücksichtigung der Schichtdehnung bestimmt. Der Polarisationsgrad berechnet sich aus den Übergangsmatrixelementen M für Lichtpolarisationen senkrecht ($\mathbf{E}\perp c$) und parallel zur c-Achse ($\mathbf{E} \parallel c$) mit

$$P(\boldsymbol{E}) = \frac{|M_{\perp c}|^2 - |M_{\parallel c}|^2}{|M_{\perp c}|^2 + |M_{\parallel c}|^2} \quad , \tag{6.11}$$

wobei $|M|^2 \propto \left|\langle \Psi^C | \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{p} | \Psi^V \rangle\right|^2$ ist. Für die Elektronenverteilung in den Bändern und die Besetzung der Zustände wurde eine Boltzmann-Verteilung mit Elektronentemperatur von 95 K angenommen. Dies entspricht typischen Eigenschaften bei Tieftemperatur-Photolumineszenzmessungen, bei denen anregungsbedingt die Elektronentemperatur deutlich oberhalb der eigentlichen Probentemperatur liegt. Weitere Details zu den gemachten Annahmen können [Win13] entnommen werden.

Die auf diese Weise berechneten Polarisationsgrade P(**E**) sind in Abbildung 6.14 (b) dargestellt. Da bei den Experimenten P(**E**) auf die [111]-Richtung, bei den Berechnungen jedoch auf die [001] c-Richtung bezogen sind, sind die Absolutwerte nicht direkt miteinander vergleichbar. Deshalb erfolgt an dieser Stelle nur eine phänomenologische Beschreibung. Wie auch in den Experimenten beobachtet, wird die Emission in GaN von Licht mit $\mathbf{E}\perp c$ dominiert ($P>0$). Für einen Aluminiumgehalt oberhalb von $\kappa = 20$ % prognostizieren die Berechnungen vollständig zur c-Achse polarisiertes Licht ($\mathbf{E} \parallel c$, P(**E**) ~ -1). Der Polarisationswechsel findet dabei innerhalb eines sehr engen Zusammensetzungsbereichs statt, der deutlich kleiner ist als bei den Experimenten beobachtet wird. Für $\kappa = 5\%$ wird vollkommen unpolarisiertes Licht P(**E**) = 0 vorhergesagt. Da die Valenzbandreihenfolge und damit der Po-

larisationswechsel unabhängig von der Kristallorientierung ist, sollte man ein solches Verhalten in den Photolumineszenz- und Absorptionsmessungen bei der gleichen Zusammensetzung beobachten. In beiden Fällen wurden unpolarisiertes Licht bzw. polarisationsunabhängige Absorptionsenergien allerdings erst bei einem deutlich höherem Aluminiumanteil von etwa 10% bis 13% (RT) bzw. 21% (10 K, PL-Messungen) beobachtet. In [Win13] diskutiert M. Winkler neben Dehnung und Stauchung weitere mögliche Ursachen für einen bei höheren Aluminiumgehalten (κ) einsetzenden Polarisationswechsel. Dabei kommt er unter anderem zu dem Schluss, dass bei Annahme einer parabolischen (statt linearen) Abhängigkeit des kristallelektrischen Feldes Δ_{CF} die Valenzsubbänder sich erst bei deutlich größeren Werten von κ kreuzen und die Polarisation wechselt. Einen ersten Hinweis hierauf liefern die hier gezeigten experimentellen Ergebnisse.

6.4 Optische Eigenschaften von (11$\bar{2}$2)-planarem $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$

Aluminiumindiumnitrid besitzt eine über einen großen Energiebereich sehr variable Bandlücke und einen deutlich größere Brechungsindexkontrast zu GaN im Vergleich zu $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ [But07]. Gleichzeitig lässt es sich für 18% Aluminiumanteil exakt gitteranpassen zu c-planaren GaN. $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ ist dadurch ein vielversprechendes Material für die Verwendung in zahlreichen optoelektronischen Bauelemente wie etwa für hochreflektierenden $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$/GaN-Bragg-Spiegel, als Mantelschicht von Wellenleitern in Laserstrukturen für den sichtbaren Spektralbereich, UV-Leuchtdioden und UV-Photodetektoren [But07, Cas09, Fel05, Nov14]. In der Literatur veröffentlichte Studien fanden oftmals nur in dem für viele Anwendungen relevanten Zusammensetzungsbereich von um die 80% Aluminiumanteil oder für sehr indiumreiche Schichten statt. Zum mittleren Zusammensetzungsbereich gibt es vergleichsweise wenige Arbeiten, da die kristalline Qualität von entsprechenden epitaktischen $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Sichtstrukturen häufig sehr gering ist. Um die optischen Eigenschaften von $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ auch über einen größeren Bereich näher zu analysieren, wurde eine Serie semipolarer (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Heterostrukturen mit variablen Aluminiumgehalt mit Hilfe der polarisationssensitiven Absorptionsspektroskopie untersucht.

6.4.1 $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ Probenbeschreibung

Die für die optischen Untersuchungen zur Verfügung gestellten semipolare (1122) $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$/AlN-Heterostrukturen mit unterschiedlicher Zusammensetzung wurden mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie in der Arbeitsgruppe von Prof. A. Bhattacharya am Tata Institute for Fundamental Research in Mumbai (Indien) hergestellt. Die Proben bestanden jeweils aus einem (1010) m-planaren Saphir-Substrat, auf welches nach der Nitirdierung zunächst eine etwa 600 nm dicke AlN-Pufferschicht mit (1122) Orientierung gewachsen wurde. Hierauf wurde unter Stickstoffatmosphäre eine rund 250 nm bis 300 nm dicke $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Schicht hergestellt. Um parasitäre Vorreaktionen zu vermeiden wurde ein

relativ niedriger Reaktordruck von 67 mbar gewählt. Bei einem konstanten Angebot der Al- und In-Ausgangsstoffe in der Gasphase von 40% (TMAl) zu 60% (TMIn) wurde der Aluminiumgehalt in den epitaktischen Schichten durch Variation der Wachstumstemperatur zwischen 625°C und 860°C eingestellt. Weitere Details zu den Wachstumsbedingungen sind Gegenstand der gemeinsam eingereichten Veröffentlichung [Hat14]. Die Schichtdicken wurden jeweils mittels Laserreflektometrie während des Wachstums ermittelt. Die chemische Zusammensetzung und der Deformationszustand der $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Schichten wurden mit Hilfe der hochauflösenden Röntgenbeugung nach dem im vierten Kapitel dieser Arbeit vorgestelltem Verfahren bestimmt. Demnach beträgt der Aluminiumgehalt der fünf hier untersuchten Proben zwischen 49% und 95%. Die Dehnungswerten liegen zwischen $-3 \cdot 10^{-3}$ (kompressiv) und $4 \cdot 10^{-3}$ (tensil) entlang der beiden *in-plane* Richtungen parallel zur Oberfläche. Bekanntlich führt das Wachstum von $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ häufig zur Anreicherung von Indium mit zunehmender Schichtdicke, was insbesondere bei dicken Schichten ein Problem darstellt. Wie die Strukturuntersuchungen im Abschnitt 6.4.3 jedoch noch zeigen werden, sind die hier untersuchten Proben für $\kappa \geq 50\%$ von einer vergleichsweise hohen Phasenreinheit geprägt. Für die Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden die polarisationsaufgelöste Absorptionsspektroskopie genutzt. Analog zu Abschnitt 6.3 geht es um die Messung des Bowing-Parameters und des Wechsels der Polarisation, der eng mit dem kristallelektrischen Feld und der Reihenfolge der Valenzbänder verknüpft ist. Um bei den Absorptionsmessungen störende Streuverluste am Saphir-Substrat zu minimieren wurden die Probenrückseiten glatt poliert.

6.4.2 Absorptionsexperimente an $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$

Die Abbildung 6.15 zeigt die Absorptionsspektren für polarisiertes Licht mit $\mathbf{E}\|[11\bar{1}]$ (offene blaue Symbole) und $\mathbf{E}\|[1\bar{1}0]$ (gefüllte rote Symbole) der untersuchten Serie von $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Proben mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt. Bei den untersuchten Proben werden je nach eingestellter Lichtpolarisation unterschiedliche Absorptionskanten beobachtet, deren Anstieg auffallend flach ist. Dies ist sehr wahrscheinlich auf eine starke Inhomogenität und geringe Materialqualität zurück zuführen, auf die im Abschnitt 6.4.3 noch einmal eingegangen wird.

Wie in Abbildung 6.15 zu sehen ist, werden mit abnehmendem Aluminiumgehalt die Absorptionskanten kontinuierlich zu niedrigeren Übergangsenergien verschoben, von etwa 5,4 eV für 95%-iges $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ zu rund 2,2 eV für einen Aluminiumgehalt von 49%. In aluminiumreichen Schichten findet die Absorption von senkrecht zur c-Achse polarisiertem Licht ($\mathbf{E}\|[1\bar{1}0]$) bei höheren Energien statt als Licht, welches Anteile von $\mathbf{E}\|c$ enthält (hier $\mathbf{E}\|[11\bar{1}]$). So beträgt zum Beispiel im Falle von $Al_{0,95}In_{0,05}N$ ($\kappa = 0{,}95$) die Energieseparation zwischen den Absorptionskanten für die beiden Polarisationskomponenten etwa (150 ± 20) meV (vgl. Abb. 6.16). Zu beachten ist, dass die Zustände für den Fall $\mathbf{E}\|[11\bar{1}]$ nicht vollständig polarisiert werden und diese Energie deshalb nicht den tatsächlichen Abstand der jeweils beteiligten Valenzbänder zueinander widerspiegelt. Unter Berücksichtigung des Gesetzes von Malus entspricht dies einer Separation der Valenzbänder von

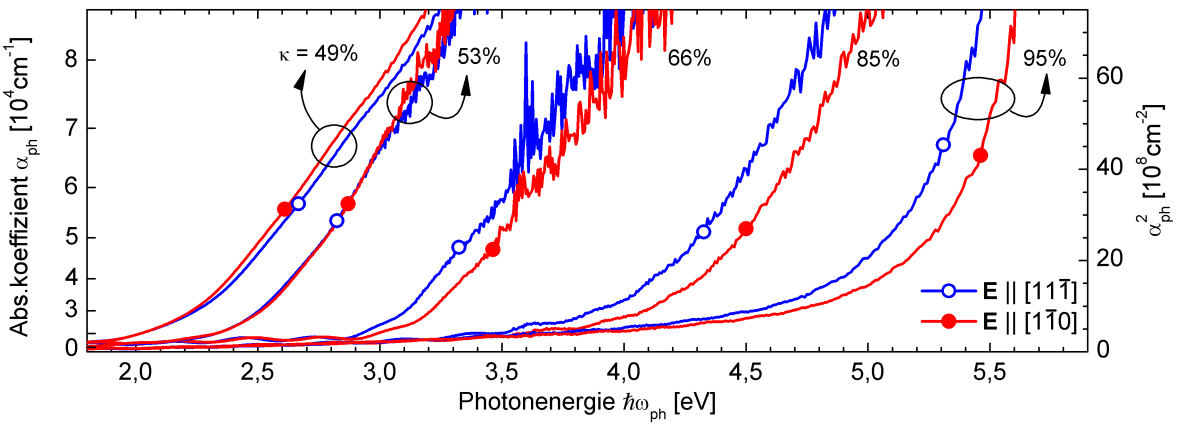

*Abb. 6.15: Raumtemperatur Absorptionsspektren für **E**||[11$\bar{1}$] und **E**||[1$\bar{1}$0] von (11$\bar{2}$2) planaren $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Schichten für Aluminiumanteile (κ) von 49%, 53%, 66%, 85% und 95%. Die Aluminiumgehalte wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt.*

215 meV und ist somit ähnlich groß wie in 90%-igem $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und nur etwas weniger als man für reines Aluminiumnitrid erwarten würde. Mit abnehmendem Aluminiumanteil in $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ nimmt auch diese Energiedifferenz ab. Für $\kappa \approx 53\%$ und einer Absorptionsenergie von rund 2,4 eV überlagern sich beide Absorptionskanten und es findet ein Wechsel der Polarisation statt. In $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Schichten mit $\kappa \approx 49\%$ wird parallel zu [1$\bar{1}$0] polarisiertes Licht bereits bei 50 meV kleineren Energien absorbiert als Licht mit Anteilen von **E** || [001]. Über den weiteren Verlauf der Separation bei noch geringeren Aluminiumgehalten als 49% können keine Aussagen getroffen werden, da kein qualitativ ausreichendes Probenmaterial zur Verfügung stand (siehe Abschnitt 6.4.3). Es ist aber anzunehmen, dass die Energiedifferenz wieder weiter zunimmt.

Der Grund für den Polarisationswechsel liegt – ähnlich wie beim ternären $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ – in dem sehr unterschiedlichen kristallelektrischen Feld Δ_{CF} von den beiden binären Endmaterialien AlN und InN und der dadurch bedingten unterschiedlichen Anordnung der drei Va-

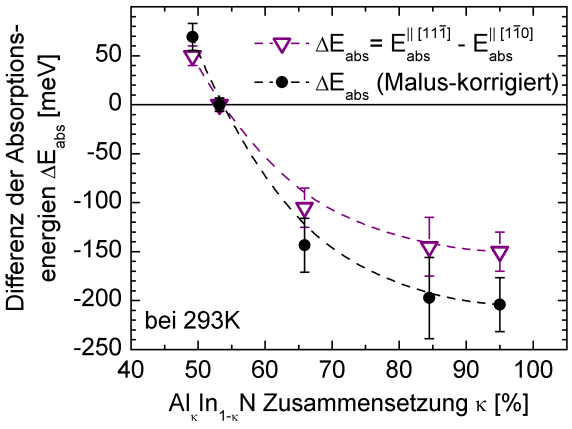

*Abb. 6.16: Energiedifferenz der Absorptionskanten von (11$\bar{2}$2) planaren $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ für **E**||[11$\bar{1}$] und **E**||[1$\bar{1}$0] bei Raumtemperatur.*

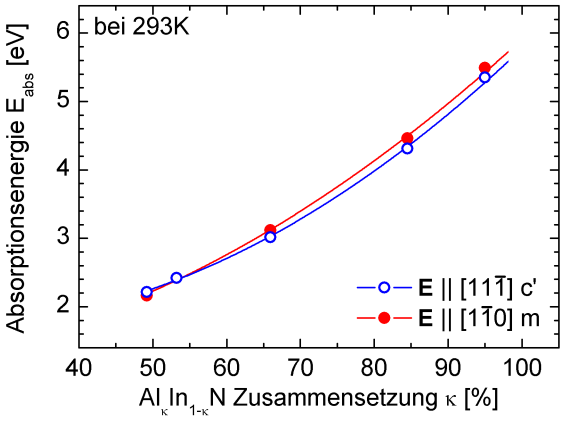

*Abb. 6.17: Energien der Absorptionskante von (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Heterostrukturen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung für **E** || [11$\bar{1}$] und **E** || [$\bar{1}$10] polarisiertes Licht.*

lenzbänder. So ist Δ_{CF} in AlN stark negativ und beträgt rund -220 meV [Fen13], weswegen in AlN das oberste Valenzband durch das Leichtlochband Γ_{7+} gebildet wird. Dieses ist in AlN p_z-polar, während die beiden darunterliegenden Valenzbänder p_x-p_y-polarisiert sind. Entsprechend ist die Übergangsenergie zwischen den Valenzbändern und dem Leitungsband für absorbiertes Licht mit **E**||c geringer als für **E**⊥c (bzw. mit Anteilen hiervon). Bei Indiumnitrid ist man lange Zeit von einer viel zu großen Bandlückenenergie ausgegangen [Tan86, Wes90]. Noch wesentlich weniger ist über die Valenzbandstruktur und deren Zustände bekannt. Erst seit ungefähr 2002 weiß man, dass die Bandlückenenergie rund ~ 0,7 eV beträgt [Dav02, Wu#02]. Wie dem Übersichtsartikel von Vurgaftman und Meyer zu entnehmen ist, variieren die Angaben zur Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{SO} von InN nahe um 10 meV, womit sie sich nur geringfügig von der für AlN unterscheidet [Vur03]. Vom kristallelektrischen Feld Δ_{CF} weiß man im Wesentlichen nur, dass es positive Werte annimmt, und nach theoretischen Berechnungen zwischen 17 meV und 301 meV liegt [Pug99, Wei96, Yeo98]. Die Reihenfolge der Bänder ist daher in sehr indiumreichen $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Strukturen die gleiche wie in Galliumnitrid, mit Schwerlochband (p_xp_y-polar) als oberstes, Leichtlochband (p_xp_y-polar) in der Mitte und Kristallfeldaufspaltungslochband (p_z-polar) als unterstes Valenzband.

Nimmt man einmal den von Goldhahn et al. mittels spektraler Ellipsometrie bestimmten Wert für Δ_{CF} von 24 meV in InN an [Gol06] und geht von einer linearen Änderung von Δ_{CF} mit der Zusammensetzung aus, so verschwindet für einen Aluminiumgehalt von rund 10% das kristallelektrische Feld ($\Delta_{CF} = 0$) und ein Wechsel der Polarisation sollte beobachtet werden. Bisher gibt es nur wenige veröffentlichte Studien, die diesen Wechsel bei $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ experimentell untersucht haben. So beobachtet zum Beispiel Laskar an (11$\bar{2}$0) a-planaren $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Heterostrukturen mit Aluminiumgehalten über den gesamten Kompositionsbereich einen Polarisationswechsel bei ungefähr $\kappa = 0{,}20$ [Las11]. Untersuchungen von Goldhahn et al. an indiumreichen $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Einzelschichten ($\kappa \leq 0{,}29$) deuten hingegen darauf hin, dass dieser Wechsel um 29% Al oder knapp darüber stattfindet [Gol06]. Die bisher veröffentlichten experimentellen Daten liegen teils deutlich oberhalb des (unter den gemachten Annahmen) theoretisch vorhergesagten Wertes. Es ist daher anzunehmen, dass das

kristallelektrische Feld sich nicht linear mit der Zusammensetzung ändert, sondern ebenfalls eine parabolische Abhängigkeit – wie die Bandlückenenergie – aufweist. Über den genauen Bowing-Parameter kann man jedoch nur spekulieren, da hierfür noch zu wenig über $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ und InN bekannt ist.

Die Abbildung 6.17 zeigt die aus den Absorptionsspektren bestimmten Energien der Absorptionskanten von $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Schichten in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung κ für $\mathbf{E} \parallel [11\bar{1}]$ und $\mathbf{E} \parallel [1\bar{1}0]$ polarisiertes Licht. Unter Berücksichtigung der Bandlückenenergie in InN von rund 0,7eV ergeben sich hieraus nach der parabolischen Näherung Bowing-Parameter von $(4{,}07 \pm 0{,}30)$ eV ($\mathbf{E} \parallel [11\bar{1}]$) und $(4{,}36 \pm 0{,}17)$ eV ($\mathbf{E} \parallel [1\bar{1}0]$). Die Differenz zwischen beiden Werten ist vermutlich der anisotropen Dehnung in den Epischichten geschuldet. In der Literatur werden ähnlich große Werte genannt, die typischerweise von 3,1 eV bis 10,3 eV reichen. Diese wurden jedoch oftmals nur in kleinen Kompositionsbereichen nahe der binären Endmaterialien ermittelt [Ash10, Gol06, Sak10, Onu03]. Absorptionsstudien von Terashima et al. an einem etwas umfangreicheren Probenbestand haben für $\kappa \leq 0{,}56$ einen Bowing-Parameter von $(4{,}96 \pm 0{,}28)$ eV ergeben [Ter06]. Ein weiterer Grund für die große Schwankung der in der Literatur berichteter Bowing-Parameter ist auf die so genannte Stokes-Verschiebung[19] zurückzuführen, welche sich insbesondere im mittleren Zusammensetzungsbereich stark auswirkt und rund 1 eV betragen kann. Dadurch sind die mittels Photolumineszenzspektroskopie bestimmten Bowing-Parameter oftmals etwas größer als die aus Absorptionsmessungen bestimmten Werte [But07, Sak10, Wan08].

Unabhängig davon, verdeutlichen die insgesamt recht großen Bowing-Parameter die geringe Mischbarkeit von AlN und InN. Dies ist im Falle des MOVPE-Wachstums unter anderem auch auf die sehr unterschiedlichen Herstellungsbedingungen zurückzuführen. So epitaxiert man AlN üblicherweise bei hohen Temperaturen um die 1100°C und unter Wasserstoffatmosphäre, während man InN eher bei niedrigen Temperaturen um die 530°C und unter Stickstoffatmosphäre wächst [Amb98]. Im folgenden Abschnitt soll daher kurz auf die Möglichkeit der Entmischung in den hier untersuchten $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Proben als Ursache für die großen Bowing-Parameter eingegangen werden.

6.4.3 Strukturelle Inhomogenitäten von $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$

Auf Grund der schlechten Mischbarkeit von Aluminiumnitrid und Indiumnitrid neigt die ternäre Verbindung $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ zur Phasenseparation sowie zur verstärkten Ausbildung von Kristalldefekten und zur Ansammlung von metallischem Indium während des Wachstums. Diese führen oftmals zu einer inhomogenen Verteilung der Zusammensetzung, zu zusätzlichen Zuständen in der Bandlücke und zu einer Ansammlung von Elektronen an lokalen Minima in der Bandstruktur. Dies hat direkten Einfluss auf die optischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Absorptions- und Emissionsenergie und den Bowing-Parameter.

19 Engl. Stokes' shift, energetische Verschiebung zwischen Absorption und Emission von Licht.

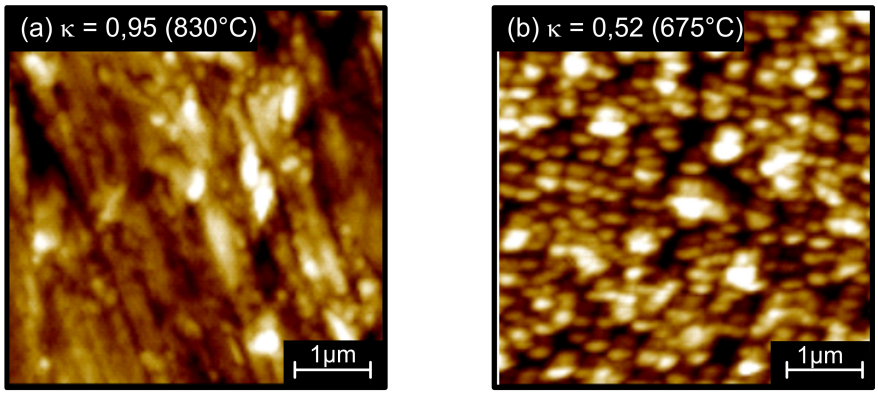

Abb. 6.18: Oberflächenmorphologie von (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Schichten, die sich in der Wachstumstemperatur und dem Aluminiumgehalt in der Schicht unterscheiden. Die Abbildungen wurden mittels Rasterkraftmikroskopie durch S. Subramanian am Tata Institute for Fundamental Research in Mumbai (Indien) aufgenommen.

Ein erstes Indiz für eine starke Inhomogenität liefern die relativ flachen Anstiege der Absorptionskanten in Abbildung 6.15, welche mit abnehmendem Aluminiumgehalt (zunehmendem Indiumgehalt) kleiner werden. Die typische Oberflächenmorphologie der untersuchten (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Schichten ist in Abbildung 6.18 exemplarisch für zwei verschiedene Proben dargestellt. Diese wurden bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen hergestellt und unterscheiden sich daher in ihrem Aluminiumgehalt. Die Oberfläche der Probe mit $\kappa = 0{,}95$ (Abb. 6.18 (a)) ist vergleichsweise glatt und von einem leicht welligen Muster mit einigen wenigen Erhebungen geprägt, wie sie auch typisch für (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ (vgl. Kapitel 5.5) und AlN ist [Ste12]. Bei deutlich geringeren Aluminium- und höheren Indiumanteilen in der Schicht wandelt sich die Morphologie erheblich und wird zunehmend von inselartigen Strukturen mit einigen 100 nm Durchmesser geprägt (Abb. 6.18 (b) für $\kappa = 0{,}52$). Bei diesen Strukturen könnte es sich zum Beispiel um Inseln mit hohem Indiumanteil oder um Kristallite mit anderer Orientierung als die Schicht selber handeln. Es könnte aber auch metallisches Indium sein, das während des Wachstums aufschwimmt und Tröpfchen an der Oberfläche bildet.

Um die (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Schichtstrukturen hinsichtlich der Bildung anderer Kristallorientierungen und einer möglichen Phasenentmischung zu untersuchen, wurden symmetrische ϑ-2ϑ-Röntgenmessungen für Beugungswinkel ϑ zwischen 5° und 65° mit einem offenem Detektor durchgeführt. Die Abbildung 6.19 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt dieser Intensitätsprofile im Bereich nahe des symmetrischen (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Reflexes für verschiedene Proben mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten. Markiert sind die theoretische Lage der Reflexe von (30$\bar{3}$0) Saphir, (11$\bar{2}$2) AlN und InN, sowie einiger ausgewählter Reflexe von metallischem Indium in diesem Winkelbereich. Deutlich sind drei unterschiedliche Intensitätsmaxima – teils als Schulter, teils als einzelne voneinander getrennte Reflexe – zu erkennen. Der sehr intensive, schmale Reflex bei 34,11° wird vom Saphir-Substrat verursacht und der Reflex bei 35,71° stammt von der (11$\bar{2}$2) AlN-Pufferschicht. Die (11$\bar{2}$2)

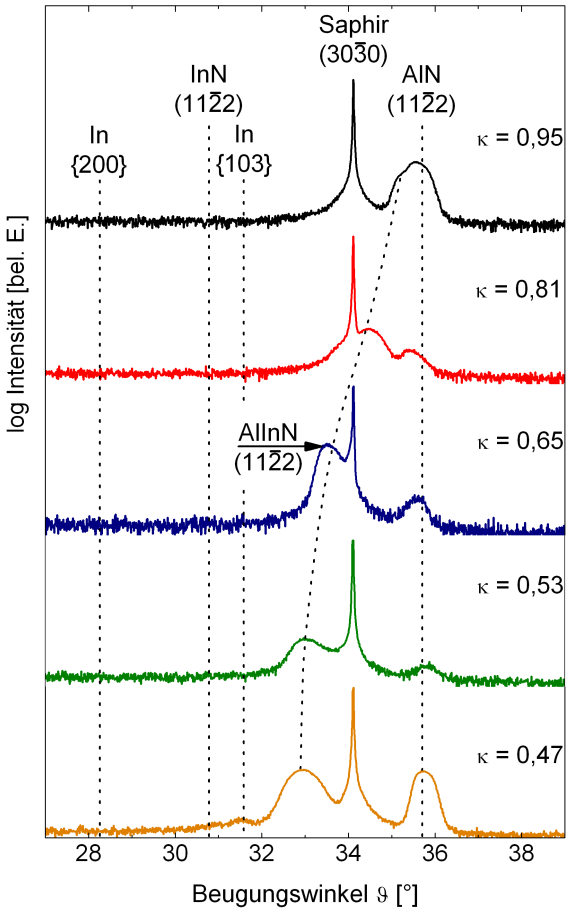

Abb. 6.19: ϑ-2ϑ Röntgenmessungen in der Umgebung des symmetrischen (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Reflexes für Aluminiumkonzentrationen zwischen $\kappa = 0.95$ und $\kappa = 0,47$. Markiert sind die theoretische Lage der Reflexe Saphir, AlN und InN, sowie von metallischem Indium.

$Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Schicht verursacht den dritten Beugungsreflex. Dieser verschiebt sich mit abnehmendem Aluminiumgehalt in der Schicht zu kleineren Beugungswinkel in Richtung der zu erwarten Position des (11$\bar{2}$2) InN Reflexes. Obwohl die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen auf eine abnehmende Materialqualität und Inhomogenitäten an der Oberfläche hindeuten, konnten bei keiner der untersuchten Proben weitere Beugungsreflexe von anderen hexagonalen Kristallorientierungen, wie etwa der (1$\bar{1}$00) oder (1$\bar{1}$03) Orientierung, nachgewiesen werden. Zudem ändert sich für Aluminiumgehalte oberhalb von $\kappa > 50\%$ die Verbreiterung des symmetrischen (11$\bar{2}$2) Beugungsreflexes nur geringfügig mit der Zusammensetzung, was auf eine annähernd gleichbleibende Homogenität innerhalb der Schicht hinweist. Bei der Probe mit einer Aluminiumkonzentration unterhalb von $\kappa \leq 50\%$ beobachtet man hingegen eine deutliche Verbreiterung des (11$\bar{2}$2) Reflexes als auch einen leichten Ansatz des {103} Indiumreflexes bei etwa 31,6°. Letztere deutet auf metallisches Indium hin, welches in geringem Umfang in der Schicht eingeschlossen oder an der Oberfläche angesammelt ist. Wie die höher aufgelöste Messung des (11$\bar{2}$2) Reflexes in Abbildung 6.20 zeigt, wird dieser durch mehrere Maxima überlagert. Die Maxima sind unterschiedlichen kristallinen Phasen zuzuordnen. Da die Gesamtverspannung in der Schicht insgesamt sehr niedrig ist, muss es sich um Phasen leicht unterschiedlicher Stöchiometrie von $\kappa \sim 0,45$ und

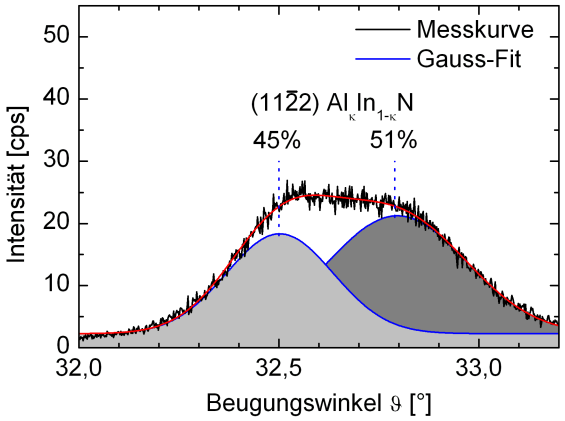

Abb. 6.20: Die ϑ-2ϑ-Röntgenmessungen des (11$\bar{2}$2) $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Reflexes für hohe Indiumgehalte (niedrige Aluminiumgehalte) $\kappa \sim 0.47$ zeigt zwei überlagerte Reflexe durch Entmischungen. (Röntgenmessung in Zusammenarbeit mit N. Hatui (TIFR) aufgenommen.)

$\kappa \sim 0{,}51$ handeln. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen auch Hums et al., welche das MOVPE-Wachstum von c-planaren $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ untersucht haben. Sie beobachteten an nur wenige 10nm dicken Dünnschichten Phasenseperationen für Aluminiumgehalte unterhalb von 68% [Hum07]. Anscheinend ist dies der Bereich, ab dem sich AlN und InN nicht mehr mischen lassen und es zur Endmischung in mehrere Phasen kommt.

Die morphologischen Untersuchungen und die Röntgenmessungen haben gezeigt, dass die $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Proben von gewissen Inhomogenitäten geprägt sind, die mit abnehmendem Aluminiumgehalt (zunehmendem Indiumgehalt) stärker ausgeprägt sind. Es ist daher davon auszugehen, dass insbesondere im mittleren Zusammensetzungsbereich die optischen Eigenschaften hierdurch mit beeinflusst werden. Der Grad der Entmischung ist jedoch gering genug, sodass sich an den beobachteten Tendenzen der Absorptionseigenschaften, wie zum Beispiel dem Wechsel der Polarisation, keine wesentlichen Abweichungen hierdurch ergeben sollten.

6.5 Zusammenfassung der optischen Übergänge in ternären Nitridhalbleitern

In diesem Kapitel wurden die optischen Übergänge in Galliumnitrid und den beiden ternären Materialien $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ experimentell mittels polarisationsaufgelöster Spektroskopiemethoden und theoretisch im Rahmen der **kp**-Theorie untersucht. Bei diesen Materialien unterscheiden sich optische Übergänge zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband in ihrer Energie und hängen stark von der Materialzusammensetzung und der Polarisation der beteiligten Lichtwelle ab. Der Grund hierfür liegt am kristallelektrischen Feld und der Spin-Bahn-Aufspaltung, die das oberste Valenzband am Γ-Punkt in drei Subbänder mit unterschiedlich polarisierten Zuständen aufspaltet.

Die durchgeführten Absorptionsexperimente an relaxierten GaN-Substraten haben gezeigt, dass bei Transmission entlang der c-Achse unabhängig von der Polarisation die gleichen Absorptionsenergien gemessen werden. Dies ist auf den rotationssymmetrischen Dipolcha-

rakter der Valenzbänder und des Leitungsbandes um die c-Achse zurückzuführen. Die dabei bestimmte Übergangsenergie von rund 3,320 eV liegt etwas unterhalb der zu erwartenden Bandlückenenergie, was unter anderem durch Übergänge aus bandkantennahen exzitonischen Zuständen verursacht wird. Des Weiteren ist dies der Tatsache geschuldet, dass je nach Dicke der Probe nur der niederenergetische, flach ansteigende Teil der Absorptionskante experimentell messbar ist. Durch Differenzmessungen und für bestimmte Messgeometrien bekommt man jedoch ein realistisches Bild von den energetischen Abständen in der Bandstruktur.

Bei Transmission einer nichtpolaren Kristallebene erhält man für linear polarisiertes Licht zwei unterschiedliche Absorptionsenergien, deren maximale Differenz für $\mathbf{E} \parallel c$ und $\mathbf{E} \perp c$ beobachtet wird. In Galliumnitrid beträgt diese Differenz rund (15 ± 3) meV, was in etwa dem Abstand zwischen den Valenzbändern am Γ-Punkt in der Bandstruktur entspricht. Hierbei ist die Übergangsenergie für Lichtwellen mit $\mathbf{E} \perp c$ etwas geringer als für $\mathbf{E} \parallel c$, da das p_x-p_y-polarisierte Schwerloch- und Leichtlochband oberhalb des p_z-artigen Kristallfeldaufspaltungslochbandes liegen. Für Licht, das nicht genau senkrecht oder parallel zur c-Achse polarisiert ist, beobachtet man eine kontinuierliche Verschiebung der Absorptionskante. Diese Verschiebung ist auf die unvollständige Polarisation der Valenzbandzustände durch die absorbierte Lichtwelle zurückzuführen, wobei die Energieeigenwerte der Subbänder unabhängig von diesem Polarisationseffekt sind. Beschrieben werden kann dies durch das Gesetz von Malus. Der Vergleich von **kp**-Theorie und Absorptionsexperimenten an semipolarem GaN zeigt, dass dieses Gesetz nicht nur für den Polarisationswinkel (bezüglich der c-Achse) innerhalb der Durchstrahlungsebene sondern auch für den Winkel zwischen optischer Achse und c-Achse gilt. Dadurch ist es möglich auch in semipolaren Kristallorientierungen aus der Differenz der Absorptionsenergien auf die Energieabstände in der Valenzbandstruktur zu schließen.

Die Abbildung 6.21 (a) gibt einen Überblick über die optischen Übergänge in den Nitridhalbleitern $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$, $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ und $In_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung κ und der Gitterkonstante a. Die Kurvenverläufe zwischen den binären Endmaterialien sind jeweils in Schritten von $\Delta\kappa = 20\%$ unterteilt. Die Übergangsenergie ändert sich jeweils nicht linear, sondern folgt einem parabolischen Verlauf. Für $In_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ wurde der Verlauf aus Literaturdaten nach [Wu#09] erstellt.

In $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ wird die Absorptionsenergie mit zunehmendem Aluminiumgehalt zu höheren Energien blau verschoben. Aus Absorptionsmessungen an semipolaren $(11\bar{2}2)$ $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Heterostrukturen mit den beiden Grenzflächenrichtungen $[1\bar{1}0]$ und $[11\bar{1}]$ wurden zwei leicht unterschiedliche Bowing-Parameter für $\mathbf{E} \parallel [1\bar{1}0]$ und $\mathbf{E} \parallel [11\bar{1}]$ ermittelt. Diese ergeben im Mittel einen Wert von $b^{AlGaN} = (0{,}58 \pm 0{,}07)$ eV. Der Abstand zwischen vollständig polarisierten Valenzbändern wurde sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht und dabei eine recht gute Übereinstimmungen gefunden. Nach den Absorptionsmessungen liegen zum Beispiel in AlN das p_z-polarisertem Leichtlochband und das erste p_xp_y-polarisierte Subband (Schwerlochband) (212 ± 20) meV auseinander. Theoretische Berechnungen gehen von 229 meV (bzw. 239 meV zum zweiten p_xp_y-polarisiertem Valenzband (dem SCH-Band)) aus.

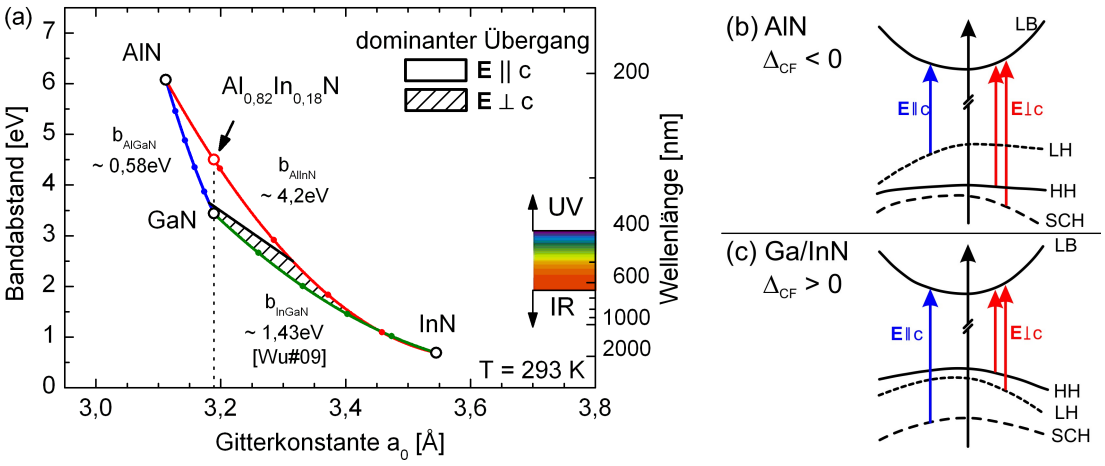

*Abb. 6.21: (a) Übergangsenergie und a-Gitterkonstante der hexagonalen Nitridhalbleiter bei Raumtemperatur. Markiert sind die markanten Punkte der binären Endmaterialien AlN, GaN und InN sowie von $Al_{0,82}In_{0,18}N$, welches gitterangepasst zu c-planarem GaN ist. Die weiße (schraffierte) Fläche stellt den Zusammensetzungsbereich dar, in dem das oberste Valenzband p_z-artigen (p_x-p_y-artigen) Charakter hat und z.B. die Emission überwiegend **E**||c (**E**⊥c) polar ist. (b) und (c) zeigen für diese Bereiche schematisch die Anordnung der Valenzbänder in der Bandstruktur nahe des Γ-Punkts.*

In $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ ist die Kompositionsabhängigkeit der Übergangsenergie deutlich nicht-linearer als in $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$. So wurde an semipolaren $(11\bar{2}2)$ Heterostrukturen mit $\kappa \geq 0{,}45$ und unter Berücksichtigung der InN-Bandlücke von rund 0,7 eV [Dav02] ein Bowing-Parameter von $(4{,}22 \pm 0{,}22)$ eV experimentell ermittelt. Dadurch ergibt sich in dem für viele Anwendungen relevanten ultravioletten Spektralbereich bereits bei geringer Änderung der Stöchiometrie eine große Änderung der Übergangsenergie. Fügt man zum Beispiel nur 10% Indium zu Aluminiumnitrid hinzu, so ändert sich die Übergangsenergie um rund 1 eV. Für $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ mit $\kappa = 0{,}82$, welches gitterangepasst auf c-planarem GaN wächst, beträgt die Übergangsenergie 4,50 eV. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Zeitschriftenartikel von Carlin et. al., welche eine Übergangsenergie von um die 4,4 eV für diese Zusammensetzung angeben [Car05].

Die in diesem Kapitel beschriebenen polarisationsaufgelösten Transmissionsspektroskopiemessungen an $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ erlauben einen Rückschluss auf die Polarisation des obersten Valenzbandes für das gesamte Gruppe-III-Nitridsystem. AlN besitzt ein stark negatives kristallelektrisches Feld, weswegen in AlN die Zustände des obersten Valenzbandes p_z-polarisiert sind und die beiden darunter liegenden Subbänder p_x-p_y artigen Charakter haben. Dies ist in Abbildung 6.21 (b) schematisch dargestellt. Wegen dieser Valenzbandreihenfolge ist die Absorptionsenergie für Licht mit mit **E** || c geringer als für Licht mit **E**⊥c. Zudem ist die Emission in aluminiumreichen Schichten stark **E** || c polarisiert. In Galliumnitrid und Indiumnitrid liegt hingegen ein leicht positives kristallelektrisches Feld vor, weswegen bei diesen beiden Materialien die Polarisationsreihenfolge der Valenzbänder

eine andere ist als in AlN. Die obersten beiden Valenzbänder haben p_x-p_y-artigen Charakter und das unterste Subband ist p_z-polarisiert (vgl. Abb. 6.21 (c)). Entsprechend ist auch die Reihenfolge der Absorptionskanten und die dominante Polarisation der Emission eine andere in gallium- und indiumreichen Schichtstrukturen. Bei den ternären und quaternären Verbindungshalbleitern wird folglich ein Wechsel der Polarisation erwartet. Die durchgeführten Photolumineszenz- und Absorptionsexperimente haben gezeigt, dass in $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ dieser Wechsel bei $\kappa = (0{,}11 \pm 0{,}02)$ stattfindet. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimente an semipolarem $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ wurde die Änderung der Polarisatoion bei etwa $\kappa = 0{,}53$ beobachtet. Durch lineare Näherung zwischen diesen beiden Punkten ergeben sich die beiden in Abbildung 6.21 (a) weiß beziehungsweise schraffiert dargestellten Bereiche der dominanten Polarisation in nahezu relaxiertem Material. Für das Design und die Simulation von optischen Bauelementen ist die Kenntnis dieser Bereiche von großer Bedeutung, da insbesondere die Emission, die wellenleitenden Eigenschaften und die Lichtextraktion, und als deren Folge die Bauelementeffizienz sehr stark von der Polarisation und den jeweiligen Übergangsenergien abhängen [Cas09, Kol10, Nor12, Nov14].

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die strukturellen und optischen Eigenschaften von epitaktisch hergestellten $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ Schichten mit semipolarer Orientierung untersucht.

Bei solchen Orientierungen führt der Herstellungsprozess durch anisotrope Dehnungen und Scherungen zu einer komplexen triklinen Deformation des normalerweise hexagonalen Kristallgitters. Um diese zu analysieren wurde ein Röntgenverfahren erarbeitet, mit dem die Gitterparameter, die Zusammensetzung und der Dehnungs- sowie Verspannungszustand sehr genau bestimmt werden können. Hierzu wurde unter Ausnutzung der Symmetrie und der Kleinwinkeldeformation eine lineare Gleichung für den Netzebenenabstand in solch verspannten Schichten hergeleitet, die nur von vier Parametern abhängt. Diese diente zur Modellierung des Kristallgitters an Hand von Röntgenmessungen. Neben dem allgemeinen Vorgehen beim hochauflösenden Messen wurde die Auswahl geeigneter Röntgenreflexe diskutiert. Zur Berechnung von Dehnung und chemischer Zusammensetzung semi- bzw. nichtpolarer ternärer Verbindungshalbleiter mit $(hh\bar{2}\bar{h}\,l)$ und $(h\bar{h}0\,l)$ Orientierung wurde ein Gleichungssystem aufgestellt. Dazu wurden die elastischen Parameter in ein von der jeweiligen Oberflächenorientierung aufgespanntes Koordinatensystem transformiert und die Abmessung der semipolaren Einheitszelle in diesem Koordinatensystem aus den zuvor bestimmten Gitterparametern berechnet. Die Genauigkeit der vorgestellten Methode liegt in der Größenordnung von wenigen 10^{-4} Å für Gitterparameter und unter 0,2% (absoluter Fehler) für chemische Zusammensetzungen. Damit ist die Methode deutlich genauer als die meisten bisher in der Literatur vorgestellten Ansätze und erlaubt selbst sehr kleine Abweichungen der Gitterkonstanten durch Dehnungen zu bestimmen.

Das Verfahren wurde verwendet um eine Serie von $(11\bar{2}2)$ planaren $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten, die auf $(10\bar{1}0)$ m-planaren Saphir-Substraten gewachsen wurden und sich in ihrer Zusammensetzung unterschieden, zu charakterisieren. Die Messungen zeigten, dass die Schichten zum Teil stark anisotropen Dehnungen und Verspannungen innerhalb der Grenzfläche zum Saphir-Substrat unterliegen, die sehr von der Zusammensetzung und den Herstellungsbedingungen der jeweiligen Schicht abhängen. So sind die Schichten zum Beispiel entlang der $[11\bar{1}]$-Richtung, d.h. entlang der geneigten c-Achse, nahezu unabhängig von der Zusammensetzung kompressiv verspannt. Währenddessen ist die Verspannung entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung für galliumreiche Schichten kompressiv und geht in eine tensile Verspannung für hohe Aluminiumgehalte über. In Folge der ungleichmäßigen Verspannung wird das Kristallgitter dieser Schichten kompliziert triklin verformt, was zum Beispiel eine Abweichung von der hexagonalen Symmetrie innerhalb der Basalebene hervorruft.

Als dominante Ursachen für die Verspannungen in den $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten wurden die thermische Fehlanpassung der verwendeten Materialien, sowie die Koaleszenz von Inseln während des Wachstums ausgiebig analysiert und diskutiert. Um die beiden Anteile voneinander zu trennen, wurde die Stärke der thermisch induzierten Verspannung an Hand von Literaturdaten für die Ausdehnungskoeffizienten und die elastischen Konstanten von Saphir, GaN und AlN berechnet. Diese ist kompressiv und unterschiedet sich sowohl für die beiden Grenzflächenrichtungen zum Saphir-Substrat als auch die jeweiligen $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Materialzusammensetzungen nur leicht. Die extreme Abhängigkeit der Verspannungen in $[1\bar{1}0]$-Richtung von den Wachstumsbedingungen und der Zusammensetzung ist daher der wachstumsinduzierten Verspannung zuzuordnen. Diese wird durch die anisotrope Koaleszenz von Inseln unter dem Einbau von Kristalldefekten hervorgerufen und ist auf die Anisotropie der Inseldichte zurückzuführen. Dies wird durch die stark richtungsabhängigen Oberflächenmobilität der jeweils beteiligten Adatome in Folge der besonderen Anordnung der Oberflächenatome innerhalb der $(11\bar{2}2)$-Ebene verursacht. Die auf diese Weise gebildeten Kristalldefekte äußern sich in intrinsischen biaxialen tensilen Verspannungen innerhalb der Schicht, die entlang der beiden Grenzflächenrichtungen zum Substrat unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Zusätzlich wurde an Aluminiumnitrid ein geringer Beitrag einer intrinsischen hydrostatischen tensilen Verspannung gemessen, die auf die Bildung von Punktdefekten zurückzuführen ist. Die intrinsische Gesamtverspannung verursacht Diffusionsprozesse auf der $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Oberflächen, die zu einer leicht welligen Morphologie führen. Wie die Verspannungen zeigen auch die Abmessungen dieser Oberflächenwellen eine starke Abhängigkeit von der Richtung parallel zur Grenzfläche und von der Materialzusammensetzung. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den Wellenperioden und der (theoretischen) Korngröße in der Schicht, die sich aus den gemessenen intrinsischen Dehnungen ergeben, festgestellt.

Unter Berücksichtigung der Dehnungen und Zusammensetzungen wurden die optischen Eigenschaften von GaN, $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ und $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ mittels polarisationsaufgelöster Transmissionsspektroskopie untersucht. Dabei wurden neben der parabolischen Abhängigkeit der Bandübergänge von der Zusammensetzung, die Verschiebung der Valenzsubbänder zueinander in der Bandstruktur und die Polarisation der dominanten Übergänge zwischen oberstem Valenzband und Leitungsband bestimmt. Letztere ist entscheidend für die Lichtauskopplung von UV LEDs. Die Ergebnisse wurden durch Photolumineszenzmessungen und theoretischen **kp**-Rechnungen für gedehntes Material untermauert. Die Experimente an GaN zeigen, dass die optischen Übergänge zwischen dem Leitungsband und durch an Basalflächenstapelfehlern sowie an der Bandkante lokalisierte Exzitonenzustände dominiert werden. Für unterschiedliche Lichtpolarisationen wurden Übergänge aus unterschiedlichen Subbändern angeregt und aus Differenzmessungen deren energetischer Abstand bestimmt. Es zeigte sich dass die Abhängigkeit der Absorptionsenergie vom Polarisationswinkel einem oszillierendem Verhalten folgt, dass durch das Gesetz von Malus beschrieben werden kann und eine unvollständige Polarisation der Zustände als Ursache hat. Für genau senkrecht und genau parallel zur c-Achse polarisiertes Licht ergab sich für GaN die maximale Energiedifferenz von rund (15 ± 3) meV, die dem Abstand zwischen den dann jeweils vollständig polarisierten Valenzsubbändern am Γ-Punkt in der Bandstruktur zuge-

schrieben wurde. Durch Vergleich von Theorie und Experiment wurde nachgewiesen, dass das Gesetz von Malus nicht nur für verschiedene Winkel um die optische Achse, sondern auch für den Winkel zwischen optischer Achse und Kristallachsen gilt. Dadurch war es möglich auch in semipolaren Kristallorientierungen aus der Differenz der Absorptionsenergien auf die Energieabstände in der Valenzbandstruktur zu schließen. Dabei konnte eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen für leicht gedehntes Material gefunden werden. Die in Absorptionsmessungen bestimmten Subbandabstände lagen dabei stets nur wenige 10 meV unterhalb der auf Ellipsometriedaten für GaN und AlN und einer linearen Änderung des kristallelektrischen Feldes beruhenden theoretischen Werten. Für AlN wurde zum Beispiel zwischen dem p_z-polarisierten Leichtlochband und dem obersten p_xp_y-polarisierte Subband (Schwerlochband) ein Abstand von (212 ± 20) meV experimentell durch Fitten der Werte von $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ (bis $\kappa \leq 0{,}95$) bestimmt, während die theoretischen Berechnungen einen Abstand von 229 meV ergaben. Die parabolische Abhängigkeit der Übergangsenergie von der $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Materialzusammensetzung ergab im Mittel ein Bowing-Parameter von $b^{AlGaN} = (0{,}58 \pm 0{,}07)\,eV$.

In $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ ist die Kompositionsabhängigkeit der Übergangsenergie deutlich nicht-linearer als in $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$. So wurde aus den Absorptionsmessungen an semipolaren $(11\bar{2}2)$ Schichten mit $\kappa \geq 0{,}45$ und unter Berücksichtigung der Bandlückenenergie von InN ein Bowing-Parameter von $(4{,}2 \pm 0{,}2)\,eV$ experimentell ermittelt.

Sowohl in $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ wie auch $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ wurde ein Wechsel der Polarisation *P* des obersten Valenzbandes beobachtet, der eng mit der Änderung der Anordnung der Valenzsubbänder in der Bandstruktur verbunden ist. Dieser äußert sich in der unterschiedlichen Reihenfolge der Übergangsenergien bei Absorptionsmessungen und unterschiedlichen Intensitäten der Emission bei Photolumineszenzmessungen. In Aluminiumnitrid und aluminiumreichen Schichten hat das oberste Valenzband p_z-artigen Orbitalcharakter ($\mathbf{p} \parallel c$) und die darunterliegenden Subbänder p_xp_y-artigen Charakter. In sehr galliumreichen $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$-Schichten beziehungsweise indiumreichen $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$-Schichten ist die Reihenfolge umgekehrt, d.h. die Zustände des untersten Bandes sind jeweils p_z-polarisiert. Damit ist klar, dass sich in $In_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ die Bandreihenfolge nicht ändern kann. Dadurch war es möglich, das System der Gruppe-III-Nitridhalbleiter an Hand der gefundenen Ergebnisse vollständig in zwei Bereiche der Lichtpolarisation – parallel und senkrecht zur c-Achse – zu unterteilen. Der Wechsel zwischen beiden Bereichen findet in $Al_\kappa Ga_{1-\kappa}N$ bei $\kappa = (0{,}11 \pm 0{,}02)$ und in $Al_\kappa In_{1-\kappa}N$ bei $\kappa \sim 0{,}53$ statt. Die Bereiche für $Al_\kappa In_\chi Ga_{1-\kappa-\chi}N$ ergeben sich dann durch lineare Näherung zwischen diesen beiden Punkten.

An Hand der in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse konnte ein besseres Verständnis von den strukturellen Eigenschaften und den optischen Übergänge bei den hexagonalen Gruppe-III-Nitridhalbleitern gewonnen und wichtige Materialparameter, wie die Bowing-Parameter und die Bandseparation, bestimmt werden. Zudem gab es bisher nur sehr wenige Arbeiten, die den Polarisationswechsel experimentell und theoretisch für das Materialsystem systematisch untersucht haben. Nichtsdestotrotz bleiben einige Fragen noch ungeklärt, über die weitergehende Untersuchungen genauer Aufschluss geben müssen. So ist zum Beispiel der Bowing-Parameter für $Al_kIn_{1-k}N$ von großen Inhomogenitäten des Materials

bestimmt und mit einer entsprechend großen Unsicherheit behaftet. Die Messungen an $Al_kGa_{1-k}N$ und $Al_kIn_{1-k}N$ deuten zudem auf eine nicht-lineare Abhängigkeit des kristallelektrischen Feldes hin, die jedoch noch nicht ausreichend verstanden ist und in der **kp**-Theorie in der Regel nicht berücksichtigt wird. Außerdem ist es für die genaue Bestimmung der Materialparameter notwendig, den Einfluss der Verspannung auf die optischen Übergänge in stark gedehnten Schichten, wie sie in LED-Heterostrukturen vorkommen, weiter zu untersuchen.

Anhang - Liste der Röntgenreflexe

Liste der Röntgenreflexe von semipolarem (11$\bar{2}$2) AlN, GaN und InN. Für die Berechnungen wurden die Gitterkonstanten a = 3,11197 Å und c = 4,98089 Å für AlN [Pas04], a = 3,18940 Å und c = 5,18614 Å für GaN [Pas04] und a = 3,5390 Å und c = 5,7083 Å für InN [Mal04] angenommen. Der Beugungswinkel ϑ_{hkil} wurde für die Cu Kα_1-Linie (λ = 1,54056 Å [Ber09]) berechnet, Φ_{hkil} ist der Azimutwinkel (*in-plane* Winkel) bei schiefsymmetrischer Messanordnung und für 0° als Referenz für die auf die Oberfläche projezierte c-Achse ([$\bar{1}\bar{1}$1]-Richtung). η_{hkil} ist der Neigungswinkel der beugenden Netzebene relativ zur (11$\bar{2}$2) Oberfläche. Der Einfallswinkel ω ist bei dieser Messanordnung gleich dem Beugungswinkel ϑ.

Reflex	AlN			GaN			InN		
(*hkil*)	ϑ_{hkil} (°)	Φ_{hkil} (°)	η_{hkil} (°)	ϑ_{hkil} (°)	Φ_{hkil} (°)	η_{hkil} (°)	ϑ_{hkil} (°)	Φ_{hkil} (°)	η_{hkil} (°)
(0002)	18,017	0	58,00	17,281	0	58,41	15,657	0	58,20
(0004)	38,213	0	58,00	36,449	0	58,41	32,667	0	58,20
(10$\bar{1}$0)	16,607	134	42,74	16,193	134	42,47	14,556	134	42,60
(01$\bar{1}$0)	16,607	-134	42,74	16,193	-134	42,47	14,556	-134	42,60
(11$\bar{2}$0)	29,673	180	32,00	28,883	180	31,59	25,805	180	31,80
(2$\bar{1}\bar{1}$0)	29,673	108	64,91	28,883	108	64,79	25,805	108	64,85
($\bar{1}$2$\bar{1}$0)	29,673	-108	64,91	28,883	-108	64,79	25,805	-108	64,85
(2$\bar{1}\bar{1}$2)	35,713	132	85,48	34,545	132	84,93	30,809	132	85,21
($\bar{1}$2$\bar{1}\bar{2}$)	35,713	-132	85,48	34,545	-132	84,93	30,809	-132	85,21
(11$\bar{2}$2)	35,713	0	0,00	34,545	0	0,00	30,809	0	0,00
(1$\bar{1}$01)	18,964	66	75,40	18,419	66	75,74	16,574	66	75,57
($\bar{1}$101)	18,964	-66	75,40	18,419	-66	75,74	16,574	-66	75,57
(1$\bar{1}$03)	33,019	+37	63,18	31,712	+37	63,64	28,457	+37	63,41
($\bar{1}$103)	33,019	-37	63,18	31,712	-37	63,64	28,457	-37	63,41

Literaturverzeichnis

[Ada11] A. R. Adams, *Strained-Layer Quantum-Well Lasers*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **17**, 1364 (2011)

[Al+12] T. M. Al Tahtamouni, J. Y. Lin, H. X. Jiang, *Optical polarization in c-plane Al-rich AlN/$Al_xGa_{1-x}N$ single quantum wells*, Applied Physics Letters **101**, 042103 (2012)

[Amb98] O. Ambacher, *Growth and applications of Group III-nitrides*, Journal of Physics D: Applied Physics **31**, 2653 (1998)

[Aro13] A. Arora, S. Ghosh, *Polarization of emission from non-polar III-nitride quantum wells: the influence of confinement*, Journal of Physics D: Applied Physics **47**, 045101 (2014)

[As+09] D. J. As, *Cubic group-III nitride-based nanostructures - basics and applications in optoelectronics*, Microelectronics Journal **40**, 204 (2009)

[As+13] D. J. As, C. Mietze, *MBE growth and applications of cubic AlN/GaN quantum wells*, Physica Status Solidi A **210**, 474 (2013)

[Ash10] T. Aschenbrenner, H. Dartsch, C. Kruse, M. Anastasescu, M. Stoica, M. Gartner, A. Pretorius, A. Rosenauer, T. Wagneru, D. Hommel, *Optical and structural characterization of AlInN layers for optoelectronic applications*, Journal of Applied Physics **108**, 063533 (2010)

[Bak05] T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, P.T. Fini, J. S. Speck, S. Nakamura, *Characterization of Planar Semipolar Gallium Nitride Films on Spinel Substrates*, Japanese Journal of Applied Physics **44**, L920 (2005)

[Bal96] A. Ballato, *Poisson's ratio for tetragonal, hexagonal, and cubic crystals*, IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control **43**, 56 (1996)

[Ban09] R. G. Banal, M. Funato, Y. Kawakami, *Optical anisotropy in [0001]-oriented $Al_xGa_{1-x}N$/AlN quantum wells (x >0.69)*, Physical Review B **79**, 121308(R) (2009)

[BDA06] BDA: *Licensing to Begin for BD-ROM, BD-R and BD-RE*. Consumer Electronic Show 2006, Las Vegas: Blu-ray Disc Association (Pressemitteilung, 5. Januar 2006)

[Bel11] A. Belabbes, L. C. de Carvalho, A. Schleife, F. Bechstedt, *Cubic inclusions in hexagonal AlN, GaN, and InN: Electronic states*, Physical Review B **84**, 125108 (2011)

[Ber09] Onlinedatenbank des Center for X-ray Optics des Lawrence Berkeley National Laboratory (University of California), www.cxro.lbl.gov/optical_constants/ (Oktober 2009)

[Ber97] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*, Physical Review B **56** , R10024 (1997)

[BP#74] G. L. Bir, G. E. Pikus, *Symmetry and Strain Induced Effects in Semiconductors* (John Wiley & Sons, New York, 1974), Standardwerk wird zitiert z.B. in [Gho02, Suz96]

[Bon60] W. L. Bond, *Precision Lattice Constant Determination*, Acta Crystallographica **13**, 814 (1960)

[Bor02] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie* (Springer-Verlag, Berlin, 2002)

[Böt01] T. Böttcher, S. Einfeldt, S. Figge, R. Chierchia, H. Heinke, D. Hommel J. Speck, *The role of high-temperature island coalescence in the development of stresses in GaN films*, Applied Physics Letters **78**, 1976 (2001)

[Br+15] W. H. Bragg, *Bakerian Lecture: X-Rays and Crystal Structure*, Philosophical Transactions of the Royal Society London A **215**, 253 (1915)

[Br#15] W. L. Bragg, W. H. Bragg, *X-rays and crystal structure* (G. Bell and Sons, London, 1915)

[Bre11] H. Bremers, A. Schwiegel, L. Hoffmann, H. Jönen, U. Rossow, J. Thalmair, J. Zweck, A. Hangleiter, *X-ray composition analysis of nonpolar GaInN/GaN multiple quantum well structures*, Physica Status Solidi B **248,** 616 (2011)

[But07] R. Butté, J.-F. Carlin, E. Feltin, M. Gonschorek, S. Nicolay, G. Christmann, D. Simeonov, A. Castiglia, J. Dorsaz, H. J. Buehlmann, S. Christopoulos, G. Baldassarri Höger von Högersthal, A. J. D. Grundy, M. Mosca, C. Pinquier, M. A. Py, F. Demangeot, J. Frandon, P. G. Lagoudakis, J. J. Baumberg, N. Grandjean, *Current status of AlInN layers lattice-matched to GaN for photonics and electronics*, Journal of Physics D: Applied Physics **40**, 6328 (2007)

[Car05] J.-F. Carlin, C. Zellweger, J. Dorsaz, S. Nicolay, G. Christmann, E. Feltin, R. Butté, N. Grandjean, *Progresses in III-nitride distributed Bragg reflectors and microcavities using AlInN/GaN materials*, Physica Status Solidi B **242**, 2326 (2005)

[Cas09] A. Castiglia, E. Feltin, G. Cosendey, A. Altoukhov, J.-F. Carlin, R. Butte, N. Grandjean, *$Al_{0.83}In_{0.17}N$ lattice-matched to GaN used as an optical blocking layer in GaN-based edge emitting lasers*, Applied Physics Letters **94**, 193506 (2009)

[Cob03] C. Cobet, T. Schmidtling, M. Drago, N. Wollschläger, N. Esser, W. Richter, R. M. Feenstra, T. U. Kampen, *Surface termination during GaN growth by metal-organic vapor phase epitaxy determined by ellipsometry*, Journal of Applied Physics **94**, 6997 (2003)

[Cra02] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, S. P. DenBaars, *Structural characterization of nonpolar (11$\bar{2}$0) a-plane GaN thin films grown on (1$\bar{1}$02) r-plane sapphire*, Applied Physics Letters **81**, 469 (2002)

[Cra03] M. D. Craven, A. Chakraborty, B. Imer, F. Wu, S. Keller, U. K. Mishra, J. S. Speck, S. P. DenBaars, *Structural and electrical characterization of a-plane GaN grown on a-plane SiC*, Physica Status Solidi C **0**, 2132 (2003)

[Cul78] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction* (Addison Wesley Publishing Company Inc., Reading (Massachusetts) 1978), Appendix 3, p.501.

[Cul92] A. G. Cullis, D. J. Robbins, A. J. Pidduck, P. W. Smith, *The characteristics of strain-modulated surface undulations formed upon epitaxial Si_xGe_{1-x} alloy layers on Si*, Journal of Crystal Growth **123**, 333 (1992)

[Dad13] A. Dadgar, L. Groh, S. Metzner, S. Neugebauer, J. Bläsing, T. Hempel, F. Bertram, J. Christen, A. Krost, Z. Andreev, B. Witzigmann, *Green to blue polarization compensated c-axis oriented multi-quantum wells by AlGaInN barrier layers,* Applied Physics Letters 1**02,** 062110 (2013)

[Dav02] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, V. V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Aderhold, J. Graul, E. E. Haller, *Band Gap of InN and In-rich $In_xGa_{1-x}N$ alloys ($0.36 < x < 1$)*, Physica Status Solidi B **230**, R4 (2002)

[Det92] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh, I. Akasaki, *Relaxation process of the thermal strain in the GaN/α-Al_2O_3 heterostructure and determination of the intrinsic lattice constants of GaN free from the strain*, Japanese Journal of Applied Physics **31**, L1454 (1992)

[Dua08] Y. Duan, J. Li, S.-S. Li, J.-B. Xia, *Elasticity, band-gap bowing, and polarization of $Al_xGa_{1-x}N$ alloys*, Journal of Applied Physics **103**, 023705 (2008)

[Dun97] D. J. Dunstan, *Strain and strain relaxation in semiconductors*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **8**, 337 (1997)

[Dur11] M. V. Durnev, A. V. Omelchenko, E. V. Yakovlev, I. Yu. Evstratov, S. Yu. Karpov, *Strain effects on indium incorporation and optical transitions in green light InGaN heterostructures of different orientations*, Physica Status Solidi A **208**, 2671 (2011)

[Edw97] N. V. Edwards, S. D. Yoo, M. D. Bremser, T. W. Weeks Jr., O. H. Nam, R. F. Davis, H. Liu, R. A. Stall, M. N. Horton, N. R. Perkins, T. F. Kuech, D. E. Aspnes, *Variation of GaN valence bands with biaxial stress and quantification of residual stress*, Applied Physics Letters **70**, 2001 (1997)

[Eny09] Y. Enya, Y. Yoshizumi, T. Kyono, K. Akita, M. Ueno, M. Adachi, T. Sumitomo, S. Tokuyama, T. Ikegami, K. Katayama, T. Nakamura, *531 nm Green Lasing of InGaN Based Laser Diodes on Semi-Polar {2021} Free-Standing GaN Substrates*, Applied Physics Express **2**, 082101 (2009)

[FA+95] P. F. Fewster, N. L. Andrew, *Absolute Lattice-Parameter Measurement*, Journal of Applied Crystallography, **28**, 451 (1995).

[FC#89] L. B. Freund, E. Chason, *Model for stress generated upon contact of neighboring islands on the surface of a substrate*, Journal of Applied Physics **89**, 4866 (2001)

[Fel05] J.-F. Carlin, J. Dorsaz, E. Feltin, R. Butté, N. Grandjean, M. Ilegems, M. Laügt, *Crack-free fully epitaxial nitride microcavity using highly reflective AlInN/ GaN Bragg mirrors*, Applied Physics Letters **86**, 031107 (2005)

[Fen07] M. Feneberg, K. Thonke, *Polarization fields of III-nitrides grown in different crystal orientations*, Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 403201 (2007)

[Fen13] M. Feneberg, M. F. Romero, M. Röppischer, C. Cobet, N. Esser, B. Neuschl, K. Thonke, M. Bickermann, R. Goldhahn, *Anisotropic absorption and emission of bulk ($1\bar{1}00$) AlN*, Physical Review B **87**, 235209 (2013)

[Fin59] J. D. Finegan, R. W. Hoffman, *Stress anisotropy in evaporated iron films*, Journal of Applied Physics **30**, 597 (1959)

[FKL12] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen*, Bayerische Akademie der Wissenschaften zu München, Sitzungsbereich math.-phys. Kl. (21.04.1912); Nachdrucke: Annalen der Physik **41**, 971 (1913); Annalen der Physik **346**, 971 (2006)

[Fra65] F. C. Frank; *On Miller-Bravais Indices and four-dimensional Vectors*, Acta Crystallographica **18**, 862 (1965)

[Fre10] M. Frentrup, Diplomarbeit, *Epitaxie und Charakterisierung von nicht- und semipolaren Galliumnitrid-Heterostrukturen*, Technische Universität Berlin, Institut für Festkörperphysik (Berlin, Deutschland, 2010)

[Fre11] M. Frentrup, S. Ploch, M. Pristovsek, M. Kneissl, *Crystal orientation of GaN layers on ($10\bar{1}0$) m-plane sapphire,* Physica Status Solidi B **248**, 583 (2011)

[Fre13] M. Frentrup, N. Hatui, T. Wernicke, J. Stellmach, A. Bhattacharya, M. Kneissl, *Determination of lattice parameters, strain state and composition in semipolar III-nitrides using high resolution X-ray diffraction*, Journal of Applied Physics **114**, 213509 (2013)

[Fox12] M. Fox, *Optische Eigenschaften von Festkörpern*, (Oldenbourg Verlag, München, 2012)

[Fuj08] K. Fujito, K. Kiyomi, T. Mochizuki, H. Oota, H. Namita, S. Nagao, I. Fujimura, *High-quality nonpolar m-plane GaN substrates grown by HVPE*, Physica Status Solidi A **205**, 1056 (2008)

[Gao06] M. Gao, S. T. Bradley, Y. Cao, D. Jena, Y. Lin, S. A. Ringel, J. Hwang, W. J. Schaff, L. J. Brillson, *Compositional modulation and optical emission in AlGaN epitaxial films*, Journal of Applied Physics **100**, 103512 (2006)

[Gao99] H. Gao, W. D. Nix, *Surface roughening of heteroepitaxial thin films*, Annual Review of Materials Science **29**, 173 (1999)

[Gho02] S. Ghosh, P. Waltereit, O. Brandt, H. T. Grahn, K. H. Ploog, *Electronic band structure of wurtzite GaN under biaxial strain in the M plane investigated with photoreflectance spectroscopy*, Physical Review B **65**, 075202 (2002)

[Gol06] R. Goldhahn, P. Schley, A. T. Winzer, G. Gobsch, V. Cimalla, O. Ambacher, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, H. Lu, W. J. Schaff, *Detailed analysis of the dielectric function for wurtzite InN and In-rich InAlN alloys*, Physica Status Solidi A **203**, 42 (2006)

[Gol07] R. Goldhahn, C. Buchheim, P. Schley, A. T. Winzer, H. Wenzel, *Optical constants of Bulk Nitrides*, Kapitel 5 in J. Piprek, *Nitride semiconductor devices: principles and simulation* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim 2007)

[Gro91] I. Groczyca, N. E. Christensen, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski, *High pressure phase transition in aluminium nitride*, Solid State Communications **79**, 1033 (1991)

[Gro99] U. Großner, J. Furthmülle, F. Bechstedt, *Initial stages of III-nitride growth*, Applied Physics Letters **74**, 3851 (1999)

[Han09] T. Hanada, *Basic Properties of ZnO, GaN, and Related Materials*, in *Oxide and Nitride Semiconductors - Processing, Properties, and Applications*, Advances in Materials Research **12**, 1-19, (Springer Berlin Heidelberg, 2009)

[Han98] A. Hangleiter, J. S. Im, H. Kollmer, S. Heppel, J. Off, F. Scholz, *The role of piezoelectric fields in GaN-based quantum wells*, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research **3**, 15 (1998)

[Hat12] N. Hatui, A. Das, E. Monroy, A. Bhattacharya, *Anisotropic strain and optical properties of semi-polar (11$\bar{2}$2) GaN epilayers grown on m-plane sapphire*, Poster, 31st International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS), 29. Juli - 03. August 2012, Zürich, Schweiz

[Hat14] N. Hatui, M. Frentrup, A. A. Rahman, A. Kadir, S. Subramanian, M. Kneissl, A. Bhattacharya, *MOVPE growth of semipolar (11$\bar{2}$2) $Al_{1-x}In_xN$ across the alloy composition range ($0 \leq x \leq 0.55$)*, eingereicht beim Journal of Crystal Growth (30. September 2014)

[Haz10] K. Hazu, T. Hoshi, M. Kagaya, T. Onuma, S. F. Chichibu, *Light polarization characteristics of m-plane $Al_xGa_{1-x}N$ films suffering from in-plane anisotropic tensile stresses*, Journal of Applied Physics **107**, 033701 (2010)

[Hea05] S. J. Hearne, S. C. Seel, J. A. Floro, C. W. Dyck, W. Fan, S. R. J. Brueck, *Quantitative determination of tensile stress creation during island coalescence using selective-area growth*, Journal of Applied Physics **97**, 083530 (2005)

[Hea99] S. Hearne, E. Chason, J. Han, J. A. Floro, J. Figiel, J. Hunter, H. Amano, I. S. T. Tsong, *Stress evolution during metalorganic chemical vapor deposition of GaN*, Applied Physics Letters **74**, 356 (1999)

[Hir10] H. Hirayama, N. Noguchi, N. Kamata, *222nm deep-ultraviolet AlGaN quantum well light-emitting diode with vertical emission properties*, Applied Physics Express **3**, 032102 (2010)

[Hoo78] R. Hooke, *Lectures de potentia restitutiva, or of Spring: explaining the power of springing bodies: to which are added some collections,* (Royal Society, London, 1678)

[HS+90] J. M. Hinckley, J. Singh, *Influence of substrate composition and crystallographic orientation on the band structure of pseudomorphic Si-Ge alloy films*, Physical Review B **42** (6), 3546 (1990)

[Hum07] C. Hums, J. Bläsing, A. Dadgar, A. Diez, T. Hempel, J. Christen, A. Krost, K. Lorenz, E. Alves, *Metal-organic vapor phase epitaxy and properties of AlInN in the whole composition range*, Applied Physics Letters **90**, 022105 (2007)

[IRE49] *IRE standards on piezoelectric crystals*, Proceedings of the IRE **37**, 1378 (1949)

[Ish10] R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami, A. A. Yamaguchi, *All deformation potentials in GaN determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress: Definite breakdown of the quasicubic approximation*, Physical Review B **81**, 155202 (2010)

[Ish13] R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami, *Complete set of deformation potentials for AlN determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress*, Physical Review B **87**, 235201 (2013)

[Jam62] R. W. James, *The Crystalline State, Vol. II. - The optical principles of the diffraction of X-rays* (G. Bell and Sons, London, 1962), S. 167-190

[Jia01] H. Jiang, G. Y. Zhao, H. Ishikawa, T. Egawa, T. Jimbo, M. Umeno, *Determination of exciton transition energy and bowing parameter of AlGaN alloys in AlGaN/GaN heterostructure by means of reflectance measurement,* Journal of Applied Physics **89**, 1046 (2001)

[Jia11] T. Jia, S. Zhou, H. Teng, H. Lin, X. Hou, Y. Li, W. Li, J. Wang, J. Liu, J. Huang, K. Huang, M. Zhang, J. Wang und K. Xu, *Nonpolar a-plane GaN films grown on γ-$LiAlO_2$ (302) substrates by low-pressure MOCVD*, Journal of Crystal Growth **318**, 483 (2011)

[Jön12] H. Jönen, H. Bremers, U. Rossow, T. Langer, A. Kruse, L. Hoffmann, J. Thalmair, J. Zweck, S. Schwaiger, F. Schol, A. Hangleiter, *Analysis of indium incorporation in non- and semipolar GalnN QW structures: comparing x-ray diffraction and optical properties,* Semiconductor Science Technology **27**, 024013 (2012)

[Kah11] A. Kahouli, N. Kriouche, J. Brault, B. Damilano, P. Vennegues, P. de Mierry, M. Leroux, A. Courville, O. Tottereau, J. Massies, *GaN/$Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ (11$\bar{2}$2) semipolar nanostructures: A way to get high luminescence effciency in the near ultraviolet range*, Journal of Applied Physics **110**, 084318 (2011)

[Kap07] M. J. Kappers, J. L. Hollander, C. McAleese, C. F. Johnston, R. F. Broom, J. S. Barnard, M. E. Vickers, C. J. Humphreys, *Growth and characterisation of semi-polar (11$\bar{2}$2) InGaN/GaN MQW structures*, Journal of Crystal Growth **300**, 155 (2007)

[Kel97] M. K. Kelly, O. Ambacher, R. Dimitrov, R. Handschuh, M. Stutzmann, *Optical Process for Liftoff of Group III-Nitride Films*, Physica Status Solidi A **159**, R3 (1997)

[Kha05] M.A. Khan, M. Shatalov, H.P. Maruska, H.M. Wang, E. Kuokstis, *III–Nitride UV Devices*, Japanese Journal of Applied Physics **44**, 7191 (2005).

[Kim96] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, *Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN*, Physical Review B **53**, 16310 (1996)

[Kol10] T. Kolbe, A. Knauer, C. Chua, Z. Yang, S. Einfeldt, P. Vogt, N. M. Johnson, M. Weyers, M. Kneissl, *Optical polarization characteristics of ultraviolet (In)(Al) GaN multiple quantum well light emitting diodes*, Applied Physics Letters **97**, 171105 (2010)

[Krö08] H. Kröncke, S. Figge, B.M. Epelbaum, D. Hommel, *Determination of the temperature dependent thermal expansion coef*fic*ients of bulk AlN by HRXRD*, Acta Physica Polonica A **114**, 1193 (2008)

[Kuk08] S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, V. N. Bessolov, B. K. Medvedev, V. K. Nevolin, K. A. Tcarik, *Substrates for epitaxy of Gallium nitride: New materials and techniques*, Reviews on Advanced Materials Science **17**, 1 (2008)

[Kun94] P. Kung, C. J. Sun, A. Saxler, H. Ohsato, M. Razeghi, *Crystallography of epitaxial growth of wurtzite-type thin films on sapphire substrates*, Journal of Applied Physics **75**, 4515 (1994)

[La#11] M. R. Laskar, T. Ganguli, A. A. Rahman, A. Mukherjee, N. Hatui, M. R. Gokhale, A. Bhattacharya, *Distorted wurtzite unit cells: Determination of lattice parameters of nonpolar a-plane AlGaN and estimation of solid phase Al content*, Journal of Applied Physics **109**, 013107 (2011)

[Las11] M. R. Laskar, Dissertation, *MOVPE Growth and Characterization of Non-polar (11$\bar{2}$0) a-plane Group III-Nitrides*, Tata Institute of Fundamental Research (Mumbai, Indien, 2011)

[Lee99] S. R. Lee, A. F. Wright, M. H. Crawford, G. A. Petersen, J. Han, R. M. Biefeld, *The band-gap bowing of $Al_xGa_{1-x}N$ alloys*, Applied Physics Letters **74**, 3344 (1999)

[Ler02] M. Leroux, S. Dalmasso, F. Natali, S. Helin, C. Touzi, S. Laügt, M. Passerel, F. Omnes, F. Semond, J. Massies, P. Gibart, *Optical Characterization of $Al_xGa_{1-x}N$ Alloys ($x < 0.7$) Grown on Sapphire or Silicon*, Physica Status Solidi B **234**, 887 (2002)

[Leu09] R. A. R. Leute, M. Feneberg, R. Sauer, K. Thonke, S. B. Thapa, F. Scholz, Y. Taniyasu, M. Kasu, *Photoluminescence of highly excited AlN: Biexcitons and exciton-exciton scattering*, Applied Physics Letters **95**, 031903 (2009)

[Li+07] S. Li, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, *Room temperature green light emission from nonpolar cubic InGaN/GaN multi-quantum-wells*, Applied Physics Letters **90**, 071903 (2007)

[Liu02] L. Liu, J. H. Edgar, *Substrates for gallium nitride epitaxy*, Materials Science and Engineering: R: (Reports) **37**, 61 (2002).

[Liu05] R. Liu, A. Bell, F. A. Ponce, C. Q. Chen, J. W. Yang, M. A. Kahn, *Luminescence from stacking faults in gallium nitride*, Applied Physics Letters **86**, 021908 (2005)

[Lym09] L. Lymperakis, J. Neugebauer, *Large anisotropic adatom kinetics of nonpolar GaN surfaces: Consequences for surface morphologies and nanowire growth*, Physical Review B **79**, 241308 (2009)

[Mal04] B. Maleyrea, S. Ruffenacha, O. Briota, A. van der Leeb, *Lattice parameters of relaxed wurtzite indium nitride powder obtained by MOCVD*, Superlattices and Microstructures **36**, 527 (2004)

[Mar69] H. P. Maruska, J. J. Tietjen, *The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN*, Applied Physics Letters 1**5**, 327 (1969)

[Meh11] F. Mehnke, *Wachstum und Charakterisierung von AlGaN-basierten UV-LEDs*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin (Berlin, Deutschland, 2011)

[Mey99] B. K. Meyer, G. Steude, A. Göldner, A. Hoffmann, H. Amano, I. Akasaki, *Photoluminescence Investigations of AlGaN on GaN Epitaxial Films*, Physica Status Solidi B **216**, 187 (1999)

[Mil84] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, C. A. Burrus, *Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect*, Physical Review Letters **53**, 2173 (1984)

[Miy08] R. Miyagawa, M. Narukawa, B. Ma, H. Miyake, K. Hiramatsu, *Reactor-pressure dependence of growth of a-plane GaN on r-plane sapphire by MOVPE*, Journal of Crystal Growth **310**, 4979 (2008)

[Mo+09] F. M. Morales, D. González, J.G. Lozano, R. García, S. Hauguth-Frank, V. Lebedev, V. Cimalla, O. Ambacher, *Determination of the composition of $In_xGa_{1-x}N$ from strain measurements*, Acta Materialia **57**, 5681 (2009)

[Mog14] A. Mogilatenko, H. Kirmse, J. Stellmach, M. Frentrup, F. Mehnke, T. Wernicke, M. Kneissl, M. Weyers, *Analysis of crystal orientation in AlN layers grown on m-plane sapphire*, Journal of Crystal Growth **400**, 54 (2014)

[Mor09] M. A. Moram, M. E. Vickers, *X-ray diffraction of III-nitrides*, Reports on Progress in Physics **72**, 036502 (2009)

[Mut97] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. Casey, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, *Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements*, Applied Physics Letters **71**, 2572 (1997)

[Nam04] K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang, *Unique optical properties of AlGaN alloys and related ultraviolet emitters*, Applied Physics Letters **84**, 5264 (2004)

[Nar06] T. Narita, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki, *The surface diffusion of Ga on an AlGaN/GaN stripe structure in the selective MOVPE*, Physica Status Solidi B **243**, 1665 (2006)

[Net12] C. Netzel, A. Knauer, M. Weyers, *Impact of light polarization on photoluminescence intensity and quantum efficiency in AlGaN and AlInGaN layers*, Applied Physics Letters **101**, 242102 (2012)

[Net14] C. Netzel, J. Stellmach, M. Frentrup, M. Winkler, F. Mehnke, T. Wernicke, R. Goldhahn, M. Kneissl, M. Weyers, *Polarization of photoluminescence emission from semi-polar ($11\bar{2}2$) AlGaN layers*, Applied Physics Letter **104**, 051906 (2014)

[Nik00] S. A. Nikishin, N. N. Faleev, A. S. Zubrilov, V. G. Antipov, H. Temkin, *Growth of AlGaN on Si(111) by gas source molecular beam epitaxy*, Applied Physics Letters **76**, 3028 (2000)

[Nix99] W. D. Nix, B. M. Clemens, *Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films*, Journal of Materials Research **14**, 3467 (1999)

[Noh11] Y.-K. Noh, M.-D. Kim, J.-E. Oh, *Reduction of internal polarization fields in InGaN quantum wells by InGaN/AlGaN ultra-thin superlattice barriers with different indium composition*, Journal of Applied Physics **110**, 123108 (2011)

[Nor12] J. E. Northrup, C. L. Chua, Z. Yang, T. Wunderer, M. Kneissl, N. M. Johnson, T. Kolbe, *Effect of strain and barrier composition on the polarization of light emission from AlGaN/AlN quantum wells*, Applied Physics Letters **100**, 021101 (2012)

[Nov14] Homepage der Firma NOVAGAN, *AlInN for Photonics*, http://www.novagan.com/index.php?option=com_content&view=article&id=74&Itemid=80 (Abgerufen am 29.01.2014)

[Och99] T. J. Ochalski, B. Gil, P. Lefebvre, N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, S. Nakamura, H. Morkoç, *Photoreflectance investigations of the bowing parameter in AlGaN alloys lattice-matched to GaN*, Applied Physics Letters **74**, 3353 (1999)

[Oeh13] F. Oehler, M. E. Vickers, M. J. Kappers, R. A. Oliver, *Alloy content determination of fully strained and partially relaxed semi-polar group III-nitrides by x-ray diffraction*, Journal of Applied Physics **114**, 053520 (2013)

[Onu03] T. Onuma, S. F. Chichibu, Y. Uchinuma, T. Sota, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, *Recombination dynamics of localized excitons in $Al_{1-x}In_xN$ epitaxial films on GaN templates grown by metalorganic vapor phase epitaxy*, Journal of Applied Physics **94**, 2449 (2003)

[Par00] S.-S. Park, I.-W. Park, S.-H. Choh, *Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy*, Japanese Journal of Applied Physics **39**, L1141 (2000)

[Par02] S. H. Park, *Crystal orientation effects on electronic properties of wurtzite InGaN/GaN quantum wells*, Journal of Applied Physics **91**, 9904 (2002)

[Pa+99] W. Paszkowicz, *X-ray powder diffraction data for indium nitride*, Powder Diffraction **14**, 258 (1999)

[Pa#99] W. Paszkowicz, J. Adamczyk, S. Krukowski, M. Leszczyński, S. Porowski, J. A. Sokolowski, M. Michalec, W. Łasocha, *Lattice parameters, density and thermal expansion of InN microcrystals grown by the reaction of nitrogen plasma with liquid indium,* Philosophical Magazine A **79**, 1145 (1999)

[Pas04] W. Paszkowicz, S. Podsiablo, R. Minikayev, *Rietveld-refinement study of alluminium and gallium nitrides*, Journal of Alloys and Compounds **382**, 100 (2004)

[Pas05] P. P. Paskov, R. Schifano, B. Monemar, T. Paskova, S. Figge, D. Hommel, *Emission properties of a-plane GaN grown by metal-organic chemical-vapor deposition*, Journal of Applied Physics **98**, 093519 (2005)

[Pas10] T. Paskova, D. A. Hanser, K. R. Evans, *GaN Substrates for III-Nitride Devices*, Proceedings of the IEEE **98**, 1324 (2010)

[Pau60] L. Pauling, *The Natur of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, NY, 3. Auflage, 1960)

[Pau75] P. Paufler, D. Leuschner; *Kristallographische Grundbegriffe der Festkörperphysik* (Akademie-Verlag, Berlin, S. 47 ff., 1975)

[Pea04] S. J. Pearton, B. S. Kang, S. Kim, F. Ren, B. P. Gila, C. R. Abernathy, J. Lin, S. N. G. Chu, *GaN-based diodes and transistors for chemical, gas, biological and pressure sensing*, Journal of Physics: Condensed Matter **16**, R961 (2004)

[Pec12] E. F. Pecora, W. Zhang, J. Yin, R. Paiella, L. D. Negro, T. D. Moustakas, *Polarization Properties of Deep-Ultraviolet Optical Gain in Al-Rich AlGaN Structures*, Applied Physics Express **5**, 032103 (2012)

[Ped08] K. Møller Pedersen, „*Malus, Étienne Louis“*, Artikel in „*Complete Dictionary of Scientific Biography*“, Charles Scribner's Sons, New York (2008). Abgerufen am 5. Januar 2014 von Encyclopedia.com: http://www.encyclopedia.com/doc/1G2-2830902794.html

[Pen05] H. Y. Peng, M. D. McCluskey, Y. M. Gupta, M. Kneissl, N. M. Johnson, *Shock-induced band-gap shift in GaN: Anisotropy of the deformation potentials*, Physical Review B **71**, 115207 (2005)

[Pip07] J. Piprek, *Nitride semiconductor devices: principles and simulation* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2007).

[Plo10] S. Ploch, M. Frentrup, T. Wernicke, M. Pristovsek, M. Weyers, M. Kneissl, *Orientation control of GaN {1122} and {1013} on (1010) sapphire by metal-organic vapor phase epitaxy,* Journal of Crystal Growth **312**, 2171 (2010)

[Plo12] S. Ploch, T. Wernicke, D.V. Dinh, M. Pristovsek, M. Kneissl, *Surface diffusion and layer morphology of (11$\bar{2}$2) GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy*, Journal of Applied Physics **111**, 033526 (2012)

[Poh13] U. W. Pohl, *Epitaxy of Semiconductors: Introduction to Physical Principles* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013)

[Pol96] A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory, *Elastic constants of gallium nitride*, Journal of Applied Physics **79**, 3343 (1996)

[Pri07] G. M. Prinz, A. Ladenburger, M. Schirra, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, *Cathodoluminescence, photoluminescence, and reflectance of an aluminum nitride layer grown on silicon carbide substrate*, Journal of Applied Physics **101**, 023511 (2007)

[Pug99] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand, R. A. Abram, *Electronic structure calculations on nitride semiconductors*, Semiconductor Science and Technology **14**, 23 (1999)

[Rag05] S. Raghavan, J. Acord, J. M. Redwing, *In situ observation of coalescence-related tensile stresses during metalorganic chemical vapor deposition of GaN on sapphire*, Applied Physics Letters **86**, 261907 (2005)

[Rav13] R. Ravash, A. Dadgar, F. Bertram, A. Dempewolf, S. Metzner, T. Hempel, J. Christen, A. Krost, *MOVPE growth of semi-polar GaN light-emitting diode structures on planar Si(112) and Si(113) substrates,* Journal of Crystal Growth **370**, 283 (2013)

[Res05] M. A. Reshchikov, H. Morkoc, *Luminescence properties of defects in GaN*, Journal of Applied Physics **97**, 061301 (2005)

[Ric12] E. Richter, M. Gründer, C. Netzel, M. Weyers, G. Tränkle, *Growth of GaN boules via vertical HVPE*, Journal of Crystal Growth **350**, 89 (2012)

[Rie96] W. Rieger, R. Dimitrov, D. Brunner, E. Rohrer, O. Ambacher, M. Stutzmann, *Defect-related optical transitions in GaN*, Physical Review B **54**, 17596 (1996)

[Riv06] C. Rivera, J. L. Pau, E. Muñoz, P. Misra, O. Brandt, H. T. Grahn, K. H. Ploog, *Polarization-sensitive ultraviolet photodetectors based on M -plane GaN grown on $LiAlO_2$ substrates*, Applied Physics Letters **88**, 213507 (2006)

[Rod05] C. Roder, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel, *Temperature dependence of the thermal expansion of GaN*, Physical Review B **72**, 085218 (2005).

[Rod06] C. Roder, S. Einfeldt, S. Figge, T. Paskova, D. Hommel, P. P. Paskov, B. Monemar, U. Behn, B. A. Haskell, P. T. Fini und S. Nakamura, *Stress and wafer bending of a-plane GaN layers on r-plane sapphire substrates*, Journal of Applied Physics **100**, 103511 (2006)

[Rod07] C. Roder, Dissertation, *Analyse struktureller Eigenschaften von GaN mittels hochauflösender Röntgenbeugung bei variabler Meßtemperatur*, Universität Bremen (Bremen, Deutschland, 2007)

[Rom06] A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura, J. S. Speck, *Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers*, Journal of Applied Physics **100**, 023522 (2006)

[Röp11] M. Röppischer, Dissertation, *Optische Eigenschaften von Aluminium-Gallium-nitrid-Halbleitern*, Technische Universität Berlin (Berlin, Deutschland, 2011)

[Sak10] E. Sakalauskas, H. Behmenburg, C. Hums, P. Schley, G. Rossbach, C. Giesen, M. Heuken, H. Kalisch, R. H. Jansen, J. Bläsing, A. Dadgar, A. Krost,R. Goldhahn, *Dielectric function and optical properties of Al-rich AlInN alloys pseudomorphically grown on GaN*, Journal of Physics D: Applied Physics **43**, 365102 (2010)

[Sch99] M. Schuster, P. O. Gervais, B. Jobst, W. Hösler, R. Averbeck, H. Riechert, A. Iberl, R. Stömmer, *Determination of the chemical composition of distorted InGaN/GaN heterostructures from x-ray diffraction data*, Journal of Physics D: Applied Physics **32**, A56 (1999)

[Sed08] A. Sedhain, J. Y. Lin, H. X. Jiang, *Valence band structure of AlN probed by photoluminescence*, Applied Physics Letters **92**, 041114 (2008)

[See00] S. C. Seel, C. V. Thompson, S. J. Hearne, J. A. Floro, *Tensile stress evolution during deposition of Volmer-Weber thin films*, Journal of Applied Physics **88**, 7079 (2000)

[Sha76] R. D. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chaleogenides*, Acta Crystallography A **32**, 751 (1976)

[Sha98] W. Shan, J. W. Ager, W. Walukiewicz, E. E. Haller, B. D. Little, J. J. Song, M. Schurman, Z. C. Feng, R. A. Stall, B. Goldenberg, *Near-band-edge photoluminescence emission in $Al_xGa_{1-x}N$ under high pressure*, Applied Physics Letters **72**, 2274 (1998)

[She01] B. W. Sheldon, K. H. A. Lau, A. Rajamani, *Intrinsic stress, island coalescence, and surface roughness during the growth of polycrystalline films*, Journal of Applied Physics **90**, 5097 (2001)

[She03] J. K. Sheu, S. J. Chang, C. H. Kuo, Y. K. Su, L. W. Wu, Y. C. Lin, W. C. Lai, J. M. Tsai, G. C. Chi, R. K. Wu, *White-Light Emission From Near UV InGaN–GaN LED Chip Precoated With Blue/Green/Red Phosphors*, IEEE Photonics Technology Letters **15**, 18 (2003)

[Shi97] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino. S. Nakamura, *Biaxial strain dependence of exciton resonance energies in wurtzite GaN*, Journal of Applied Physics **81**, 417 (1997).

[Shu10] M. S. Shur, R. Gaska, *Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes*, IEEE Transactions on electron devices **57**, 12 (2010)

[Shu98] M. S. Shur, A. D. Bykhovski, R. Gaska, *Pyroelectric and Piezoelectric Properties of GaN-Based Materials*, Material Research Society Proceedings **537**, G1.6 (1998)

[SK+07] U. T. Schwarz, M. Kneissl, *Nitride emitters go nonpolar*, Physica Status Solidi (RRL) Rapid Research Letters, **1**, A44 (2007)

[SK+75] H. Stephani, G. Kluge, *Grundlagen der theoretischen Mechanik* (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1975)

[Ste11] J. Stellmach, M. Pristovsek, Ö. Savaş, J. Schlegel, E. V. Yakovlev, M. Kneissl, *High aluminium content and high growth rates of AlGaN in a close-coupled showerhead MOVPE reactor*, Journal of Crystal Growth **315**, 229 (2011)

[Ste12] J. Stellmach, M. Frentrup, F. Mehnke, M. Pristovsek, T. Wernicke, M. Kneissl, *MOVPE growth of semipolar (11$\bar{2}$2) AlN on m-plane (10$\bar{1}$0) sapphire*, Journal of Crystal Growth **355**, 59 (2012)

[Ste13] J. Stellmach, F. Mehnke, M. Frentrup, C. Reich, J. Schlegel, M. Pristovsek, T. Wernicke, M. Kneissl, *Structural and optical properties of semipolar (11$\bar{2}$2) AlGaN on (10$\bar{1}$0) sapphire grown by metal-organic vapour phase epitaxy,* Journal of Crystal Growth **367**, 42 (2013)

[Sum12] S. Minzuno, F. Yamada, H. Yamamoto, M. Nishihara, T, Yamamoto, S. Sano, *Development of GaN HEMT for Microwave Wireless Communications*, Sumitomo Electric, Technical Review **74** (April 2012)

[Sun02] Y. J. Sun, O. Brandt, U. Jahn, T. Y. Liu, A. Trampert, S. Croneneberg, S. Dahr, K. H. Ploog, *Impact of nucleation conditions on the structural and optical properties of m-plane GaN (1$\bar{1}$00) grown on γ-$LiAlO_2$*, Journal of Applied Physics **92** , 5714 (2002)

[Sun05] Q. Sun, J. Wang, H. Wang, R. Jin, D. Jiang, J. Zhu, D. Zhao, H. Yang, S. Zhou, M. Wu, D. Smeets, A. Vantomme, *High-temperature AlN interlayer for crack-free AlGaN growth on GaN*, Journal of Applied Physics **104**, 043516 (2008)

[Suz96] M. Suzuki, T. Uenoyama, *Strain effect on electronic and optical properties of GaN/AlGaN quantum-well lasers*, Journal of Applied Physics **80**, 6868 (1996)

[Tan86] T. L. Tansley, C. P. Foley, *Optical band gap of indium nitride*, Journal of Applied Physics **59**, 3241 (1986)

[Tan97] M. Tanaka, S. Nakahata, K. Sogabe, H. Nakata, M. Tobioka, *Morphology and X-Ray Diffraction Peak Widths of Aluminum Nitride Single Crystals Prepared by the Sublimation Method*, Japanese Journal of Applied Physics **36**, L1062 (1997)

[Ter06] W. Terashima, S.-B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, *Growth and Characterization of AlInN Ternary Alloys in Whole Composition Range and Fabrication of InN/AlInN Multiple Quantum Wells by RF Molecular Beam Epitaxy*, Japanese Journal of Applied Physics **45**, L539 (2006)

[Tri99] S. Tripathy, R. K. Soni, H. Asahi, K. Iwata, R. Kuroiwa, K. Asami, S. Gonda, *Optical properties of GaN layers grown on C-, A-, R-, and M-plane sapphire substrates by gas source molecular beam epitaxy*, Journal of Applied Physics **85**, 8386 (1999)

[Tsu85] K. Tsubouchi, N. Mikoshiba, *Zero-Temperature-Coefficient SAW Devices on AlN Epitaxial Films*, IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics **32**, 634 (1985)

[Vec70] J. A. Van Vechten, T. K. Bergstresser, *Electronic Structures of Semiconductor Alloys*, Physical Review B **1**, 3351 (1970)

[Veg21] L. Vegard, *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*, Zeitschrift für Physik **5**, 17 (1921)

[Ven10] P. Vennegues, T. Zhu, D. Martin, N. Grandjean, *Study of the epitaxial relationships between III-nitrides and m-plane sapphire*, Journal of Applied Physics **108**, 113521 (2010)

[Ven84] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbucken, *Nucleation and growth of thin films*, Reports on Progress in Physics **47**, 399 (1984)

[Voi10] W. Voigt, *Lehrbuch der Krystallphysik* (Teubner, Leipzig/Berlin, 1910)

[Vur03] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, *Band-parameters for nitrogen-containing semiconductors*, Journal of Applied Physics **94**, 3675 (2003)

[Wan08] K. Wang, R. W. Martin, D. Amabile, P. R. Edwards, S. Hernandez, E. Nogales, K. P. O'Donnell, K. Lorenz, E. Alves, V. Matias, A. Vantomme, D. Wolverson, I. M. Watson, *Optical energies of AlInN epilayers*, Journal of Applied Physics **103**, 073510 (2008)

[Wei79] C. Weißmantel, C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik* (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1979).

[Wei96] S.-H. Wei, A. Zunger, *Valence band splittings and band offsets of AlN, GaN, and InN*, Applied Physics Letters **69**, 2719 (1996)

[Wes90] K. L. Westra, M. J. Brett, *Near IR optical properties of sputtered InN films*, Thin Solid Films **192**, 227 (1990)

[Win13] M. Winkler, Bachelorarbeit, *Anwendung von kp-Störungstheorie zur Beschreibung von Wurtzit-Halbleitern*, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg (Magdeburg, Deutschland, 2013)

[Wri97] A. F. Wright, *Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN*, Journal of Applied Physics **82**, 2833 (1997)

[Wu#02] J. Wu, W. W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi, *Unusual properties of the fundamental band gap of InN*, Applied Physics Letters **80**, 3967 (2002)

[Wu#09] J. Wu, *When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives*, Journal of Applied Physics **106**, 01101 (2009).

[Wür11] M. A. Würtele, T. Kolbe, M. Lipsz, A. Külberg, M. Weyers, M. Kneissl, M. Jekel, *Application of GaN-based ultraviolet-C light emitting diodes – UV LEDs – for water disinfection*, Water Research **45**, 1481 (2011)

[Xie96] Y. Xie, Y. Qian, S. Zhang, W. Wang, X. Liu, Y. Zhang, *Coexistence of wurtzite GaN with zinc blende and rocksalt studied by x-ray power diffraction and high-resolution transmission electron microscopy*, Applied Physics Letters **69**, 334 (1996)

[Xu#00] D. P. Xu, Y. T. Wang, H. Yang, S. F. Li, D. G. Zhao, Y. Fu, S. M. Zhang, R. H. Wu, Q. J. Jia, W. L. Zheng, X. M. Jiang, *Anomalous strains in the cubic-phase GaN films grown on GaAs (001) by metalorganic chemical vapor deposition*, Journal of Applied Physics **88**, 3762 (2000)

[Yak03] E. V. Yakovlev, R. A. Talalaev, A. N. Vorob'ev, Y. N. Makarov, *Critical Issues in Group-III Nitride MOVPE Modeling*, Electrochemical Society Proceedings **8**, 258 (2003)

[Yam08] A. A. Yamaguchi, *Valence band engineering for remarkable enhancement of surface emission in AlGaN deep-ultraviolet light emitting diodes*, Physica Satatus Solidi C **5**, 2364 (2008)

[Yao88] J. Y. Yao, T. G. Andersson, G. L. Dunlop, *Structure of latticestrained $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ layers studied by transmission electron microscopy*, Applied Physics Letters **53**, 1420 (1988)

[Yeo98] Y. C. Yeo, T. C. Chong, M. F. Li, *Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN*, Journal of Applied Physics **83**, 1429 (1998)

[You11] E. C. Young, A. E. Romanov, J. S. Speck, *Determination of Composition and Lattice Relaxation in Semipolar Ternary (In,Al,Ga)N Strained Layers from Symmetric X-ray Diffraction Measurements*, Applied Physics Express **4**, 061001 (2011)

[Zyw98] Tosja Zywietz, Jörg Neugebauer, Matthias Scheffler, *Adatom diffusion at GaN (0001) and (000$\bar{1}$) surfaces*, Applied Physics Letters **73**, 487 (1998)

Veröffentlichungen

Einige Teile dieser Arbeit wurden bereits in einigen der in diesem Abschnitt genannten Artikel veröffentlicht. Die entsprechenden Stellen sind im Haupttext und im Literaturverzeichnis gekennzeichnet.

Artikel in referierten Zeitschriften

1-01 S. Ploch, **M. Frentrup**, T. Wernicke, M. Pristovsek, M. Weyers, M. Kneissl, *Orientation control of GaN {11$\bar{2}$2} and {10$\bar{1}$3} on (10$\bar{1}$0) sapphire by metal-organic vapor phase epitaxy*, Journal of Crystal Growth **312**, 2171 (2010)

1-02 **M. Frentrup**, S. Ploch, M. Pristovsek, M. Kneissl, *Crystal orientation of GaN layers on (10$\bar{1}$0) m-plane sapphire,* Physica Status Solidi B **248**, 583 (2011)

1-03 S. Ploch, J. B. Park, J. Stellmach, T. Schwaner, **M. Frentrup**, T. Niermann, T. Wernicke, M. Pristovsek, M. Lehmann, M. Kneissl, *Single phase {11$\bar{2}$2} GaN on (10$\bar{1}$0) sapphire grown by metal-organic vapor phase epitaxy,* Journal of Crystal Growth **331**, 25 (2011)

1-04 D. Dinh, D. Skuridina, S. Solopow, **M. Frentrup**, M. Pristovsek, P. Vogt, M. Kneissl, F. Ivaldi, S. Kret, A. Szczepańska, *MOPVE Growth and Characterizations of Semipolar (11$\bar{2}$2) InN*, Journal of Applied Physics **112**, 013530 (2012)

1-05 J. Stellmach, **M. Frentrup**, F. Mehnke, M. Pristovsek, T. Wernicke, M. Kneissl, *MOVPE growth of semipolar (11$\bar{2}$2) AlN on m-plane (10$\bar{1}$0) sapphire,* Journal of Crystal Growth **355**, 59 (2012)

1-06 S. Ploch, T. Wernicke, **M. Frentrup**, M. Pristovsek, M. Weyers. M. Kneissl, *Indium incorporation efficiency and critical layer thickness of (20$\bar{2}$1) InGaN layers on GaN,* Applied Physics Letters **101**, 202102 (2012)

1-07 J. Bläsing, V. Holý, A. Dadgar, P. Veit, J. Christen, S. Ploch, **M. Frentrup**, T. Wernicke, M. Kneissl, A. Krost, *Growth and characterization of stacking fault reduced GaN(10$\bar{1}$3) on sapphire,* Journal of Physics D: Applied Physics **46**, 125308 (2013)

1-08 J. Stellmach, F. Mehnke, **M. Frentrup**, C. Reich, J. Schlegel, M. Pristovsek, T. Wernicke, M. Kneissl, *Structural and optical properties of semipolar (11$\bar{2}$2) AlGaN on (10$\bar{1}$0) sapphire grown by metal-organic vapour phase epitaxy,* Journal of Crystal Growth **367**, 42 (2013)

1-09 J. Rass, S. Ploch, T. Wernicke, **M. Frentrup**, M. Weyers, M. Kneissl, *Waveguide Optimization for Semipolar (In,Al,Ga)N Lasers*, Japanese Journal of Applied Physics **52**, 08JG12 (2013)

1-10 N. Lobo Ploch, S Einfeldt, **M. Frentrup**, J Rass, T Wernicke, A Knauer, V. Kueller, M Weyers, M Kneissl, *Investigation of the temperature dependent efficiency droop in UV LEDs*, Semiconductor Science and Technology **28**, 125021 (2013)

1-11 C. Reich, M. Feneberg, V. Kueller, A. Knauer, J. Schlegel, **M. Frentrup**, R. Goldhahn, M. Weyers, M. Kneissl, *Excitonic recombination in epitaxial lateral overgrown AlN on sapphire*, Applied Physics Letter **103**, 212108 (2013)

1-12 **M. Frentrup**, N. Hatui, T. Wernicke, J. Stellmach, A. Bhattacharya, M. Kneissl, *Determination of lattice parameters, strain state and composition in semi-polar III-nitrides using high resolution X-ray diffraction*, Journal of Applied Physics **114**, 213509 (2013)

1-13 C. Netzel, J. Stellmach, M. Feneberg, **M. Frentrup**, M. Winkler, F. Mehnke, T. Wernicke, R. Goldhahn, M. Kneissl, M. Weyers, *Polarization of photoluminescence emission from semi-polar (11-22) AlGaN layers,* Applied Physics Letter **104**, 051906 (2014)

1-14 A. Mogilatenko, H. Kirmse, J. Stellmach, **M. Frentrup**, F. Mehnke, T. Wernicke, M. Kneissl, M. Weyers, *Analysis of crystal orientation in AlN layers grown on m-plane sapphire*, Journal of Crystal Growth **400**, 54 (2014)

Eingeladene Vorträge

2-01 **M. Frentrup**, S. Ploch, J. Stellmach, T. Wernicke und M. Kneissl, *Growth & characterisation of semi-polar group-III-nitride semiconductor materials,* Institutskolloquium des Department of Condensed Matter Physics and Material Science (DCMPMS) am Tata Institute of Fundamental Research (TIFR), 24.01.2013, Mumbai, Indien

2-02 **M. Frentrup**, *Analysing triclinic distortion and anisotropic strain in semipolar nitrides by XRD*, Workshop on XRD of semi- and non-polar III-Nitride layers and QWs, 30.09.2013, Universität Ulm, Ulm, Deutschland

Konferenzbeiträge

Ausgewählte Konferenzbeiträge von 33:

3-01 **M. Frentrup**, S. Ploch, M. Pristovsek, M. Kneissl, *MOVPE of semipolar GaN on m-plane sapphire*, Poster, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Sektion kondensierte Materie (SKM), 22.-27.03.2009, Dresden, Deutschland

3-02 **M. Frentrup**, S. Ploch, M. Pristovsek, M. Kneissl, *Atomic model of the Interface between m-plane sapphire and semi-polar GaN*, Vortrag, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Sektion kondensierte Materie (SKM), 21.-26.03.2010, Regensburg, Deutschland

3-03 **M. Frentrup**, S. Ploch, M. Pristovsek, M. Kneissl, *Crystallography of semipolar group-III nitrides on (10$\bar{1}$0) m-plane sapphire substrates*, Poster, International Nano-Optoelectronics Workshop (*i*-NOW) 2010, 01.-15.08.2010, Beijing und Changchun, China

3-04 G. Kusch, **M. Frentrup**, J. Stellmach, T. Kolbe, T. Wernicke, M. Pristovsek M. Kneissl, *Ex-situ activation of magnesium acceptors in InGaN/LED structures*, Poster, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG) Sektion kondensierte Materie (SKM), 13.-18.03.2011, Dresden, Deutschland

3-05 **M. Frentrup**, T. Wernicke, M. Pristovsek, M. Kneissl, *Determination of the structural properties in distorted semipolar and nonpolar wurtzite structures by X-ray diffraction*, Vortrag, Workshop der Deutschen Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung (DGKK), Epitaxie von III-V-Halbleitern, 08.-09.12.2011, Stuttgart, Deutschland

3-06 **M. Frentrup**, T. Wernicke, M. Pristovsek, M. Kneissl, *Bestimmung der Gitterparameter in orthorhombisch verzerrten semipolaren und unpolaren Wurtzitstrukturen*, Vortrag, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Sektion kondensierte Materie (SKM), 25.-30.03.2012, Berlin, Deutschland

3-07 **M. Frentrup**, T. Wernicke, J. Stellmach, S. Ploch, M. Kneissl, *Measurement and modeling of the triclinic distortion in semi-polar and non-polar nitrides*, Poster, 16th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE), 20.-25.05.2012, Busan, Südkorea

3-08 G. Kusch, **M. Frentrup**, C. Netzel, M. Weyers, T. Wernicke, M. Pristovsek, M. Kneissl, *Influence of V/III ratio and Mg/III ratio on the magnesium incorporation, hole concentration, and luminescence properties of Mg doped GaN*, Vortrag, 9th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED), 22.-27.07.2012, Berlin, Deutschland

3-09 M. Martens, **M. Frentrup**, L. Redaelli, C. Netzel, M.-A. Rothe, B. Zhao, S. Einfeldt, T. Wernicke, M. Kneissl, *Effect of waveguide design on the performance characteristics of blue-violet laser diodes*, Poster, International Workshop on Nitride semiconductors (IWN 2012), 14.-19.10.2012, Sapporo, Japan

3-10 **M. Frentrup**, S. Ploch, T. Wernicke, M. Kneissl, *Determination of In mole fraction and strain state in semi-and nonpolar InGaN layers by XRD*, Vortrag, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Sektion kondensierte Materie (SKM), 10.-15.03.2013, Regensburg, Deutschland

3-11 **M. Frentrup**, T. Wernicke, J. Rass, N. Hatui, J. Parmar, J. Stellmach, A. Bhattacharya, M. Kneissl, *Structural and optical characterisation of MOVPE grown semi-polar (11$\bar{2}$2) AlGaN on m-sapphire over the composition range*, Poster, 15th European Workshop on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (EWMOVPE XV), 02.-05.06.2013, Aachen, Deutschland

3-12 N. Hatui, A. Kadir, **M. Frentrup**, A. Rahman, M. Kneissl, A. Bhattacharya, *MOVPE growth and characterization of semi-polar (11$\bar{2}$2)-oriented AlInN on m-plane sapphire over the whole composition range*, Poster, 10th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-10), 25.-30.08.2013, Washington-DC, USA

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein Dank gilt insbesondere:

- Prof. Dr. Michael Kneissl für die Möglichkeit und die Unterstützung diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, sowie motivierenden Worten in manch frustrierenden Zeiten.
- Prof. Dr. Armin Dadgar von der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg für seine Zeit, diese Arbeit zu begutachten.
- Prof. Dr. Michael Lehmann für die Bereitschaft dem Prüfungsausschuss vorzusitzen.
- Prof. Dr. Arnab Bhattacharya und dem Department of Condensed Matter Physics and Material Science für die Ermöglichung eines sehr ergiebigen und unvergesslichen Forschungsaufenthalts am Tata Institute for Fundamental Research (TIFR) in Mumbai (Indien).
- Dr. Tim Wernicke für die Betreuung und Diskussion von fachlichen Fragen, bei denen wir gegenseitig viel lernen konnten.
- Joachim Stellmach für seine Unterstützung bei der Epitaxie im Labor und die Bereitstellung der semipolaren $Al_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$-Proben.
- Azizur Rahman, Nirupam Hatui und Dr. Abdul Kadir für die Herstellung der $Al_{\kappa}In_{1-\kappa}N$-Proben am Tata Institute for Fundamental Research in Mumbai.
- Nirupam Hatui für den freundschaftlichen Erfahrungsaustausch, seinem Interesse an meiner Arbeit und gegenseitige Unterstützung bei den Röntgenmessungen an $Al_{\kappa}In_{1-\kappa}N$.
- Dr. Anna Mogilatenko vom Ferdinand-Braun-Institut, Leibniz-Institut für Höchstfrequenztechnik für die Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop.
- Frank Mehnke (TU Berlin) und Shruti Subramanian (TIFR) für die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen.
- Matthias Winkler und Dr. Martin Feneberg von der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg für die Simulationen der optischen Übergänge in $Al_{\kappa}Ga_{1-\kappa}N$ und die Klärung meiner vielen Fragen hierzu.

- Dr. Carsten Netzel vom Ferdinand-Braun-Institut, Leibniz-Institut für Höchstfrequenztechnik und Christoph Reich von der TU Berlin für die Photolumineszenzmessungen.
- Meinen beiden Studenten Gunnar Kusch und Bo Zhao für die helfenden Hände bei anderen Forschungsprojekten, mit denen sie mir den Rücken für die Experimente zu dieser Arbeit etwas freigehalten haben. Die Zeit mit euch beiden hat mir viel Spaß bereitet, auch wenn das ein oder andere graue Haar euch geschuldet ist.
- Kathrin Schatke, Matthias Dreier, Engelbert Eder und Silke Stöwer von der TU Berlin, sowie Jayesh Parmar, Amit Shah und Mahesh Gokhale vom TIFR Mumbai für die bereitwillige technische Unterstützung.
- Claudia Hinrichs für das gegenseitige Zuarbeiten zu Projektberichten und die Erledigung von Verwaltungsaufgaben.
- Dmitri Boiko vom Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique (CSEM, Neuchatel, Schweiz) für die vielen intensiven Erfahrungen im Projektmanagement.
- Christoph Reich, Joachim Stellmach und Dr. Tim Wernicke für das Korrekturlesen einzelner Abschnitte dieser Arbeit.
- Christian Friedrich, Dr. Tim Kolbe, Dr. Tim Wernicke und Joachim Stellmach für die vielen netten Gespräche und das ein oder andere Stück Kuchen zwischendurch.
- Den restlichen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Kneissl für das angenehme Arbeitsklima.
- Der Europäischen Gemeinschaft (FemtoBlue-Projekt), dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (PolarCon-Projekt und Sonderforschungsbereichs 787) für die finanzielle Unterstützung.
- Freunden und Familie für die abwechslungsreiche und schöne Zeit außerhalb des Studiums.

Lebenslauf

Name:	Martin Frentrup

Ausbildung:

03/2000 – 04/2000	Laborpraktikum an der Humboldt-Universität Berlin Institut für Physik zur *Herstellung, Präparation und Charakterisierung von keramischen Hochtemperatur-Supraleitern*
06/2004	Abitur an der Kurt-Schwitters Oberschule Berlin – Pankow (OT Prenzlauer Berg)
07/2004 – 03/2005	Zivildienst an einer Rehaklinik im Seebad Heringsdorf (Insel Usedom)

Studium & Forschung:

04/2005 – 03/2010	Diplomstudium an der Technische Universität Berlin
03/2010	Diplomarbeit über die *Epitaxie und Charakterisierung von nicht- und semipolaren Galliumnitrid-Heterostrukturen*
08/2008 – 03/2010	Werksstudent im Entwicklungslabor bei der LayTec GmbH Berlin - Optische Charakterisierung von CIGS Solarzellen
01/2013 – 02/2013	Forschungsaufenthalt am Tata Institute for Fundamental Research Mumbai (Indien), Department of Condensed Matter Physics and Material Science
04/2010 – heute	Wiss. Mitarbeiter an der Technische Universität Berlin Institut für Festkörperphysik Forschungsschwerpunkte: - Epitaxie und Materialcharakterisierung von GaN-basierten blau- violetten Laserdioden - Hochauflösende Röntgenbeugung an Halbleiterschichten - Polarisationsaufgelöste Spektroskopie an Nitridhalbleitern