

Wachstum und Charakterisierung von Cu-dotiertem GaN und GaN auf MgF₂

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik des Karlsruher Instituts für Technologie

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Philipp Ralph Ganz
aus Baden-Baden

Tag der mündlichen Prüfung: 16.11.2012

Referent: Prof. Dr. Heinz Kalt

Korreferent: Prof. Dr. Daniel M. Schaadt

Publikationen

Publikationen im Zusammenhang mit dieser Arbeit

Begutachtete Veröffentlichungen

1. **Cu-doped nitrides: Promising candidates for a nitride based spin-aligner**
P. R. Ganz, G. Fischer, C. Sürgers, D. M. Schaadt
J. Cryst. Growth **323**, 355 (2011)
2. **Formation Mechanisms of Islands on Cu-Alloyed GaN Grown by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy**
T. H. Huang, P. R. Ganz, L. Chang, D. M. Schaadt
J. Electrochem. Soc. **158**, H860 (2011)
3. **Local electronic structure of Cu-doped GaN investigated by XANES and x-ray linear dichroism**
R. Schuber, P. R. Ganz, F. Wilhelm, A. Rogalev, D. M. Schaadt
Phys. Rev. B **84**, 155206 (2011)
4. **Magnetic properties of Cu-doped GaN grown by molecular beam epitaxy**
P. R. Ganz, G. Fischer, C. Sürgers, D. M. Schaadt
Phys. Rev. B **85**, 165204 (2012)
5. **Growth and Characterization of GaN grown on Magnesiumfluoride (001) substrates**
P. R. Ganz, O.B. Tanirah, D. M. Schaadt
eingereicht bei *J. Cryst. Growth*

Veröffentlichungen im Rahmen von Konferenzen

1. **Cu-doped GaN grown by molecular beam epitaxy**
P. R. Ganz, C. Sürgers, G. Fischer, D. M. Schaadt
J. Phys. Conf. Ser. **200** (6), 062006 (2010)
2. **Cu-doped AlN grown by molecular beam epitaxy**
P. R. Ganz, G. Fischer, C. Sürgers, D. M. Schaadt
AIP Conf. Proc. **1399**, 619 (2011)
3. **Microstructure Characterization of Cu-Alloyed GaN Grown by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy**
T. H. Huang, P. R. Ganz, L. Chang, D. M. Schaadt, J. S. Bao
ECS Trans. **35**, 83 (2011)

4. **Development of UV-Photocathodes Based on Galliumnitride for Micro-channel Plate Detectors**

S. Hermanutz, J. Barnstedt, S. Diebold, P. R. Ganz, C. Kahlkul, N. Kappelmann, M. Pfeifer, D. M. Schaadt, T. Schanz, K. Werner
eingereicht bei *IEEE TNS*

Präsentationen auf Konferenzen und Workshops

1. **Microstructure and magnetization of Cu-alloyed GaN epilayers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy**

P. R. Ganz, T. H. Huang, D. M. Schaadt, L. Chang
International Conference on Molecular Beam Epitaxy 2012 (MBE 2012), Nara (Japan), Oktober 2012

2. **Development of UV-Photocathodes Based on Galliumnitride for Micro-channel Plate Detectors**

S. Hermanutz, J. Barnstedt, S. Diebold, P. R. Ganz, C. Kahlkul, N. Kappelmann, M. Pfeifer, D. M. Schaadt, T. Schanz, K. Werner
SORMA West 2012, Oakland (USA), Mai 2012

3. **Magnetic properties of Cu-doped GaN films grown by MBE**

P. R. Ganz, C. Sürgers, G. Fischer, D. M. Schaadt
International Conference on Magnetism (ICM 2012), Busan (Korea), Juli 2012

4. **Cu-doped GaN: A ferromagnetic semiconductor**

P. R. Ganz, C. Sürgers, G. Fischer, D. M. Schaadt
Frühjahrstagung der DPG, Berlin (Deutschland), **HL 20.1**, März 2012

5. **Hall effect in Cu-doped GaN films grown by molecular beam epitaxy**

M. Maschek, P. R. Ganz, C. Sürgers, H. v. Löhneysen, D. M. Schaadt
Frühjahrstagung der DPG, Berlin (Deutschland), **HL 91.17**, März 2012

6. **Growth and microstructure of GaN:Cu**

P. R. Ganz, T. H. Huang, C. Sürgers, G. Fischer, L. Chang, D. M. Schaadt
Euro-MBE 2011, L'Alpe d'Huez (Frankreich), März 2011

7. **Growth and microstructure of GaN:Cu - a possible spinaligner for nitride-based spintronic**

P. R. Ganz, G. Fischer, C. Sürgers, T. H. Huang, L. Chang, D. M. Schaadt
Frühjahrstagung der DPG, Dresden (Deutschland), **HL 17.4**, März 2011

8. **In_xGa_{1-x}N films for use in photo-electrochemical cells**

Y. H. Wu, P. R. Ganz, D. Z. Hu, D. M. Schaadt
Frühjahrstagung der DPG, Dresden (Deutschland), **HL 44.30**, März 2011

9. **Investigation of the local electronic structure of Cu-doped GaN by XANES and XLD**

R. Schuber, P. R. Ganz, F. Wilhelm, A. Rogalev, D. M. Schaadt
Frühjahrstagung der DPG, Dresden (Deutschland), **HL 85.113**, März 2011

-
10. **Cu-doped nitrides: promising candidates for a nitride based spinaligner**
P. R. Ganz, C. Sürgers, G. Fischer, D. M. Schaadt
16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE 2010), Berlin (Deutschland), August 2010
 11. **Cu-doped AlN grown by molecular beam epitaxy**
P. R. Ganz, D. M. Schaadt
30th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2010), Seoul (Korea), Juli 2010
 12. **Cu-doped GaN: A ferromagnetic diluted magnetic semiconductor grown by molecular beam epitaxy**
P. R. Ganz, C. Sürgers, G. Fischer, D. M. Schaadt
International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices (ICSNN-2010), Peking (China), Juli 2010
 13. **Cu-doped Nitrides: Spinaligner at room-temperature**
P. R. Ganz, C. Sürgers, G. Fischer, D. M. Schaadt
Frühjahrstagung der DPG, Regensburg (Deutschland), HL 26.4, März 2010
 14. **Cu-doped GaN grown by molecular beam epitaxy**
P. R. Ganz, C. Sürgers, G. Fischer, D. M. Schaadt
International Conference on Magnetism (ICM 2009), Karlsruhe (Deutschland), Juli 2009

Liste der Abkürzungen

α -GaN	hexagonales Galliumnitrid
β -GaN	kubisches Galliumnitrid
μ_{Bohr}	Bohrsches Magneton
2 DEG	zwei-dimensionales Elektronengas
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>atomic force microscopy</i>)
Al ₂ O ₃	Saphir
AlN	Aluminiumnitrid
Atom-%	Atomprozent
BEP	Äquivalentdruck (<i>beam equivalent pressure</i>)
BMP	gebundenes magnetisches Polaron (<i>bound magnetic polaron</i>)
Cu	Kupfer
d	Schichtdicke
DMS	Verdünnt magnetischer Halbleiter (<i>diluted magnetic semiconductor</i>)
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FWHM	Halbwertsbreite (<i>full width half maximum</i>)
Ga	Gallium
GaAs	Galliumarsenid
Gd	Gadolinium
Gew.-%	Gewichtsprozent
HNO ₃	Salpetersäure
HRXRD	Hochauflösende Röntgenbeugung (<i>high resolution X-ray diffraction</i>)
InN	Indiumnitrid
LED	Leuchtdiode (<i>light emitting diode</i>)
M _S	Sättigungsmagnetisierung
MBE	Molekularstrahlepitaxie (<i>molecular beam epitaxy</i>)
MgF ₂	Magnesiumfluorid
Mn	Mangan
N ₂ , N	Stickstoff
PAMBE	Plasma-unterstützte Molekularstrahlepitaxie (<i>plasma assisted MBE</i>)
QD	Quantenpunkt (<i>quantum dot</i>)
QSCE	eingeschränkter Stark-Effekt (<i>quantum confined Stark effect</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (<i>Reflection high energy electron diffraction</i>)
RTA	schnelles Tempern (<i>rapid thermal annealing</i>)
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit (<i>superconducting quantum interference device</i>)
T _C	Curie-Temperatur

Liste der Abkürzungen

T_S	Substrat-Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
UV	ultraviolett
VLS	Dampf-Flüssigkeits-Feststoff-Methode (<i>vapor-liquid-solid mechanism</i>)
WDS	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
X_{BEP}	Cu zu Ga-Flussverhältnis
XLD	Linearer Röntgendichroismus (<i>X-ray linear dichroism</i>)

Inhaltsverzeichnis

Liste der Abkürzungen	v
1 Einleitung	1
2 Verdünnt magnetische Halbleiter und ihre Anwendung	5
2.1 Verdünnt magnetische Halbleiter in der Spintronik	5
2.1.1 Grundzüge der Spintronik	5
2.1.2 Magnetische Halbleiter und Magnetismus	8
2.2 Magnetische Gruppe-III Halbleiter	13
2.2.1 Übersicht verdünnt magnetische Nitride	15
2.2.2 Cu-dotiertes GaN	17
3 Eigenschaften und Wachstum von Gruppe-III Nitriden	23
3.1 Das Materialsystem der Gruppe-III Nitride	23
3.2 Besonderheiten von Nitriden verbunden mit ihrer Herstellung	25
3.3 Molekularstrahlepitaxie von Nitriden	29
4 Dotierung von GaN mit Kupfer	37
4.1 Strukturelle Eigenschaften von Cu-dotiertem GaN	37
4.1.1 Wachstum unter Gallium-reichen Bedingungen	37
4.1.2 Cu_9Ga_4 -Inseln als Nebenprodukt des Wachstums	49
4.1.3 Wachstum unter Stickstoff-reichen Bedingungen	57
4.1.4 Einbau von Kupfer in die GaN Matrix	61
4.2 Magnetismus in Cu-dotiertem GaN	67
4.2.1 Messung der Magnetisierung mittels SQUID	67
4.2.2 Magnetisches Verhalten von Cu-dotiertem GaN	68
4.3 Zusammenfassung	79
5 Wachstum von GaN auf Magnesiumfluorid Glassubstraten	81
5.1 Galliumnitrid auf Glassubstraten und ihre Anwendungen	81
5.2 Wachstumsstudien von GaN auf Magnesiumfluorid	82
5.2.1 GaN auf (001) MgF_2	83
5.2.2 GaN auf (110) MgF_2	88
5.3 Zusammenfassung	91
6 Zusammenfassung und Ausblick	93
A Aspekte zum Wachstum von Cu-dotierten Nitriden	95

B Prozessparameter GaN auf MgF₂	97
Abbildungsverzeichnis	99
Tabellenverzeichnis	101
Literaturverzeichnis	I
Danksagung	XIII

1 Einleitung

Die Entwicklung und Funktionalisierung von Halbleitern hat in vergangenen Jahrzehnten maßgeblich die Entwicklung unserer Gesellschaft geprägt. Der erste Transistor auf Halbleiterbasis [1] setzte einen Prozess in Gang, welche die Halbleiterindustrie heutzutage zu einer Schlüsseltechnologie macht. Der stetige Wunsch nach einer verbesserten Leistung war der Motor für eine ständige Steigerung der Leistungsfähigkeit von Bauelementen. Bereits 1965 formulierte *G. Moore* ein Gesetz [2], nach welchem sich die Zahl der Schaltkreise pro Flächeneinheit alle 18 Monate verdoppelt. Dieses Gesetz behielt bis heute nahezu seine Gültigkeit, jedoch ist die Größe der Schaltkreise in einem Bereich von wenigen Nanometern angelangt, an dem die Grenzen der klassischen Physik gesetzt sind und Quanteneffekte in Betracht gezogen werden müssen. Zudem muss auch bedacht werden, dass sich durch den gesteigerten Produktionsaufwand für extrem kleine Bauelemente die Produktionskosten auch deutlich gesteigert haben [3]. Es ist daher notwendig neue Halbleiter-basierte Bauelemente zu entwickeln, welche auch die quantenphysikalischen Phänomene ausnutzen.

Als eine Weiterentwicklung der konventionellen Elektronik kann die Spintronik gesehen werden, welche neben der Ladung der Elektronen auch ihren Spin ausnutzt. In Metallen konnte die Spintronik bereits erfolgreich umgesetzt werden. So findet beispielsweise der Riesen-Magneto-Widerstand [4] heutzutage schon konventionell in Speichermedien Anwendung. Die Spintronik in Verbindung mit Halbleitern zu nutzen wurde erstmalig durch das Konzept eines Spin-Feldeffekttransistors von *Datta* und *Das* [5] angewandt. In diesem Bauelement läuft ein Strom von spin-polarisierten Elektronen vom Emitter über ein zweidimensionales Elektronengas zum Kollektor. Der spin-polarisierte Strom kommt zum Erliegen, sobald an der Basis eine kleine Spannung angelegt wird, welche zur Präzession der Spins führt. Entscheidend in diesem Konzept ist, dass sowohl Emitter als auch Kollektor ferromagnetische Eigenschaften aufweisen müssen, damit spin-polarisierte Ströme injiziert/detektiert werden können. Für ferromagnetische Metalle konnte keine erfolgreiche Spin-Injektion erreicht werden [6], wohingegen das Konzept der verdünnt magnetischen Halbleiter diese Problematik überwinden sollte [7]. Verdünnt magnetische Halbleiter erhalten ihre ferromagnetischen Eigenschaften, welche sie, für Anwendungen sinnvoll, bei Raumtemperatur besitzen sollten, durch Dotierung mit meist intrinsisch magnetischen Übergangsmetallen. Der Ferromagnetismus sollte zudem eine intrinsische Eigenschaft des dotierten Halbleiters und nicht der Effekt von sekundären Phasen sein.

Gruppe-III Nitride, insbesondere der Hauptvertreter GaN, entwickelten sich auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften, wie beispielsweise eine große Abdeckung an Bandlücken oder eine hohe chemische Stabilität, zu einem wichtigen Halbleitermaterial [8]. Die Anwendungsgebiete der Gruppe-III Nitride liegen vor allem im Bereich von Leucht- und Laserdioden [9] sowie von Detektoren für Astronomie und Medizin [10, 11].

Die Gruppe-III Nitride gerieten schlagartig in den Fokus der Halbleiter-basierten Spintronik als Basismaterial für verdünnt magnetische Halbleiter durch die Vorhersage von

ferromagnetischem Verhalten bei Raumtemperatur [12]. Die Dotierung von GaN mit verschiedenen Elementen, wie beispielsweise Mangan oder Gadolinium, wurden daraufhin untersucht, jedoch zeigte sich, dass das ferromagnetische Verhalten auch auf Ansammlungen der magnetischen Dotierelemente im Halbleiter zurückgeführt werden konnte und der Ferromagnetismus daher keine Eigenschaft des verdünnt magnetischen Halbleiters ist. Zur Vermeidung dieser sekundären magnetischen Phasen ist daher ein intrinsisch nicht magnetisches Material notwendig. Für die Dotierung von GaN mit Kupfer wurde ferromagnetisches Verhalten theoretisch vorhergesagt [13], obwohl Kupfer selbst nicht magnetisch ist. Der Ferromagnetismus für diese Materialkombination konnte auch experimentell nachgewiesen werden [14, 15].

Um die exakten Mechanismen zur Entstehung des ferromagnetischen Verhaltens in Cu-dotiertem GaN verstehen zu können, ist es notwendig dieses Material epitaktisch herzustellen um Nebeneffekte, wie beispielsweise die Erzeugung von zusätzlichen Defekten bei der Ionen-Implantation, zu vermeiden. Die Molekularstrahlepitaxie ist eine Methode, welche durch geringe Wachstumsraten ein defektarmes Wachstum unter kontrollierten Bedingungen ermöglicht. Teil dieser Arbeit war es Cu-dotiertes GaN mittels Molekularstrahlepitaxie über einen großen Bereich von Wachstumsbedingungen herzustellen. Neben dem Einfluss der Dotierung auf die magnetischen Eigenschaften wurden in dieser Arbeit auch die noch nicht bekannten Auswirkungen der Cu-Dotierung auf die strukturellen Eigenschaften untersucht.

Durch die fortschreitenden Anwendungsmöglichkeiten von GaN stellt sich aber auch die Frage nach dem Wachstum auf einem kostengünstigen und großflächig verfügbarem Substrat. Insbesondere die Herstellung von GaN auf Glassubstraten bietet hierfür einen interessanten Ansatz [16, 17]. Bei der Verwendung von MgF_2 -Substraten für die Epitaxie von GaN ergibt sich ein System, welches nahezu das komplette Spektrum durch das Substrat selbst registriert, da MgF_2 für Licht bis zu einer Wellenlänge von 104 nm durchlässig ist [18]. Dies ist insbesondere für die Detektion von UV-Strahlung von großem Interesse [19]. Bislang gibt es keine Studien zum Wachstum von GaN auf MgF_2 -Substraten, weshalb es Ziel dieser Arbeit war die Wachstumsbedingungen von GaN auf diesem Substrat zu charakterisieren.

Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit ist in vier Kapiteln aufgebaut. Kapitel 2 behandelt die verdünnt magnetischen Halbleiter, welche in der Spintronik ihre Anwendung finden. Es werden zunächst die Grundzüge der Spintronik erläutert und anschließend ein Überblick über die Entwicklung von verdünnt magnetischen Halbleitern und der Modelle zum Magnetismus in diesen Materialien gegeben. Der zweite Abschnitt des Kapitels behandelt die Hauptvertreter der verdünnt magnetischen Nitride sowie ausführlich den aktuellen Stand der Forschung zu Cu-dotiertem GaN.

Die Materialeigenschaften und Besonderheiten der Nitride und insbesondere deren Hauptvertreter GaN sind Bestandteil von Kapitel 3, welches mit einem Abschnitt über die Herstellung von Gruppe-III Nitriden mittels Molekularstrahlepitaxie und die besonderen Wachstumsbedingungen schließt.

Die Dotierung von GaN mit Kupfer steht im Mittelpunkt von Kapitel 4. Zunächst wird

der Einfluss der Dotierung auf die strukturellen Eigenschaften für Gallium-reiche und Stickstoff-reiche Bedingungen dargestellt. Anschließend folgt die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von Cu-dotiertem GaN.

Das Wachstum von GaN auf (001) MgF₂- und (110) MgF₂-Glassubstraten mittels Molekularstrahlepitaxie wird in Kapitel 5 beschrieben. Die Wachstumsbedingungen wurden in Abhängigkeit der Substrattemperatur sowie des Gallium-Angebots studiert und die Auswirkung auf die strukturellen Eigenschaften charakterisiert.

Den Abschluss dieser Arbeit bildet eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse mit einem Ausblick auf weiterführende Forschungsmöglichkeiten.

2 Verdünnt magnetische Halbleiter und ihre Anwendung

Verdünnt magnetische Halbleiter sind eine Materialgruppe, die halbleitende mit magnetischen Eigenschaften vereinen. Diese Kombination aus zwei grundlegenden Eigenschaften ist besonders im Blick auf Anwendungen im Feld der Spintronik, in der neben der Ladung der Elektronen auch deren Spin genutzt wird, von großem Interesse. Ein Halbleiter wandelt sich zum verdünnt magnetischen Halbleiter durch gezieltes Dotieren (Verdünnen) mit Übergangsmetallen. Ziel der Forschung ist es einen Halbleiter zu generieren, welcher homogene ferromagnetische Eigenschaften über Raumtemperatur besitzt und dessen strukturelle Eigenschaften auch mit Dotierung erhalten bleiben.

Zunächst behandelt dieses Kapitel in Abschnitt 2.1.1 die Grundzüge der Spintronik und es wird erläutert, warum die verdünnt magnetischen Halbleiter einen wichtigen Schritt zur weiteren Entwicklung der Spintronik darstellen. Eine komplette theoretische Beschreibung der Eigenschaften von verdünnt magnetischen Halbleitern und derer magnetischer Eigenschaften besteht heute noch nicht. Abschnitt 2.1.2 beleuchtet daher kurz die Entwicklung verschiedener theoretischer Modelle zur Erklärung des Magnetismus in verdünnt magnetischen Halbleitern. Die Besonderheiten von verdünnt magnetischen Nitriden und das große Interesse an Ihnen wird in Abschnitt 2.2 erläutert bevor eine Übersicht über die verdünnt magnetischen Halbleiter im Materialsystem gegeben wird. Abschließend wird in Abschnitt 2.2.2 speziell auf die Forschung an Cu-dotiertem GaN eingegangen, welche Teil dieser Arbeit ist.

2.1 Verdünnt magnetische Halbleiter in der Spintronik

Verdünnt magnetische Halbleiter sind eine spezielle Materialgruppe, die für Anwendungen im Bereich der Spintronik vorgesehen sind. Dieses Kapitel liefert zunächst einen Einblick in die Welt der Spintronik und beleuchtet die Physik von verdünnt magnetischen Halbleitern genauer.

2.1.1 Grundzüge der Spintronik

In der Spintronik werden zwei grundlegende Wissenschaftsbereiche miteinander verbunden: Die Spin-Physik und die Elektronik. Neben der Ladung der Elektronen möchte man auch den Eigendrehimpuls der Elektronen (Spin) zum Informationstransport nutzen, da dieser genau zwei Zustände annehmen kann. Mit der Spintronik setzen wir uns heute nahezu täglich unbewusst auseinander und profitieren von den Entwicklungen. Die Entdeckung von Effekten wie dem Riesen-Magneto-Widerstand [20] haben gerade im Bereich von Speichermedien bereits heute Einzug in den Alltag gehalten. Die Speicherkapazität

von Festplatten konnte durch die Ausnutzung dieses Effektes seit der kommerziellen Einführung in Festplatten von IBM im Jahre 1997 um das 800-fache gesteigert werden.

In dieser Arbeit soll aber ein anderes Teilgebiet der Spintronik beleuchtet werden, das von der Elektronik ausgeht und versucht die Spintronik in bestehende Halbleiterbauelemente zu integrieren. Halbleitermaterialien werden heutzutage in der Optik (u. a. Laser, Leuchtdioden), in der Energiegewinnung (Solarzellen) und in der Elektronik (Speichermedien, Platinen) eingesetzt. Durch die große Vielfalt an Anwendungen muss “nur“ die Spin-Komponente in die Bauteile eingefügt werden. Informationen können in der Spintronik deutlich schneller (im Bereich von Nanosekunden) verarbeitet werden und dies bei deutlich geringerem Energieeinsatz [21], weil nur der Spin und nicht das gesamte Elektron manipuliert werden muss.

Es gibt aber auch klassische Bauteile, die für die Anwendung in der Spintronik einen neuen Aufbau erfordern. Ein Beispiel hierfür ist der Spin-Feldeffekttransistor. Der Aufbau für diesen Transistor wurde in den 90er Jahren von *Datta* und *Das* vorgeschlagen [5]. In einem zweidimensionalen Elektronengas (2 DEG), welches durch die Bandverbiegung zwischen Schichten aus InGaAs und InAlAs entsteht, soll ein Strom von spin-polarisierten Elektronen laufen (vgl. Abb. 2.1). Der spin-polarisierte Strom wird am Emitter injiziert und soll dann erfolgreich am Kollektor ausgelesen werden können. Wenn alle Spins ausgerichtet sind, ist der Transistor auf Durchlass geschaltet. Legt man jedoch an der Basis eine kleine Spannung an, so führt dies durch den Rashba-Effekt zu einer Präzession der Spins. Durch die Präzession sind nun die Spins und die magnetischen Momente am Kollektor nicht mehr parallel ausgerichtet und der Strom verringert sich oder kommt komplett zum Erliegen. Der Energieaufwand ist allein durch das Anlegen der Basis-Spannung gegeben und damit weitaus geringer als bei einem herkömmlichen Transistor. Aus heutiger Sicht ist ein Großteil der Anforderungen an das Bauteil bereits realisierbar. Die Bandstruktur für ein 2 DEG stellt sich automatisch durch das Aufdampfen der Materialien ein und die Spins sind über elektrische Felder durch die Entdeckung des Rashba-Effektes manipulierbar. Es fehlt jedoch an dem Material, aus welchem Emitter und Kollektor bestehen. Dieses muss ferromagnetisch sein, um Spins ausrichten zu können, und dies am besten noch bei Raumtemperatur. Zudem muss der Spin-Strom ohne Verlust an Information (ohne Änderung der Spin-Ausrichtung) von diesem speziellen Material in das 2 DEG übertragen und auch ohne Verluste ausgelesen werden können. Zuletzt muss die Kohärenz-Zeit der Spins groß genug sein, ohne dass sie durch natürliche Effekte ihre Orientierung verlieren.

Über die Bedingung des Ferromagnetismus bei Raumtemperatur wurden zunächst magnetische Metalle, wie beispielsweise Eisen, als Materialien für Emitter und Kollektor untersucht. Theoretische Berechnungen zeigten jedoch, dass die Spinpolarisation höchstens 0,1% betragen würde auf Grund der geringen Spinpolarisierbarkeit von Ferromagneten [22]. Weiterführende Berechnungen von *Schmidt und Molenkamp* [23] ermittelten, dass der Grund für die geringe Spinpolarisation zum einen der große Unterschiede in der Leitfähigkeit zwischen Halbleiter und Metall und zum anderen Streueffekte am Übergang Metall-Halbleiter sind.

Um dieses Problem zu umgehen wurde eine neue Materialklasse postuliert, die ferromagnetische und halbleitende Eigenschaften miteinander verbindet, die sogenannten verdünnt magnetischen Halbleiter (DMS - *diluted magnetic semiconductor*). Ihre magnetischen Eigenschaften erhalten die Halbleiter durch Dotierung mit (magnetischen) Übergangsmet-

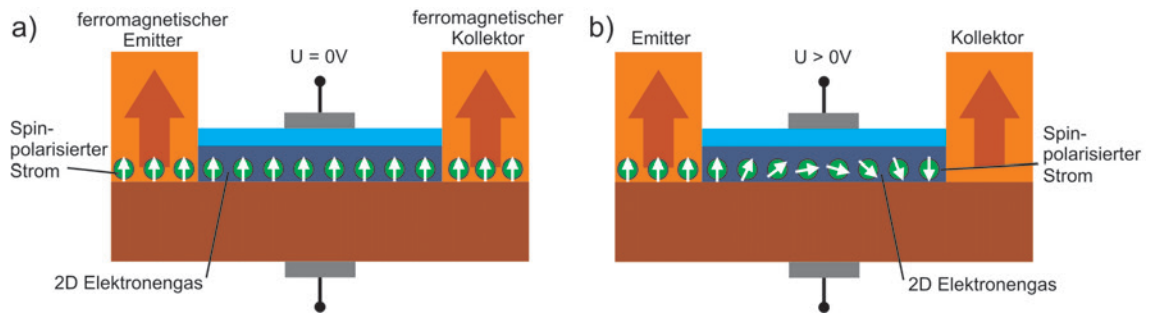


Abbildung 2.1 Schematischer Aufbau eines Transistors nach dem Vorschlag von *Datta* und *Das* [5], welcher den Spin der Elektronen zur Steuerung ausnutzt. Ohne Anlegen einer Spannung ist der Transistor auf Durchlass geschaltet (a). Eine kleine Spannung an der Basis reicht aber schon aus um den Spin-Strom zur Präzession zu zwingen, wodurch der Strom nahezu zum Erliegen kommt (b).

tallen, wie beispielsweise Eisen (Fe), Mangan (Mn), Cobalt (Co) und Kupfer (Cu), oder durch die Dotierung mit Seltenen Erden wie Europium (Eu), Gadolinium (Gd) oder Erbium (Er). Der ursprüngliche Halbleiter wird durch die recht hohe Dotierung, die meist über 0,1 Atom-% liegt, verdünnt, wodurch der Name dieser Gruppe gegeben ist. Durch den Einbau dieser Elemente, vorzugsweise auf den Gitterplätzen der Gruppe-III Elemente wird der Halbleiter selbst magnetisch, wodurch keine externen Felder mehr zur Spinausrichtung notwendig sind.

Zunächst fokussierte sich die Forschung auf semi-magnetische II-VI Verbindungshalbleiter wie ZnMnSe, da diese die Riesen-Zeeman-Aufspaltung besitzen. Mit Hilfe dieser Aufspaltung lassen sich alle Elektronen in das energetisch niedrigste Zeeman-Niveau bringen, was zu einer kompletten Spin-Polarisation führt. Dazu werden einerseits starke externe magnetische Felder und andererseits tiefe Temperaturen benötigt, da sonst die Aufspaltung für eine 100% Spin-Polarisation zu gering ist. Erste Versuche mit diesen semi-magnetischen Halbleitern als Injektoren für Spins konnten die theoretischen Vorhersagen auch im Experiment bestätigen [24]. Bereits Ende der 90er Jahre wurden erfolgreich Spins in eine GaAs/AlAs Vielfach-Quantentrog-Struktur über einen Spin-Injektor aus $\text{Be}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Se}$ mit einer Effizienz von 90% injiziert [24]. Zur Messung der Spin-Polarisation wurde ein neues Bauelement, die Spin-Leuchtdiode, entwickelt. Bei der Rekombination der eingebrachten Spin-polarisierten Elektronen in der Vielfach-Quantentrog-Struktur entsteht polarisiertes Licht, dessen Intensität und Polarisation ein Maß für die Effektivität der Injektion ist. Die erste, nur aus einem Materialsystem bestehende Spin-Leuchtdiode wurde von *Ohno et al.* [25] hergestellt. Dabei wurde gegenüber [24] das Material des Spin-Injektors, $\text{Be}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Se}$, durch das ferromagnetisch $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ausgetauscht. Eine Spin-Polarisation bis zu 10% wurde bei einer Temperatur von 6 K gemessen, ohne dass externe Felder angelegt werden mussten. Die Messungen von *Ohno* [25] lieferten erste Erkenntnisse, wonach verdünnt magnetische Halbleiter in den Anwendungen funktionieren, wenn auch nicht wie gewünscht bei Raumtemperatur und mit dem Ergebnis einer 100% Spin-Polarisation. Um einen verdünnt magnetischen Halbleiter mit den gewünschten Eigenschaften zu konzipieren, muss man mehr über die Entstehung der magnetischen Ordnung in diesen Materialien wissen. Im folgenden Abschnitt werden die verdünnt magnetischen Halbleiter für sich selbst näher betrachtet. Die existierenden Theorien über

das Entstehen einer ferromagnetischen Ordnung werden ausführlich behandelt sowie ihre Gültigkeit mit experimentellen Ergebnissen eingegrenzt und bewertet.

2.1.2 Magnetische Halbleiter und Magnetismus

Zu verdünnt magnetischen Halbleitern können alle Halbleitermaterialien gezählt werden, die mit Übergangsmetallen oder Seltenen Erden dotiert sind. Als Haupt-Dotiermaterial wird insbesondere Mangan ($[\text{Ar}]4s^23d^5$) verwendet, da dessen d -Schale nur zur Hälfte gefüllt ist. Nach den *Hundschen Regeln* ergibt sich der Grundzustand, wenn sich alle Spins parallel ausrichten. Damit besitzen Mangan-Atome ein magnetisches Moment von $5 \mu_B$, welches beim Einbau in den Halbleiter „nur“ noch mit den anderen Momenten der Mn-Atome ferromagnetisch koppeln muss. Die Theorie und auch erste Experimente mit Mn-dotierten Halbleitern, wie ZnMnSe oder GaMnAs, lieferten erste vielversprechende Erkenntnisse, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt. Die Forschung an magnetischen Halbleitern begann bereits in den späten 70er Jahren des letzten Jahrhundert. Auf großes Interesse stießen zunächst die Gruppe der II–VI-Verbindungshalbleiter, in welchen der Effekt der Spin-Polarisation der Ladungsträger durch den Riesen-Zeeman-Effekt, der bei hohen externen magnetischen Feldern und tiefen Temperaturen auftritt, erreicht wurde. Dieser Effekt konnte erstmals in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ experimentell nachgewiesen werden [26]. Ähnliche Effekte wurden später auch in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ oder $\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Se}$ gefunden [27]. Insbesondere $\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Se}$ rückte in den Fokus der Forschung, da die Riesen-Zeeman-Aufspaltung in diesem Material schon bei kleinen Magnetfeldern auftrat. Zudem kann $\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Se}$ sehr gut in Halbleiter-Heterostrukturen basierend auf GaAs eingebunden werden, da die Unterschiede in der Gitterkonstante¹ sehr gering sind. Es zeigte sich, dass die Löslichkeit von Mn mit 57% in ZnSe sehr hoch ist und die magnetischen Eigenschaften in ZnMnSe zudem mit dem Mangan-Gehalt von Spinglas-Verhalten über paramagnetische Eigenschaften bis hin zu Antiferromagnetismus in hoch dotierten Proben variieren [28]. Neben den magnetischen Eigenschaften spielt insbesondere die Anzahl der Ladungsträger für Anwendungen als Spin-Injektor eine entscheidende Rolle [29]. Die bisher genannten Materialien haben jedoch den Nachteil, dass sie ihre Eigenschaften erst bei sehr tiefen Temperaturen unter 10 K stark genug entfalten [28], was für eine Verwendung in Bauteilen außerhalb des Labors problematisch ist. Auch die Verwendung anderer Dotierelemente, wie beispielsweise von Eisen anstatt von Mangan, konnte die Eigenschaften nicht entscheidend verbessern [30].

Das Interesse an verdünnt magnetischen Halbleitern stieg rasant mit der Erschließung einer neuen Materialgruppe, der III–V Verbindungshalbleiter, an. Erste Schritte in diesem Feld wurden im Materialsystem der Gruppe–III Arsenide durchgeführt, da dieses Materialsystem bereits die Basis für Experimente mit magnetischen II–VI Halbleitern war. So wurde erstmals für $\text{In}_{1-y}\text{Mn}_y\text{As}$ ($y \leq 0,18$) ferromagnetisches Verhalten nachgewiesen [31]; später wurde ein ähnliches Verhalten auch in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x \leq 0,07$) entdeckt [32]. Die ersten Erfolge wurden angetrieben nach dem Wunsch von ferromagnetischem Verhalten bei Raumtemperatur. Zunächst konnten für $\text{In}_{1-y}\text{Mn}_y\text{As}$ und $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ durch die intensivierete Forschung auf diesem Gebiet ein Anstieg der Curie-Temperatur T_C er-

¹Gitterfehlpassung zu GaAs maximal 4,7% für MnSe und nur 0,4% für ZnSe. Durch optimale Dotierung von $\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Se}$ kann sogar eine zu GaAs identische Gitterkonstante erreicht werden.

zielt werden. Die höchsten gemessenen Curie-Temperaturen zum heutigen Stand betragen $T_C = 328$ K für InMnAs [33] und $T_C = 191$ K für GaMnAs [34]. Mit der verbesserten und defektärmeren Herstellungsmöglichkeit anderer Materialsysteme, wie beispielsweise das ZnO- oder GaN-System, wurden diese Gruppen auch für die Suche nach einem perfekten magnetischen Halbleiter erschlossen. In diesen Materialsystemen wurden noch weitaus höhere Curie-Temperaturen von bis zu 940 K für Mn-dotiertes GaN [35] und 790 K für Co-dotiertes ZnO [36] experimentell erzielt. Der Hauptgrund für die extrem hohen Curie-Temperaturen wurde zunächst in einem verbesserten Einbau des Dotiermaterials gesehen, der durch verbesserte Herstellungsmethoden erzielt wurde und zudem defektärmere Schichten hervorbrachte. Durch die Zugabe von wenigen Atom-% (magnetischer) Atome konnte somit ein ähnlich stabiler Ferromagnetismus wie bei Eisen erreicht werden, dessen Curie-Temperatur bei etwa 1050 K liegt. Dies wirft jedoch sofort auch die Frage nach den Ursachen für ein solch robusten Ferromagnetismus in verdünnt magnetischen Halbleitern auf. Der folgende Abschnitt behandelt die am meist verbreitetsten Theorien mit ihren Stärken und Schwächen.

Theorien zum Magnetismus in verdünnt magnetischen Halbleitern

Halbleiter sind in ihrem Grundzustand normalerweise paramagnetisch. Dies bedeutet zunächst, dass ohne externes magnetisches Feld keine makroskopische Magnetisierung gemessen werden kann. Beim Anlegen eines externen Feldes richten sich die stochastisch verteilten magnetischen Momente der Elemente des Halbleiters aus. Durch Zugabe von wenigen Atom-% magnetischer Dotierelemente wandelt sich der paramagnetische Halbleiter zu einem ferromagnetischen Halbleiter. Die Kopplung zwischen den einzelnen magnetischen Elementen muss dabei sehr robust sein und zudem eine lange Reichweite haben, da eine nachweisbare Magnetisierung schon bei geringen Konzentrationen erreicht wird. Im folgenden werden drei Hauptansätze zum Magnetismus in verdünnt magnetischen Halbleitern näher vorgestellt.

Molekularfeld-Zener-Modell

Das Zener-Modell wurde erstmals von *Dietl et al.* [12] zur Beschreibung des Magnetismus in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ benutzt. Mittels des Zener-Modells für $\text{Ga}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{As}$ konnte eine Curie-Temperatur von 107 K errechnet werden, welche sehr gut mit dem dieser Zeit existierenden experimentellen Ergebnis von 110 K [32] übereinstimmte. Das Modell geht auf *C. Zener* zurück und beschreibt die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetalle und deren Verbindungen von den lokalen Spins der *d*-Schale und den Majoritäts-Ladungsträgern [37]. Durch dieses Modell konnten Vorhersagen über die magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetalle getroffen werden.

Die Grundidee des Zener-Modells konnte folgendermaßen auf die verdünnt magnetischen Halbleiter übertragen werden:

Die über die Dotierelemente eingebrachten und ausgerichteten Spins der *d*-Schale koppeln mit den Spins anderer nicht-magnetischer Elemente über die Majoritäts-Ladungsträger, welche in diesem Falle aus Löcher bestehen. Mangan als Dotierelement erfüllt dabei zwei Funktionen gleichzeitig, da es zum einen als p-typ Dotierelement in III-V Halbleiter gilt

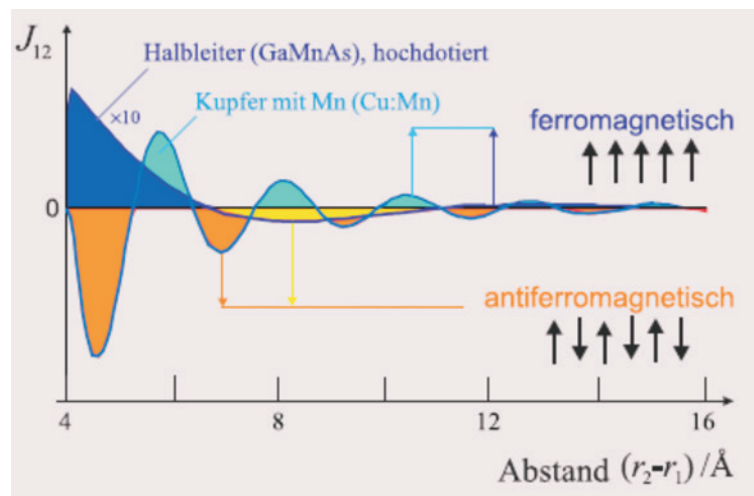


Abbildung 2.2 Die Kopplungsstärke der RKKY-Wechselwirkung ist dargestellt über der Distanz zwischen zwei magnetischen Ionen [38]. In Mn-dotiertem Kupfer ist die Kopplung auf Grund der größeren Anzahl an freien Ladungsträgern stärker. Jedoch besteht in beiden Fällen die ferromagnetische Kopplung auch bei einer großen Distanz zwischen den Ionen. Nach [38].

und es zum anderen die maximale Anzahl ungepaarter Elektronen-Spins in der d -Schale besitzt. Die magnetische Kopplung über größere Distanzen zwischen zwei magnetischen Ionen wird mit dem Doppelaustausch beschrieben. Der Doppelaustausch beschreibt zunächst allgemein die magnetische Kopplung zwischen zwei unterschiedlich geladenen magnetischen Ionen, die über ein Atom mit abgeschlossener Schale verbunden sind, wie dies beispielsweise in MnO_3 der Fall ist. Die Mangan-Ionen liegen in MnO_3 sowohl als 3^+ -Ionen wie auch als 4^+ -Ionen vor und tauschen über das O^{2-} -Ion Valenzelektronen aus, in dem ein Elektron auf das Sauerstoff-Ion übergeht und gleichzeitig vom Sauerstoff ein Elektron auf das 4^+ -Mangan-Ion. Dieser Austausch kann jedoch nur funktionieren, wenn die Elektronen der Mn-Ionen ihre Spins gleich ausrichten, was aber auch energetisch günstiger für das Material ist. Durch die gemeinsame parallele Ausrichtung der Spins kommt es schließlich zum Ferromagnetismus. Damit dieser Mechanismus auf Grund der geringen Dotiermengen auch über große Distanzen funktioniert, muss eine zweite Theorie mit eingebunden werden: Die RKKY-Wechselwirkung bezieht für den Austausch der magnetischen Eigenschaften die Ladungsträger mit ein. Freie Ladungsträger besitzen ebenfalls einen Spin, der in Anwesenheit von magnetischen Dotierelementen ausgerichtet wird. Die ausgerichteten Ladungsträger können dann wiederum den Spin anderer Ionen ausrichten. Dieser Effekt wird auch als indirekter Super-Austausch bezeichnet. Wie Abbildung 2.2 zeigt hängen die magnetischen Eigenschaften, Ferro- oder Anti-Ferromagnetismus, von der Distanz der Dotiermaterialien (hier Mangan) ab. Aus der Abbildung wird ebenso ersichtlich, dass die Kopplungsstärke sehr stark vom betrachteten System abhängt. Im Falle eines mit Mangan dotierten Metalls, in diesem Beispiel Cu:Mn (grün-orange in Abb. 2.2 dargestellt), ist die Kopplung 10 mal stärker als im Falle von $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, was mit der größeren Anzahl an freien Ladungsträgern in Cu:Mn erklärt werden kann.

Die Theorie beschreibt sehr gut die magnetischen Eigenschaften von $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ und $\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Te}$, jedoch nur in einem sehr engen Rahmen. Die Theorie erfordert eine sehr

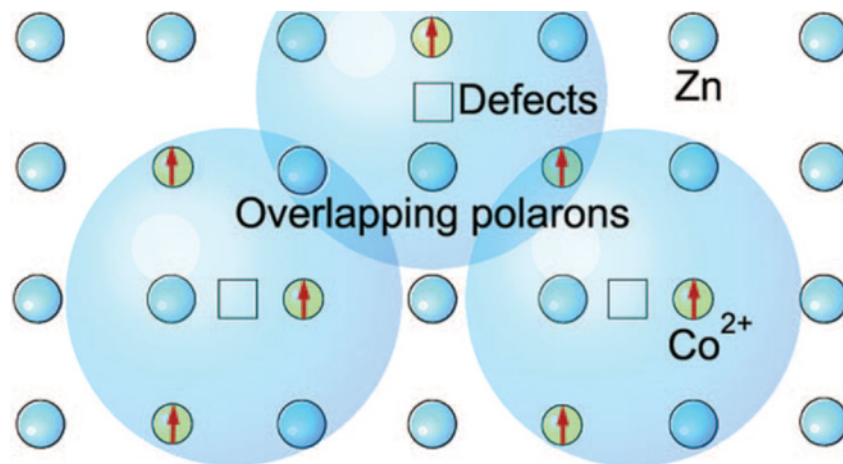


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der magnetischen Kopplung über gebundene magnetische Polaronen (hellblaue große Kreise), die aus magnetischen Ionen und überschüssigen Elektronen aus Defekten gebildet werden. Die Kreise mit den Pfeilen stehen für das Dotierelement, die kleinen blauen Kreise für die Zn-Ionen und die Quadrate für Defekte. Nach [36].

hohe Anzahl an freien, positiven Ladungsträgern in der Größenordnung von 10^{20} pro cm^3 . Dies ist unter anderem für Gruppe-III Nitride nur schwer umsetzbar, wie in Abschnitt 3.2 dargelegt wird. Zudem trifft das Modell nur für Halbleiter mit kubischen Kristallsystem zu. Diese Kritikpunkte führten zu einem neuen Ansatz, der unabhängig von der Kristallstruktur ist.

Gebundene magnetische Polaronen

Eine weitere Theorie, die insbesondere auf die Gegebenheiten bei halbleitenden Oxiden und Nitriden zugeschnitten ist, wurde von *Coey et al.* [39] postuliert. Diese Theorie beruht nicht auf dem Molekularfeld-Ansatz, sondern hat ihren Ursprung in der Perkolations-theorie, welche die Entstehung von Clustern beschreibt. Oxide und Nitride besitzen für gewöhnlich eine hohe Anzahl an Fehlstellen im Gitter, welche bei genügend hoher Anzahl ein „Fehlstellen-Band“ mit quasi-freien Elektronen aus den fehlenden Bindungen bilden. Die Elektronen-Spins aus diesem Band können nun mit den Spins aus der $3d$ -Schale der magnetischen Dotierelemente koppeln und ein gebundenes magnetisches Polaron (BMP - *bound magnetic polaron*) bilden. Eine langreichweitige Kopplung wird durch den Überlapp von BMPs erreicht, deren Spins sich dann parallel ausrichten, wie in Abb. 2.3 für Co-dotiertes ZnO dargestellt. Durch den Radius der Polaronen wird eine ferromagnetische Kopplung in ganzen Halbleiter bereits erreicht wenn etwa 16% des Gitters von BMPs erfüllt sind [39]. Experimentelle Ergebnisse von *Song et al.* [36] an Co-dotiertem ZnO bescheinigten der Theorie eine geringe Abweichung von 4% gegenüber dem experimentellen Wert für die Curie-Temperatur T_C von 790 K.

Litvinov-Ansatz

Ein weiteres Modell nach der Perkolationsstheorie wurde von *Litvinov et al.* [40] vorgeschla-

gen, das besonders für Ladungsträgerkonzentrationen unter 10^{17} pro cm^3 und über 10^{20} pro cm^3 zutrifft. Nach diesem Modell trägt zum indirekten Austausch, welcher für die ferromagnetische Kopplung verantwortlich ist, die Polarisierung von Leitungsband-Elektronen bei, welche virtuell aus den Zuständen des Dotiermaterials ins Valenzband angeregt werden. Dieser Ansatz konnte experimentell in Co-dotiertem ZnO nachgewiesen werden [41].

Einfluss von Defekten und weitere Ursachen

Alle bisher diskutierten Theorien basieren auf teils sehr speziellen Annahmen oder treffen nur für eine bestimmte Materialgruppe in einem kleinen Bereich von Dotierungen und Ladungsträgerkonzentrationen zu. Auch der Einfluss von Defekten wird nur teilweise behandelt und nur für bestimmte Defektarten². In den Theorien von *Coey* [39] und *Litvinov* [40] spielen Defekte eine wichtige Rolle, aber nur im Sinne einer natürlich vorhandenen Ladungsträgerkonzentration. Jedoch können Punkt-Defekt wie Leerstellen selbst auch einen Spin besitzen und ebenso eine Ursache für den Magnetismus in verdünnt magnetischen Halbleitern sein [42, 43]. Theoretische Berechnungen zeigten, dass Defekte sogar in undotiertem GaN für einen ferromagnetischen Zustand sorgen können [44]. Experimentell konnte dieser Effekt bei GaN-Proben nachgewiesen werden, die unter Stickstoff-reichen Bedingungen gewachsen wurden [45]. Gerade bei den Oxid-Halbleitern entstehen sehr viele Sauerstoff-Leerstellen, weshalb dieser Effekt in diesen Materialsystemen sehr ausführlich diskutiert wurde [46, 47, 48]. Defekte werden auch oft durch den Einbau von Dotierelementen generiert. Im Materialsystem der Gruppe-III Nitride konnte bei der Dotierung mit Gadolinium gezeigt werden, dass ein spezieller Defekttyp durch die Dotierung erzeugt wird [49]. Der Spin der Defekte wird dabei durch den Spin des Dotierelementes ausgerichtet, was zu einem Defekt-Cluster mit einheitlicher Spinorientierung, ähnlich dem Weiß'schen Bezirk führt (vgl. Abb. 2.4a). Sind diese ausgerichteten Cluster groß genug, so dass sich benachbarte Cluster überlappen, führt dies zur Kopplung und gemeinsamen Ausrichtung der einzelnen Cluster, wie in Abb. 2.4b) dargestellt. Das ferromagnetische Verhalten kann somit den gesamten Halbleiter ausfüllen, vergleichbar mit der Kopplung der magnetischen Polaronen.

Neben der Ansammlung von Defekten kann es bei der Dotierung von Halbleitern auch zur Ansammlung des Dotiermaterials kommen, wenn der homogene Einbau des Dotiermaterials in die Halbleiter-Matrix energetisch nicht günstig ist. Da es sich bei den meisten Dotierelementen um intrinsisch magnetische Elemente handelt, können solche Ansammlungen auch zum magnetischen Verhalten beitragen oder sogar die Ursache für Ferromagnetismus sein. Diese Thematik wird ausführlicher in Kapitel 2.2 an konkreten Beispielen behandelt. Abschließend sollte immer Bedacht werden, dass bei der Handhabung und dem Transport von Proben eine besondere Vorsicht geboten ist. So konnte *Abraham et al.* [50] nachweisen, dass die Magnetisierung von HfO_2 -Proben sich nachweisbar änderte, wenn die Proben mit metallischen Pinzetten in Berührung kamen.

Es existieren verschiedene Theorien zur Entstehung des Magnetismus in verdünnt magnetischen Halbleitern, jedoch noch keine gemeinsame Theorie, die alle auftretenden Phänomene

²Weitere Details zu Defektarten in Halbleitern werden in Kapitel 3.2 behandelt.

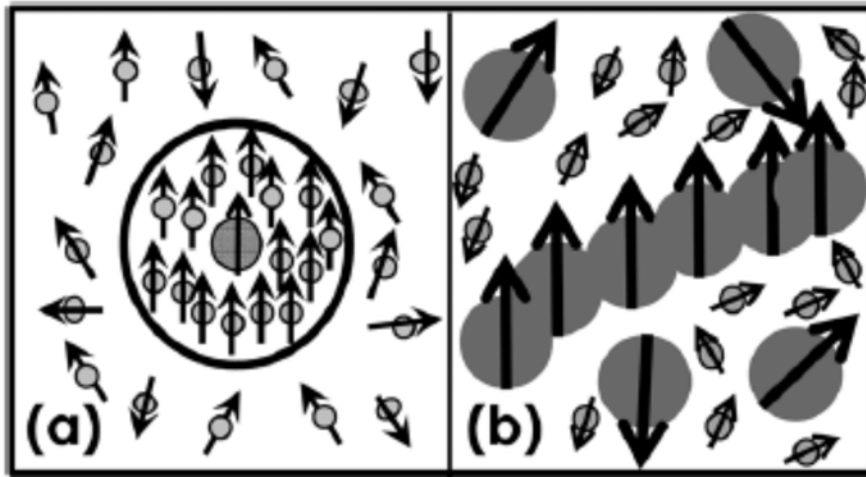


Abbildung 2.4 Auswirkung von magnetischen Dotierelementen auf die Ausrichtung des Spins von umliegenden Defekten. a) Ein einzelnes Gd-Atom (Mitte) kann den Spin mehrerer Defekte (kleine Pfeile) ausrichten und für Defekt-Cluster mit gleicher Spinausrichtung sorgen (großer Kreis). b) Wenn mehrere Defekt-Cluster sich überlagern kommt es zur ferromagnetischen Kopplung im gesamten Halbleiter. Nach [49].

erklären kann. Deshalb muss immer von Einzelfall zu Einzelfall entschieden werden, welche Theorie die experimentellen Werte gut beschreiben kann und ob die Voraussetzungen der Theorie auch in diesem Einzelfall zutreffend sind. Aus der Theorie heraus ein Material mit bestimmten Eigenschaften zu entwerfen und dies dann experimentell umzusetzen gestaltet sich schwierig, da manche Faktoren wie beispielsweise die Defektdichte und Anzahl der Defekte sich nur schwer während des Herstellungsprozesses beeinflussen lassen.

2.2 Magnetische Gruppe-III Halbleiter

Die Gruppe-III Nitride kamen verstärkt erst in den letzten Jahr in den Fokus der Spintronik, da sie mit besonderen Eigenschaften ausgestattet sind (detailliert dargestellt in Abschnitt 3.1), die sie interessant für viele optoelektronische Anwendungen machen. Die Spin-Relaxationszeit ist ein entscheidendes Kriterium in der Spintronik, da diese ein Maß dafür ist, wie lange der Spin und damit die Information erhalten bleibt. Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass in Materialien mit großer Bandlücke und einer schwachen Spin-Bahn-Kopplung, beides Eigenschaften von GaN, die Spin-Lebenszeit bis zu mehreren Mikro-Sekunden betragen kann [51]. Zunächst konnten jedoch Spin-Lebensdauern in GaN- sowie InGaN-Schichten von weniger als 1 ps festgestellt werden [52, 53]. Ein anderes Bild zeigte sich jedoch in Strukturen reduzierter Dimensionalität [54]. So wies *Nagahara et al.* [55] in In-reichen InGaN Vielfachquantentrog-Strukturen eine Lebensdauer von bis zu 200 ps nach, die besonders durch das Ausfallen von Indium in Quantenpunkten (QDs - *quantum dots*) beeinflusst wird. Durch die Bildung von QDs werden diskrete Energiezustände ausgebildet und Streuprozesse stark unterdrückt, was letztendlich zu einer längeren Lebensdauer der Spins führt. Zudem ist die Lebensdauer der Spin-Zustände in den Gruppe-III Nitriden temperaturunabhängig [56], im Gegensatz zu vielen anderen Halbleitern, bei denen die Spin-Lebensdauer sehr stark mit steigender Temperatur abnimmt [51].

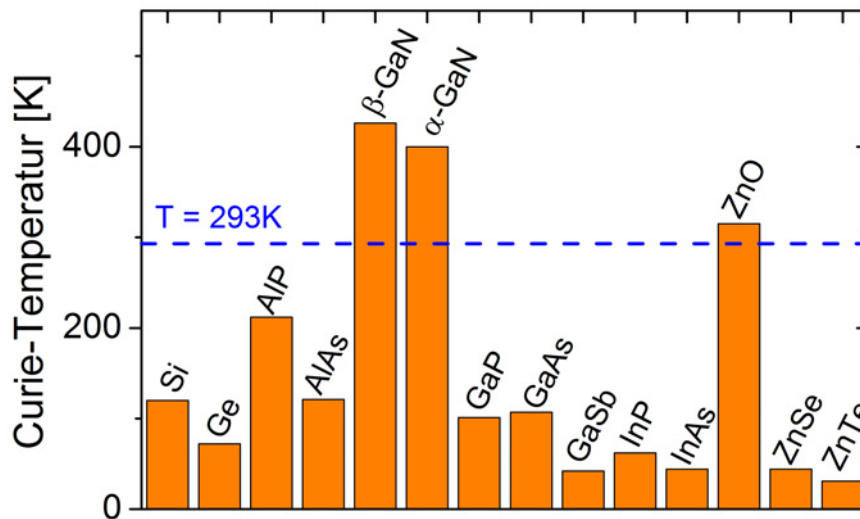


Abbildung 2.5 Berechnete Curie-Temperaturen für verschiedene Verbindungshalbleiter bei der Annahme einer Dotierung von 2,5 Atom-% mit Mn-Ionen und einer Löcherkonzentration von $3,5 \times 10^{20}$ pro cm^3 . Sowohl kubisches (β -)GaN als auch hexagonales (α -)GaN und ZnO sollen nach diesen Berechnungen ferromagnetisches Verhalten über Raumtemperatur besitzen. Nach [57].

Ein wachsendes Interesse an verdünnt magnetischen Nitriden ist besonders mit einer Publikation von *Dietl et al.* [12] aus dem Jahre 2000 verbunden. In dieser Arbeit wurden nach dem Molekularfeld-Zener-Modell Curie-Temperaturen (T_C) für verschiedene Verbindungshalbleiter unter Annahme einer Manga-Dotierung mit 2,5 Atom-% und einer Löcherkonzentration von $3,5 \times 10^{20}$ pro cm^3 berechnet. In Abbildung 2.5 sind die mit diesem Modell berechneten Curie-Temperaturen dargestellt. Unter den berechneten Halbleitern ergaben sich nur für kubisches und hexagonales GaN sowie ZnO eine Curie-Temperatur jenseits von Raumtemperatur. Nach dieser Publikation kam es zu einer Intensivierung der Forschung an diesen beiden Materialsystemen. Jedoch sind die Annahmen von *Dietl* im Hinblick auf die experimentelle Situation nur schwer umsetzbar. Die ferromagnetische Kopplung im Zener-Modell beruht wie oben beschrieben auf den freien positiven Ladungsträgern, die zudem eine hohe Mobilität besitzen sollten. Bei den Nitriden fällt es jedoch sehr schwer den Ladungstransport über Löcher zu generieren, da die Akzeptoren-Niveaus eine sehr große Anregungsenergie besitzen, die im Falle von Magnesium, dem besten p-Typ Dotiermaterial, bei etwa 200 meV liegt³ [58, 59]. Weitere Details zur p-Typ Dotierung werden in Abschnitt 3.2 erläutert. Selten Beachtung findet, dass die Berechnungen von *Dietl* [57] für ein kubisches Kristallsystem durchgeführt und die Daten für hexagonales GaN nur daraus abgeleitet wurden. Die kubische Phase ist bei den Nitriden aber nur meta-stabil, viel häufiger wird in Experimenten aber die hexagonale Phase hergestellt und untersucht. Ein anderes Kristallsystem bringt wiederum andere Effekte mit sich, welche auch Einfluss auf die Magnetisierung nehmen können. Die beiden Kristallsysteme werden in Abschnitt 3.1

³Zum Vergleich: Die Anregungsenergie von Akzeptoren-Zuständen in GaAs liegt für Beryllium bei 28 meV, was bei Raumtemperatur $E \cong 25$ meV einer nahezu vollständigen Besetzung entspricht

genauer behandelt. Die starken Einschränkungen in den theoretischen Berechnungen wirkten sich auf die Forschung an (meist hexagonalen) verdünnten Nitriden aber nicht negativ aus.

2.2.1 Übersicht verdünnt magnetische Nitride

Für das Ziel eines spintronischen Bauelementes komplett aus GaN bedarf es eines bei Raumtemperatur ferromagnetischen Halbleiters auf Nitrid-Basis als Spin-Injektor. Das am meist verwendete Material zur Dotierung überhaupt im Bereich der verdünnt magnetischen Halbleiter ist Mangan, da es das größtmögliche magnetische Moment aller Übergangsmetalle besitzt. Gerade im Materialsystem GaAs wurde Mangan als Dotierelement ausführlich untersucht. Neben Mangan wurden aber auch andere magnetische Elemente wie Co, Cr, Fe, Gd, Eu und V verwendet. Der nun folgende Abschnitt soll eine kleine Übersicht über den aktuellen Stand der Forschung für Mn- und Gd-dotiertes GaN geben. Die gewonnenen Erkenntnisse aus dieser Forschung können weitestgehend auch auf andere intrinsisch magnetischen Dotierelemente übertragen werden.

Mn-dotiertes GaN

Mit der Veröffentlichung von *Dietl* [12] setzte ein wachsendes Interesse an der Forschung an verdünnt magnetischen Nitriden ein. Während man bei Mn-dotiertem GaAs im Laufe der Zeit eine stetige Steigerung der Curie-Temperatur bis etwa 190 K erreichen konnte [34], gab es bei Mn-dotiertem GaN bereits zu Beginn der experimentellen Forschung sehr viele konträre Ergebnisse, unabhängig von der benutzten Herstellungsmethode.

Der einfachste Weg ein dotiertes Material herzustellen ist meistens die Ionen-Implantation der magnetischen Verunreinigung in den bestehenden Halbleiter. So wurde erstmals in Mn-implantierten GaN Ferromagnetismus mit einer Curie-Temperatur $T_C \leq 250$ K nachgewiesen [60], allerdings erst ab einer Dotierung von ca. 3 Atom-%. Das Tempern der implantierten Proben führte zu Curie-Temperaturen von über 300 K [61]. Die Untersuchung der Mikrostruktur lieferte jedoch Erkenntnisse über die Existenz von Mangan Clustern. Sowohl Mn-Ga als auch Mn-N Verbindungen konnten nachgewiesen werden. Diese entstanden bei unterschiedlichen Temper-Temperaturen und zeigten ferromagnetisches (Mn_xGa_y), antiferromagnetisches (Mn) oder ferrimagnetisches (Mn_xN_y) Verhalten [62]. Betrachtet man nur epitaktisch gewachsene Proben von $Ga_{1-x}Mn_xN$, so reicht die Spannbreite der gemessenen Curie-Temperaturen von $T_C = 10-25$ K [63] bis hin zu $T_C = 940$ K⁴ [35]. Auch antiferromagnetisches Verhalten wurde bei einer Probe mit einer 7,6% Dotierung mit Mn festgestellt [64], was auf die Wechselwirkung zwischen Mn-Atomen zurückzuführen ist, da Mangan selbst antiferromagnetisch ist. Unter gleichen Bedingungen, aber mit einer höheren Dotierung von fast 14 Atom-% Mn zeigte sich jedoch wieder ferromagnetisches Verhalten [64]. Dieses, teils konträre Verhalten kann nicht nur durch die Dotierung erzielt werden, sondern muss von anderen Faktoren beeinflusst werden. Ein wichtiger Faktor ist, wie es bei der Ionen-Implantation und anschließendem Tempern beobachtet wurde, die Entstehung von Clustern und Mn-haltigen Verbindungen. *Dhar et al.* [64] begründete den

⁴Die Messungen konnten hier lediglich bis 750 K durchgeführt werden, wo sich immer noch ein ferromagnetisches Verhalten zeigte. Aus der Extrapolation der Messkurve wurde schließlich die angegebene Temperatur berechnet.

Ferromagnetismus in der mit 14% hochdotierten Probe mit nanoskaligen Mn-Clustern, welche jedoch auf Grund ihrer Größe nicht mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden konnten. Hohe Curie-Temperaturen konnten erzielt werden, da die ferromagnetische Verbindung Mn_2Ga eine Curie Temperatur von über 748 K besitzt, aber auch die Verbindung Mn_4N zeigt stabilen Ferrimagnetismus bis zu einer Curie Temperatur von 738 K [64]. Auf der anderen Seite wurden Mn Cluster ausgeschlossen, da es bei verschiedenen Messmethoden wie Röntgendiffraktometrie, Röntgen-Absorptions-Messungen oder Rutherford Rückstreu-Experimenten keine Anzeichen für Cluster gab [35]. Die Autoren um *Sasa* [35] argumentieren zudem, dass die Cluster nie zu so einer hohen Curie Temperatur von 940 K führen können. Klarheit können nur Element-spezifische Messmethoden wie zirkularer magnetischer Dichroismus bringen, welcher auch an Proben der Kritiker von Clustern [35] gemessen wurde [65]. Die Ergebnisse zeigten ein paramagnetisches Verhalten, welche, wie von *Dhar* vermutet, durch Cluster verursacht sind, die in Röntgendiffraktometrie Experimenten nicht gemessen werden können.

Gd-dotiertes GaN

Neben Mangan wurden auch andere magnetische Dotierelemente untersucht, u. a. wurde verstärkt an Gadolinium-dotierten GaN geforscht. Gadolinium ($[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$) besitzt sowohl eine nicht volle 4f- als auch 5d-Schale, weshalb Gadolinium selbst ferromagnetisch ist. Erste experimentelle Befunde sprachen von einem stabilen, Eisen-ähnlichen Magnetismus mit einer Magnetisierung von bis zu $4000\mu_B$ pro Gd-Atom [66]. Mittels SQUID-Magnetometrie konnte die Magnetisierung bis zu einer Temperatur von 360 K gemessen werden, bei welcher Gd-dotiertes GaN immer noch ferromagnetisches Verhalten besaß. Gadolinium-Cluster selbst wurden nicht als Ursache gesehen, da die Curie Temperatur dieser Phase nur 293 K beträgt [67]. Auch die Verbindung Gadoliniumnitrid (GdN) ist ferromagnetisch, verliert aber die ferromagnetische Ordnung bereits bei 60 K [68]. Eine genauere Untersuchung der Magnetisierung mittels der Element-spezifischen Methoden des linearen und zirkularen magnetischen Dichroismus von *Ney et al.* [69, 70] konnte am Gd selbst nur eine geringe magnetische Polarisierung detektieren, welche nicht für das enorme magnetische Moment verantwortlich sein kann. Auch kleine Gd-Cluster, die in sehr gering dotierten Proben ($x \leq 0,1\%$) gefunden wurden, konnten nicht die einzige Erklärungsmöglichkeit sein. Daher mussten weitere Effekte, die nur indirekt mit der Dotierung zu tun haben, eine entscheidende Rolle über das magnetische Verhalten einnehmen, womit u. a. der Einfluss von Defekten gemeint ist. Mittels Gd-Implantation konnte schließlich experimentell nachgewiesen werden, dass die Magnetisierung um eine Größenordnung steigt, wenn Gd implantiert und nicht über den Epitaxie-Prozess eingebaut wird [71]. In Photolumineszenz-Messungen an Gd-dotiertem GaN konnte ein spezieller Defekt-Typ ausgemacht werden, der hauptsächlich in diesen Proben auftritt und durch die Dotierung mit Gd verursacht wird [49]. Die Kombination aus diesen Defekten mit der Gd-Dotierung sorgt letztendlich für die Entstehung eines ferromagnetischen Verhaltens, welches sich über den gesamten dotierten Halbleiter erstreckt.

In Gd-dotierten GaN wie auch Mn-dotiertem GaN baute sich eine gewisse Unsicherheit über die wahre Ursache des ferromagnetischen Verhaltens auf. Selbst mittels Transmissi-

onselektronenmikroskopie (TEM - *transmission electron microscopy*) oder hochauflösender Röntgenbeugung (HRXRD - *high resolution X-ray diffraction*) konnten Einschlüsse nicht nachgewiesen werden; erst Element-spezifische Messmethoden wie der zirkulare magnetische Dichroismus ermöglichten eine konkrete Aussage über die Ursachen des Magnetismus. Diese Unsicherheiten haben auch allgemein eine große Skepsis gegenüber verdünnt magnetischen Halbleitern geschürt. Daher ist es umso wichtiger die Forschung mit neuen Dotiermaterialien voranzubringen um daraus weitere Erkenntnisse zu erzielen.

Ein Hauptkritikpunkt an magnetischen Halbleitern ist die Dotierung mit intrinsisch magnetischen Materialien, die in Verbindung mit anderen Elementen oder selbst im Falle der Bildung von Ansammlungen zum Ferromagnetismus führen, der durch die gesamttheitliche Messung der Magnetisierung von einem Halbleiter-erfassend Magnetismus nicht zu unterscheiden ist. Deshalb wird im folgenden Abschnitt ein neues, nicht-magnetisches Dotiermaterial vorgestellt, so dass bereits im Vorfeld magnetische Cluster ausgeschlossen werden können.

2.2.2 Cu-dotiertes GaN

Der im vorhergehenden Abschnitt aufgeführte Stand der Forschung zu verdünnt magnetischen Nitriden zeigt die Notwendigkeit eines Dotiermaterials, welches eingebaut in die Gittermatrix zu Ferromagnetismus führt aber selbst und in Verbindungen mit den anderen Elementen Gallium und Stickstoff nicht-magnetisch ist. Dies führt in der Gruppe der Übergangsmetalle unweigerlich zu Kupfer. Kupfer selbst ist diamagnetisch und bis heute sind auch keine magnetischen Verbindungen mit anderen nicht-magnetischen Elementen bekannt. Ein ferromagnetisches Signal kann damit dem Einbau von Cu in die GaN-Matrix zugeschrieben werden. Die Idee der Verwendung von Kupfer als magnetisches Dotierelement für verdünnt magnetische Halbleiter entstand zunächst im ZnO-Materialsystem. Die Dotierung von ZnO mit Kupfer wurde bereits in den 1960er Jahren erfolgreich durchgeführt, denn der substitutionelle Einbau von Cu-Ionen auf Zn-Plätzen führte zur p-Typ Dotierung [72], jedoch verbunden mit einer sehr hohen Anregungsenergie von 170 meV für die Cu-Akzeptoren [73]. Erstmals in einem verdünnt magnetischen Halbleiter wurde Cu als zusätzliches unmagnetisches p-Typ Dotiermaterial in Fe-dotiertem ZnO verwendet, in welchem durch die Dotierung von Kupfer eine signifikante Verbesserung der magnetischen Eigenschaften erzielt werden konnte [74]. Berechnungen der magnetischen Eigenschaften von nur mit Kupfer dotiertem ZnO konnten zunächst kein magnetisches Verhalten feststellen [75]. Erst Berechnungen für geringe Cu-Konzentrationen in der ZnO-Matrix sagten ein ferromagnetisches Verhalten vorher [76]. Schließlich konnte experimentell ferromagnetisches Verhalten sowohl in Cu-dotiertem ZnO-Pulver [77], wie auch in Cu-dotierten ZnO-Schichten [78] nachgewiesen werden. Durch die Ähnlichkeit des ZnO-Materialsystems mit dem von GaN, kam es zur Adaption der Idee des nicht-magnetischen Dotiermaterials für die Nitride. Die erste Veröffentlichung über Cu-dotiertes GaN von *Wu et al.* [79] war theoretischer Natur. Mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT - *density functional theory*) wurden die elektronischen und magnetischen Eigenschaften einer mit 6,25% Cu-dotierten GaN Superszelle berechnet. Die Berechnung bescheinigte Cu-dotiertem GaN eine maximale, 100% Spinpolarisation und eine Curie-Temperatur von 350 K wurde erwartet. Das magnetische Moment pro Cu-Atom ergab sich zu $2\mu_B$. Als Ursache des Magnetismus wurde ein starke

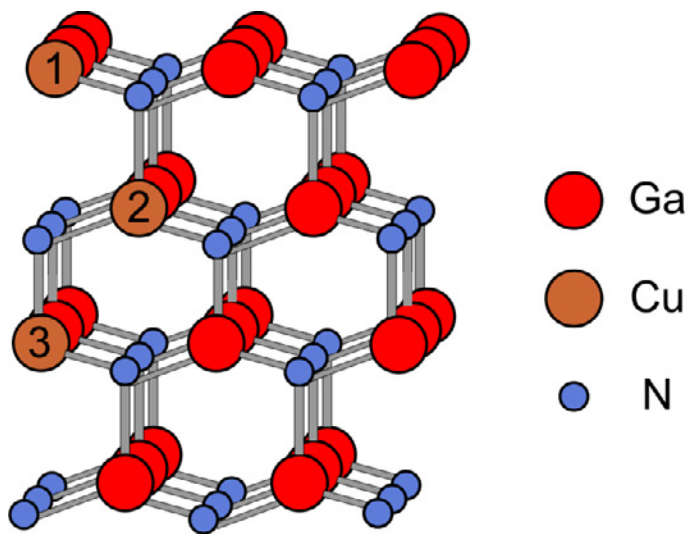


Abbildung 2.6 Die Berechnungen von *Rosa und Ahuja* [80] wurden für unterschiedliche Cu Arrangements in der GaN Matrix durchgeführt. Für die weite Separation (Position 1 und 3 mit Cu besetzt) zeigte sich ferromagnetisch Verhalten, der energetisch günstigere Grundzustand des Systems der engen Separation (Cu auf Positionen 1 und 2) besitzt kein stabiles magnetisches Verhalten.

$p - d$ Hybridisierung zwischen der $3d$ -Schale des Kupfers und der $2p$ -Schale des Stickstoffes angenommen, welche zur magnetischen Polarisation der Stickstoff-Ionen führt, welche auf die umgebende Atome ausstrahlt, was letztendlich zu einer Kopplung über eine lange Distanz führt.

Zu einer anderen Auffassung kamen die DFT-Berechnungen von *Rosa und Ahuja* [80], welche Cu-dotiertem GaN einen instabilen Magnetismus attestierten, der das Material nicht nutzbar für spintronische Anwendungen macht. Im Gegensatz zu [79] führten [80] die Berechnungen für unterschiedliche Cu-Arrangements in der Superzelle durch. Dabei stimmten die Berechnungen für eine weite Separation der Cu-Atome, dargestellt in Abb. 2.6 für Cu auf den Positionen 1 und 3, im Wesentlichen mit den Berechnungen von [79] überein. Wenn die Cu-Atome aber näher zusammen sind, die Position 1 und 2 in Abb. 2.6 einnehmen, ergibt sich kein stabiles ferromagnetisch Verhalten. Die Berechnungen ergaben, dass dabei die nahe Konfiguration energetisch günstiger ist und somit den Grundzustand des Systems bildet. Der mögliche Einfluss von Defekten wurde erwähnt, aber in diesem Artikel nicht genauer untersucht.

Weitere theoretische Arbeiten, die sich genauer mit der Entstehung des Magnetismus beschäftigten, stützen die Theorie von *Wu et al.* [79] zur $p - d$ -Hybridisierung. Berechnungen von *Kang et al.* [81] zeigten, dass im Minoritätenband der Cu- $3d$ - sowie der N- $2p$ -Schale viele frei Zustände existieren, was typisch für die $p - d$ -Hybridisierung ist. Jedoch soll der ferromagnetische Zustand nur in einem Bereich einer Dotierung von $2,67\% \leq x \leq 8,88\%$ energetisch günstiger sein. Zudem ist nach diesen Berechnungen nur etwa 45% der gesamten Magnetisierung am Cu-Atom selbst lokalisiert, die restliche Magnetisierung ist auf die vier umliegenden Stickstoff-Atome verteilt. Diese Verteilung ist auch ein Grund für die Magnetisierung über eine große Reichweite, da durch das Einbringen eines Dotier-Atoms alle Elemente des Halbleiters in einem gewissen Radius um dieses Dotier-Atom herum polarisiert werden. Den Aussagen über die weitausgedehnte Verteilung des magnetischen

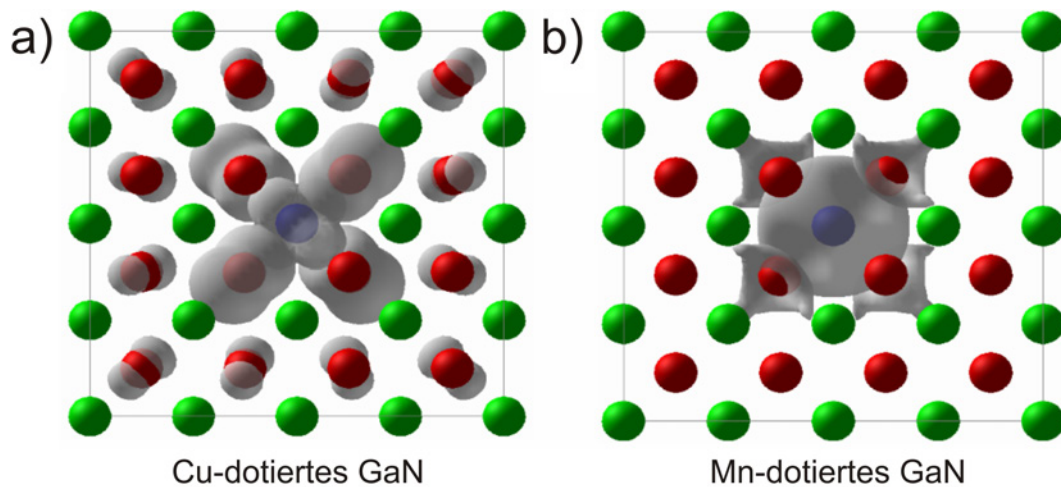


Abbildung 2.7 Berechnungen zur Auswirkung der Dotierung mit Cu (a) und Mn (b) auf die Magnetisierung der umliegenden Atome. Blau dargestellt das Dotierelement, grün die Gallium-Ionen und rot die Stickstoff-Ionen. Die Dotierung mit Cu wirkt sich deutlich stärker auf die Stickstoff-Ionen aus, welcher weiter weg von der Dotierung liegen, gegenüber der Dotierung mit Mn, bei der nur die nächsten Nachbarn etwas von der Dotierung mitbekommen. Aus [82].

Moments stimmt auch die Veröffentlichung von *Lee et al.* [82] zu. Zudem wurde ein Vergleich zwischen der Cu-Dotierung und der Dotierung mit Mn gezogen. In Mn-dotiertem GaN liegen etwa 90% der Magnetisierung am Mn-Atom selbst, wodurch die nächsten Nachbarn nur einen geringen Bruchteil der Magnetisierung spüren, wie in Abb. 2.7b) zu sehen ist. Ga-Atome sind dabei grün, N-Atome rot und das Dotier-Atom Mn blau dargestellt. In Cu-dotiertem GaN, wo nach diesen Berechnungen nur etwa 32% der Magnetisierung am Cu-Atom selbst liegen, erfahren alle Stickstoff-Atome der Superzelle eine von der Distanz zum Cu-Atom abhängige Magnetisierung. Das Dotier-Atom wirkt sich zudem auf die Lokalisierung der Elektronen aus. In Cu-dotiertem GaN sind die Elektronen weniger lokalisiert auf Grund des geringeren Unterschieds in der Elektronen negativität zwischen Cu und N im Vergleich zu Mn und N. Dies lässt die Autoren zum Ergebnis kommen, dass Cu-dotiertes GaN als Spin-Injektor sogar besser geeignet sei als Mn-dotiertes GaN. Aber nicht nur die Dotierung selbst, sondern auch die Menge an Kupfer in der GaN-Matrix wirkt sich auf die magnetischen Eigenschaften aus. Weitere Publikationen berechneten das magnetische Verhalten in Abhängigkeit von der Cu-Dotierung im Halbleiter [83, 84]. Hier konnte gezeigt werden, dass der Ferromagnetismus mit steigender Cu-Konzentration abnimmt und ab einer Dotierung von 12,5% völlig verschwindet. Bei hohen Konzentrationen verschwindet das magnetische Verhalten auf Grund der direkten Interaktion der Cu-Atome miteinander. Der Einfluss von Defekten, insbesondere von den in Nitriden oft auftretenden Gallium- und Stickstoff-Leerstellen, wurde von *Kang et al.* [85] und *Shi et al.* [86] untersucht. Berechnungen für Stickstoff-Leerstellen [85] zeigten eine Abschwächung der magnetischen Eigenschaften, die in den DFT-Berechnungen von [86] bestätigt und auch für Gallium-Leerstellen nachgewiesen werden konnte. Zudem führt die Dotierung mit Kohlenstoff, welche beim Wachstumsprozesse ungewollt mit abläuft, ebenso zur Minderung der Magnetisierung. Auch Berechnungen für Cu-dotierte GaN Nanoröhren [87], welche intrin-

sisch als defektfrei gelten, ließen auf ein ferromagnetisches Gruppe-III Nitrid mit einer über der Raumtemperatur liegenden Curie-Temperatur hoffen.

Experimentell konnte ferromagnetisches Verhalten in Cu-dotierten GaN für verschiedene Herstellungsmethoden [14, 15, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94] nachgewiesen werden. Erstmals wurde Ferromagnetismus experimentell in Cu-implantierten GaN Schichten entdeckt [14]. Für die Entstehung des ferromagnetisches Verhaltens war das Tempern der Proben entscheidend. Ohne diesen Schritt zeigte sich kein magnetisches Verhalten. Das Tempern der Proben bei 700 °C bzw. 800 °C für 5 Minuten in Stickstoff-Atmosphäre führte in den Messungen der Magnetisierung zur Ausbildung einer Hysterese-Kurve, deren Sättigung mit steigender Temperatur zunahm. Bei 900 °C war jedoch das magnetische Verhalten wiederum komplett verschwunden. Maximal wurde eine Sättigungsmagnetisierung von $0,27\mu_B$ pro Cu Atom bestimmt, was jedoch deutlich unter den vorhergesagten $2\mu_B$ pro Cu Atom aus [79] lag. Um den Einfluss von Defekten auf die magnetischen Ergebnisse auszuschließen, wurden in einer Referenzprobe Arsen statt Kupfer in die Proben implantiert, da beide Atome etwa die selben Atom-Radien besitzen und dadurch ähnliche Defekte bei der Implantation erzeugen sollten. Bei der mit Arsen dotierten Probe zeigte sich jedoch bei keinem Temper-Schritt ein ferromagnetisches Verhalten, woraus die Autoren folgerten, dass Kupfer für das magnetische Verhalten verantwortlich sein muss. Zu einer anderen Auffassung über die Rolle von Defekten kamen Untersuchungen von *Yang et al.* [92] an mit 1,5% Cu-implantierten GaN Schichten. Durch die geringe Dotierung mit Cu ist die $p-d$ Hybridisierung nur sehr schwach ausgeprägt, womit das ferromagnetische Verhalten über große Distanz nicht erklärt werden kann. Mittels Photolumineszenz-Messungen konnten insbesondere Ga-Leerstellen nachgewiesen werden, die zusammen mit den Cu-Atomen Komplexe bilden können, welche selbst ein magnetisches Moment besitzen und damit für die ferromagnetische Kopplung mitverantwortlich sein können. Dass Defekte für die Entstehung und Übertragung des Magnetismus in GaN verantwortlich sein können, wurde von *Dev et al.* [95] an undotierten GaN-Schichten berechnet. Auch experimentell konnte ein ferromagnetisches Verhalten in undotierten GaN Nanopartikeln beobachtet werden [96], aber dies konnte bislang in GaN-Schichten, wie sie hier betrachtet werden, nicht nachgewiesen werden. Das magnetische Verhalten der Nanopartikel wird damit begründet, dass in Nanopartikeln eine größere Defektdichte, speziell in oberflächennahen Bereichen, vorhanden ist und die Defektdichte und der Ferromagnetismus mit zunehmender Größe der Partikel bis hin zur Schicht stark abnehmen. Die unterschiedlichen Defektdichten sind auf einen starken Unterschied in der Formierungs-Energie von Ga-Leerstellen zurückzuführen. Detailliertere Studien über Defekte in Cu-dotiertem GaN wurden von *Elsayed et al.* [97] angefertigt. Die Cu-Dotierung wurde durch Diffusion von Kupfer aus einer dünnen Schicht auf der Oberfläche von GaN bei 873 K erreicht. Zudem wurde die Proben bei verschiedenen Temperaturen getempert um die Evolution von Defekten mittels Positronen Annihilation zu untersuchen. Bei Temperprozessen mit Temperaturen von bis zu 550 K konnten die Forscher die Entstehung von Leerstellen-ähnlichen Defekte beobachten, bei höheren Temperaturen kam es teils zur Ausheilung von Defekten, teils aber auch zur Ausbildung von Defekt-Clustern, bestehend aus bis zu 60 Leerstellen. Speziell der Effekt der Defekt-Ansammlungen konnte auf das Aus-Diffundieren von Kupfer-Atomen zurückgeführt werden.

Wesentlich defektfreieres Cu-dotiertes GaN lässt sich mit physikalischen und chemischen Aufdampfmethoden erreichen. Diese Methoden ermöglichen auch das Wachstum von Cu-

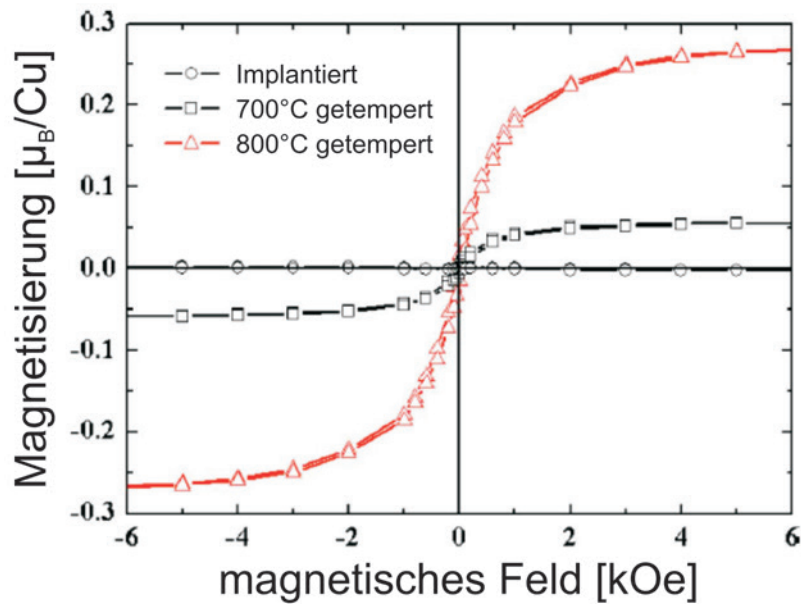


Abbildung 2.8 Magnetisierung über dem magnetischen Feld von Cu-dotiertem GaN für verschiedene Temper-Bedingungen. Nach [14].

dotierten GaN Nanodrähten, welche quasi defektfrei sind. Ein robuster Ferromagnetismus wurde in Nanodrähten mit einer Dotierung von 1% bzw. 2,4% festgestellt [88]. Das magnetische Moment bei Sättigung wurde zu $0,86\mu_B$ pro Cu Atom bestimmt, was einer Verdreifachung gegenüber den implantierten Schichten [14] gleichkommt. Neben Nanodrähten wurden auch erste gewachsene Schichten aus Cu-dotiertem GaN untersucht, die ebenfalls ferromagnetisches Verhalten zeigten [89]. In diesen Schichten, gewachsen mittels Gas-Phasen-Epitaxie bei einer Substrattemperatur von 750°C , wurden keine Sekundärphasen, also Cu-Ga- oder Cu-N-Verbindungen, nachgewiesen.

Blickt man auf spätere Anwendungen, so ist die Epitaxie von Cu-dotiertem GaN unablässig. Insbesondere bietet die Molekularstrahlepitaxie die Möglichkeit hochwertige und defektarme Schichten bestimmter Dicke bei langsamen Wachstumsraten herzustellen. Erste Wachstumsversuche dazu wurden in der Diplomarbeit von *P.R. Ganz* [98] durchgeführt.

Die Dotierung von GaN mit Kupfer zur Erzeugung eines verdünnt magnetischen Halbleiters auf der Basis der Gruppe-III Nitride scheint ein vielversprechender Ansatz zu sein. Durch den Ausschluss von sekundären magnetischen Phasen, wie sie bei der Dotierung u. a. mit Mangan oder Gadolinium auftreten, kann das magnetische Verhalten eindeutig auf Effekte in der Schicht und die Dotierung mit Kupfer zurückgeführt werden. Die epitaktische Herstellung von Cu-dotiertem GaN bietet die Möglichkeit das Material defektarm und unter kontrollieren und reproduzierbaren Bedingungen herzustellen.

3 Eigenschaften und Wachstum von Gruppe-III Nitriden

Gruppe-III Nitride finden heute in vielen Bereichen ihre Anwendung, insbesondere als Leucht- und Laserdioden [9], als Detektoren [10, 11] oder auch in der Spintronik. Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten sind den besonderen Eigenschaften der Gruppe-III Nitride zuzuschreiben. Bereits in den 30er Jahren wurden erste Gruppe-III Nitride erzeugt, in dem Ammoniak über flüssiges Gallium geleitet wurde [99]. Erst Anfang der 70er Jahre konnte das erfolgreiche Herstellen von GaN-Schichten vermeldet werden [100]. Durch neue Methoden wie die Molekularstrahlepitaxie konnte die Herstellung in den folgenden Jahren stets verbessert werden. Der Durchbruch für die Nitride kam jedoch erst durch die erfolgreiche p-Typ Dotierung [101, 102], wodurch die Nitride nun auch für Anwendungen in der Opto-Elektronik interessant wurden.

Die Eigenschaften und die Basis-Parameter der Gruppe-III Nitride werden im ersten Abschnitt 3.1 dargestellt. Eigenheiten der Nitride, welche unabhängig vom Herstellungsprozess sind, spielen gerade im Bezug auf spätere Anwendungen eine bedeutende und wichtige Rolle und werden in Abschnitt 3.2 behandelt. Abschließend wird in Abschnitt 3.3 mit der Molekularstrahlepitaxie eine besondere Methode zur Herstellung von Nitriden vorgestellt, mit welcher alle in dieser Arbeit diskutierten Proben hergestellt wurden.

3.1 Das Materialsystem der Gruppe-III Nitride

Die Gruppe-III Nitride AlN, GaN und InN und ihre ternären Verbindungen können in drei Kristallstrukturen vorliegen, der Wurtzit-, der Zinkblende- und der Steinsalz-Struktur. Die Steinsalz-Struktur entsteht bei Nitriden nur unter sehr hohem Druck und kann epitaktisch nicht hergestellt werden, weshalb diese im weiteren Verlauf nicht weiter betrachtet wird. Die hexagonale Wurtzit-Struktur (α -Phase), Symmetriegruppe $P6_3mc$ (Hermann-Mauguin) bzw. C_{6v}^4 (Schoenflies), ist die unter Normalbedingungen die thermodynamisch stabilste Form der Nitride. Das Wurtzit-Gitter besteht aus zwei hexagonalen dichtesten Kugelpackungen, die je mit einer Atomsorte besetzt sind, und um $\frac{5}{8}$ der Gitterkonstante c in z-Richtung verschoben sind. Dabei ist jedes Metall-Atom mit vier Stickstoff Atomen verbunden und umgekehrt (Abb. 3.1a). Das Gitter wird weiterhin durch die Gitterkonstante a (in der x-y-Ebene) definiert und die Orientierung der Oberfläche wird durch die 4 Miller'schen Indizes (hkl) angegeben, wobei $-i = h + k$. Spricht man von Nitriden, so wird darunter meist die (0001)-Orientierung der Nitride verstanden. In den letzten Jahren kam aber auch vermehrt das Interesse an anderen Orientierungen auf, da bei Nitriden entlang der (0001)-Richtung eine spontane Polarisation auftritt, welche das Verhalten der Nitride in Anwendungen beeinflusst [104]. Die besonders große Elektronennegativität der Stickstoff-Atome führt zu einer Auslenkung der Ionen aus der idealen, elektrisch neutralen

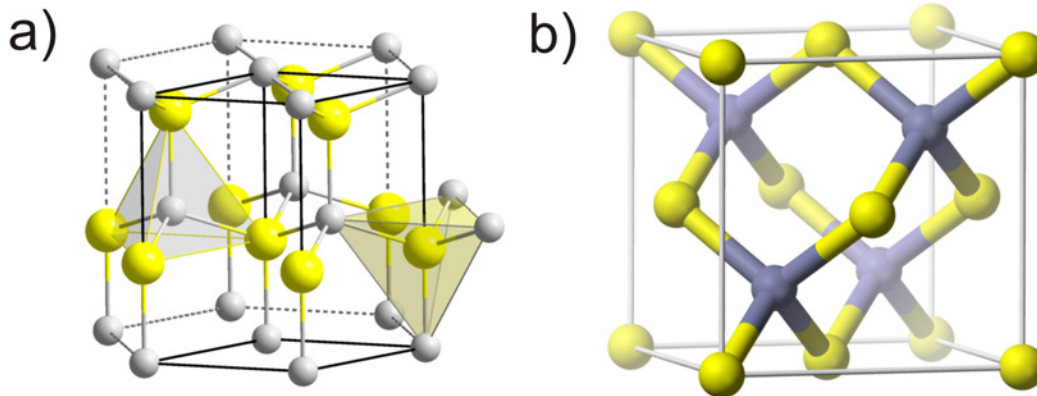


Abbildung 3.1 Die beiden Hauptkristallsysteme der Gruppe-Nitride: a) Hexagonale Wurtzit-Struktur, b) kubische Zinkblende-Struktur. In beiden Fällen ist jedes Metall-Atom (gelb) von vier Stickstoff-Atomen (grau) umgeben und umgekehrt. Durch die Ähnlichkeit der beiden Systeme, die sich nur in der Stapelfolge entlang der Hauptachse (0001) bzw. (111) unterscheidet, kann es bei der Herstellung der meta-stabilen kubischen Phase zu hexagonalen Einschlüssen kommen. Nach [103].

Gitterposition, was zu einem Dipolmoment führt und die spontane Polarisierung erzeugt. Neben der spontanen Polarisierung gibt es bei hexagonalen Nitriden zudem die piezoelektrische Polarisierung, die auf Grund von Gitterverspannungen entsteht. In Heterostrukturen kommt es daher entlang der c -Achse zum eingeschränkten Quanten-Stark-Effekt (QCSE - *quantum confined Stark effect*), welcher die Verbiegung von Leitungs- und Valenzband durch die erzeugten elektrischen Felder beschreibt. Folgen des QCSE sind längere Rekombinationszeiten, die besonders bei Anwendungen in der Optik und Photonik unerwünscht sind. Da die Polarisierung der Nitride gerichtet ist, unterscheidet man zwei Polaritäten, abhängig davon welches Element die oberste Atomlage bildet. Endet der Kristall mit Stickstoffatomen, so handelt es sich um ein N-polares Nitrid, bilden Metall-Atome den Abschluss, spricht man von Ga (Al, In)-polarem Nitrid. Die Polaritäten besitzen unterschiedliche Oberflächenenergien, was beim Wachstum Einfluss auf den Einbau von Dotierelementen und Defekten nimmt. In den letzten Jahren wurde vermehrt die Herstellung von semi-polaren und nicht-polaren Nitride untersucht, die teilweise oder komplett frei von elektrischen Feldern sind.

Frei von intrinsischen Feldern sind auch die kubischen Nitride (β -Phase), die einen meta-stabilen Zustand im System der Gruppe-III Nitride bilden. Die Zinkblende-Struktur besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten Gittern, die um ein Viertel entlang der Raumdiagonalen verschoben sind. Dieses Kristallgitter, identisch zu Diamant, gehört zur Raumgruppe $F\bar{4}3m$ bzw. T_d^2 . Im Gegensatz zu Diamant sind die beiden Untergitter mit jeweils einer Atomsorte besetzt. Um kubische Gruppe-III Nitride herzustellen muss man ihnen bei der Herstellung die kubische Form aufzwingen, in dem Substrate mit ebenfalls kubischem Gitter verwendet werden. Ähnlich zur Wurtzit-Struktur hat auch in der Zinkblende-Struktur jedes Metall-Atom vier Stickstoff Atome als nächste Nachbarn (Abb. 3.1b). Der Unterschied liegt jedoch in der Stapelfolge von zwei aufeinander folgenden Atomlagen. Während bei der Wurtzit-Struktur die Stapelfolge ABABAB für die (0001)-orientierten Atomlagen in c -Richtung vorliegt, beträgt die Stapelfolge ABCABC für die Zinkblende-

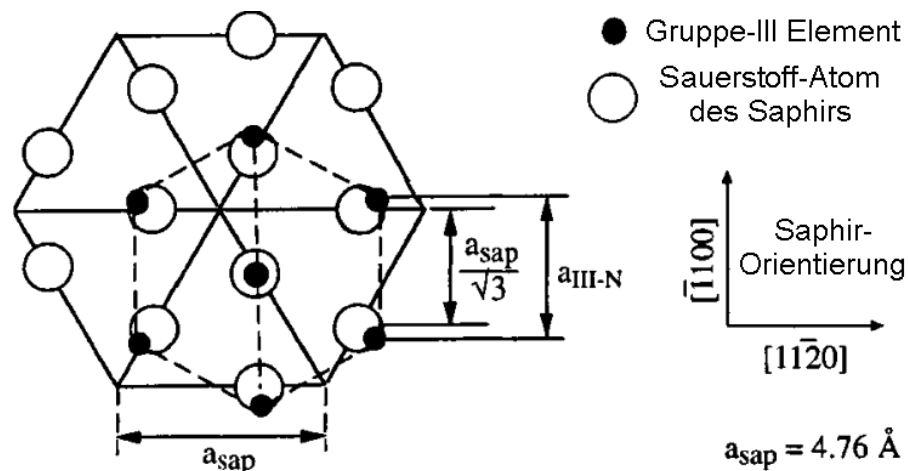


Abbildung 3.2 Durch eine um 30° gegenüber dem Saphir gedrehte Einheitszelle des GaN (ausgefüllte Kreise) reduziert sich die Gitterfehlanpassung erheblich. Nach [8].

Struktur für die in (111)-orientierten Atomlagen in selbiger Richtung. Daher kommt es auch zu größeren Einschlüssen der thermodynamisch stabileren hexagonalen Phase in kubischen Gruppe-III Nitriden. Insbesondere bei dicken kubischen Schichten über $1 \mu\text{m}$ nimmt der Anteil der hexagonalen Phase mit der Dicke stark zu [105].

Beide Formen der Gruppe-III Nitride haben jedoch Eigenschaften, die sie gerade in der Anwendung interessant machen. Die hexagonalen Nitride decken einen Bandlücken-Bereich von 0,8 eV für $\alpha\text{-InN}$ über 3,4 eV für $\alpha\text{-GaN}$ bis zu 6,2 eV für $\alpha\text{-AlN}$ [8] und bieten damit Anwendungsmöglichkeiten in der Optik vom infraroten bis zum ultravioletten Bereich. Im Fall von kubischen Nitriden geht der Bereich von 0,6 eV für $\beta\text{-InN}$ über 3,2 eV für $\beta\text{-GaN}$ bis zu 5,9 eV für $\beta\text{-AlN}$ [8]. Neben dieser breiten optischen Abdeckung sind Nitride nicht wasserlöslich und auch sehr stabil gegenüber Säuren und Basen [100]. Zuletzt weisen Nitride besonders hohe Schmelztemperaturen aus, was sie in nahezu allen Umgebungen einsetzbar macht.

Die obigen Eigenschaften des Kristallsystems erlauben den Einsatz von Gruppe-III Nitriden in nahezu jedem Bereich der Optoelektronik. Aber die Eigenschaften des Materials werden auch von der Herstellungsmethode und den Herstellungsbedingungen beeinflusst. In diesem Bereich liegt auch die Problematik vorhanden, warum Gruppe-III Nitride bislang nur wenig in Bauelementen eingesetzt wurden. Die „Schwachpunkte“ der Nitride werden deshalb in nächsten Abschnitt genauer dargelegt.

3.2 Besonderheiten von Nitriden verbunden mit ihrer Herstellung

Die Herstellung von Halbleitermaterialien erfordert ein Substrat, auf welches der Halbleiter abgeschieden werden kann. Gruppe-III Nitride besitzen jedoch keine natürlichen Substrate, wodurch es bei der Herstellung automatisch zur Ausbildung von Defekten kommt. Im Folgenden werden die „Substrat-Problematik“ sowie die in GaN intrinsisch auftretenden

Defekte näher behandelt.

Substrate

Nitride besitzen im Gegensatz zu anderen Halbleitern keine natürlichen Substrate. Zudem lassen sich Methoden wie das Czochralski-Verfahren, aus welchem qualitativ hochwertige GaAs- oder Si-Substrate aus deren Schmelze hergestellt werden, nicht auf Gruppe-III Nitride auf Grund der Notwendigkeit von reaktivem Stickstoff anwenden. Für die Gruppe-III Nitride werden meist wegen der geringen Unterschiede in den Gitterkonstanten die gleichen Substrate verwendet, weshalb im Folgenden zur besseren Übersicht nur näher auf den Hauptvertreter des Materialsystems, Galliumnitrid, eingegangen wird. Durch das Verwenden von Fremdsubstraten handelt es sich bei der Herstellung von GaN um die Heteroepitaxie, im Gegensatz zur Homoepitaxie, bei der die epitaktische Schicht und das Substrat aus dem gleichen Material bestehen. Für die hexagonalen Nitride ist Saphir (0001) das gängigste Substrat, welches in dieser Arbeit auch hauptsächlich als Substrat verwendet wurde. Durch die hexagonale Struktur des Saphirs gibt es zudem die Möglichkeit, nicht-polare und semi-polare Nitride auf den seitlichen Facetten oder diagonalen Ebenen des Saphirs herzustellen, wie beispielsweise a -plane GaN auf r -plane Saphir. Für Saphir als Substrat spricht auch die große Verfügbarkeit in hoher Qualität, die Stabilität bei hohen Temperaturen sowie die einfache Handhabung ohne große Reinigungsschritte vor dem Wachstum. Die zunächst große Gitterfehlانpassung von 49% bei reiner Betrachtung der Gitterkonstante a wird durch eine Rotation der Einheitszelle von GaN um 30° auf etwa 13% reduziert, wie schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Um die noch immer große Gitterfehlانpassung von 13% zu GaN zu verbessern, wird zunächst die Oberfläche des Saphirs nitridiert, wodurch sich eine wenige Nanometer dicke AlN-Schicht ausbildet [106]. Bei der Nitridierung wird das Substrat bei niedriger Temperatur um 200°C einem aktivierten Stickstofffluss für mehrere Stunden ausgesetzt, wodurch die Sauerstoff-Atome in den obersten Atomlagen durch Stickstoff ersetzt werden und sich AlN bildet. Durch eine zusätzliche AlN-Pufferschicht wird die aus der Nitridierung gewonnene dünne AlN-Schicht stabilisiert und relaxiert, wodurch sich letztendlich die Fehlanpassung auf den Unterschied in der Gitterkonstante zwischen AlN und GaN, welcher 2,4% beträgt, reduziert. Jedoch spielt nicht nur die Gitteranpassung eine Rolle, auch die Wärmeleitfähigkeit und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sollten sich nicht zu stark von GaN unterscheiden, da diese sich insbesondere auf die Gitterstruktur während des Abkühlens des Substrates auswirken. Neben Saphir kommt in letzter Zeit vermehrt Siliziumkarbid (SiC) als Substrat zum Einsatz, da es eine geringe Gitterfehlانpassung besitzt und im Gegensatz zu Saphir elektrisch leitfähig ist, was insbesondere für LEDs interessant ist. Eine bestehende Problematik der SiC-Substrate ist die mangelnde Qualität, insbesondere der Oberfläche. Zwar wurden durch neue mechanisch-chemische Polierverfahren (u. a. von der Firma Novasic SA entwickelt) die Oberfläche glatter, jedoch machen solche Verfahren die Substrate nochmals deutlich teurer. In letzter Zeit kommen vermehrt auch neue Substrate auf, wie beispielsweise Lithiumgallat, das eine sehr gute Gitteranpassung zu GaN besitzt und dessen Gitterkonstanten je nach Orientierung des Kristall auch für semi- und nicht-polare Achsen angepasst sind [107, 108, 109]. Mit einer geringen Gitteranpassung muss man jedoch andere Eigenschaften, wie hydrophobes Verhalten an Luft, große Unterschiede in der thermischen Leitfähigkeit oder eine raue Oberfläche des Substrates in Kauf nehmen. Die

Eigenschaften von verschiedenen Substraten für die Epitaxie von hexagonalen Nitriden sind nochmals in Tab. 3.1 zusammengefasst.

	α -GaN ¹	α -AlN ¹	Saphir ¹	SiC-6H ²	LGO ³
Gitterfehlpassung [%]	0	2,4	49 (13)	3,5	0,2
Wärmeleitfähigkeit κ [Wcm ⁻¹ K ⁻¹]	2,3	3,2	0,3-0,5	4,9	-
therm. Ausdehnung $\Delta c/c$ [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	3,2	5,3	8,5	4,5	13,6
therm. Ausdehnung $\Delta a/a$ [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	5,6	4,2	7,5	4,2	10,1

¹ Daten aus [8].

² Daten aus [104].

³ Daten aus [110].

Tabelle 3.1 Vergleich von verschiedenen Substrate für die Epitaxie von hexagonalem *c*-plane GaN.

Für die Herstellung kubischer Nitride muss man wie zuvor erwähnt auf kubische Substrate zurückgreifen. Die am meist benutzten Substrate sind 3C-SiC, GaAs (001) und MgO [111]. Kubisches SiC hat zwar nur eine Gitterfehlpassung von 3,4% zu kubischem GaN, jedoch ist im allgemeinen die Oberflächenrauigkeit des Substrates sehr groß und die Kristallqualität meist schlecht. Dies führt u.a. zum vermehrten Einschluss der hexagonalen Phase [112]. Auf GaAs gewachsene kubsiche GaN-Schichten sind für gewöhnlich sehr defektreich, da die Gitterfehlpassung über 20% beträgt [8]. Entscheidend für eine hohe Phasenreinheit ist das Aufdampfen von einer 0,1-1,0 μ m dicken GaAs Pufferschicht auf dem Substrat, um die Oberflächenrauigkeit auf ein Minimum zu reduzieren. Anschließendes Nitridieren der GaAs-Oberfläche führt zur Ausbildung einer dünnen kubischen GaN-Schicht, welche nun einerseits die Gittervorlage für das weitere Wachstum liefert und andererseits auch die GaAs-Oberfläche vor Zersetzung bei höheren Substrat-Temperaturen schützt [8], da die Wachstumstemperatur von GaN normalerweise deutlich über den Wachstumstemperaturen von GaAs liegt. Durch die große Gitterfehlpassung kommt es aber zwangsläufig zur Ausbildung von Defekten im Halbleiter, welche die optischen Eigenschaften von kubischen GaN jedoch nur sehr schwach beeinflussen [113].

Durch die Verwendung von Fremdsubstraten bei der Epitaxie kommt es auch zur Ausbildung von Defekten in den Materialien. Der Einbau von Defekten ist beispielsweise notwendig um Verspannungen aus der Gitterfehlpassung zu minimieren und damit die Gesamtenergie des Systems zu senken. Jedoch entstehen Defekte nicht nur durch die Heteroepitaxie. Daher werden im folgenden Abschnitt Defekte in Nitriden genauer betrachtet.

Defekte und Dotierung

Durch das Verwenden von Fremdsubstraten für die Epitaxie von Nitriden kommt es zu einer erhöhten Anzahl an Defekten auf Grund der Gitterfehlpassung. Um die Verspannungen im Gitter durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten von Nitrid und Substrat zu minimieren treten häufig Versetzungen auf. In Nitriden beträgt die Versetzungsdichte selbst bei qualitativ hochwertigen Schichten etwa 2×10^7 pro cm² [114]¹. Für Anwendun-

¹Zum Vergleich: Die Versetzungsdichte in hochwertigen GaAs-Schichten beträgt etwa 10^5 pro cm²

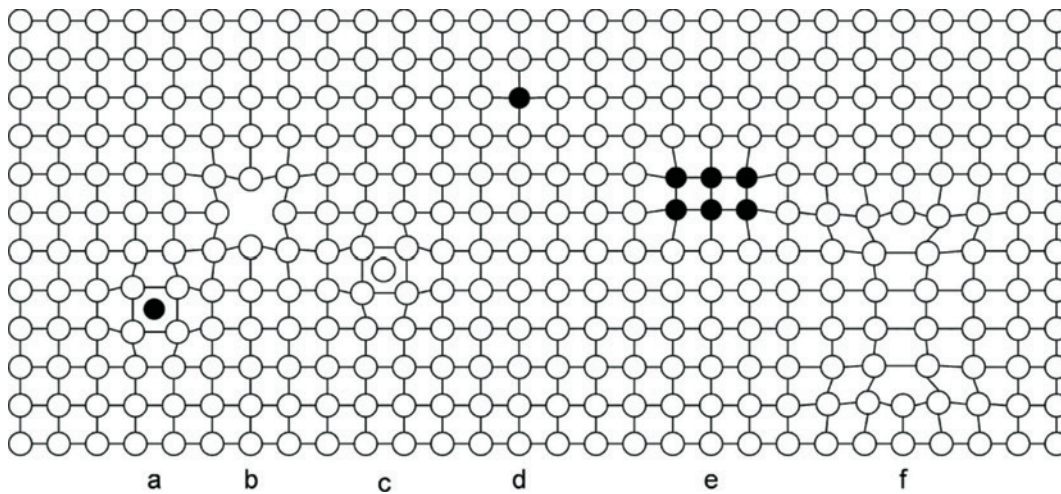


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung von (ausgedehnten) Punktdefekten in Halbleitern. a) Fremdes Zwischengitteratom, b) Leer- bzw. Fehlstelle, c) Zwischengitteratom, d) Fremdatom im Gitter (Dotierelement), e) Ansammlung von Fremdmaterial (Cluster) und f) Fehlstellen-Ansammlung. Nach [115].

gen wäre dies normalerweise ein K.O. Kriterium, doch bei Nitriden hindert dies nicht die Verwendung als Leucht- oder Laserdioden, da die Versetzungen keine nicht-strahlenden Rekombinationszentren bilden und die Defekte sehr unbeweglich sind [111]. Neben den Anpassungs-Versetzungen ist auch die Anzahl an Schraubenversetzungen in Nitriden sehr hoch, insbesondere beim Wachstum mittels Molekularstrahlepitaxie, die in dieser Arbeit verwendet wurde. Bei kubischen Nitriden treten zudem häufiger Stapelfehler entlang der (111)-Richtung auf, wodurch es zum Einbau der hexagonalen Phase kommt. Zu den zweidimensionalen Defekten kommen bei Nitriden auch eine sehr hohe Anzahl an Punktdefekten, welche in Abb. 3.3 dargestellt sind. Dominant sind hierbei fehlende Atome im Gitter, sogenannte Fehlstellen. Stickstoff-Leerstellen wurden nur in p-leitendem GaN beobachtet, Gallium-Fehlstellen hingegen sind unabhängig von der Art des Ladungstransports. Diese Gallium-Vakanzen bildet zusammen mit anderen Fehlstellen oder Fremdatomen sogenannte Komplexe, welche für die intrinsische n-Typ Dotierung in Nitriden sorgen. Zudem hat sich gezeigt, dass Sauerstoff aus dem Restgas sich gerne auf Stickstoffplätzen einbaut, was ebenso zur n-Typ Dotierung beiträgt [113]. Die natürliche Dotierung liegt dabei in der Größenordnung von mindestens 10^{16} pro cm^3 [111]. Die undotierten GaN Referenzproben in dieser Arbeit besitzen eine n-Typ Ladungsträgerkonzentration in der Größenordnung von 10^{17} pro cm^3 aus. Für Anwendungen ist jedoch auch eine p-Typ Dotierung notwendig. Hier besitzen die Nitride den Nachteil, dass mögliche Dotierstoffe eine sehr hohe Aktivierungsenergie besitzen. Magnesium ist das am häufigsten verwendete p-Typ Dotiermaterial, wobei die Aktivierungsenergie der Mg-Akzeptoren ca. 200 meV beträgt [58, 59], was zur Folge hat, dass bei Raumtemperatur nur etwa 1% der Ladungsträger aktiviert wird. Möchte man eine p-Typ Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von 10^{18} pro cm^3 erreichen, so müssen etwa 10^{20} Mg-Atome pro cm^3 eingebaut werden, was jedoch wiederum deren Mobilität stark reduziert [113]. Zudem ist die Löslichkeit von Magnesium in GaN auf etwa 5×10^{20} beschränkt (und damit auch die maximale p-Typ Leitfähigkeit); bei höheren Dotierungen bilden die überschüssigen Magnesium-Atome zusammen mit Stickstoff die Phase

Mg₃N₂ aus [116]. Durch Heterostrukturen lassen sich die intrinsischen Polarizationsfelder zu einer Erhöhung der p-Typ Dotierung und der Beweglichkeit der Ladungsträger in Nitriden ausnutzen [117], aber auch bestimmte Wachstumsmethoden wie die Metal-Modulierte Epitaxie können zu einer Erhöhung der Ladungsträgerzahl führen [118]. Andere p-Typ Dotiermaterialien haben einerseits eine noch höhere Aktivierungsenergie, wie beispielsweise Zink mit etwa 330 meV [119], oder haben andererseits eine gegenüber Mg noch geringe Löslichkeit in GaN bei etwa gleich hoher Aktivierungsenergie, wie beispielsweise Beryllium [120].

Die Gruppe-III Nitride besitzen intrinsisch herausragende Eigenschaften, welche diese besonders interessant für optoelektronische Anwendungen macht. Dazu besitzen Nitride hohe Schmelztemperaturen und sind äußerst resistent gegenüber Chemikalien. Aber es fehlt bei den Gruppe-III Nitriden an natürlichen Substraten, weshalb diese auch intrinsisch eine hohe Defektdichte besitzen. Eine weitere Problematik stellt die Schwierigkeit einer für Bauelement notwendig hohen p-Typ Dotierung von GaN dar, welche auf Grund der hohen Aktivierungsenergie der Akzeptoren und der hohen intrinsischen n-Typ Leitfähigkeit kaum erreicht werden kann. Defekte können mittels geeigneter Wachstumsmethoden gezielt reduziert werden, wenn auch die Problematik nicht ganz überwunden werden kann. Auch der Einbau von p-Typ Dotiermaterialien kann in epitaktischen Prozessen besser gesteuert werden. Insbesondere die Molekularstrahlepitaxie scheint daher besonders für die Herstellung von Gruppe-III Nitriden geeignet zu sein, da die epitaktischen Prozesse sehr langsam ablaufen und die Materialflüsse exakt gesteuert werden können.

3.3 Molekularstrahlepitaxie von Nitriden

Die in dieser Arbeit vorgestellten Proben wurde alle mittels Plasma-unterstützter Molekularstrahlepitaxie (PAMBE - *plasma-assisted molecular beam epitaxy*) hergestellt. Die Molekularstrahlepitaxie ist eine Herstellungsmethode, bei der gerichtete Atom- oder Molekülstrahlen auf dem Substrat adsorbiert werden und sich meist nach der unterliegenden Kristallstruktur anordnen. Sind verschiedene Elemente, wie beispielsweise Gallium und Stickstoff, als Molekularstrahlen beteiligt, so bilden diese auf dem Substrat meist eine Verbindung, wie in diesem Falle GaN. Ist beim Prozess noch ein weiteres, drittes Element beteiligt, beispielsweise Indium, so bildet sich eine ternäre Verbindung In_xGa_{1-x}N, deren Zusammensetzung über den Materialfluss kontrolliert werden kann.

Eine wichtige Grundvoraussetzung bei MBE-Anlagen ist das Ultra-Hoch-Vakuum (UHV). Dies ist zum einen bedeutend für die freie Weglänge der ausgerichteten Molekularstrahlen, denn die Atome im Molekularstrahl sollen nicht mit anderen Atomen oder Molekülen stoßen und so vom ihrem Weg abgelenkt werden. Zum anderen wird im UHV die Menge der Restgase, wie beispielsweise CO₂ oder H₂O, auf ein Minimum reduziert um den ungewollten Einbau dieser Materialien in die Gitterstruktur oder auch eine Dotierung des Halbleiters beispielsweise durch Kohlenstoff zu vermeiden. Die UHV-Umgebung bietet zudem die Möglichkeit schon während des Wachstums die ablaufenden Prozesse zu überwachen und eine erste Charakterisierung durchzuführen. Hierzu wird in MBE-Systemen meist die Beugung von hochenergetischen Elektronen verwendet (RHEED - *reflection of high energy electron diffraction*), die unter einem flachen Winkel auf die Oberfläche der Probe treffen. Durch die Struktur der Oberfläche entstehen bestimmte Beugungsmuster, die auf einem

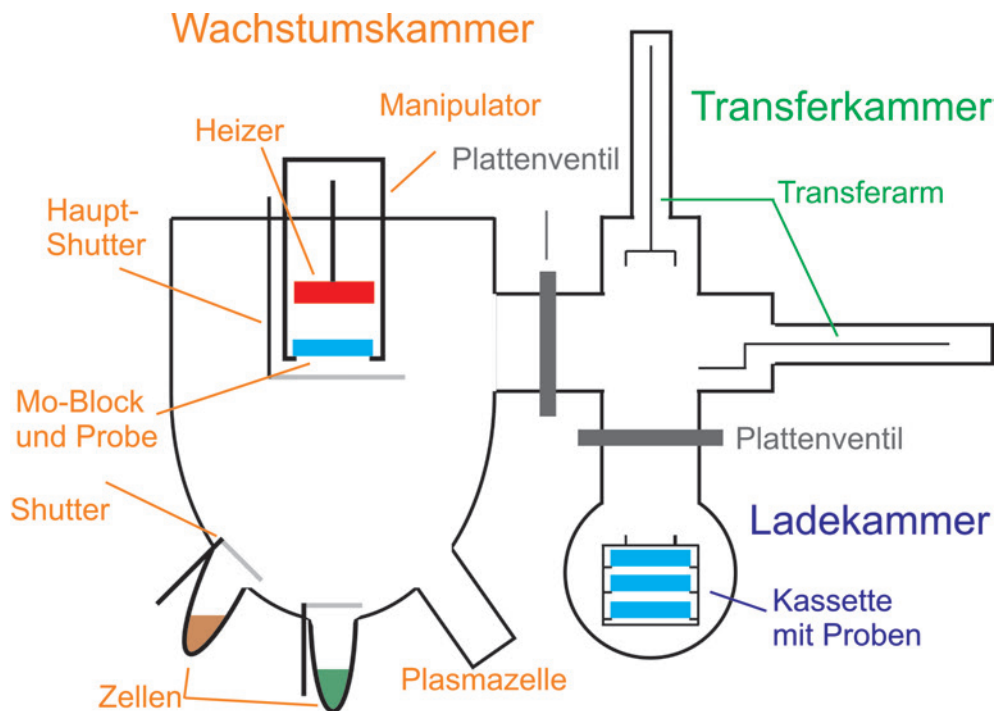


Abbildung 3.4 Schematischer Aufbau einer MBE-Anlage mit den Bereichen Wachstumskammer, Transferkammer und Ladekammer. Nicht dargestellt in der Abbildung ist das RHEED-System in der Wachstumskammer, welches in die Bildebene hinein verläuft.

fluoreszierenden Schirm dargestellt werden. Aus den Beugungsmustern können Aussagen über die Oberflächenstruktur, die Kristallorientierung und die Homogenität der Probe getroffen werden [121]. So besteht schon während des Herstellungsprozesses die Möglichkeit der Einflussnahme auf Prozessparameter. Bei Gruppe-III Arseniden ist es auch möglich die Wachstumsraten über die Oszillationen der RHEED-Intensität zu bestimmen, was bei den Nitriden nicht durchgeführt werden kann. Dies hängt mit den speziellen Wachstumsbedingungen für qualitativ hochwertige Schichten zusammen, bei denen ständig ein Überschuss an Gallium auf der Oberfläche vorhanden ist und wodurch Oszillationen der Intensität nicht beobachtet werden können.

Ein MBE-System, wie beispielsweise das in dieser Arbeit genutzte Riber Compact 21 MBE-System, besteht grundsätzlich aus drei UHV-Kammern, wie schematisch in Abb. 3.4 dargestellt. Das Herzstück bildet die Wachstumskammer, in welcher der Prozess der Schichtherstellung abläuft. Die beiden anderen Kammern der MBE-Anlage dienen dem Transport und der Aufbewahrung der Substrate bzw. der fertiggestellten Proben. Die Transferkammer, welche nur durch eine Ionen-Getter-Pumpe im UHV gehalten wird, fungiert dabei als Bindeglied zwischen dem horizontalen Transport in die (aus der) Wachstumskammer und dem vertikalen Prozess in die (aus der) Ladekammer. Zudem dient die Transferkammer als Lagerplatz, da immer nur eine Probe in der Wachstumskammer bedampft werden kann, aber sechs Proben gleichzeitig in der Ladekammer aufgenommen werden können. Die Ladekammer ist der einzige Teil der Anlage, welcher zum Be- und Entladen von Proben mit Stickstoff belüftet wird und nach dem Beladen sofort wieder ins UHV gepumpt wird. Da-

bei dient eine Scroll-Pumpe als Vorpumpe bis zu einem Bereich von 10^{-2} Torr² und eine Turbo-Pumpe bringt die Ladekammer schließlich in den Bereich von 5×10^{-9} Torr. Nach jedem Laden von neuen Probe, wird die Ladekammer inklusive der Proben bei 130°C für 60 Minuten geheizt um das Einbringen von Wasser, welches in der Luftfeuchte steckt, in die Transfer- und Wachstumskammer zu mindern. Durch die Abtrennung aller drei Kammern mit Plattenventilen wird so die Möglichkeit der Verunreinigung der Wachstumskammer auf ein Minimum reduziert.

Ohne Lade-, Transferkammer und diversen UHV-Pumpen kommt eine MBE-Anlage nicht aus, aber das Herzstück ist die Wachstumskammer. Hier laufen alle Herstellungsprozesse ab, weshalb auch eine hohe Pumpleistung erforderlich ist, gerade im Hinblick auf die Verwendung von Stickstoff. Die Kammer ist daher mit drei Pumpen ausgestattet. Im Leerlauf, wenn keine Prozesse ablaufen, wird der Kammerdruck mittels einer Ionen-Getter-Pumpe aufrecht erhalten. Zudem sorgt eine Titan-Sublimationspumpe für die Bindung von Restgasen. Keine direkte Pumpe, aber ein wichtiger Bestandteil in UHV-Anlagen, sind die ständig mit flüssigem Stickstoff gekühlten Innenwände der Wachstumskammer. An den kalten Innenwände kondensieren Restgase, welche nur schlecht durch die Ionen-Getter-Pumpe der Kammer entzogen werden können. Dies führt zu einer nochmals deutlichen Reduktion des Kammerdruckes, welcher ohne Belastung nahe der Messgrenze im Bereich von 2×10^{-11} Torr liegt. Während des Herstellungsprozesses ist die Ionen-Getter-Pumpe durch ein Plattenventil von der Kammer abgetrennt und die Sublimationspumpe ausgeschaltet, da der Partialdruck des Stickstoffs, im Bereich von 10^{-5} Torr liegend, zu hoch für diese Pumpen wäre, wodurch diese Pumpen schon schnell ihre Leistungsfähigkeit verlieren würden. Deshalb wird bei der Probenherstellung eine mit Helium gekühlte Kryopumpe verwendet, an derer 11 K kalten Innenseite die Restgase und Partikel kondensieren. Diese Pumpe kann, wenn sie von der Wachstumskammer durch ein Plattenventil getrennt ist, über einen externen Pumpstand regeneriert werden. Dabei wird die Pumpe langsam erwärmt und gibt so die kondensierten Materialien wieder ab. Nach Regeneration und dem Einkühlen auf die Betriebstemperatur von 11 K ist die Pumpe wieder nahezu vollständig leistungsfähig.

Des Weiteren gibt ein Massenspektrometer Aufschluss über die Zusammensetzung des Restdruckes in der Kammer, welcher von Glühkathoden-Messröhren gemessen wird. Vor den Tiegeln, in denen sich die Materialien (außer Stickstoff) für den Wachstumsprozess befinden, sind jeweils Shutter angebracht, welche den Materialfluss steuern und abrupt geöffnet bzw. geschlossen werden können. Vor dem Substrat, welches in der Mitte positioniert ist um eine möglichst homogene Ausrichtung aller Molekularstrahlen zu erzielen, ist ebenfalls ein Shutter vorhanden. Zum einen schützt es das Substrat vor der ungewollten Ablagerung von Fremdkörpern, zum anderen ist der Shutter deshalb notwendig, da vor der Zelle des Stickstoffes selbst kein Shutter vorhanden ist. Die Materialmenge, welche aus den einzelnen Tiegeln kommt, wird über eine spezielle geeichte Messflussröhre ein Druck zugeordnet, welcher als BEP (*beam equivalent pressure*) bezeichnet wird. Die Messröhre wird dabei direkt vor das Substrat gefahren um die am Substrat ankommende Menge auch möglichst genau zu bestimmen. Die Probe selbst befindet sich in einem 3-Zoll Molybdän-Block, womit für alle Transferprozesse eine standardisierte Größe definiert ist. Die Rotation

²Torr (Toricelli) ist eine alte Einheit für den Druck. Diese Einheit wird jedoch in MBE-Systemen gerne noch verwendet. 1 Torr entspricht 1,33 mbar.

des Substrates soll die Homogenität des Herstellungsprozesses erhöhen, da die Zellen etwas seitlich und nicht alle genau unter dem Substrat angebracht sind. In der Thermodynamik laufen die Prozesse meist effizienter ab, wenn der Reaktionsort geheizt wird. Daher ist über dem Substrat bzw. Molybdän-Block in einem Abstand von wenigen Millimetern ein Heizelement angebracht, welches zum Transfer der Proben nach oben gefahren werden kann. Der Heizer ist mit einem Thermoelement ausgestattet, welches die Temperatur des Heizers ausgibt und somit Anhaltspunkte für die Temperatur der Probe selbst gibt. Die Wärme wird nur über Wärmestrahlung übertragen, weshalb die Temperatur des Substrates bzw. Blockes auf Grund unterschiedlicher Wärmeaufnahmekapazitäten nicht der Temperatur des Heizers entsprechen muss. Die Temperaturen der Zellen und des Heizers werden über PID-Kontroller geregelt. Die komplette Anlage wird über eine spezielle Software gesteuert.

Wachstumsprozess

Die Materialien für die Wachstumsprozesse befinden sich in Tiegeln aus pyrolitischem Bor-nitrid (pBN), welches einerseits bei hohen Temperaturen sehr stabil ist und andererseits in höchster Reinheit hergestellt werden kann. Heiz-Wendel um die Tiegel sorgen für die nötige Wärme und Energie um die Verdampfungsprozesse aus der Flüssigphase wie bei Ga, Al, In, Mg und Cu oder durch Sublimation wie bei Silizium zu starten. Bei großen Tiegeln, wie sie für Gallium und Indium verwendet werden, ist zudem ein zweites Heiz-Filament am oberen Tiegelrand befestigt, welches verhindert, dass dort bereits Material kondensiert und so den Massenfluss beeinflusst. Die Materialien selbst besitzen eine Reinheit von mindestens 7N. Bei Stickstoff, das als molekulares Gas der Reinheitsklasse 7N vorliegt, kann die Aktivierung zum reaktiven Molekularstrahl nicht über rein thermische Prozesse erfolgen, da molekularer Stickstoff auch bei höheren Temperaturen reaktionsträge ist. Damit Stickstoff reaktiv wird, muss dieser in einer Plasmazelle dissoziiert werden. Durch die Aktivierung entsteht einerseits sehr reaktiver atomarer Stickstoff, aber auch angeregte Stickstoff-Moleküle, die sich leichter an der Substrat-Oberfläche in reaktive Elemente aufspalten, sowie Stickstoff-Ionen. Da letztere durch ihre veränderte elektronische Konfiguration für den Einbau von zusätzlichen Gitterfehler sorgen, werden diese Ionen gezielt durch Kondensatorplatten vom Substrat weggeleitet. Der gesamte Aktivierungsprozess ist jedoch sehr ineffizient, da nur etwa 1% des einströmenden Stickstoffs dissoziiert werden kann. Um die Stöchiometrie zwischen Metall und Stickstoff zu gewährleisten, muss der Stickstofffluss daher um einen Faktor 100 höher sein, was einem hohen Partial-Druck der Größenordnung 10^{-5} Torr entspricht.

Auf Grund der UHV Bedingungen unterliegen alle Teilchen der *Knudsen*-Diffusion, bei der, bedingt durch die große freie Weglänge, die Teilchen öfter mit den Begrenzungen der Kammer als mit anderen Teilchen stoßen. Die ausströmende Materialmenge aus einem Tiegel kann nach [122] über die *Knudsen*-Gleichung ausgedrückt werden

$$F = 8,33 \times 10^{22} \cdot \frac{p \cdot A}{\sqrt{M \cdot T}}, \quad (3.1)$$

wobei p der Druck im Tiegel, A die Öffnung des Tiegels, M das molekulare Gewicht und T die Temperatur des Materials ist.

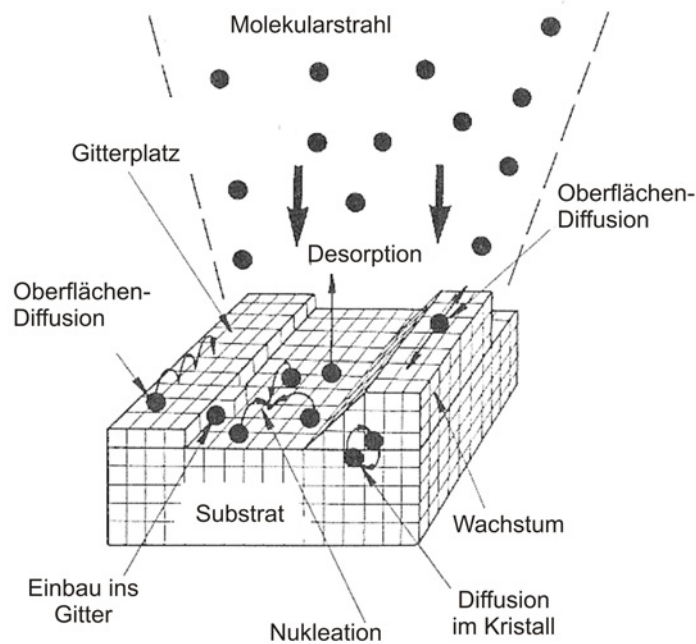


Abbildung 3.5 Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse während des Wachstums mittels Molekularstrahlepitaxie. Nach [8].

Der Molekularstrahl aus dem Tiegel wird als erster Prozessschritt zunächst auf der Oberfläche des Substrats adsorbiert. Vom Oberflächenmaterial ist auch die Art der Adsorption abhängig, ob physikalisch, gleichbedeutend mit einer schwachen Bindung über van-der-Waals Kräfte, oder chemisch, was einer starken, meist ionischen Bindung entspricht. Die Adsorptionsrate ist bestimmt durch

$$r_{ads} = S_c \cdot F, \quad (3.2)$$

mit F als dem Materiefluss und S_c als Sticking-Koeffizient, welcher die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass das ankommende Material auf der Oberfläche haften bleibt.

Nach der Adsorption laufen nun verschiedene Prozesse auf der Substratoberfläche ab: Desorption, Oberflächendiffusion, Nukleation und Aufspaltung bestehender Verbindungen. Eine Zusammenfassung der Prozesse ist in Abb. 3.5 dargestellt. Eine Beschreibung der ablaufenden Prozesse, die nur den Masse-Transfer betrachtet, führt bei MBE-Prozessen nur teilweise zum Erfolg. Der Grund hierfür liegt in der Thermodynamik. Würden die Prozesse im thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen, so wäre eine Nukleation und Schichtwachstum nicht möglich. Alle Prozesse laufen jedoch weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht ab, was letztendlich auch die Herstellung von meta-stabilen Phasen, wie beispielsweise von kubischen Nitriden, erlaubt. Entscheidend für alle MBE-Prozesse ist die Kinetik der Atome auf der Probenoberfläche und weniger der Masse-Transfer, der nur im groben die Zusammensetzung bestimmt.

Anders als die Adsorptionsrate, welche hauptsächlich vom ankommenden Materiefluss bestimmt ist, hängt die Desorptionsrate von weitaus mehr Faktoren ab. Die Desorptionsrate

kann ausgedrückt werden als

$$r_{des} = \sigma^*(x, t) \cdot f^*(\theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T_S}\right), \quad (3.3)$$

mit $f^*(\theta)$ als Funktion der Oberflächenbenetzung und σ^* als Desorptionskoeffizienten, der die räumliche und zeitliche Mobilität und Eigenheiten wie die Schmelztemperatur der Atome beinhaltet. Die Desorptionsenergie E_{des} muss aufgewendet werden um die bestehende Bindung des Atoms zum Substrat aufzubrechen. Eine entscheidende Rolle bei der Desorption spielt die Substrat-Temperatur T_S , welche auch maßgeblich die Verweildauer einzelner Atome auf der Oberfläche bestimmt.

Die Bewegung der Atome wird als Oberflächen-Diffusion beschrieben. Die Diffusionslänge, die Wurzel aus dem Produkt aus Verweildauer und dem Diffusions-Koeffizienten, beschreibt wie weit sich die Atome maximal auf der Oberfläche bewegen können. Finden die Atome innerhalb der Diffusionslänge einen geeigneten Gitterplatz oder einen Partner für eine starke, chemische Bindung, so werden diese eingebaut bzw. auf dem Substrat gebunden, ansonsten erfolgt die Desorption des Materials. Neben der Ausbildung von Bindungen und dem daraus folgenden Gittereinbau beobachtet man auch das umgekehrte Verhalten: Das Auflösen von Bindungen. Dieses Phänomen tritt jedoch bei GaN erst bei Substrattemperaturen über 800°C auf, erreicht aber bei 850°C bereits eine Rate von bis zu 1µm pro Stunde [123], welche deutlich über der Wachstumsrate des GaN liegt und damit eine Nukleation verhindert. Daher wurden in dieser Arbeit Wachstumstemperaturen von bis zu 790°C für GaN verwendet.

Der Wachstumsprozess ist ein sehr komplexer Prozess, bei dem die Kinetik der Adsorbaten auf der Oberfläche des Substrates entscheidend für eine erfolgreiche Nukleation ist. Die obige Betrachtung hat gezeigt, dass zwei wesentliche Faktoren über die Wachstumseigenschaften und damit über die Qualität der Schicht entscheiden: Zum einen der Materialfluss und dessen Zusammensetzung, zum anderen die Substrat-Temperatur T_S , welche hauptsächlich die Desorptionsrate und Diffusionslänge bestimmt. Über die Kontrolle dieser beiden Faktoren kann das Wachstum gezielt gesteuert werden.

Wachstumsbedingungen für Gruppe-III Nitride

Die bisherigen Betrachtungen befassten sich mit den verschiedenen Prozessen, die beim Wachstum ablaufen und für das Wachstum mittels Molekularstrahlepitaxie allgemeingültig sind. Der Wachstumsmodus von Gruppe-III Nitriden unterscheidet sich jedoch erheblich gegenüber den MBE-Wachstumsmodi anderer Materialgruppen, wie beispielsweise der Gruppe-III Arsenide [122]. Bietet man beim MBE-Wachstum von GaAs die beteiligten Materialien in ihrem stöchiometrischen Verhältnis an, so bildet sich bei moderater Wachstumstemperatur eine glatte Schicht aus. Das Schichtwachstum wird auch als Frank-van der Merwe-Modus bezeichnet [122]. Bei den Gruppe-III Nitriden kommt es beim Wachstum im stöchiometrischen Verhältnis jedoch zur Ausbildung einer sehr defektreichen Schicht mit einer rauen Oberfläche [125]. Erst mit steigendem Ga-Fluss bei gleichbleibendem Stickstoff-Fluss, unter sogenannten Gallium-stabilisierten Bedingungen, wurden glatte Schichten ausgebildet [125]. Eine Untersuchung des Wachstums in Abhängigkeit des Verhältnisses von Gallium- zu Stickstoff-Fluss (III/V-Verhältnis) und der Sub-

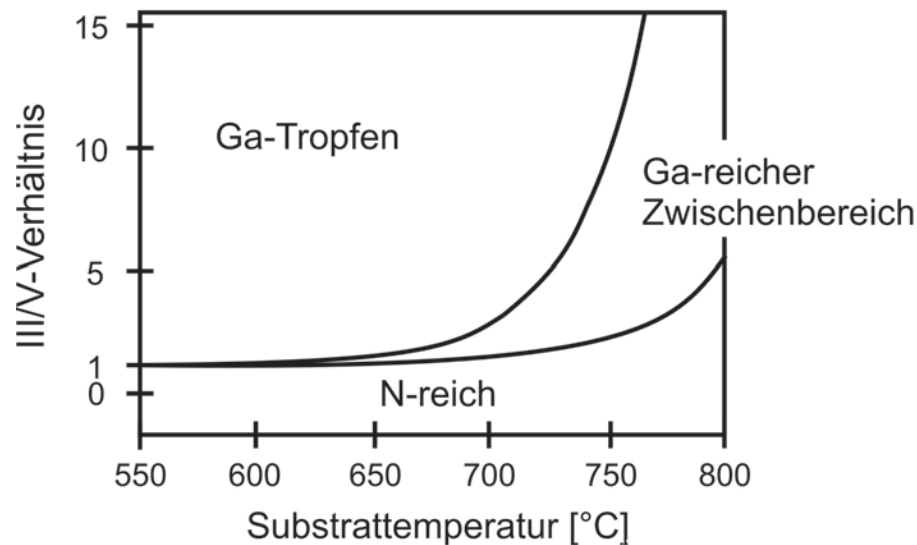


Abbildung 3.6 Die Wachstumsbedingungen bei der Herstellung von Nitriden mittels Molekularstrahlepitaxie können in Abhängigkeit von Substrat-Temperatur T_S und Gallium-Fluss bei konstantem Stickstoff-Fluss in 3 Gruppen eingeteilt werden: Stickstoff-reich, Gallium-reicher Zwischenbereich und Gallium-Tropfen. Nach [124].

strattemperatur konnte drei Wachstumsbereiche identifizieren [124], die schematisch in Abb. 3.6 dargestellt sind. Bei stöchiometrischen Bedingungen ($\text{III/V-Verhältnis} = 1$) und darunter handelt es sich um Stickstoff-reiche Bedingungen (N-reich), welche zu einer rauen Oberfläche führen. Mit steigender Substrattemperatur erhöht sich das III/V-Verhältnis für N-reiche Bedingungen leicht, da die einsetzende Gallium-Desorption das Verhältnis der Adsorbaten auf der Substratoberfläche ändert. Mit zunehmendem III/V-Verhältnis gelangt man für Substrattemperaturen über 630°C in den Ga-reichen Zwischenbereich. In diesem Zwischenbereich baut sich auf der Oberfläche eine Schicht aus flüssigem Gallium auf [126, 127], welche für das verbesserte Wachstum und die damit verbundene Ausbildung einer glatten Schicht verantwortlich ist. Bei weiterer Steigerung des III/V-Verhältnisses bei einer moderaten Wachstumstemperatur kommt es nach dem Wachstum zur Ausbildung von Gallium-Tropfen auf der Oberfläche, weshalb dieser Bereich als Ga-Tropfen bezeichnet wird. Bei hoher Bedeckung mit Ga-Tropfen verschlechtert sich die Diffusion des Stickstoffes durch die dickere Bedeckung mit Gallium während des Wachstums, wodurch sich die Qualität des GaN etwas reduziert. Für den Ga-reichen Zwischenbereich konnte zunächst theoretisch eine Bedeckung der Oberfläche mit 2,3 Monolagen Gallium als die am energetisch günstigste Oberflächenstruktur bestimmt werden [128]. Experimentell hingegen konnte von *Koblmüller et al.* [127] für diesen Bereich bei konstanter Wachstumstemperatur mit steigendem III/V-Verhältnis eine nahezu lineare Zunahme der Bedeckung mit Gallium bis maximal 2,5 Monolagen festgestellt werden. Die Ausbildung von maximal 2,5 Monolagen im Ga-reichen Übergangsbereich war zudem von der Substrattemperatur unabhängig [127]. Der Übergang zum Gallium-Tropfen Bereich wird charakterisiert durch eine stark ansteigende Bedeckung der Oberfläche mit Gallium sowie einer deutlich erhöhten Desorptionsrate von Gallium.

Die Gruppe-III Nitride sind durch ihre Eigenschaften, wie die große Abdeckung des op-

tischen Bereiches vom infraroten bis zum ultravioletten interessant für vielfältige optoelektronische Anwendungen. Die Herstellung der Gruppe-III Nitride basiert jedoch auf der Heteroepitaxie, wodurch die Schichten intrinsisch eine hohe Anzahl an Defekten und eine natürliche n-Typ Leitfähigkeit aufweisen. Durch die hohe Aktivierungsenergie von Akzeptoren in GaN gestaltet sich die für Anwendungen wichtige p-Typ Dotierung schwierig. Trotzdem finden Gruppe-III Nitride heutzutage schon in Leucht- und Laserdioden ihre Anwendung. Das Wachstum von Gruppe-III Nitriden mittels Molekularstrahlepitaxie unterliegt besonderen Bedingungen. Für die Ausbildung einer glatten Schicht sind Ga-reiche Wachstumsbedingungen notwendig, welche für eine komplette Benetzung des Substrates mit Gallium sorgen. Dies führt zu einer besseren Stickstoff-Absorption, wodurch die Morphologie der Schicht verbessert wird.

4 Dotierung von GaN mit Kupfer

Erst das richtige Dotiermaterial macht aus einem Halbleiter letztendlich einen verdünnt magnetischen Halbleiter. Aus den vorhergehenden Betrachtungen abgeleitet sollte das Dotiermaterial ein Übergangsmetall sein, welches intrinsisch nicht magnetisch ist. Ein Material, das diesen Ansprüchen gerecht werden kann, ist Kupfer.

In diesem Kapitel wird ganzheitlich die Dotierung von GaN mit Kupfer betrachtet. Die Auswirkung der Cu-Dotierung auf die strukturellen Eigenschaften ist Gegenstand von Kapitel 4.1. Der zweite Hauptabschnitt 4.2 befasst sich schließlich mit den magnetischen Eigenschaften und den Ursachen des magnetischen Verhaltens.

4.1 Strukturelle Eigenschaften von Cu-dotiertem GaN

Das Hinzufügen eines weiteren Elementes bei der Herstellung von Verbindungshalbleitern, welches nicht Teil der Materialgruppe ist, führt oft dazu, dass nicht alles angebotene Material in die Festphase mit eingebaut werden kann. Dotierelemente können sekundäre Phasen bilden, das Wachstum verbessern oder sogar unterdrücken und wirken sich damit auf die gesamte Struktur des Halbleiters aus. Die Kenntnisse der strukturellen Eigenschaften führt bei verdünnt magnetischen Halbleitern zu einem besseren Verständnis der magnetischen Eigenschaften.

Für die Untersuchung der strukturellen und magnetischen Eigenschaften wurde Cu-dotiertes GaN auf (0001) Saphir Substraten hergestellt. Nach erfolgter Nitridierung des Substrates, wurde eine AlN-Pufferschicht mit einer Dicke von 22 ± 5 nm aufgedampft, danach erfolgte schließlich das Wachstum von Cu-dotiertem GaN. Die Proben unterscheiden dabei in ihrem Cu zu Ga-Verhältnis X_{BEP} , dem Wachstumsmodus (Ga- oder N-reich) sowie der Wachstumsdauer. Für Ga-reiche Bedingungen wurde eine langsame Wachstumsrate von 70 ± 5 nm pro Stunde erzielt, bei N-reichen Bedingungen lag diese bei 60 ± 8 nm pro Stunde. Eine Auflistung aller gezeigten Proben mit ihren Parametern ist im Anhang in Tab. A.1 zu finden.

Cu-dotiertes GaN wurde unter Gallium-reichen (Abschnitt 4.1.1) sowie Stickstoff-reichen Bedingungen (Abschnitt 4.1.3) hergestellt und charakterisiert. Durch das Anbieten von Kupfer kommt es zur Ausbildung einer sekundären Phase, welche Gegenstand von Abschnitt 4.1.2 sein wird. In Abschnitt 4.1.4 wird der Einbau von Kupfer in die GaN-Matrix sowie die Verteilung der Cu-Atome im Halbleiter behandelt.

4.1.1 Wachstum unter Gallium-reichen Bedingungen

Ga-reiche Wachstumsbedingungen führen, wie in Abschnitt 3.3 dargelegt, zur Ausbildung einer glatten Schicht und abhängig vom III/V-Verhältnis auch zu Ga-Tropfen. Zunächst wurde für die Einstellung der Wachstumsbedingungen undotiertes GaN bei einer Substrat-

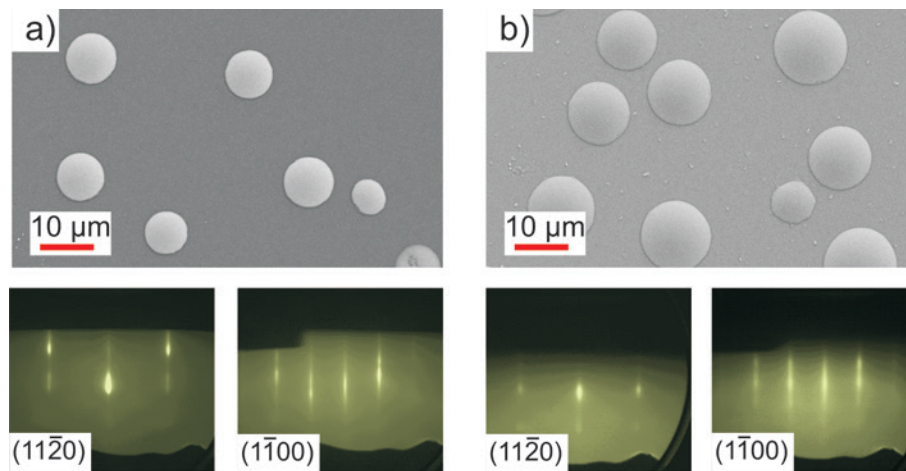


Abbildung 4.1 Undotiertes GaN wurde unter identischen Ga-reichen Bedingungen für 60 min. (a) und 180 min. (b) hergestellt. Durch die gestiegene Anzahl an Tropfen handelt es sich eindeutig um Ga-reiche Bedingungen, welche im Wachstumsdiagramm in Abb. 3.6 als Ga-Tropfen bezeichnet wird. In den RHEED-Bildern ist keine Veränderung festzustellen.

temperatur von 790°C (Thermoelement-Angabe) als Referenzprobe hergestellt. In Abb. 4.1 sind zwei Referenzproben dargestellt, deren einziger Unterschied nur die Wachstumsdauer ist. Auf der linken Probe (Abb. 4.1a) finden sich etwas weniger Tropfen gegenüber der rechten Probe (Abb. 4.1b), die dreimal so lange bedampft wurde. Es wird also ständig mehr Gallium angeboten als eingebaut werden kann, was typisch für Ga-reiche Bedingungen ist. Durch die Ga-reichen Bedingungen wird eine glatte Oberfläche abseits der Tropfen mit einer effektiven Rauigkeit von unter 1 nm auf einer Fläche von $1\ \mu\text{m}^2$ erzielt. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit Werten aus der Literatur [129].

Durch das Anbieten von Kupfer ändert sich auch die Oberfläche der Proben. In Abb. 4.2 sind vier Proben dargestellt, welche bei unterschiedlichem Cu zu Ga-Verhältnis X_{BEP} unter den für die Referenzprobe gezeigten Bedingungen für 120 min hergestellt wurden. Da der Ga-Fluss konstant gehalten wurde, bedeutet eine Erhöhung von X_{BEP} ein steigendes Angebot an Kupfer. Dieses Verhältnis gibt aber nur den Vergleich der bereitgestellten Menge an Kupfer und Gallium an, nicht jedoch den Anteil, welcher in die Schicht tatsächlich eingebaut wurde. Im Folgenden wird nun zunächst auf die Morphologie des Cu-dotierten GaN eingegangen, der Einbau von Kupfer in die GaN-Matrix wird anschließend in Abschnitt 4.1.4 behandelt.

Bei einem geringen Cu zu Ga-Verhältnis von $X_{BEP} = 0,44\%$ (Abb. 4.2a) sind noch Tropfen auf der Oberfläche vorhanden, jedoch kommt es auch zur Ausbildung einer zweiten Phase, welche durch rechteckige Inseln charakterisiert ist, die teilweise in den Ga-Tropfen wachsen bzw. mit Gallium überdeckt sind. Wird der Cu-Fluss bei gleichbleibendem Ga-Fluss auf das dreifache gesteigert, so sind keine Ga-Tropfen mehr auf der Oberfläche vorhanden. Die Insel-Objekte haben sich zu langen nadelförmigen Gebilden zusammengeschlossen. Bei weiterer Erhöhung von X_{BEP} auf $2,33\%$ nimmt auch die Bedeckung der Oberfläche mit den Inseln weiter zu und das Verhältnis von mit Inseln bedeckter Fläche A_{Insel} zur Oberfläche des GaN A_{GaN} nimmt deutlich auf $18,17 \pm 3,22\%$ zu ($X_{BEP} = 1,17\%$: $3,33 \pm 0,27\%$). Die Oberflächenmorphologie neben den Inseln verändert sich in geringerem Maße, wie es die

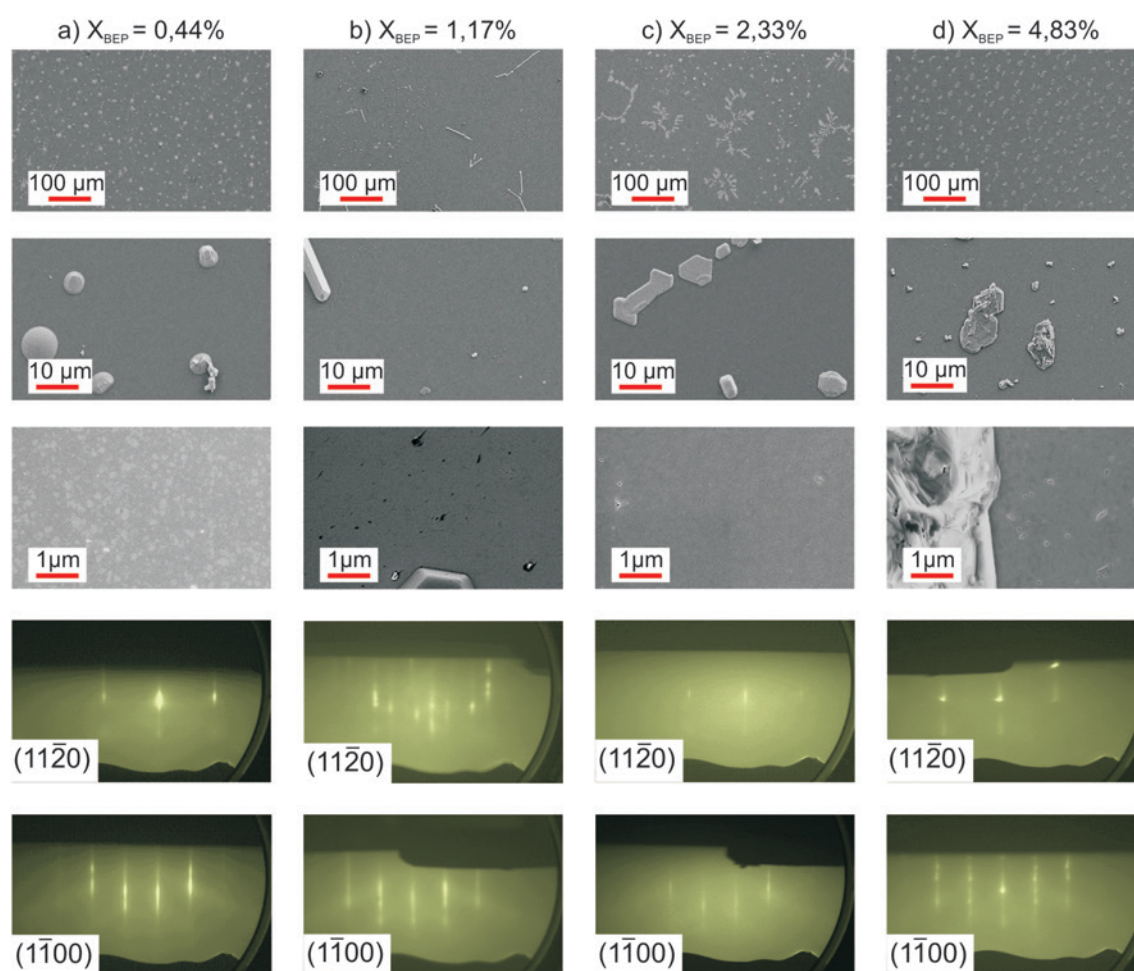


Abbildung 4.2 Oberflächenmorphologie und RHEED-Bilder für Proben mit einem Cu zu Ga-Verhältnis X_{BEP} von a) 0,44%, b) 1,17%, c) 2,33% und d) 4,83%. Das Cu zu Ga-Verhältnis gibt nicht den Einbau von Cu in die GaN Matrix an. Mit steigendem Verhältnis verschwinden die Ga-Tropfen und Inseln entstehen, die in d) fast ein Drittel der gesamten Probenoberfläche bedecken.

durchgehenden Streifenmuster in den RHEED-Bildern sowohl für den $(11\bar{2}0)$ - als auch den $(1\bar{1}00)$ -Azimut belegen. Im RHEED-Bild von Abb. 4.2b) ist für den $(11\bar{2}0)$ -Azimut zusätzlich die 4×4 -Oberflächenrekonstruktion zu erkennen, die bei Substrattemperaturen zwischen 450°C und 600°C auftritt, wenn sich auf der Oberfläche 1-2 Monolagen Gallium befinden. Diese Bedingungen waren zum einen durch die Ga-reichen Bedingungen erfüllt, zum anderen dadurch dass das Bild beim Abkühlen des Substrates aufgenommen wurde und die Temperatur zum Aufnahmezeitpunkt in genanntem Bereich lag. Für $X_{BEP} = 4,83\%$ ist die Inselbedeckung, das Verhältnis aus A_{Insel} zu A_{GaN} , bereits auf etwa ein Drittel angestiegen, wie in Tab. 4.1 aufgeführt. Ein hoher Cu-Fluss bewirkt zudem eine Verschlechterung der Schichtqualität, wie es die RHEED-Bilder in Abb. 4.2d) zeigen, die nun durch Unterbrechungen der Streifenmuster gekennzeichnet sind. Der Übergang von Streifenmustern in den Proben zuvor zu in Reihe arrangierten Punkten ist gleichbedeutend mit einer rauen Oberfläche.

Die Oberflächenrauigkeit wurde auch mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM - *atomic force microscopy*) gemessen, woraus sich der aus den RHEED-Messungen beobachtete Trend

x_{BEP} [%]	A_{Insel}/A_{GaN} [%]	FWHM [arcsec]
0,44	$0,67 \pm 0,11$	$455,8 \pm 1,35$
1,17	$3,33 \pm 0,27$	$169,20 \pm 0,91$
2,33	$18,17 \pm 3,22$	$484,85 \pm 0,81$
4,83	$32,69 \pm 7,55$	$774,08 \pm 4,07$

Tabelle 4.1 Zusammenstellung charakteristischer Kennzahlen von Cu-dotiertem GaN unter Ga-reichen Bedingungen gewachsen mit unterschiedlichem Cu zu Ga-Verhältnis x_{BEP} . Die zweite Spalte gibt das Verhältnis zwischen mit Inseln bedeckter Fläche A_{Insel} zur gesamten Fläche des GaN A_{GaN} an. Die Halbwertsbreiten (FWHM) der Rocking-Kurven für den GaN (0002)-Reflex sind in der letzten Spalte aufgeführt.

bestätigen ließ. Beträgt der Effektivwert der Oberflächenrauigkeit bei den Proben a) bis c) ohne Einbeziehung der Inseln noch etwa 2 nm, so steigt dieser bei Probe d) zu über 4 nm stark an.

Die Entstehung der Inseln hängt eindeutig mit dem Cu zu Ga-Verhältnis x_{BEP} zusammen. Die Inseln müssen neben Kupfer aber auch Gallium beinhalten, da die Ga-Tropfen für $x_{BEP} \geq 1,17\%$ von der Oberfläche verschwunden sind. Zudem sind die Inseln in der Probe mit dem geringsten x_{BEP} größtenteils in mitten der Ga-Tropfen gewachsen, wodurch diese bei der Bildung dieser sekundären Phase eine besondere Rolle spielen müssen.

Weitere Erkenntnisse über die Inseln konnten mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) erreicht werden. Hierzu werden in einem Rasterelektronenmikroskop Elektronen mit einer Energie von bis zu 20 keV auf die Probe geschickt, wodurch Elektronen aus den inneren Atomhüllen des Festkörpers geschlagen werden. Durch Auffüllen dieser Lücken in der Atomhülle mit Elektronen aus höheren Schalen entsteht charakteristische Röntgenstrahlung, deren Energie typisch für die einzelnen Elemente ist. Die Energie der Strahlung ist dabei abhängig, ob ein Elektron aus einer inneren oder mittleren Schale herausgeschlagen wurde. Mit dieser Messmethode können in der Probe Elemente bis zu einer Detektionsgrenze von 1-2 Gew.-% nachgewiesen werden. Zudem kann auch eine Aussage über die Zusammensetzung getroffen werden, wenn die Sensitivitätskoeffizienten der Elemente bekannt sind.

In Abb. 4.3 sind zwei Messungen für eine Insel (a) und die unbedeckte Fläche (b) für eine Probe mit $x_{BEP} = 1,17\%$ gezeigt. Die eindeutigen Ausschläge der Messkurve können folgenden Elementen zugeordnet werden: Bei den Energien von $E = 0,93$ keV und $E = 8,04$ keV handelt es sich um die $Cu_{L\alpha}$ bzw. $Cu_{K\alpha}$ -Linie, wobei L (K) für das Herausschlagen eines Elektrons aus der L (K)-Schale steht und α für die Auffüllung des fehlenden Elektrons aus der nächsthöheren Schale. Die K_{α} -Linie ist deutlich schwächer ausgeprägt, da die Wahrscheinlichkeit für das Herausschlagen eines Elektrons aus der K-Schale weitaus geringer ist. Das Signal bei $E = 1,11$ keV kann der $Ga_{L\alpha}$ -Linie zugeordnet werden und bei $E = 0,39$ keV handelt es sich um die $N_{K\alpha}$ -Linie. Die beiden anderen Spitzen der Messkurve um die $N_{K\alpha}$ -Linie stammen von Kohlenstoff und Sauerstoff, welche noch im Restgas der Messapparatur vorhanden sind. Für die Schicht ohne Insel verschwinden beide Kupfer-Linien, die Intensitäten von Gallium und Stickstoff nehmen hingegen deutlich zu. Wegen der unterschiedlichen Sensitivitätsfaktoren ist das Verhältnis Ga- und N_2 -Signal ungleich 1. Zudem erscheint im Spektrum ein weiteres Signal bei $E = 1,49$ keV, welches als $Al_{K\alpha}$ -

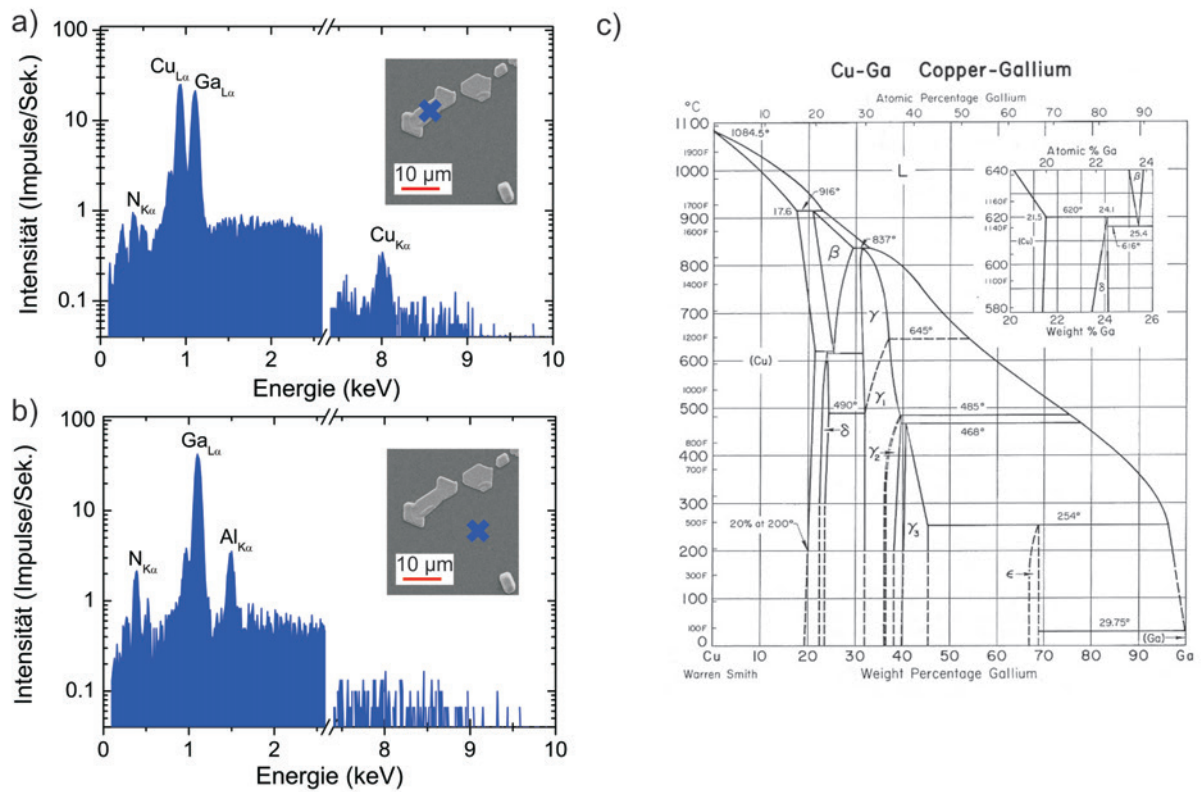


Abbildung 4.3 Energiedispersive Röntgenanalyse für eine Insel (a) und die unbedeckte Probenoberfläche (b), durchgeführt an einer Probe mit $X_{BEP} = 1,17\%$. Nach dem Phasendiagramm [130] in c) müssen nach den in a) gewonnenen Intensitäten und der Substrattemperatur die Inseln aus der Cu_9Ga_4 -Phase bestehen.

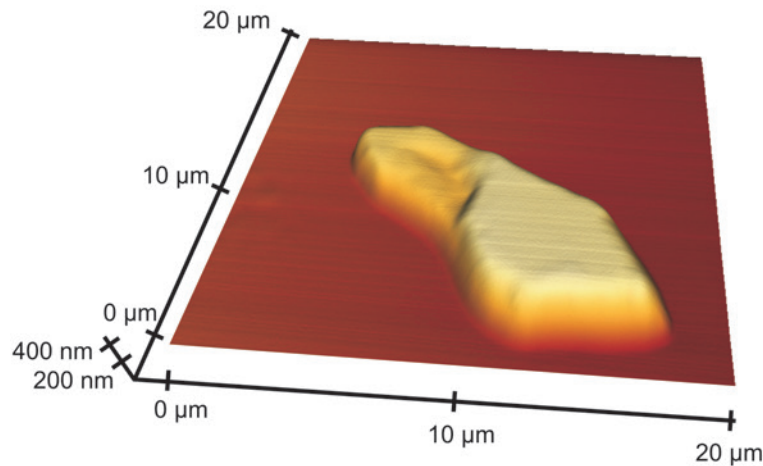


Abbildung 4.4 AFM-Aufnahme einer Inseln auf einer Cu-dotierten GaN Probe mit $X_{BEP} = 2,33\%$. Die Höhe der Inseln beträgt nahezu 340 nm und ist damit mehr als doppelt so dick als die Schicht aus Cu-dotiertem GaN.

Linie identifiziert werden kann. In a) wurde das Aluminium-Signal unterdrückt, da die Elektronen nicht bis zur Pufferschicht bzw. zum Substrat durchgedrungen sind. Die Eindringtiefe der Elektronen bei einer Spannung von 10 keV beträgt etwa 300 nm. Daraus lässt sich folgern, dass die Inseln mit darunterliegender Schicht mindestens diese Dicke aufweisen muss um das Aluminium-Signal komplett zu unterdrücken. Aus einer AFM-Aufnahme (Abb. 4.4) wurde die Höhe der Insel mit 340 ± 30 nm bestimmt. Die Höhe der Insel beträgt damit mehr als das Doppelte der Schicht aus Cu-dotiertem GaN, welche eine Dicke von 140 ± 10 nm hat. Durch die beiden fehlenden Cu-Linien in der EDS-Messung an der Schicht selbst wird klar, dass sich weniger Cu in die GaN-Matrix einbaut als im Verhältnis zu Gallium bereitgestellt wird. Gleiche Messungen wurden auch für die Probe mit $X_{BEP} = 4,83\%$ durchgeführt, welche auch kein Cu-Signal in der Schicht selbst lieferten. Damit muss zunächst einmal unabhängig vom Cu zu Ga-Verhältnis der Cu-Anteil in der Schicht unterhalb des Detektionslimits des Aufbaus liegen.

Aus dem Verhältnis der Intensitäten der L_{α} -Linien von Kupfer und Gallium aus Abb. 4.3a) kann grob die Zusammensetzung der Inseln geschätzt werden, da die Sensitivitätsfaktoren für beide Elemente etwa identisch sind. Betrachtet man zunächst das reine Verhältnis der Intensitäten, so ergibt sich eine Zusammensetzung von etwa 60% Kupfer und 40% Gallium. Jedoch liefert auch das GaN unter den Inseln einen Beitrag zur $Ga_{L\alpha}$ -Linie, weshalb das Verhältnis in der Insel noch etwas zu Gunsten von Kupfer erhöht ist. Als stabile Cu-Ga-Verbindungen sind heutzutage $CuGa_2$, Cu_3Ga , und Cu_9Ga_4 bekannt, welche in Abb. 4.3c) unter den Entstehungsbedingungen im Phasendiagramm aufgeführt sind [130]. Bei einer Wachstumstemperatur für Cu-dotiertes GaN von $790^{\circ}C$ kann nur die Cu_9Ga_4 -Phase, die sogenannte γ -Phase, gebildet werden, welche in guter Übereinstimmung mit den EDS-Intensitäten steht.

Sekundäre Phasen können, sofern sie sich nicht amorph ausbilden, auch mittels hochauflösender Röntgenbeugung (HRXRD - *high-resolution X-ray diffraction*) ermittelt werden. Die Röntgenbeugung ist eine materialschonende Methode mit welcher Kristalleigen-

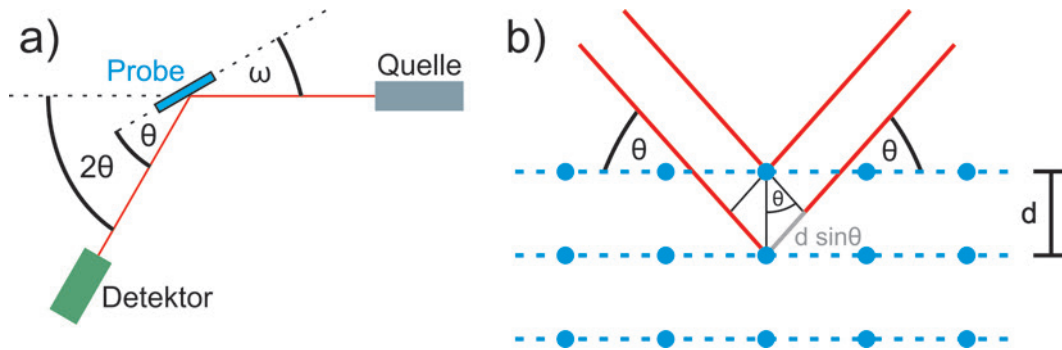


Abbildung 4.5 a) Schematische Darstellung des Aufbaus zur Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten. Nur wenn die gebeugten Wellen die Bragg-Bedingung, schematisch dargestellt in (b), erfüllen und damit konstruktiv miteinander interferieren können Beugungsreflexe detektiert werden.

schaften genauestens bestimmt werden können. Abb. 4.5a) zeigt schematisch den Aufbau des Bruker D8 Messplatzes. Die Röntgenstrahlen aus der festmontierten Quelle treffen unter einem Winkel ω auf die Probe und werden unter einem Winkel 2θ detektiert. Sowohl Einfallswinkel ω als auch der Detektionswinkel 2θ sind dabei unabhängig voneinander durch Drehung der Probe und des Detektors einstellbar. Bei symmetrischen Messungen muss die Beziehung $\omega = \theta$ zwischen Ein- und Ausfallwinkel erfüllt sein. Physikalisch betrachtet wird die Röntgenstrahlung an den einzelnen Atomen des Kristalls gestreut, wie schematisch in Abb. 4.5b) dargestellt. Damit die gestreuten Wellen detektiert werden, müssen die an den Netzebenen gestreuten Röntgenstrahlen konstruktiv miteinander interferieren. Beugungsreflexe und damit konstruktive Interferenz tritt nur dann auf, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist:

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

mit d als dem Abstand zwischen zwei Netzebenen, θ als Ein- und Ausfallwinkel, n als Ordnungsparameter und λ als Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Die Intensität I eines Beugungsreflexes ist proportional zum Betragsquadrat der Amplitude A_{streu} der gestreuten Welle, welche von verschiedenen Faktoren abhängt:

$$I = A_{streu}^2 = S \cdot F_{geo} \cdot T^2 \cdot A_{abs} \cdot H \cdot |F_{hkl}|^2. \quad (4.2)$$

Der Skalenfaktor S wie auch der Geometriefaktor F_{geo} hängen beide vom Systemaufbau ab. Im Faktor A_{abs} kommt die Absorption im Material zum Ausdruck, H steht für die Häufigkeit und der Strukturfaktor F_{hkl} bestimmt das Streuvermögen der Basis des Kristalls. Die zum Substrat-Reflex relative Intensität eines Reflexes ist einerseits ein Ausmaß für die Qualität des Materials und andererseits ein erster Anhaltspunkt für die im Film auftretende Menge dieses Materials.

In Abbildung 4.6a) sind die θ - 2θ -Profile (symmetrischer Scan) für eine undotierte Probe und Cu-dotierte Proben mit $X_{BEP} = 1,17\%$ und $X_{BEP} = 2,33\%$ dargestellt. Die Kurven besitzen weitestgehend die gleichen Reflexe, die den einzelnen Materialien zugeordnet werden können. Bei den höchsten Intensitäten bei $2\theta \approx 41,67^\circ$ und $2\theta \approx 90,70^\circ$ handelt es sich um den Al_2O_3 (0006)- bzw. die Al_2O_3 (00012)-Reflex. Neben dem Substrat sind deutlich die Reflexe des GaN bzw. Cu-dotierten GaN bei $2\theta \approx 34,62^\circ$ [GaN(0002)] und

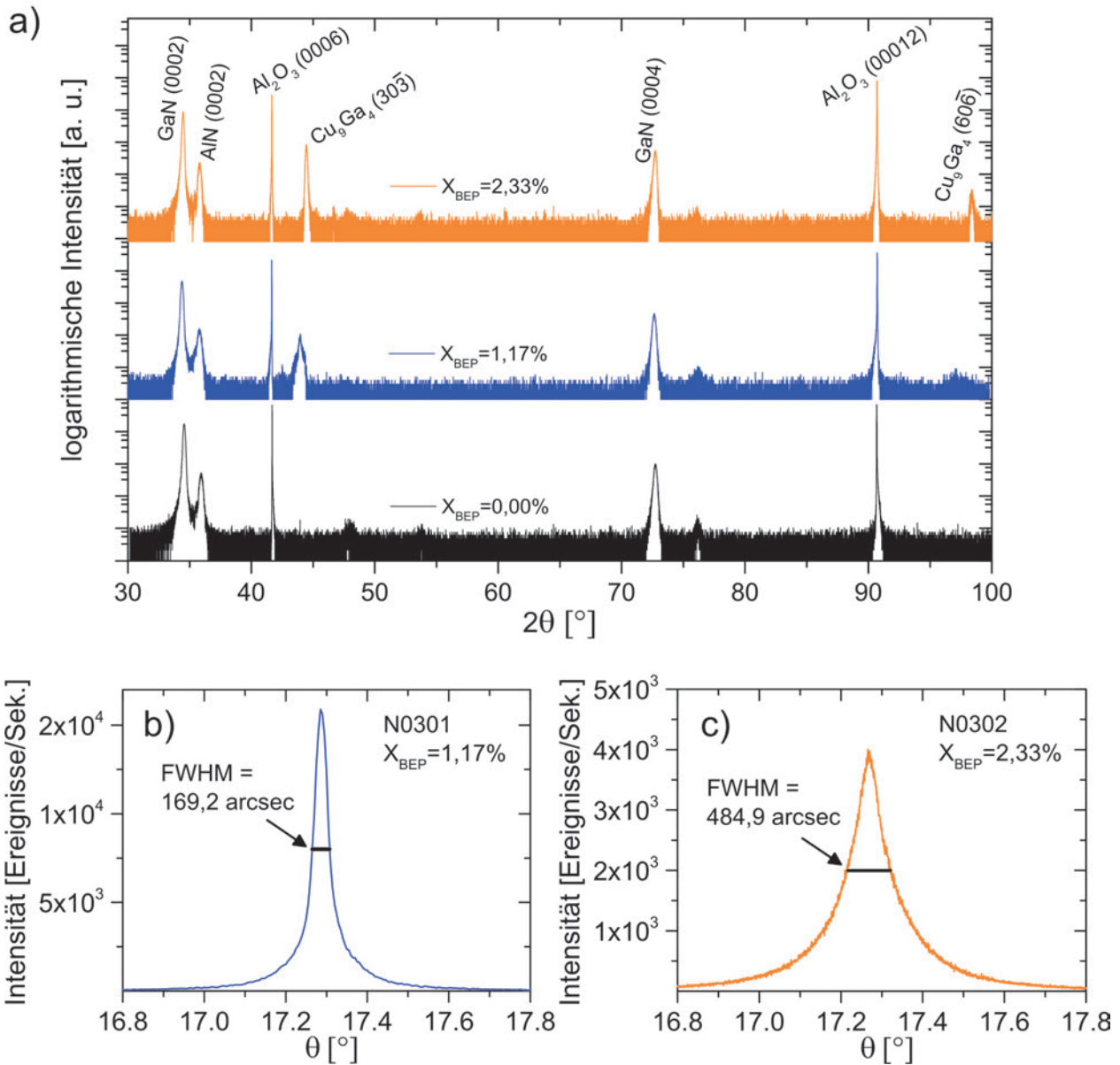


Abbildung 4.6 a) θ - 2θ Röntgenprofil einer undotierten GaN-Probe (schwarz) und Cu-dotierten Proben mit $X_{BEP} = 1,17\%$ (blau) und $X_{BEP} = 2,33\%$ (orange). Bei den Cu-dotierten GaN-Proben kommen zu den Reflexen der undotierten Probe noch zwei weitere hinzu, welche der sekundären Phase Cu_9Ga_4 zugeschrieben werden können. Aus der Rocking-Kurve für den GaN (0002)-Reflex für $X_{BEP} = 1,17\%$ (b) und $X_{BEP} = 2,33\%$ (c) lassen sich die Halbwertsbreiten (FWHM) bestimmen.

$2\theta \approx 73,03^\circ$ [GaN(0004)] zu finden. Zudem liefert die AlN-Pufferschicht einen Reflex bei $2\theta \approx 36,04^\circ$ [AlN(0002)], welcher sehr breit ausfällt. Dies ist den sehr Al-reichen Wachstumsbedingungen und der niedrigen Wachstumstemperatur von 840°C für AlN geschuldet. Da bei allen Proben die gleichen Bedingungen für die Pufferschicht vorlagen, ist dieser Reflex auch bei allen Proben gleich ausgeprägt, wie es auch die Abbildung zeigt. Bei den Cu-dotierten Proben kommen zu den vorhergenannten Reflexen noch zwei weitere Reflexe bei $2\theta \approx 43,88^\circ$ und $2\theta \approx 96,71^\circ$. Diese können nur von der sekundären Phase Cu_9Ga_4 aus den Inseln stammen. Die Zuordnung bestimmter Ebenen zu diesen Reflexen wird in Abschnitt 4.1.2 genau behandelt und soll hier als gegeben angesehen werden.

Hochauflösende Röntgenbeugung ermöglicht es selbst kleine Verschiebungen der Reflexe zu beobachten und damit kleine Veränderungen in der Gitterstruktur festzustellen. Aus den Rocking-Kurven (Abb. 4.6b,c) und insbesondere deren Halbwertsbreiten (FWHM – *full width half maximum*) lässt sich die kristalline Qualität beurteilen. Die Daten für eine Rocking-Kurve werden dadurch erzielt, dass der Detektor auf einer festen Position 2α gehalten wird und der Einfallswinkel α leicht variiert wird. Halbwertsbreiten bis zu minimal $169,2 \pm 0,9$ arcsec (b) konnten trotz Dotierung mit Kupfer erreicht werden, was einer hohen kristallinen Qualität des GaN entspricht. Das Saphir-Substrat zum Vergleich hat als Einkristall eine Halbwertsbreite von $62,4 \pm 1,2$ arcsec. Wie Tabelle 4.1 zeigt hat die Probe mit $X_{BEP} = 1,17\%$ die geringste Halbwertsbreite aller gemessenen Proben; für die restlichen Proben lag dieser Wert jedoch bei etwa 400 arcsec. Möglicherweise sorgt genau die spezielle Menge an Kupfer bei $X_{BEP} = 1,17\%$ für ein verbessertes Wachstum. Erst bei einem hohen Cu zu Ga-Verhältnis von $4,83\%$ verschlechtert sich die Halbwertsbreite deutlich auf über 770 arcsec. Durch die deutliche Verschlechterung der Qualität bei einem hohen Cu zu Ga-Verhältnis wurden keine Proben mit höherem X_{BEP} hergestellt, da eine weitere Verschlechterung der Qualität sowie eine noch stärkere Bedeckung der Oberfläche mit Inseln zu erwarten wäre. Zudem soll Kupfer immer noch als Dotiermaterial fungieren und nicht Hauptbestandteil einer ternären Verbindung sein.

Abb. 4.7a) zeigt die Veränderung des GaN (0002)-Reflexes mit dem Cu/Ga-Verhältnis X_{BEP} . Als Referenz-0-Linie wurde zunächst die aus der Literatur bekannte Position dieses Reflexes verwendet [131]. Alle Proben weisen eine Vergrößerung der Gitterkonstante c auf, was nach Gleichung 4.1 bedeutet, dass der Reflex in den θ - 2θ -Messungen nach links verschoben ist. Selbst ohne Cu-Angebot kommt es zu einer leichten Vergrößerung der Gitterkonstante c , die durch das Anbieten von Kupfer noch weiter zunimmt. Die Ursache für eine um $0,22\%$ vergrößerte Gitterkonstante in der undotierten Probe ist in der AlN-Pufferschicht zu finden. Beim Wachstum von GaN auf der AlN-Pufferschicht nimmt das Galliumnitrid zunächst die Gitterkonstante a_{AlN} des Aluminiumnitrids an, welche um $0,24\%$ geringer ist gegenüber der von GaN. Der Druck durch die Stauchung der Gitterkonstante a führt automatisch zu einer Dehnung senkrecht dazu, weshalb sich die Gitterkonstante c um annähernd diesen Wert vergrößert. Zudem verursachen Punktdefekte wie Gallium auf Stickstoffplätzen und Gallium oder Stickstoff auf Zwsichengitterplätzen zusätzlich eine Vergrößerung der Gitterkonstanten c [132]. Beim Anbieten von Kupfer sagen theoretische Berechnungen stets eine Verkleinerung der Gitterkonstanten voraus, da Kupfer einen etwas kleineren Atomradius als Gallium hat [79, 80]. Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch eine Vergrößerung der Gitterkonstante um bis zu $0,61\%$ (Abb. 4.6c). Im thermodynamischen Gleichgewicht ist der Einbau von Kupfer energetisch nicht vor-

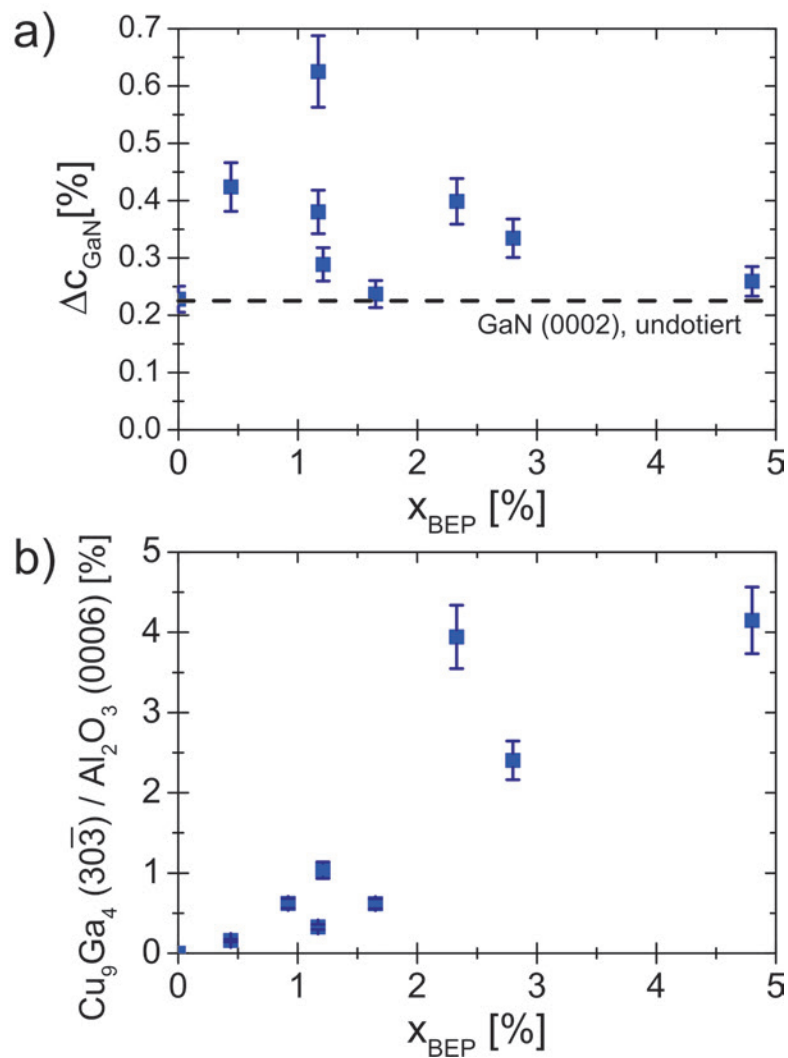


Abbildung 4.7 a) Die Gitterkonstante c vergrößert sich durch das Anbieten von Kupfer, die Vergrößerung ist für kleine X_{BEP} tendenziell etwas stärker. Auch die undotierte Probe weist eine geringe Verspannung auf, welche durch die Gitteranpassung an die AlN-Pufferschicht entsteht. b) Die Intensität des $\text{Cu}_9\text{Ga}_4(30\bar{3})$ -Reflexes im Verhältnis zur Intensität des Substrats variiert für $X_{\text{BEP}} < 2\%$ kaum und erhöht sich stark bei steigendem X_{BEP} .

teilhaft für den Kristall. Jedoch befindet man sich beim MBE-Wachstum weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht, weshalb auch Kupfer-Atome in die GaN-Matrix eingebaut werden können. Der Einbau des Dotiermaterials auf Zwischengitterplätzen dürfte daher favorisiert sein, was letztendlich zu der beobachteten Vergrößerung der Gitterkonstante führt. Untersuchungen des linearen Röntgenschwächungsindex mit Synchrotron-Strahlung an Cu-dotierten Proben konnten zeigen, dass etwa 20-40% des eingebauten Kupfers auf Zwischengitterplätzen sitzt [133], was die deutliche Zunahme der Gitterkonstanten c plausibel erscheinen lässt.

Kupfer verursacht neben einer Vergrößerung der Gitterkonstante c auch die Bildung der Inseln. Die Inseln, bestehend aus der Cu_9Ga_4 -Phase, zeigen sich in den θ - 2θ Röntgenprofilen durch zwei Reflexe bei $2\theta = 43,88^\circ$ und $2\theta = 96,71^\circ$, welche in der undotierten Probe nicht vorhanden sind. Die Intensität der beiden Cu_9Ga_4 -Reflexe nimmt zudem bei steigendem X_{BEP} deutlich zu (Abb. 4.6a), insbesondere der zweite Beugungsreflex ist bei der geringer dotierten Probe nur sehr schwach ausgeprägt. Die genaue kristallographische Orientierung Cu_9Ga_4 ($30\bar{3}$) und Cu_9Ga_4 ($60\bar{6}$) konnte aus Untersuchungen der Mikrostruktur mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt werden, welche ausführlich in Abschnitt 4.1.2 behandelt werden. In Abbildung 4.7b) ist das Verhältnis der Intensität von Cu_9Ga_4 ($30\bar{3}$) zu Al_2O_3 (0006) über dem Verhältnis X_{BEP} aufgetragen. In einem Bereich von $X_{BEP} < 2\%$ bleibt die Intensität des Cu_9Ga_4 ($30\bar{3}$)-Reflexes unter 1% der Intensität des Saphir-Reflexes. Die Variation über diesen Bereich von X_{BEP} fällt nur sehr gering aus. Bei einem größeren Cu/Ga-Verhältnis steigt aber die Intensität des Cu_9Ga_4 -Reflexes deutlich auf über 4% der Saphir-Intensität an, was an der Probe durch eine steigende Bedeckung mit Inseln und einer Veränderung der Insel-Art hin zu großflächigen Inseln zu erkennen ist. Der starke Anstieg kann darauf hindeuten, dass bis $X_{BEP} \approx 2\%$ ein Teil des Kupfers in die Matrix eingebaut werden kann, danach aber eine Sättigung auftritt und somit überproportional mehr Cu_9Ga_4 -Inseln ausgebildet werden.

Ätzen der Inseln

Sekundäre Phasen sind in Halbleitermaterialien und -bauelementen unerwünscht, da diese erheblich die Eigenschaften des Halbleiters mit beeinflussen und für Anwendungen störend sind. Eine gängige Methode ist daher das chemische Ätzen der Halbleiter um diese Phasen zu entfernen. Gerade bei den Gruppe-III Nitriden bietet sich diese Methode an, da der Halbleiter selbst chemisch sehr stabil ist. Relevante Ätzraten mit bis zu 100 nm pro Minute lassen sich bei Gruppe-III Nitriden nur in erhitzten Natrium- oder Kaliumhydroxid-Lösungen erreichen. Die gängigen Säuren zum Ätzen von Metallverbindungen wie beispielsweise Salz- oder Salpetersäure führen dagegen bei GaN selbst zu keiner Veränderung [8]. Die Verbindung Cu_9Ga_4 ist eine Messing-ähnliche Verbindung. Als beste Säure zum chemischen Ätzen von Messing hat sich konzentrierte 65-% Salpetersäure (HNO_3) herausgestellt, welcher die Cu-dotierten Proben für 5 Minuten ausgesetzt wurden. Anschließend wurden die Proben in bi-distilliertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Abb. 4.8a) und c) stellte einen Vorher-Nachher-Vergleich der Oberfläche einer Cu-dotierten Probe mit $X_{BEP} = 2,33\%$ dar. Durch das Ätzen sind nahezu alle Inseln verschwunden, teilweise scheint nur noch eine Hülle auf der Oberfläche vorhanden zu sein. Durch systematisches Abzählen der restlichen Inseln konnte bei dieser Probe eine Reduktion der mit Inseln be-

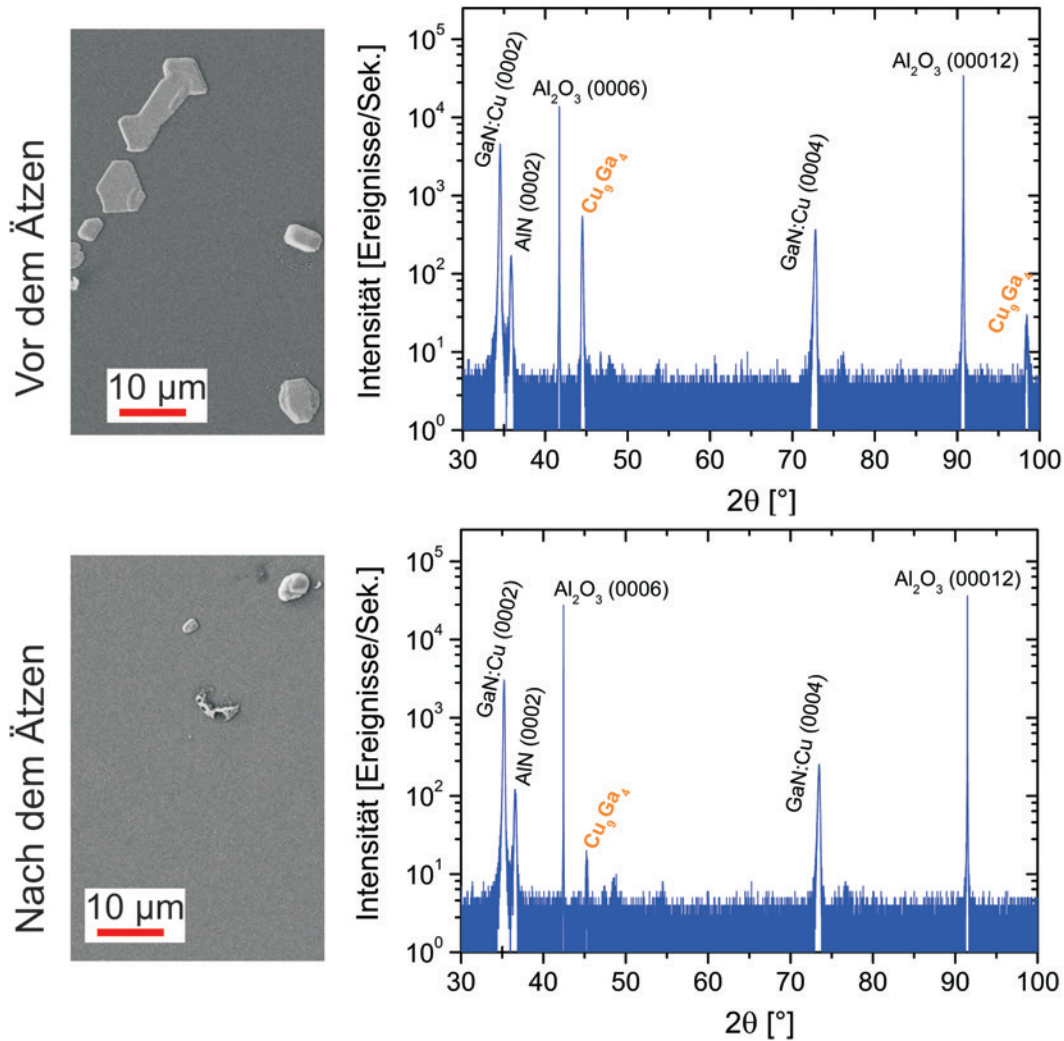


Abbildung 4.8 Das Ätzen mit HNO₃ für 5 Minuten führt zu einer vollständigen Reduktion von großflächigen Inseln. Jedoch bleibt auch nach dem Ätzen ein Rest an kleinen Inseln auf der Oberfläche zurück.

deckten Fläche um 95% festgestellt werden. θ - 2θ -Messungen im Vorher-Nachher-Vergleich in b) und d) zeigen ebenso eine deutliche Reduktion der Intensität der Beugungsreflexe für Cu_9Ga_4 . Die Intensität des Cu_9Ga_4 ($30\bar{3}$)-Reflexes wird um 97,9% reduziert, der zweite Reflex Cu_9Ga_4 ($60\bar{6}$) verschwindet nach dem Ätzen vollständig im Hintergrundrauschen. Durch das Ätzen kann somit ein Großteil der Cu_9Ga_4 -Phase entfernt werden. Die Phase kann aber nicht komplett geätzt werden, obwohl der Ätzvorgang mit fünf Minuten sehr lange für ein chemisches Ätzverfahren ausgelegt war.

Daher stellt sich die Frage nach dem genauen Erscheinungsbild der Cu_9Ga_4 -Inseln und warum ein Teil nicht geätzt werden kann. Dies soll nun im folgenden Abschnitt Thema sein.

4.1.2 Cu_9Ga_4 -Inseln als Nebenprodukt des Wachstums

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, entstehen beim epitaktischen Wachstum von GaN mit Kupfer als Dotiermaterial Inseln auf der Oberfläche. Mit Hilfe von EDS-Messungen und dem Phasendiagramm konnte den Inseln eine spezielle Zusammensetzung, nämlich Cu_9Ga_4 , nachgewiesen werden. Chemisches Ätzen mit konzentrierter Salpetersäure konnte die Inseln zum Großteil entfernen, jedoch nicht komplett, trotz langer Ätzdauer. In diesem Abschnitt werden die Inseln nun genauer mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) betrachtet.

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie wird im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie das zu untersuchende Objekt durchleuchtet und die transmittierte Intensität registriert. Dies erfordert zum einen eine dünne Probe (wenige 10 nm) und andererseits eine hohe Beschleunigungsspannung im Bereich von 80–400 kV, damit die Elektronen das Objekt durchdringen können. Aus einer Probe kann entweder mittels eines fokussierten Ionenstrahls eine dünne Lamelle zur Untersuchung ausgeschnitten werden oder die Probe kann durch Schleifen und Polieren und anschließendem Ionenstrahl-Ätzen mit Argon auf die gewünschte, für Elektronen durchlässige Dicke gebracht werden. Der Elektronenstrahl wird zunächst so durch ein Linsensystem geweitet, dass er die Probe möglichst homogen mit parallelen Elektronentrajektorien durchleuchtet. Die Elektronen wechselwirken mit dem Material entweder durch elastische oder inelastische Streuung, wobei die elastische Rutherford-Streuung dominierend ist. Dadurch kommt es auch zu einem Materialkontrast, da an Atomen mit höherer Ordnungszahl durch den größeren Kernradius eine stärkere Streuung auftritt. Bei einem Kristall-Gitter kommt es hinter der Probe zu periodischen Mustern, welche als Beugungsbild der Probe aufgenommen werden können. Aus diesen Beugungsmustern lassen sich Einheitszellen, kristallographische Orientierungen oder epitaktische Beziehungen ableiten. Durch das Zusammenlegen der Beugungsmuster und einer anschließenden Fourier-Transformation entsteht das reale Bild im Ortsraum.

In Abb. 4.9 ist nochmals die Oberfläche von Cu-dotiertem GaN für $X_{\text{BEP}} = 2,80\%$ dargestellt. Beim genauen Betrachten des Bildes kann man drei verschiedene Inseltypen feststellen:

- Als **Typ A-Inseln** werden die großflächigen Inseln bezeichnet, die hauptsächlich bei höherem X_{BEP} auftreten. Zu diesem Typ können alle Inseln gezählt werden, die einen Durchmesser von über $2 \mu\text{m}$ besitzen. Betrachtungen im vorhergehenden Abschnitt haben gezeigt, dass diese Inseln eine Höhe von bis zu 340 nm besitzen

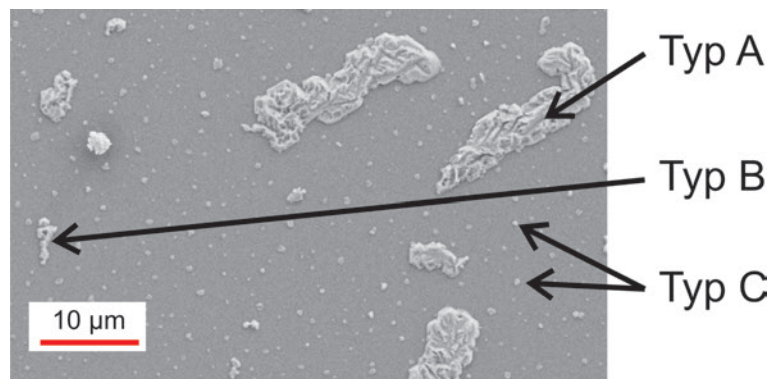


Abbildung 4.9 Die Inseln auf der Oberfläche können durch ihre Größe und Form in drei Gruppen kategorisiert werden: Typ A-Inseln (großflächig, dominant bei höheren Cu-Flüssen), Typ B-Inseln (Nadel-förmig) und Typ C-Inseln, zu welchen die restlichen, kleinen Körner gehören.

können und damit dicker sind als der eigentliche Film!

- **Typ B-Inseln** sind gekennzeichnet durch ihre lange Nadel-artige Form. Die Breite der Inseln beträgt nur etwa $1 \mu\text{m}$, doch die Länge variiert bis hin zu mehreren Mikrometern, abhängig vom Angebot an Kupfer. Dieser Insel-Typ tritt auch bei kleinen Dotierungen vereinzelt auf, bei höheren Dotierungen teilweise auch in Verbindung mit dem Typ A.
- Als dritte Form der Inseln, die **Typ C-Inseln**, werden kleine Körner, die meist nur wenige hundert Nanometer bis maximal $1 \mu\text{m}$ im Durchmesser groß sind, bezeichnet. Diese treten bei jedem X_{BEP} auf, ihre Anzahl nimmt aber mit zunehmendem Cu-Fluss ab.

Typ A-Inseln

Abbildung 4.10a) zeigt eine Hellfeld-Aufnahme des Querschnitts der Typ A-Insel. Es sind deutlich vier verschiedene Bereiche zu erkennen. Auf das Saphir-Substrat, welches hell erscheint, folgt die Pufferschicht aus AlN. Die Dicke der AlN-Pufferschicht beträgt etwa 20 nm, was in Übereinstimmung mit den Wachstumsbedingungen steht. Die dritte Schicht stellt das Cu-dotierte GaN dar, gefolgt von der obersten, aus Cu_9Ga_4 bestehenden Lage, welche nur einen Teil der Probe bedeckt. Der Übergang zwischen dem GaN und Cu_9Ga_4 -Insel gestaltet sich sehr flach. Es ist deutlich zu erkennen, dass die GaN-Schicht unter der Cu_9Ga_4 Insel etwa doppelt so dick ist gegenüber der Schicht ohne Bedeckung mit einer Insel. Die Höhe der Insel steht in guter Übereinstimmung mit den AFM-Aufnahmen, die im vorhergehenden Abschnitt in Abb. 4.4 gezeigt wurden. Neben dem Querschnitt liefern Beugungsmuster Informationen über die Kristallographie und zu epitaktischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Schichten. In Abb. 4.10b) ist das Beugungsmuster für die oberste Schicht, die Cu_9Ga_4 -Phase, entlang der [102]-Ebene zu sehen. Die kubische Gitterstruktur der Phase wird durch die Anordnung der Beugungsmaxima deutlich sichtbar. Da kein Punkt aus dem kubischen Beugungsmuster herausfällt, handelt es sich bei dieser Insel um einen Einkristall aus Cu_9Ga_4 , was auch durch die Betrachtung weiterer Kristallebenen wie beispielsweise entlang der [311]-Ebene (Abb. 4.10c) bestätigt wurde. Betrachtet man nun das Beugungsbild der kompletten Probe entlang der [10-10]-Ebene

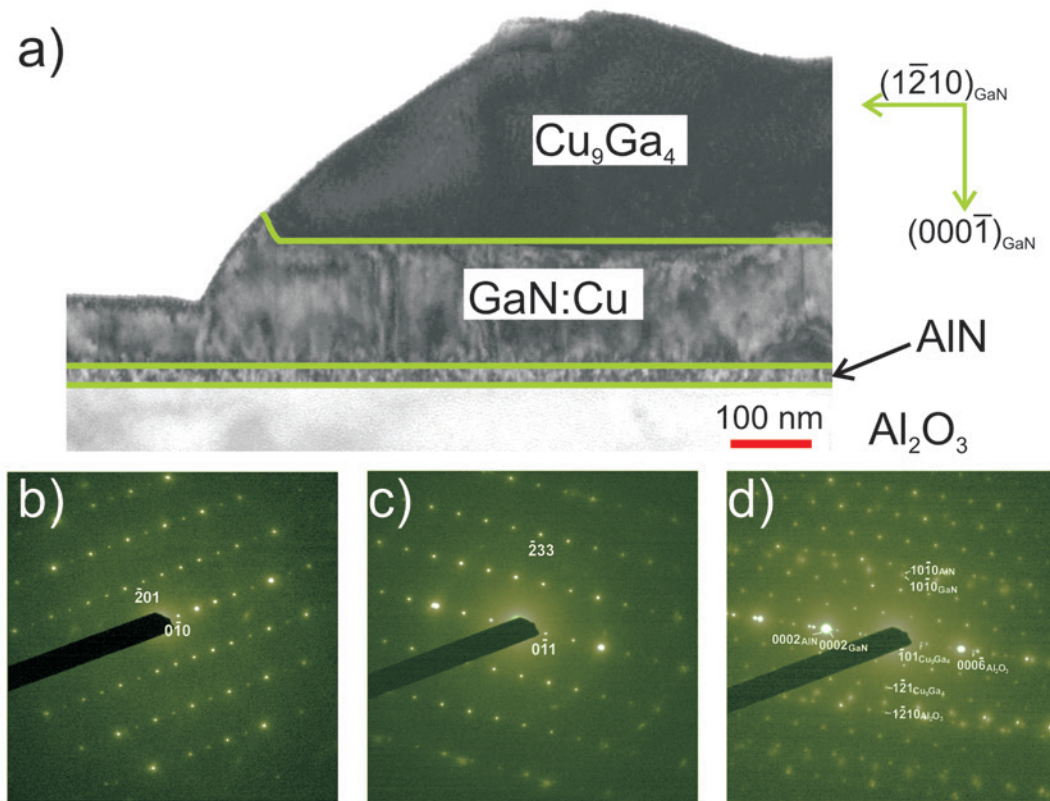


Abbildung 4.10 a) Hellfeld-Aufnahme des Querschnitts durch eine Insel des Typs A. Die Übergänge zwischen den vier verschiedenen Bereichen Substrat, AlN Pufferschicht, Cu-dotiertes GaN und Cu_9Ga_4 sind deutlich und flach. Unter der Cu_9Ga_4 -Insel ist die GaN-Schicht deutlich dicker. b,c) Beugungsmuster von Cu_9Ga_4 zeigen deutlich die kubische Gitterstruktur. d) Im Beugungsmuster, aufgenommen für die komplette Probe, erkennt man die epitaktische Beziehung $[0006]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel [0002]_{\text{GaN, AlN}} \parallel [10\bar{1}]_{\text{Cu}_9\text{Ga}_4}$. Auch Cu_9Ga_4 wächst trotz kubischer Gitterstruktur epitaktisch auf hexagonalem GaN. Nach [134].

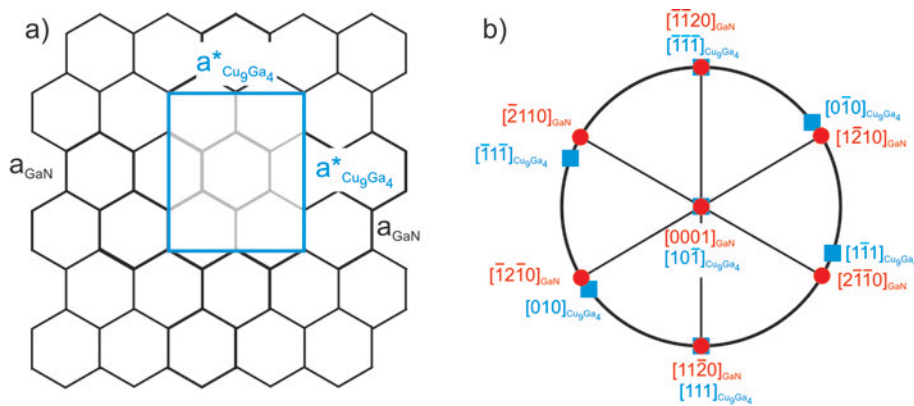


Abbildung 4.11 Schematische Darstellung wie die $[10\bar{1}]$ -Ebene von Cu_9Ga_4 auf der $[0002]$ -Oberfläche des GaN mit einer geringen Verspannung von maximal 5% wachsen kann. In der Röntgenbeugung kann diese Orientierung ebenso nachgewiesen werden, die Verspannung beträgt nach diesen Berechnungen etwa 1%.

des Substrates (Abb. 4.10d), so kann man aus dem Beugungsbild eindeutige epitaktische Beziehungen zwischen den Schichten feststellen. Die $[0002]$ -Ebene des GaN bzw. AlN ist parallel zur $[0006]$ -Ebene des Saphirs, wie es auch schon aus der Röntgenbeugung bekannt ist. Zudem gilt zwischen GaN und Saphir die Beziehung $[1\bar{2}10]_{\text{GaN}} \parallel [10\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, wodurch die in Kapitel 3.1 genannte Drehung der Saphir-Ebene für eine bessere Gitteranpassung bestätigt ist. Jedoch besteht auch eine epitaktische Beziehung zwischen GaN und Cu_9Ga_4 . So ist die $[0002]$ -Ebene des GaN parallel zur $[10\bar{1}]$ -Ebene von Cu_9Ga_4 , ebenso gilt: $[1\bar{2}10]_{\text{GaN}} \parallel [1\bar{2}1]_{\text{Cu}_9\text{Ga}_4}$. In Abb. 4.11a) ist schematisch dargestellt, wie das kubische Gitter von Cu_9Ga_4 auf dem hexagonalen Untergrund des GaN epitaktisch wachsen kann. Das Gitter muss sich beim Übergang leicht verspannen und dabei die Gitterkonstante a reduzieren. Die Berechnungen zeigen, dass die Gitterkonstante um fast 5% reduziert wird. Mit zunehmender Dicke der Cu_9Ga_4 -Phase sollten diese Verspannungen jedoch relaxieren. Aus der Lage der Beugungsreflexe in der hochauflösenden Röntgenbeugung kann ebenso die Verspannung der Gitterkonstante a bestimmt werden. Beim Beugungsreflex bei $2\theta \approx 43,88^\circ$ handelt es sich um die $[30\bar{3}]$ -Ebene, die $[60\bar{6}]$ -Ebene findet man um einem Winkel von $\theta \approx 96,71^\circ$. Die Verspannung aus der Röntgenbeugung liegt für alle Proben in einem Bereich von 0,5–1,7% und fällt etwas geringer aus gegenüber den obigen Überlegungen. Dies liegt daran, dass auch die Cu_9Ga_4 -Phase mit zunehmender Dicke relaxiert und in der Röntgenbeugung stets eine gemittelte Verspannung gemessen wird.

Typ B-Inseln

Auch das Beugungsmuster der Typ B-Inseln, dargestellt in Abb. 4.12a), zeigt die gleichen epitaktischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Phasen in Cu-dotiertem GaN, nämlich $[0006]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel [0002]_{\text{GaN, AlN}} \parallel [10\bar{1}]_{\text{Cu}_9\text{Ga}_4}$. Die Hellfeld-Aufnahme des Querschnitts in Abb. 4.12b) zeigt ein etwas anderes Bild gegenüber Inseltyp A. Die Cu_9Ga_4 -Insel ist in diesem Fall eingebettet zwischen einer dünnen GaN-Schichten unten und einer nicht homogenen dickeren GaN-Schicht auf der Cu_9Ga_4 -Phase. Die untere GaN-Schicht weist in diesem Bild eine Dicke von etwa 10 nm auf, jedoch variiert diese Dicke etwas von Insel zu Insel und beträgt maximal 60 nm. Die Form der Cu_9Ga_4 -Phase variiert auch etwas von einer Kegelstumpf- bis hin zu einer Kegel-Form. Die Dicke der GaN-Schicht ohne Insel

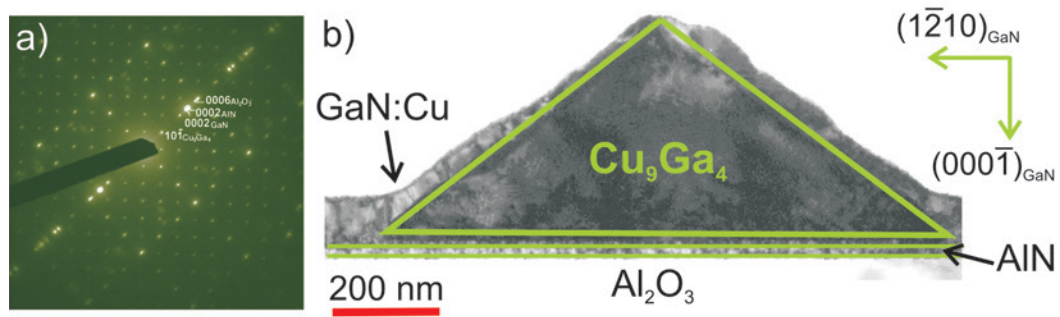


Abbildung 4.12 a) Auch das Beugungsmuster für diese Typ B-Insel zeigt die gleiche epitaktische Beziehung wie für die Typ A-Inseln. b) Die Typ B-Inseln werden von einer dünnen GaN-Schicht unterhalb der Cu_9Ga_4 -Phase und einer nicht-gleichförmigen GaN-Schicht eingerahmt. Die Form der Cu_9Ga_4 -Phase variiert von kegelförmig bis hin zum Kegelstumpf. Nach [134].

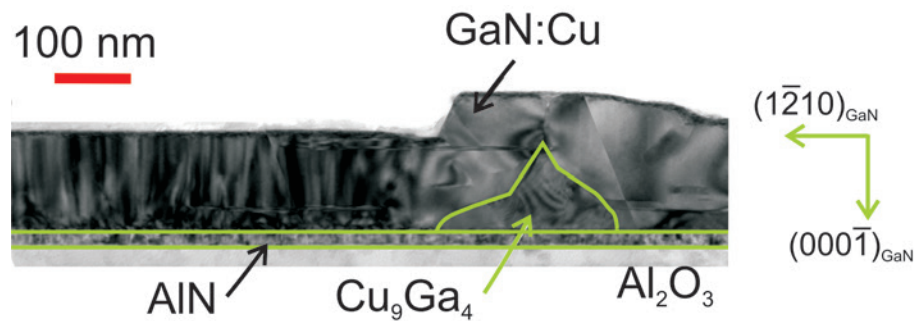


Abbildung 4.13 Die Typ C-Insel entstehen direkt auf der AlN-Pufferschicht und ist komplett in der Cu-dotierten GaN-Schicht eingewachsen. Die an der Oberfläche sichtbare Insel besteht damit nicht aus Cu_9Ga_4 , sondern die Cu_9Ga_4 -Phase befindet sich darunter. Nach [134].

beträgt etwa 140 nm und steht damit in guter Übereinstimmung mit der Bestimmung der Schichtdicke aus den REM-Aufnahmen.

Typ C-Inseln

Die dritte Variante, die kleinen Typ C-Inseln, sind ebenfalls nach den bisherigen epitaktischen Beziehungen gewachsen. Im Unterschied zu den anderen Inseltypen sind diese Inseln mit einer dicken GaN-Schicht überwachsen und die Cu_9Ga_4 -Phase fällt direkt auf der AlN-Pufferschicht aus. Alle Typ C-Inseln besitzen zudem die Kegel-Form. Deutlich zu erkennen sind auch Stapelfehler in der GaN-Schicht über der Cu_9Ga_4 -Phase zu erkennen, die durch seitliche Anpassungs-Effekte des Cu-dotierten GaN an das kubische Gitter von Cu_9Ga_4 entstehen.

Die drei verschiedenen Typen an Inseln zeigen auch in den Hellfeld-Aufnahmen des Querschnittes (Abb. 4.10a), 4.12b), 4.13) eine deutlich unterschiedliche Struktur auf, was bedeutet dass diese in unterschiedlichen Phasen entstehen. Eine wichtige Rolle bei der Entstehung spielen auch die Ga-reichen Wachstumsbedingungen, welche gekennzeichnet sind

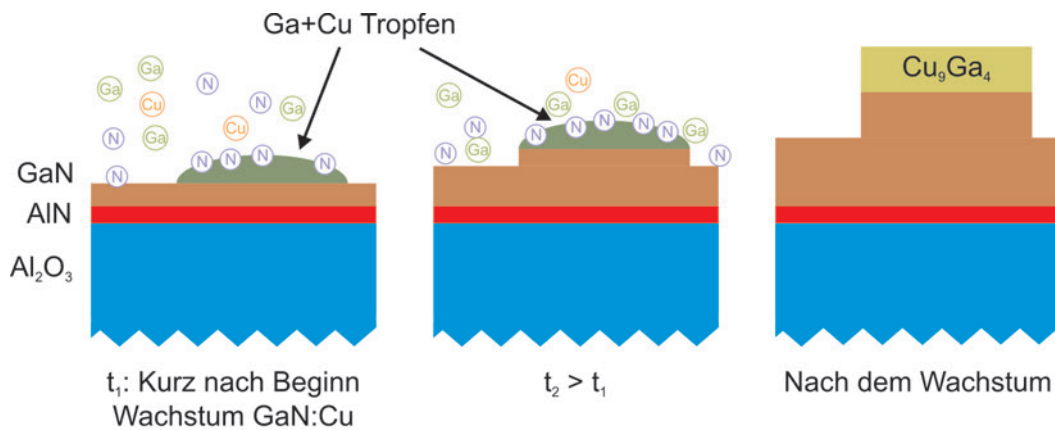


Abbildung 4.14 Schematische Darstellung des VLS Mechanismus. Stickstoff Atome werden deutlich stärker im flüssigen Tropfen aus Kupfer und Gallium absorbiert, was zu einer erhöhten Wachstumsrate des GaN unterhalb des Tropfens führt. Nach dem Wachstum wird die Grenze der Löslichkeit von Kupfer in Gallium durch die Desorption und Reaktion von Gallium mit Reststickstoff erreicht, wodurch sich die Cu₉Ga₄-Phase bildet.

durch einen dünnen Film aus flüssigem Gallium auf der Substratoberfläche während des Wachstums. Anhand des Phasendiagramms für das Cu-Ga-System (Abb. 4.3c) kann festgestellt werden, dass bei der Substrattemperatur von 790° im Gallium-Film maximal 42 Atom-% Kupfer gelöst werden können. Durch das ständige Anbieten von Kupfer und Gallium während des Wachstums bildet sich unter den Ga-reichen Bedingungen eine Mischung aus beiden Metallen an der Oberfläche. Diese Mischung bedeckt jedoch nicht mehr die gesamte Substratoberfläche, sondern bildet Tropfen aus, da durch das Lösen von Kupfer in Gallium die Oberflächenspannung deutlich zunimmt [135].

Das Wachstum von GaN läuft normalerweise, wie in Kapitel 3.3 erklärt, nach einem Modus ab, bei welchem sich eine Schicht aus flüssigem Gallium auf der Oberfläche befindet. Wenn sich jedoch unter Ga-reichen Bedingungen Tropfen anstatt eines geschlossenen Gallium-Films auf der Oberfläche befinden, besteht die Möglichkeit der GaN-Nukleation nach der Dampf-Flüssigkeits-Feststoff-Methode (VLS-Mechanismus). Dieser Mechanismus beschreibt das Zusammenwirken zwischen der Gas-Phase (*Vapor*) des Stickstoffs, der Flüssigphase (*Liquid*) des Cu-Ga-Gemischs und der Festphase (*Solid*) des bereits nukleierten Galliumnitrids oder der AlN Pufferschicht. Die flüssige Phase kann viel stärker den Stickstoff absorbieren gegenüber der direkten Adsorption aus der Gasphase. Kommt es zur Übersättigung des Cu-Ga-Tropfens mit Stickstoff, bildet sich GaN auf der GaN-/AlN-Schicht aus. Durch die höhere Adsorption von Stickstoff im Tropfen, steht mehr Stickstoff zum Einbau bereit, wodurch es zu einer Erhöhung der Wachstumsrate unterhalb des Tropfens kommt (vgl. Abb. 4.14b). Daher ist die GaN-Schicht unterhalb des Tropfens deutlich dicker gegenüber der Schicht ohne Bedeckung. Da sich die Cu₉Ga₄-Phase auf einer GaN-Schicht befindet, muss deren Nukleation erst nach dem Wachstum einsetzen, da sonst der VLS-Mechanismus durch die feste Cu₉Ga₄-Schicht gestört wäre. Wenn alle Shutter geschlossen sind und das Wachstum beendet ist, wird die Substrattemperatur mit einer Rate von 15°C pro Minute heruntergefahren. Obwohl kein Material mehr direkt zu der Probe gelangt, laufen trotzdem noch Prozesse auf der Substratoberfläche ab. In der Kammer befindet sich nach dem Wachstum noch eine Restmenge an reaktivem Stickstoff, da

die Plasmazelle erst nach 45 min komplett ausgeschaltet wird, welcher mit dem flüssigen Gallium immer noch zu GaN reagiert und so ein Teil des Galliums verbraucht. Zudem sinkt mit abnehmender Temperatur die Löslichkeit von Kupfer im flüssigen Gallium mit einer Rate von 12 Atom-% pro 100°C [136]. Beide Prozesse haben einen Verbrauch an Gallium zur Folge, weshalb das Verhältnis von Kupfer zu Gallium in den Tropfen stetig ansteigt. Sobald eine Übersättigung an Kupfer entweder durch die gesunkene Löslichkeit oder durch den Verbrauch von Gallium entsteht, beginnt die Cu_9Ga_4 -Phase auszufallen, da dies energetisch günstiger gegenüber dem Ausfallen von reinem Cu ist. Wenn ein Teil des Galliums nicht durch Cu_9Ga_4 verbraucht wird, bilden sich auf den Inseln vereinzelt noch GaN-Flächen. Aus diesen Prozessen heraus entstehen schließlich die Typ A-Inseln. Für die Entstehung von Typ B- und Typ C- Inseln spielt natürlich die Löslichkeit von Kupfer in Gallium auch eine Rolle, aber weitere Mechanismen beeinflussen insbesondere den Ort und den Typ der Insel. Hauptverantwortlich für den Nukleationszeitpunkt der Inseln ist die unterschiedlich starke Diffusion von Gallium und Kupfer auf der Oberfläche und die Ostwald-Reifung. Die Ostwald-Reifung besagt, dass Ansammlungen von kleinen Tropfen sich auflösen um größere Tropfen zu bilden unter der Prämisse der Minimierung der Oberflächenspannung. Gallium besitzt bei der gewählten Substrattemperatur von $T_S = 790^\circ\text{C}$ eine extrem hohe Mobilität im Gegensatz zu Kupfer. Dadurch kommt es in kleinen Tropfen schnell zur Übersättigung mit Kupfer und der Nukleation von Cu_9Ga_4 . Durch ständige Aus-Diffusion von Gallium und dem Verbrauch an Gallium und Kupfer für die Cu_9Ga_4 -Phase, nimmt die Größe des Tropfens ständig ab, was zur kegelförmigen Struktur der Inseln führt. Ist das Reservoir an Material im Tropfen erschöpft, nukleiert auf den Inseln schließlich GaN direkt aus der Gasphase. Der Typ C entsteht aus sehr kleinen Tropfen, weshalb er direkt auf der AlN Pufferschicht nukleiert, beim Typ B läuft dieser Prozess erst nach einer gewissen Wachstumszeit ab, die die Dicke der GaN-Schicht unterhalb der Cu_9Ga_4 -Phase bestimmt. Auch für den Typ A ist die Ostwald-Reifung von entscheidender Bedeutung. Durch die Diffusion aus den kleinen Tropfen, sammelt sich ständig Gallium in großen Tropfen, welche dann erst nach dem Wachstum mit Kupfer übersättigt sind.

Strategie zur Vermeidung von Inseln

Die obigen Betrachtungen haben gezeigt, dass die Nukleation von Cu_9Ga_4 durch die epitaktische Beziehung zwischen dieser Phase und GaN nur schwer unterbunden werden kann. Ein Großteil der Inseln, insbesondere der Typ A, kann mit Salpetersäure geätzt werden, wie es im vorhergehenden Abschnitt diskutiert wurde; jedoch sind Typ B und Typ C durch den GaN-Überzug vor der Säure geschützt, weshalb diese nicht geätzt werden können. Dieser Überzug mit GaN ist auch die Ursache, dass nach einer langen Ätzdauer stets noch ein Cu_9Ga_4 -Signal in der Röntgenbeugung detektiert werden konnte.

Neben dem Ätzen besteht eine weitere Möglichkeit in der Veränderung der Wachstumsbedingungen. Ga-reiche Bedingungen sind der Hauptgrund für die Entstehung von Tropfen, aus denen sich letztendlich Cu_9Ga_4 bildet. Aus den obigen Betrachtungen lassen sich zwei Wege ableiten. Zum einen das Wachstum unter extrem Ga-reichen Bedingungen, damit während des gesamten Wachstumsprozesses sichergestellt ist, dass sich ein Film aus Gallium über dem gesamten Substrat bildet. Der Film muss dabei so dick sein, dass die Lösung von Kupfer im flüssigen Oberflächen-Film die Oberflächenspannung nicht so stark erhöht,

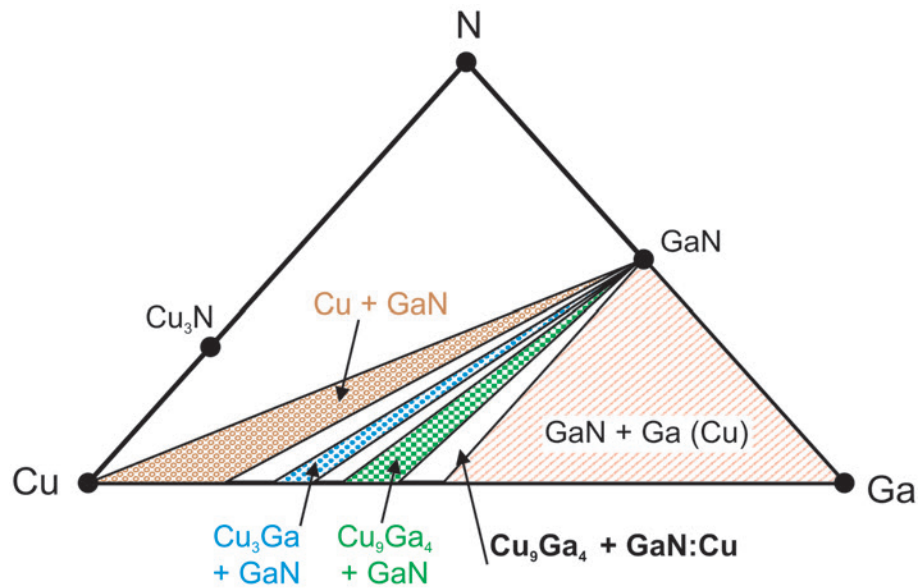


Abbildung 4.15 Phasendiagramm für das System Cu-Ga-N in Bezug auf das MBE-Wachstum.

dass sich wieder Tropfen bilden. In der Phase nach dem Schließen aller Shutter reagiert jedoch das Gallium auf der Oberfläche mit Rest-Stickstoff und bildet GaN bzw. ein Teil des Galliums desorbiert. Dies würde die Menge an Gallium wiederum reduzieren und so käme es schließlich zum Ausfallen der Cu_9Ga_4 -Phase, denn der Einbau von Kupfer in die GaN-Matrix wird in extrem Ga-reichen Bedingungen nicht zunehmen. Das überschüssige, in Gallium gelöste Kupfer würde schließlich die energetisch günstigste Phase ausbilden, welche sich bei allen MBE-Prozessen als Cu_9Ga_4 herausgestellt hat. Zudem ist es auch unter extrem Ga-reichen Bedingungen möglich, dass sich Cu_9Ga_4 -Phase direkt auf der AlN-Pufferschicht bildet, da der Gallium-Film auf der Oberfläche erst aufgebaut werden muss. Ein Blick auf das Phasendiagramm des Cu-Ga-N-Systems in Abb. 4.15 zeigt aber auch, dass sich während des Wachstums unter extrem Ga-reichen Bedingungen keine andere Phase bilden kann.

Der zweite Weg zur Reduktion der Inseln beschreibt die entgegengesetzte Richtung von Ga-reichen Bedingungen: Durch Stickstoff-reiche Bedingungen kann die Menge an flüssigem Gallium an der Oberfläche reduziert bzw. ganz vermieden werden. Im Phasendiagramm (Abb.4.15) würde dieser Weg eine Verschiebung des Wachstums nach links oben bedeuten. Die anderen im Phasendiagramm aufgeführten Phasen wurden unter Ga-reichen Bedingungen nicht beobachtet und sollten daher auch unter N-reichen Wachstumsbedingungen ebenfalls nicht ausfallen. Durch die geringere Bildung der Cu_9Ga_4 -Phase kann es auch zu einem höheren Einbau von Cu in die GaN-Matrix kommen, denn durch die limitierte Anzahl an Gallium ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass ein N-Atom mit Kupfer eine Bindung eingeht und sich in die Matrix einbaut. Die Vorteile der Unterbindung der Inselbildung unter N-reichen Wachstumsbedingungen werden durch eine etwas schlechtere Schichtqualität und Oberflächenmorphologie „erkaufte“. Wachstum von Cu-dotiertem GaN unter N-reichen Bedingungen führt nach diesen Überlegungen zu einer Reduktion der In-

seln, wohingegen bei extrem Ga-reichen Bedingungen die Entstehung von Cu_9Ga_4 nur zeitlich etwas verschoben wird. Im folgenden Abschnitt wird daher das Wachstum von Cu-dotiertem GaN unter N-reichen Bedingungen betrachtet und dessen Auswirkungen auf die Morphologie und Mikrostruktur analysiert.

4.1.3 Wachstum unter Stickstoff-reichen Bedingungen

Wachstum unter N-reichen Bedingungen führt meist zu einer schlechten Morphologie der Oberfläche der Gruppe-III Nitride. Andererseits sollte ein N-reiches Wachstum nach den Betrachtungen im vorhergehenden Abschnitt zur Reduktion der Cu_9Ga_4 -Phase führen und damit den Einbau von Kupfer in die Matrix erhöhen. Um beidem gerecht zu werden, wurden die Proben unter leicht N-reichen Bedingungen gewachsen. Unter leicht N-reichen Wachstumsbedingungen versteht man das Verhältnis von Ga zu N, welches etwas unterhalb von 1 liegt. Die Wachstumsbedingungen direkt aus dem Fluss-Verhältnis zu bestimmen funktioniert in diesem Falle nicht, da letztendlich nicht bekannt ist, wie hoch die Ausbeute an reaktivem Stickstoff ist. Hier macht der Hersteller der Plasmaquelle, Oxford Instruments, nur eine ungefähre Angabe von 1%–5%. Um die Bedingungen letztendlich einzustellen wurden zunächst Proben bei unterschiedlichem Ga-Fluss, konstantem N_2 -Fluss und bei konstanter Wachstumstemperatur hergestellt. Aus der Morphologie der Oberfläche und der Bedeckung mit Ga-Tropfen konnten dann die Bedingungen für ein schwach N-reiches Wachstum eingestellt werden.

Der Einfluss des N-reichen Wachstums auf die Oberflächenmorphologie ist in Abb. 4.16 für Proben mit unterschiedlichen Cu zu Ga-Verhältnis dargestellt. Eine Reduktion der mit Inseln bedeckten Fläche gegenüber den unter Ga-reichen Bedingungen hergestellten Proben aus Abb. 4.2 ist deutlich zu erkennen. Aber es zeigt sich deutlich die den Wachstumsbedingungen geschuldete schlechtere Schichtqualität. Im Gegensatz zur glatten Oberfläche abseits der Inseln bei Ga-reichen Bedingungen besitzen alle N-reichen Proben eine durch kleine Risse geprägte Oberflächenstruktur. Besonders in Abb. 4.16b) treten die großflächig dunkeln Kreise auf der Oberfläche hervor, welche schwach ausgeprägt in der geringer dotierten Probe (Abb. 4.16a) vorhanden sind. Der Kontrast tritt durch die Bedeckung mit Gallium während des Wachstums auf. Die dunklen Bereiche waren mit Ga-Tropfen bedeckt, wohingegen die hellen Bereiche nicht bedeckt waren. Beim genaueren Betrachten sind zudem in den dunklen Bereichen weniger Risse in der Oberfläche vorhanden, da dort das Wachstum weniger durch die limitierte Menge an Gallium bedingt war. Bestätigt wird dieser Trend durch die RHEED-Bilder, welche in der unteren Reihe dargestellt sind. Zeigen die Ga-reiche Proben (Abb. 4.2) noch feine kontinuierliche Beugungsstreifen, werden diese Streifen unter N-reichen Bedingungen etwas breiter und bekommen teilweise Unterbrechungen. Deutlich wird dieser Morphologie-Vergleich anhand einer AFM-Aufnahme, welche in Abb. 4.17 dargestellt ist. Messungen der Oberflächenrauigkeit lieferten für eine N-reich Probe Mit $X_{BEP} = 1,07\%$ einen Effektivwert von $3,21 \pm 0,27$ nm. Gegenüber den Ga-reichen Bedingungen hat sich die Rauigkeit damit um fast 60% erhöht. Hauptsächlich verantwortlich dafür sind Risse in der Oberflächenstruktur, welche bis zu 8 nm tief sind, wie es deutlich im Höhenprofil (Abb. 4.17b), entlang der grünen Linie in a) aufgenommen, zu sehen ist. Ein Grund für die Riss-Bildung ist das geringe Gallium-Angebot, weshalb kein kompletter Gallium-Film auf der Oberfläche ausgebildet wird. Die Wachstumsrate

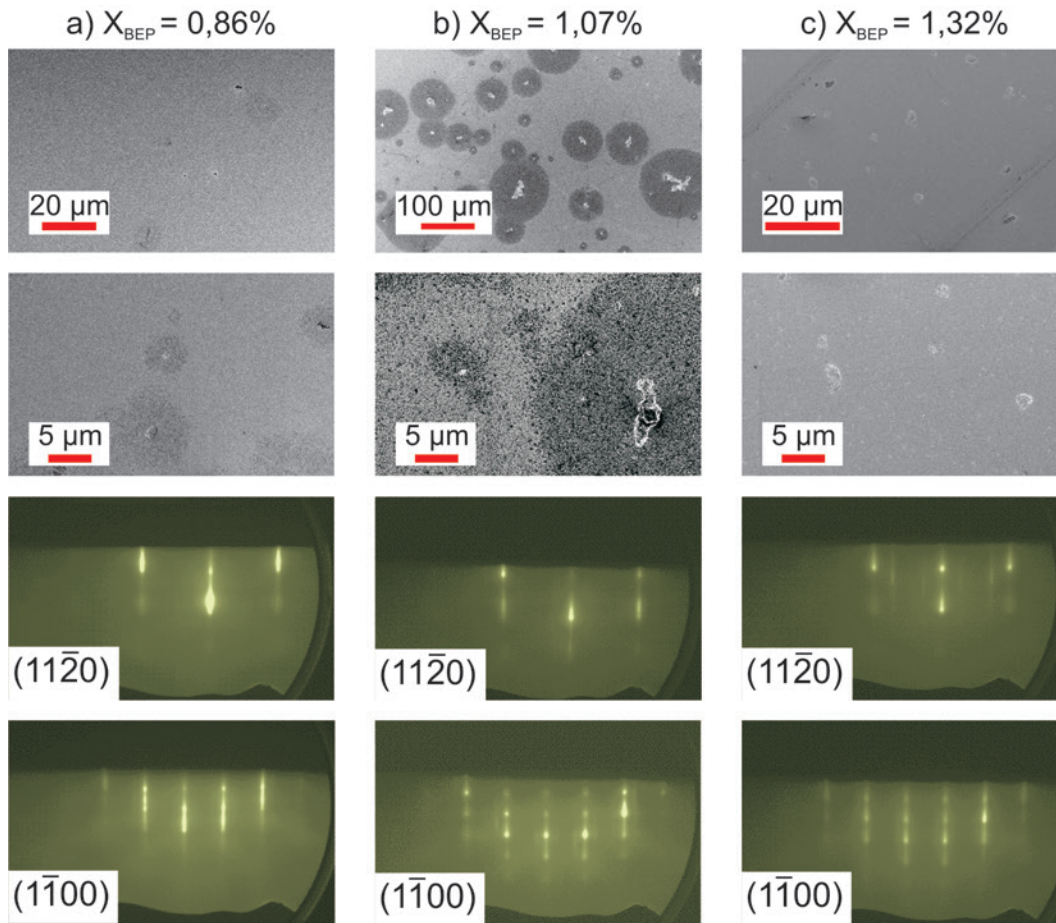


Abbildung 4.16 Oberflächenmorphologie und RHEED-Bilder für Cu-dotiertes GaN Proben unter N-reichen Bedingungen hergestellt mit X_{BEP} von a) 0,86%, b) 1,07% und c) 1,32%. Die Oberfläche ist mit kleinen Rissen durchzogen. Dunkle Stellen in den REM-Bildern sind Stellen an denen sich während des Wachstums Galliumtropfen trotz N-reichen Bedingungen ausgebildet haben. Die RHEED-Bilder haben gegenüber den Ga-reichen Proben keine kontinuierlichen Beugungsstreifen mehr, was die raue Oberfläche bescheinigt.

X_{BEP} [%]	A_{Insel}/A_{GaN} [%]	FWHM [arcsec]
0,93	$0,02 \pm 0,01$	$688,25 \pm 2,27$
1,07	$1,04 \pm 0,18$	$705,02 \pm 1,01$
1,32	$4,07 \pm 0,42$	$1655,89 \pm 5,26$

Tabelle 4.2 Zusammenstellung charakteristischer Kennzahlen von Cu-dotiertem GaN unter N-reichen gewachsen mit unterschiedlichem Cu/Ga-Verhältnis X_{BEP} . Die zweite Spalte gibt den Grad der Bedeckung der Oberfläche mit Inseln an. Die Halbwertsbreiten (FWHM) der Rocking-Kurven für den GaN (0002)-Reflex sind in der letzten Spalte aufgeführt.

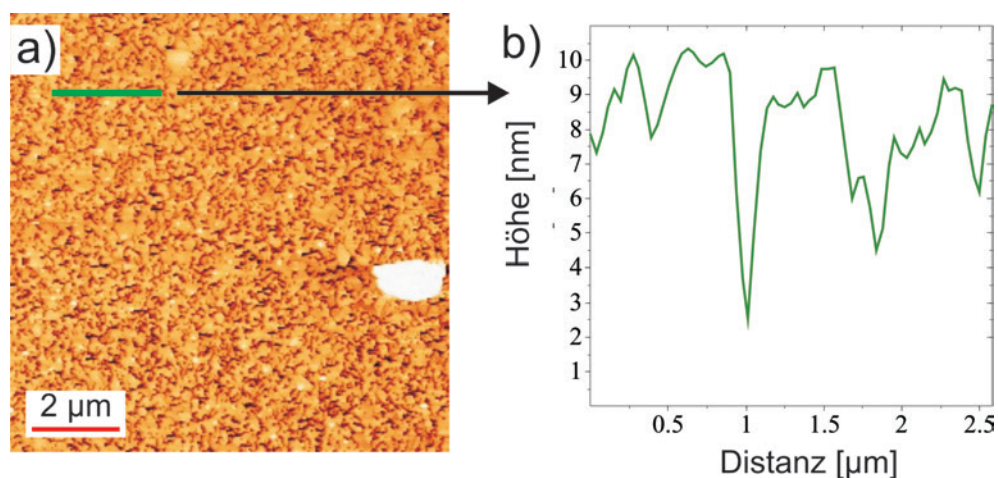


Abbildung 4.17 a) AFM-Aufnahme einer N-reichen Probe mit $X_{BEP} = 1,07$. Die Risse in der Oberflächenstruktur sind den N-reichen Bedingungen geschuldet. Das Höhenprofil (b) entlang der grünen Linie in (a) zeigt, dass die Risse bis zu 8 nm tief sind.

unter N-reichen Bedingungen fällt zudem etwas geringer aus, da Stickstoff zum Einbau in die GaN-Matrix direkt aus der Gasphase in die Festphase adsorbiert wird.

Die Oberfläche verändert nicht nur eine veränderte Rauigkeit unter den N-reichen Bedingungen, sondern auch eine deutlich geringere Bedeckung mit Cu_9Ga_4 -Inseln. Wie aus Tabelle 4.2 zu entnehmen ist, liegt die Bedeckung mit Inseln bei der Probe mit $X_{BEP} = 1,07\%$ bei knapp 1% der gesamten Oberfläche. Im Vergleich mit der Ga-reichen Probe mit $X_{BEP} = 1,17\%$ konnte eine Reduktion der Bedeckung um fast 70% erreicht werden. In der am geringsten dotierten N-reichen Probe sind nur noch ganz vereinzelt Inseln auf der Oberfläche zu erkennen. Aber auch unter N-reichen Bedingungen bestätigt sich der Trend, dass die Bedeckung mit steigendem X_{BEP} deutlich zunimmt.

Eine Verschlechterung der kristallinen Qualität konnte auch mittels Röntgenbeugung nachgewiesen werden. So verbreiterte sich unter N-reichen Bedingungen die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve des GaN (0002)-Reflexes deutlich gegenüber den Ga-reichen Bedingungen, zusammengefasst aufgeführt in Tabelle 4.2. Die besten Proben unter N-reichen Bedingungen erreichten eine Halbwertsbreite von nur 688–705 arcsec; unter Ga-reichen Proben wurden Halbwertsbreiten in der Größenordnung von 400 arcsec erzielt und ähnlich hohe Werte erst bei einem hohen X_{BEP} gemessen. Es zeigt sich zudem, dass bei steigendem X_{BEP} die Halbwertsbreite zunimmt und damit die Qualität deutlich abnimmt. Dieser Trend konnte auch bei Proben unter Ga-reichen Bedingungen beobachtet werden. In der symmetrischen θ - 2θ Messung, dargestellt in Abb. 4.18a), führen die schwach N-reichen Bedingungen zu keiner großen Veränderung im Verlauf. Die Reflexe der sekundären Phase Cu_9Ga_4 sind wie zu erwarten in ihrer Intensität reduziert, der Cu_9Ga_4 (60 $\bar{6}$) tritt in diesen Proben nicht mehr auf. Betrachtet man wieder die Verschiebung des GaN (0002)-Reflexes und damit die Veränderung in der Gitterkonstante c gegenüber dem theoretischen Wert aus der Literatur [131], so ergibt sich eine deutliche Verschiebung der Reflex-Position hin zu kleineren Winkeln bzw. eine Vergrößerung der Gitterkonstante c (Abb. 4.18b). Durch die N-reichen Bedingungen kommt es wie auch unter Ga-reichen Bedingungen zu einer Vergrößerung der Gitterkonstante c um bis zu 1%. Die Steigerung fällt dabei deutlich stärker aus als

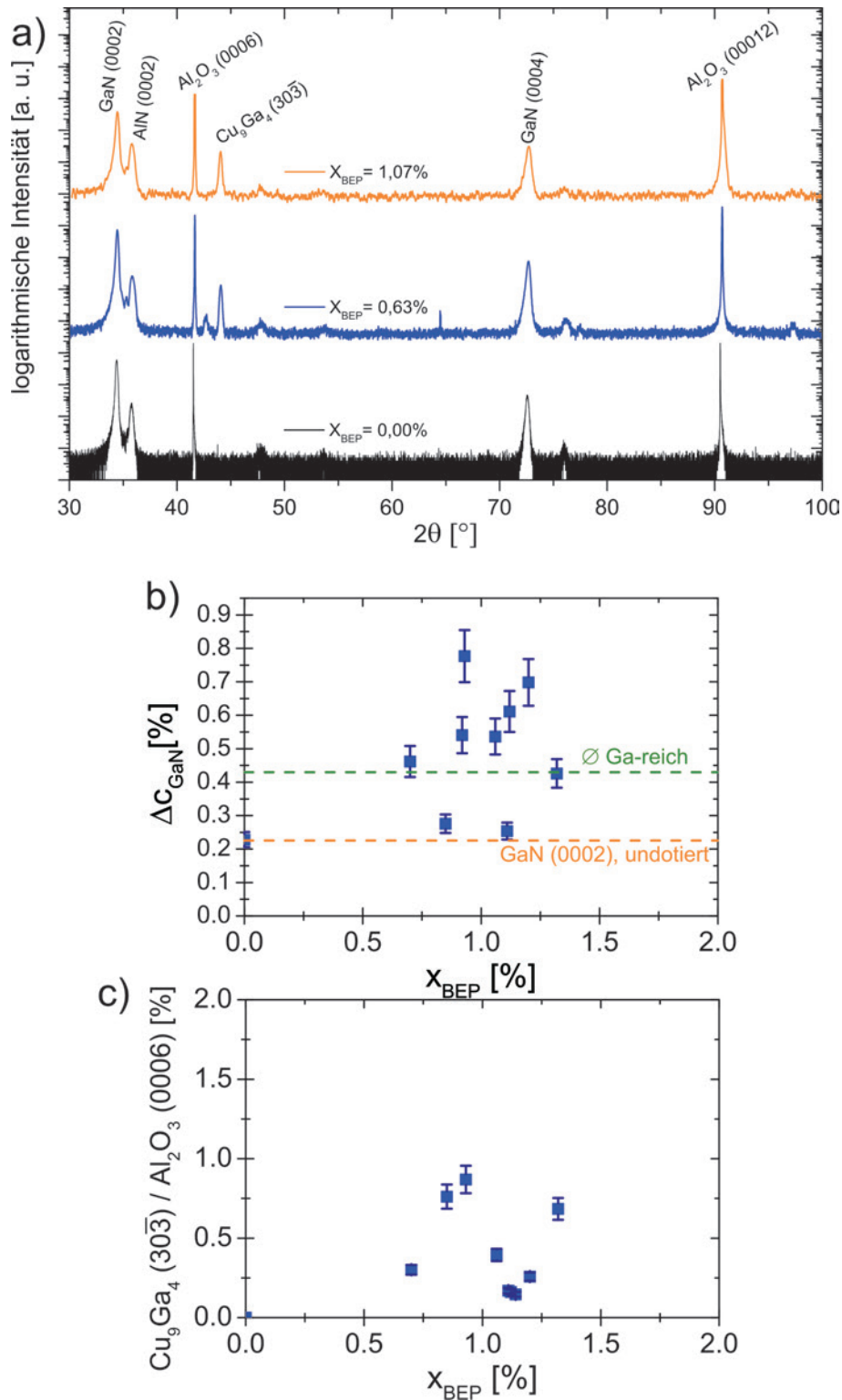


Abbildung 4.18 a) θ - 2θ -Röntgenprofile von Cu-dotierten Proben unter N-reichen Bedingungen hergestellt mit unterschiedlichem X_{BEP} . b) Die Vergrößerung Δc der Gitterkonstante c fällt unter N-reichen Bedingungen deutlich stärker aus gegenüber den Ga-reichen Bedingungen. c) Die Intensität des Cu_9Ga_4 (303) Reflexes im Bezug auf die Intensität des Substrat-Reflexes variiert kaum mit X_{BEP} und fällt etwas geringer aus gegenüber dem Ga-reichen Wachstum.

unter Ga-reiche Bedingungen, deren Mittelwert im Diagramm als grüne Linie dargestellt ist. Zu einer Verschlechterung der Qualität unter schwach N-reichen Bedingungen führen unter anderem eine erhöhte Versetzungsdichte von bis zu 2×10^{10} pro cm^2 , welche damit fast 2 Größenordnungen größer ausfällt als unter Ga-reichen Bedingungen. Aber auch ein erhöhter Einbau von Kupfer kann ein Grund für die Streckung der Gitterkonstante c sein, da ein merklicher Anteil des Kupfers auf Zwischengitterplätzen eingebaut wird. Zuletzt treten gerade unter N-reichen Bedingungen häufiger Gitterfehler im GaN auf, welche auch zur Steigerung der Gitterkonstante beitragen.

Die Reflexe der Cu_9Ga_4 -Phase, die nach den TEM-Analysen genau Cu_9Ga_4 ($30\bar{3}$) und Cu_9Ga_4 ($60\bar{6}$) zugeordnet werden konnten, bleiben auch bei N-reichen Bedingungen erhalten. Eine Betrachtung der Intensität des Cu_9Ga_4 ($30\bar{3}$)-Reflexes gegenüber der Intensität des Al_2O_3 (0006)-Reflexes in Abb. 4.18c) ergibt ein maximales Verhältnis von etwa 1%. Damit ist unter N-reichen Bedingungen eine deutliche Reduktion erzielt worden, da das Verhältnis unter Ga-reichen Bedingungen noch bis zu 4% betrug. Die Vorhersagen, getroffen aus dem Phasendiagramm, konnten somit bestätigt und auch experimentell umgesetzt werden. Die Reduktion der Intensität der Cu_9Ga_4 -Phase bedeutet aber auch zugleich, dass ein größerer Anteil des Kupfers sich in die GaN Matrix eingebaut haben muss, denn schließlich bleibt die Menge an Kupfer erhalten.

4.1.4 Einbau von Kupfer in die GaN Matrix

Alle bisherigen Untersuchungen haben sich auf die Morphologie und die Vermeidung der Cu_9Ga_4 -Phase konzentriert. Ein Aspekt blieb dabei zunächst unbeachtet: Der Einbau von Kupfer in die GaN-Matrix. Aus dem Phasendiagramm in Abb. 4.15 zeigt sich deutlich, dass sich Kupfer schlecht in die GaN-Matrix einbauen lässt. Jedoch kann die Wahl der Wachstumsbedingungen den Einbau deutlich beeinflussen, zumal MBE-Prozesse nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen. Der Einbau von Kupfer ist für den verdünnt magnetischen Halbleiter Cu-dotiertes GaN essentiell, da erst durch den Einbau ein magnetisches Verhalten erzielt werden kann. Erste Analysen mittels EDS in Abschnitt 4.1.1 konnten unabhängig vom Cu-Ga-Verhältnis kein eindeutiges Cu-Signal in der Schicht selbst feststellen. Damit liefert das Detektionslimit des EDS-Aufbaus, welches bei 1-2 Gew.-% liegt, eine Obergrenze für den Einbau von Cu in die GaN-Matrix.

Eine höhere Auflösung bietet die energiedispersive Spektroskopie in Verbindung mit einem Transmissionselektronenmikroskop. Durch die Betrachtung der Mikrostruktur in einem kleinen Bereich mittels sehr hoher Bild-Auflösung kann ein Detektionslimit von bis zu 0,1-0,2 Gew.-% erreicht werden. Zunächst sollen Ga-reiche Wachstumsbedingungen untersucht werden. In Abb. 4.19a) ist der Querschnitt einer Cu-dotierten GaN-Probe dargestellt, die, wie es schon deutlich an der dicken Cu_9Ga_4 -Phase wird, unter Ga-reichen Bedingungen hergestellt wurde. Entlang des orangenen Pfeils beginnend in der Cu_9Ga_4 -Phase wurde alle 5 nm ein EDS-Spektrum aufgenommen, welches durch einen etwa 1 nm breiten Elektronenstrahl erzeugt wurde. Die Zusammenfassung dieser Daten ist in Abb. 4.19b) dargestellt. Das $\text{Cu}_{L\alpha}$ -Signal geht deutlich nach der Cu_9Ga_4 -Schicht zurück und bleibt bis zum Beginn der AlN-Pufferschicht auf niedrigem Niveau erhalten. Die $\text{Ga}_{L\alpha}$ -Intensität steigt im Verlauf an und endet ebenso abrupt an der AlN-Pufferschicht. Die Intensität der $\text{N}_{K\alpha}$ -Linie fällt deutlich schwächer aus gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis von GaN

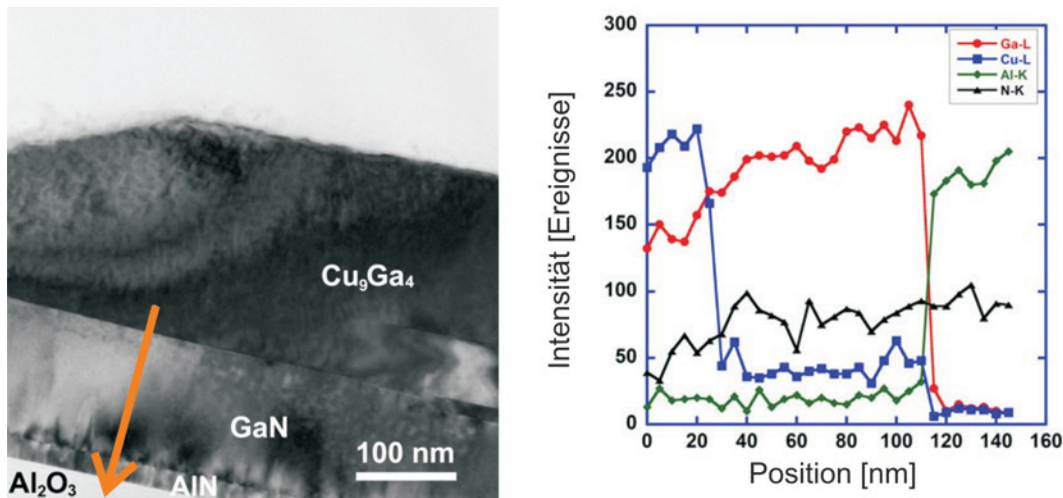


Abbildung 4.19 Aufnahme der EDS-Intensitäten (rechts) entlang des orangenen Pfeils im linken Bild. Es zeigt sich ein schwaches Cu-Signal in der GaN-Schicht selbst, jedoch konnte keine $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Intensität registriert werden. Nach [137].

auf Grund von unterschiedlichen Sensitivitätsfaktoren. Ein schwaches Aluminium-Signal in der Cu_9Ga_4 -Phase und im Cu-dotierten GaN kann auf das Hintergrundrauschen zurückgeführt werden. Berücksichtigt man auch beim $\text{Cu}_{L\alpha}$ -Signal das Hintergrundrauschen, so sinkt die Intensität in der GaN-Schicht weiter. Zudem konnte kein $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Signal außerhalb der Cu_9Ga_4 -Phase detektiert werden, weshalb der Cu-Gehalt in der GaN-Schicht unterhalb des Detektionslimit von etwa 0,1 Gew.-% liegen muss, trotz des schwachen $\text{Cu}_{L\alpha}$ -Signals. Daher ist eine alternative Nachweismethode mit einer besseren Auflösung notwendig. Ein um eine weitere Größenordnung gesteigertes Detektionslimit erreicht man in einem TEM in Kombination mit einem wellenlängendispersiven Röntgenspektrometer. Die von der Probe nach Elektronenbeschuss emittierte Röntgenstrahlung wird bei der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WDS) mittels Beugung an einem Kristall in die einzelnen spektralen Linien aufgefächert. Mit dem Spektrometer können gezielt einzelne kleine Wellenlängenbereiche analysiert werden, welche typisch für das zu untersuchende Element sind. Um ein möglichst nah an der Realität liegenden Wert für die Zusammensetzung zu erhalten, müssen die Ergebnisse mittels verschiedener Einflussfaktoren korrigiert werden [138]. So spielen insbesondere die Ordnungszahl Z der untersuchten Elemente, wie auch die Re-Absorption emittierter Strahlung und die Röntgenfluoreszenz eine wichtige Rolle [138]. In diesem Falle wurde aber bewusst auf diese Korrekturen verzichtet, weil die Probendicke nur etwa 140 nm beträgt und damit deutlich kleiner ist als das durch den Elektronenstrahl angeregte Volumen, was etwa $1\ \mu\text{m}$ im Durchmesser hat. Damit müssten die Korrekturen stets für die Heterostruktur aus Cu-dotiertem GaN, AlN-Pufferschicht und Substrat durchgeführt werden, was jedoch nicht trivial ist. Es muss nur beachtet werden, dass Kupfer einen sehr hohen Massenschwächungskoeffizienten für die $\text{Ga}_{K\alpha}$ Röntgenstrahlung besitzt [139]. Dies bedeutet, dass Kupfer-Atome einen kleinen Teil der $\text{Ga}_{K\alpha}$ -Photonen absorbieren können und anschließend $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Röntgenstrahlen aussenden. Damit sinkt die $\text{Ga}_{K\alpha}$ -Intensität, da Kupfer einen Teil der Gallium-Emission absorbiert und gleichzeitig wird die $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Intensität verstärkt. Insgesamt wird damit der Cu-Anteil in der Probe etwas überschätzt.

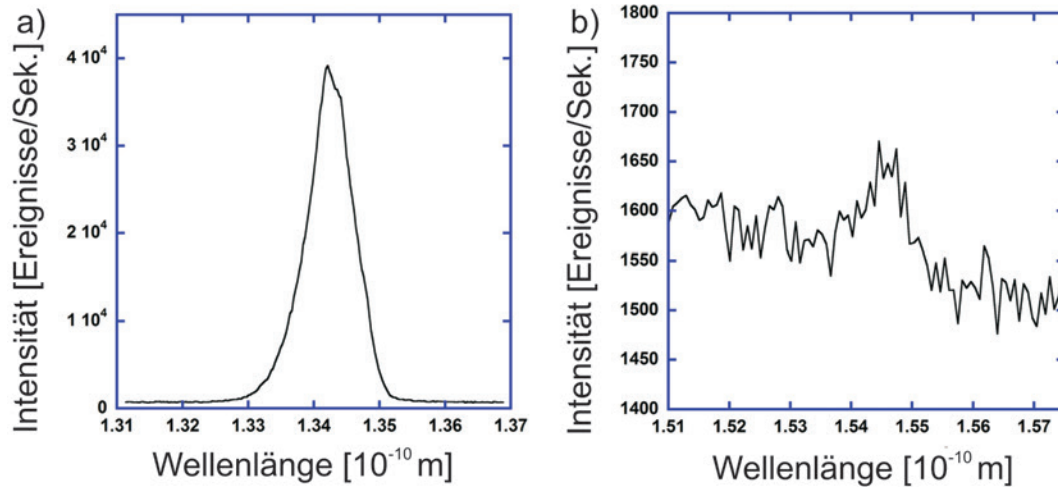


Abbildung 4.20 Das Signal der K_{α} -Linie von Gallium (a) und Kupfer (b) wurde bei der wellenlängendispersiven Spektroskopie im charakteristischen Wellenlängenbereich aufgenommen. Das Verhältnis der Intensitäten gibt die wahre Cu-Dotierung im GaN-Film an. Die exakten Intensitäten sind in Tab. 4.3 aufgeführt. Nach [134].

X_{BEP}	$Cu_{K\alpha}$ [Ereignisse/Sek.]	$Ga_{K\alpha}$ [Ereignisse/Sek.]	Cu-Konzentration [Atom-%]
1,17	76 ± 15	37266 ± 761	$0,10 \pm 0,02$
4,83	30 ± 19	36775 ± 198	$0,04 \pm 0,03$

Tabelle 4.3 Aus dem Verhältnis der K_{α} -Intensitäten aus der wellenlängendispersiven Spektroskopie kann die Cu-Konzentration in der GaN-Matrix abgeschätzt werden. In der Probe mit höherem X_{BEP} ist die Formation von Cu_9Ga_4 bevorzugt, was zu einem geringeren Cu-Anteil in der GaN-Matrix führt.

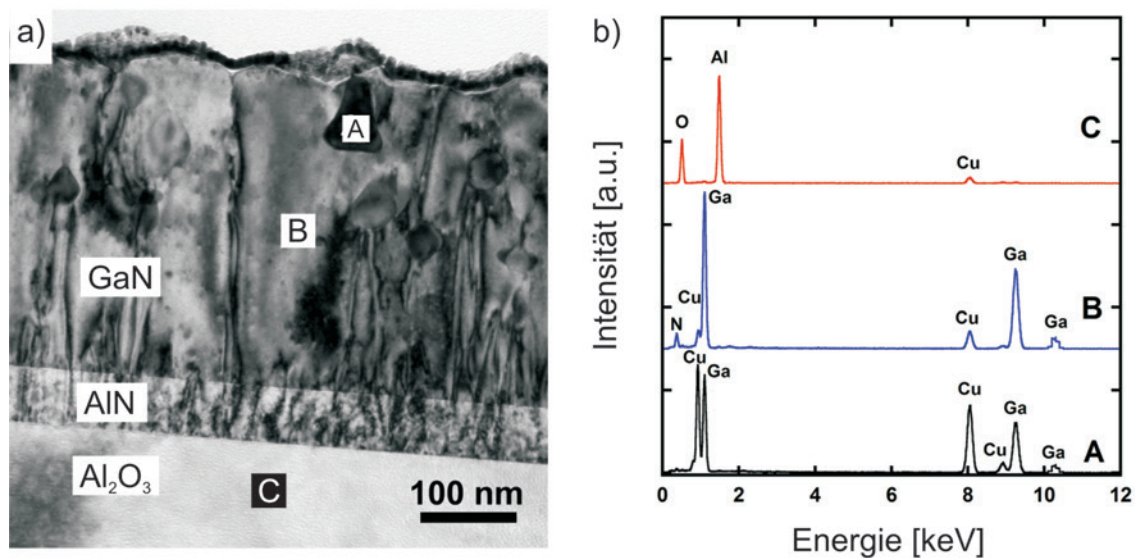


Abbildung 4.21 Elektronendispersive Röntgenspektroskopie wurde an drei verschiedenen Positionen der Probe durchgeführt. In Position A handelt es sich um die Cu_9Ga_4 -Phase, in B um den Film und in C um das Substrat. Insbesondere die Messung am Ort B zeigt nun einen deutliches Cu-Signal, was einem Anteil von Cu in der GaN-Matrix von etwa 5 Gew.-% entspricht. Nach [134].

In Abb. 4.20 sind die $\text{Ga}_{K\alpha}$ - und $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Spektren über der Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlung aufgetragen. Für Gallium (Abb. 4.20a) zeigt sich ein eindeutiger Auschlag mit hoher Intensität, dessen Zentrum bei $\lambda = 1,343 \text{ \AA}$ liegt. Die $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Emission, dargestellt in Abb. 4.20b), liefert bei $\lambda = 1,547 \text{ \AA}$ ein schwaches, aber ein sich vom Hintergrundrauschen abhebendes Signal. In Tab. 4.3 sind die K_α -Intensitäten von Kupfer und Gallium für zwei Ga-reiche Proben mit unterschiedlichem X_{BEP} dargestellt. Für alle Proben liegt der reale Cu-Anteil in der GaN-Matrix weit unter dem Cu zu Ga-Verhältnis X_{BEP} . Die Probe mit einem geringeren X_{BEP} besitzt mit $0,10 \pm 0,02$ Atom-% eine deutlich höhere Cu-Konzentration gegenüber der Probe mit größerem X_{BEP} . Der Hauptgrund für den geringeren Anteil bei höherem X_{BEP} liegt in der Bildung der Cu_9Ga_4 -Phase. Ein höheres X_{BEP} bedeutet automatisch auch ein größeres Angebot an Kupfer. Damit ist pro Flächeneinheit mehr Kupfer vorhanden, was zur schnelleren und vermehrten Ausbildung der Cu_9Ga_4 -Phase führt. Durch den schnelleren Verbrauch des Kupfers in Cu_9Ga_4 , sinkt die Zeit, in der sich das Cu-Atom frei bewegen kann, was letztendlich die Wahrscheinlichkeit für den Einbau in die GaN-Matrix reduziert.

Die Bildung der sekundären Phase Cu_9Ga_4 ist beim Einbau von Kupfer von großer Bedeutung. Damit müsste jedoch unter N-reichen Wachstumsbedingungen der Einbau von Cu in die GaN-Matrix deutlich erhöht sein, da die Bildung von Inseln, wie in Abschnitt 4.1.3 gezeigt, deutlich reduziert werden konnte. In Abb. 4.21 sind drei EDS-Spektren, aufgenommen an einer N-reichen Probe, für drei unterschiedliche Bereiche dargestellt. Bei Position A handelt es sich wegen des hohen Cu-Gehaltes eindeutig um die Cu_9Ga_4 -Phase. Doch auch an Position B kann nun neben der $\text{Cu}_{L\alpha}$ -Linie die $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Linie nachgewiesen werden. Somit hat sich bei der N-reichen Probe deutlich mehr Kupfer gegenüber den Ga-reichen Bedingungen eingebaut. Eine grobe Abschätzung mittels der Intensitäten liefert ein Cu-

Konzentration in GaN von etwa 5%. Um den Cu-Gehalt in der GaN-Matrix genauer zu ermitteln wurden bei der N-reichen Probe mit $X_{BEP} = 1,07\%$ Spektren an verschiedenen Positionen im Cu-dotierten GaN aufgenommen. Daraus konnte folgende Zusammensetzung mit Berücksichtigung von Sensitivitätsfaktoren ermittelt werden:

$46,6 \pm 3,5$ % Gallium, $48,7 \pm 3,9$ % Stickstoff und $4,9 \pm 0,5$ % Kupfer.

Damit liegt die Cu-Konzentration im Film deutlich über dem Cu/Ga-Verhältnis X_{BEP} . Verantwortlich für eine Dotierung über dem initialen Flussverhältnis X_{BEP} ist die weitaus größere Desorption von Gallium bei der Wachstumstemperatur von 790°C . Durch die N-reichen Wachstumsbedingungen wird zudem deutlich, dass der Cu-Einbau stark erhöht werden kann, da die Bildung der Cu_9Ga_4 -Phase unterdrückt wird und sich so das Kupfer zwangsweise einbauen muss. Die obigen Zahlen werfen aber auch die Frage auf, wo genau letztendlich Kupfer eingebaut wird. Zwar ist der Gallium-Anteil gegenüber dem Stickstoff-Anteil etwas geringer, was bedeutet dass Kupfer überwiegend Ga-Atome aus der Matrix verdrängt. Aber Kupfer baut sich nach diesen Zahlen auch anstatt des Stickstoffes ein oder verursacht eine erhöhte Anzahl an Stickstoff-Leerstellen. Um die Verteilung von Kupfer in der GaN-Matrix genauer zu bestimmen wurden Element-spezifische Messungen der Röntgenabsorption an der Bandkante mittels Synchrotronstrahlung an der Europäischen Synchrotron Quelle (ESRF) in Grenoble durchgeführt sowie der lineare Röntgendichroismus (XLD - *X-ray linear dichroism*) aus den Absorptionsspektren mit senkrechter und horizontaler Polarisierung der Synchrotronstrahlung ermittelt. Aus dem Vergleich der gemessenen Daten mit theoretischen Berechnungen konnte schließlich die Verteilung von Kupfer in Galliumnitrid bestimmt werden, denn die einzelnen Spektren werden durch die Position des Kupfers in der GaN-Matrix merklich beeinflusst. Eine ausführliche Beschreibung der Simulationen, welche mit dem Programm FDMNES [140] durchgeführt wurden, und die Details der Messungen sind in [133, 141] ausführlich beschrieben. In Abb. 4.22a-c) sind die Simulationen für die normierte Intensität des linearen Röntgendichroismus an der Cu-K-Kante für verschiedene Positionen des Kupfers in der GaN-Matrix dargestellt. Aus den Simulationen wird ersichtlich, dass trotz geringer Dotierung des GaN mit 1,56 Atom-% Kupfer jedes Spektrum einen charakteristischen Verlauf zeigt. Den experimentell gemessenen Verlauf des schwachen XLD-Signals (e) kann durch kein einzelnes Spektrum wiedergegeben werden. Erst eine Linearkombination aus den 3 Simulations-Spektren mit der Gewichtung von 70% Cu auf Ga-Plätzen, 20% Cu auf Zwischengitterplätzen und 10% Cu auf N-Plätzen, dargestellt in Abb. 4.22d) konnten den Verlauf des XLD-Signals am besten nachbilden, aber nicht komplett wiedergeben. Daher liefern Variationen in der Gewichtung bis zu 50% Cu auf Ga-Plätzen und 40% Cu auf Zwischengitterplätzen immer noch respektable Ergebnisse in der Nachbildung der experimentellen Daten.

Es wird somit deutlich, dass Kupfer sich vorzugsweise auf Gallium-Plätzen einbaut, wie es in der Theorie stets angenommen wurde, aber auch ein merklicher Anteil Zwischengitterpositionen besetzt. Der Einbau auf Zwischengitterplätzen ist der Tatsache geschuldet, dass energetisch der Einbau von Kupfer nicht vorteilhaft ist. Zudem befindet sich ein Anteil von etwa 10% des Kupfers in GaN auf Stickstoffplätzen, wie es die TEM Analysen zur Zusammensetzung von Cu-dotiertem GaN mittels EDS vermuten ließen.

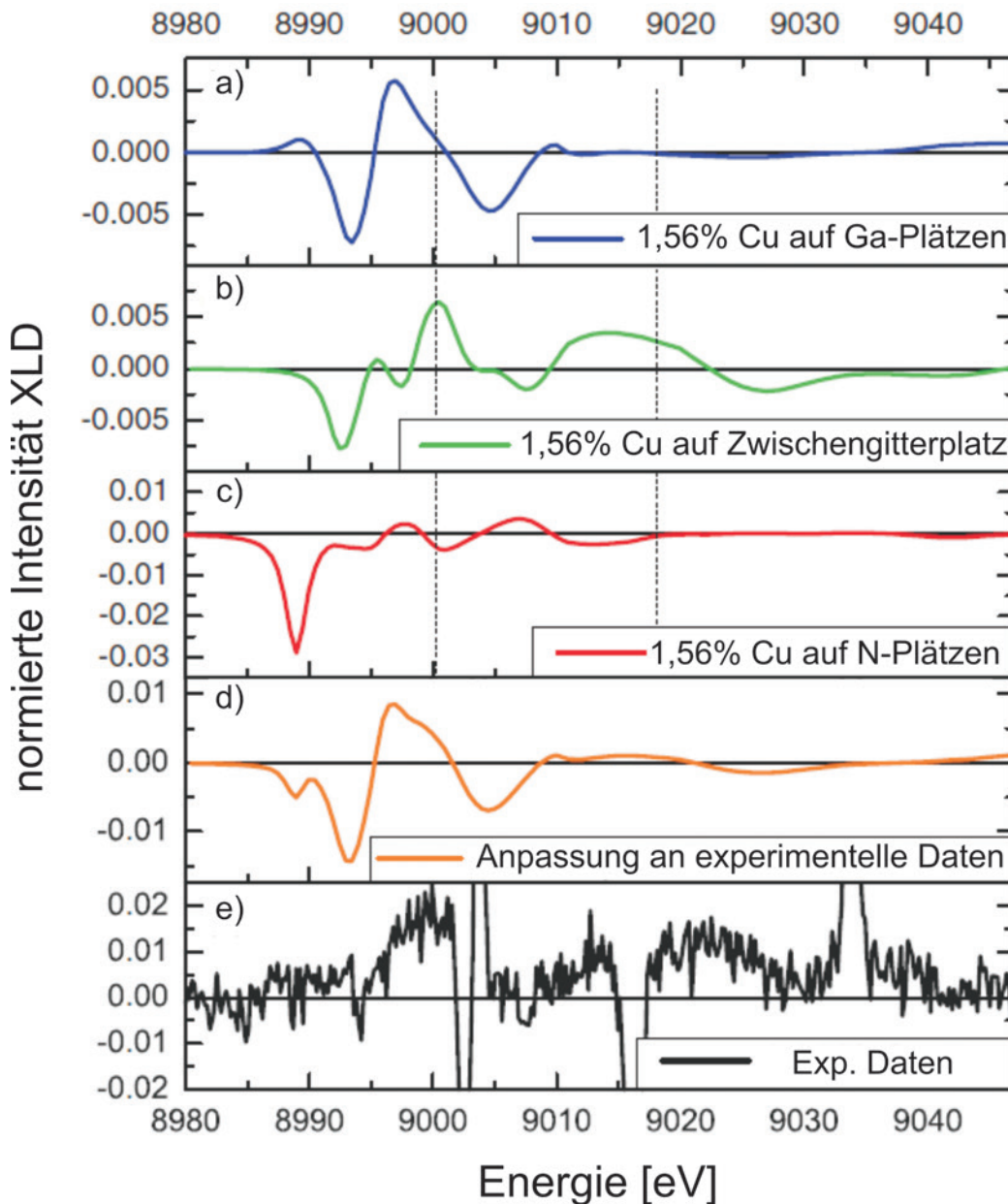


Abbildung 4.22 a-c) Simulation der XLD Spektren an der Cu-K-Kante für den Einbau von Cu auf Ga-Plätzen (a), auf Zwischengitterplätzen (b) oder auf N-Plätzen (c) in der GaN-Matrix. Keine einzelne Kurve kann den Verlauf der experimentellen Daten (e) genau widerspiegeln. d) Eine Linear-Kombination der berechneten Spektren aus a)-c) mit einer Gewichtung von Cu auf Ga-Plätzen (70%), auf Zwischengitterplätzen (20%) und auf N-Plätzen (10%) bildet den Verlauf der experimentellen Daten gut nach. Nach [133].

4.2 Magnetismus in Cu-dotiertem GaN

Neben guten strukturellen Eigenschaften wie einer glatten Grenzschicht oder ein geringes Auftreten an sekundären Phasen, sind letztendlich die magnetischen Eigenschaften entscheidend, ob ein Material als verdünnt magnetischer Halbleiter in Anwendungen Verwendung findet oder nicht. Die magnetischen Eigenschaften von Cu-dotiertem GaN wurden mittels SQUID-Magnetometrie sowohl für N-reiche als auch für Ga-reiche Proben untersucht. Zunächst folgt in Abschnitt 4.2.1 eine kurze Beschreibung der Funktionsweise eines SQUID (*superconducting quantum interference device*). Der zweite Abschnitt 4.2.2 behandelt die magnetischen Eigenschaften von Cu-dotiertem GaN im Hinblick auf das Cu zu Ga-Verhältnis X_{BEP} und weitere wesentliche Einflussfaktoren.

4.2.1 Messung der Magnetisierung mittels SQUID

Die SQUID-Magnetometrie erlaubt durch ihren speziellen Aufbau das Messen von sehr kleinen Magnetisierungen. Die Messapparatur befindet sich in einem Kryostaten, welcher mittels Helium auf eine Temperatur unterhalb von 10 K gekühlt werden kann. Das Herzstück eines SQUID ist ein supraleitender Ring, der an ein oder zwei Stellen durch eine dünne Schicht an normalleitendem Material unterbrochen ist, wodurch Josephson-Kontakte ausgebildet werden. Durch den so gewählten Aufbau treten zwei Effekte im supraleitenden Ring auf, welche die Messung der Magnetisierung erlauben. Nach dem ersten Effekt, der Flussquantisierung, kann der Fluss in einem supraleitenden Ring nur Vielfache des magnetischen Flussquants annehmen. Durch die Änderung des äußeren magnetischen Feldes, in dem die Probe durch die supraleitenden Ringe bewegt wird, muss sich auch der magnetische Fluss im Ring ändern. Dafür wird im Ring durch die Änderung des äußeren Feldes ein Strom induziert, wodurch die Magnetisierung um ein Flussquant erhöht oder erniedrigt wird. An den Josephson-Kontakten fällt durch deren Widerstand durch den induzierten Strom eine Spannung ab, was als Josephson-Effekt bezeichnet wird. Die Josephson-Kontakte haben zudem die Auswirkung, dass die Flussquantisierung aufgehoben wird, aber trotzdem zur Änderung der Magnetisierung im Ring ein Strom induziert werden muss. Somit können Änderungen in der Magnetisierung von unterhalb eines Flussquants gemessen werden. Das SQUID besitzt technisch den Nachteil, dass magnetische Felder bis maximal 2 Tesla angelegt werden. Durch größere Felder wird ein zu hoher Strom im supraleitenden Ring induziert, wodurch die Supraleitung zusammenbricht. Da sich bei verdünnt magnetischen Halbleitern alle entscheidenden Änderungen der Magnetisierung bereits in einem Bereich von ± 500 mT abspielen, ist dies technischer Nachteil hier nicht relevant.

Für die Messungen wurden eine bis maximal drei Proben von je 5×5 mm² in einem Plastik-Strohalm befestigt. Der Strohalm selbst lieferte ohne Proben eine kleine Magnetisierung von 5×10^{-9} Am², welche etwas über der Messungengenauigkeit des Aufbaus von 3×10^{-9} Am² liegt. Die Magnetisierung des Strohhalmes wird von magnetisch aktiven Defekten im Plastik hervorgerufen. Damit liefert der Strohalm einen kleinen Hintergrundbeitrag, welcher sich aber auf alle Proben gleich auswirkt.

4.2.2 Magnetisches Verhalten von Cu-dotiertem GaN

Zunächst sind vorab einige Bemerkungen zu den magnetischen Messungen an Cu-dotiertem GaN notwendig. Zum einen wurden die Proben nur mit Pinzetten aus Plastik behandelt und kamen auch nicht mit magnetischen Metallen in Berührung. Diese triviale Anmerkung ist jedoch notwendig, da schon gezeigt wurde, dass die Handhabung mit metallischen Pinzetten entscheidenden Einfluss auf die Magnetisierung nehmen kann [50, 142]. Natürlich trägt zur Magnetisierung nicht nur das Cu-dotierte GaN bei, sondern gerade das Substrat liefert durch seine Dicke von $330\ \mu\text{m}$ einen entscheidenden Beitrag. Daher wurde zunächst das Substrat für sich alleine vermessen. Saphir zeigt ein diamagnetisches Verhalten. Aus der Steigung der Magnetisierungskurven bei unterschiedlichen Temperaturen lässt sich die magnetische Suszeptibilität

$$\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{dm}{dH}, \quad (4.3)$$

bestimmen. Bei einer Temperatur von $T = 10\text{K}$ ergibt sich $\chi(T = 10\text{K}) = (16,17 \pm 0,02) \times 10^{-6}$ und bei $T = 290\text{K}$ von $\chi(T = 290\text{K}) = (16,86 \pm 0,03) \times 10^{-6}$. Beide Werte stimmen gut mit den Literaturwerten von $\chi = 16,1 \times 10^{-6}$ bei $T = 10\text{K}$ und $\chi = 16,27 \times 10^{-6}$ bei $T = 290\text{K}$ überein [143]. Die Suszeptibilität ist zwar dimensionslos, alle Mess- und Literaturwerte beziehen sich aber auf SI-Einheiten.

Abb. 4.23a) zeigt die Rohdaten der Messung der Magnetisierung einer Probe, die unter Ga-reichen Bedingungen mit einem Cu zu Ga-Verhältnis $X_{\text{BEP}} = 0,93\%$ hergestellt wurde. Auch aus diesen Rohdaten ist es möglich, durch Betrachtung des linearen Bereiches zu hohen Feldern hin, den diamagnetischen Beitrag des Saphirs zu bestimmen, welcher in Abb. 4.23a) als schwarze gestrichelte Linie dargestellt ist. Aus der Steigung kann die Suszeptibilität zu $\chi = (16,56 \pm 0,1) \times 10^{-6}$ errechnet werden, was in guter Übereinstimmung zu den Daten des unbewachsenen Saphirs steht. Nach Abzug des diamagnetischen Beitrages ergibt sich nun die Magnetisierungskurve für das Cu-dotierte GaN (Abb. 4.23b). Die Kurve zeigt deutlich eine Sättigungsmagnetisierung von $M_S = 5,85 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$, die bei einem Feld von $\mu_0 H = 0,15\text{T}$ eintritt. Um die Magnetisierung für alle Proben unabhängig von der Probengröße und -dicke vergleichbar zu machen, wurde diese auf ein Einheitsvolumen nach folgender Formel normiert:

$$M(H) = \frac{[m(H) - \chi V_{\text{sub}} H]}{V_{\text{GaN}}}, \quad (4.4)$$

mit $m(H)$ der gemessenen Magnetisierung, V_{sub} dem Volumen des Substrats und V_{GaN} dem Volumen des GaN bzw. des Cu-dotierten GaN. Die Dicke des (Cu-dotierten) GaN wurde im Rasterelektronenmikroskop bestimmt, die Probegröße wurde mit einer Mikrometerschraube gemessen. Die wesentliche Erkenntnis aus der Kurve in Abb. 4.23b) ist letztendlich die Existenz einer Sättigungsmagnetisierung, die bei ferromagnetischen Materialien auftritt. Die Form der Kurve entspricht auf den ersten Blick mehr einem „S“ als einer typischen Hysterese-Kurve eines Ferromagneten. Beim beobachteten Effekt handelt es sich aber nicht um ein superparamagnetisches Verhalten, denn bei genauerer Betrachtung der Kurve um den Ursprung herum kann eine Remanenz wie auch ein Koerzitiv-Feld festgestellt werden. Superparamagnetismus ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kurve zwar eine Sättigungsmagnetisierung aufweist, aber beim Zurückfahren des Feldes keine Remanenz verbleibt.

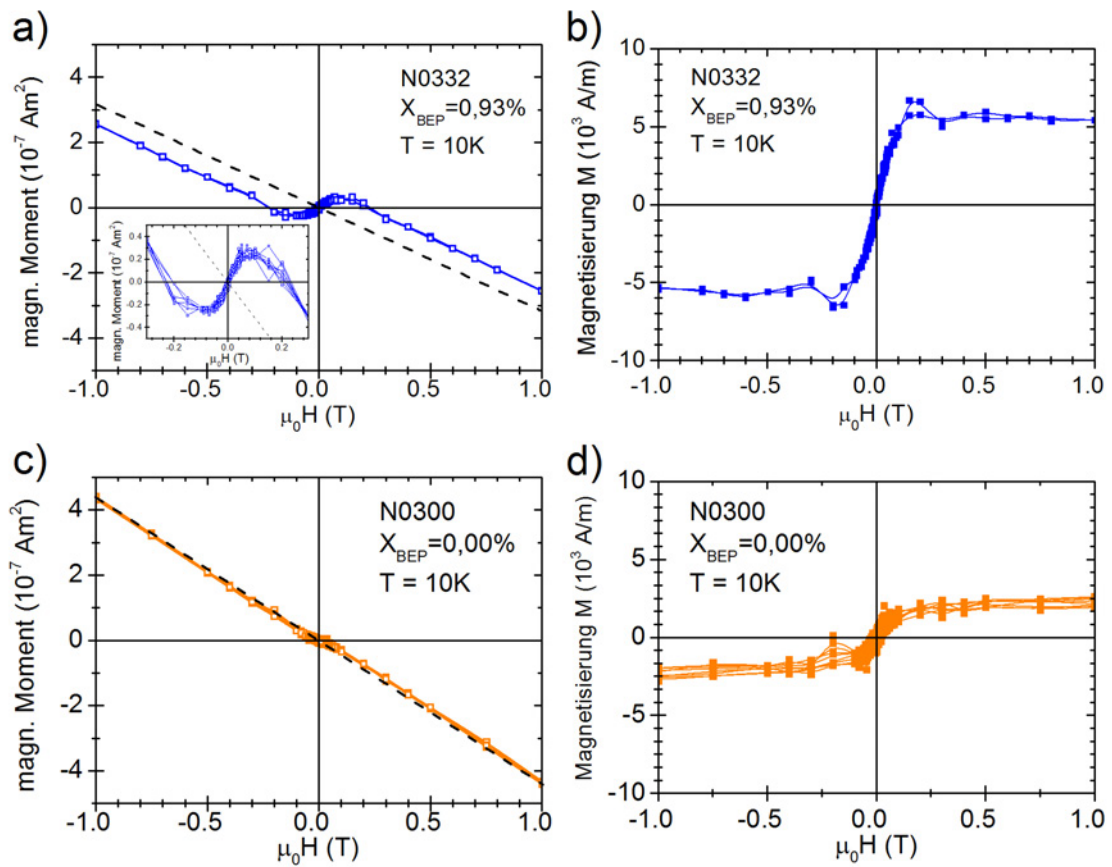


Abbildung 4.23 (a) Gesamt-Magnetisierung von Substrat und Cu-dotiertem GaN für eine Probe mit $X_{BEP} = 0,93\%$. Die schwarz gestrichelte Linie steht für den diamagnetischen Beitrag des Substrates, welcher in (b) von den Messdaten abgezogen wurde. (c,d) Auch die undotierte GaN Probe zeigt ein schwaches magnetisches Verhalten bei tiefen Temperaturen, welches teilweise auf die Messapparaturs zurückgeführt werden kann.

Die Gründe hierfür liegen in thermisch angeregten Relaxationsprozessen, welche die Ausrichtung einzelner magnetischer Momente innerhalb einer geringen Zeit verändern.

In Abb. 4.23c,d) sind die Referenzdaten der Magnetisierung für undotiertes GaN vor (c) und nach Abzug (d) des diamagnetischen Beitrages des Substrates dargestellt. Die undotierte Probe zeigt ein schwach ferromagnetisches Verhalten bei tiefen Temperaturen. Dieses Verhalten kann teilweise auf Fehler in der Messapparatur zurückgeführt werden, welche nicht komplett eliminiert werden konnten. Die genaue Ursache für dieses Verhalten konnte aber bislang noch nicht geklärt werden. Die Sättigungsmagnetisierung der undotierten Probe liegt jedoch deutlich unter den Werten von der Cu-dotierten Probe (Abb. 4.23a,b). Damit erzeugt der Einbau von Kupfer ein reales ferromagnetisches Verhalten.

Die vorhergehenden Messungen zeigten die Magnetisierung von Cu-dotiertem GaN mit $X_{BEP} = 0,93\%$ bei einer Messtemperatur von 10 K. Das Verhalten bei höheren Temperaturen über der Raumtemperatur ist ein entscheidendes Kriterium für mögliche Anwendungen. In Abb. 4.24 ist die Magnetisierung für zwei Proben mit unterschiedlichem Cu zu Ga-Verhältnis X_{BEP} bei $T = 10$ K (blau) sowie $T = 290$ K (rot) dargestellt. Für das geringere Cu zu Ga-Verhältnis von $X_{BEP} = 1,17\%$ ergibt sich eine ähnliche Form der Kurve wie schon zuvor für $X_{BEP} = 0,93\%$. Die Sättigungsmagnetisierung erreicht einen Wert von $M_S = 4,5 \frac{kA}{m}$ bei einem magnetischen Feld von 50 mT. Die Öffnung der Hysterese bei 10 K ist deutlich größer gegenüber Abb. 4.23b), und auch bei Raumtemperatur schließt sich die Hysterese nicht komplett, wie der Ausschnitt um den Ursprung links oben in der Abbildung zeigt. Es ist deutlich eine Remanenz sowie ein Koerzitivfeld sowohl bei tiefen Temperaturen wie auch bei Raumtemperatur festzustellen. Bei 10 K ergibt sich ein Koerzitiv-Feld von etwa 5 mT sowie eine Remanenz von $M_R(10K) = 65 \frac{A}{m}$. Bei Raumtemperatur sinkt das Koerzitivfeld auf 2 mT und die remanente Magnetisierung beträgt noch $M_R(290K) = 30 \frac{A}{m}$. Bemerkenswert ist jedoch die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung, gemessen bei einem konstanten Magnetfeld von 50 mT, welche in Abb. 4.24a) rechts unten zu sehen ist.

Bei der maximalen Temperatur des Aufbaus, welche bei 400 K liegt, verringert sich die Magnetisierung nur um 7% gegenüber dem Wert bei $T = 10$ K, womit die Probe immer noch ferromagnetisches Verhalten zeigt. Das weitere Verhalten konnte bedingt durch die verfügbaren Methoden, nicht weiter bestimmt werden. Die Curie-Temperatur T_C kann jedoch aus den bisher gewonnenen Daten ermittelt werden und steht im Zusammenhang mit der Sättigungsmagnetisierung M_S über

$$M_S = C \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.5)$$

mit C als Konstante und T der Temperatur. Aus dem Anfangs- und Endpunkt der Daten kann so ein Kurve an die experimentellen Daten angepasst werden. Die damit verbundene Curie-Temperatur würde nach diesen Berechnungen knapp 500 K betragen. Die Probe mit einem höheren Cu zu Ga-Verhältnis von $X_{BEP} = 4,83\%$ zeigt ein ähnliches Verhalten (Abb. 4.24b), jedoch ist die Magnetisierung trotz gestiegenem Kupfer-Angebot deutlich schwächer ausgeprägt. Die Sättigungsmagnetisierung hat sich auf $M_S = 2,1 \frac{kA}{m}$ reduziert und die Sättigung tritt erst bei einem Feld von 150 mT ein. Aber auch bei dieser Probe fällt die Magnetisierung nur sehr langsam mit der Temperatur ab, wie der Einschub rechts unten in Abb. 4.24b) zeigt. Auch hier ergibt sich mit Formel 4.5 eine ähnlich hohe Curie-

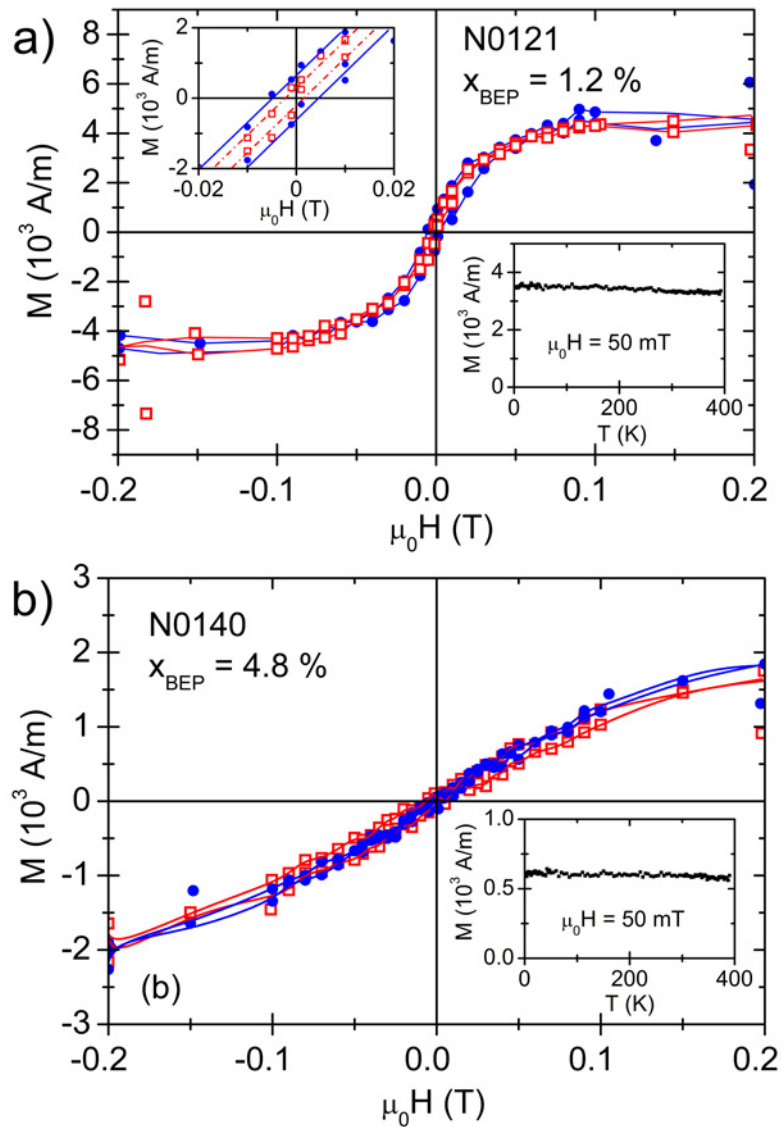


Abbildung 4.24 Magnetisierung über dem magnetischen Feld nach Abzug des diamagnetischen Beitrages des Substrates für Cu-dotiertes GaN mit $X_{BEP} = 1,17\%$ (a) und $X_{BEP} = 4,83\%$ (b) bei $T = 10$ K (blau) sowie $T = 290$ K (rot). Beide Kurven zeigen eine deutliche, von der Temperatur fast unabhängige Sättigungsmagnetisierung, die in b) geringer ausfällt und bei höherem magnetischem Feld eintritt. Die Einschübe jeweils rechts unten in den Abbildungen zeigen das nur schwache Temperaturverhalten der Magnetisierung. In a) ist zudem der Bereich um den Ursprung vergrößert dargestellt, wodurch das auch bei $T = 290$ K auftretende Koerzitivfeld und die Remanenz deutlich wird.

Temperatur von $T_C = 495\text{K}$.

Bei allen bisher genannten Messungen war das magnetische Feld stets senkrecht zur Probenoberfläche, also in c -Richtung orientiert. Durch magnetische Anisotropie besteht auch die Möglichkeit einer out-of-plane Magnetisierung. Um diese zu testen, wurden die Proben parallel zum Feld ausgerichtet und deren Magnetisierung aufgezeichnet. Für die beiden mit einem Cu zu Ga-Verhältnis von $X_{BEP} = 1,17\%$ und $X_{BEP} = 4,83\%$ ergab sich aber ein rein diamagnetische Verhalten.

Dass es bei höheren Cu zu Ga-Verhältnissen zu einer Verringerung des Magnetismus und der Sättigung kommt, muss mit dem Einbau von Cu in die Matrix korrelieren. Die Inseln können jedoch nicht die Ursache für den Ferromagnetismus sein, da bei den höher dotierten Proben die Anzahl der Insel und die Bedeckung der Oberfläche wesentlich größer ist. Die Cu_9Ga_4 -Phase sollte die Magnetisierung auch deshalb nicht beeinflussen, da ein ferromagnetisches Verhalten dieser Phase bislang nicht beobachtet wurde, weshalb auch alle Messungen der Magnetisierung an nicht-geätzten Proben durchgeführt wurden. Das Ätzen der Proben, wie in Abschnitt 4.1 dargelegt, würde nur den Anteil der Cu_9Ga_4 -Phase entfernen, welche nicht mit GaN überwachsen sind. Damit ist auch nach dem Ätzen immer noch ein nachweisbarer Anteil von Cu_9Ga_4 in den Proben vorhanden. Um einen Einfluss dieser Phase auf die ferromagnetischen Eigenschaften daher generell auszuschließen, wurde Cu_9Ga_4 auf einer undotierten GaN Probe abgeschieden. GaN wurde gezielt als Substrat für die Cu_9Ga_4 -Phase gewählt, um die identische Orientierung und ähnliche Verzerrungen des Cu_9Ga_4 -Gitters zu erreichen. Auch die Substrattemperatur von 790°C für das Abscheiden der Cu_9Ga_4 -Phase wurde identisch zum Wachstum von Cu-dotiertem GaN beibehalten. Die Epitaxie des GaN und der Cu_9Ga_4 -Phase erfolgte nur an zwei aufeinander folgenden Tagen um zu verhindern, dass durch die Reaktion von aktiviertem Rest-Stickstoff in der Kammer nach der GaN-Epitaxie eine Cu-dotierte GaN Schicht neben der gewünschten Cu_9Ga_4 -Phase entsteht. Um zur Epitaxie von Cu-dotiertem GaN identische Bedingungen zu erzielen wurde während des Wachstums der Cu_9Ga_4 -Phase nicht-aktivierter molekularer Stickstoff in die Kammer geleitet, um den Hintergrunddruck bei der Herstellung von Cu-dotiertem GaN zu simulieren. Die Oberflächenstruktur dieser Probe (Abb. 4.25a) zeigt die Ausbildung von großen Typ A-Inseln, welche sich auf der GaN-Schicht gebildet haben. Die Höhe der Inseln entspricht in etwa der Höhe der Inseln bei Cu-dotierten Proben mit einem hohem X_{BEP} . Das θ - 2θ -Profil (Abb. 4.25b) aus der Röntgenbeugung gibt Klarheit, dass es sich bei den Inseln um Cu_9Ga_4 mit der Orientierung $(30\bar{3})$ handelt. Die Reflexe der Cu_9Ga_4 -Phase besitzen eine höhere Intensität gegenüber Cu-dotiertem GaN, es treten zudem die schwächer ausgeprägten $(40\bar{4})$ - und $(50\bar{5})$ -Reflexe auf. Die Struktur ist ähnlich zu Cu-dotiertem GaN, die Magnetisierung (c) unterscheidet sich jedoch, denn sie zeigt nur ein schwaches magnetisches Verhalten, welches auch bei den Messungen der Referenzproben (undotiertes GaN) festgestellt wurde. Das Durchführen der Messungen an ungeätzten Proben ist mit diesen Ergebnissen gerechtfertigt, da die Inseln als Ursache des Magnetismus in Cu-dotiertem GaN auszuschließen sind.

Aus den bisher gezeigten Daten lässt sich bereits eine kleine Tendenz feststellen. Bei der undotierten Probe sowie bei einem hohen X_{BEP} wurde eine geringe Magnetisierung beobachtet, wohingegen bei einem X_{BEP} um etwa 1% die Magnetisierung tendenziell sehr hoch ist. Eine Klassifikation nach dem Cu zu Ga-Verhältnis X_{BEP} gibt zwar nicht den realen Anteil des Kupfers in der GaN-Matrix an, ist aber ein Parameter, der für alle Proben

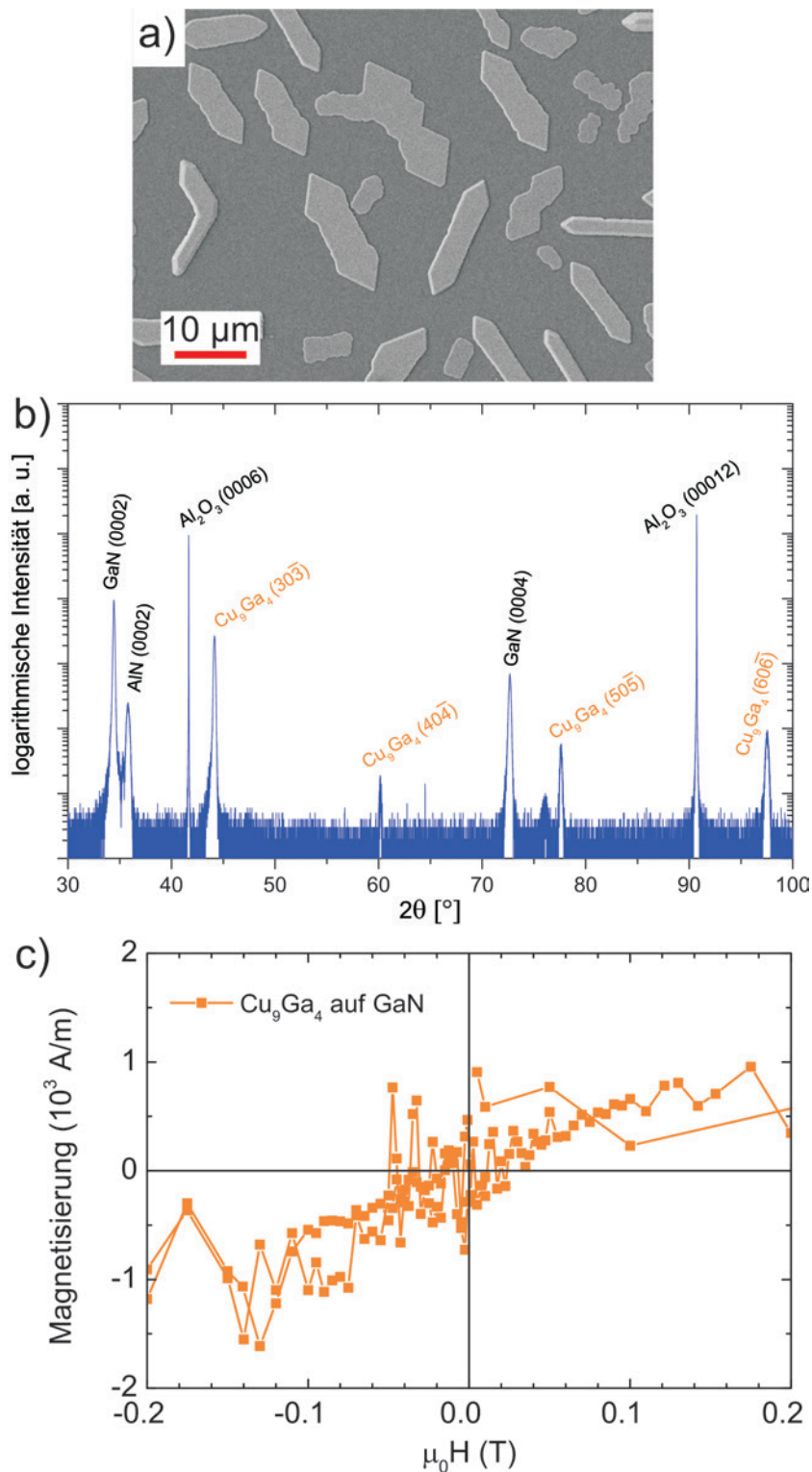


Abbildung 4.25 Um den Einfluss der Inseln auf ein mögliches ferromagnetisches Verhalten auszuschließen wurde die Cu_9Ga_4 -Phase auf undotiertem GaN abgeschieden. Die Oberflächenstruktur der Probe ist ähnlich zu Cu-dotiertem GaN mit hohem X_{BEP} (a). (b) Im θ - 2θ -Röntgenprofil tritt deutlich die hohe Intensität des Cu_9Ga_4 (30 $\bar{3}$)-Reflexes hervor, zudem treten schwächere Ordnungen der (10 $\bar{1}$) Netzebenen auf. (c) Die Magnetisierung zeigt nur ein schwaches ferromagnetisches Verhalten, wie es auch der undotierten GaN-Probe beobachtet wurde. Damit können die Inseln als Ursache des ferromagnetischen Verhaltens von Cu-dotiertem GaN ausgeschlossen werden.

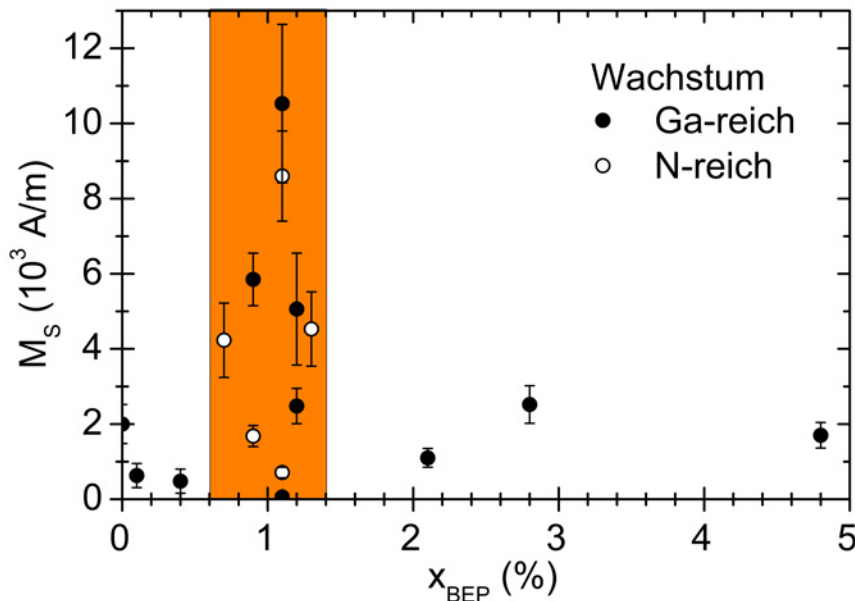


Abbildung 4.26 Die Sättigungsmagnetisierung M_S aufgetragen über dem Cu/Ga-Verhältnis X_{BEP} zeigt eine große Varianz der Daten im Bereich von $0,6\% \leq X_{BEP} \leq 1,4\%$. Ob die Proben nun unter Ga-reichen Bedingungen (ausgefüllte Kreise) oder N-reichen Bedingungen (leere Kreise) hergestellt wurden, und damit eine unterschiedliche Menge an Kupfer eingebaut wurde, spielt dabei eine untergeordnete Rolle.

vorliegt und damit eine einheitliche Klassifizierung ermöglicht.

Der Verlauf der Sättigungsmagnetisierung über dem Cu zu Ga-Verhältnis X_{BEP} ist für alle gemessenen Proben in Abb. 4.26 dargestellt. Die Proben wurden dabei zusätzlich nach Ga-reichen (ausgefüllte Kreise) und N-reichen Wachstumsbedingungen (leere Kreise) gruppiert, da der Einbau von Kupfer in die GaN-Matrix unter N-reichen Bedingungen deutlich höher ist, wie es in Abschnitt 4.1.2 erläutert wurde. Die Daten variieren gerade im Bereich $0,6\% \leq X_{BEP} \leq 1,4\%$ sehr stark, von sehr schwachem ferromagnetischem Verhalten mit geringer Sättigungsmagnetisierung bis hin zu einer hohen Sättigungsmagnetisierung von $M_{S,max} = 10,53 \frac{kA}{m}$, welche etwa 1% der Sättigungsmagnetisierung von Eisen entspricht. Außerhalb des Bereiches von $0,6\% \leq X_{BEP} \leq 1,4\%$ wird generell eine geringe Magnetisierung von etwa $2 \frac{kA}{m}$ festgestellt. Dabei zeigen weder die Daten für das Ga-reiche, noch für das N-reiche Wachstum ein konsistentes Verhalten. Somit hat die Wahl der Wachstumsbedingung keinen großen Einfluss auf die Magnetisierung, denn bei einem X_{BEP} um etwa 1% wird für beide Bedingungen eine ähnlich hohe wie auch niedrige Magnetisierung festgestellt. Und dies obwohl bei N-reichen Bedingungen ein etwa 40-fach höherer Einbau von Kupfer in die GaN-Matrix nachgewiesen werden konnte. Damit muss die Menge an eingebautem Kupfer in der GaN-Matrix nur eine untergeordnete Rolle spielen. Aber trotzdem muss das Anbieten von Kupfer, trotz unterschiedlichen Einbaus bei Ga-reichen und N-reichen Bedingungen, eine Veränderung der magnetischen Eigenschaften bewirken. Daher muss es neben dem Cu zu Ga-Verhältnis X_{BEP} noch weitere Faktoren geben, die Einfluss auf die Magnetisierung nehmen.

Die Proben unterscheiden sich noch in einem anderen Faktor als dem Cu zu Ga-Verhältnis X_{BEP} voneinander: Die Dicke der aktiven Cu-dotierten GaN-Schicht. Dabei ist die Variati-

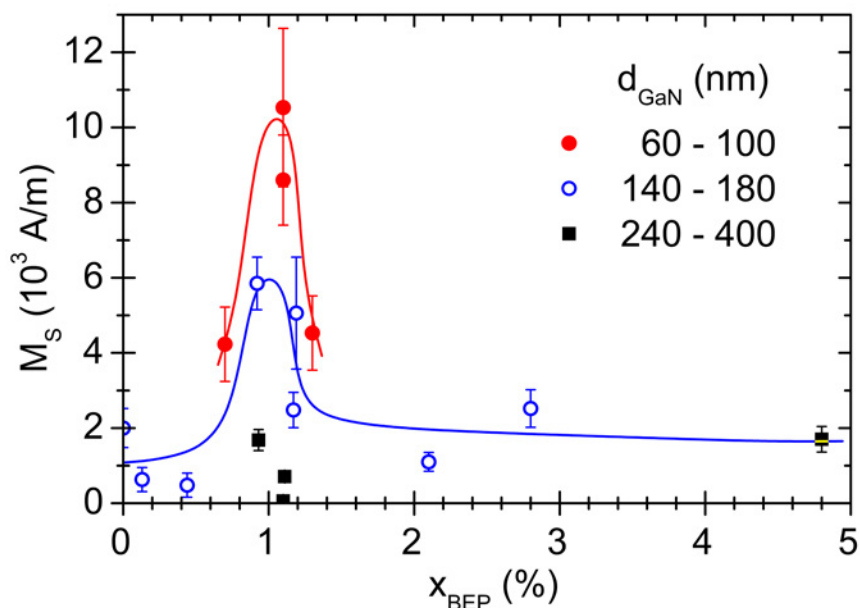


Abbildung 4.27 Die Gruppierung der Sättigungsmagnetisierung M_S über X_{BEP} nach der Schichtdicke in drei Gruppen unterteilt kann den Verlauf der Magnetisierung sehr genau erfassen. Eine hohe Sättigungsmagnetisierung ergibt sich für Probendicken unter 100 nm, bei dicken Proben mit über 240 nm Schichtdicke zeigt die Dotierung mit Kupfer dagegen kaum noch einen Einfluss.

on in der Schichtdicke einerseits durch die Wachstumsbedingungen bestimmt, denn unter N-reichen Bedingungen ist die Wachstumsrate etwa 20% niedriger, andererseits wurden Proben gezielt dicker hergestellt, mit dem Hintergedanken ein größeres magnetisches Moment zu erzielen. Gruppiert man nun die Daten aus Abb. 4.26 nach der Dicke d in drei Klassen mit $d \leq 100$ nm, $140 \text{ nm} < d \leq 180$ nm und $d > 240$ nm, so ergibt sich für den Verlauf der Sättigungsmagnetisierung ein klares Bild, welches in Abb. 4.27 dargestellt ist. Die dünnen Proben mit einer Dicke unter 100 nm besitzen die größte Sättigungsmagnetisierung, die mit der Probendicke stark abnimmt. Für Proben mit einer Dicke von über 240 nm zeigt sich durch die Cu-Dotierung keine große Veränderung in der Magnetisierung mehr.

Die Schichtdicke hat gerade bei der Heteroepitaxie einen großen Einfluss auf die Ausbildung und die Anzahl von Defekten. Wie in Kapitel 3.3 bereits diskutiert wurde, bilden sich in GaN eine Vielzahl von Defekten, wie Leerstellen oder Versetzungen, aus. Während sich Punktdefekte größtenteils unabhängig von der Substratwahl ausbilden, wird die Anzahl der Versetzungen hauptsächlich durch das Substrat und die Gitterfehlpassung bestimmt. Beim Aufdampfen von GaN auf die AlN-Pufferschicht auf dem Saphir-Substrat verspannt sich dieses zunächst, da GaN die Gitterkonstante der AlN-Pufferschicht übernimmt. Diese Verspannung wird nach und nach durch die Ausbildung von Versetzungen abgebaut. Mit steigender Schichtdicke kommt es zu einer geringeren Versetzungsdichte, weil die Versetzungen im Festkörper über die Schichtdicke teilweise zusammenlaufen.

Um diesen Trend zu bestätigen wurden mehrere Proben mit Cu zu Ga-Verhältnis von $X_{BEP} \approx 1,1\%$ unter identischen Bedingungen hergestellt, die sich jedoch in zwei Merkmalen unterscheiden. Bis auf eine Probe wurden alle auf Saphir hergestellt, wobei die Dicke

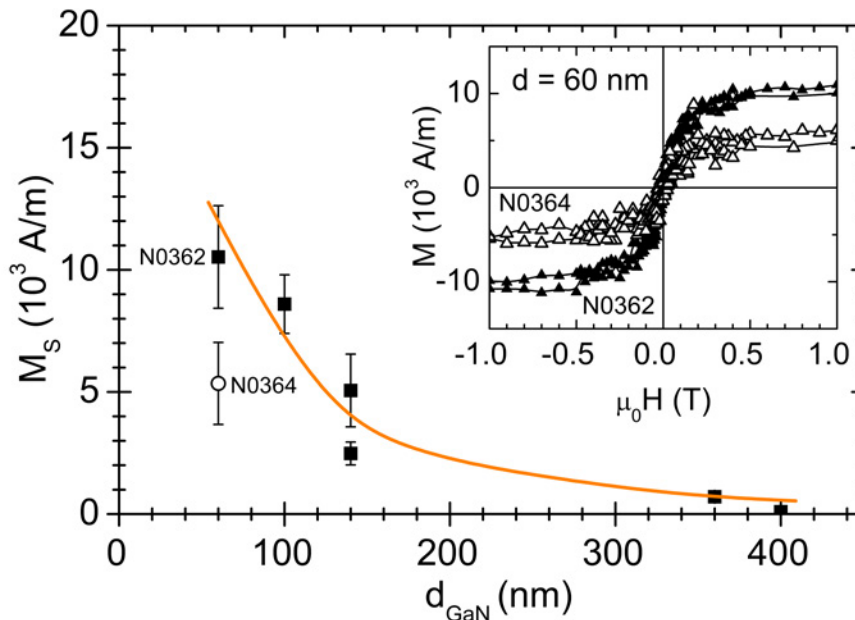


Abbildung 4.28 Die Proben mit $X_{BEP} \approx 1,1\%$ zeigen mit steigender Schichtdicke d_{GaN} eine deutliche Abnahme der Sättigungsmagnetisierung M_S . Durch die Verwendung eines GaN-Templates als Substrat für Probe N0364 wird die Sättigungsmagnetisierung (leerer Kreis) bei identischen Wachstumsbedingungen auf etwa die Hälfte reduziert. Das eingesetzte Bild rechts oben vergleicht die Magnetisierungskurven der 60 nm dicken Probe auf dem Template (N0364) mit einer 60 nm dicken Probe auf Saphir (N0362).

der Cu-dotierten Schicht von 60 nm bis hin zu 400 nm variiert wurde. Eine weitere Probe wurde schließlich auf einem GaN-Template hergestellt und mit 60 nm Cu-dotiertem GaN bedampft. Das GaN-Template besteht aus einer etwa $5\mu\text{m}$ dicken GaN-Schicht, welche mittels Gas-Phasen-Epitaxie auf Saphir-Substraten abgeschieden wurde. Es sollte sich daher ein defektärmeres Wachstum auf diesen Templates ergeben, da die Gitterfehlانpassung auf Null reduziert wird. Jedoch besitzen auch die GaN-Templates eine Versetzungsdichte in der Größenordnung von 10^7 pro cm^2 .

In Abb. 4.28 ist der Verlauf der Sättigungsmagnetisierung M_S über der Schichtdicke d_{GaN} des GaN von Proben mit $X_{BEP} \approx 1,1\%$ dargestellt. Es zeigt sich für die auf Saphir hergestellten Proben (schwarze Quadrate) eindeutig eine fast exponentielle Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit der Dicke der Cu-dotierten Schicht. Die auf dem Template hergestellte Probe (leerer Kreis) hat, obwohl unter identischen Bedingungen wie Probe N0362 hergestellt, eine um etwa 50% reduzierte Magnetisierung bei Sättigung. Somit beeinflusst nicht nur die Dicke sondern auch die Wahl des Substrates und dessen Effekt auf die Eigenschaften des Festkörpers die Magnetisierung.

Die Schichtdicke ist neben der Wahl des Substrates ein maßgeblicher Faktor für die Verspannung von aufgedampften Schichten. Trägt man die Sättigungsmagnetisierung über der Verspannung der Cu-dotierten Schicht, welche aus den Daten der Röntgenbeugung bestimmt wurde, auf (Abb. 4.29), so ist eine Zunahme der Sättigungsmagnetisierung mit zunehmender Verspannung zu beobachten. Dies erklärt nun auch, warum die Schichtdicke einen so großen Einfluss auf die Magnetisierung nimmt. Für dünne Schichten ist die Verspannung auf Grund der Gitterfehlانpassung zu AlN noch sehr hoch. Trotz der Ver-

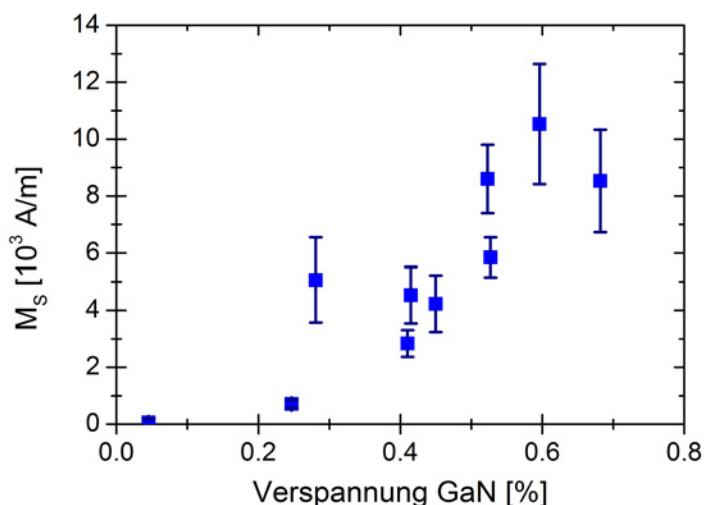


Abbildung 4.29 Sättigungsmagnetisierung M_S über der aus der Röntgenbeugung gemessenen Verspannung des GaN. Mit zunehmender Verspannung steigt die Sättigungsmagnetisierung stark an.

spannung findet man in den dünnen Schichten eine hohe Anzahl an Versetzungen, welche aber ihren Ursprung in der AlN-Pufferschicht haben und in GaN weitergeführt werden. Mit zunehmender Dicke relaxiert die aufgedampfte GaN-Schicht durch Ausbildung von Defekten und das Wachstum strebt der natürlichen Gitterkonstanten entgegen. Durch die Bildung von Versetzung wird maßgeblich die Verspannung in Halbleitern abgebaut. Dünne Schichten besitzen bedingt durch die AlN-Pufferschicht eine sehr hohe Anzahl an Versetzungen. Bildet nun auch GaN zusätzliche Versetzungen aus, so können diese mit den Versetzungen aus dem AlN zusammenlaufen oder diese sogar beenden. Dadurch wird die Versetzungsdichte in dicken GaN-Proben gegenüber dünnen Proben reduziert. In einer 60 nm dünnen Probe konnte mittels TEM eine Versetzungsdichte von 2×10^{10} pro cm^2 bestimmt werden, welche sich bei einer Probe mit 6-facher Dicke auf $0,8 \times 10^{10}$ pro cm^2 reduzierte. Ein ähnliches Verhalten und eine ähnliche Einflussnahme der Verspannung konnte auch in Co-dotiertem ZnO nachgewiesen werden [144].

Verspannungen des Gitters können durch verschiedene Prozesse, wie beispielsweise Tempern, reduziert werden. Schnelles Tempern (RTA - *rapid thermal annealing*) in einem speziellen Ofen ist eine gängige Praxis bei Halbleitern u.a. um bessere ohmsche Kontakte herzustellen. Mit diesem Verfahren wird aber auch automatisch die Defektdichte reduziert, dadurch dass sich die Atome im Halbleiter durch die Energiezufuhr neu arrangieren können. Um diesen Effekt auch in Cu-dotiertem GaN zu studieren, wurde eine dünne Probe Cu-dotiertes GaN hergestellt, welche nach dem Wachstum in Stücke zerschnitten und anschließend bei verschiedenen Temperaturen von bis zu 750°C für 30 Sekunden in N_2 -Atmosphäre getempert wurde. In Abb. 4.30 sind die Magnetisierungskurven für die verschiedenen Temper-Temperaturen über dem magnetischen Feld aufgetragen.

Das Tempern der Proben bei 350°C zeigt keine Veränderungen im Verlauf der Sättigung der Magnetisierung (blaue Kurve) gegenüber der Probe, welche nicht getempert wurde (schwarze Kurve). Bei höheren Temperaturen des Temper-Prozesses von $T \geq 450^\circ\text{C}$ kommt es zu einer signifikanten Reduktion der Sättigungsmagnetisierung auf etwa 30% der unge-

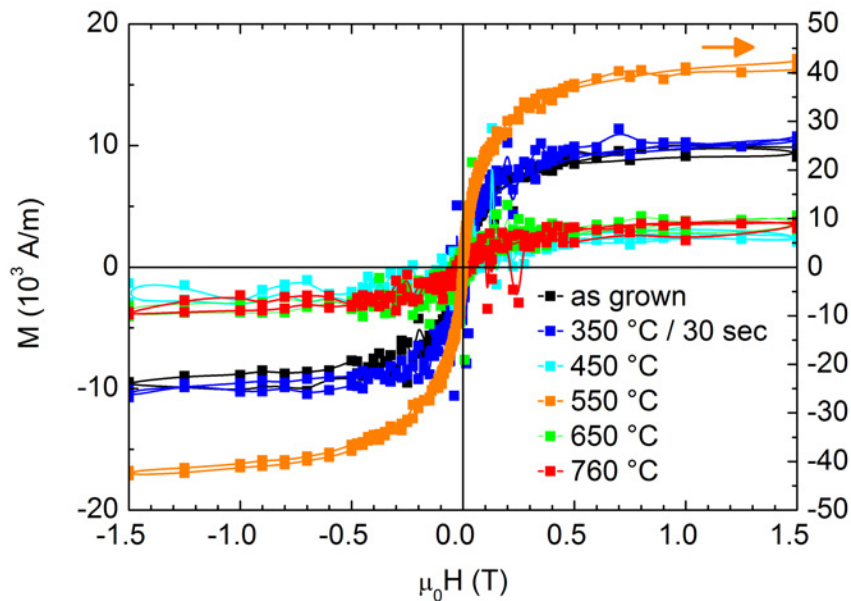


Abbildung 4.30 Die Magnetisierung M über dem magnetischen Feld nimmt für Temperaturen des Temper-Prozesses über 450°C deutlich ab, mit Ausnahme einer Probe, welche bei 550°C getempert wurde (orange Kurve). Aus Berechnungen der Verspannung konnte für dieser Probe eine Zunahme der Verspannung des GaN von 0,92% errechnet werden, was ein Anstieg um 35% gegenüber der ungetemperten Probe bedeutet.

temperten Referenzprobe. Eine Ausnahme von diesem Verlauf bildet die Probe, für welche der Temperprozess bei $T = 550^\circ\text{C}$ durchgeführt wurde. Die Probe zeigt einen Anstieg der Magnetisierung der Sättigung auf nahezu das 4-fache der ungetemperten Probe. Aus den Profilen der Röntgenbeugung konnte in dieser Probe ein Anstieg der Verspannung der Gitterkonstante c um 35% auf 0,92% nachgewiesen werden, wohingegen die Verspannung der ungetemperten Probe nur bei 0,68% lag. Die Proben mit stark reduzierter Sättigung zeigten ein Rückgang der Verspannung um fast 20% , bei der Temper-Temperatur von 450°C wurde die Verspannung sogar um 33% reduziert.

Verschiedene Theorien zum Magnetismus in verdünnt magnetischen Halbleitern wurden in Kapitel 2.1.2 vorgestellt. Betrachtet man nun das System „Cu-dotiertes GaN“ und versucht dieses mit den bisher bekannten und gängigen Theorien den Magnetismus in verdünnt magnetischen Halbleitern zu erklären, führt dies zu keinem befriedigendem Ergebnis. Der Anwendung des Molekularfeld-Zener-Modells von *Dietl et al.* [12] steht schon die n-Typ Dotierung des Materials entgegen. Die Theorien von *Coey et al.* [39] und *Litvinov* [40], welche beide den Einfluss von Punktdefekten behandeln, könnten für das Material in Frage kommen, da viele Leerstellen und Zwischengitteratome im Material vorhanden sind. Um den Einfluss der Verspannung auf den Magnetismus zu klären, müssen aber weitere Modelle herangezogen werden. Am Beispiel des Materialsystems $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ konnte experimentell nachgewiesen werden, dass tensile Verspannung, welche durch die Wahl des Substrates erzielt wurde, zu einer Erhöhung der magnetischen Sättigung führt [145]. Die Magnetisierung ist dabei nicht nur sensitiv auf die Bindungslänge, sondern auch abhängig von den Bindungswinkeln, an welchen die magnetischen Ionen beteiligt sind [146]. Die

Abhängigkeit der Magnetisierung von diesen Parametern wurde auch teilweise schon an verdünnt magnetischen Nitriden theoretisch vorhergesagt [147, 80], konnte aber experimentell nicht nachgewiesen werden. Die theoretischen Berechnungen von *Rosa und Ahuja* [80] an Cu-dotiertem GaN zeigten eine starke Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Position der Cu-Atome, wobei die Distanz zwischen zwei Atomen mehrere Angstrom beträgt und nicht wie hier minimale Veränderungen betrachtet wurden. Des Weiteren konnte in diesen Berechnungen aber auch gezeigt werden, dass mit sinkendem Bindungswinkel zwischen dem System Cu–N–Cu das magnetische Moment pro Einheitszelle stark abnimmt [80].

Die Ausbildung und Reduktion von Versetzungen in GaN mit steigender Schichtdicke bietet einen weiteren Ansatz zur Erklärung der magnetischen Eigenschaften. Bei undotiertem GaN konnte bislang gezeigt werden, dass Versetzungen meist mit Ga-Atomen auf Grund der Ga-reichen Wachstumsbedingungen gefüllt sind [148]. Da sich Kupfer nur schlecht in die Matrix einbaut, ist eine Auffüllung der Versetzungen in Cu-dotiertem GaN zum Großteil mit Kupfer möglich. Diese Cu-Atome erzeugen letztendlich eine magnetische Polarisation, welche über mehrere Gitterkonstanten hinweg sichtbar ist. Der eigentliche Ferromagnetismus bildet sich aus, wenn die magnetischen Versetzungen miteinander koppeln. Dazu tragen auch die große Anzahl von Cu-Atomen auf Zwischengitterplätzen bei, denn diese erzeugen um sich herum ein magnetisches Moment, welches einerseits zum Magnetismus selbst beiträgt und andererseits auch den Spin von Defekten um sich selbst herum ausrichtet, wie es auch ähnlich in Gd-dotiertem GaN beobachtet wurde [149]. Obwohl in den N-reichen Proben ein weitaus höherer Cu-Gehalt gemessen werden konnte, schlägt sich dies nicht in der Magnetisierung nieder. Es reicht also eine kleine Menge an Kupfer aus, um ein ferromagnetisches Verhalten in GaN zu erreichen.

Was nun letztendlich für das ferromagnetische Verhalten von Cu-dotiertem GaN verantwortlich ist, kann abschließend nicht geklärt werden. Jedoch konnten mittels dem epitaktischen Wachstum von Cu-dotiertem GaN wesentliche Einflussfaktoren auf die Magnetisierung bestimmt werden. Als Einflussfaktoren konnte die Verspannung des Cu-dotierten GaN-Films, die Anzahl an Versetzungen pro Flächeneinheit und Defekte gefunden werden, welche nie komplett ausgeschlossen werden können. Der unterschiedliche Einbau von Kupfer, welcher abhängig von den Wachstumsbedingungen ist, spielt nur eine untergeordnete Rolle.

4.3 Zusammenfassung

Die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Cu-dotiertem GaN wurden untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die strukturellen Eigenschaften neben der Dotierung mit Kupfer maßgeblich vom Wachstumsmodus, ob nun Ga- oder N-reiches Wachstum, beeinflusst werden. Unter Ga-reichen Bedingungen wurden durch das Anbieten von Kupfer Inseln auf der Oberfläche ausgebildet. Die Phase der Inseln konnte als Cu_9Ga_4 -Phase identifiziert werden. Als Ursachen der Bildung von sekundären Phase Cu_9Ga_4 konnten neben dem Angebot von Kupfer auch die Gallium-reichen Wachstumsbedingungen ausgemacht werden. Unter N-reichen Bedingungen wurde schließlich eine deutliche Reduktion der Inseln erzielt, verbunden aber mit einer, den N-reichen Bedingungen geschuldeten, raueren Oberfläche. Wo unter Ga-reichen Bedingungen noch ein geringer Einbau von Cu

in die GaN-Matrix von maximal 0,1 Atom-% auf Grund der energetisch favorisierten Ausbildung der Inseln festgestellt wurde, erhöhte sich der Cu-Anteil in GaN unter N-reichen Bedingungen signifikant auf fast 5 Atom-%. Etwa zwei Drittel des Kupfers werden dabei auf Gallium-Plätzen eingebaut, das restliche Drittel besetzt vorzugsweise Zwischengitterplätze und nur wenig Kupfer baut sich auf N-Plätzen ein. Der Cu-Einbau führt im Vergleich zu den undotierten Proben zu einer leicht größeren Verspannung, welche sich auf eine gesteigerte Gitterkonstante c auswirkt.

Ferromagnetisches Verhalten über Raumtemperatur konnte bei Cu-dotiertem GaN beobachtet werden. Insbesondere für ein Cu zu Ga-Flussverhältnis X_{BEP} um etwa 1% wurden hohe Sättigungsmagnetisierungen von maximal $M_{S,max} = 10,53 \frac{kA}{m}$ festgestellt. Für eine hohe Sättigungsmagnetisierung ist jedoch nicht nur das Cu zu Ga-Verhältnis von Bedeutung, sondern auch eine geringe Schichtdicke bzw. eine große Verspannung. Als Ursache des ferromagnetischen Verhalten in Cu-dotiertem GaN könnten auch mit Cu-gefüllte Versetzungen gesehen werden, welche eine magnetische Polarisation über mehrere Gitterkonstanten hinweg erzeugen.

Über die Verwendung von Cu-dotiertem GaN als Spin-Injektor bei Raumtemperatur kann mit diesen Kenntnissen hier nicht entschieden werden. Für ferromagnetisches Verhalten muss sich zwar Kupfer in die GaN-Matrix einbauen, aber die Menge, welche für Ga- und N-reiche Wachstumsbedingungen unterschiedlich ist, spielt eine untergeordnete Rolle. Die Verspannung des Cu-dotierten GaN und die eine hohe Anzahl von Versetzungen, welche mit Kupfer gefüllt sind, könnten auch mögliche Ursachen des ferromagnetischen Verhaltens sein.

5 Wachstum von GaN auf Magnesiumfluorid Glassubstraten

Die Herstellung von Gruppe-III Nitriden wird maßgeblich immer noch von der Substrat-Problematik und der davon abhängigen Schicht-Qualität beherrscht, weshalb ständig nach neuen Substraten geforscht wird. Dabei werden zwei Wege verfolgt: Einerseits wird nach einem Substrat gesucht, welches eine sehr gute Gitteranpassung zu GaN und ähnliche thermische Eigenschaften wie GaN. Dabei wird das Ziel verfolgt möglichst qualitativ hochwertige GaN-Schichten herzustellen. Andererseits wird versucht, gerade im Hinblick auf die kommerzielle Verwendung von Nitriden wie beispielsweise in Leuchtdioden, hochwertige, großflächige und kostengünstige Substrate zu finden.

Zunächst gibt Abschnitt 5.1 einen kurzen Rückblick auf das MBE-Wachstum von GaN auf Glassubstraten sowie über die Entstehung der Idee zur Verwendung von MgF_2 -Substraten für die GaN-Epitaxie. In Abschnitt 5.2 wird schließlich das Wachstum von GaN auf (001) MgF_2 - sowie (110) MgF_2 -Substraten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und dem Verhältnis von Gallium- und Stickstoff-Angebot (III/V-Verhältnis) vorgestellt.

5.1 Galliumnitrid auf Glassubstraten und ihre Anwendungen

Bereits Ende der 90er Jahre wurde erstmals über das Wachstum von GaN auf Glassubstraten berichtet [16]. Die Verwendung von Quarzglas als Substrat führte zur Ausbildung von polykristallinem, hexagonalem GaN. Trotz des polykristallinen Wachstums zeigten die Proben eine starke Photolumineszenz an der Bandkante [16]. Der Einfluss des Verhältnisses von Gallium- und Stickstoff-Angebot (III/V-Verhältnis) und der Substrattemperatur auf das MBE-Wachstum wurde von *Tampo et al.* [17] untersucht. Das III/V-Verhältnis wirkte sich aber nur schwach auf die optischen Eigenschaften aus, wohingegen die Substrattemperatur als wesentlicher Faktor ausgemacht werden konnte [17]. Die verstärkte Ausbildung einer Vorzugsrichtung für das Wachstum von polykristallinem GaN entlang der c -Achse und die damit verbundene Verbesserung der kristallinen Qualität konnte durch das Nitrifizieren von Glassubstraten erzielt werden [150]. Das polykristalline Wachstum von GaN auf verschiedenen Glassubstraten war geprägt durch die Ausbildung von GaN-Körnern mit einer Größe von bis zu 200 nm [151]. Zudem konnte die Ausbildung von größeren Löchern im GaN am Übergang von Substrat zu GaN beobachtet werden [151]. Ein ähnliches Wachstumsverhalten und ähnliche strukturelle Eigenschaften konnten auch bei der Herstellung von GaN auf Glassubstraten mittels Magnetron-Sputtern [152, 153] und Metallorganischer chemischer Phasenabscheidung (MOCVD) beobachtet werden [154, 155, 156]. Insbesondere die starke Lumineszenz des polykristallinen GaN macht das Wachstum auf kostengünstigen Glassubstraten interessant für Anwendungen im Bereich von LEDs.

Die Idee zur Verwendung von MgF_2 als Substrat für die Epitaxie von GaN entstammt

aus dem Bereich der UV-Photodetektoren, welche besonders auf dem Gebiet der Astronomie zur Sternenforschung [10] genutzt werden. Um UV-Strahlung effektiv detektieren zu können ist ein Material notwendig, welches solar blind ist und damit mindestens eine Bandlücke von 3,87 eV (320 nm) besitzen muss [157]. Gerade die Gruppe-III Nitride GaN und AlN mit ihren Bandlücken von 3,4 eV und 6,2 eV und deren ternäre Verbindungen sind für diese Anwendungen geeignete Kandidaten. Zur Detektion von UV-Strahlung müssen die im Halbleiter durch den Photoeffekt erzeugten Elektronen aus dem Halbleiter herausgelöst werden, weshalb man in diesem Falle von einer Photokathode spricht. Dazu muss das Halbleitermaterial eine negative Elektronenaffinität (NEA) besitzen, welche meist durch Bedampfen der Photokathode mit Cäsium erreicht wird. Da Cäsium an Luft jedoch sehr schnell oxidiert und dadurch die NEA verloren geht, muss die Photokathode im Vakuum luftdicht mit einem Fenstermaterial verpackt werden [158]. Als Fenstermaterial wird hierbei meist MgF_2 verwendet, da dieses Material nahezu 100% des Lichtes mit einer Wellenlänge von über 120 nm transmittiert und Photonen mit einer Wellenlänge von 104 nm komplett absorbiert [18].

Das Interesse an GaN-Photokathoden stieg besonders durch den Nachweis einer gesteigerten Quantenausbeute gegenüber anderen Photokathoden aus Cäsium-Tellurid [10, 159] oder Diamant [160]. Zudem zeigten die GaN-Photokathoden, welche auf Saphir-Substraten hergestellt wurden, nur geringe Unterschiede in der Quantenausbeute wenn diese mit UV-Strahlung direkt (Opaque-Modus) oder durch das Saphir-Substrat (semitransparenter Modus) beleuchtet wurden [19]. Der Einfluss der kristallinen Qualität der Photokathoden wurde ebenfalls von *Siegmund et al.* [19] untersucht wobei kein Unterschied in der Quantenausbeute zwischen polykristallinem und mono-kristallinem GaN festgestellt wurde. Um die zu untersuchende UV-Strahlung optimal und ohne Verluste auszunutzen wurde die direkte Aufbringung von GaN auf MgF_2 vorgeschlagen [19], denn bei der Verwendung von Saphir-Substraten im semitransparenten Modus wird nur UV-Strahlung oberhalb der Cut-off Wellenlänge des Saphirs (etwa 140 nm) detektiert. Im Folgenden werden zunächst grundlegende Parameter von MgF_2 diskutiert um Vorhersagen über eine mögliche Vorzugsrichtung für das Wachstums, welches danach dargelegt wird, treffen zu können.

5.2 Wachstumsstudien von GaN auf Magnesiumfluorid

Das als Substrat verwendete Magnesiumfluorid besitzt die tetragonale Rutil-Struktur mit der Symmetriegruppe $P4_2/mnm$ (Hermann-Mauguin) bzw. D_{4h}^{14} (Schoenflies). Das tetragonale Gitter wird aufgespannt durch die Gitterkonstante $a = 0,462$ nm und $c = 0,305$ nm [18]. Die kubische Grundfläche von MgF_2 (001) bildet die Voraussetzung für die Epitaxie von kubischem β -GaN, da diese meta-stabile Phase nur auf kubischen Grundflächen entsteht. Die Gitterfehlanpassung von β -GaN zu MgF_2 beträgt zudem nur 2,6%. Für andere Orientierungen des Substrates, wie beispielsweise MgF_2 (110), welches eine rechteckige Grundfläche besitzt, ist eine Aussage über die nukleierende Phase schwieriger, da sowohl kubische wie auch hexagonale Orientierungen eine ähnliche Verspannung aufweisen. Zudem kann auf Grund der meta-Stabilität der kubischen Phase die hexagonale α -Phase beim Wachstum nicht komplett ausgeschlossen werden. Um das Wachstum daher genau zu studieren, wurde ein großer Bereich von Wachstumsparametern untersucht. Vor dem Wachstum wurden die Substrate zunächst gereinigt, um diese von organischen Rückständen zu säubern. Dafür

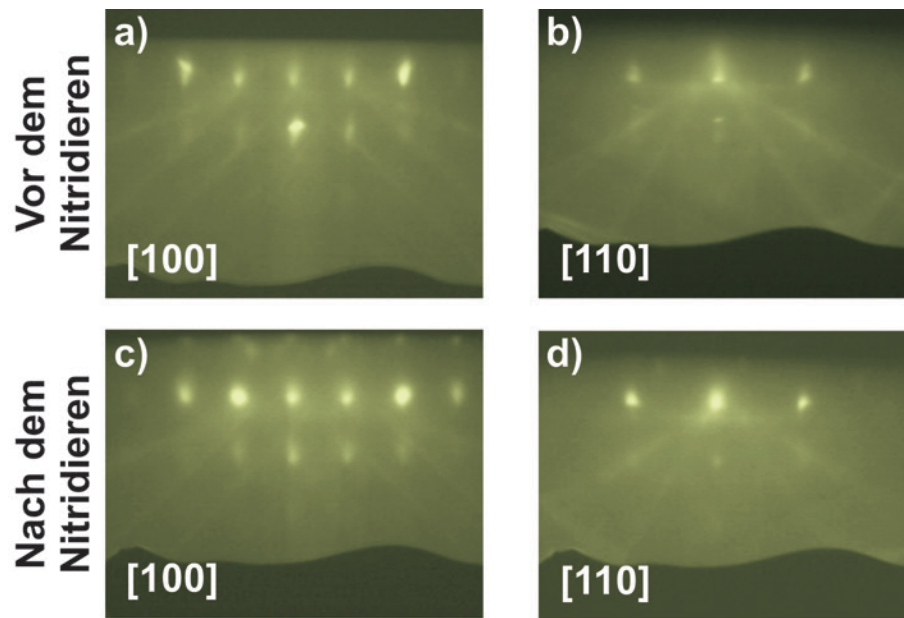


Abbildung 5.1 RHEED Bilder vor (a,b) und nach dem Nitridieren (c,d) des MgF_2 -Substrates für 180 Minuten bei niedriger Substrat-Temperatur zeigen keine Veränderung des Beugungsmusters an. Es erfolgt damit keine Ausbildung von Mg_3N_2 und damit keine Veränderung des Substrates durch den aktivierten Stickstoff.

wurden die Substrate, die eine Dicke von $500 \mu\text{m}$ besitzen, jeweils 5 Minuten in Trichlorethylen (TCE), Acetone und Isopropanol gereinigt und nach jedem Schritt in bi-distilliertem Wasser abgespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Danach wurden die Proben sofort in das MBE-System eingeschleust und dem normalen Ladeprozess unterzogen.

5.2.1 GaN auf (001) MgF_2

Bei neuen Substraten wird zunächst untersucht, wie stabil diese unter dem Einfluss eines aktivierten Stickstoffflusses sind, denn schließlich kann dies zu einer Veränderung der Oberfläche führen. Bei Saphir ist der Veränderungs-Prozess gewollt, denn durch das Nitridieren des Substrates werden an der Oberfläche Sauerstoff-Ionen durch Stickstoff-Ionen ersetzt und bilden eine dünne AlN-Schicht, welche zur besseren Gitteranpassung nützlich ist [106]. Aber auch für Quarzglas-Substrate konnte eine verbesserte Nukleation des GaN erreicht werden, nachdem die Proben einem aktivierten N_2 -Fluss ausgesetzt waren [150]. Bei MgF_2 -Substraten kann eine theoretisch erfolgreiche Nitridierung zur Ausbildung von Mg_3N_2 führen, welches ebenso eine kubische Gitterstruktur mit einer ähnlichen Gitterkonstante wie *beta*-GaN besitzt. Abb. 5.1 vergleicht die RHEED-Bilder für zwei verschiedene Azimutwinkel vor (a,b) und nach dem Nitridieren (c,d) des Substrates für 180 Minuten bei einer Substrat-Temperatur von 200°C , einem N_2 -Fluss von $1,2 \text{ sccm}$ und 450 W Leistung der Plasmazelle, Bedingungen wie sie auch zum Nitridieren von Saphir verwendet wurden. Jedoch verändern sich die RHEED-Bilder nicht nach dem Nitridieren, womit es auch nicht zur Bildung von Mg_3N_2 kommt. Auch eine Variation der Substrat-Temperatur oder der Bedingungen für den Stickstoff (N_2 -Fluss und Leistung Plasmazelle) führten zu keinem sichtbaren Effekt. Mit ein Grund hierfür ist die hohe Stabilität von Fluor-Verbindungen. Für das Material bleibt es somit energetisch günstiger die jetzige Verbindung beizubehal-

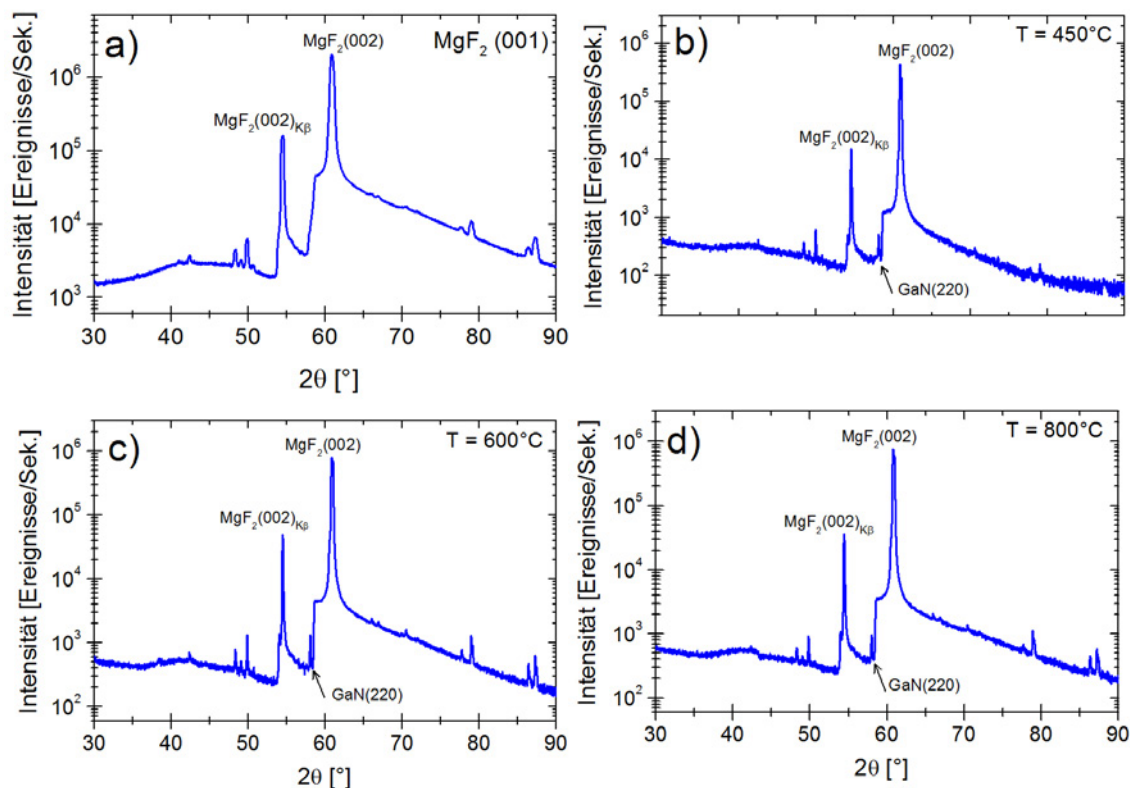


Abbildung 5.2 θ - 2θ -Röntgenprofile für das Substrat alleine (a), sowie für die in Tab. B.1 aufgeführten Proben, die bei Substrat-Temperaturen T_S von 450°C (b), 600°C (c) und 800°C (d) bei nahezu gleichbleibendem Galliumfluss hergestellt wurden. Neben dem K_α -Reflex des Substrates tritt hier zudem der K_β -Reflex in den Messungen auf, da er durch den Aufbau nicht komplett herausgefiltert werden konnte. Der starke Anstieg der Intensität vor dem Substrat-Reflex ist ebenso dem Aufbau geschuldet. Alle bewachten Proben zeigen einen schwachen kubischen GaN (220)-Reflex bei $2\theta \approx 58,6^\circ$.

ten und nicht mit Stickstoff zu reagieren. Daher wurde bei allen anderen Proben auf das Nitridieren verzichtet, da dies keinen Effekt zeigte.

Das Wachstum von GaN wird von zwei Faktoren maßgeblich beeinflusst: Zum einen ist es die Substrattemperatur T_S , welche die Adsorption, Desorption und Mobilität der Atome auf der Substratoberfläche bestimmt, zum anderen ist es der Materialfluss aus den Tiegeln. Der Einfluss von beiden Effekten wurde beim Wachstum von GaN auf (001)-MgF₂ untersucht und im Folgenden vorgestellt.

Effekt der Substrattemperatur auf das Wachstum

Zunächst wurde die Auswirkung der Substrat-Temperatur auf das Wachstum untersucht. Ein erstes Anzeichen der Nukleation von GaN auf MgF₂ kann in den θ - 2θ -Röntgenprofilen, dargestellt in Abb. 5.2 festgestellt werden. In Abb. 5.2a) ist zunächst das θ - 2θ -Profil des unbewachsenen Substrates aufgetragen. Es zeigen sich deutlich zwei Reflexe, welche beide MgF₂ (002) zugeordnet werden können. Dabei handelt es sich bei $2\theta = 60,8^\circ$ um den Reflex für die K_α -Strahlung der Röntgenquelle und bei $2\theta = 54,5^\circ$ um den Substrat-Reflex für die K_β -Strahlung, welcher aus dem nun verwendeten Aufbau für Pulverdiffraktometrie-

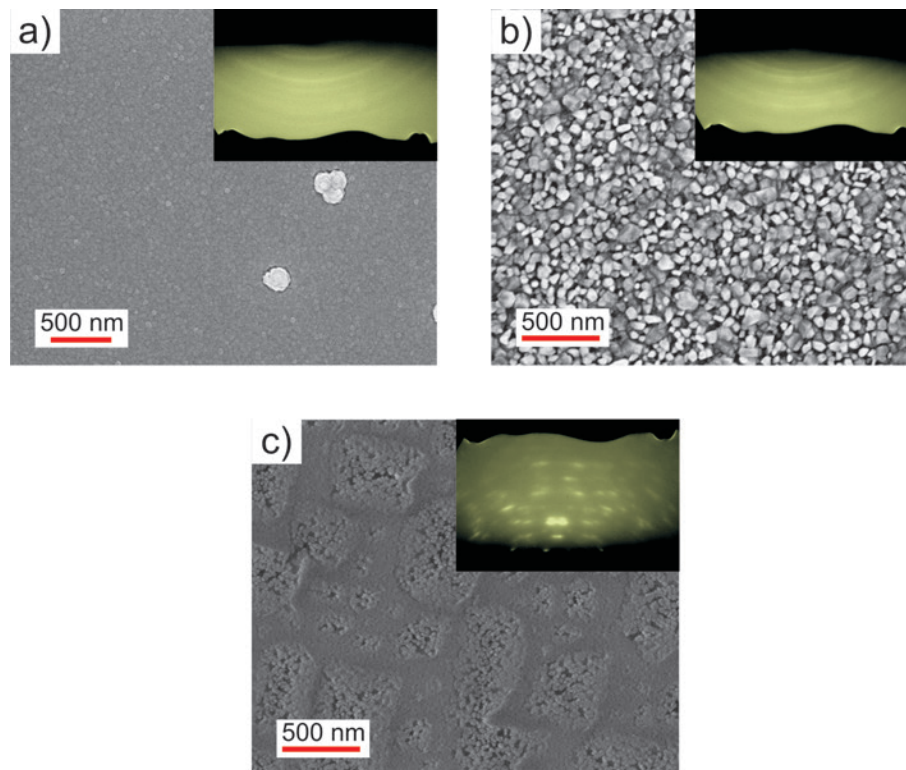


Abbildung 5.3 REM-Aufnahme der Oberfläche von GaN auf MgF₂ (001) Substraten. Die Oberfläche zeigt eine deutliche Veränderung mit der Substrat-Temperatur von 450°C (a) über 600°C (b) bis 800°C. In a) sind kleine, homogene und meist quadratische GaN-Körner entstanden.

Messungen nicht komplett gefiltert werden konnte. Der steile Anstieg der Intensität bei $2\theta = 58,6^\circ$ und deren exponentieller Abfall nach dem Substrat-Reflex sind ebenso dem Aufbau geschuldet und konnten nicht unterdrückt werden. Neben dem Substrat sind in Abb. 5.2 Messungen für bedampfte Proben dargestellt, bei denen nur die Substrat-Temperatur von 450°C (b) über 600°C (c) bis 800°C (d) verändert wurde. Die genauen Parameter des Wachstums sind in Tab. B.1 im Anhang aufgeführt. Die Proben zeigen alle ein sehr ähnliches Profil, welches von den Substrat-Reflexen dominiert wird. Hinzu kommt ein schwach ausgeprägter Reflex bei $2\theta = 58,1^\circ$, welcher der Netzebene (220) von kubischem GaN zugeordnet werden kann. Dass es sich hierbei um kubisches GaN handeln muss, wird aus den Bildern der Oberfläche der Proben in Abb. 5.3 deutlich. Bei niedriger Substrat-Temperatur T_S entsteht eine homogene Verteilung von kleinen Körnern mit einer Größe von etwa 60 ± 10 nm auf der Oberfläche (Abb. 5.3a). Helle Körner entstehen durch Nukleationspunkte auf dem Substrat, welche durch die Reinigung nicht entfernt werden konnten. Die Körner besitzen größtenteils eine quadratische Form, weshalb es sich hierbei um kubisches GaN handeln muss. Das korrespondierende RHEED-Bild ist geprägt durch kontinuierliche Ringe. Dies identifiziert ein amorphes oder polykristallines Wachstum von GaN auf dem Substrat. Aus dem Reflex der (220)-Ebene in der Röntgenbeugung kann eine schwach ausgeprägte Vorzugsrichtung des Wachstums von GaN entlang dieser Ebene ausgemacht werden. Mit 600°C gesteigerter Substrat-Temperatur (Abb. 5.3b) steigt zum einen die Größe der Körner an, aber deren Form und Verteilung ist weniger homogen

ausgeprägt. Neben der erhöhten Rauigkeit der Oberfläche sind deutlich Einschlüsse der hexagonalen GaN-Phase zu erkennen. Das RHEED-Bild zeigt neben den Ringen zusätzlich schwach ausgeprägte horizontale Streifen, welche durch die hexagonalen Einschlüsse und Inhomogenitäten entstehen. Bei $T_S = 800^\circ\text{C}$ besteht das RHEED-Bild hauptsächlich aus willkürlich verteilten Streifen und Punkten, welche Resultat der sehr rauen Oberfläche sind. In der REM-Aufnahme sind vereinzelt flache Bereiche vorhanden, welche jedoch nur sehr dünn mit GaN benetzt sind, in den anderen Bereiche findet nur teilweise eine Nukleation von GaN statt. Verantwortlich für das verschlechterte Wachstum bei steigender Substrat-Temperatur ist zum einen die gestiegene Mobilität der Ga-Atome, zum anderen die Desorption von Gallium. Bei niedrigen Temperaturen besitzen die Ga-Atome auf der Oberfläche eine geringe Mobilität, wodurch es zu Nukleation von GaN meist am Ort der Adsorption kommt. Mit steigender Substrat-Temperatur nimmt die Ga-Mobilität zu, was zur Ostwald-Reifung von Gallium und damit zur Ausbildung von größeren Tropfen auf dem Substrat führt. Daher kommt es an Orten mit den Tropfen zu einem verbesserten Wachstum, wohingegen an Stellen ohne Tropfen das Wachstum direkt aus der Gas-Phase stattfindet, welches deutlich langsamer abläuft. Die Ausbildung der Körner und die Veränderung ihrer Größe ist somit auf die Mobilität des Galliums zurückzuführen. Die einsetzende Desorption bei Substrat-Temperaturen über 650°C vermindert die Benetzung der Substrat-Oberfläche mit Gallium, was ebenso zu einem schlechterem Wachstum führt. Für die schlechte Morphologie zudem mitverantwortlich ist die strukturellen Veränderung der MgF_2 -Oberfläche durch die Aus-Diffusion von Magnesium aus dem Gitter bei Substrat-Temperatur von über 500°C .

Das Ziel des Wachstums auf einem neuen Substrat sollte immer eine homogene und gleichmäßige Schicht sein. Damit verbunden ist auch eine Reproduzierbarkeit von Proben mit gleichen strukturellen Eigenschaften. Aus den Ergebnissen der Variation von T_S erscheint daher die Probe mit der niedrigsten Substrat-Temperatur von 450°C ein erfolgversprechender Ansatz zu liefern, um auch den Einfluss des Gallium-Flusses zu studieren, da die Benetzung der Substrat-Oberfläche beim Wachstum von Nitriden eine wichtige Rolle spielt [127].

Effekt des Gallium-Flusses auf das Wachstum

Durch die Erhöhung des Ga-Flusses um fast 50% gegenüber den vorhergezeigten Bedingungen konnte eine deutlich Vergrößerung der Korngröße erreicht werden, welche nun bei etwa 120 ± 10 nm liegt (Abb. 5.4a). Das bevorzugte Wachstum von kubischem GaN auf (001) MgF_2 blieb trotz erhöhtem Metal-Fluss erhalten, wie es die meist kubischen Körner vermuten lassen. Aus der AFM-Aufnahme (Abb. 5.4b) wird nochmals die homogene Verteilung und Größe der Körner deutlich. Der Effektivwert der Oberflächenrauigkeit, bestimmt auf einer Fläche von $100 \mu\text{m}^2$, beträgt 15 ± 2 nm und liegt damit 3 nm unterhalb des Wertes für die Probe mit einem geringeren Ga-Fluss. Die hohe Rauigkeit ist den Körnern geschuldet, welche einen Abstand von einigen Nanometern haben, was wiederum Folge der geringen Substrat-Temperatur ist. Bei $T_S = 450^\circ\text{C}$ ist die Mobilität der Gallium-Atome auf dem Substrat gering und die Desorption von Gallium kann vernachlässigt werden. Dadurch kommt es zur Nukleation von GaN meist an den Positionen, an denen das Gallium adsorbiert. Somit entsteht das GaN nach dem Volmer-Weber-Modus, wodurch auch

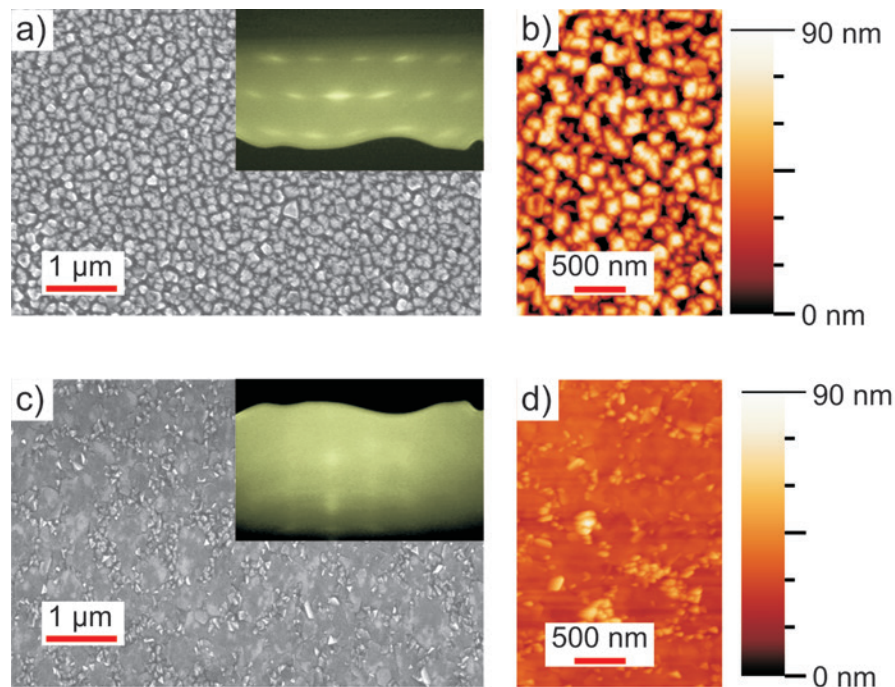


Abbildung 5.4 REM-Aufnahme der Oberfläche von GaN auf MgF_2 (001) Substraten. Die Oberfläche zeigt eine deutliche Veränderung mit der Substrattemperatur von 450°C .

die Ausbildung der Körner und keiner durchgehend Schicht resultiert. Die Veränderungen konnten während des Wachstums bereits mittels RHEED identifiziert werden. Dort veränderten sich die Beugungsringe zu unterbrochenen Ringen, was als polykristallines Wachstum mit einer ausgeprägten Vorzugsrichtung ausgelegt werden kann. Auf der Probe sind zudem keine Gallium-Tropfen vorhanden. Bei identischen Ga-Flüssen sind bei der Herstellung von GaN auf Saphir bei einer Substrat-Temperaturen von 790°C (und der damit verbundenen erhöhten Ga-Desorption) Tropfen auf der Oberfläche vorhanden. Daher wurde eine weitere Probe unter extrem Ga-reichen Bedingungen hergestellt. Für extrem Ga-reiche Bedingungen wurde zunächst das Substrat in der Kammer bei einem Kammerdruck von $2,4 \times 10^{-10}$ Torr für 60 Minuten mit Gallium bedampft. Erst anschließend wurde Stickstoff in die Kammer geleitet und das Plasma gezündet, worauf sich das Wachstum unter identischen Bedingungen zur Probe in Abb.5.4a) anschloss. Durch das Bedampfen der Oberfläche mit Gallium sollte eine komplette Benetzung des Substrates erfolgen, wodurch sich letztendlich der Wachstumsprozess ändert [127]. In Abb. 5.4c) sind deutlich die Veränderungen durch das vorherige Bedampfen zu erkennen. Es wurden großflächig homogene Bereiche erzielt. Nur an den Grenzen dieser Bereiche kommt es zur Ausbildung von kleinen Körnern, welche sowohl kubische als auch hexagonale Form haben. Die hexagonale Phase kann jedoch beim Wachstum der meta-stabilen kubischen Phase nie zu 100% unterdrückt werden [105]. Die AFM-Aufnahme in Abb. 5.4d) zeigt bei identischer Skala zur Aufnahme in Abb. 5.4b) eine deutlich flachere Struktur, welche sich auch in einer deutlichen Reduktion der effektiven Rauigkeit auf $5,3 \pm 0,6$ nm auf einer Fläche von $100 \mu\text{m}^2$ auswirkt. Auch unter diesen extrem Ga-reichen Bedingungen kommt es nur zur Ausbildung von sehr wenigen Gallium-Tropfen. Durch den hohen Einbau von Gallium in das Gitter wurde für diese Probe eine Wachstumsrate von fast 150 nm pro Stunde erzielt, die damit etwa doppelt so

groß gegenüber den Standard-Bedingungen auf Saphir-Substraten ist. Im RHEED-Bild ist der Übergang zum Schichtwachstum durch die Ausbildung von Beugungstreifen anstatt von Beugungsringen ebenso deutlich zu erkennen.

Die Veränderungen in der Morphologie wirken sich sehr deutlich in der Röntgenbeugung aus. Für die Probe, die nur unter hohem Ga-Fluss gewachsen wurde (vgl. Abb. 5.5a), zeigt sich keine Veränderung in den Daten der Röntgenbeugung gegenüber den Röntgenprofilen aus Abb. 5.2b-d). Lediglich der GaN (220)-Reflex kommt durch eine etwas erhöhte Intensität deutlicher heraus. Die Deposition von Gallium vor dem Wachstumsprozess führt neben der veränderten Morphologie auch zu einer neuen Vorzugsrichtung, welche nun entlang der (111)-Ebene des GaN liegt (Abb. 5.5b). Neben dem K_α -Reflex, welcher bei $2\theta = 34,7^\circ$ zu finden ist, tritt wiederum auch der K_β -Reflex dieser Orientierung bei $2\theta = 31,3^\circ$ auf. Zudem kann auch die nächst-höhere Ordnung, der GaN (222)-Reflex bei $2\theta = 73,0^\circ$ detektiert werden. Das Auftreten des K_β -Reflexes sowie der nächsten parallelen Ebene zeugen von einer hohen Qualität des kubischen GaN auf MgF_2 (001). Auch die Rocking-Kurve um den GaN (111)-Reflex bestätigt durch eine geringe Halbwertsbreite von 1051 ± 19 arcsec die gute Qualität des kubischen GaN. Der Wert der Halbwertsbreite liegt in der Größenordnung von hochwertigen kubischen GaN-Schichten [161] ist aber deutlich besser gegenüber dem Wachstum auf anderen Glassubstrate [150], bei welchen Halbwertsbreiten um 3000 arcsec erzielt wurden.

Die Ausbildung von qualitativ guten GaN-Schicht auf MgF_2 (001)-Substraten ist eng mit dem Angebot an Gallium verbunden. Ein steigendes Angebot an Gallium bedeutet bei einer geringen Substrat-Temperatur ein Anstieg der Benetzung der Oberfläche mit Gallium. Wird vor dem Wachstumsprozess Gallium aufgebracht, so kann davon ausgegangen werden, dass die komplette Substratoberfläche mit Gallium benetzt ist. Ähnlich zum Wachstum auf Saphir, führt diese komplette Benetzung zu einem verbesserten Wachstum [127], da nun durch das riesige Gallium-Reservoir der Stickstoff sich den besten Bindungspartner aussuchen kann und an den bestmöglichen Gitterplatz diffundieren kann.

5.2.2 GaN auf (110) MgF_2

Neben der Orientierung (001) des MgF_2 -Substrates ist auch die (110)-Orientierung kommerziell erhältlich. Diese Orientierung zeichnet sich dadurch aus, dass sie eine rechteckige Grundfläche besitzt, dessen Seiten im Verhältnis 2,15 : 1 stehen. Auch bei diesem Substrat erzeugte eine Nitridierung des Substrates keine Veränderungen in den RHEED-Bildern, und führte somit zu keiner Veränderung der Oberflächenstruktur.

In Abb. 5.6a,b) sind REM-Aufnahmen von GaN auf MgF_2 (110) dargestellt, welche unter einem hohen Galliumfluss (aber ohne vorhergehende Bedampfung) bei einer Substrat-Temperatur von 450°C hergestellt wurden. Es zeigt sich deutlich die Ausbildung einer Schicht sowie einiger Inseln auf der Oberfläche. Die Inseln besitzen überwiegend eine rechteckige, teils kubische Struktur, aber auch hexagonale Formen sind sichtbar. Bei der Schicht unterhalb der Inseln handelt es sich aber auch um GaN, so dass auf diesem Substrat ein kompletter GaN-Film wie auch GaN-Inseln ausgebildet wurden. Die Benetzung der Oberfläche mit Gallium ist hier für die Ausbildung einer GaN-Schicht also nicht erforderlich. Das RHEED-Beugungsmuster (Abb. 5.6c) zeigt die Ausbildung von Streifen, wonach von einem kristallinen Wachstum auszugehen ist. Im Röntgenprofil (Abb. 5.6d) konnte neben

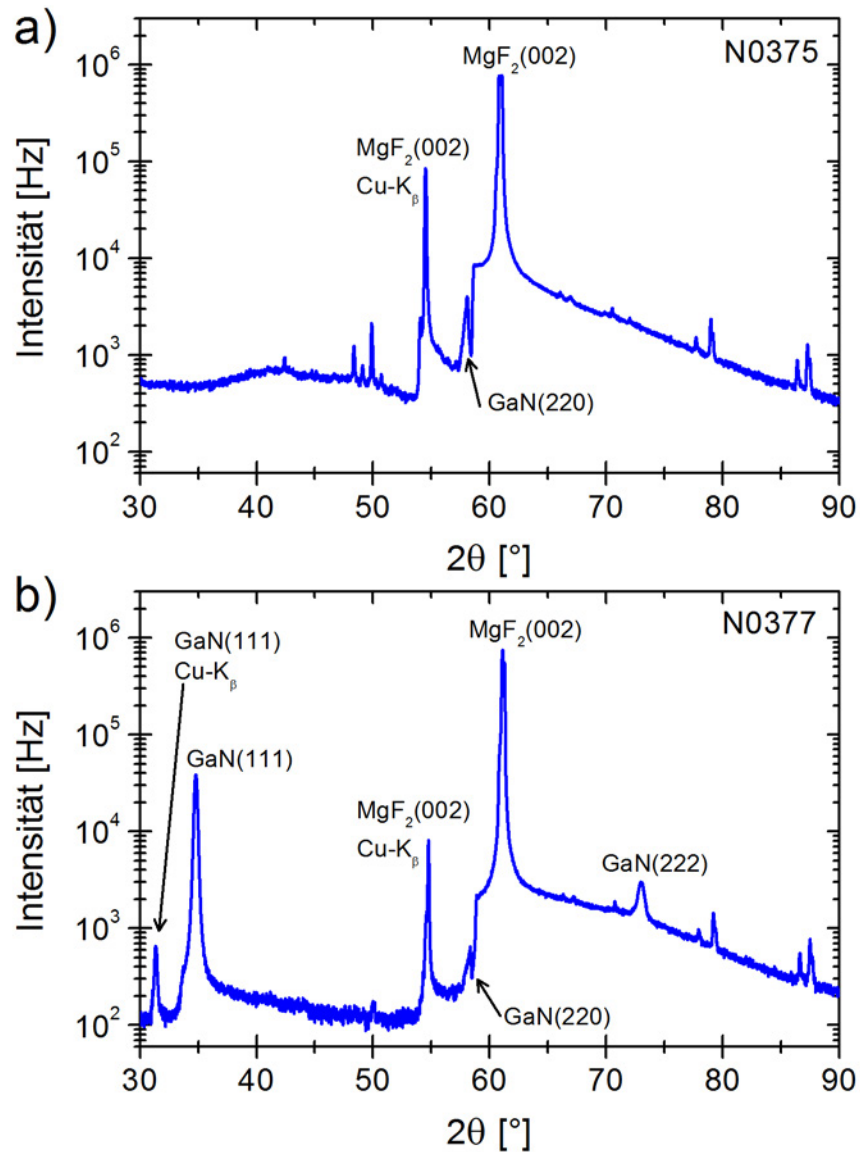


Abbildung 5.5 a) Ein auf $2,72 \times 10^{-7}$ Torr gesteigener Ga-Fluss zeigt erstmal trotz verbesserter Oberflächenmorphologie keine Auswirkung auf das Röntgenprofil gegenüber den Profilen aus Abb. 5.2b-d). b) Durch die Ga-Deposition auf dem Substrat vor dem eigentlichen Wachstum entstehen neue Reflexe, welche der Netzebene (111) zugeordnet werden kann.

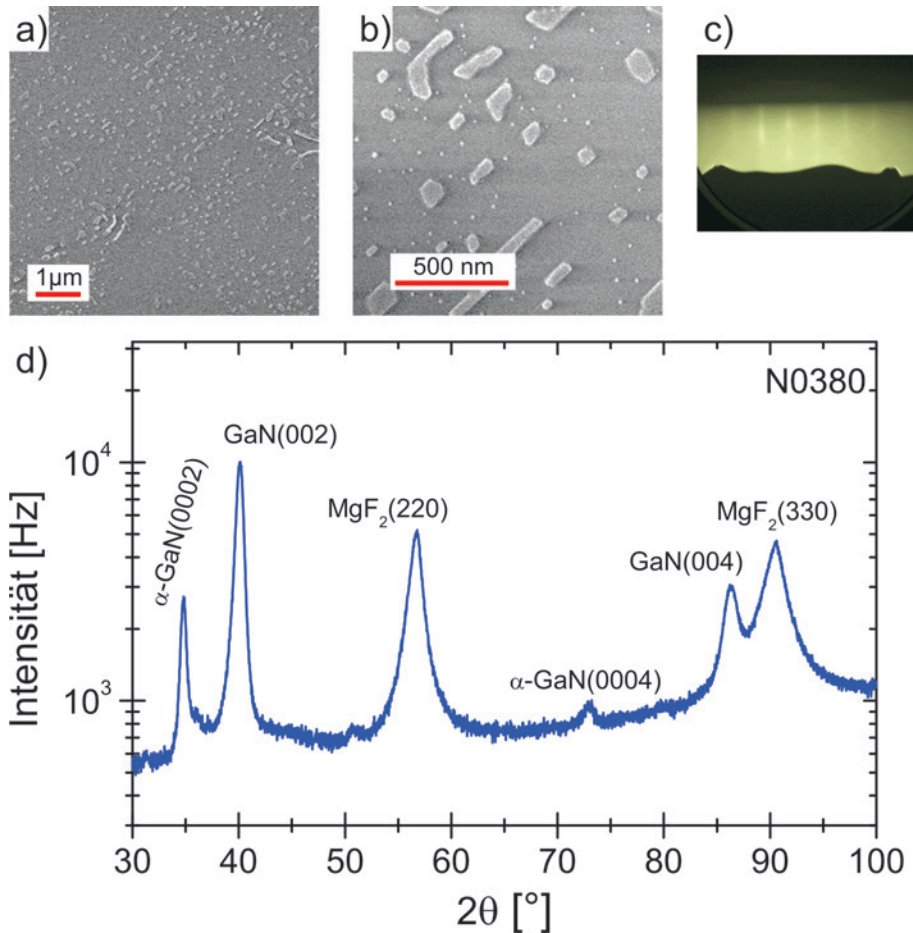


Abbildung 5.6 a,b) Oberflächenstruktur von GaN gewachsen auf (110) MgF₂-Substraten zeigt neben der Ausbildung einer glatten Schicht auch vereinzelte Inseln aus GaN auf der Oberfläche. Die Streifen im RHEED-Bild (c) bescheinigen dem GaN ein kristallines Wachstum. d) Das Röntgenprofil von GaN auf MgF₂ (110) zeigt die Co-Existenz von zwei GaN-Orientierungen: Zum einen die GaN (002)-Orientierung, welche eine höhere Intensität gegenüber der α-GaN (0002)-Orientierung von hexagonalem GaN besitzt. Für beide Orientierungen konnten auch die Reflexe höherer Ordnung beobachtet werden.

den Substrat-Reflexen zwei verschiedene Orientierungen von GaN nachgewiesen werden. Zum einen bildete sich die GaN (002)-Orientierung aus, welche die höchste Intensität aufweist. Bei der zweiten Phase handelt es sich um hexagonales GaN, welches in *c*-Orientierung wächst. Für beide Reflexe konnte auch die nächst-höhere Ordnung der Reflexe detektiert werden. Aus dem Verhältnis der Intensitäten der GaN-Reflexe ist davon auszugehen, dass kubsches GaN in der (002)-Orientierung die Hauptphase beim Wachstum darstellt und es zu hexagonalen Einschlüssen kommt. Der Einbau der hexagonalen Phase beim Wachstum von kubschen Nitriden findet auf Grund der thermodynamischen Instabilität der kubschen Phase statt und wurde bereits nachgewiesen [105]. Gewissheit über die Co-Existenz der beiden Phasen könnten TEM-Analysen liefern, welche aber noch in Bearbeitung sind. Ein weiteres Phänomen konnte aber beim Wachstum von GaN auf MgF₂ (110) Substraten beobachtet werden. Durch die große Verspannung zwischen GaN und MgF₂ Substrat und deren unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten bildeten sich Rissen im GaN-Film. Schließlich kam es auf Grund der großen Verspannung zum Ablösen des GaN-Filmes vom Substrat.

5.3 Zusammenfassung

Die Herstellung von GaN auf MgF₂ Substraten wurde erstmalig in dieser Arbeit vorgestellt. Eine Nitridierung von MgF₂ zeigte im Gegensatz zu anderen Glassubstraten keine Veränderungen der Oberflächenstruktur. Bei der Herstellung mittels Molekularstrahlepitaxie konnte ein polykristallines Wachstum von vorzugsweise kubischem GaN auf (001) MgF₂-Substraten festgestellt werden. Geringe Substrat-Temperaturen und Ga-reiche Bedingungen konnte als entscheidende Faktoren für ein homogenes polykristallines Wachstum ausgemacht werden. Mit steigendem Ga-Fluss konnte zunächst die Größe der homogen verteilten GaN-Körner erhöht werden. Unter extrem Ga-reichen Bedingungen, erzielt durch Bedampfen des Substrates vor dem Wachstumsprozess, konnten schließlich flache homogene Bereiche mit einer Ausdehnung von mehreren Mikrometern von GaN mit der Vorzugsrichtung (111) erzielt werden.

Beim Wachstum von GaN auf (110) MgF₂ konnte die flächige Ausbildung von kubischem (002) GaN beobachtet werden, in welchem sich jedoch ein Vielzahl an Einschlüssen von hexagonalem GaN bildeten. Nach dem Wachstum wurde jedoch ein Ablösen des Filmes auf Grund von hoher Verspannung beobachtet.

Mit diesen Wachstumsstudien konnte gezeigt werden, dass die direkte Deposition von GaN auf MgF₂, wie sie einst von *Siegmund et al.* [19] vorgeschlagen wurde, möglich ist. Diese Kombination aus Substrat und GaN ist daher zunächst interessant für die Anwendung in UV-Photokathoden. Das System GaN auf MgF₂ könnte gerade durch die Kombination aus einem kostengünstigen Substrat, der nachgewiesenen starken Lumineszenz von polykristallinem GaN und des Wachstums von GaN in der kubischen Phasen, welche frei von intrinsischen Feldern ist, von großem Interesse im Bereich der GaN-basierten Leuchtdioden sein.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Herstellung und Charakterisierung von Cu-dotiertem GaN und GaN auf MgF_2 -Substraten stand im Mittelpunkt dieser Arbeit. Für beide Materialien wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf das Wachstum, welches mittels Molekularstrahlepitaxie erfolgte, auf die strukturellen Eigenschaften untersucht und Handlungsoptionen zur Verbesserung dieser Eigenschaften aufgezeigt.

Das Wachstum von Cu-dotiertem GaN, welches als verdünnt magnetischer Halbleiter ein Kandidat für einen Spin-Injektor bei Raumtemperatur ist, wurde sowohl unter Ga-reichen als auch unter N-reichen Wachstumsbedingungen durchgeführt und charakterisiert. Ga-reiche Bedingungen bewirkten strukturell die Ausbildung von Inseln, welche sich mit steigendem Cu zu Ga-Flussverhältnis überproportional stark ausbildeten. Die Zusammensetzung der Inseln konnte mit der Cu_9Ga_4 -Phase identifiziert werden, welche, obwohl eine kubische Gitterstruktur besitzend, epitaktisch auf hexagonalem GaN aufwachsen kann. Aus der Analyse der Mikrostruktur der Inseln konnte der Entstehungsprozess der Inseln rekonstruiert werden. Die Bedeckung der Substratoberfläche mit flüssigem Gallium unter Ga-reichen Wachstumsbedingungen war dabei maßgeblich für die Ausbildung der Cu_9Ga_4 -Phase verantwortlich.

Die Untersuchung von N-reichen Wachstumsbedingungen konnte eine deutliche Reduktion der Inseln feststellen. Neben einer erhöhten Oberflächenrauigkeit wurde in allen N-reich hergestellten Proben zudem eine erhöhte Verspannung des GaN festgestellt.

Es konnte gezeigt werden, dass der Einbau von Kupfer in die GaN-Matrix ebenfalls von den Wachstumsbedingungen abhängig ist. Unter Ga-reichen Bedingungen kam es, bedingt durch die preferentielle Ausbildung der sekundären Phase Cu_9Ga_4 , nur zu einem geringen Einbau von Kupfer in die GaN-Matrix, welcher maximal 0,1 Atom-% betrug und mit steigendem Cu zu Ga-Flussverhältnis abnahm. Unter N-reichen Bedingungen wurde hingegen eine Löslichkeit von Kupfer in GaN von fast 5 Atom-% erzielt. Der Einbau von Kupfer in die GaN-Matrix erfolgte vorzugsweise auf Ga-Plätzen, aber auch ein nachweisbarer Anteil von Kupfer auf Zwischengitterplätzen und N-Plätzen trat auf.

Die magnetischen Eigenschaften von Cu-dotiertem GaN wurden mittels SQUID-Magnetometrie analysiert. Ferromagnetisches Verhalten konnte in einem Bereich eines Cu zu Ga-Verhältnisses von etwa 1% für Ga- wie auch N-reiche Wachstumsbedingungen nachgewiesen werden, jedoch mit einer sehr großen Streuung bei reiner Betrachtung des Cu zu Ga-Verhältnisses. Als weitere Einflussfaktoren konnten daher die Schichtdicke und die Verspannung des GaN ausgemacht werden. Eine dünne Schicht bzw. eine große Verspannung des GaN bewirkte eine gesteigerte Sättigungsmagnetisierung. Aber auch der Einfluss von Versetzungen muss beim magnetischen Verhalten berücksichtigt werden. So konnte nachgewiesen werden, dass eine geringe Versetzungsdichte gleichbedeutend mit einer geringeren Magnetisierung ist. Die Menge von Kupfer, welche sich in die GaN-Matrix einbaut, spielt bei den magnetischen Eigenschaften eine eher untergeordnete Rolle, da eine hohe Magneti-

sierung sowohl unter N- als auch Ga-reichen Wachstumsbedingungen erzielt wurde. Somit konnten weitere Ansätze für das ferromagnetische Verhalten in Cu-dotiertem GaN erzielt werden, jedoch die Ursache des ferromagnetischen Verhaltens abschließend nicht bestimmt werden.

Das Wachstum von GaN auf Magnesiumfluorid-Glassubstraten wurde in dieser Arbeit erstmals vorgestellt. Die Auswirkungen von Substrat-Temperatur und Gallium-Fluss, welches die maßgeblichen Parameter beim Wachstum von GaN sind, auf die strukturellen Eigenschaften von GaN auf (001) MgF₂- und (110) MgF₂-Substraten wurden über einen großen Bereich untersucht. Ein polykristallines Wachstum, verbunden mit der Bildung von Körnern aus kubischem GaN konnte beobachtet werden. Niedrige Substrat-Temperaturen von 450°C sorgten für eine große Homogenität und gleichmäßige Ausbildung der Körner. Der Übergang vom Wachstum von Körnern zur Ausbildung einer Schicht konnten unter extrem Ga-reiche Bedingungen, erzielt durch das Abdampfen der Substrates mit Gallium vor dem Wachstum, festgestellt werden. Es konnte somit gezeigt werden, dass die Benetzung der Oberfläche mit Gallium das entscheidendes Kriterium ist, um das Wachstum einer Schicht aus GaN auf MgF₂-Substraten zu realisieren.

Ausblick

Die Frage nach der Ursache des Magnetismus in Cu-dotiertem GaN konnte in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Jedoch konnten weitere Anhaltspunkte als mögliche Ursache ausgemacht werden. Gerade durch den festgestellten Einfluss der Verspannung sollte Cu-dotiertes GaN auf anderen Substraten hergestellt werden, aber auch der Einfluss der Versetzungen müsste untersucht werden. Die Bestimmung von Defekttypen in Cu-dotiertem GaN würde ein weiterer Schritt darstellen, um eine Erklärung des Ferromagnetismus in diesem Material näher zu kommen.

Die Herstellung von GaN auf MgF₂-Substraten steht bislang erst an ihrem Anfang, ein Startpunkt wurde mit dieser Arbeit gelegt. Für die Verwendung von GaN als Photokathoden in der Astronomie müssten zunächst Messungen der Quantenausbeute durchgeführt werden. Dieses System aus Substrat und Halbleiter könnte auch für die Herstellung von Leuchtdioden von großem Interesse sein, da die kubischen Phase frei von intrinsischen Feldern ist und eine bessere Performance der Leuchtdioden damit erlauben könnte.

A Aspekte zum Wachstum von Cu-dotierten Nitriden

Der erste Teil des Anhangs beinhaltet die Prozessparameter beim Wachstum von Cu-dotiertem GaN auf Saphir-Substraten und GaN-Templates sowie das dazugehörige Probenverzeichnis.

Ablauf Wachstum von Cu-dotiertem GaN

- Ausheizen in der Ladekammer
60 min bei 130°C
- Ausheizen in der Wachstumskammer
30 min bei 50°C oberhalb der Wachstumstemperatur
Erwärmung des Substrates um 15°C pro Minute
- Nitridierungsprozess
180 min bei 200°C
Plasma-Leistung: 450W, Stickstofffluss: 1,2 sccm, $BEP_{N_2} = 3,8 \times 10^{-5}$ Torr
- AlN Pufferschicht
20 min bei 840°C
 $BEP_{Al} = 8,3 \times 10^{-8}$ Torr
Plasma-Leistung: 400W, Stickstofffluss: 0,5 sccm, $BEP_{N_2} = 2,3 \times 10^{-5}$ Torr
- Cu-dotiertes GaN
Dauer, Cu zu Ga-Verhältnis und Ga zu N-Verhältnis unterschiedlich (s. Tab A.1) bei $T_{sub} = 790^\circ\text{C}$
Plasma-Leistung: 400W, Stickstofffluss: 0,5 sccm, $BEP_{N_2} = 2,3 \times 10^{-5}$ Torr
- Abkühlen des Substrates mit 15°C pro Minute

Nasschemisches Ätzen von Cu-dotiertem GaN

- 5 min in 65%-Salpetersäure (HNO_3) bei Raumtemperatur
- Abspülen in Bi-distilliertem Wasser
- Trocknung unter Stickstoff-Fluss

Probenverzeichnis Cu-dotiertes GaN

Probe	Substrat	Modus	X_{BEP} [%]	Wachstumsdauer [min]	Dicke GaN [nm]	Verspannung [%]	Magnetisierung [10^3 A / m]
N0121	Al ₂ O ₃ (0001)	Ga-reich	1,17	120	140	0,28	5,06
N0140	Al ₂ O ₃ (0001)	Ga-reich	4,83	120	280	0,25	1,70
N0192	Al ₂ O ₃ (0001)	Ga-reich	2,8	120	140	0,33	2,52
N0274	Al ₂ O ₃ (0001)	Ga-reich	0	120	140	- ¹	- ¹
N0300	Al ₂ O ₃ (0001)	Ga-reich	0	120	140	0,22	2,00
N0301	Al ₂ O ₃ (0001)	Ga-reich	1,2	120	140	0,61	2,48
N0302	Al ₂ O ₃ (0001)	Ga-reich	2,33	120	140	0,39	- ¹
N0303	Al ₂ O ₃ (0001)	Ga-reich	0,44	120	140	0,41	- ¹
N0328	Al ₂ O ₃ (0001)	Ga-reich	1,65	120	140	0,42	- ¹
N0332	Al ₂ O ₃ (0001)	Ga-reich	0,92	120	180	0,53	5,85
N0334	Al ₂ O ₃ (0001)	N-reich	1,32	120	85	0,41	4,53
N0335	Al ₂ O ₃ (0001)	N-reich	1,06	120	100	0,52	8,60
N0336	Al ₂ O ₃ (0001)	N-reich	0,63	120	80	0,45	4,23
N0348	Al ₂ O ₃ (0001)	N-reich	0,93	240	240	0,76	1,68
N0354	Al ₂ O ₃ (0001)	N-reich	1,11	360	360	0,25	0,71
N0356	Al ₂ O ₃ (0001)	Ga-reich	0,85	360	360	0,27	1,10
N0358	Al ₂ O ₃ (0001)	CuGa-Film	100	60	100	- ¹	1,30
N0362	Al ₂ O ₃ (0001)	Ga-reich	1,12	60	60	0,60	10,53
N0363	Al ₂ O ₃ (0001)	Ga-reich	1,14	360	360	0,05	0,06
N0364	GaN (0001) template	N-reich	1,08	60	60	0,07	5,35
N0371	Al ₂ O ₃ (0001)	N-reich	1,2	60	60	0,68	div ²

¹ Wert wurde nicht ermittelt.

² Mehrere Werte, da Probe bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurde.

Tabelle A.1 Liste aller gezeigten Cu-dotierten GaN Proben mit ihren Wachstumsparametern, der Größe der Verspannung des (Cu-dotierten) GaN sowie der mittels SQUID gemessenen Magnetisierung.

B Prozessparameter GaN auf MgF₂

Dieser Anhang beinhaltet die Daten zu den GaN-Proben auf MgF₂-Substraten wie die Prozessparameter der Reinigung und des Wachstums.

Reinigung MgF₂-Substrate

- 5 min in Trichlorethylen (TCE) bei Raumtemperatur
- Abspülen in Bi-distilliertem Wasser
- Trocknung unter Stickstoff-Fluss
- 5 min in Aceton bei Raumtemperatur
- Abspülen in Bi-distilliertem Wasser
- Trocknung unter Stickstoff-Fluss
- 5 min in 2-Propanol bei Raumtemperatur
- Abspülen in Bi-distilliertem Wasser
- Trocknung unter Stickstoff-Fluss

Ablauf Wachstum GaN auf MgF₂

- Ausheizen in der Ladekammer
60 min bei 130°C
- Ausheizen in der Wachstumskammer
60 min bei 50°C oberhalb der Wachstumstemperatur
Erwärmung des Substrates um 15°C pro Minute
- Wachstum von GaN
60 min bei Substrattemperaturen siehe Tab. B.1
Plasma-Leistung: 400W, Stickstofffluss: 0,5 sccm, $BEP_{N_2} = 2,3 \times 10^{-5}$ Torr
- Abkühlen des Substrates mit 15°C pro Minute

Nitridierungsprozess 1

- Nitridierungsprozess
180 min bei 200°C
Plasma-Leistung: 450W, Stickstofffluss: 1,2 sccm, $BEP_{N_2} = 3,8 \times 10^{-5}$ Torr

Nitridierungsprozess 2

- Nitridierungsprozess
180 min bei 400°C
Plasma-Leistung: 450W, Stickstofffluss: 1,2 sccm, $\text{BEP}_{\text{N}_2} = 3,8 \times 10^{-5}$ Torr

Probenverzeichnis GaN auf MgF₂

Probe	Substrat	Wachstumstemperatur [°C]	Galliumfluss [10 ⁻⁷ Torr]	Bemerkung
N0353	MgF ₂ (001)	450	1,84	
N0359	MgF ₂ (001)	600	1,65	
N0361	MgF ₂ (001)	800	1,64	
N0375	MgF ₂ (001)	450	2,72	
N0377	MgF ₂ (001)	450	2,73	Ga-Deposition vor Wachstum
N0381	MgF ₂ (110)	450	3,10	

Tabelle B.1 Liste aller in der Arbeit präsentierten GaN-Proben auf MgF₂-Substraten.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Datta-Das Transistor	7
2.2	Zener Modell	10
2.3	Gebundene magnetische Polaronen	11
2.4	Verstärkung der Magnetisierung durch Defekte	13
2.5	Berechnete Curie-Temperaturen von verdünnt magnetischen Halbleitern	14
2.6	Cu Arrangement in der GaN Superzelle	18
2.7	Verteilung Magnetisierung um Dotierelement	19
2.8	Magnetisierung von Cu-dotiertem GaN in der Literatur	21
3.1	Kristallstruktur der Nitride	24
3.2	Anpassung von GaN an Saphir	25
3.3	Punktdefekte und ausgedehnte Punktdefekte in Halbleitern	28
3.4	Aufbau einer MBE-Anlage	30
3.5	Prozesse auf der Substratoberfläche während des Wachstums	33
3.6	Wachstumsbedingungen für GaN	35
4.1	Undotiertes GaN als Referenzprobe	38
4.2	Cu-dotiertes GaN unter Ga-reichen Bedingungen für verschiedene X_{BEP}	39
4.3	EDS an einer Insel und der unbedeckten Oberfläche und das Phasendiagramm des Cu-Ga-Systems	41
4.4	AFM einer Insel auf Cu-dotiertem GaN	42
4.5	Schematische Darstellung der Röntgenbeugung	43
4.6	$\theta-2\theta$ -Messung für verschiedene X_{BEP}	44
4.7	Verspannung von GaN und Intensität des Cu_9Ga_4 ($30\bar{3}$)-Reflexes über X_{BEP}	46
4.8	Cu-dotiertes GaN vor und nach dem Ätzen	48
4.9	Charakterisierung der Inseltypen	50
4.10	TEM Analyse Typ A Inseln	51
4.11	Die epitaktische Beziehung zwischen GaN und Cu_9Ga_4	52
4.12	TEM Analyse Typ B-Inseln	53
4.13	TEM Analyse Typ C-Inseln	53
4.14	VLS Mechanismus	54
4.15	Phasendiagramm Cu-Ga-N	56
4.16	Cu-dotiertes GaN unter N-reichen Bedingungen	58
4.17	AFM an N-reichen Proben	59
4.18	Röntgenbeugung an N-reichen Cu-dotiertem GaN	60
4.19	TEM-EDS an Ga-reichen Proben	62
4.20	Wellenlängendispersive Spektroskopie an Ga-reichen Proben	63
4.21	TEM-EDS an einer N-reichen Probe	64

4.22	XLD Spektren von Cu-dotiertem GaN	66
4.23	Rohdaten der Magnetisierung	69
4.24	Magnetisierungskurven und Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung für verschiedene X_{BEP}	71
4.25	Einfluss der Inseln auf die Magnetisierung	73
4.26	Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von X_{BEP} und den Wachstums- bedingungen	74
4.27	Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von X_{BEP} und der Schichtdicke	75
4.28	Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Schichtdicke und des Substrates	76
4.29	Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Verspannung des GaN	77
4.30	Einfluss des Temperns auf die Magnetisierung	78
5.1	Nitridieren von MgF_2 Substraten	83
5.2	Röntgenbeugung an GaN auf MgF_2	84
5.3	Oberflächenmorphologie und RHEED-Bilder von GaN auf $MgF_2(001)$. . .	85
5.4	Oberflächenmorphologie von GaN auf $MgF_2(001)$ unter Veränderung des Ga-Flusses	87
5.5	Röntgenbeugung an GaN auf $MgF_2(001)$ unter Veränderung des Ga-Flusses	89
5.6	Oberflächenmorphologie von GaN auf $MgF_2(110)$	90

Tabellenverzeichnis

3.1	Substrate für die Epitaxie von hexagonalem GaN	27
4.1	Übersicht Inselbedeckung und Halbwertsbreiten für verschiedene X_{BEP} unter Ga-reichen Bedingungen	40
4.2	Übersicht Inselbedeckung und Halbwertsbreiten für verschiedene X_{BEP} unter N-reichen Bedingungen	58
4.3	Intensitäten WDS und reale Cu-Dotierung im Film	63
A.1	Auflistung der Proben Cu-dotiertes GaN	96
B.1	Wachstumsparameter von GaN auf MgF_2	98

Literaturverzeichnis

- [1] J. Bardeen and W. Brattain. Physical Principles Involved in Transistor Action. *Physical Review*, 75(8):1208–1225, 1949.
- [2] G. E. Moore. Cramming More Components Onto Integrated Circuits. *Proceedings of the IEEE*, 86(1):82–85, 1998.
- [3] A. Tilke, F. Beug, T. Melde, and R. Knoepfler. Speichern ohne Fluchtgefahr. *Physik Journal*, 8(4):33–38, 2009.
- [4] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39(7):4828–4830, 1989.
- [5] S. Datta and B. Das. Electronic analog of the electrooptic modulator. *Applied Physics Letters*, 56(7):665–667, 1990.
- [6] P. Hammar, B. Bennett, M. Yang, and Mark Johnson. Observation of Spin Injection at a Ferromagnet-Semiconductor Interface. *Physical Review Letters*, 83(1):203–206, 1999.
- [7] G. Schmidt and L. W. Molenkamp. Electrical spin injection into semiconductors. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 9(1):202–208, 2001.
- [8] H. Morkoç. *Handbook of nitride semiconductors and devices*. WILEY-VCH, Weinheim and Bergstr, 2008.
- [9] S. Nakamura. *The blue laser diode: The complete story*. Physics and astronomy online library. Springer, Berlin and Heidelberg, 2 edition, 2000.
- [10] M. P. Ulmer, B. W. Wessels, and O. H. W. Siegmund. Advances in wide-band gap semi-conductor based photocathode devices for low light level applications. *Photodetector Materials And Devices Vii*, 4650:94–103, 2002.
- [11] R. Szweda. GaN and SiC detectors for radiation and medicine. *III-Vs Review*, 18(7):40–41, 2005.
- [12] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287(5455):1019–1022, 2000.
- [13] Q. Y. Wu, Z. G. Huang, R. Wu, and L. J. Chen. Cu-doped AlN: a dilute magnetic semiconductor free of magnetic cations from first-principles study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(5):056209, 2007.

- [14] J. H. Lee, I. H. Choi, S. W. Shin, L. Lee, J. Lee, C. Whang, S. C. Lee, K. W. Lee, J. H. Baek, K. H. Chae, and J. Song. Room-temperature ferromagnetism of Cu-implanted GaN. *Applied Physics Letters*, 90(3):–, 2007.
- [15] B. Seipel, R. Erni, A. Gupta, C. Li, F. J. Owens, K. V. Rao, N. D. Browning, and P. Moeck. Structural and ferromagnetic properties of Cu-doped GaN. *Journal of Material Research*, 22(5):1396–1405, 2007.
- [16] K. Iwata, H. Asahi, K. Asami, R. Kuroiwa, and S. I. Gonda. Gas Source Molecular Beam Epitaxy Growth of GaN on C-, A-, R- and M-Plane Sapphire and Silica Glass Substrates. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(Part 2, No. 6A):L661–L664, 1997.
- [17] H. Tampono, H. Asahi, Y. Imanishi, M. Hiroki, K. Ohnishi, K. Yamada, K. Asami, and S. Gonda. Growth of high-quality polycrystalline GaN on glass substrate by gas source molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 227:442–446, 2001.
- [18] A. Duncanson and R. W. H. Stevenson. Some Properties of Magnesium Fluoride crystallized from the Melt. *Proceedings of the Physical Society*, 72(6):1001–1006, 1958.
- [19] O. H. W. Siegmund, J. V. Vallerga, J. McPhate, and A. S. Tremsin. Next generation microchannel plate detector technologies for UV astronomy. *Uv And Gamma-Ray Space Telescope Systems, Pts 1 And 2*, 5488:789–800, 2004.
- [20] P. Grünberg, R. Schreiber, and Y. Pang. Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers. *Physical Review Letters*, 57(19):2442–2445, 1986.
- [21] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294(5546):1488–1495, 2001.
- [22] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, and B. J. van Wees. Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. *Physical Review B*, 62(8):R4790–R4793, 2000.
- [23] G. Schmidt and L. W. Molenkamp. Dilute magnetic semiconductors in spin-polarized electronics (invited). *Journal of Applied Physics*, 89(11):7443–7447, 2001.
- [24] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature*, 402:787–790, 1999.
- [25] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature*, 402(6763):790–792, 1999.
- [26] G. Bastard, C. Rigaux, and A. Mycielski. Giant spin splitting induced by exchange interactions in Hg₁–kMn_kTe mixed crystals. *Physica Status Solidi (b)*, 79(2):585–593, 1977.

-
- [27] J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors: An interface of semiconductor physics and magnetism (invited). *Journal of Applied Physics*, 53(11):7637–7643, 1982.
- [28] J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 64(4):R29–R64, 1988.
- [29] W. Loeffler, N. Hoepcke, H. Kalt, S. F. Li, M. Gruen, and M. Hetterich. Doping and optimal electron spin polarization in n-ZnMnSe for quantum-dot spin-injection light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 96(5):052113, 2010.
- [30] J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors: Issues and opportunities. *J. Vac. Sci. Technol.*, A4(2002), 1986.
- [31] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L. W. Chang, and L. Esaki. Diluted magnetic III-V semiconductors. *Physical Review Letters*, 63(17):1849–1852, 1989.
- [32] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. GaMnAs: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters*, 69(3):363, 1996.
- [33] S. J. May, A. J. Blattner, D. P. Eam, and B. W. Wessels. Direct observation of room temperature magnetism in (In,Mn)As thin films by magnetic force microscopy. *Applied Surface Science*, 252(10):3509–3513, 2006.
- [34] L. Chen, S. Yan, P. F. Xu, J. Lu, W. Z. Wang, J. J. Deng, X. Qian, Y. Ji, and J. H. Zhao. Low-temperature magnetotransport behaviors of heavily Mn-doped (Ga,Mn)As films with high ferromagnetic transition temperature. *Applied Physics Letters*, 95(18):182505, 2009.
- [35] T. Sasaki, S. Sonoda, Y. Yamamoto, K. Suga, S. Shimizu, K. Kindo, and H. Hori. Magnetic and transport characteristics on high Curie temperature ferromagnet of Mn-doped GaN. *Journal of Applied Physics*, 91(10):7911–7913, 2002.
- [36] C. Song, K. Geng, F. Zeng, X. Wang, Y. Shen, F. Pan, Y. Xie, T. Liu, H. Zhou, and Z. Fan. Giant magnetic moment in an anomalous ferromagnetic insulator: Co-doped ZnO. *Physical Review B*, 73(2), 2006.
- [37] C. Zener. Interaction Between the d Shells in the Transition Metals. *Physical Review B*, 81(3):440–444, 1951.
- [38] H. Krenn and P. Granitzer. Magnetische Halbleiter: Spintronik, 29.08.2002.
- [39] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials*, 4(2):173–179, 2005.
- [40] V. I. Litvinov and V. K. Dugaev. Ferromagnetism in magnetically doped III-V semiconductors. *Physical Review Letters*, 86(24):5593–5596, 2001.

- [41] A. Behan, A. Mokhtari, H. Blythe, D. Score, X-H Xu, J. Neal, A. Fox, and G. Gehring. Two Magnetic Regimes in Doped ZnO Corresponding to a Dilute Magnetic Semiconductor and a Dilute Magnetic Insulator. *Physical Review Letters*, 100(4), 2008.
- [42] Y. Gohda and A. Oshiyama. Intrinsic ferromagnetism due to cation vacancies in Gd-doped GaN: First-principles calculations. *Physical Review B*, 78(16), 2008.
- [43] C. Mitra and W. Lambrecht. Interstitial-nitrogen- and oxygen-induced magnetism in Gd-doped GaN. *Physical Review B*, 80(8), 2009.
- [44] J. Hong. Local magnetic moment induced by Ga vacancy defect in GaN. *Journal of Applied Physics*, 103(6):063907, 2008.
- [45] B. Roul, M. K. Rajpalke, T. N. Bhat, M. Kumar, A. T. Kalghatgi, S. B. Krupanidhi, N. Kumar, and A. Sundaresan. Experimental evidence of Ga-vacancy induced room temperature ferromagnetic behavior in GaN films. *Applied Physics Letters*, 99(16):–, 2011.
- [46] N. Khare, M. J. Kappers, M. Wei, M. G. Blamire, and J. L. MacManus-Driscoll. Defect-Induced Ferromagnetism in Co-doped ZnO. *Advanced Materials*, 18(11):1449–1452, 2006.
- [47] S. Chawla, K. Jayanthi, and R. Kotnala. Room-temperature ferromagnetism in Li-doped p-type luminescent ZnO nanorods. *Physical Review B*, 79(12), 2009.
- [48] P. Zhan, W. P. Wang, C. Liu, Y. Hu, Z. Li, Z. Zhang, P. Zhang, B. Wang, and X. Z. Cao. Oxygen vacancy–induced ferromagnetism in un-doped ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, 111(3):033501, 2012.
- [49] J. K. Mishra, B. P. Singh, and S. Dhar. Optical detection of the defects associated with the magnetic properties observed in GaN:Gd layers grown by reactive molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 99(7):–, 2011.
- [50] D. W. Abraham, M. M. Frank, and S. Guha. Absence of magnetism in hafnium oxide films. *Applied Physics Letters*, 87(25):252502, 2005.
- [51] S. Krishnamurthy, M. van Schilfgaarde, and N. Newman. Spin lifetimes of electrons injected into GaAs and GaN. *Applied Physics Letters*, 83(9):1761–1763, 2003.
- [52] T. Kuroda, T. Yabushita, T. Kosuge, A. Tackeuchi, K. Taniguchi, T. Chinone, and N. Horio. Subpicosecond exciton spin relaxation in GaN. *Applied Physics Letters*, 85(15):3116, 2004.
- [53] A. Tackeuchi, T. Kuroda, A. Shikanai, T. Sota, A. Kuramata, and K. Domen. No spin polarization of carriers in InGaN. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 7(3-4):1011–1014, 2000.
- [54] M. Julier, A. Vinattieri, M. Colocci, P. Lefebvre, B. Gil, D. Scalbert, C. A. Tran, R. F. Jr. Karlicek, and J. P. Lascaray. Slow Spin Relaxation Observed in InGaN/GaN Multiple Quantum Wells, 04.11.2000.

-
- [55] S. Nagahara, M. Arita, and Y. Arakawa. Long-lived electron spins in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ multi-quantum well. *Applied Physics Letters*, 86(24):–, 2005.
- [56] S. Nagahara, M. Arita, and Y. Arakawa. No temperature dependence of spin relaxation in InGaN phase-separated quantum dots. *Applied Physics Letters*, 88(8):–, 2006.
- [57] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. *Physical Review B*, 63(19):–, 2001.
- [58] W. Goetz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, and R. A. Street. Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 68(5):667, 1996.
- [59] C. J. Eiting, P. A. Grudowski, and R. D. Dupuis. Growth of low resistivity p-type GaN by metal organic chemical vapour deposition. *Electronics Letters*, 33(23):1987, 1997.
- [60] N. A. Theodoropoulou, M. E. Overberg, S. N.G. Chu, A. F. Hebard, C. R. Abernathy, R. G. Wilson, J. M. Zavada, K. P. Lee, and S. J. Pearton. Magnetic properties of Mn and Fe-implanted p-GaN. *Physica Status Solidi (b)*, 228(1):337–340, 2001.
- [61] J. Xu, J. Li, R. Zhang, X. Q. Xiu, D. Q. Lu, H. Q. Yu, S. L. Gu, B. Shen, Y. Shi, Y. D. Ye, and Y. D. Zheng. Research on the Mn-implanted GaN with ferromagnetism at room temperature. *Optical Materials*, 23(1-2):163–167, 2003.
- [62] J. M. Baik, J. L. Lee, Y. Shon, and T. W. Kang. Microstructural, optical, and magnetic properties of Mn-implanted p-type GaN. *Journal of Applied Physics*, 93(11):9024–9029, 2003.
- [63] M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. A. Theodoropoulou, K. T. McCarthy, and A. F. Hebard. Indication of ferromagnetism in molecular-beam-epitaxy-derived N-type GaMnN. *Applied Physics Letters*, 79(9):1312–1314, 2001.
- [64] S. Dhar, O. Brandt, A. Trampert, L. Daeweritz, K. J. Friedland, K. H. Ploog, J. Keller, B. Beschoten, and G. Guentherodt. Origin of high-temperature ferromagnetism in $(\text{Ga,Mn})\text{N}$ layers grown on $4\text{H-SiC}(0001)$ by reactive molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 82(13):2077, 2003.
- [65] K. Ando. Magneto-optical studies of s,p-d exchange interactions in GaN:Mn with room-temperature ferromagnetism. *Applied Physics Letters*, 82(1):100, 2003.
- [66] S. Dhar, O. Brandt, M. Ramsteiner, V. F. Sapega, and K. H. Ploog. Colossal magnetic moment of Gd in GaN. *Physical Review Letters*, 94(3):–, 2005.
- [67] N. Iwata, T. Okamoto, and E. Tatsumote. Variation of Curie temperature with hydrostatic pressure and anomalous compressibility in Gd. *Journal of the physical society of Japan*, 24(4):948–, 1968.

- [68] F. Leuenberger, A. Parge, W. Felsch, F. Baudelet, C. Giorgetti, E. Dartyge, and F. Wilhelm. X-ray magnetic circular dichroism at the Gd L-2,L-3 absorption edges in GdN layers: The influence of lattice expansion. *Physical Review B*, 73(21):–, 2006.
- [69] A. Ney, T. Kammermeier, V. Ney, S. Ye, K. Ollefs, E. Manuel, S. Dhar, K. H. Ploog, E. Arenholz, F. Wilhelm, and A. Rogalev. Element specific magnetic properties of Gd-doped GaN: Very small polarization of Ga and paramagnetism of Gd. *Physical Review B*, 77(23):–, 2008.
- [70] A. Ney, T. Kammermeier, K. Ollefs, V. Ney, S. Ye, S. Dhar, K. H. Ploog, M. Roeber, J. Malindretos, A. Rizzi, F. Wilhelm, and A. Rogalev. Gd-doped GaN studied with element specificity: Very small polarization of Ga, paramagnetism of Gd and the formation of magnetic clusters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(9-12):1162–1166, 2010.
- [71] S. Dhar, T. Kammermeier, A. Ney, L. Perez, K. H. Ploog, A. Melnikov, and A. D. Wieck. Ferromagnetism and colossal magnetic moment in Gd-focused ion-beam-implanted GaN. *Applied Physics Letters*, 89(6):–, 2006.
- [72] R. Dietz, H. Kamimura, M. Sturge, and A. Yariv. Electronic Structure of Copper Impurities in ZnO. *Physical Review*, 132(4):1559–1569, 1963.
- [73] Y. Kanai. Admittance Spectroscopy of Cu-Doped ZnO Crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(Part 1, No. 4):703–707, 1991.
- [74] S. J. Han, J. W. Song, C. H. Yang, S. H. Park, J. H. Park, Y. H. Jeong, and K. W. Rhie. A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO: Cu. *Applied Physics Letters*, 81(22):4212, 2002.
- [75] K. Sato and H. Katayama-Yoshida. Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(Part 2, No. 6B):L555–L558, 2000.
- [76] C. H. Chien, S. H. Chiou, G. Y. Guo, and Y. D. Yao. Electronic structure and magnetic moments of 3d transition metal-doped ZnO. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 282:275–278, 2004.
- [77] H. J. Lee, B. S. Kim, C. R. Cho, and S. Y. Jeong. A study of magnetic and optical properties of Cu-doped ZnO. *Physica Status Solidi (b)*, 241(7):1533–1536, 2004.
- [78] D. B. Buchholz, R. P. H. Chang, J. H. Song, and J. B. Ketterson. Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 87(8):–, 2005.
- [79] R. Q. Wu, G. W. Peng, L. Liu, Y. P. Feng, Z. G. Huang, and Q. Y. Wu. Cu-doped GaN: A dilute magnetic semiconductor from first-principles study. *Applied Physics Letters*, 89(6):–, 2006.
- [80] A. L. Rosa and R. Ahuja. Weak ferromagnetism in Cu-doped GaN. *Applied Physics Letters*, 91(23):–, 2007.

-
- [81] B. S. Kang, C. M. Heo, K. K. Lyu, and S. C. Yu. First-principles Study on Magnetism of Cu in GaN. *Journal of Magnetism*, 14(3):114–116, 2009.
- [82] S. C. Lee, J. H. Choi, K. W. Lee, and P. R. Cha. Origin of Ferromagnetism and Long-range Interactions of Cu in GaN: Chemical Bonding and Electronegativity Approaches. *Journal of the Korean Physical Society*, 55(3):1013–1017, 2009.
- [83] B. S. Kang, K. S. Kim, H. J. Kang, and S. C. Yu. Ferromagnetic-paramagnetic Transition in Cu-doped GaN. *Journal of the Korean Physical Society*, 57(6):1925–1928, 2010.
- [84] B. S. Kang and H. K. Lee. Electronic Structure and Magnetic Moments of Copper-atom in/on GaN Semiconductor. *Journal of Magnetism*, 15(2):51–55, 2010.
- [85] B. S. Kang, J. K. Lee, Y. S. Lim, K. M. Song, and K. P. Chae. Effect on N Defect in Cu-doped III-nitride Semiconductors. *Journal of Magnetism*, 16(4):332–336, 2011.
- [86] L. B. Shi and H. K. Yuan. A study on magnetic properties of Cu-doped GaN. *Modern Physics Letters B*, 25(17):1457–1472, 2011.
- [87] H. J. Xiang and S. H. Wei. Enhanced ferromagnetic stability in Cu doped passivated GaN nanowires. *Nano Letters*, 8(7):1825–1829, 2008.
- [88] H. K. Seong, J. Y. Kim, J. J. Kim, S. C. Lee, S. R. Kim, U. Kim, T. E. Park, and H. J. Choi. Room-temperature ferromagnetism in Cu doped GaN nanomores. *Nano Letters*, 7(11):3366–3371, 2007.
- [89] C. H. Choi, S. H. Kim, H. J. Lee, Y. H. Jeong, and M. H. Jung. Structural, optical, and electronic properties of room temperature ferromagnetic GaCuN film grown by hybrid physical-chemical vapor deposition. *Journal of Material Research*, 24(5):1716–1721, 2009.
- [90] L. Sun, F. Yan, H. X. Zhang, J. X. Wang, Y. P. Zeng, G. H. Wang, and J. M. Li. Strong room-temperature ferromagnetism in Cu-implanted nonpolar GaN films. *Journal of Applied Physics*, 106(11):–, 2009.
- [91] L. Sun, F. Yan, H. X. Zhang, J. X. Wang, Y. P. Zeng, G. H. Wang, and J. M. Li. Structural, morphological, and magnetic characteristics of Cu-implanted nonpolar GaN films. *Applied Surface Science*, 256(5):1361–1364, 2009.
- [92] X. L. Yang, Z. T. Chen, C. D. Wang, Y. Zhang, X. D. Pei, Z. J. Yang, G. Y. Zhang, Z. B. Ding, K. Wang, and S. D. Yao. Structural, optical, and magnetic properties of Cu-implanted GaN films. *Journal of Applied Physics*, 105(5):–, 2009.
- [93] P. R. Ganz, C. Suergers, G. Fischer, and D. M. Schaadt. Cu-doped GaN grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Physics: Conference Series*, 200(6):062006, 2010.
- [94] Y. Liu, Z. Gai, M. Weinert, and L. Li. Role of nitrogen split interstitial defects in the magnetic properties of Cu-doped GaN. *Physical Review B*, 85(7):–, 2012.

- [95] P. Dev, Y. Xue, and P. Zhang. Defect-Induced Intrinsic Magnetism in Wide-Gap III Nitrides. *Physical Review Letters*, 100(11), 2008.
- [96] C. Madhu, A. Sundaresan, and C. N. R. Rao. Room-temperature ferromagnetism in undoped GaN and CdS semiconductor nanoparticles. *Physical Review B*, 77(20):201306, 2008.
- [97] M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, O. Moutanabbir, W. Anwand, S. Richter, and C. Hagedorf. Cu diffusion-induced vacancy-like defects in freestanding GaN. *New Journal of Physics*, 13 (2011), 2011.
- [98] P. R. Ganz. *Wachstum von ferromagnetischen Kupfer dotierten GaN auf Saphir (0001): Diplomarbeit*. Karlsruhe.
- [99] H. Hahn and R. Juza. Untersuchungen über die Nitride von Cadmium, Gallium, Indium und Germanium. Metallamide und Metallnitride. VIII. Mitteilung. *Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie*, 244(2):111–124, 1940.
- [100] H. P. Maruska. The preparation and properties of vapor-deposited single crystalline GaN. *Applied Physics Letters*, 15(10):327, 1969.
- [101] H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramatsu, and I. Akasaki. P-type Conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI). *Japanese Journal of Applied Physics Part 2 - Letters*, 28(12):L2112–L2114, 1989.
- [102] I. Akasaki, H. Amano, M. Kitoh, and H. Kazumasa. Photoluminescence of Mg-doped p-type GaN and electroluminescence of GaN p-n junction LED. *Journal of Luminescence*, 48-49:666–670, 1991.
- [103] http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Wurtzite_polyhedra.png Wikipedia. Wurtzit-Gitter, 10.10.2012.
- [104] O. Ambacher. Growth and applications of Group III-nitrides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(20):2653–2710, 1998.
- [105] H. Tsuchiya, K. Sunaba, T. Suemasu, and F. Hasegawa. Growth of thick and pure cubic GaN on (001) GaAs by halide VPE. *Journal of Crystal Growth*, 198-199:1056–1060, 1999.
- [106] K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano, M. Kouguchi, T. Tanaka, and S. Minagawa. Nitridation process of sapphire substrate surface and its effect on the growth of GaN. *Journal of Applied Physics*, 79(7):3487, 1996.
- [107] R. Schuber, M. M. C. Chou, and D. M. Schaadt. Growth of M-plane GaN on (100) LiGaO₂ by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Thin Films Solid*, 518(23):6773–6776, 2010.
- [108] R. Schuber, M. M. C. Chou, P. Vincze, T. Schimmel, and D. M. Schaadt. Growth of A-plane GaN on (010) LiGaO₂ by plasma-assisted MBE. *Journal of Crystal Growth*, 312(10):1665–1669, 2010.

-
- [109] R. Schuber, Y. L. Chen, C. H. Shih, T. H. Huang, P. Vincze, I. Lo, L. W. Chang, T. Schimmel, M. M. C. Chou, and D. M. Schaadt. Growth of non-polar GaN on LiGaO₂ by plasma-assisted MBE. *Journal of Crystal Growth*, 323(1):76–79, 2011.
- [110] C. J. Rawn and J. Chaudhuri. High temperature X-ray diffraction study of LiGaO₂. *Journal of Crystal Growth*, 225(2-4), 2001.
- [111] J. W. Orton and C. T. Foxon. Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices. *Reports on Progress in Physics*, 61(1):1–75, 1998.
- [112] D. J. As, T. Frey, D. Schikora, K. Lischka, Volker Cimalla, J. Pezoldt, R. Goldhahn, S. Kaiser, and W. Gebhardt. Cubic GaN epilayers grown by molecular beam epitaxy on thin beta-SiC/Si (001) substrates. *Applied Physics Letters*, 76(13):1686–1688, 2000.
- [113] K. H. Ploog and O. Brandt. Doping of group III nitrides. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 16(3):1609–1614, 1998.
- [114] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho. Present status of InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes. *Journal of Crystal Growth*, 189-190:820–825, 1998.
- [115] E. G. Seebauer and K. W. Noh. Trends in semiconductor defect engineering at the nanoscale. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 70(3-6):151–168, 2010.
- [116] C. G. van de Walle, C. Stampfl, and J. Neugebauer. Theory of doping and defects in III–V nitrides. *Journal of Crystal Growth*, 189-190:505–510, 1998.
- [117] J. Simon, V. Protasenko, C. Lian, H. Xing, and D. Jena. Polarization-Induced Hole Doping in Wide-Band-Gap Uniaxial Semiconductor Heterostructures. *Science*, 327(5961):60–64, 2009.
- [118] S. D. Burnham, G. Namkoong, D. C. Look, B. Clafin, and A. W. Doolittle. Reproducible increased Mg incorporation and large hole concentration in GaN using metal modulated epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 104(2):024902, 2008.
- [119] B. Monemar, O. Lagerstedt, and H. P. Gislason. Properties of Zn-doped VPE-grown GaN. I. Luminescence data in relation to doping conditions. *Journal of Applied Physics*, 51(1):625, 1980.
- [120] F. Bernardini, V. Fiorentini, and A. Bosin. Theoretical evidence for efficient p-type doping of GaN using beryllium. *Applied Physics Letters*, 70(22):2990, 1997.
- [121] W. Braun. *Reflection high-energy electron diffraction studies of semiconductor interfaces during molecular beam epitaxy growth*. PhD thesis, Humboldt-Univ, Berlin.
- [122] M. A. Herman and H. Sitter. *Molecular beam epitaxy: Fundamentals and current status*, volume 7 of *Springer series in materials science*. Springer, Berlin, 2 edition, 1996.

- [123] N. Grandjean, J. Massies, F. Semond, S. Y. Karpov, and R. A. Talalaev. GaN evaporation in molecular-beam epitaxy environment. *Applied Physics Letters*, 74(13):1854, 1999.
- [124] B. Heying, I. Smorchkova, C. Poblenz, C. Elsass, P. Fini, S. P. DenBaars, U. Mishra, and J. S. Speck. Optimization of the surface morphologies and electron mobilities in GaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 77(18):2885, 2000.
- [125] E. J. Tarsa, B. Heying, X. H. Wu, P. Fini, S. P. DenBaars, and J. S. Speck. Homoepitaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 82(11):5472, 1997.
- [126] G. Mula, C. Adelman, S. Moehl, J. Oullier, and B. Daudin. Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001). *Physical Review B*, 64(19), 2001.
- [127] G. Koblmüller, J. Brown, R. Averbeck, H. Riechert, P. Pongratz, and J. S. Speck. Continuous evolution of Ga adlayer coverages during plasma-assisted molecular-beam epitaxy of (0001) GaN. *Applied Physics Letters*, 86(4):041908, 2005.
- [128] J. Northrup, J. Neugebauer, R. Feenstra, and A. Smith. Structure of GaN(0001) The laterally contracted Ga bilayer model. *Physical Review B*, 61(15):9932–9935, 2000.
- [129] B. Heying, R. Averbeck, L. F. Chen, E. Haus, H. Riechert, and J. S. Speck. Control of GaN surface morphologies using plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 88(4):1855, 2000.
- [130] T. Lyman. *Metals handbook*. American Soc. for Metals, Metals Park and Ohio, 8 edition, 1973.
- [131] S. Stepanov. XRD Database, http://sergey.gmca.aps.anl.gov/cgi/www_form.exe?template=x0p_form.htm, 1997.
- [132] V. S. Harutyunyan, A. P. Aivazyan, E. R. Weber, Y. Kim, Y. Park, and S. G. Subramanya. High-resolution x-ray diffraction strain-stress analysis of GaN/sapphire heterostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(10A):A35–A39, 2001.
- [133] R. Schuber, P. R. Ganz, F. Wilhelm, A. Rogalev, and D. M. Schaadt. Local electronic structure of Cu-doped GaN investigated by XANES and x-ray linear dichroism. *Physical Review B*, 84(15):–, 2011.
- [134] T. H. Huang, P. R. Ganz, L. W. Chang, and D. M. Schaadt. Formation Mechanisms of Islands on Cu-Alloyed GaN Grown by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(9):H860–H865, 2011.
- [135] J. H. Lee, W. Shimoda, and T. Tanaka. Temperature dependence of surface tension of liquid Sn–Ag, In–Ag and In–Cu alloys, 2005.

-
- [136] P. R. Subramanian, D. J. Chakrabarti, and D. E. Laughlin. *Phase diagrams of binary copper alloys*. ASM International, Materials Park and OH, 1994.
- [137] T. H. Huang, P. R. Ganz, L. W. Chang, D. M. Schaadt, and J. S. Bao. *Microstructure Characterization of Cu-Alloyed GaN Grown by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy*. ECS, 2011.
- [138] J. Goldstein. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 3 edition, 2003.
- [139] J. H. Hubbell and S. M. Seltzer. Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients (version 1.4), 2004.
- [140] Y. Joly. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Physical Review B*, 63(12):125120, 2001.
- [141] Ralf Schuber. *Nitride nanostructures for spintronic applications: Karlsruhe, KIT, Diss., 2011*. 2011.
- [142] Y. Belghazi, G. Schmerber, S. Colis, J. L. Rehspringer, A. Dinia, and A. Berrada. Extrinsic origin of ferromagnetism in ZnO and Zn_{0.9}Co_{0.1}O magnetic semiconductor films prepared by sol-gel technique. *Applied Physics Letters*, 89(12):122504, 2006.
- [143] A. Smith, D. Arnold, and R. Mires. Magnetic Susceptibility of Al₂O₃:Ti. *Physical Review B*, 2(7):2323–2334, 1970.
- [144] X. J. Liu, C. Song, F. Zeng, F. Pan, B. He, and W. S. Yan. Strain-induced ferromagnetism enhancement in Co:ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 103(9):093911, 2008.
- [145] C. Thiele, K. Dörr, O. Bilani, J. Rödel, and L. Schultz. Influence of strain on the magnetization and magnetoelectric effect in LaAMnO₃ auf PMN-PT(001) (A=Sr,Ca). *Physical Review B*, 75(5), 2007.
- [146] Y. H. Chen and T. B. Wu. Strain Effects on the Ferromagnetic and Electronic Properties in (La_{0.91},Sr_{0.09})MnO₃ Thin Films. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(5):G29, 2007.
- [147] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, and Y. Kawazoe. Antiferromagnetic Coupling Driven by Bond Length Contraction near the Ga_{1-x}Mn_xN Film Surface. *Physical Review Letters*, 93(15), 2004.
- [148] J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, D. V. Lang, S. Richter, S. N. G. Chu, A. M. Sergent, R. N. Kleiman, L. N. Pfeiffer, and R. J. Molnar. Inhomogeneous spatial distribution of reverse bias leakage in GaN Schottky diodes. *Applied Physics Letters*, 78(12):1685, 2001.
- [149] J. K. Mishra, S. Dhar, and O. Brandt. High defect concentration in GaN:Gd layers grown by reactive molecular beam epitaxy. *Solid State Communications*, 150(47-48):2370–2373, 2010.

- [150] T. Araki, H. Kagatsume, T. Noguchi, T. Maruyama, and Y. Nanishi. Effect of Nitridation on Crystallinity of Polycrystalline GaN Grown on Silica Glass by ECR-MBE. *Physica Status Solidi (c)*, 0(1):200–204, 2003.
- [151] G. Nouet, P. Ruterana, H. Tampo, and H. Asahi. Analysis of polycrystalline GaN grown on a glass substrate. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(48):12697–12702, 2002.
- [152] C. W. Zou, H. J. Wang, M. L. Yin, M. Li, C. S. Liu, L. P. Guo, D. J. Fu, and T. W. Kang. Preparation of GaN films on glass substrates by middle frequency magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 311(2):223–227, 2009.
- [153] C.W Zou, J. Zhang, W. Xie, L.X Shao, L.P Guo, and D.J Fu. Characterization and properties of GaN films deposited by middle-frequency magnetron sputtering with anode-layer ion source assistance. *Vacuum*, 86(3):280–284, 2011.
- [154] S. E. Park, S. M. Lim, and O. Byungsung. Characterization of polycrystalline GaN grown on silica glass substrates. *Journal of Crystal Growth*, 250(3-4):349–353, 2003.
- [155] T. Yodo, T. Hirano, and Y. Harada. Characterization of Polycrystalline GaN Layers Grown on Alkali-Metal-Free Glass Substrates by Molecular-Beam Epitaxy Assisted by Electron Cyclotron Resonance Plasma. *Solid State Phenomena*, 93:307–312, 2003.
- [156] F. W. Qin, A. M. Wu, F. C. Liu, B. D. Liu, and X. Jiang. Effect of Nitridation on GaN Film Grown on Glass Substrate by ECR-PEMOCVD Method. *Materials Science Forum*, 654-656:1716–1719, 2010.
- [157] E. Monroy, F. Calle, C. Angulo, P. Vila, A. Sanz, J. A. Garrido, E. Calleja, E. Muoz, S. Haffouz, B. Beaumont, F. Omnes, and P. Gibart. GaN-Based Solar-Ultraviolet Detection Instrument. *Applied Optics*, 37(22):5058, 1998.
- [158] A. Breskin. CsI UV photocathodes: history and mystery. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 371(1-2):116–136, 1996.
- [159] O. H. W. Siegmund, J. Vallerger, J. McPhate, J. Malloy, A. Tremsin, A. Martin, M. Ulmer, and B. W. Wessels. Development of GaN photocathodes for UV detectors. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment*, 567(1):89–92, 2006.
- [160] O. H. W. Siegmund, A. S. Tremsin, J. V. Vallerger, J. B. McPhate, J. S. Hull, J. Malloy, and A. M. Dabiran. Gallium Nitride Photocathode Development for Imaging Detectors - art. no. 70211B. *High Energy, Optical, And Infrared Detectors For Astronomy Iii*, 7021:B211–B211, 2008.
- [161] D. J. As, S. Potthast, J. Schörmann, S.F Li, K. Lischka, H. Nagasawa, and M. Abe. Molecular Beam Epitaxy of Cubic Group III-Nitrides on Free-Standing 3C-SiC Substrates. *Materials Science Forum*, 527-529:1489–1492, 2006.

Danksagung

Abschließend gilt es noch Dank zu sagen all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich danke

- Prof. Dr. Heinz Kalt für die Übernahme der Erst-Korrektur und die guten Gespräche über die Fortschritte der Arbeit,
- Prof. Dr. Daniel M. Schaadt für die Möglichkeit in der Gruppe „Molekularstrahlepitaxie“ mitzuwirken, die Unterstützung während des Projektes und die vielen ziel führenden Gespräche sowie für das Management des Forschungsprojektes,
- Heinrich Reimer für den ständigen Einsatz für die MBE-Anlage und die Unterstützung bei allen technischen Fragen und Problemen,
- Dr. Christoph Sürgers für den unermüdlichen Einsatz für die SQUID-Messungen und die vielen interessanten Gespräche,
- Dr. Ralf Schuber für die hervorragende Zusammenarbeit am ESRF und die vielen Diskussionen über Cu-dotiertes GaN,
- Prof. Dr. Liuwen Chang und Teng-Shin Huang für die gute Kollaboration im Rahmen der TEM Analyse,
- Dr. Mathieu Helfrich für eine Wohlfühlathmosphäre in unserem Büro sowie auf Konferenzen und für das Korrekturlesen dieser Arbeit,
- Dr. Gerda Fischer für die Durchführung der SQUID Messungen,
- Michael Maschek und Omar Tanirah, die beide als Diplomand/Master-Student eine gute Arbeit abgeliefert haben,
- allen Mitgliedern und Ehemaligen der MBE Gruppe, namentlich Dr. Dongzhi Hu, Yunhua Wu, Ruoli Wang, Raimund Vöhringer, Yu-Chi Hsu, und Dr. Yen-Liang Chen für ein gutes Gruppenklima,
- Stephan Hermanutz, Sebastian Diebold, Dr. Jürgen Barnstedt und Dr. Nobert Kappelmann für die interessante Kollaboration im Rahmen des UV-Detektor-Projektes,
- dem freundlichen Organisation-Team des CFN für die Unterstützung bei Verwaltungsangelegenheiten,
- und schließlich allen, aber natürlich insbesondere meiner Frau und Familie, die mich auf diesem Wege unterstützt und es mit mir stets ausgehalten haben.