

Laserinduzierte reaktive Epitaxie (LIRE) von Galliumnitrid

Von dem Fachbereich Physik
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Michael Helmuth Gross
geboren am 16.10.1965 in Villingen im Schwarzwald

2002

Referent: Prof. Dr. rer. nat. M. Henzler

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. J. Graul
Prof. Dr. rer. nat. H. Opower

Tag der Promotion: 20.12.2001

Zusammenfassung

Schlagwörter: Galliumnitrid, Epitaxie, Laserablation

Michael Helmuth Gross

Institut für Festkörperphysik, Abt. Oberflächen, Universität Hannover

Laserinduzierte reaktive Epitaxie (LIRE) von Galliumnitrid

Eine neue Wachstumsmethode für epitaktische Gruppe III-Nitridschichten wird untersucht, die sogenannte *laserinduzierte reaktive Epitaxie* kurz LIRE. Dabei handelt es sich um ein Verfahren welches auf der Ablation von reinen Metallen mittels Picosekunden-Laserpulsen in einer molekularen Stickstoffatmosphäre beruht. Das beim Ablationsvorgang erzeugte Plasma wird sowohl mit Massen- als auch mit optischer Spektroskopie analysiert. Ferner wird eine parametrische Untersuchung an Hand des Wachstumsverhaltens und der Eigenschaften von Galliumnitridschichten durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen werden mit den Vorhersagen des stationären Drei-Zonen-Modells für die Laserablation und der Taylor-Sedov-Theorie für Punktexplosionen in einem Gas verglichen. Es zeigt sich, daß beide Modellvorstellungen eine qualitativ richtige Beschreibung des LIRE-Verfahrens liefern. Dabei wird das stationäre Drei-Zonen-Modell, welches ursprünglich für die Ablation mittels Millisekunden-Laserpulsen aufgestellt wurde, für die Beschreibung der Ablation mittels Picosekunden-Laserpulsen modifiziert.

Abstract

Keywords: gallium nitride, epitaxy, laser ablation

Michael Helmuth Gross

Institute of Solid State Physics, Surfaces Science section, University of Hannover

Laser induced reactive epitaxy (LIRE) of gallium nitride

A new growth method for epitaxial group-III nitride films the so called *laser induced reactive epitaxy* is investigated. This growth method is based on the ablation of pure metals with picosecond laser pulses in a molecular nitrogen atmosphere. The plasma created by the laser ablation is analysed by mass and optical spectroscopy. Additionally parametrical investigations of the growth behaviour and the properties of the gallium nitride films are made. The results are compared with the predictions made by the stationary three zone model of laser ablation and the Taylor-Sedov theory of point explosions in a gaseous medium. It is shown that both theories result in a quantitatively correct picture of the LIRE process. Hereby the stationary three zone model, which was originally developed for ablation processes with millisecond laser pulses, is modified for the description of processes with picosecond laser pulses.

Laserinduzierte reaktive Epitaxie (LIRE) von Galliumnitrid

Abkürzungsverzeichnis	4
I Einleitung	6
II Eigenschaften der Gruppe III-Nitride	8
II.1 Struktur	8
II.2 Thermische und chemische Stabilität	10
II.3 Polarität, spontane und piezoelektrische Polarisation	11
III Wachstumsverfahren für Gruppe III-Nitride	13
III.1 Substrate für die Epitaxie von Gruppe III-Nitriden	13
III.2 Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOCVD)	16
III.3 Molekularstrahlepitaxie (MBE)	18
IV Die laserinduzierte reaktive Epitaxie (LIRE)	21
IV.1 Das LIRE-Verfahren	21
IV.2 Aufbau einer LIRE-Wachstumschamber	23
IV.3 Das Lasersystem	28
V Physikalische Grundlagen des LIRE-Verfahrens	31
V.1 Laserinduzierte Wechselwirkungen	31
V.1.1 Optische Eigenschaften der Gruppe III-Metalle	31
V.1.2 Laserabtrag mit kleinen Intensitäten	35
V.1.3 Laserabtrag mit Plasmabildung-Das stationäre Drei-Zonen-Modell	38
V.1.3.a Mechanismus der Plasmabildung	38

V.1.3.b Das stationäre Drei-Zonen-Modell im Fall dünner Plasmen	41
V.1.3.c Das stationäre Drei-Zonen-Modell im Fall dichter Plasmen	45
V.1.3.d Modifiziertes stationäres Modell für den LIRE-Prozeß	46
V.1.4 Ausbreitungscharakteristik der Ablationswolke	49
V.1.5 Tröpfchen- und Partikelbildung	50
V.1.5.a Subsurface Heating	50
V.1.5.b Inhomogenitäten des Targetmaterials	51
V.1.5.c Ablationsdruck	52
V.1.6 Wechselwirkung zwischen Plasma und Reaktivgas	53
V.2 Mechanismen des Schichtwachstums	59
V.2.1 Wachstumsmoden	59
V.2.2 Teilchenenergie auf der Substratoberfläche	61
V.2.3 Einfluß der Depositionsrate	62
VI Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	64
VI.1 Spektroskopische Untersuchungen	64
VI.1.1 Nachweis der beim LIRE-Prozess entstehenden Spezies	64
VI.1.2 Einfluß des Stickstoffdrucks	66
VI.1.3 Einfluß der Leistungsdichte des Lasers	72
VI.2 Einfluß der Versuchsparameter auf die Wachstumsrate	78
VI.2.1 Intensität der Laserstrahlung	78
VI.2.2 N ₂ -Gasdruck	84
VI.2.3 Substrattemperatur	86
VI.3 Eigenschaften der GaN-Filme	89
VI.3.1 Überblick über die Verwendeten Charakterisierungsmethoden	89

VI.3.2 Wachstum unter Ga-reichen und N-reichen Bedingungen	90
VI.3.2.a Untersuchung der Schichtmorphologie und der chemischen Zusammensetzung	91
VI.3.2.b Kristalline Qualität und Lumineszenzuntersuchungen	93
VI.3.2.c Elektronische Eigenschaften der GaN-Schichten	97
VI.3.3 Einfluß der Substrattemperatur auf die Schichtstruktur	101
VI.3.4 GaN-Wachstum auf Saphir (0001) und 6H-SiC (0001)	105
VII Zusammenfassung	109
VII.1 Der LIRE-Prozess	109
VII.2 Eigenschaften der GaN-Filme	110
VIII Literaturverzeichnis	111
Danksagung	120
Lebenslauf	122

Abkürzungsverzeichniss

2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
AFM	atomic force microscope
BE	Blaue Emission
CCD	charge coupled device
CL	Kathodolumineszenz
CVRP	Chemischer Gasphasenreaktionsprozess
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DSP	Dünnschicht-Polarisator
DZM	Drei-Zonen-Modell
ECR	electron cyclotron resonance
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
ERD	Elastische Rückstreudetektion
FWHM	full width half maximum
GL	Gelbe Lumineszenz
HTHP	Hochtemperatur-Hochdruck-Verfahren
HV	Hochvakuum
HVPE	Hydrid-Gasphasenepitaxie
IR	Infrarot
IR-RTI	infra red radiation transmission intensity
KF	Kontaktfront
LBL	layer-by-layer
LD	Laserdiode
LED	Leuchtdiode
LEEBI	low energy electron beam irradiation
LIRE	Laserinduzierte reaktive Epitaxie
MBE	Molekularstrahlepitaxie
ML	Monolage
MOCVD	Metallorganische-Gasphasenepitaxie
MSIBD	Massenseparierte Ionenstrahl-Deposition
MSM	Modifiziertes, stationäres Modell
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer

REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
RF	radio frequency
RHEED	reflective high energy electron defraction
RMS	root mean square
RT	Raumtemperatur
SF	Stoßfront
SIMS	Sekundärionen-Masenspektroskopie
STM	scanning tunnel microscope
TED	Transmissionselektronen-Beugung
TEG	Triethylgallium
TEM	Transmissionselektronen-Mikroskop
TEM-Mode	Transversale, elektomagnetische Mode
TTBA	Tritertiäres Butylaluminium
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
YAG	Ythrium-Aluminium-Granat
YBCO	Ythrium-Barium-Cuprat

I. Einleitung

Die Gruppe III-Nitride AlN, GaN und InN gelten heute als das vielversprechendste Materialsystem für die Realisierung optoelektronischer Hochleistungsbaulemente. Ihre elektronischen Bandlücken von 6.2 eV, 3.4 eV und 1.9 eV und ihre Mischbarkeit untereinander, ermöglichen die Herstellung von Leuchtdioden (LED's) und Laserdioden (LD's) die einen Wellenlängenbereich vom Ultraviolett bis zum Roten abdecken. Seit Mitte der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts ist die Herstellung von blau, grün und gelb emittierenden LED's und von blau emittierenden LD's auf Galliumnitridbasis möglich [1, 2]. Aufgrund des Fehlens geeigneter Substratmaterialien für ein homoepitaktisches Wachstum, sowie des anfänglichen Fehlens geeigneter Ausgangsmaterialien und Wachstumsverfahren standen der Realisierung solcher Bauelemente zunächst viele wachstumstechnische Schwierigkeiten im Weg. Auch erwies sich die Herstellung p-dotierter Halbleiterschichten als problematisch. Obwohl mit der Entwicklung der Metallorganischen-Gasphasenepitaxie (MOCVD) sowie der Molekularstrahlepitaxie (MBE) ein großer Teil der Schwierigkeiten inzwischen überwunden ist, konzentriert sich ein Teil der Forschung auf dem Gebiet der Gruppe III-Nitride nach wie vor auf die Verbesserung oder Neuentwicklung von Wachstumsmethoden. Eine Motivation besteht z. B. darin, die toxischen Ausgangsstoffe der Gruppe III-Nitride bei der Herstellung mit MOCVD zu umgehen.

Eine Reihe von Forschungsgruppen beschäftigte sich in den letzten Jahren mit laserinduzierten Wachstumsverfahren für Gruppe III-Nitride [3, 4, 5, 6]. Dabei wurden in der Regel Targets aus keramischen Gruppe III-Nitridverbindungen, mittels intensiver Laserstrahlung, in einer Vakuumkammer verdampft und auf einem Substrat als Nitridfilm abgeschieden. Bei den verwendeten Lasersystemen handelte es sich entweder um Excimer- oder Nd:YAG-Laser, die gepulste Strahlung, mit einer Pulsdauer von etwa $\tau_{Puls} \approx 10^{-8} \text{ sec}$, einer Pulsenergie von $E_{Puls} \approx 0.1 \text{ J}$ und einer Pulswiederholungsrate von ungefähr $\nu_{Rep} \approx 10 \text{ Hz}$, aussenden. Diese Wachstumsverfahren bestechen durch einen, im Vergleich zur MBE und MOCVD, einfachen Aufbau und durch die Verwendung ungiftiger Ausgangsstoffe. Allerdings weisen Sie auch einige gravierende Nachteile auf. So enthalten die keramischen Gruppe III-Nitridverbindungen die als Ausgangsstoffe für die Halbleiterschichten dienen, einen hohen Grad an Verunreinigungen. Außerdem zeigt sich, daß beim Materieabtrag mit den beschriebenen Laserpulsen, Tröpfchen und Partikel aus den Targets herausgeschleudert werden und auf die Substrat- bzw. Schichtoberfläche gelangen [7]. Dieser Effekt hängt mit dem von der aufsteigenden, abgetragenen Targetmaterie auf die Targetoberfläche ausgeübten Rückstoßdruck zusammen. Der Rückstoßdruck und damit die Partikel- und Tröpfchenbildung nimmt mit der Pulsenergie und der Pulsdauer ab (siehe Kapitel V.1.5.c).

Am Institut für Technische Physik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt DLR in Stuttgart wurde ein Wachstumsverfahren für die Herstellung von Gruppe III-Nitrid-Halbleiterschichten entwickelt, welches auf der Laserablation eines reinen, metallischen Gruppe III-Targets in einer Stickstoffatmosphäre basiert. Dieses Verfahren wird als *laserinduzierte reaktive Epitaxie* (LIRE) bezeichnet. Als Energiequelle für den Prozeß wird ein Pikosekunden-Lichtpulse emittierendes Nd:YAG-Lasersystem verwendet. Die zeitliche Länge der Pulse liegt bei $\tau_{Puls} = 30 \text{ psec}$ und die Pulswiederholungsrate im Bereich $\nu_{Rep} = 2000 \text{ Hz} - 3000 \text{ Hz}$. Bei einer mittleren Laserleistung von bis zu $P_{Laser} = 6 \text{ W}$ ergeben sich damit Pulsenergien von maximal $E_{Puls} = 3 \text{ mJ}$ [8]. Durch die Wahl der Ausgangsmaterialien und des Lasersystems konnten die angesprochenen Nachteile laserinduzierter Wachstumsverfahren beseitigt werden.

Ziel dieser Arbeit ist zum einen die Untersuchung des LIRE-Verfahrens hinsichtlich seiner Eignung als Wachstumsmethode zur Herstellung epitaktischer Gruppe III-Nitrid-Halbleiterschichten, zum anderen eine physikalische Beschreibung des Prozesses, insbesondere der Laserablation mit Pikosekunden-Laserpulsen. Die Untersuchungen werden an Hand von spektroskopischen Messungen und Wachstumsexperimenten durchgeführt. Bei den Wachstumsexperimenten werden epitaktische GaN-Sichten auf Saphir (0001) und Si-face 6H-SiC (0001) gewachsen. Die Ergebnisse werden dann mit Hilfe der, Ende der 60er-Jahre entwickelten, stationären Modelle für den Laserabtrag [9, 10] und der Taylor-Sedov-Theorie [11, 12], für Punktexplosionen in einem Gas, interpretiert. Für die Beschreibung des Laserabtrags mit Pikosekunden-Laserpulsen werden die bestehenden stationären Modelle für den Laserabtrag modifiziert.

II Eigenschaften der Gruppe III-Nitride

Unter den Gruppe III-Nitriden versteht man allgemein die drei Verbindungen AlN, GaN und InN. Ihre herausragenden Eigenschaften sind die im Vergleich zu anderen III-V-Halbleitern großen, direkten Bandlücken von 1.9 eV für α -InN, über 3.4 eV für α -GaN bis hin zu 6.2 eV für α -AlN. Vor allem aber lässt sich prinzipiell durch Bildung der Mischverbindungen AlGaIn, InGaIn und AlInIn die Bandlücke im Bereich zwischen 1.9 eV und 6.2 eV kontinuierlich einstellen. Mit lichtemittierenden Dioden (LED's) und Laser-Dioden (LD's) auf der Grundlage von Gruppe III-Nitriden lässt sich demnach der gesamte sichtbare Spektralbereich ab etwa 650 nm bis hinein in den ultravioletten Bereich bei 200 nm abdecken. Die genannten Gründe führten dazu, daß sich in den letzten 10 Jahren das Hauptaugenmerk der Gruppe III-Nitrid-Forschung auf deren optoelektronische Eigenschaften richtete [1, 2, 3]. Wegen der großen thermischen Stabilität, chemischen Resistenz und hohen Wärmeleitfähigkeit von AlN und GaN eignen sich Gruppe III-Nitride darüber hinaus auch als Sensormaterial zur Kontrolle von Verbrennungsprozessen [4]. In jüngster Zeit hat auch die Eigenschaft der Gruppe III-Nitride zur Ausbildung spontaner und piezoelektrischer Polarisierung viel wissenschaftliches Interesse hervorgerufen, da dies zusammen mit der hohen Elektronen-Driftgeschwindigkeit in GaN die Realisierung von Hochleistungs- und Hochfrequenztransistoren ermöglicht [5, 6].

Im Zusammenhang mit den bereits genannten Verbindungen wird das Gruppe III-Nitrid BN weitestgehend ignoriert. Bornitrid weist zwar mit 6.0 eV eine ähnlich große Bandlücke wie AlN auf, lässt sich aber im Gegensatz zu diesem nur schlecht mit GaN mischen. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Tatsache, daß die thermodynamisch stabilen Phasen von GaN (wurtzitisch) und BN (graphitisch) nicht identisch sind [7, 8, 9]. Darüber hinaus lässt sich zur Zeit BN lediglich als nanokristallines Material synthetisieren, welches für die Herstellung von elektronischen Bauelementen ungeeignet ist [10]. Fischer und Schröter berichteten 1910 von der Herstellung von Thalliumnitrid. Die Verbindung wurde in Form eines schwarzen, thermisch instabilen Pulvers synthetisiert [11]. Forschungen auf diesem Gebiet werden zum einen durch die geringe thermische Stabilität der Verbindung, zum anderen durch die große Toxizität des Thalliums behindert [12].

II.1 Struktur

Die Gruppe III-Nitride weisen im Vergleich zu anderen III-V-Verbindungen einen vergleichsweise hohen Ionisationsgrad der Bindung auf [40], d. h. die Bindung erfolgt über Coulomb-Anziehung zwischen dem Anion N^{3-} und den Kationen Al^{3+} , Ga^{3+} und In^{3+} . Thermodynamisch stabil für alle drei Verbindungen ist die hexagonale Wurtzitstruktur (α -Phase), während die kubische Zinkblendestruktur (β -Phase) metastabil ist. Darüber hinaus existieren für AlN und GaN noch kubische Hochdruckmodifikationen. AlN liegt bei Drücken über 23 GPa und GaN bei Drücken über 47 GPa in der NaCl-Struktur vor [13, 14, 15, 16]. In Abb. II.1 sind die Gitter dieser drei Phasen zu sehen. Unterschiedliche Kationen und unterschiedliche Ionenradien führen bei den drei Gruppe III-Nitriden zu Differenzen hinsichtlich der Gitterkonstanten und Bindungsenergien. Die im Vergleich zu klassischen III-V-Halbleitern hohen Bindungsenergien der Nitride haben entsprechend große Bandlücken zur Folge. In Tabelle II.1 werden die Zahlenwerte der oben genannten Größen zusammengefaßt und mit den Werten für GaAs verglichen.

Sowohl die α -Phase wie auch die β -Phase lassen sich als Abfolge von hexagonalen Doppelschichten aus Ga und N beschreiben. Die Stapelsequenz lautet für die Wurtzitstruktur

ABABAB entlang der hexagonalen c-Achse und für die Zinkblendestruktur ABCABCABC entlang der kubischen Raumdiagonalen. Die Tatsache, daß sich die beiden Phasen nur in der Stapelfolge unterscheiden hat zwei Konsequenzen. So können aufgrund von Wachstumsfehlern, z. B. infolge von Stapelfehlern, sowohl die α - wie auch die β -Phase nebeneinander in einem Kristall existieren, was die Herstellung phasenreiner Kristalle erschwert. Zum anderen kann aber durch die Wahl geeigneter Wachstumsbedingungen die β -Phase auch unter Bedingungen stabilisiert werden, unter denen thermodynamisch gesehen nur die α -Phase auftreten dürfte [17]. Das Wachstum der kubischen Phase ist unter bestimmten Aspekten erwünscht. Zum Beispiel können bei kubischen Kristallen glattere Spaltflächen erzeugt werden als dies bei hexagonalen Kristallen der Fall ist. Spaltflächen dienen bei Laserdioden als Spiegel für den Laser-Resonator. Ihre Qualität ist mitentscheidend für den Wirkungsgrad der Diode [18].

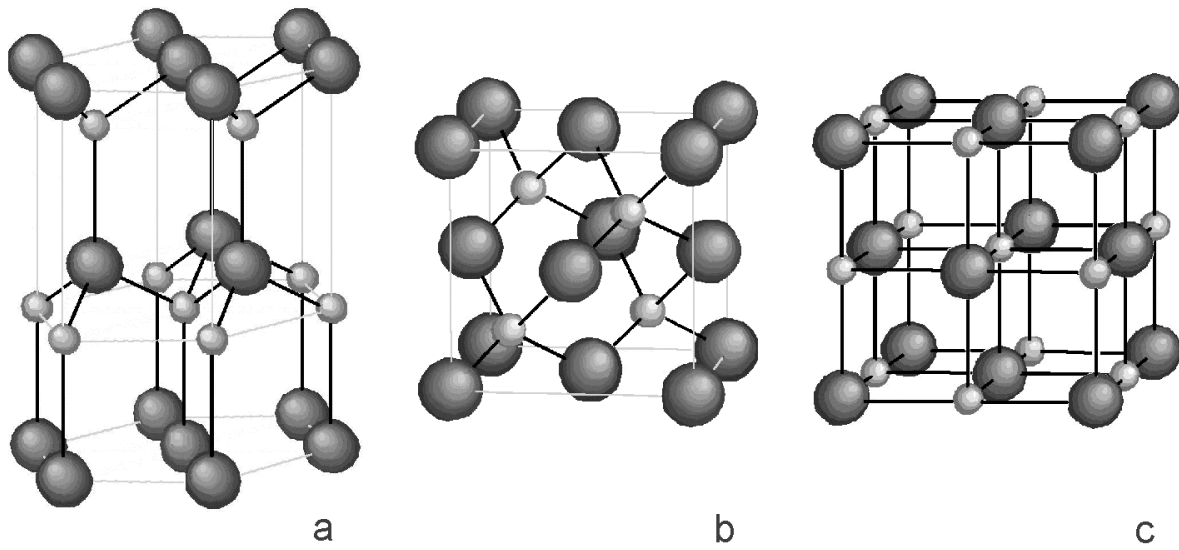


Abb. II.1: Die drei Strukturen in denen Gruppe III-Nitride kristallisieren (Stickstoff: helle Atome; Gruppe III-Element: dunkle Atome). **a)** Hexagonale Wurtzitstruktur (α -Phase), **b)** Kubische Zinkblendestruktur (β -Phase) und **c)** Kubische NaCl-Struktur (Hochdruckmodifikation).

	α -AlN	α -GaN	α -InN	α -GaAs
$r_{Kation} [\text{\AA}]$	0.39 [19]	0.47 [19]	0.79 [19]	-
$a_0 [\text{\AA}]$	3.112 [22]	3.189 [22]	3.54 [22]	5.65325 [20]
$c_0 [\text{\AA}]$	4.982 [22]	5.185 [22]	5.705 [22]	-
$E_B [\text{eV}]$	2.88 [21]	2.20 [21]	1.93 [21]	1.625 [22]
$E_G [\text{eV}]$	6.2 [23]	3.44 [23]	1.89 [23]	1.42 [23]

Tab. II.1: Ionenradien r_{Kation} , Gitterkonstanten a_0 und c_0 , Bindungsenergien E_B und Bandlücken E_G der Gruppe III-Nitride im Vergleich zu Galliumarsenid.

II.2 Thermische und chemische Stabilität

Aufgrund ihrer relativ großen Bindungsenergien (Tab. II.1) besitzen die Gruppe III-Nitride eine hohe thermische Stabilität. Die thermische Zersetzungsreaktion bei Nitriden erfolgt dabei in folgender Weise:



M steht für die drei Metalle Al, Ga und In und die Buchstaben s , l und g geben den Aggregatzustand (s =fest, l =flüssig, g =gasförmig) der jeweiligen Verbindung an. Der Gleichgewichtspartialdruck von N_2 folgt für Drücke unterhalb 0.1 GPa der Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$p(T) = p_0(T_0) \exp(-\delta Q/(k_B T)) \quad \text{Gl. II.2}$$

Die Größe δQ bezeichnet dabei die Verdampfungswärme, die aufgewendet werden muß um vom Druck p_0 auf den Druck p zu kommen. Für große Drücke weichen die Dampfdruckkurven von InN und GaN auf Grund des nicht idealen Charakters von N_2 von Gl. II.2 ab. Dies hat zur Konsequenz, daß die Schmelztemperaturen der Gruppe III-Nitride über 2000 K liegen [24]. Die hohen Druck- und Temperaturwerte verhindern die Herstellung von großen Einkristallen aus der schmelzflüssigen Phase wie das bei GaAs der Fall ist. Damit stehen auch keine großflächigen Substrate für die Homoepitaxie von Gruppe III-Nitriden zur Verfügung. Die Zersetzungstemperaturen unter Vakuum für AlN, GaN und InN betragen 1040 °C, 850 °C und 630 °C und sind damit zum Teil erheblich größer als die anderer III-V-Halbleiter. Mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers wurden von Ambacher et al. die N-Flüsse bei der thermischen Zersetzung von Gruppe III-Nitrid-Filmen bestimmt. Dabei wurde für die Abhängigkeit des Flusses $\Phi(T)$ folgender Zusammenhang gefunden:

$$\Phi(T) \propto \exp(-E_{aktiv}/(k_B T)) \quad \text{Gl. II.3}$$

Die Größe E_{aktiv} gibt dabei die Aktivierungsenergie für die thermische Zersetzung im Vakuum an [25]. Mittels Gl. II.3 lassen sich damit die Stickstoffflüsse ermitteln, die benötigt werden um die Oberfläche eines Nitrids bei einer bestimmten Temperatur im Vakuum zu stabilisieren. Dieser Sachverhalt spielt insbesondere bei der Molekularstrahlepitaxie (MBE) eine wichtige Rolle. In Abb. II.2 sind die Verläufe der Stickstoffflüsse bei der Zersetzung im Vakuum als Funktion der Temperatur dargestellt. Tab. II.2 faßt die Werte für die thermische Stabilität der Gruppe III-Nitride zusammen und stellt den Vergleich zu GaAs her.

	α -AlN	α -GaN	α -InN	α -GaAs
T_S [°C]	3487 [24]	2791 [24]	2146 [24]	1240 [23]
T_Z [°C]	1040 [25]	850 [25]	630 [25]	600
E_{aktiv} [eV]	4.3 [25]	3.9 [25]	3.5 [25]	-

Tab. II.2: Schmelztemperatur T_S , Zersetzungstemperatur T_Z und Aktivierungsenergie E_{aktiv} für die thermische Zersetzung der Gruppe III-Nitride. Die Werte der Schmelztemperatur gelten für das thermodynamische Gleichgewicht. Sowohl T_Z als auch E_{aktiv} beziehen sich auf die Zersetzung im Vakuum. Zum Vergleich werden die Werte von T_S und T_Z für GaAs ebenfalls aufgeführt.

Neben der thermischen Stabilität weisen die Gruppe III-Nitride aufgrund ihrer großen Bindungsenergie auch eine hohe chemische Resistenz auf. Bei Raumtemperatur wird mit Ausnahme von KOH in Verbindung mit AlN keine nennenswerte Reaktion mit wässrigen Lösungen von Säuren und Basen beobachtet. Die bei AlN erreichten Ätzzraten betragen etwa 10^5 Å/min [26]. Bei einkristallinen GaN-Filmen wurde festgestellt, daß KOH und NaOH Oberflächen mit (0001̄)-Polarität anätzen, während Oberflächen mit (0001)-Polarität keine Reaktion zeigen [27]. Im Fall von InN wurden für wässrige Lösungen von KOH und NaOH bei 60 °C Ätzzraten von etwa 100 Å/min festgestellt [28]. Allerdings hängen Ätzzraten und Reaktionsverhalten sehr stark von der Kristallqualität der untersuchten Proben ab. Tendenziell zeigen Proben mit guter Qualität, auch in heißen, wässrigen Lösungen von Säuren und Basen praktisch keine Zersetzung [29]. Aus diesem Grund wird bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen auf GaN-Basis auf Ionenätzverfahren und mit UV-Strahlung unterstütztes Naßätzen zurückgegriffen [30, 31].

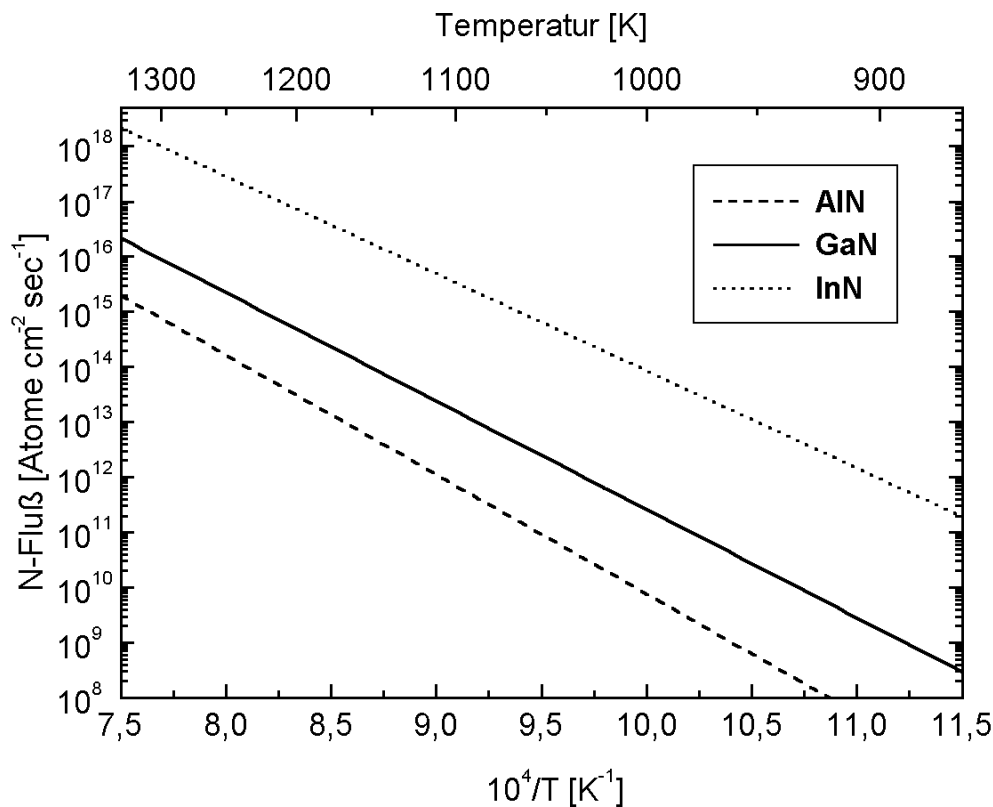


Abb. II.2: Stickstoffflüsse bei der thermischen Zersetzung von Gruppe III-Nitriden im Vakuum nach Referenz [25].

II.3 Polarität, spontane und piezoelektrische Polarisation

Aufgrund fehlender Inversionssymmetrie der Wurtzit- wie auch der Zinkblendestruktur treten sowohl in der α -Phase wie in der β -Phase der Gruppe III-Nitride polare Achsen auf. Man unterscheidet die Polarität nach der Reihenfolge der Anionen (N^{3-}) und Kationen (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) in der hexagonalen Doppelschicht. Im Fall von wurtzitischem GaN ist die [0001]-Richtung entlang der c-Achse dadurch ausgezeichnet, daß sich Ga^{3+} innerhalb der Doppelschicht über N^{3-} befindet. Aufgrund der Polarität zeigen die Oberflächen von Gruppe III-Nitrid-Filmen unterschiedliches physikalisches und chemisches Verhalten. So weisen

epitaktische GaN-Schichten mit einer (0001̄)-Oberfläche im Mittel eine deutlich rauhere Morphologie und eine größere Ätzrate bei der Behandlung mit Säuren und Laugen auf als Schichten mit einer (0001)-Oberfläche [32, 33]. Nach einer Studie von Neugebauer et al. zeigen (0001̄)-Oberflächen darüber hinaus eine größere Affinität hinsichtlich Sauerstoffeinbau als (0001)-Oberflächen [34]. Da Sauerstoff in GaN ein flaches Donatorniveau ausbildet, beeinflusst so die Polarität die Hintergrund-Ladungsträgerkonzentration [35]. Für die Dotierung von Halbleiterschichten wird eine möglichst geringe Hintergrund-Ladungsträgerkonzentration angestrebt.

Eine weitere wichtige Konsequenz der Polarität von Gruppe III-Nitriden ist die Ausbildung spontaner und piezoelektrischer Polarisierung im Kristall. Die Absolutwerte für die piezoelektrischen Konstanten sind dabei bis zu zehnmal größer als die entsprechenden Werte von klassischen III-V- und II-VI-Verbindungen [36]. Neben der Polarität hängt die piezoelektrische Polarisierung von der Verspannung des Kristalls ab. Besonders wichtig wird die spontane und piezoelektrische Polarisierung bei Heterostrukturen wie AlGaIn/GaN/AlGaIn. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von GaN und AlGaIn erfolgt, beim Abkühlen der Struktur nach dem Wachstum, eine biaxial kompressive Verspannung. Die dadurch erzeugte piezoelektrische Polarisierung führt zusammen mit der spontanen Polarisierung in der GaN-Schicht zu einer elektrischen Feldstärke in der Größenordnung von 10^6 V/cm [37]. Dadurch nimmt die Rekombinationswahrscheinlichkeit von Elektron-Loch-Paaren in der GaN-Schicht ab, da sie nach ihrer Erzeugung durch das Feld räumlich getrennt werden [38]. Ein solches Verhalten ist im Fall von optoelektronischen Bauelementen unerwünscht, da auf diese Weise die Erzeugung von elektromagnetischer Strahlung durch Elektron-Loch-Rekombination herabgesetzt wird. Allerdings häufen sich infolge der unterschiedlichen Polarisierung der AlGaIn-Schichten im Vergleich zu der GaN-Schicht an den beiden AlGaIn/GaN-Grenzflächen Elektronen bzw. Löcher an. Dieser Sachverhalt kann bei der Realisierung von Feldeffekt-Transistoren ausgenutzt werden [39].

III Wachstumsverfahren für Gruppe III-Nitride

Als erstes Gruppe III-Nitrid wurde AlN 1862 von F. Briegleb und A. Geuther synthetisiert, indem N_2 -Gas über geschmolzenes Aluminium geblasen wurde [1]. 1910 berichteten Fischer und Schröter über die Herstellung von InN. Das Material wurde erzeugt, indem eine elektrische Bogenentladung durch eine Mischung aus flüssigem Stickstoff und flüssigem Argon geleitet wurde, wobei Indium als Elektrodenmaterial diente [2]. Als letztes Gruppe III-Nitrid wurde 1932 GaN von W. C. Johnson und Mitarbeiter dargestellt. Sie wendeten dabei eine ähnliche Methode wie Briegleb und Geuter an. Statt molekularem Stickstoff wurde jedoch Ammoniak als Stickstoffquelle verwendet [3]. In allen drei Fällen wurden die Nitride in Form von polykristallinem Pulver synthetisiert. Erst zu Beginn der siebziger Jahre gelang die Herstellung von einkristallinen Gruppe III-Nitridfilmen mittels Hydrid-Gasphasenepitaxie (HVPE) [4]. Seither wurde eine beträchtliche Anzahl an verschiedensten Wachstumsverfahren zur Herstellung von Gruppe III-Nitriden angewandt, z. B. das Hochtemperatur-Hochdruck-Verfahren (HTHP) [5], reaktives Sputtern [6], Molekularstrahlepitaxie (MBE) [7], Metallorganische-Gasphasenepitaxie (MOCVD) [8] und Massenseparierte Ionenstrahl-Deposition (MSIBD) [9]. Diese Wachstumsverfahren lassen sich generell in zwei Gruppen einteilen, zum einen in Verfahren bei denen das Kristallwachstum in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtes erfolgt, zum anderen in Prozesse in denen das Wachstum außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts stattfindet. Die bei der Herstellung von epitaktischen Gruppe III-Nitridfilmen am häufigsten eingesetzten Vertreter beider Gruppen sind, bei den Gleichgewichtsprozessen die MOCVD und bei den Nichtgleichgewichtsprozessen die MBE. Beide Prozesse werden beim Wachstum von Multischichten für die Herstellung von Halbleiterbauelementen eingesetzt [10, 11]. Beim Wachstum einkristalliner Filme stellt sich das Problem der geeigneten Substratwahl, unabhängig von den thermodynamischen Randbedingungen des Wachstumsprozesses.

III.1 Substrate für die Epitaxie von Gruppe III-Nitriden

Das ideale Substrat für das Aufwachsen epitaktischer Schichten besteht immer aus dem gleichen Material wie die Schicht selbst. In diesem Fall lassen sich am einfachsten wichtige Randbedingungen für das epitaktische Wachstum erfüllen, wie z. B. identische Gitterkonstanten und thermische Ausdehnungskoeffizienten. Sind Substratmaterial und Schichtmaterial identisch spricht man von Homoepitaxie [12]. Wie schon unter Kapitel II.2 erwähnt, ist es aufgrund der hohen Temperatur- und Stickstoff-Partialdruckwerte am Schmelzpunkt der Gruppe III-Nitride nicht möglich Einkristalle aus der schmelzflüssigen Phase nach dem Bridgman- oder Czochralski-Verfahren zu ziehen [13]. Diese Verfahren werden bei der Herstellung von großen Silizium- und GaAs-Einkristallen für die Substratherstellung verwendet. Mit Hilfe des HTHP-Verfahrens ist es Porowski und Mitarbeitern gelungen GaN-Einkristalle zu wachsen, die eine Ausdehnung von etwa 1 cm aufweisen und damit als Substratmaterial prinzipiell einsetzbar sind [14]. Eine weitere Methode für die Herstellung von Substraten für die Homoepitaxie der Gruppe III-Nitride stellt das Wachsen von mehreren 100 μm dicken GaN-Schichten auf Saphir mittels HVPE dar. Durch Bestrahlung der Schicht mit Laserlicht von der Saphir-Seite her kann die GaN-Schicht vom Saphir abgelöst und so selbst als Substrat verwendet werden [15]. Die allgemeine Verwendung solcher Substrate für die Homoepitaxie von Gruppe III-Nitride wird noch durch eine Reihe von Problemen behindert. So sind die mit dem HTHP-Verfahren gewachsenen Kristalle mit einer Fläche von weniger als 1 cm^2 verglichen mit üblichen Substratmaterialien, die Ausdehnungen von 5 cm bis 10 cm aufweisen, recht klein. Ferner ist die

Wachstumsgeschwindigkeit beim HTHP-Verfahren gering. Die Versuchsdauer beim HTHP-Prozess beträgt etwa 20 h, wobei der Durchmesser des Reaktionsvolumens bei 14 mm liegt [5]. Sowohl beim HTHP- als auch beim HVPE-Verfahren tritt nach dem Wachstum der Kristalle bzw. Kristallfilme das Problem der Behandlung der für das Epiwachstum vorgesehenen Oberflächen auf. Die Seite des Substrates auf der das Schichtwachstum stattfinden soll muß atomar glatt und frei von Verunreinigungen sein. Aufgrund der unter Kapitel II.2 beschriebenen chemischen Resistenz der Gruppe III-Nitride gestaltet sich die Nachbehandlung der Oberflächen von GaN-Substraten jedoch schwierig.

Aus diesen Gründen wird beim Schichtwachstum von Gruppe III-Nitriden weitestgehend auf Substrate zurückgegriffen, die aus einem anderen Material bestehen als die aufwachsende Schicht, sich dafür aber als Einkristalle besser wachsen und bearbeiten lassen. Bei dieser als Heteroepitaxie bezeichneten Methode spielen der Gittertyp, die Gitterkonstanten und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substratmaterials eine wichtige Rolle. Im Allgemeinen treten bezüglich dieser Größen mehr oder weniger starke Unterschiede zwischen Substrat- und Schichtmaterial auf. Quantitativ wird der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten über die Gitterfehlانpassung angegeben. Die Gitterfehlانpassung gibt den prozentualen Unterschied zwischen den jeweils parallel liegenden Identitätsperioden von Schicht und Substrat an. Der Wert der Gitterfehlانpassung hängt neben dem Gittertyp und den Gitterkonstanten der beiden kristallinen Materialien noch von ihrer Orientierung zueinander ab. Da die Wachstumstemperaturen für epitaktische Kristallschichten in der Regel weit über der Raumtemperatur liegen, tritt noch eine zusätzliche Gitterfehlانpassung während des Wachstums infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Kristallschicht auf [16]. Neben der strukturellen Kompatibilität muß das Substratmaterial den chemischen und thermischen Belastungen während des Wachstumsprozesses standhalten können. Im Fall der Gruppe III-Nitride werden die oben aufgeführten Kriterien am besten von Saphir (Al_2O_3) und 6H-SiC erfüllt.

	Gitterkonstanten [$\text{\AA}$]	therm. Ausdehnungskoeff. [K^{-1}]	$\Delta d/d$ [%]
α -GaN	$a_0 = 3.189$ $c_0 = 5.185$	$5.59 \cdot 10^{-6}$ $3.17 \cdot 10^{-6}$	0
Al_2O_3	$a_0 = 4.758$ $c_0 = 12.991$	$7.3 \cdot 10^{-6}$ $8.1 \cdot 10^{-6}$	-13.9
6H-SiC	$a_0 = 3.081$ $c_0 = 15.092$	$4.46 \cdot 10^{-6}$ $4.16 \cdot 10^{-6}$	-3.4

Tab. III.1: Werte für die Gitterkonstanten, die thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Gitterfehlانpassung $\Delta d/d$ von α -GaN, Al_2O_3 (Saphir) und 6H-SiC, entnommen aus Referenz [17].

In Tabelle III.1 werden Gitterkonstanten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten von α -GaN, Al_2O_3 (Saphir) und 6H-SiC miteinander verglichen. Beim Wachstum von GaN auf der (0001) Oberfläche des Saphirs ergibt sich hinsichtlich der Kristallachsen folgende Relationen [18]:

$$(0001)_{\text{GaN}} || (0001)_{\text{Saphir}} \quad \text{Gl. III.1}$$

$$[\underline{2}\underline{1}\underline{1}0]_{\text{GaN}} || [\underline{1}\underline{1}00]_{\text{Saphir}} \quad \text{Gl. III.2}$$

$$[1100]_{\text{GaN}} || [1210]_{\text{Saphir}}$$

Gl. III.3

Dies bedeutet, daß die beiden Kristallgitter um ihre c-Achsen 30° zueinander verdreht sind. Die Gitterfehlانpassung bezogen auf die a-Achse von GaN berechnet sich dann wie folgt:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\frac{a_{\text{Saphir}}}{3} - a_{\text{GaN}}}{a_{\text{GaN}}} = -13.9 \%$$

Gl. III.4

a_{Saphir} und a_{GaN} bezeichnen die Werte der Gitterkonstanten für die a-Achsen von Saphir und GaN (s. Tab. III.1). Manchmal wird die Gitterfehlانpassung für diesen Fall mit dem Wert 16.09 % angegeben [19]. Diesen Wert erhält man, wenn man die Fehlanpassung auf die a-Achse des Saphirs bezieht. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten tritt beim Wachstum von GaN auf der (0001)-Oberfläche des Saphirs noch eine Fehlanpassung von -25.5 % auf. Die hohe Gitterfehlانpassung von -13.9 % wird zu einem erheblichen Teil (-11.8 %) durch die Ausbildung eines Koinzidenz-Gitters zwischen GaN und Saphir kompensiert. Dabei bleibt der Großteil der durch die Fehlanpassung erzeugten Gitterversetzungen am GaN/Saphir-Interface lokalisiert. Der nicht kompensierte Anteil von -2.1 % erzeugt in der GaN-Kristallschicht Versetzungen mit einer Dichte von etwa 10^{10} cm^{-2} [20].

Beim Wachstum von GaN auf der (0001)-Fläche des 6H-SiC ergeben sich folgende Relationen [21]:

$$(0001)_{\text{GaN}} || (0001)_{6\text{H-SiC}}$$

Gl. III.5

$$[2110]_{\text{GaN}} || [2110]_{6\text{H-SiC}}$$

Gl. III.6

Somit liegen die a-Achsen von GaN und SiC also parallel und die Gitterfehlانpassung zwischen beiden Kristallen ergibt sich zu:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{a_{6\text{H-SiC}} - a_{\text{GaN}}}{a_{\text{GaN}}} = -3.4 \%$$

Gl. III.7

Die Gitterfehlانpassung zwischen α -GaN und 6H-SiC ist damit vergleichbar mit dem nicht kompensierten Anteil der Gitterfehlانpassung zwischen α -GaN und Saphir. Entsprechend weisen GaN-Kristallschichten die auf 6H-SiC gewachsen wurden ebenfalls eine Versetzungsdichte von ungefähr 10^{10} cm^{-2} auf. Gegenüber Saphir weist 6H-SiC für die Heteroepitaxie von α -GaN besonders im Hinblick auf die Herstellung von Halbleiterbauelementen einige Vorzüge auf. Die relativ hohe Wärmeleitfähigkeit von 4.9 W/(cmK) ermöglicht nicht nur während des Schichtwachstums eine homogene Temperaturverteilung auf der Substratoberfläche, sondern auch im Falle eines auf 6H-SiC realisierten Hochleistungsbauelements die schnelle Abführung von Verlustwärme [17]. Da 6H-SiC darüber hinaus im Gegensatz zu Saphir kein Isolator ist, wird auch eine elektrische Kontaktierung eines auf α -GaN basierenden Bauelements von der Substratseite her möglich. Leider wirkt der im Vergleich zu Saphir hohe Preis für 6H-SiC-Substrate diesen Vorzügen entgegen. Aus diesem Grund ist Saphir derzeit das am meisten eingesetzte Substratmaterial für die Heteroepitaxie von Gruppe III-Nitride, sowohl in der Forschung als auch bei der kommerziellen Herstellung von LED's und LD's [22].

III.2 Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOCVD)

Beim Wachstum von Gruppe III-Nitridfilmen mit der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOCVD) wird das Substrat in einem Reaktor auf Temperaturen um 1000 °C geheizt, während Ammoniak (NH_3) als Stickstoffquelle und eine das gewünschte Gruppe III-Element enthaltende gasförmige, metallorganische Verbindung über die Substratoberfläche geleitet wird. Dabei herrschen im Reaktor Drücke im Bereich von 0.1-1 bar. Aufgrund der hohen Substrattemperaturen findet eine thermische Zersetzung der Ausgangsstoffe statt. Die Bildung der Nitridschicht erfolgt dann durch eine Kombination von Reaktionen dieser Zersetzungsprodukte in der Gasphase und an der Substratoberfläche. Zur Regelung der Gasflußgeschwindigkeit im Reaktor werden als Trägergase molekularer Wasserstoff H_2 und molekularer Stickstoff N_2 eingesetzt [23]. Neben der Funktion als Trägergas beeinflusst der Wasserstoff auch die chemischen Reaktionen bei der Zersetzung der Ausgangsstoffe und beim Schichtwachstum [24].

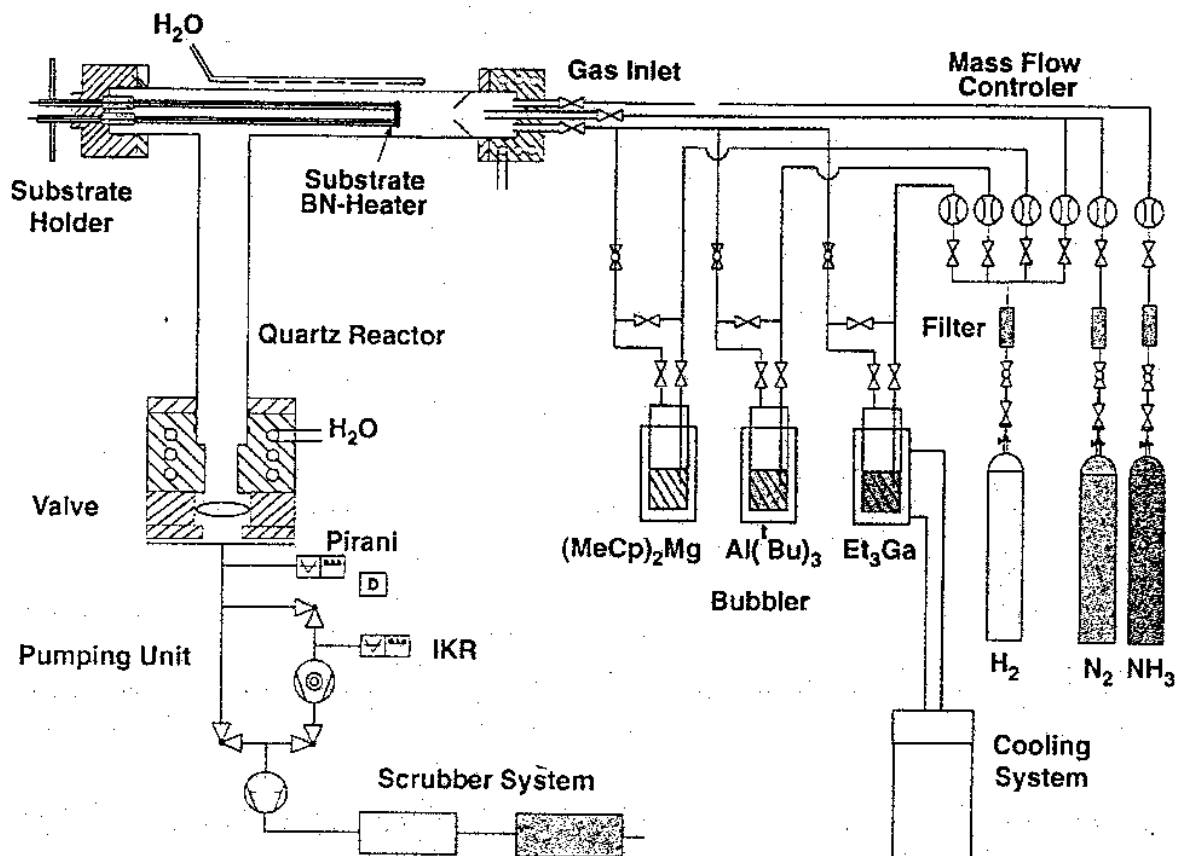


Abb. III.1: Aufbau einer MOCVD-Anlage zum Wachstum von AlN-, GaN- und AlGaIn-Schichten. Der Fluß der metallorganischen Verbindungen wird über die Temperatur der Bubbler geregelt. Für die p-Dotierung der Nitridschichten wird die Verbindung Bis(methylcyclopentadienyl)magnesium verwendet. Die Abbildung wurde aus der Referenz [25] entnommen.

In Abb. III.1 ist der Aufbau einer MOCVD-Anlage für das Wachstum von AlN- und GaN-Schichten zu sehen. Als Quellen für die Gruppe III-Elemente dienen Triethylgallium (TEG) Et_3Ga und Tritertiäres Butylaluminium (TTBA) tBu_3Al . In Tab. III.2 sind die Werte für die

Partialdrücke der einzelnen gasförmigen Komponenten, die Substrattemperatur und die Wachstumsrate für die MOCVD-Synthese von GaN aufgeführt. Die MOCVD ist eine vergleichsweise kostengünstige Methode zur Herstellung von Gruppe III-Nitridschichten, da im Reaktor keine Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen benötigt werden und die großflächige Abscheidung von Kristallschichten mit hohen Wachstumsraten möglich ist [26].

	Quelle	T_S [°C]	Φ_{III} [$\mu\text{mol}/\text{min}$]	Φ_{NH_3} [l/min]	Φ_{N_2} [l/min]	Φ_{H_2} [l/min]	V/III	v_w [$\mu\text{m}/\text{h}$]	Referen z
AlN	Bu ^t ₃ Al	1050	2.7	2.5	1.25	1.25	-	0.35	[42]
GaN	Et ₃ Ga	950	2.2	50	25	25	-	1.5	[42]
InN	Me ₃ In	500	-	-	-	-	$7.5 \cdot 10^4$	-	[43]

Tab. III.2: Wachstumsparameter für MOCVD-Wachstum von Gruppe III-Nitrid-Schichten. Aufgeführt sind die Quellen der Gruppe III-Elemente, die Substrattemperatur T_S , die Flüsse der Reaktanden und der Trägergase, das molare V/III-Verhältnis und die Wachstumsrate v_w . In allen drei Fällen betrug der Druck im MOCVD-Reaktor 100 mbar.

Ein Nachteil des MOCVD-Verfahrens liegt in den hohen Wachstumstemperaturen. Sie werden durch die thermische Stabilität des Ammoniaks verursacht. NH_3 beginnt sich erst bei Temperaturen über 550 °C effektiv zu zersetzen [27]. Dies hat zur Folge, daß das Wachstum bei Temperaturen erfolgen muß, bei denen für zu kleine Stickstoffpartialdrücke Stickstoffverlust und damit thermische Zersetzung der Nitridschichten stattfindet (s. Kapitel II.2). Entsprechend wird beim MOCVD-Wachstumsprozeß ein großer Überschuß von Stickstoffatomen gegenüber Atomen der Gruppe III-Elemente angeboten ($V/III > 2000:1$) [25]. Insbesondere beim Wachstum von InN und InGaN stellen die hohen Temperaturen ein großes Problem dar. Die Temperatur von 630 °C bei der die thermische Zersetzung von InN eintritt liegt nur geringfügig höher als die Schwelle für die NH_3 -Dissoziation. Bei einer Wachstumstemperatur von 800 °C können InGaN-Schichten mit guter kristalliner Qualität gewachsen werden, jedoch beschränkt sich der Indium-Gehalt auf etwa 20 %. Wesentlich höhere In-Konzentrationen können bei einer Absenkung der Wachstumstemperatur erreicht werden, wobei aber die Qualität der Kristallschicht abnimmt [28].

Bei der thermischen Dekomposition von NH_3 entsteht sowohl atomarer wie auch molekularer Wasserstoff. So hat ein großes III/V-Verhältnis während des Wachstumsprozesses eine hohe Wasserstoffkonzentration im Reaktor und damit zwangsläufig den Einbau von Wasserstoff in die wachsende Kristallschicht zur Folge. Im Fall von magnesiumdotierten GaN-Schichten findet eine Passivierung der durch den Magnesiumeinbau erzeugten Akzeptorniveaus durch den Wasserstoff statt. Um p-Leitung in einer magnesiumdotierten GaN-Schicht zu erhalten muß die Schicht nach dem Wachstum entweder mit niederenergetischen Elektronen bestrahlt (LEEVI-Verfahren) oder einem Annealing-Schritt unterzogen werden [29, 30]. Neben der hohen Wachstumstemperatur und den hohen Wasserstoffkonzentrationen bedeutet die Trägheit des Prozesses einen weiteren Nachteil des MOCVD-Verfahrens. Beim Wachstum von Multischichtstrukturen stellt sich das Problem, die Zusammensetzung und Konzentration der Gase innerhalb kurzer Zeiträume abrupt zu ändern.

III.3 Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Ein Teil der beim Wachstum von Gruppe III-Nitridschichten mittels MOCVD auftretenden Probleme können mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie (MBE) vermieden werden. Bei diesem Verfahren befindet sich das Substrat, auf dem die Kristallschicht aufgewachsen wird in einer UHV-Kammer bei einem Basisdruck von etwa $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Als Quelle für die Gruppe III-Elemente dienen die reinen Metalle (Al, Ga und In), die in Effusionszellen verdampft und als Atomstrahl auf das Substrat geleitet werden. Der Stickstoff wird über ECR- oder RF-Plasmaquellen dem Substrat zugeführt.

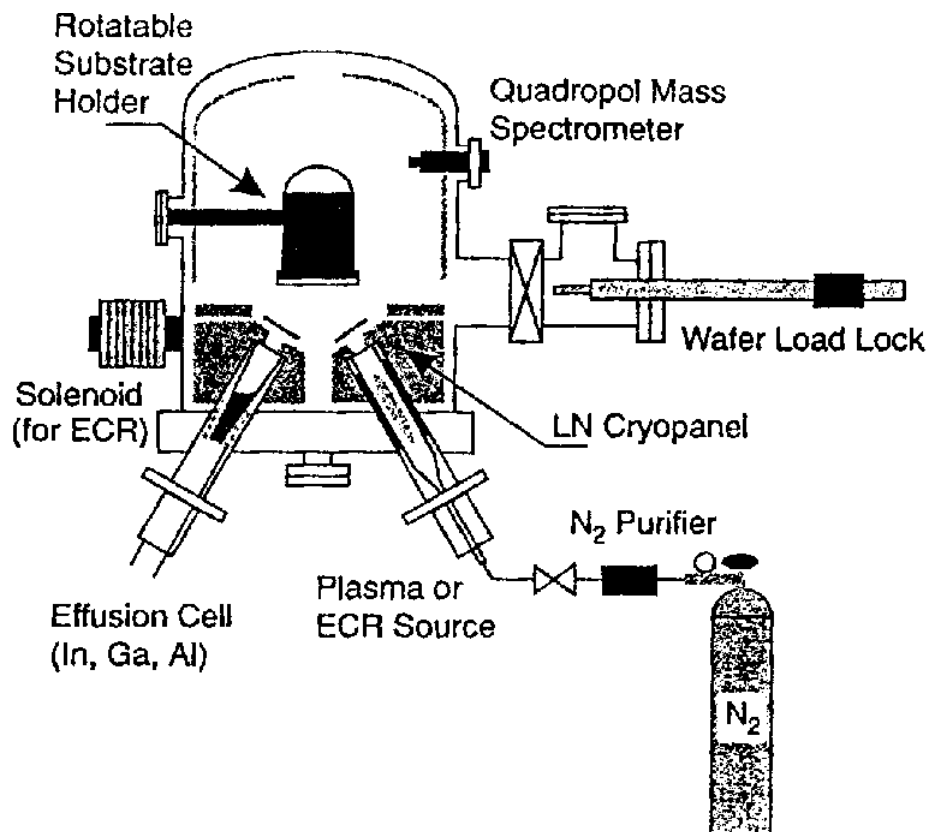


Abb. III.2: Schematischer Aufbau einer MBE-Anlage zum Wachstum von Gruppe III-Nitriden. Das Pumpensystem zur Aufrechterhaltung der UHV-Bedingungen ist nicht abgebildet. Die Skizze wurde aus Referenz [34] entnommen.

Dabei wird bei der ECR (electron cyclotron resonance)-Quelle molekularer Stickstoff in einem Mikrowellen-Plasma teilweise in Stickstoffradikale aufgebrochen, zum größten Teil aber ionisiert [31]. Bei einer RF (radio frequency)-Quelle werden hingegen hauptsächlich Stickstoffradikale und nur wenige Stickstoffionen erzeugt [32]. Die aus ECR-Quellen austretenden Stickstoffionen weisen kinetische Energien auf, die über der Schwelle für Strahlenschäden bei GaN liegen (24 eV [33]), so daß die aufwachsende Kristallschicht geschädigt wird. Dem gegenüber sind die kinetischen Energien der Stickstoffradikale aus einer RF-Quelle mit etwa 2 eV zu klein um eine Schädigung hervorzurufen. Sowohl bei den Atomen der Gruppe III-Elemente als auch bei den Stickstoffradikalen und -ionen erfolgt der Transport auf das Substrat in Form sogenannter Molekularstrahlen d. h. die Stromdichte wird so gewählt, daß keine Stöße zwischen den Spezies auftreten. An der Substratoberfläche

verbinden sich die Gruppe III-Atome und die Stickstoffradikale zum Nitrid und wachsen als Schicht auf. Der schematische Aufbau einer MBE-Anlage ist in Abb. III.2 zu sehen. Da die Notwendigkeit einer thermischen Zersetzung der Ausgangsstoffe an der Substratoberfläche bei der MBE nicht besteht, können die Nitridfilme bei sehr viel kleineren Substrattemperaturen gewachsen werden als beim MOCVD-Verfahren.

	$T_{\text{Substrat}} [^{\circ}\text{C}]$	$p [\text{mbar}]$	$\Phi_{\text{III}} [\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$	$\Phi_{\text{N}} [\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$	$v_{\text{W}} [\mu\text{m/h}]$	Referenz
AlN	850	-	$0.5 - 3.2 \cdot 10^{14}$	$1.9 - 2.3 \cdot 10^{14}$	0.15	[40]
GaN	650 - 825	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 - 8 \cdot 10^{14}$	$10^{15} - 10^{16}$	0.1 - 1.0	[26]
InN	330 - 405	$3.3 - 6.7 \cdot 10^{-5}$	$1.8 - 7.3 \cdot 10^{13}$	$3.7 \cdot 10^{14}$	0.37	[41]

Tab. III.3: Parameter für das PEMBE-Wachstum von Gruppe III-Nitriden. Der Wert p gibt den Druck in der MBE-Kammer während des Wachstums wieder, die Größen Φ_{III} und Φ_{N} bezeichnen die Flüsse der Gruppe III-Elemente bzw. des atomaren Stickstoffs auf der Substratoberfläche und v_{W} repräsentiert die Wachstumsrate.

Dadurch wird das Problem der thermischen Zersetzung von InN beim Wachstum von InN- und InGaN-Schichten vermindert. MBE-Wachstumsparameter für Gruppe III-Nitrid-Kristallschichten sind in Tab. III.3 aufgelistet. Durch die UHV-Bedingungen in der MBE-Wachstumschamber und aufgrund der Verwendung hochreiner Metalle und hochreinem, molekularem Stickstoffgas als Ausgangsstoffe, können Verunreinigungen der Kristallfilme weitestgehend ausgeschlossen werden. Damit entfällt die bei der MOCVD notwendige Nachbehandlung von Mg-dotierten GaN-Schichten um p-Leitung zu realisieren. Unerwünschte Reaktionen der Gruppe III-Elemente und der Stickstoffradikale zwischen- und untereinander vor Erreichen des Substrats, sind aufgrund der sich erst am Substrat treffenden Molekularstrahlen ausgeschlossen. Die während des Wachstums in der Reaktionschamber herrschenden Hochvakuum (HV)-Bedingungen ($p_{\text{Kammer}} \approx 10^{-5} \text{ mbar}$) ermöglichen es oberflächenanalytische Untersuchungen (z. B. RHEED) der wachsenden Schicht vorzunehmen [35]. Damit ist eine weitaus bessere Charakterisierung und Überwachung des Wachstumsprozesses möglich, als dies bei der MOCVD der Fall ist. Mittels Shutter-Blenden die in die Molekularströme geschwenkt werden können, ist es möglich den Wachstumsvorgang schnell zu unterbrechen bzw. von einem Gruppe III-Element auf ein anderes zu wechseln. Auf diese Weise ist es möglich Heterostrukturen und Multischichtsysteme mit scharfen Übergängen zu wachsen [36, 37, 38].

Ein Nachteil des MBE-Verfahrens liegt in den relativ geringen Wachstumsraten. Begrenzender Faktor für das MBE-Wachstum ist die Menge der in den Plasmaquellen erzeugten Stickstoffradikale. Mit den derzeit üblichen ECR- und RF-Quellen lassen sich Stickstoffflüsse zwischen $10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ und $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ erzielen. Eine weitere Erhöhung der Flüsse führt zur Wechselwirkung der Stickstoffradikale untereinander und damit zur Bildung von N_2 . Ferner ist die Beschichtung großflächiger Substrate bei der MBE schwieriger zu realisieren als bei der MOCVD. Im Prinzip kann jede beliebige Substratgröße in einem MOCVD-Reaktor beschichtet werden, wenn der Reaktorraum genügend groß ist. Bei der MBE ist die Größe der Substratfläche vom Durchmesser der Molekularstrahlen die auf das Substrat gerichtet werden abhängig. Die Begrenzung der Stickstoffflüsse führt auch zwangsläufig zu einer Beschränkung der maximalen Wachstumstemperatur. Aus Abb. II.2 wird ersichtlich, daß die Wachstumstemperatur für GaN bei einem N-Fluß von $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ aufgrund der thermischen Zersetzung unter 1025°C liegen muß. Zwar sind wie schon erwähnt niedrige Wachstumstemperaturen im Hinblick auf das Wachstum von InN und InGaN

erwünscht, jedoch nimmt die kristalline Qualität von epitaktischen Schichten mit der Substrattemperatur ab. Dies hängt mit der Reduzierung der Oberflächendiffusion der Gruppe III-Atome und des Stickstoffs auf der Substratoberfläche bei sinkender Substrattemperatur zusammen. Für das Wachstum einkristalliner Schichten ist aber eine hohe Oberflächendiffusion notwendig, da auf diese Weise zweidimensionales Wachstum ermöglicht wird. Dementsprechend zeigen optoelektronische Bauelemente die mit MOCVD hergestellt wurden, im Vergleich zu MBE-Bauelementen eine bessere Charakteristik [39].

Ebenfalls von Nachteil ist der mit der MBE verbundene hohe technische und damit finanzielle Aufwand. Zur Aufrechterhaltung der UHV-Bedingungen in der Wachstumskammer ist der Betrieb von mehreren Turbomolekulpumpen in Verbindung mit Drehschieberpumpen notwendig, ebenso ein Schleusensystem für den Transfer der Substrate. Für jedes im Wachstumsprozess benötigte Element muß eine Effusionsquelle installiert sein. Um die Desorption von Adsorbaten und damit deren Einbau in die wachsende Kristallschicht zu verhindern, werden die Kammerwände während des Wachstumsprozesses mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

IV Die laserinduzierte reaktive Epitaxie LIRE

Die unter Kapitel III aufgeführten Punkte über die Wachstumsverfahren, mit denen einkristalline Schichten der Gruppe III-Nitride hergestellt werden können, zeigen Eigenschaften auf, die für ein Wachstumsverfahren für Gruppe III-Nitride wünschenswert sind. Zu diesen Eigenschaften gehören unter anderem:

1. Verwendung hochreiner Metalle der Gruppe III-Elemente und hochreinen Stickstoffgases als Ausgangsstoffe der Synthese, um Verunreinigungen zu vermeiden.
2. Erzeugung von Stickstoffatomen bzw. -radikalen unabhängig von der Substrattemperatur für besseres Wachstum von InN und InGaN.
3. Realisierung von Wachstumsraten im Bereich von $0.1 \mu\text{m/h}$.
4. Möglichkeit zur schnellen Modulation des Wachstumsvorgangs für das Wachstum von Multischichtsystemen.
5. Einfacher apparativer Aufbau der Wachstumskammer.

Das in diesem Kapitel vorgestellte Verfahren der laserinduzierten reaktiven Epitaxie (LIRE) ist in der Lage diesen fünf Punkten gerecht zu werden. Zunächst soll nur eine Beschreibung des apparativen Aufbaus, sowie der Durchführung der Wachstumsexperimente erfolgen. Die diesem Verfahren zugrunde liegenden physikalischen Prozesse werden dann in Kapitel V erörtert.

IV.1 Das LIRE-Verfahren

Das Verfahren der laserinduzierten reaktiven Epitaxie (LIRE) basiert auf der Anwendung von gepulster Laserstrahlung zum Materieabtrag von festen oder flüssigen Körpern, der sogenannten Laserablation [1]. Aufgrund der mittels Laserstrahlung realisierbaren lokal hohen Energiedichte, lassen sich auch Metalle mit hohen Siedepunkten wie die Gruppe III-Elemente (Al: $T_V = 2793 \text{ K}$, Ga: $T_V = 2478 \text{ K}$, In: $T_V = 2346 \text{ K}$ [2]) leicht verdampfen. Ab einer bestimmten Intensität wird die Materie allerdings nicht mehr thermisch verdampft. Es bildet sich vielmehr im Volumen in dem die Laserstrahlung absorbiert wird eine Ionisationskaskade aus, die eine rasche Umwandlung der Materie in ein Plasma bewirkt [3]. Infolge der Ankopplung des Plasmas an das Strahlungsfeld des Lasers können die im Plasma enthaltenen Ionen, je nach Art der verwendeten Laserpulse, kinetische Energien im Bereich von einigen hundert bis tausend Elektronenvolt erreichen [4, 5].

Beim LIRE-Verfahren wird durch Bestrahlung eines Targets aus hochreinen Gruppe III-Metallen ein Plasma erzeugt, bei dem die mittlere kinetische Energie der Ionen etwa $E_{Kin} \approx 50 \text{ eV}$ beträgt (siehe Kapitel VI.1.2 und Kapitel VI.2.1). Dieses Plasma breitet sich in Richtung der Targetnormalen aus. Als Stickstoffquelle dient eine Atmosphäre aus hochreinem, molekularem Stickstoff, in die das Plasma hinein expandiert. Infolge der Plasmaexpansion bildet sich ab einem Stickstoffdruck von $p_{N_2} \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ eine Schockwelle aus, in der die N_2 -Moleküle dissoziiert und ionisiert werden. Nach einer Laufstrecke von etwa einem Zentimeter hat sich die mittlere kinetische Energie der

Plasmaionen und der Stickstoff-Spezies an die mittlere kinetische Energie der Moleküle der Stickstoff-Atmosphäre angeglichen. D. h. die infolge der Laserablation erzeugten und aktivierten Teilchen weisen nur noch kinetische Energien im Bereich $E_{Kin} \approx 0.1 - 1.0 \text{ eV}$ auf. Damit erfüllt die N_2 -Atmosphäre, neben ihrer Aufgabe als Stickstoffquelle, noch die Funktion eines Moderators, der verhindert, daß Ionen mit zu hoher kinetischer Energie auf die wachsende Schicht treffen und es dadurch zu Sputterprozessen kommt (vgl. die Werte für die Bindungsenergien der Gruppe III-Nitride in Tab. II.1). Im Anschluß breiten sich die Spezies der Gruppe III-Elemente und des Stickstoffs durch Diffusion aus (siehe Kapitel V.1.6 und Kapitel VI.1.2). Beide Spezies treffen dann auf die Oberfläche eines gegenüber dem Target angebrachten Substrats. Mit Hilfe einer Heizung wird das Substrat auf eine für das epitaktische Wachstum geeignete Temperatur geheizt. Infolge der Oberflächendiffusion reagieren die Spezies der Gruppe III-Elemente und des Stickstoffs zu Gruppe III-Nitriden. Bei geeigneter Wahl der Prozeßparameter wächst eine epitaktische Schicht auf dem Substrat auf (siehe Kapitel VI.3.4).

Die Verwendung von Targets aus Gruppe III-Elementen sowie molekularem Stickstoff schränkt den Grad der Verunreinigungen in den gewachsenen Nitridschichten stark ein. Aluminium, Gallium, Indium und molekularer Stickstoff stehen mit einer Reinheit von bis zu 99.99999 % zur Verfügung. Ferner können auch keine Bestandteile von Quellen wie z. B. Effusionszellen und RF- oder ECR-Plasmaquellen durch Ausgasen den Prozeß beeinträchtigen. Die Anregung und Erzeugung der für das Schichtwachstum benötigten Spezies, insbesondere des Stickstoffs, hängt nur von den Eigenschaften der Laserpulse ab und ist damit von der Substrattemperatur entkoppelt. Folglich ist das LIRE-Verfahren auch für das Wachstum von InN- und InGaN-Schichten geeignet.

Hohe Wachstumsraten lassen sich mittels großen Pulsenergien E_{Puls} und großen Pulswiederholungsraten (Repetitionsraten) ν_{Rep} realisieren. Ein Hauptproblem bei der Anwendung der Laserablation, als Grundlage für einen Herstellungsprozeß für Schichten, stellt die Entstehung von Partikeln und schmelzflüssigen Tröpfchen dar, die vom Target auf das Substrat gelangen. Diese Partikel und Tröpfchen entstehen während des Abtrags entweder durch "subsurface heating", Inhomogenitäten des Targetmaterials oder infolge des Ablationsdrucks, der von der ablatierten Targetmaterie auf das Target ausgeübt wird (siehe Kapitel V.1.5). Die ersten beiden Mechanismen spielen hauptsächlich bei der thermischen Ablation eine Rolle, während der dritte Mechanismus auch bei der Erzeugung eines laserinduzierten Plasmas zum tragen kommt. Da der Ablationsdruck bei konstantem Strahldurchmesser mit $\tau_{Puls}^{1/3}$ und $E_{Puls}^{2/3}$ zunimmt (siehe Gl. V.45) können beide Größen nicht beliebig gewählt werden, wenn die Ablagerung von Partikel und Tröpfchen auf dem Substrat bzw. der aufwachsenden Schicht vermieden werden soll. In der Literatur wird massive Partikel- und Tröpfchenbildung meistens bei Laserablationsexperiment festgestellt, bei denen die Pulsdauer im Bereich $\tau_{Puls} \approx 10^{-8} - 10^{-7} \text{ sec}$ und bzw. oder die Pulsenergie im Bereich $E_{Puls} \approx 0.01 - 1.0 \text{ J}$ liegt [6, 7, 8, 9]. Aus diesem Grund wird beim LIRE-Verfahren ein Lasersystem als Energiequelle verwendet, welches Laserpulse mit Energien im Bereich $E_{Puls} \approx 10^{-3} \text{ J}$ bei einer Pulsdauer von $\tau_{Puls} \approx 10^{-11} \text{ sec}$ erzeugt. Die Repetitionsrate liegt bei $\nu_{Rep} \approx 10^3 \text{ Hz}$ um Wachstumsraten in der Größenordnung von $\nu_W \approx 0.1 \text{ }\mu\text{m/h}$ zu realisieren.

Die Wellenlänge der Laserstrahlung legt ihre Eindringtiefe d_{Ein} in das Target und damit, bei fest vorgegebenem Strahldurchmesser auf der Targetoberfläche, die Größe des Absorptionsvolumens fest. Da bei einer Pulsdauer von $\tau_{Puls} \approx 10^{-11} \text{ sec}$ und den typischen Schallgeschwindigkeiten der Targetmaterialien $\nu_{Schall} \approx 10^3 \text{ m/sec}$ (Al: $\nu_{Schall} = 5100 \text{ m/sec}$,

Ga: $v_{Schall} = 2740 \text{ m/sec}$, In: $v_{Schall} = 1215 \text{ m/sec}$ [10]) während der Wechselwirkungszeit zwischen Laserstrahlung und Materie, bei einem typischen Strahldurchmesser in der Größenordnung von $100 \text{ }\mu\text{m}$, praktisch kein Material in das Absorptionsvolumen nachfließt bestimmt die Laserwellenlänge somit die maximale Anzahl der pro Puls ablatierten Atome bzw. Ionen. Allerdings ändert sich d_{Ein} im derzeit bei Lasersystemen gebräuchlichen Wellenlängenbereich von $\lambda \approx 100 - 1000 \text{ nm}$ nur geringfügig (siehe Kapitel V.1.1). Wesentlich größeren Einfluß übt die Wellenlänge auf die Ionisationszeit für die im Absorptionsvolumen enthaltene Materie aus. Die für die Ionisationskaskade charakteristische Zeit t_i nimmt proportional zu λ^2 ab (siehe Gl. V.17). Somit ist die Verwendung von IR-Laserstrahlung beim LIRE-Prozeß hinsichtlich der Bildung des laserinduzierten Plasmas günstiger als die Verwendung von UV-Laserstrahlung.

Mit Ausnahme der Substrattemperatur läßt sich der gesamte Wachstumsvorgang in diesem laserinduzierten Prozeß über die Laserstrahlung steuern. Eigenschaften wie Intensität und Pulsenergie lassen sich mittels optischer Elemente in Sekundenschnelle verändern und erlauben so eine rasche Modulation des Schichtwachstums. Mit Hilfe eines Karussells mit mehreren Targetmaterialien lassen sich Halbleiter-Heterostrukturen und -Multischichtsysteme herstellen. Der Laser fungiert dabei gewissermaßen als "Universalquelle" die lediglich, je nach gewünschter Gruppe III-Nitridverbindung, mit unterschiedlichem Targetmaterial versorgt wird. Hingegen erfordert bei der MBE und MOV-CVD jedes im Wachstumsprozeß benötigte Element eine separate Quelle (siehe Abb. III.1 und Abb. III.2). Somit ist das LIRE-Verfahren für Multischichtsysteme prinzipiell einfacher als diese beiden Wachstumsmethoden.

IV.2 Aufbau einer LIRE-Wachstumschamber

Wie im Fall von MOCVD und MBE benötigt der LIRE-Wachstumsprozeß eine kontrollierte Umgebung, zum einen um eine N_2 -Atmosphäre mit definiertem Druck zu erzeugen, zum anderen um Fremdatome aus dem Wachstumsprozeß heraus zu halten. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit der LIRE-Prozeß zur Herstellung epitaktischer GaN-Schichten in einer UHV-Kammer durchgeführt.

Der schematische Aufbau der Kammer ist in Abb. IV.1 zu sehen. Sie besteht im Wesentlichen aus einer Wachstums- und einer Transferkammer, die über ein pneumatisch betätigtes Schieberventil miteinander verbunden sind. Für die Erzeugung des Vorvakuums sind beide Kammern mit einer Drehschieberpumpe verbunden, die eine Saugleistung von $60 \text{ m}^3/\text{h}$ aufweist. Das Ultrahochvakuum wird mittels Turbomolekularpumpen realisiert, wobei die Pumpe an der Transferkammer eine Saugleistung von 230 l/s aufweist. Bei der Wachstumschamber wurden Pumpen mit Saugleistungen von 1000 l/s und 360 l/s verwendet. Um die Kammern und Turbomolekularpumpen unabhängig voneinander belüften zu können, sind jeweils in den Vorvakuumleitungen zwischen Turbomolekular- und Drehschieberpumpe Absperrventile eingebaut. Mit diesen Pumpenanordnungen werden in beiden Kammern Enddrücke von etwa 10^{-9} mbar erreicht. Das für den Wachstumsprozeß benötigte Ga wird in Form von Pellets mit einem Durchmesser von durchschnittlich 3 mm und einem Reinheitsgrad von $99.99999 \text{ \%}$ in einen Bornitridtiegel mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Tiefe von 5 mm gefüllt. Der Tiegel selbst befindet sich in einer Edelstahlhalterung, die an einem Vakuumflansch in der Wachstumschamber befestigt ist. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von $29.9 \text{ }^\circ\text{C}$ bei Ga schmelzen die Pellets durch die Wärmestrahlung der Substratheizung auf, wodurch im Bornitridtiegel eine glatte Ga-Metalloberfläche entsteht.

Der molekulare Stickstoff, mit einem Reinheitsgrad von 99.9999 %, wird über ein elektropoliertes Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm in die Wachstumskammer geleitet, wobei ein Masseflußregler den Stickstoffstrom reguliert. Ein Druckminderer vor dem Masseflußregler stellt in der Gasleitung einen Druck von 0.5 bar ein. Der mittlere N₂-Druck in der Wachstumskammer wird über den N₂-Fluß in Abhängigkeit von der Saugleistung der Turbomolekularpumpe geregelt. In Abb. IV.2.a ist der mittlere N₂-Druck als Funktion des Masseflusses für die beiden an der Kammer verwendeten Turbomolekularpumpen aufgetragen. Bei der Pumpe mit der kleineren Saugleistung kann gegenüber der Verwendung der Pumpe höherer Saugleistung ein bestimmter N₂-Druck mit einem kleineren Fluß erzielt und so der Stickstoffumsatz während eines Wachstumsprozeß verringert werden.

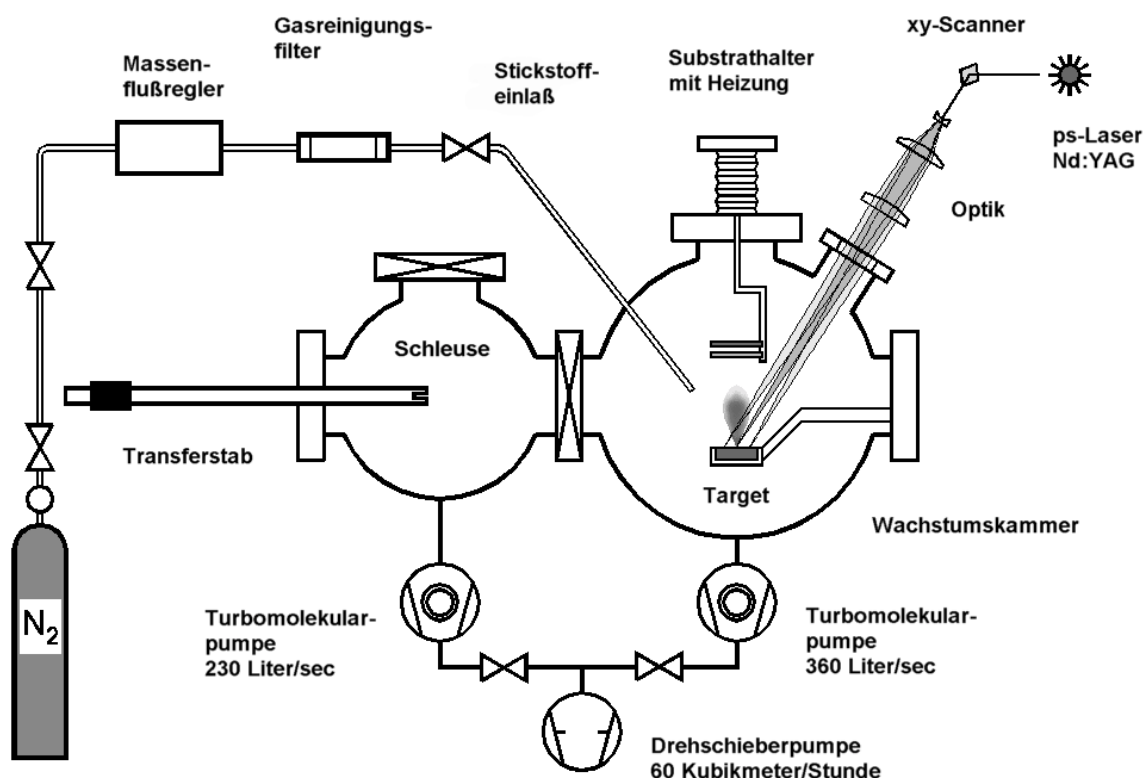


Abb. IV.1: Schematischer Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit für das Wachstum von epitaktischen GaN-Schichten eingesetzten LIRE-Wachstumskammer.

Eine elektrische Widerstandsheizung, bestehend aus einem 1 mm dickem Tantalblech, in welches eine Mäanderstruktur eingeschnitten wurde, dient zum Heizen des Substrats. Das Substrat selbst befindet sich in einer Halterung die ebenfalls aus Tantal gefertigt ist, und die zwischen Heizung und Target positioniert wird. Die Aufheizung des Substrats erfolgt über die Absorption der Infrarotstrahlung, die vom Heizer emittiert wird. In Abb. IV.2.b ist eine Skizze der Substrathalterung zu sehen. Sie besteht aus zwei Hälften mit jeweils einer quadratischen Öffnung in der Größe 1 cm x 1 cm für die Aufnahme der Substrate. In den vier Eckpunkten halten dreieckige Stege die Substrate in Position und verhindern ein Durchrutschen. Sowohl die Substratvorder- wie auch die Rückseite bleiben auf diese Weise weitgehend frei. Die Öffnungen sind so dimensioniert, daß die Substrate nicht eingeklemmt werden. Auf diese Weise wird eine homogenere Temperaturverteilung auf dem Substrat ermöglicht, da bei einer

klemmenden Halterung der Anpressdruck nicht über die gesamte Substratfläche homogen eingestellt werden kann. An Stellen mit größerem Druck ist die Temperaturableitung über den Halter größer und damit die Temperatur niedriger als an Stellen mit kleinerem Druck.

Als Substratmaterialien dienten für die Wachstumsexperimente in dieser Arbeit Saphir (0001) sowie p-dotiertes Si-face 6H-SiC (0001). Bei der Strahlungsheizung von Saphir tritt das Problem auf, daß dieses Material im Sichtbaren- und nahen Infrarotbereich eine äußerst geringe Absorption zeigt. Im Wellenlängenbereich zwischen 260 und 5000 nm weist Saphir eine Transmission von mehr als 80 % auf, erst bei Wellenlängen über 5 μm findet verstärkt Absorption statt [11, 12]. Zur Illustration dieses Sachverhalts ist der Verlauf des Imaginärteils κ des komplexen Brechungsindex von Saphir in Abb. IV.3.b wiedergegeben. Die Substratheizung selbst kann im Wesentlichen als schwarzer Strahler aufgefaßt werden. Die gepunktete Linie in Abb. IV.3b zeigt das Spektrum eines Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1350 K. Durch Vergleich der beiden Kurven erkennt man, daß der größte Teil der Strahlungsenergie der Substratheizung nichts zur Erwärmung des Saphirs beitragen kann. Um die Infrarotabsorption der Saphir-Substrate zu verbessern, wird deshalb die Rückseite mit einer 1.5 μm dicken Schicht aus Titan versehen. Die Titan-Schicht absorbiert die Strahlung des Tantalheizers nahezu vollständig und gibt die so erhaltene Wärmeenergie über Kontaktheizung an den Saphir ab. In Abb. IV.3.a ist die Temperatur der Substrat-Heizung und die eines Saphir-Substrats mit Titan-Beschichtung in Abhängigkeit von der Heizleistung wiedergegeben. Der größte Anteil der Wachstumsexperimente wurde bei einer Substrattemperatur von etwa 740 $^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, was einer Heiztemperatur von 1090 $^{\circ}\text{C}$ bzw. 1363 K entspricht.

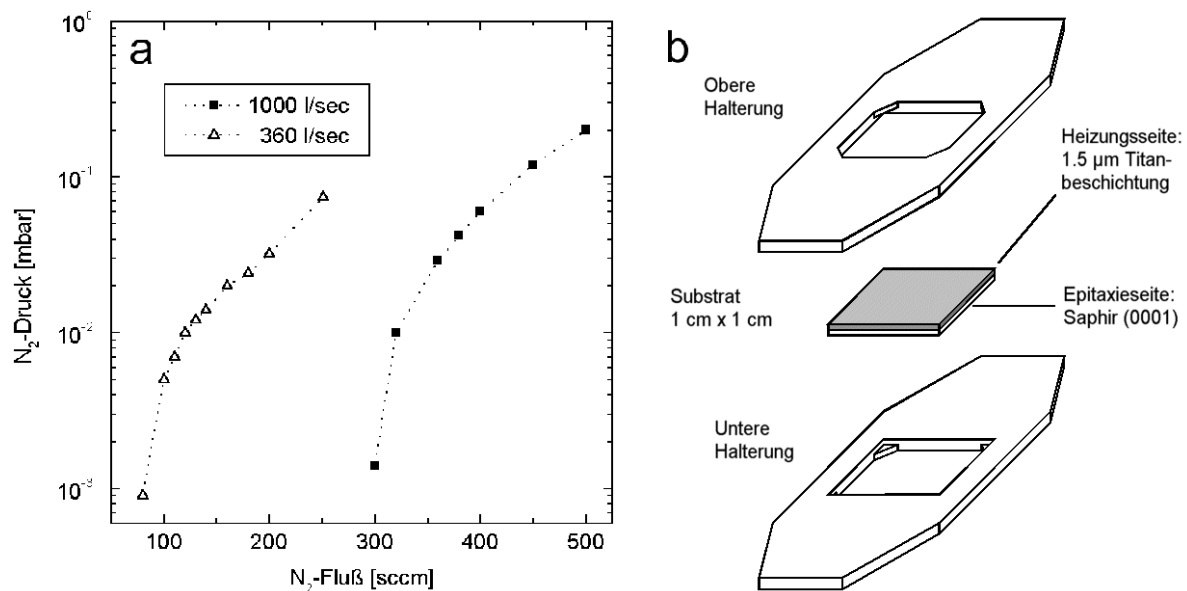


Abb. IV.2: a) N_2 -Druck in der LIRE-Wachstumschammer in Abhängigkeit vom eingestellten Massefluß. Quadratische Datenpunkte gelten für die Verwendung einer Turbomolekularpumpe mit 1000 l/sec Saugleistung, während die dreieckigen Datenpunkte mit einer Pumpe mit der Saugleistung von 360 l/sec aufgenommen wurden. b) Explosionszeichnung der Substrataufnahme für 1 cm x 1 cm-Substrate. Im Fall von Saphir wurden die Substrate zur Erhöhung der Infrarot-Absorption auf der Rückseite mit einer 1.5 μm dicken Titan-Schicht versehen.

Zu den üblichen Reinigungsverfahren von Saphir-Substraten gehört das kurze (ca. 30 sec) Eintauchen in 50 %iger Flußsäure [13, 14]. Dieser Reinigungsschritt konnte nicht durchgeführt werden, da die Titan-Schicht von der Säure vom Substrat herunter gelöst worden wäre. Statt dessen wurden die Saphire lediglich entfettet, dazu wurden sie dreimal in Isopropanol gekocht und danach mit Methanol gespült. Die p-dotierten SiC-Substrate zeigen eine ausreichend gute Absorption im Sichtbaren- und nahen Infrarot-Bereich. Eine Beschichtung der Substratrückseite mit Titan entfällt somit im Fall von SiC und die Substrate können mit 50 %iger Flußsäure gereinigt werden. Im Anschluß an die Naßreinigung werden sowohl die Saphir- wie auch die SiC-Substrate mit N₂ trocken geblasen. Nach dem Transfer der Substrate in die Wachstumskammer werden sie im Ultrahochvakuum für eine Stunde bei einer Temperatur von 850 °C ausgeheizt.

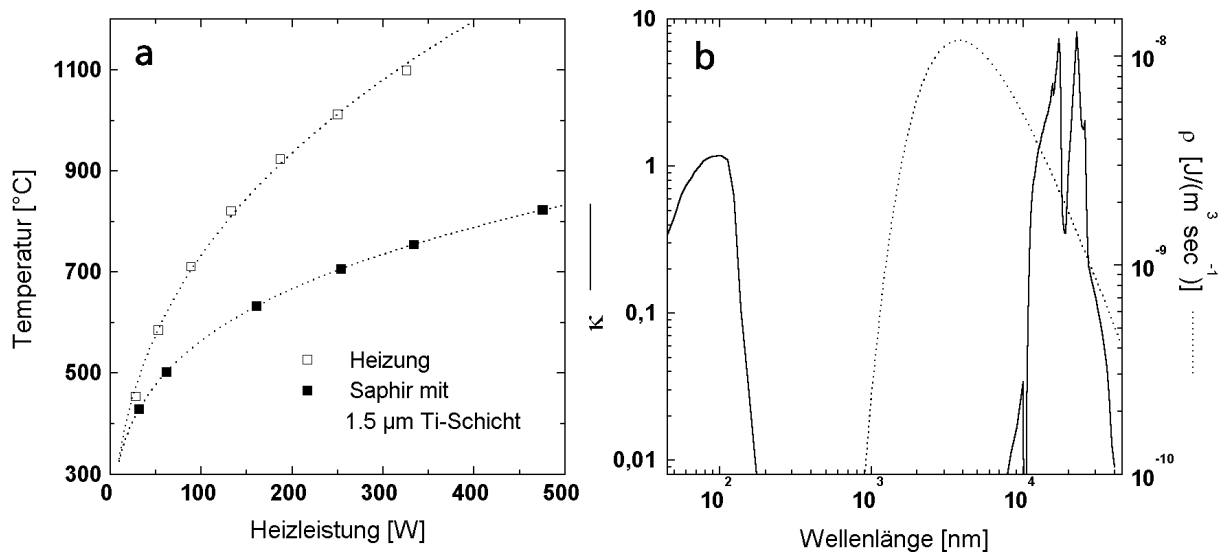


Abb. IV.3: a) Temperaturverlauf der Substrateheizung und eines Saphir-Substrats als Funktion der Heizleistung. Das Saphir-Substrat war auf der Rückseite mit einer 1.5 µm dicken Titan-Schicht versehen. b) Imaginärteil des komplexen Brechungsindex κ von Saphir als Funktion der Wellenlänge. Die gepunktete Linie gibt den Verlauf der spektralen Energiedichte ρ für einen Schwarzen Strahler bei einer Temperatur von 1350 K wieder. Man beachte die logarithmische Skalierung der y-Achse.

Mittels einer plankonvexen Sammellinse wird der Laserstrahl über ein Quarzfenster in die Wachstumskammer und auf das Target fokussiert. Die mittlere Leistung des Strahls wurde dabei mit einem thermoelektrischen Detektor gemessen. Nach den Regeln der Gaußschen Optik erhält man, im Fall der Abbildung mit dünnen Linsen, für den Fokusbereich d_{Fokus} folgenden Ausdruck [15]:

$$d_{Fokus} = (4/\pi) \lambda f / D_{Strahl} \quad \text{Gl. IV.1}$$

D_{Strahl} bezeichnet den Durchmesser des Gaußschen Strahlenbündels an der Sammellinse, f ist deren Brennweite und λ die Wellenlänge des verwendeten Laserlichts. Da der Fokusbereich reziprok vom Durchmesser des Laserstrahls abhängt, ist es zum Erzielen einer hinreichend großen Intensität auf der Targetoberfläche notwendig, den Laserstrahl vor der Sammellinse aufzuweiten. Dies geschieht mit Hilfe eines Galilei-Teleskops. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Wachstumsexperimente wurde eine Kombination aus einer plankonkaven Zerstreuungslinse mit einer Brennweite von $f_Z = -75 \text{ mm}$ und einer

plankonvexen Sammellinse mit einer Brennweite von $f_s = 200 \text{ mm}$ benutzt. Der Aufweitungsfaktor ergibt sich dann zu [15]:

$$A = f_s / f_z \approx 3$$

Gl. IV.2

Bei einem ursprünglichen Laserstrahldurchmesser von 4 mm ergibt sich somit nach der Aufweitung ein Durchmesser von ungefähr 12 mm . Mit einer Brennweite der Fokussierlinse von $f = 680 \text{ mm}$ und einer Laserwellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$ folgt damit nach Gl. IV.1 ein Fokusbereich von etwa $d_{\text{Fokus}} \approx 80 \text{ }\mu\text{m}$.

Allerdings kann dieser Wert lediglich als Näherung betrachtet werden, da Gl. IV.1 in Strenge nur für ideale, dünne Linsen gilt. Eine experimentelle Bestimmung von d_{Fokus} mit einer höheren Genauigkeit als die Abschätzung durch Gl. IV.1 ist ebenfalls schwierig. So wurde z. B. versucht, den Fokusbereich über den Einbrand auf Edelstahlbleche am Ort des Targets zu ermitteln. Dabei zeigte sich, daß durch Aufschmelzprozesse auf der Oberfläche des Edelstahls infolge der Laserstrahlung, der Rand der Fokusfläche nur ungenau definiert war [16]. In einem zweiten Versuch wurde der Fokus nach Abschwächung des Laserstrahls mit einem Graufilter auf eine CCD-Kamera abgebildet. Auch hier war eine genaue Bestimmung des Fokusbereichs nicht möglich, da die Begrenzung des Lichtflecks in den Aufnahmen zu diffus war. Die Aufnahmen ermöglichten lediglich eine Abschätzung zu $d_{\text{Fokus}} = 100 - 150 \text{ }\mu\text{m}$ [17].

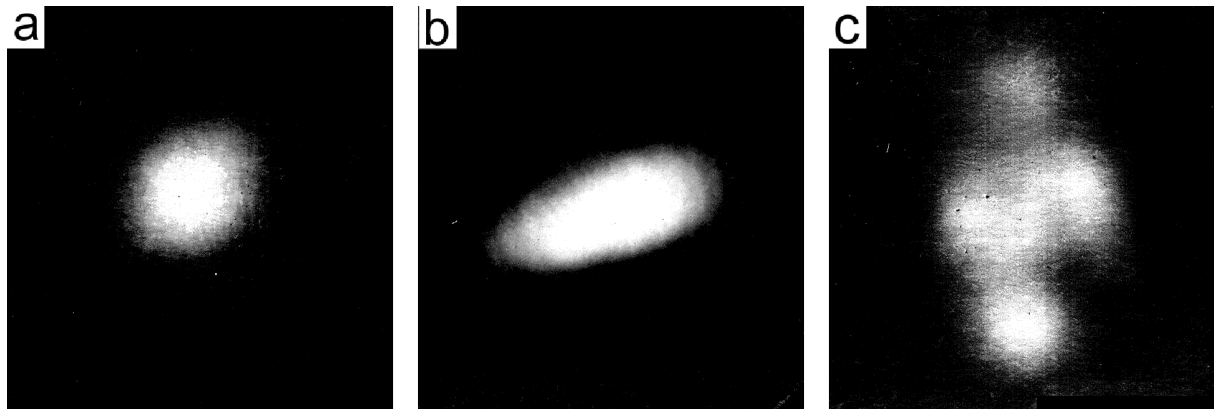


Abb. IV.4: Aufnahmen des Laserstrahls an der Position der Sammellinse ($f = 680 \text{ mm}$) an drei Versuchstagen. **a)** TEM00-Mode, **b)** Mischung einer TEM00-Mode mit Moden höherer Ordnung und **c)** Modenmischung mit dem Anteil einer TEM02-Mode. Die Aufnahmen sind alle im gleichen Maßstab wiedergegeben. Der Strahlkreis in Aufnahme a) hat einen Durchmesser von $D_{\text{Strahl}} = 10 \text{ mm}$. Für die Aufnahmen wurde Thermopapier als fotoempfindliches Material verwendet, wobei die Belichtungszeit jeweils 15 min betrug.

Eine weitere Schwierigkeit in der Bestimmung des Fokusbereichs mit Gl. IV.1 ergibt sich, wenn die Intensitätsverteilung im Laserstrahl stark von einer Gaußverteilung abweicht. Obwohl das für die Wachstumsexperimente verwendete Pikosekunden-Lasersystem dafür ausgelegt ist, einen Strahl mit einer gaußförmigen Intensitätsverteilung auszusenden, war es infolge der Betriebscharakteristik des Systems nicht immer möglich die Wachstumsexperimente mit einem Gaußstrahl durchzuführen. Abb. IV.4 zeigt die Strahlprofile des Lasers an drei verschiedenen Versuchstagen, aufgenommen hinter der Aufweitung am Ort der Fokussierlinse. In Abb. IV.4.a ist ein kreisförmiger TEM00-Mode zu erkennen, der einen Durchmesser von $D_{\text{Strahl}} \approx 10 \text{ mm}$ aufwies. Das zweite Bild zeigt eine

Mischung aus einer TEM₀₀-Mode mit Moden höherer Ordnung, Auch in Abb. IV.4.c ist eine Mischung aus verschiedenen Moden zu sehen. Lediglich für den Fall in Abb. IV.4.a läßt sich d_{Fokus} direkt aus Gl. IV.1 ermitteln. Für den in Abb. IV.4.b gezeigten Fall kann die Fokusfläche aus Gl. IV.1 bestimmt werden, wenn man die Gleichung für große und kleine Halbachsen getrennt anwendet. Im Fall von Abb. IV.4.c ist jedoch die Berechnung nicht mehr möglich und man ist auf eine grobe Abschätzung einer Ellipse angewiesen, die den Hauptteil der Laserstrahlung umschließt. Für alle weiteren Betrachtungen insbesondere in Kapitel V und Kapitel VI wird von $d_{Fokus} \approx 200 \mu m$ ausgegangen, da dieser Wert zumindest im Hinblick auf die CCD-Aufnahmen realistisch ist.

An jeder Grenzfläche einer Linse oder eines Fensters treten infolge der Reflexion Leistungsverluste des Laserlichts von etwa 4 % auf. Bei einem System aus drei Linsen und einem Fenster wie im vorliegenden Fall ergibt das einen Verlust an Lichtintensität von ungefähr 32 %. Um diese Leistungseinbuße zu vermeiden, sind alle Flächen des optischen Systems mit einer Antireflexschicht für die Laserwellenlänge bedeckt. Um einen gleichmäßigen Abtrag von der Targetoberfläche zu gewährleisten, wird der Laserstrahl mit einem galvanometrischen x-y-Scanner in einem quadratischen Mäandermuster über die Targetoberfläche geführt. Die auf diese Weise abgefahrene Fläche beträgt $1 mm^2$.

IV.3 Das Lasersystem

Die Anforderungen, die ein Lasersystem als Energiequelle für den LIRE-Prozeß erfüllen muß wurden bereits in Kapitel IV.1 erörtert. Zusammenfassend sind dies eine kleine Pulsenergie im Bereich von $E_{Puls} \approx 10^{-3} J$, hohe Repetitionsraten von einigen Kilohertz, eine Pulsdauer die unterhalb $\tau_{Puls} \approx 10^{-8} sec$ liegt und die Emission von Infrarotstrahlung. Im *Institut für Technische Physik des DLR Stuttgart* wurde in Zusammenarbeit mit der Firma *Fibertek Inc. Herndon, USA* ein Kurzpuls-Lasersystem entwickelt, welches den Anforderungen des LIRE-Verfahrens entspricht [18].

In Abb. IV.5 ist der Aufbau dieses Systems dargestellt. Es besteht aus einem Oszillator als Seedquelle und einem regenerativen Verstärker. In Abb. IV.5 nicht zu sehen ist eine Pumpkammer, die am Ausgang des Laserstrahls aus dem regenerativen Verstärker als single pass Nachverstärkung dient. Die erzeugte Laseremission weist eine Pulsdauer von $\tau_{Puls} \approx 30 psec$ auf. Mit Hilfe des single pass Nachverstärkers wurden Pulsenergien von etwa $E_{Puls} \approx 3 mJ$ bei einer Pulswiederholungsrate von $\nu_{Rep} \approx 2 kHz$ realisiert. Sowohl im Oszillator, als auch im regenerativen Verstärker werden Nd:YAG-Kristalle als optisch aktive Medien verwendet. Dadurch wird die Grundwellenlänge der Laserstrahlung auf $\lambda = 1064 nm$ festgelegt.

Im Oszillator werden durch akustooptische Modulation Pulse mit einer zeitlichen Länge von $\tau_{Puls} \approx 18 psec$, einer Pulsenergie von $E_{Puls} \approx 2 nJ$ und einer Pulsfrequenz von $100 MHz$ erzeugt. Nach Passieren eines Dünnschicht-Polarisators (DSP) ist die Strahlung vollständig parallel polarisiert. Durch eine $\lambda/2$ -Platte wird die Polarisationssebene um 45° gedreht. Danach passiert die Strahlung einen 45° Faraday-Rotator, der die zuvor erfolgte Drehung wieder rückgängig macht. Das nun wieder vollständig in der Ebene polarisierte Licht passiert ohne Reflexion einen zweiten DSP und gelangt in den regenerativen Verstärker.

Die zum regenerativen Verstärker gehörenden Komponenten werden in Abb. IV.5 schraffiert dargestellt. Dort passiert die Laserstrahlung zunächst eine $\lambda/4$ -Platte und eine Lithiumniobat-Pockelszelle, um an einem Konkavspiegel zurückreflektiert zu werden. An der Pockelszelle liegt zunächst keine elektrische Spannung an, und die PolarisationsEbne wird nach zweimaligem Passieren der $\lambda/4$ -Platte um 90° gedreht. Dadurch steht nun die Polarisationsrichtung senkrecht zur Ebene des Systemaufbaus. Dies bewirkt eine totale Reflexion der Strahlung am DSP. Über Totalreflexion an einem weiteren DSP gelangt die Strahlung in einen Nd:YAG-Stab, der von 15 Diodenarrays im Dauerbetrieb angepumpt wird. Die Arrays sind in einer fünfzähligen Symmetrie um die Längsachse des Stabs angeordnet. Jedes einzelne Diodenarray liefert eine Pumpleistung von 20 W. Aufgrund der stimulierten Emission wird die Strahlung bei jedem Durchlauf durch den Nd:YAG-Stab verstärkt. Nach der Reflexion an einem Konvexspiegel hinter dem Stab läuft der Laserstrahl seinen Weg zurück zum Konkavspiegel.

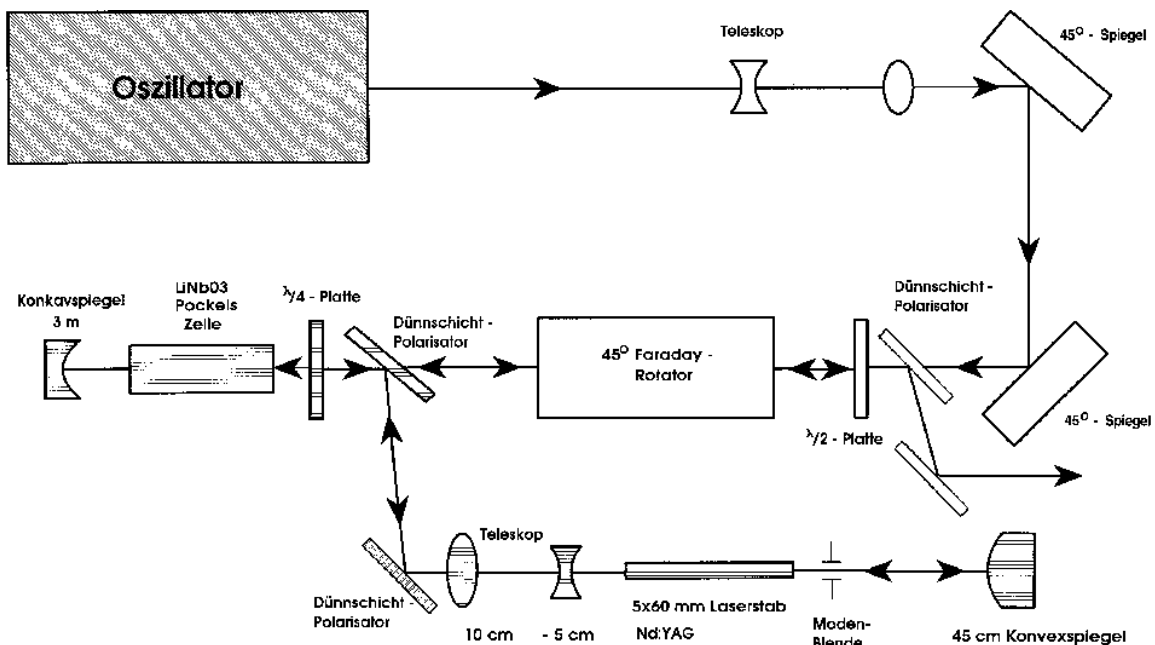


Abb. IV.5: Aufbau-Skizze des Pikosekunden-Lasersystems, welches als Energiequelle für den LIRE-Prozeß dient. Dargestellt ist die Grundeinheit bestehend aus einem Oszillator und dem regenerativen Verstärker. Nicht in der Darstellung enthalten ist die Pumpkammer, die als single pass Nachverstärker für den aus dem regenerativen Verstärker ausgekoppelten Primärstrahl verwendet wurde.

Nach zweimaligem Durchgang durch die $\lambda/4$ -Platte würde die PolarisationsEbne wieder parallel zur Ebene des Systemaufbaus polarisiert sein und den regenerativen Verstärker verlassen. Beim Einkoppeln eines Laserpulses aus dem Oszillator in den regenerativen Verstärker wird nun, während des ersten Durchlaufs, eine elektrische Spannung an die Pockelszelle gelegt die bewirkt, daß sie als eine $\lambda/4$ -Platte fungiert. Zusammen mit der vorhandenen $\lambda/4$ -Platte sorgt so die Pockelszelle für eine Drehung der PolarisationsEbne um 180° , und die Strahlung wird wieder am DSP reflektiert. Auf diese Weise bleibt der Laserpuls im Verstärker eingeschlossen, bis die Spannung an der Pockelszelle abgeschaltet wird. Der

Puls durchläuft den Verstärker vierzigmal bis Sättigung, d. h. die maximale Verstärkung des Pulses, erreicht ist. Dadurch wird die maximale Pulsenergie auf etwa $E_{Puls} \approx 2 \text{ mJ}$ festgelegt.

Nach Verlassen des regenerativen Verstärkers durchläuft die Strahlung wieder den 45° Faraday-Rotator und die auf $\lambda/4$ eingestellte $\lambda/2$ -Platte. Da die Richtung in der die Polarisationssebene vom Faraday-Rotator gedreht wird von der Richtung des Durchlaufs der Strahlung abhängt, heben sich nun die Wirkungen dieser beiden Elemente nicht wie zu Anfang auf sondern verstärken sich. Die beim Verlassen des Verstärkers wieder parallel polarisierte Strahlung wird dadurch senkrecht polarisiert und am ersten DSP reflektiert. Nach der Reflexion an einem weiteren DSP gelangt die Strahlung in einen single pass Nachverstärker (nicht in Abb. IV.5 dargestellt). Der single pass Nachverstärker bietet die Möglichkeit die Pulsenergie weiter zu erhöhen. Beim Nachverstärker handelt es sich um eine Laserpumpkammer, die baugleich mit der im regenerativen Verstärker vorhandenen Anregungseinheit aus Nd:YAG-Stab und Pumpdioden ist. Nach dem Durchlaufen der Laserpumpkammer erhöht sich die Pulsenergie um 40 %, womit eine maximale Energie von ungefähr $E_{Puls} \approx 2.8 \text{ mJ}$ erreicht wird.

V Physikalische Grundlagen des LIRE-Verfahrens

Der LIRE-Prozeß läßt sich grob in drei Phasen einteilen:

- a) Ablation eines Al-, Ga- oder In-Targets mit intensiver Laserstrahlung. Dabei wird die abgetragene Targetmaterie in ein dichtes Plasma umgewandelt.
- b) Expansion des laserinduzierten Plasmas in die Atmosphäre aus molekularem Stickstoff, bei gleichzeitiger Anregung und Dissoziation der Gasmoleküle.
- c) Auftreffen und Anlagern der Partikel aus dem Plasma und der angeregten bzw. dissoziierten Gasmoleküle auf dem Substrat.

Jede einzelne dieser Phasen stellt einen komplizierten physikalischen Vorgang dar, der sich nur mit numerischen Modellen exakt beschreiben läßt. Für die physikalische Beschreibung des LIRE-Prozesses und die Interpretation der experimentellen Ergebnisse in Kapitel VI, genügen jedoch die verallgemeinerten, analytischen Modelle, die in diesem Kapitel vorgestellt werden.

V.1 Laserinduzierte Wechselwirkungen

Unter laserinduzierten Wechselwirkungen sollen hier die Vorgänge verstanden werden, die direkt oder indirekt durch den Beschuß des Targets mit Laserstrahlung ausgelöst werden. Zu den direkten Wechselwirkungen zählen die Absorption des Laserlichts im Target, die Umwandlung der ablatierten Targetmaterie in ein Plasma, das Ausbreitungsverhalten des Plasmas und das Herausschleudern von Partikeln bzw. Tröpfchen aus dem Target. Als indirekte Wechselwirkung kann man hingegen die durch das expandierende, laserinduzierte Plasma hervorgerufene Anregung und Dissoziation der Gasmoleküle auffassen.

V.1.1 Optische Eigenschaften der Gruppe III-Metalle

In der Anfangsphase der Laserablation spielen die optischen Eigenschaften des Targetmaterials eine wichtige Rolle. Die optische Eindringtiefe der Laserstrahlung legt das Absorptionsvolumen und damit im wesentlichen die maximale Zahl der ablatierten Atome fest. Zusammen mit dem Reflexionsgrad und dem Ionisationspotential der Targetatome bestimmt diese Anzahl auch näherungsweise die Energiemenge, die benötigt wird um die Materie im Absorptionsvolumen in ein Plasma umzuwandeln. Bei Überschreitung dieser Energiemenge wird der Ablationsprozeß hauptsächlich durch die Temperatur und Dichte der Elektronen im Plasma bestimmt (siehe Kapitel VI.1.3).

Für die Gruppe III-Metalle Aluminium, Gallium und Indium existieren vergleichsweise detaillierte, experimentelle Daten hinsichtlich ihres optischen Verhaltens im festen Zustand [1, 2, 3, 4]. Im Gegensatz hierzu existieren nur spärliche Meßergebnisse über das optische Verhalten der Metalle in ihrer flüssigen Phase. Aufgrund der Wärmestrahlung der Substratheizung liegen jedoch beim LIRE-Prozeß sowohl Gallium als auch Indium im aufgeschmolzenem Zustand vor. Damit sind für die Absorption der Laserstrahlung bei beiden Metallen die optischen Eigenschaften der flüssigen Phase entscheidend. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes läßt sich das optische Verhalten von Gallium im Rahmen der Drude-Theorie der Metalle beschreiben [5, 6]. Die komplexe Dielektrische Funktion aus der

die optischen Konstanten abgeleitet werden können lautet im Fall der Drude-Theorie folgendermaßen [7]:

$$\varepsilon_{Drude}(\omega) = 1 + i \cdot \frac{\sigma_{Drude}(\omega)}{\varepsilon_0 \cdot \omega} \quad \text{Gl. V.1}$$

Bei $\sigma_{Drude}(\omega)$ handelt es sich um die komplexe elektrische Leitfähigkeit des Metalls. ε_0 bezeichnet die dielektrische Feldkonstante und ω ist die Frequenz des eingestrahnten Lichts. Mit der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} ergibt sich für $\sigma_{Drude}(\omega)$ der Ausdruck:

$$\sigma_{Drude}(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{1 - i \cdot \omega \cdot \tau_{Drude}} \quad \text{Gl. V.2}$$

$$\sigma_{dc} = \frac{n_{el} \cdot e^2 \cdot \tau_{Drude}}{m_{el}} \quad \text{Gl. V.3}$$

Wobei die Größen n_{el} , m_{el} und e die Dichte, Masse und Ladung der Elektronen im Metall bezeichnen. Die für die Berechnung von $\sigma_{Drude}(\omega)$ wichtige Relaxationszeit der Elektronen τ_{Drude} kann mit Hilfe des experimentell bestimmten Wertes für σ_{dc} aus Gl. V.3 gewonnen werden. Unter der Annahme, daß die Valenzelektronen das quasifreie Elektronengas im Metall aufbauen kann die Elektronendichte n_{el} wie folgt berechnet werden:

$$n_{el} = v_V \cdot \frac{\rho \cdot N_A}{M} \quad \text{Gl. V.4}$$

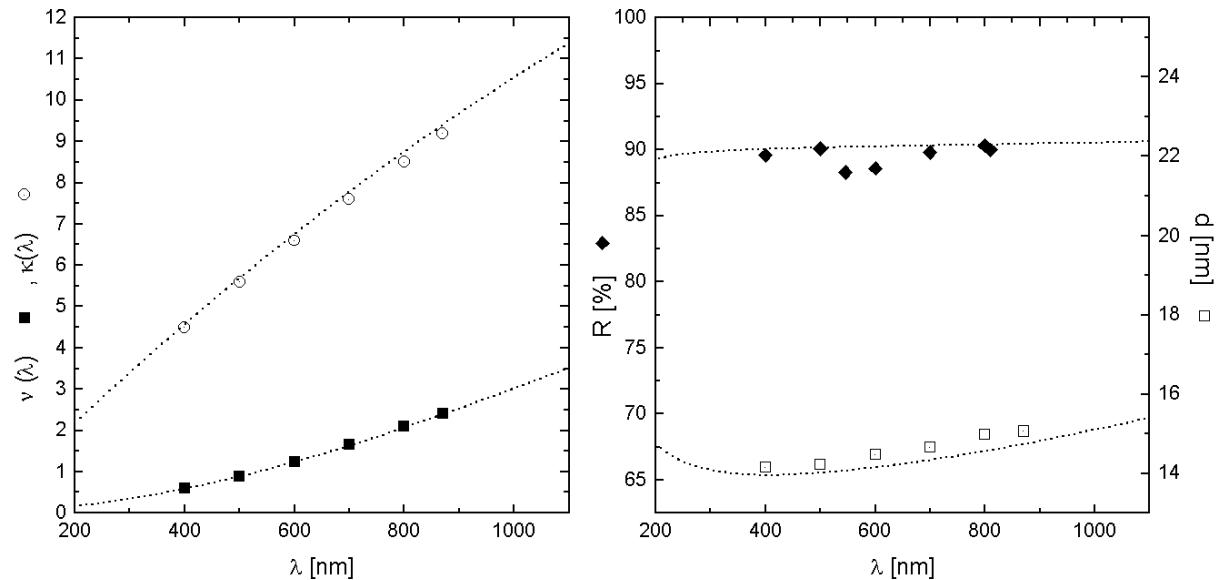


Abb. V.1: a) Real- und Imaginärteil des Brechungsindex von Gallium bei $T = 303$ K. b) Reflektivität und Eindringtiefe bei $T = 303$ K. Vergleich zwischen experimentellen Daten (Punkte) und Drude-Theorie (gestrichelte Linie) [7].

Die Anzahl der Valenzelektronen v_V beträgt im Fall von Aluminium, Gallium und Indium drei. ρ ist die Dichte des Metalls, M bezeichnet seine Molmasse und N_A ist die Avogadro'sche Konstante. Der komplexe Brechungsindex n ergibt sich aus der Wurzel der dielektrischen Funktion Gl. V.1.

$$n(\omega) = v(\omega) + i \cdot \kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon_{Drude}(\omega)} \quad \text{Gl. V.5}$$

$$v(\omega) = \sqrt{1 - \frac{n_{el} \cdot e^2 \cdot \tau_{Drude}^2}{m_{el} \cdot \epsilon_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot \tau^2)}} \quad \text{Gl. V.5.a}$$

$$\kappa(\omega) = \sqrt{\frac{n_{el} \cdot e^2 \cdot \tau}{m_{el} \cdot \epsilon_0 \cdot \omega \cdot (1 + \omega^2 \cdot \tau^2)}} \quad \text{Gl. V.5.b}$$

Mit Hilfe des Imaginärteils des Brechungsindex $\kappa(\omega)$ lässt sich die Eindringtiefe des Lichts in das Metall $d_{Ein}(\omega)$ bestimmen.

$$d_{Ein}(\omega) = \frac{c}{\omega \cdot \kappa(\omega)} \quad \text{Gl. V.6}$$

Der Anteil der von der Metalloberfläche reflektierten Strahlung folgt aus den Fresnelschen Formeln und lautet bei senkrechtem Einfall:

$$R(\omega) = \frac{(v(\omega) - 1)^2 + \kappa(\omega)^2}{(v(\omega) + 1)^2 + \kappa(\omega)^2} \quad \text{Gl. V.7}$$

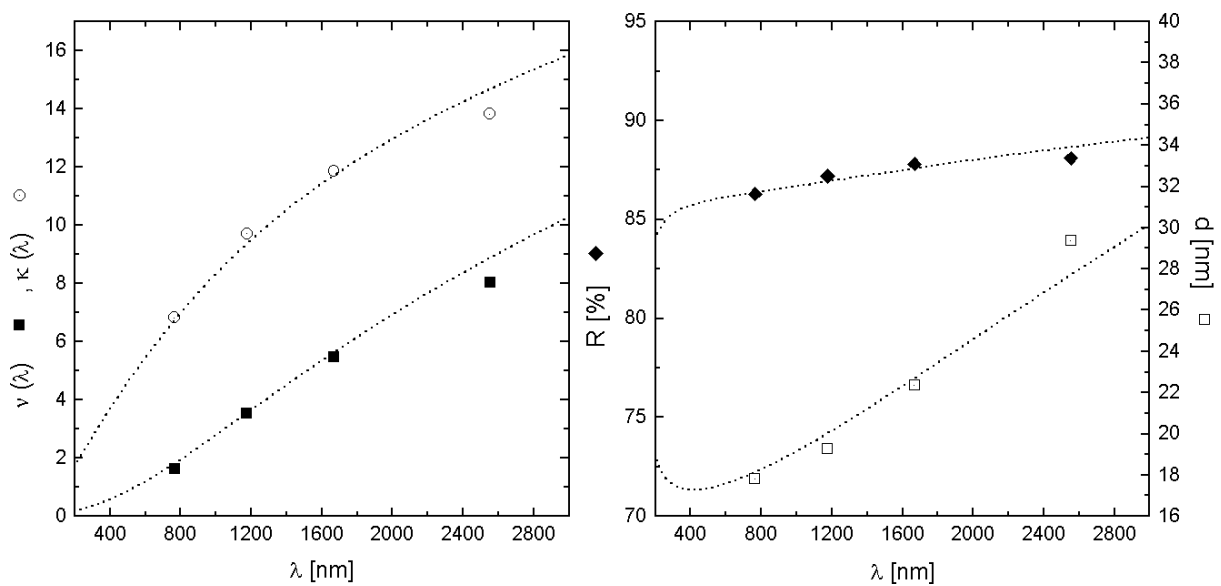


Abb. V.2: a) Real- und Imaginärteil des Brechungsindex von Indium bei $T = 727 \text{ K}$. b) Reflektivität R und Eindringtiefe d von Indium bei $T = 727 \text{ K}$. Die gepunkteten Linien stellen die Ergebnisse der Drude-Theorie dar, die einzelnen Datenpunkte geben experimentell gewonnene Werte wider [8].

Ein Vergleich zwischen den aus der Drude-Theorie gewonnenen Funktionen für $\nu(\omega)$, $\kappa(\omega)$, $d_{Ein}(\omega)$ und $R(\omega)$ am Schmelzpunkt von Gallium und experimentellen Daten [7] ist in Abb. V.1 zu sehen. Um die Rechnungen mit den Datenpunkten vergleichen zu können wurden die Größen als Funktionen der Wellenlänge λ aufgetragen. Für die Berechnung wurden die in Tab. V.1 zusammengestellten Werte verwendet. Der Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Theorie und den Messpunkten. Ebenfalls in Tab. V.1 aufgelistet sind die aus den Berechnungen gewonnenen Werte ν , κ , R und d_{Ein} für Gallium bei der Grundwellenlänge des Nd:YAG-Lasers $\lambda = 1064 \text{ nm}$. Die Werte ändern sich nur geringfügig beim Übergang von der Schmelztemperatur des Galliums $T_S = 302.9 \text{ K}$ zu der des Indiums $T_S = 429.76 \text{ K}$.

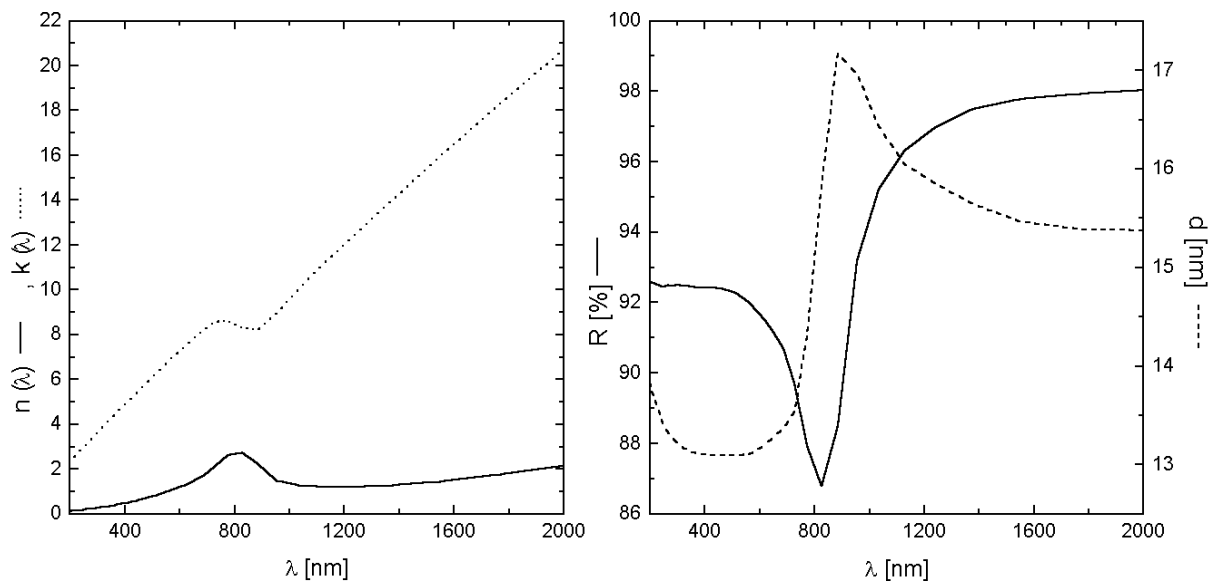


Abb. V.3: a) Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex von Aluminium. b) Reflektivität R und Eindringtiefe d für Aluminium. Die Kurven in beiden Abbildungen gelten für die Temperatur $T = 293 \text{ K}$ [1].

	Gallium		Indium		Aluminium
$T \text{ [K]}$	303	430	430	727	293
$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$	6.09 [10]	6.014 [10]	7.023 [10]	6.82 [10]	2.70 [12]
$\sigma_{dc} \text{ [} 10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}\text{]}$	3.84 [10]	3.61 [10]	3.35 [11]	2.27 [10]	37.5 [13]
$T_S \text{ [K]}$	302.9		429.76		933.25
$M \text{ [g/mol]}$	69.72 [12]		114.82 [12]		26.98 [12]
$n_{el} \text{ [} 10^{23} \text{ cm}^{-3}\text{]}$	1.578	1.558	1.105	1.073	1.81 [13]
$\tau_{Drude} \text{ [fsec]}$	0.864	0.822	1.077	0.718	7.5 [13]
ν	3.332	3.411	2.407	3.057	1.231 [1]
κ	11.078	10.886	9.648	8.709	10.596 [1]
$R \text{ [%]}$	90.6	90.1	90.8	86.8	95.8 [1]
$d_{Ein} \text{ [nm]}$	15.29	15.56	17.55	19.45	16.42 [1]

Tab. V.1: Materialgrößen und optische Konstanten der Gruppe III-Metalle für unterschiedliche Temperaturen. Zahlenwerte ohne Referenzangabe wurden mittels der Drude-Theorie berechnet. Die Zahlenwerte von ν , κ , R und d_{Ein} gelten für eine Wellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$.

Im Fall von Indium liegen keine experimentellen Daten am Schmelzpunkt für den optischen und nahinfraroten Spektralbereich vor. In Abb. V.2 werden die Ergebnisse der Drude-Theorie mit Daten verglichen, die bei $T = 727\text{ K}$ gemessen wurden [8]. Auch hier zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Allerdings haben Wilson et al. [9] bei Messungen der Reflektivität von Indium im sichtbaren Spektralbereich bei $T = 443\text{ K}$ einen gegenüber der Drude-Theorie um 10 % kleineren Wert festgestellt. Diese Abweichung läßt sich nach einem Model von Ehrenreich et al. [15] mit Hilfe von Interbandübergängen der Elektronen und ihrem Beitrag zur Leitfähigkeit erklären. Die Notwendigkeit der Einbeziehung solcher Interbandübergänge für die Beschreibung der optischen Eigenschaften von geschmolzenem Indium läßt den Schluß zu, daß die lokale Anordnung der Metallatome einen entscheidenden Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften dieses Metalls hat [11].

Im Gegensatz zu Gallium und Indium liegt Aluminium aufgrund seines hohen Schmelzpunktes von $T_S = 933.25\text{ K}$ zu Beginn des Laserabtrags in festem Zustand vor. Aus diesem Grund kann man für die Ermittlung der Reflektivität R und der Eindringtiefe d_{Ein} die optischen Konstanten der festen Phase heranziehen. In Abb. V.3 ist der Real- und der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex für festes Aluminium, sowie die daraus abgeleitete Reflektivität und Eindringtiefe als Funktion der Wellenlänge dargestellt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß unter den beim LIRE-Prozeß herrschenden Bedingungen der Anteil der absorbierten Laserstrahlung bei der Grundwellenlänge des Nd:YAG-Lasers bei etwa 10 % liegt und die Eindringtiefe $d_{Ein} \approx 16\text{ nm}$ beträgt.

V.1.2 Laserabtrag mit kleinen Intensitäten

Die Energiebilanz bei der Ablation von Festkörpern und Flüssigkeiten mittels Laserstrahlung läßt sich wie folgt schreiben:

$$A \cdot E_{Puls} = E_{Abl} + Q_T + E_{Kin} + E_{Ion} + E_{Exit} \quad \text{Gl. V.8}$$

E_{Puls} ist die Energie eines Laserpulses und A der Anteil dieser Energie, der nicht reflektiert wird und damit dem Abtragsprozeß zur Verfügung steht. Dieser Anteil verteilt sich auf fünf Komponenten: die Energie E_{Abl} , die notwendig ist eine Anzahl von N Teilchen vom Target abzutragen, die Wärmemenge Q_T , die das gesamte Target bei der Absorption der Strahlung aufnimmt, die kinetische Energie E_{Kin} der N ablatierten Teilchen, die Energie E_{Ion} für die Ionisierung von N_{Ion} Teilchen und die Energie E_{Exit} für die innere Anregung der ablatierten Teilchen. Die Ablationsenergie E_{Abl} setzt sich aus zwei Teilen zusammen.

$$E_{Abl} = N \cdot (E_T + Q_V) \quad \text{Gl. V.9}$$

Mit E_T wird die Energiemenge bezeichnet, die notwendig ist um ein Teilchen von Raumtemperatur RT auf die Verdampfungstemperatur T_V zu bringen, Q_V ist dann die Wärmemenge die notwendig ist um ein Teilchen zu verdampfen. Mit der entsprechenden Gleichung aus der Thermodynamik erhält man:

$$E_T(T_V) = c_M \cdot (T_V - RT) \cdot \frac{M_{mol}}{N_A} \quad \text{Gl. V.10}$$

$$Q_V = \frac{H_V}{N_A} \quad \text{Gl. V.11}$$

Hier bezeichnen die Größen c_M , H_V und M_{mol} die spezifische Wärme bezogen auf eine Einheitsmasse, die Verdampfungsenthalpie und die molare Masse des Targetmaterials. N_A ist die Avogadro-Konstante.

Der Anteil Q_T der Laserpuls-Energie E_{Puls} der durch Erwärmung des Targets dem Ablationsprozeß verloren geht, hängt von der thermischen Diffusionslänge λ_{therm} während der Pulsdauer τ_{Puls} ab. Für die Zeitabhängigkeit der thermischen Diffusionslänge gilt [16]:

$$\lambda_{therm}(t) = \sqrt{D \cdot t} \quad \text{Gl. V.12}$$

$$D = \frac{\kappa_{therm}}{c_V} \quad \text{Gl. V.12.a}$$

$$c_V = \rho \cdot c_M \quad \text{Gl. V.12.b}$$

Mit D wird die sogenannte Diffusivität bezeichnet. Sie ergibt sich aus dem Quotienten zwischen der thermischen Leitfähigkeit κ_{therm} und der auf ein Einheitsvolumen bezogenen spezifischen Wärme. Liegt die thermische Diffusionslänge zum Zeitpunkt τ_{Puls} größenordnungsmäßig im Bereich der Eindringtiefe der Laserstrahlung d_{Ein} , so geht praktisch keine, bzw. nur sehr wenig der im Absorptionsvolumen deponierten Energie infolge Wärmediffusion verloren. Tab. V.2 listet die thermischen Diffusionslängen der Gruppe III-Metalle für zwei verschiedene Pulsdauern, sowie die Werte für die thermische Leitfähigkeit und die spezifische Wärme auf. Durch Vergleich mit den Eindringtiefen in Tab. V.1 erkennt man, daß bei der Ablation mit $\tau_{Puls} = 10 \text{ nsec}$ die thermischen Diffusionslängen eine bis zwei Größenordnungen über den Eindringtiefen der Laserstrahlung liegen. Bei der Ablation mit Laserstrahlen der Pulsdauer $\tau_{Puls} = 30 \text{ psec}$, wie sie beim LIRE-Prozeß verwendet werden, haben die Diffusionslängen etwa die gleiche Größenordnung wie die Eindringtiefen. Somit kann für die Betrachtung des LIRE-Prozesses die Größe Q_T in Gl. V.8 vernachlässigt werden.

	Gallium	Indium	Aluminium
$c_V [J/(cm^3 K)]$	2.176	1.681	2.43
$\kappa_{therm} [W/(cm K)]$	0.406	0.816	2.37
$D [cm^2/sec]$	0.187	0.485	0.975
$\lambda_{therm} [nm] (\tau_{Puls} = 30 \text{ psec})$	23	38	54
$\lambda_{therm} [nm] (\tau_{Puls} = 10 \text{ nsec})$	432	696	987

Tab. V.2: Thermische Diffusionslänge λ_{therm} in Gruppe III-Metallen bei Laserbeschuß mit Piko- und Nanosekunden-Pulsen. Die Werte für c_V und κ_{therm} wurden aus [12] übernommen.

Im folgenden soll nun der Fall geringer Laserintensitäten betrachtet werden, bei der die Ablationswolke über dem Target während der Pulsdauer τ_{Puls} für die Laserstrahlung transparent bleibt. Dies ist der Fall wenn der Ionisationsgrad der Ablationswolke sehr klein ist. Aus diesem Grund soll der Term E_{Ion} in Gl. V.8 vernachlässigt werden. Aufgrund der

Eigenschaften der Laserstrahlung kann eine direkte Anregung der Elektronenhülle der in der Ablationswolke enthaltenen Atome, ausgeschlossen werden. Folglich ist E_{Exit} nur dann von Null verschieden wenn die Atome thermisch angeregt werden. Dies ist allerdings nur möglich, wenn die Ablationswolke genügend ionisiert ist um die Laserstrahlung zu absorbieren. Für den betrachteten Fall kann der Term E_{Exit} in Gl. V.8 somit wegfallen.

Für die Geschwindigkeiten v der Metallatome in der Ablationswolke gilt die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung [17].

$$dN(v) = \frac{4 \cdot N}{\pi \cdot \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{M} \right)^{\frac{3}{2}}} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot v^2}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \cdot dv \quad \text{Gl. V.13}$$

Wobei die Größen N , T und M die Gesamtzahl der Atome in der Ablationswolke, die Temperatur der Ablationswolke und die Masse eines einzelnen Metallatoms bezeichnen. Die gesamte kinetische Energie des Atomensembles ergibt sich dann zu:

$$E_{kin} = \frac{4 \cdot N \cdot M}{2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{M} \right)^{\frac{3}{2}}} \cdot \int_0^{v_{max}} v^4 \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot v^2}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \cdot dv \quad \text{Gl. V.14}$$

Für den betrachteten Fall muß $k_B \cdot T$ sehr viel kleiner sein als das Ionisationspotential, da sonst thermische Ionisation auftritt. Mit einer merklichen thermischen Ionisierung eines Gases ist ab Temperaturen von einigen 1000 K zu rechnen [17]. Damit ergibt sich für die mittlere kinetische Energie eines Atoms $E_{kin}/N \ll k_B \cdot 10^4 \text{ K} \approx 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. In Tab. V.3 sind die Werte für E_{Abl}/N aufgelistet. Man erkennt, daß die Energie die für die Ablation eines Atoms benötigt wird, um mindestens eine halbe Größenordnung über der mittleren kinetischen Energie eines Atoms in der Ablationswolke liegt. Für eine qualitative Betrachtung kann also auch der Term E_{kin} vernachlässigt werden. Wie der Vergleich mit den ebenfalls in Tab. V.3 aufgeführten ersten Ionisationspotentialen zeigt, beträgt die Ablationsenergie etwa die Hälfte der zur Ionisation eines Atoms benötigten Energie.

Aus der vereinfachten Gl V.8 kann nun die Ablationsrate P_{Abl} als Funktion der Laserintensität Φ für den Fall kleiner Intensitäten abgeleitet werden.

$$P_{Abl}(\Phi) = \frac{A}{(E_T + Q_V)} \cdot \Phi \quad \text{Gl. V.15}$$

$$\Phi = \frac{E_{Puls}}{\pi \cdot r_F^2 \cdot \tau_{Puls}} \quad \text{Gl. V.15.a}$$

$$P_{Abl} = \frac{N}{\pi \cdot r_F^2 \cdot \tau_{Puls}} \quad \text{Gl. V.15.b}$$

Experimentelle Untersuchungen des Laserabtrags mit Pikosekunden-Pulsen zeigen, daß ab einer Intensität von etwa $\Phi \approx 10^{10} \text{ W/cm}^2$ massive Ionisation der Ablationswolke einsetzt [18].

Somit gilt der in Gl. V.15 dargestellte lineare Zusammenhang zwischen Ablationsrate und Laserintensität für $\Phi < 10^{10} \text{ W/cm}^2$, was für eine Pulsdauer von $\tau_{Puls} = 30 \text{ psec}$, einem Fokusradius von $r_F \approx 100 \text{ }\mu\text{m}$ sowie einer Absorption von $A \approx 0.1$ einer Pulsenergie von $E_{Puls} < 1 \text{ mJ}$ entspricht.

	Gallium	Indium	Aluminium
$c_M [J/(g \text{ K})]$	0.37	0.23	0.90
$H_V [kJ/mol]$	258.7	231.5	293.4
$T_V [K]$	2478	2346	2793
$E_T [10^{-19} \text{ J}]$	0.94	0.90	1.01
$Q_V [10^{-19} \text{ J}]$	4.30	3.84	4.87
$E_{Abl}/N [10^{-19} \text{ J}]$	5.24	4.74	5.88
$E_{Ion}/N [10^{-19} \text{ J}]$	9.61	9.27	9.59

Tab. V.3: Ablationsenergien und Ionisationsenergien für die Gruppe III-Metalle bezogen auf ein Atom. Die Werte für c_M , H_V , T_V und E_{Ion}/N wurden aus [12] übernommen. Die zur Berechnung von E_T benötigten molaren Massen wurden aus Tab. V.2 übernommen. Bei den Werte für E_{Ion}/N handelt es sich um das erste Ionisationspotential.

V.1.3 Laserabtrag mit Plasmabildung - Das stationäre drei Zonen-Modell

V.1.3.a Mechanismus der Plasmabildung

Ab einer gewissen Laserintensität bildet sich in dem Volumen, in dem die Wechselwirkung zwischen der Targetmaterie und der Laserstrahlung stattfindet, eine Ionisationskaskade aus, die zur Bildung eines Plasmas führt. Bei diesem Prozeß nehmen die im Volumen enthaltenen freien Elektronen im Feld der Targetatome kinetische Energie durch die Absorption von Laser-Photonen auf. Dieser Absorptionsvorgang wird als inverse Bremsstrahlung bezeichnet. Ist die kinetische Energie der Elektronen auf einige Elektronenvolt angewachsen, so können sie durch Stöße Atome ionisieren und weitere freie Elektronen erzeugen. Diese freien Elektronen können nun ihrerseits kinetische Energie über den Prozeß der inversen Bremsstrahlung aufnehmen und anschließend durch Stöße weitere Atome ionisieren.

Der Vorgang der Energieaufnahme im Strahlungsfeld kann als klassischer Prozeß aufgefaßt werden, wenn für die elektrische Feldstärke in der Lichtwelle $F_{Strahl} < 10^8 \text{ V/cm}$ gilt [19]. Mit Hilfe der Gleichung für die Energiedichte eines elektrischen Feldes, erhält man den Zusammenhang zwischen dem Betrag der Feldstärke und der Intensität eines Lichtfeldes.

$$w = \frac{\epsilon_0}{2} \cdot \vec{F}_{Strahl}^2 \quad \text{Gl. V.16}$$

$$\Phi = \frac{\epsilon_0 \cdot c}{2} \cdot \vec{F}_{Strahl}^2 \quad \text{Gl. V.16.a}$$

$$F_{Strahl} = \sqrt{\frac{2}{\epsilon_0 \cdot c}} \cdot \sqrt{\Phi} \approx 27.45 \cdot \sqrt{\Phi \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right]} \cdot \left[\frac{\text{V}}{\text{cm}} \right] \quad \text{Gl. V.16.b}$$

Ausgehend von einem Fokusradius von $r_F \approx 100 \mu m$, einer Pulsenergie von $E_{Puls} \approx 10^{-3} J$, einer Absorption von $A \approx 0.1$ und einer Pulsdauer von $\tau_{Puls} = 30 \cdot 10^{-12} sec$ erhält man eine Intensität von $\Phi \approx 10^{10} W/cm^2$ im Absorptionsvolumen, was einer elektrischen Feldstärke von $F_{Strahl} \approx 2.7 \cdot 10^6 V/cm$ entspricht. Somit kann die klassische Näherung für den LIRE-Prozeß herangezogen werden. Im Rahmen dieser Näherung beträgt die Zeit t_i , die ein freies Elektron im Feld der Lichtwelle benötigt, um die zur Ionisation eines Atoms nötige Energie I aufzunehmen [20]:

$$t_i = \frac{m_{el}^{3/2} \cdot \omega^2 \cdot \sqrt{I}}{\sqrt{2} \cdot e^2 \cdot \vec{F}_{Strahl}^2 \cdot n_{Target} \cdot \sigma_{Stoß}} \quad \text{Gl. V.17}$$

$$n_{Target} = \rho_{Target} \cdot \frac{N_A}{M_{mol}} \quad \text{Gl. V.17.a}$$

$$\sigma_{Stoß} = \pi \cdot (r_{Atom} + r_{el})^2 \quad \text{Gl. V.17.b}$$

Bei ω handelt es sich um die Kreisfrequenz des Laserlichts, n_{Target} ist die Atomdichte im Absorptionsvolumen und $\sigma_{Stoß}$ ist der Wirkungsquerschnitt für Stöße zwischen Elektronen und Atome. Aufgrund der aus Gl. V.17 folgenden $1/\lambda^2$ -Abhängigkeit der Ionisationszeit t_i folgt, daß bei der Verwendung von Laserstrahlen mit einer Wellenlänge im IR-Bereich der Ionisationsprozeß wesentlich schneller abläuft, als bei Laserstrahlen mit Wellenlängen im UV-Bereich. Mögliche Energieverluste, welches das Elektron infolge von Kollisionen mit den Targetatomen erleidet, bevor es die Energie I aus dem Strahlungsfeld aufgenommen hat, wurden in Gl. V.17 vernachlässigt. Für den Wirkungsquerschnitt ergibt sich mit den in Tab. V.4 aufgeführten Werten für den Atomradius der Gruppe III-Metalle $\sigma_{Stoß} \approx 10^{-15} cm^2$. Die Atomdichte des Targets berechnet sich mit den Werten für die Dichte und die molare Masse in Tab. V.1 zu etwa $n_{Target} \approx 5 \cdot 10^{22} cm^{-3}$. Mit der Kreisfrequenz des Laserlichts von $\omega = 1.77 \cdot 10^{15} sec^{-1}$ und der Ionisationsenergie für die Gruppe III-Metalle von $I \approx 6 eV$ folgt dann für t_i aus Gl. V.17 der Wert $t_i \approx 0.15 \cdot 10^{-12} sec$ (siehe Tab. V.4). Das zeitliche Anwachsen der Ionisationskaskade erfolgt exponentiell, wobei folgende Gleichung gilt [21]:

$$n_{el}(t) = n_0 \cdot e^{t/t_i} \quad \text{Gl. V.18}$$

$$t = t_i \cdot \ln(n_{el}(t) / n_0) \quad \text{Gl. V.18.a}$$

Die Größe n_0 bezeichnet hierbei die Elektronenkonzentration, die zu Beginn des Laserpulses im Absorptionsvolumen vorhanden war. Nun soll die maximale Zeitdauer für die Ionisation aller im Absorptionsvolumen vorhandenen Atome abgeschätzt werden. Hierzu wird der Fall angenommen, daß zum Zeitpunkt $t = 0$ lediglich ein freies Elektron im Ablationsvolumen V_{Abl} vorhanden ist.

$$V_{Abl} = d_{Ein} \cdot \pi \cdot r_F^2 \quad \text{Gl. V.19}$$

Aus Gl. V.19 folgt mit den Werten für d_{Ein} aus Tab. V.1 und $r_F \approx 100 \mu m$ somit eine Elektronenkonzentration von $n_0 \approx 10^{10} cm^{-3}$. Damit gilt zum Zeitpunkt der vollständigen Ionisierung $t = \tau_{Ion}$ die Beziehung $n_{el}(\tau_{Ion})/n_0 \approx n_{Target}/10^{10} cm^{-3} = 5 \cdot 10^{12}$, und aus Gl. V.18.a

folgt $\tau_{Ion} \approx 6 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$. Nimmt man nun eine um zwei Größenordnungen höhere Elektronenkonzentration zu Beginn der Ionisationskaskade an, so folgt aus Gl. V.18.a $\tau_{Ion} \approx 5 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$. Somit ist die Abschätzung der Ionisationszeit relativ unabhängig von der Anzahl der primär vorhandenen freien Elektronen.

	Gallium	Indium	Aluminium
$r_{Atom} [10^{-10} \text{ m}]$	1.81	2.00	1.82
$\sigma_{Sto\beta} [10^{-15} \text{ cm}^2]$	1.03	1.26	1.04
$n_{Target} [10^{22} \text{ cm}^{-3}]$	5.18	3.82	6.03
$I [\text{eV}]$	5.999	5.786	5.986
$F_{Strahl} [\text{V/cm}]$	$2.75 \cdot 10^6$		
$t_i [10^{-12} \text{ sec}]$	0.15	0.20	0.15
$\tau_{Ion} [10^{-12} \text{ sec}]$	4.63	6.11	4.84

Tab. V.4: Ionisationszeiten bei der laserinduzierten Ionisation der Gruppe III-Metalle. Die angegebenen Zeiten gelten für eine Laserintensität von $\Phi = 10^{10} \text{ W/cm}^2$. Referenz [12] dient als Quelle für die Werte von r_{Atom} und I .

In Tab. V.4 sind die Ionisationszeiten für Gallium, Indium und Aluminium für eine Laserintensität von $\Phi = 10^{10} \text{ W/cm}^2$ aufgelistet. Aus den Gleichungen Gl. V.16.b und Gl. V.17 folgt, daß eine Verringerung der Intensität um eine Größenordnung zu einem entsprechenden Anstieg der Ionisationszeiten führt. Folglich steigt bei $\Phi = 10^9 \text{ W/cm}^2$ der Wert für die Gesamtdauer der Ionisation τ_{Ion} auf einen Wert an, der über der Pulsdauer von $\tau_{Puls} = 30 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$ liegt. Im Fall von Gallium beträgt dieser Wert $\tau_{Ion} = 46.3 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$. Mit dem Wert von t_i und Gl. V.18 ergibt sich am Ende des Laserpulses eine Konzentration der freien Elektronen von $n_{el} (\tau_{Puls}) \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Plasmen absorbieren elektromagnetische Strahlung im wesentlichen dann, wenn die Dichte der freien Elektronen knapp unterhalb der kritischen Elektronendichte n_c für die jeweilige Wellenlänge der Strahlung liegt [20].

$$n_c = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon_0 \cdot m_{el} \cdot c^2}{e^2 \cdot \lambda^2} \quad \text{Gl. V.20}$$

Aus Gl. V.20 ergibt sich für die kritische Elektronendichte im Falle der Nd:YAG-Grundwellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$ der Wert $n_c = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Somit folgt, daß bei Intensitäten von $\Phi \leq 10^9 \text{ W/cm}^2$ die ablatierte Materie, aufgrund von $n_{el} (\tau_{Puls}) \ll n_c$, einen zu geringen Ionisationsgrad aufweist, um eine nennenswerte Absorption der Laserstrahlung hervorzurufen. Hingegen werden, wie die in Tab. V.3 aufgelisteten Ergebnisse der Berechnungen zeigen, die im Absorptionsvolumen enthaltenen Atome, bei einer Laserintensität von $\Phi \geq 10^{10} \text{ W/cm}^2$, innerhalb eines Bruchteils der Pulsdauer vollständig ionisiert. Ausgehend von der Atomdichte des Targetmaterials n_{Target} kann demnach damit gerechnet werden, daß für die Elektronendichte in der ablatierten Materie während eines großen Teils der Pulsdauer die Beziehung $n_{el} \approx n_c$ gilt. Folglich kommt es zu massiver Absorption der Laserstrahlung. Die Intensität ab der bei der Laserablation, infolge zunehmender Ionisation, verstärkt Absorption der Laserstrahlung in der ablatierten Targetmaterie auftritt wird auch als Plasmaschwelle bezeichnet [16].

Der in diesem Kapitel mit Hilfe der Berechnungen der Ionisationszeit abgeschätzte Wert für die Plasmaschwelle von $10^9 \text{ W/cm}^2 < \Phi_S < 10^{10} \text{ W/cm}^2$ korrespondiert gut mit dem bereits in Kapitel V 1.2 erwähnten experimentellen Befund, daß bei der Laserablation mit Pikosekunden-Laserpulsen ab $\Phi \approx 10^{10} \text{ W/cm}^2$ der Ionisationsgrad der Ablationswolke stark zunimmt. Für den LIRE-Prozeß ist das Überschreiten der Plasmaschwelle von großer Bedeutung, da das Plasma erst durch die Absorption der Laserstrahlung die Energie aufnehmen kann, die zur Dissoziation des molekularen Stickstoffs benötigt wird.

V.1.3.b Das stationäre Drei-Zonen-Modell im Fall dünner Plasmen

Theoretische Aussagen über wichtige physikalische Kenngrößen eines durch Laserablation erzeugten Plasmas lassen sich mit Hilfe eines stationären Modells beschreiben, in dem das Wechselwirkungsgebiet zwischen Laserstrahlung und Materie in drei Zonen unterteilt wird [21, 22]. In Abb. V.4 ist eine schematische Skizze der drei Zonen wiedergegeben. Die erste Zone repräsentiert den Teil des Targetmaterials, der nicht von der Laserstrahlung beeinflusst wird. In der zweiten Zone befindet sich ein, durch die Wechselwirkung des Laserstrahls mit der Targetmaterie erzeugtes, dichtes Plasma. Die Strömung des Plasmas in dieser Zone erfolgt eindimensional, senkrecht zur Grenzschicht zwischen Zone I und Zone II und in Richtung auf die Grenzschicht zwischen Zone II und Zone III. Eine eindimensionale Strömung kann bis zu einer Entfernung angenommen werden, die dem Radius des Fokus entspricht. Damit legt der Fokusradius r_F die Dicke von Zone II fest. In Zone III erfolgt die Strömung des Plasmas dreidimensional, wodurch seine Dichte in dieser Region gegenüber Zone II stark abnimmt. Die Absorption der Laserstrahlung erfolgt somit hauptsächlich in Zone II.

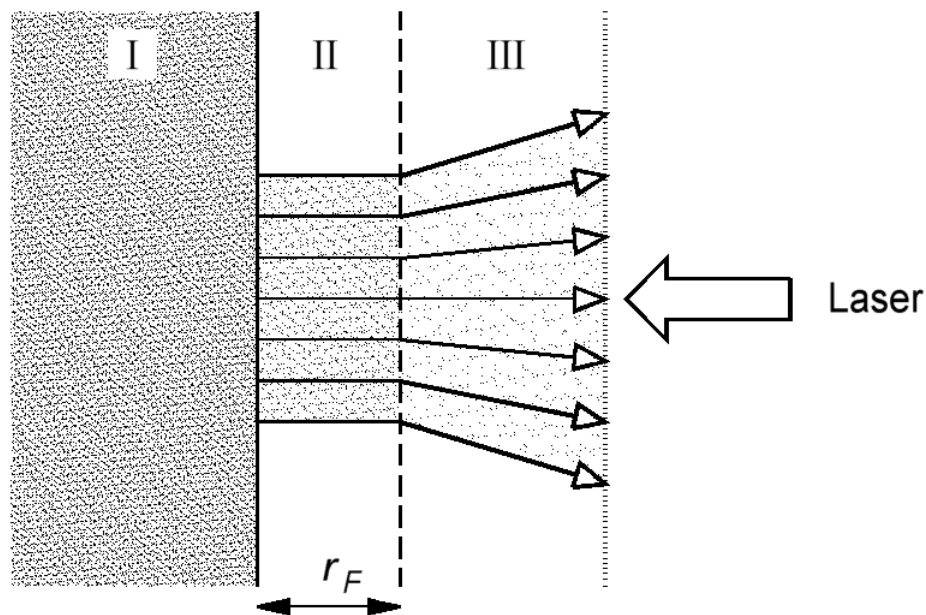


Abb. V.4: Drei-Zonen-Modell für laserinduzierte Plasmen. Zone I: Targetmaterial. Zone II: Dichtes Plasma mit eindimensionaler Strömung. Die Dicke der Zone II entspricht etwa dem Fokusradius r_F . Zone III: Dünnes Plasma mit dreidimensionaler Strömung [22].

Dieses Drei-Zonen-Modell geht von den folgenden Annahmen aus:

- a) Es erfolgt kein Energieeintrag in Zone I. Ein solcher Energieeintrag kann durch Wärmediffusion oder durch Anregung einer Schockwelle infolge des vom Target aufsteigenden Materials hervorgerufen werden. Wie bereits in Kap. V.1.2 dargelegt wurde, spielt die Wärmediffusion bei der Ablation mit Pikosekunden-Laserpulsen eine geringe Rolle. Der Energieverlust infolge der Anregung einer Schockwelle kann vernachlässigt werden, wenn für die Dichten in Zone I und Zone II die Beziehung $\rho_I > \rho_{II}$ gilt.
- b) Der Ablationsprozeß verläuft stationär, d. h. Dichte, Temperatur, Ionisationsgrad und Geschwindigkeit des Plasmastroms bleiben zeitlich konstant. Diese Annahme ist in Strenge nur bei der Ablation mit kontinuierlicher Laserstrahlung erfüllt. Bei der Verwendung von gepulster Laserstrahlung kann näherungsweise das Bild eines stationären Vorganges verwendet werden, wenn die Prozesse die zur Plasmabildung und zum Energieaustausch zwischen Elektronen und Ionen führen kleinere charakteristische Zeiten aufweisen als die Pulsdauer. In Kap. V.1.3.a wurde gezeigt, daß diese Annahme hinsichtlich der Ionisationszeit, und damit der Plasmabildung, bei der Verwendung von Pikosekunden-Laserpulsen erfüllt ist.
- c) Energieverluste des Plasmas durch Emission elektromagnetischer Strahlung werden vernachlässigt. In einer Abschätzung auf der Basis des Corona-Modells von G. Elwert [23] wurde von H. Puell [22] ein Vergleich zwischen der Strahlungsleistung eines laserinduzierten Plasmas und der Leistung des Lasers der das Plasma erzeugt, angestellt. Aus diesem Vergleich folgt, daß die Strahlungsleistung des Plasmas gegenüber der Laserleistung vernachlässigt werden kann, wenn das Targetmaterial eine Kernladungszahl $Z < 6$ aufweist und die Elektronentemperatur im Plasma $T_{el} > 100 \text{ eV}$ beträgt. Da für die Kernladungszahl der Gruppe III-Metalle jedoch $Z \geq 13$ gilt, ist die Vernachlässigung der Strahlungsverluste beim LIRE-Prozeß nicht ohne weiteres gerechtfertigt.
- d) Die Ionisationsenergie der Targetatome wird vernachlässigt. Diese Näherung ist gerechtfertigt, wenn das Ionisationspotential der Atome sehr viel kleiner ist als die thermische Energie der Plasmateilchen.
- f) Die Elektronendichte n_{el} im Plasma ist kleiner als die kritische Elektronendichte n_c für die verwendete Laserwellenlänge (siehe Gl. V.20). Diese Bedingung legt die Absorption in Zone II fest. Für Laserintensitäten, die nicht sehr viel größer als der Schwellenwert für die Plasmabildung sind und lange Pulszeiten ist diese Näherung gut erfüllt. Für den Fall der Laserablation mit Pikosekundenpuls-Lasern muß man jedoch davon ausgehen, daß sich während der Pulsdauer das Plasma nur geringfügig ausdehnt, wodurch ein sehr dichtes Plasma mit hoher Elektronendichte vorliegt. In Kap. 1.3.c wird das Drei-Zonen-Modell für den Fall $n_{el} \approx n_c$ behandelt.

Inwiefern diese Annahmen für den LIRE-Prozeß erfüllt sind wird in den Kapiteln V.1.3.d und VI.2.1 diskutiert.

Den dominierende Lichtabsorptionsprozeß in Plasmen stellt die inverse Bremsstrahlung dar [24]. Für den Absorptionskoeffizienten α in Zone II gilt damit nach J. Dawson und C. Oberman [25] für den Fall $n_{el} < n_c$ folgende Beziehung:

$$\alpha = \frac{C \cdot Z_{Ion} \cdot n_{el}^2}{(k_B \cdot T_{el})^{3/2}} \quad \text{Gl. V.21}$$

$$C = \frac{e^6 \cdot \ln(\Lambda)}{6 \cdot \epsilon_0^3 \cdot c \cdot \omega \cdot (2 \cdot \pi \cdot m_{el})^{3/2}} \quad \text{Gl. V.21.a}$$

$$\Lambda = \frac{3 \cdot (4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^{3/2}}{2 \cdot Z_{Ion}^2 \cdot e^3} \cdot \sqrt{\frac{(k_B \cdot T_{el})^3}{\pi \cdot n_{el}}} \quad \text{Gl. V.21.b}$$

Bei der Größe Λ handelt es sich um den sogenannten Coulomb-Parameter. Er gibt das Verhältnis zwischen der Debye-Abschirmlänge und dem Stoßparameter der Elektronen im Plasma an. Aus Gl. V.21.b ist ersichtlich, daß der Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten α in Gl. V.21 nur für Plasmen anwendbar ist, bei denen die Dichte der Elektronen im Vergleich zur ihrer thermischen Energie nicht zu groß wird. Andernfalls kann der Coulomb-Parameter Λ kleiner als Eins und damit sein Logarithmus negativ werden, was einen negativen Wert von α zur Folge hätte. Die Größe Z_{Ion} gibt den Grad der Ionisierung der Atome in Zone II an. Unter Verwendung des Ausdrucks für den Absorptionskoeffizienten in Gl. V.21 können auf der Basis des Drei-Zonen-Modells Ausdrücke für die Elektronentemperatur, die Anzahl der pro Laserpuls erzeugten Partikel und die Expansionsenergie der Partikel als Funktion der Laserintensität gewonnen werden. Die Herleitung dieser Ausdrücke kann aus Referenz [22] entnommen werden.

Zuerst koppeln die freien Elektronen in Zone II an das Lichtfeld an und werden auf diese Weise auf die Temperatur T_{el} hochgeheizt. Durch Stöße zwischen den Elektronen und den Ionen erfolgt eine Angleichung der Temperaturen auf $T_{Ion} = T_{el}$. Zwischen der Elektronentemperatur T_{el} und der Laserintensität Φ_0 gilt die Beziehung:

$$k_B \cdot T_{el} = \frac{1}{\beta^{2/3}} \cdot \left(\frac{3 \cdot M \cdot C \cdot r_F}{50} \right)^{2/9} \cdot \Phi_0^{4/9} \quad \text{Gl. V.22}$$

$$T_{Ion} = 0: \quad \beta = 1 \quad \text{Gl. V.22.a}$$

$$T_{Ion} = T_{el}: \quad \beta = \frac{Z_{Ion} + 1}{Z_{Ion}} \quad \text{Gl. V.22.b}$$

Mit dem Faktor β werden die beiden Grenzfälle der Temperaturverteilung zwischen Elektronen und Ionen berücksichtigt. Für die Laserintensität Φ^* an der Grenze zwischen Zone II und Zone III gilt:

$$\Phi^* \approx \frac{2}{3} \cdot \Phi_0 \quad \text{Gl. V.23}$$

Diese Schwächung der primären Laserintensität ist in Gl. V.22 enthalten. Die Strömungsgeschwindigkeit des Plasmas v_p in Zone II wird im Drei-Zonen-Modell mit der lokalen Schallgeschwindigkeit gleichgesetzt. Somit gilt:

$$v_P = \sqrt{\frac{5 \cdot \beta \cdot Z_{Ion} \cdot k_B \cdot T_{el}}{3 \cdot M}} \quad \text{Gl. V.24}$$

Zwischen der Elektronendichte n_{el} und der Elektronentemperatur T_{el} gilt die Beziehung:

$$n_{el} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \frac{(k_B \cdot T_{el})^{3/4}}{\sqrt{C \cdot Z_{Ion} \cdot r_F}} \quad \text{Gl. V.25}$$

Die Zeitdauer, die benötigt wird, um eine Gleichverteilung der Temperatur zwischen den Elektronen und den Ionen im Plasma zu erreichen, die sogenannte Äquipartitionszeit τ_{equ} berechnet sich gemäß Referenz [26] wie folgt:

$$\tau_{equ} = \frac{3 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot M \cdot (k_B \cdot T_{el})^{3/2}}{\pi \cdot e^4 \cdot \sqrt{2 \cdot \pi \cdot m_{el}} \cdot Z_{Ion} \cdot (Z_{Ion} + 1) \cdot \ln(\Lambda) \cdot n_{el}} \quad \text{Gl. V.26}$$

Unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität in Zone II lässt sich die Anzahl N_{Puls} der pro Laserpuls durch die Grenzschicht zwischen Zone II und Zone III herausströmenden Ionen, mit Hilfe von Gl. V.22, 24 und 25 bestimmen. Aus der Ladungsneutralität folgt:

$$\frac{1}{\pi \cdot r_F^2} \cdot \frac{dN}{dt} = n_{el} \cdot v_P \quad \text{Gl. V.27}$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke von n_{el} und v_P in Gl. V.27 und Integration über die Zeit ergibt sich der Ausdruck:

$$N_{Puls} = \frac{\pi \cdot r_F^2 \cdot \tau_{Puls}}{\beta^{1/3}} \cdot \sqrt{\frac{9 \cdot \pi}{20 \cdot \ln(2)}} \cdot \left(\frac{2}{3 \cdot M \cdot C \cdot r_F} \right)^{2/9} \cdot \left(\frac{1}{5} \right)^{5/9} \cdot \hat{\Phi}_0^{5/9} \quad \text{Gl. V.28}$$

Für die zeitliche Integration wurde ein Laserpuls mit einem gaußförmigen Zeitverlauf angenommen. Die zeitliche Halbwertsbreite wurde dabei mit τ_{Puls} und die maximale Intensität mit $\hat{\Phi}_0$ bezeichnet. Zwischen der mittleren Laserintensität Φ_0 und $\hat{\Phi}_0$ gilt dabei folgende Beziehung:

$$\Phi_0 = \frac{E_{Puls}}{\pi \cdot r_F^2 \cdot \tau_{Puls}} = \sqrt{2 \cdot \pi} \cdot \hat{\Phi}_0 \quad \text{Gl. V.29}$$

In Zone II weisen die Plasmateilchen sowohl thermische als auch kinetische Energie auf. Durch den Übergang in Zone III dehnt sich das Plasma aus und die thermische Energie wird in kinetische umgewandelt. Für große Entfernungen $x \gg r_F$ von der Grenze zwischen Zone II und III ergibt sich aus der Energieerhaltung und der Kontinuität der Plasmaströmung die Gleichung:

$$E_{Exp} \cdot n_{Ion} \cdot v_{Ion} = E_{Exp} \cdot \frac{n_{el}}{Z_{Ion}} \cdot v_P = \Phi_0 \quad \text{Gl. V.30}$$

Durch Einsetzen der entsprechenden Ausdrücke für n_{el} und v_P folgt als Ausdruck für die Expansionsenergie die Gleichung:

$$E_{Exp} = 5 \cdot Z_{Ion} \cdot \beta^{1/3} \cdot \left(\frac{3 \cdot M \cdot C \cdot r_F}{50} \right)^{2/9} \cdot \Phi_0^{4/9} \quad \text{Gl. V.31}$$

Somit steigen die Elektronentemperatur und die Bewegungsenergie eines einzelnen Teilchens schwächer mit der Laserintensität als die Anzahl der erzeugten Teilchen.

V.1.3.c Das stationäre Drei-Zonen-Modell im Fall dichter Plasmen

Der Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten in Gl. V.21 gilt wie erwähnt nur für den Fall $n_{el} < n_c$. Damit wird die Gültigkeit der in Kap. V.1.3.b vorgestellten Formel auf Laserintensitäten beschränkt, die einerseits groß genug sind um ein Plasma zu erzeugen, aber andererseits zu gering sind um die Elektronendichte in Zone II auf den Wert der kritischen Dichte anwachsen zu lassen. In diesem Kapitel sollen nun die Formeln für T_{el} , N_{Abl} und E_{Exp} aus Kap. V.1.3.b so modifiziert werden, daß sie für den Fall $n_{el} \approx n_c$ anwendbar sind. Wie im vorhergehenden Kapitel so sind auch hier die Details der Herleitung in Referenz [22] zu finden.

Für den Fall $n_{el} \approx n_c$ zeigt der Absorptionskoeffizient α praktisch keine Temperaturabhängigkeit mehr, es gilt:

$$\alpha = \frac{2 \cdot \omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{n_{el}}{n_c} - 1} \quad \text{Gl. V.32}$$

Neben der Temperaturabhängigkeit entfällt in diesem Ausdruck auch der in Gl. V.21 enthaltene Coulomb-Parameter. Damit wird der Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten α anwendbar auf relativ kühle, dichte Plasmen. Für die Elektronentemperatur folgt:

$$k_B \cdot T_{el} = \frac{1}{5 \cdot \beta} \cdot \left(\frac{3 \cdot M}{Z_{Ion} \cdot n_c^2} \right)^{1/3} \cdot \Phi_0^{2/3} \quad \text{Gl. V.33}$$

Für die Abschwächung der Laserstrahlung beim Durchqueren von Zone III gilt die gleiche Beziehung wie in Gl. V.23. Der Verlust von etwa einem Drittel der primären Intensität ist in Gl. V.33 berücksichtigt. Ausgehend von Gl. V.27 erhält man für die Anzahl der pro Laserpuls ablatierten Teilchen den Ausdruck:

$$N_{Abl} = \pi \cdot r_F^2 \cdot \tau_{Puls} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \left(\sqrt{3} \cdot \frac{Z_{Ion} \cdot n_c^2}{M} \right)^{1/3} \cdot \hat{\Phi}_0^{1/3} \quad \text{Gl. V.34}$$

Dabei wurde für n_{el} der Wert für n_c eingesetzt und die Beziehung zwischen der Strömungsgeschwindigkeit des Plasmas v_P und der Elektronentemperatur in Gl. V.24 beibehalten. Mit Hilfe von Gl. V.30 ergibt sich für die Expansionsenergie entsprechend:

$$E_{Exp} = \left(\frac{3 \cdot M \cdot Z_{Ion}}{n_c^2} \right)^{1/3} \cdot \Phi_0^{2/3} \quad \text{Gl. V.35}$$

Im Gegensatz zu dem in Kap. V.1.3.b behandelten Fall $n_{el} < n_c$ steigen also die Elektronentemperatur und die Expansionsenergie stärker mit der Laserintensität als die Zahl der ablatierten Teilchen, wenn in Zone II die Bedingung $n_{el} \approx n_c$ gilt.

V.1.3.d Modifiziertes stationäres Modell für den LIRE-Prozeß

Eine Verwendung des Drei-Zonen-Modells für die Ablation mit Pikosekunden-Laserpulsen scheint aufgrund seines stationären Charakters einerseits und der kurzen Wechselwirkungszeit zwischen Materie und Laserstrahlung andererseits, wenig sinnvoll. Geht man jedoch davon aus, daß die charakteristischen Zeiten für den Prozeß τ_{Ion} und τ_{equ} wesentlich kleiner als die Pulsdauer τ_{Puls} sind, und sind die zeitlichen Abstände zwischen zwei aufeinander folgenden Pulsen groß genug, damit keine Wechselwirkung zwischen einem Laserpuls und der durch einen vorangegangenen Puls erzeugten Ablationswolke auftritt, so ist die stationäre Vorstellung auch weiterhin gerechtfertigt.

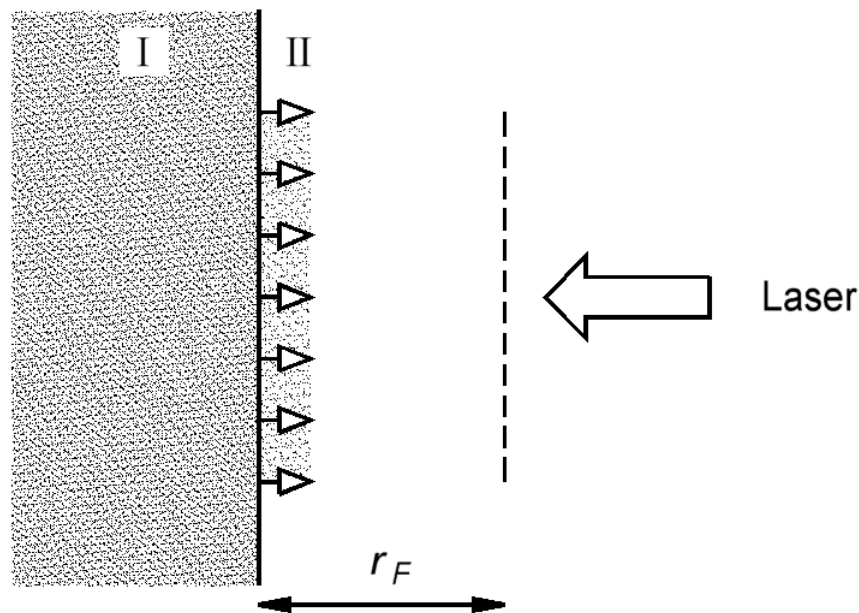


Abb. V.5: Modifiziertes stationäres Modell für die Ablation mit Kurzpulslasern. Zone 1: Targetmaterial. Zone II: Dichtes Plasma mit eindimensionaler Strömung. Die gestrichelte Linie im Abstand r_F von der Targetoberfläche repräsentiert die Grenze, bei deren Überschreitung die eindimensionale Strömung in eine dreidimensionale übergeht.

Die Zeitdauer zwischen zwei Laserpulsen beträgt im Falle des LIRE-Prozeß $\tau_R \approx 0.5 \text{ msec}$. Für die bei der Laserablation von Metallen experimentell beobachteten Plasmageschwindigkeiten von $v_P \approx 10^4$ [27] - 10^6 m/sec [20] bedeutet dies, daß der äußere Rand des Plasmas in der Dauer zwischen zwei Pulsen einen Strecke von $x \approx 5 - 500 \text{ m}$ zurückgelegt hat. Aufgrund der dadurch bewirkten Ausdünnung des laserinduzierten Plasmas findet somit keine Wechselwirkung zwischen einem Laserpuls und der durch einen

vorangegangenen Puls erzeugten Ablationswolke statt. Wie in Kap. V.1.3.a gezeigt wurde, ist die Forderung $\tau_{Ion} \ll \tau_{Puls}$ beim LIRE-Prozeß gut erfüllt. Inwieweit das Gleiche für die Äquipartitionszeit Gl. V.26 gilt, läßt sich nur mit Kenntnis der Elektronentemperatur des Plasmas ermitteln, die erst aus einem Modell für den Laserabtrag gewonnen werden muß. Aus diesem Grund soll in diesem Kapitel zunächst die Modifikation des Drei-Zonen-Modells erfolgen, und erst in Kapitel VI an Hand experimenteller Ergebnisse die Gültigkeit des stationären Bildes für den LIRE-Prozeß abschließend erörtert werden.

Eine wichtige Einschränkung des stationären Bildes für die Beschreibung des LIRE-Prozesses soll allerdings hier erwähnt werden. Alle in diesem Kapitel beschriebenen Modelle gehen von einem kontinuierlichen Nachschub an Targetmaterial in die Wechselwirkungszone zwischen Materie und Laserstrahlung aus. Die den Materietransport in einem Festkörper bestimmende Schallgeschwindigkeit beträgt im Fall von Gallium $v_{Ga} = 2740 \text{ m/sec}$. Während der Pulsdauer $\tau_{Puls} = 30 \text{ psec}$ kann das Targetmaterial somit eine Strecke von etwa 100 nm zurücklegen. Ausgehend von einem Fokusradius $r_F \approx 100 \text{ }\mu\text{m}$ folgt damit, daß in der Zeit, in der eine Wechselwirkung zwischen Targetmaterie und Laserstrahlung stattfindet, praktisch kein Material vom Rand des Absorptionsvolumens nachfließt. Reicht die Pulsenergie aus um die im Absorptionsvolumen enthaltene Materie vollständig abzutragen, so kommt es bei größeren Werten der Pulsenergie zu einer Sättigung der Ablationsrate. Folglich ist die stationäre Beschreibung des LIRE-Prozesses nur bis zu Energien des Laserpulses sinnvoll, die nicht viel größer als der Wert sind bei dem die Targetmaterie im Absorptionsvolumen vollständig ablatiert wird.

Mit den aus [20] und [27] entnommenen Expansionsgeschwindigkeiten für das laserinduzierte Plasma folgt, daß sich die Front der Ablationswolke während einer Pulsdauer von $\tau_{Puls} = 30 \text{ psec}$ um eine Strecke von maximal $l_{Exp} \approx 100 \text{ nm} - 10 \text{ }\mu\text{m}$ vorwärts bewegt. Für übliche Fokusradien gilt somit $l_{Exp} < r_F$. Somit erreicht die Ablationswolke während der Pulsdauer nicht den Bereich, indem die eindimensionale Expansion in eine dreidimensionale übergeht. Folglich kann sich im Fall der Laserablation mit Pikosekunden-Laserpulsen die Zone III, während der Wechselwirkungszeit zwischen Laserstrahlung und Materie, nicht ausbilden. In Abb. V.5 ist dieser Sachverhalt skizziert. Die Schwächung der primären Laserintensität bis zum Eintritt in Zone II, wie in Gl. V.23 wiedergegeben entfällt somit.

Für eine genauere Abschätzung von l_{Exp} muß berücksichtigt werden, daß zu Beginn des Laserpulses die Ausbreitungsgeschwindigkeit Null ist. Geht man Näherungsweise von einer linearen Beschleunigung der ablatierten Materie aus, so erhält man für die Strecke l_{Exp} ungefähr die Hälfte des oben abgeschätzten Wertes. Für die mittlere Elektronendichte des laserinduzierten Plasmas gilt dann:

$$n_{el} \approx \frac{n_{Target}}{a_{Exp}} \quad \text{Gl. V.36}$$

$$a_{Exp} = \frac{l_{Exp} + d_{Ein}}{2 \cdot d_{Ein}} \quad \text{Gl. V.36.a}$$

$$l_{Exp} = \frac{1}{2} \cdot v_P \cdot \tau_{Puls} \quad \text{Gl. V.36.b}$$

Hierbei fungiert die Größe a_{Exp} als Expansionsfaktor, d. h. als Maß für die Ausdehnung des Absorptionsvolumens. Mit den Expansionsgeschwindigkeiten aus [20] und [27] sowie den in Tab. V.4 aufgeführten Werten für n_{Target} ergibt sich dann $n_{el} \approx 10^{22} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Somit bleibt die Elektronendichte im Plasma während der Pulsdauer im Bereich der kritischen Dichte. Für die Modifikation des Drei-Zonen-Modells sollen aus diesem Grund die Formeln aus Kap. V.1.3.c verwendet werden.

In Gl. V.33 wird nun Φ_0 durch $(3/2) \cdot \Phi_0$ und n_c durch den Ausdruck für n_{el} in Gl. V.36 ersetzt. Damit erhält man für die Elektronentemperatur im Plasma:

$$k_B \cdot T_{el} = \frac{3}{5 \cdot \beta} \cdot \left(\frac{M}{4 \cdot Z_{Ion}} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{a_{Exp}}{n_{Target}} \right)^{2/3} \cdot \Phi_0^{2/3} \quad \text{Gl. V.37}$$

Auf ähnliche Weise wird so mit dem Ausdruck für die Partikelzahl in Gl. V.34 verfahren. Für den Vergleich zwischen den experimentellen Daten und dem Modell ist es praktischer, gleichzeitig die maximale Intensität $\hat{\Phi}_0$ durch die mittlere Intensität Φ_0 nach Gl. V.29 zu ersetzen. Die Anzahl der pro Puls ablatierten Partikel als Funktion der mittleren Laserintensität beträgt dann:

$$N_{Abl} = \pi \cdot r_F^2 \cdot \tau_{Puls} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \left(\sqrt{\frac{3}{2 \cdot \pi}} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{Z_{Ion}}{M} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{n_{Target}}{a_{Exp}} \right)^{2/3} \cdot \Phi_0^{1/3} \quad \text{Gl. V.38}$$

Nach entsprechender Umformung erhält man dann aus Gl. V.35 die Beziehung zwischen Expansionsenergie und Intensität.

$$E_{Exp} = 3 \cdot \left(\frac{Z_{Ion} \cdot M}{4} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{a_{Exp}}{n_{Target}} \right)^{2/3} \cdot \Phi_0^{2/3} \quad \text{Gl. V.39}$$

Um nun die Gleichungen V.36 bis V.39 auswerten zu können, muß iterativ vorgegangen werden, da zur Berechnung von T_{el} der Expansionsfaktor a_{Exp} benötigt wird, der über die Expansionsgeschwindigkeit des Plasmas v_P wiederum von T_{el} abhängt. Folglich muß zunächst für a_{Exp} ein realistischer Wert angenommen werden, der sich aus den Daten in [20] und [27] ermitteln läßt. Danach läßt sich mit der über die Elektronentemperatur berechnete Expansionsgeschwindigkeit eine Konsistenzbetrachtung für a_{Exp} anstellen.

Sollen Gl. V.37 bis Gl. V.39 auch für Laserintensitäten gelten, die nur geringfügig über dem Schwellenwert für die Plasmabildung Φ_S liegen, so muß Φ_0 durch den Ausdruck $(\Phi_0 - \Phi_S)$ ersetzt werden. Der Schwellenwert der Intensität Φ_S hängt vom Ionisationspotential der Atome, ihrer mittleren kinetischen Energie an der Schwelle zur Plasmabildung, der mittleren Absorption, sowie der Anzahl der Ionen ab. Beim Übergang von einem leicht ionisierten Gas zu einem Plasma ändert sich die Anzahl der Ionen, ihre kinetische Energie und die mittlere Absorption sprunghaft, so daß eine genaue Aussage über diese Größen im Gegensatz zum Ionisationspotential schwierig ist. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit Φ_S lediglich aus experimentellen Daten ermittelt werden. Für die Diskussion über die Gültigkeit der stationären Theorie für die Ablation mit Pikosekunden-Laserpulsen ist diese Einschränkung jedoch unerheblich.

V.1.4 Ausbreitungscharakteristik der Ablationswolke

Der Strom der Partikel eines laserinduzierten Plasmas von der Targetoberfläche weist eine starke Richtungsabhängigkeit auf. Experimentell findet man für die Richtungsverteilung des Teilchenstroms folgende Gesetzmäßigkeit [28]:

$$I_T(\vartheta) = I_0 \cdot \cos^n(\vartheta) \quad \text{Gl. V.40}$$

Hierbei bezeichnet ϑ den Polwinkel zwischen der Targetnormalen auf dem Mittelpunkt des Fokus und der betrachteten Richtung des Partikelstroms. I_0 ist der Wert des Partikelstroms in Richtung der Targetnormalen und n ist der Expansionsexponent. Die Größe des Expansionsexponenten n ist dabei abhängig vom Fokusradius r_F , von der Strömungsgeschwindigkeit des Plasmas v_P und von der Dauer des Laserpulses τ_{Puls} [29].

$$n = \frac{r_F}{v_P \cdot \tau_{Puls}} \quad \text{Gl. V.41}$$

Setzt man in Gl. V.41 die in den vorangegangenen Kapiteln verwendeten Werte für r_F und v_P ein, so erhält man bei einer Pulsdauer von $\tau_{Puls} = 30 \cdot 10^{-12}$ sec für den Expansionsexponenten Zahlen im Bereich von $n \approx 3$ -300. D. J. Lichtenwalner et al. fanden bei der Laserablation keramischer Materialien ähnlich hohe Werte [30].

Diese starke Bündelung lässt sich aus der Geometrie des laserinduzierten Plasmas bei der Laserablation, und der raschen Ankopplung der Lichtwelle an die im Plasma enthaltenen freien Elektronen erklären. Das Plasma weist zunächst die Gestalt einer dünnen Scheibe auf (siehe Abb. V.4 und Abb. V.5). Die im Plasma enthaltenen freien Elektronen werden durch die Laserstrahlung aufgeheizt und wandern von der Targetoberfläche weg, während die noch kalten Ionen zurückbleiben. Dadurch wird ein elektrisches Feld aufgebaut, dessen Feldlinien parallel zur Targetnormalen ausgerichtet sind. Entsprechend werden die Ionen in diesem Feld hauptsächlich senkrecht zur Targetoberfläche beschleunigt [31]. Diese Beschleunigungsphase dauert an bis die Energien der Elektronen und der Ionen gleichverteilt sind. Danach bewegt sich der Schwerpunkt der Plasmawolke weiterhin in Richtung der Targetnormalen. Die Wolke selber breitet sich, analog zu einem heißen Gas, isotrop aus.

Die Anzahl der durch ein Flächenelement im Abstand x vom Fokuspunkt hindurchfließenden Partikel ergibt sich, wenn man das Integral von Gl. V.40 über der Oberfläche einer Halbkugel bildet. Es gilt:

$$N(\vartheta) = A \cdot 2 \cdot \pi \cdot x^2 \cdot \int \cos^n(\vartheta) \cdot \sin(\vartheta) \cdot d\vartheta \cdot d\varphi \quad \text{Gl. V.42}$$

Die Konstante A lässt sich ermitteln, wenn über die gesamte Halbfläche integriert wird. Aus dem Integral in Gl. V.42 folgt dann mit der Gesamtzahl der Partikel N_0 :

$$N_0 = A \cdot 2 \cdot \pi \cdot x^2 \cdot \left[-\frac{1}{(n+1)} \cdot \cos^{n+1}(\vartheta) \right]_0^{\pi/2} \quad \text{Gl. V.43}$$

$$A = \frac{N_0 \cdot (n+1)}{2 \cdot \pi \cdot x^2}$$

Gl. V.43.a

Während der eingangs erwähnten Expansionsphase des Plasmas in der umgebenden Stickstoffatmosphäre geben die Plasmapartikel ihre Energie an die Gasmoleküle ab. Dabei geht auch die starke Bündelung der Geschwindigkeitsvektoren um die Targetnormale bei entsprechendem Gasdruck in eine diffuse Expansion über.

V.1.5 Tröpfchen- und Partikelbildung

Beim Abtrag von Materie mittels Laserstrahlung kommt es zur Erzeugung von schmelzflüssigen Tröpfchen oder auch festen Partikel, die zusammen mit Atomen, Ionen und Elektronen den bestrahlten Festkörper verlassen. Die Partikel erreichen dabei Durchmesser von einigen Nanometern, während die Tröpfchen eine Größe von einigen Mikrometern aufweisen. Beim Auftreffen dieser Spezies auf dem Substrat kommt es zur Störung des epitaktischen Wachstums.

Der Bildung von Tröpfchen und Partikel beim Laserabtrag liegen eine Reihe von Ursachen zugrunde: das sogenannte "subsurface heating", die Existenz von Einschlüssen, Korngrenzen und Mikrorissen im Targetmaterial, das Abplatzen von Oberflächenschichten des Targets infolge von thermischem Streß, das Vorhandensein von Oberflächenstrukturen wie Rillen, Krater und Mikrodendriten, die Erzeugung von Schockwellen im Targetmaterial infolge des Ablationsdrucks, und die Kondensation der ablatierten, ionischen bzw. atomaren Spezies zu Partikeln bei Anwesenheit eines Hintergrundgases. In diesem Kapitel werden die am häufigsten in der Literatur diskutierten Entstehungsmechanismen für Partikel und Tröpfchen vorgestellt und der Einfluß der Prozeßparameter, speziell der Laserparameter, auf diese Mechanismen besprochen. Da man in der Regel lediglich die Flächendichte der Partikel auf dem Substrat und ihren Durchmesser experimentell ermitteln kann, ist der Einfluß der Prozeßparameter auf einen bestimmten Erzeugungsmechanismus für Tröpfchen und Partikel schwer zu ermitteln.

V.1.5.a Subsurface Heating

Unter "subsurface heating" versteht man die Erzeugung einer Zone dicht unterhalb der Targetoberfläche, deren Temperatur die Oberflächentemperatur übersteigt. Die Laserstrahlung wird innerhalb der optischen Eindringtiefe d_{Ein} (siehe Kap. V.1.1) absorbiert und in Wärme umgewandelt. An der Oberfläche wird Wärme infolge der Verdampfung von Targetmaterial abgeführt, wodurch die Oberflächentemperatur herabgesetzt wird. Dieser Effekt wird durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der das verdampfte Material abgeführt wird und damit vom Gleichgewichtsdampfdruck über der Targetoberfläche. Während an der Oberfläche durch verdampfendes Targetmaterial und Wärmestrahlung die Temperatur abnimmt, kann die Temperatur im Absorptionsvolumen nur durch Wärmeleitung in das umgebende Targetmaterial abnehmen. Bei Materialien mit sehr geringer Wärmeleitung, großem Dampfdruck und bei entsprechend hoher Energiedichte der Strahlung, kann sich auf diese Weise ein Temperaturgradient von mehreren tausend Grad Celsius zwischen der Targetoberfläche und der Materie innerhalb des Absorptionsvolumens ausbilden. In einem solchen Fall erreicht die Temperatur der Materie unter der Oberfläche die kritische Temperatur T_C , bevor die Oberflächentemperatur diesen Wert erreicht. Da oberhalb von T_C

die Materie unabhängig vom Umgebungsdruck in den dampfförmigen Zustand übergeht, kommt es zu einer explosionsartigen Verdampfung, bei der Teilchen mit Durchmessern im Bereich von einigen Mikrometern das Target verlassen. Dieser Vorgang wird in der Literatur mitunter auch als "subsurface boiling" oder "splashing" bezeichnet [32].

Da der Gleichgewichtsdampfdruck mit zunehmender Verdampfungswärme des Materials abnimmt, tritt der Effekt des subsurface heatings bei Targetsubstanzen mit großer Verdampfungswärme besonders in Erscheinung. Numerische Lösungen der eindimensionalen Gleichung für die Wärmeleitung zeigen weiterhin eine Abhängigkeit des Effekts vom Absorptionskoeffizienten des Targetmaterials und von der Energiedichte der Laserstrahlung [33]. Mit zunehmendem Absorptionskoeffizienten, d. h. mit abnehmender Eindringtiefe d_{Ein} sinkt demnach der Gradient der Temperatur, zwischen dem Innern des Targets und seiner Oberfläche. Andererseits steigt die Temperatur im Absorptionsvolumen gegenüber der Targetoberfläche mit zunehmender Energiedichte der Laserstrahlung an. Eine Beziehung zwischen der zeitlichen Dauer des Laserpulses und dem Effekt des subsurface heatings läßt sich über die thermische Diffusionslänge λ_{therm} herstellen. Wie bereits in Kap. V.1.2 diskutiert, verringert sich mit abnehmender Pulsdauer τ_{Puls} auch die thermische Diffusionslänge λ_{therm} . Entsprechend können sich Temperaturgradienten im Material während der Wechselwirkungszeit mit der Laserstrahlung bei kurzen Pulsdauern im geringeren Maß ausgleichen als bei langen.

V.1.5.b Inhomogenitäten des Targetmaterials

Zu einem dem "subsurface heating" ähnlichen Prozeß kommt es, wenn im Targetmaterial unter der Oberfläche Inhomogenitäten in Form von Gaseinschlüssen, Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung, Korngrenzen, Materialverdichtungen usw. vorhanden sind. Diese Inhomogenitäten weisen in der Regel andere optische und thermische Eigenschaften auf als die umgebende Targetmaterie.

Im Fall von Einschlüssen eines Materials mit geringerer Schmelztemperatur als das umgebende Targetmaterial kommt es zuerst zur Bildung schmelzflüssiger Zonen. Aufgrund der höheren Konzentration von freien Ladungsträgern in der Schmelze nimmt die Absorption der Laserstrahlung in diesen Zonen gegenüber dem restlichen Targetmaterial stark zu. Dadurch steigt die Temperatur in diesen Zonen rasch an und T_C wird erreicht und überschritten, während für die Temperatur im restlichen Targetmaterial noch $T < T_C$ gilt. Wird die Schmelztemperatur im Target erreicht, so kann die stark überhitzte Zone zur Targetoberfläche wandern und explosionsartig verdampfen. Dabei werden wie schon im Fall des "subsurface heating" Partikel mit Durchmessern von einigen Mikrometern emittiert. Jedoch kann ein solcher Effekt auch bei homogenen, mehrkomponentigen Targets auftreten. Durch die Temperaturerhöhung infolge der Absorption der Laserstrahlung, erfolgt die Segregation des Elements mit der kleineren Schmelztemperatur. Die Zonen, in denen dieses Element angereichert ist, wirken dann in der am Anfang des Abschnitts beschriebenen Weise [34].

Neben Inhomogenitäten im Targetmaterial führen auch Inhomogenitäten auf der Targetoberfläche zur Emission von Teilchen. Gebilde mit schwacher, mechanischer Bindung an der Oberfläche wie z. B. Mikrodendrite, werden infolge des bei der Laserbestrahlung erzeugten thermischen Schocks abgelöst und mit dem Strom der verdampften Targetmaterie mitgerissen. Solche Gebilde können entweder schon vor dem Ablationsprozeß an der

Targetoberfläche vorhanden sein, z. B. bei polykristallinen Materialien in Form von einzelnen Nanokristalliten, oder erst infolge des Laserabtrags erzeugt werden. Experimentelle Untersuchungen zeigen, daß an der Oberfläche von zuvor polierten Targetmaterialien durch Bestrahlung mit dem Laser stäbchenförmige Gebilde erzeugt werden. Diese "Stäbchen" weisen Längen von einigen Mikrometern bis zu 100 µm auf und ihre Hauptachse zeigt in Richtung des einfallenden Laserstrahls [35]. Zur Erklärung dieser Oberflächenstrukturen schlagen R. Kelly und J. E. Rothenberg ein Modell vor, in dem hydrodynamische Kräfte, die beim thermischen Ausdehnen und Kontrahieren der aufgeschmolzenen Targetoberfläche entstehen, zu Deformationen der Oberfläche führen [36]. Im weiteren Verlauf des Abtragsprozesses erweisen sich die Strukturen am stabilsten die in Richtung des Laserstrahls elongiert sind, da infolge des streifenden Einfalls der Laserstrahlung an den Flanken dieser Gebilde fast keine Absorption auftritt und damit nur eine kleine Materiemenge aus diesen Flächen verdampft. Voraussetzung für die Ausbildung solcher Oberflächenstrukturen ist, daß die Targetmaterie nach der Wechselwirkung mit dem Laserpuls rasch unter dem Schmelzpunkt abkühlt, um die Deformationen auf der Oberfläche zu konservieren. Bei Targets, die im flüssigen Zustand vorliegen, spielt dieser Mechanismus keine Rolle. Entsprechend zeigen Experimente, bei denen die Targets auf Temperaturen im Bereich ihres Schmelzpunktes aufgeheizt wurden, deutlich weniger Emissionen von Partikeln und Tröpfchen als bei Experimenten, die mit den gleichen Targetmaterialien im festen Zustand durchgeführt wurden [37, 38].

V.1.5.c Ablationsdruck

Die in Kap. V.1.5.a und V.1.5.b beschriebenen Mechanismen der Tröpfchen- und Partikelbildung bei der Laserablation sind im wesentlichen nur dann dominierend, wenn der Ablationsvorgang als thermischer Prozeß aufgefaßt werden kann. Wie in Kap. V.1.3.a gezeigt wurde, findet ab einer Intensität von $\Phi \approx 10^{10} \text{ W/cm}^2$, innerhalb eines extrem kurzen Zeitraums von $\tau_{ion} \approx 10^{-12} \text{ sec}$, eine Umwandlung der im Absorptionsvolumen enthaltenen Materie in ein dichtes Plasma statt. In diesem Fall kann nicht von einem thermischen Verdampfen des Targetmaterials gesprochen werden. Folglich ist beim Übergang von kleinen zu hohen Laserintensitäten mit einer Abnahme der Tröpfchen- und Partikelemission zu rechnen. Dieser Sachverhalt wird bei Ablationsexperimenten mit unterschiedlichen Intensitäten der Laserpulse bei gleichem Targetmaterial bestätigt [39].

Allerdings kommt es auch im Fall einer nichtthermischen Ablation zu einem Druckstoß auf das Target durch das expandierende Plasma. Infolge dieses Druckstoßes werden Partikel oder Tröpfchen aus dem Targetmaterial herausgeschleudert. Der Druck auf den Fokusbereich des Targets hängt von der Massendichte des Plasmas ρ_p und der Laserintensität Φ ab, und berechnet sich wie folgt [40, 41]:

$$P = \frac{8}{5} \cdot \left(\frac{\rho_p}{4} \right)^{1/3} \cdot \Phi^{2/3} \quad \text{Gl. V.44}$$

Entsprechend kann mit der Gl. V.44 der Druckstoß berechnet werden, der während der Pulsdauer τ_{Puls} auf das Target ausgeübt wird.

$$P \cdot dt = \frac{8}{5} \cdot \left(\frac{\rho_p}{4} \right)^{1/3} \cdot J^{2/3} \cdot \tau_{Puls}^{1/3} \quad \text{Gl. V.45}$$

$$J = \frac{E_{puls}}{\pi \cdot r_F^2}$$

Gl. V.45.a

In Gl. V.45 wurde die Laserintensität durch den entsprechenden Ausdruck mit den Größen Pulsenergie E_{puls} , Fokusradius r_F und Pulsdauer τ_{puls} ersetzt. Damit erhält man eine Beziehung zwischen der Größe des Druckstoßes und der Energiedichte J sowie der Pulsdauer τ_{puls} . Aus dieser Beziehung folgt, daß im Interesse eines kleinen Druckstoßes und damit einer geringen Partikel- und Tröpfchenemission Laserstrahlung mit einer geringen Energiedichte und einer kleinen Pulsdauer zu bevorzugen ist. Dabei wirkt sich, aufgrund der exponentiellen Abhängigkeiten in Gl. V.45, die Verringerung von J stärker auf den Druckstoß aus als die Verringerung von τ_{puls} .

V.1.6 Wechselwirkung zwischen Plasma und Reaktivgas

Um dem LIRE-Prozeß den für das Wachstum von Gruppe III-Nitriden notwendigen angeregten Stickstoff zuzuführen, läßt man das vom Laser bei der Ablation des Metalltargets erzeugte Plasma in molekularem Stickstoff expandieren. Dabei gibt das Plasma seine Energie an das Gas ab und dissoziiert und ionisiert einen Teil der Stickstoffmoleküle. Die Energie kann dabei auf zwei Arten abgegeben werden, zum einen über direkte Stöße zwischen den Plasmateilchen und den Gasmolekülen, zum anderen durch Kompression und Aufheizen des Gases in einer Schockwelle.

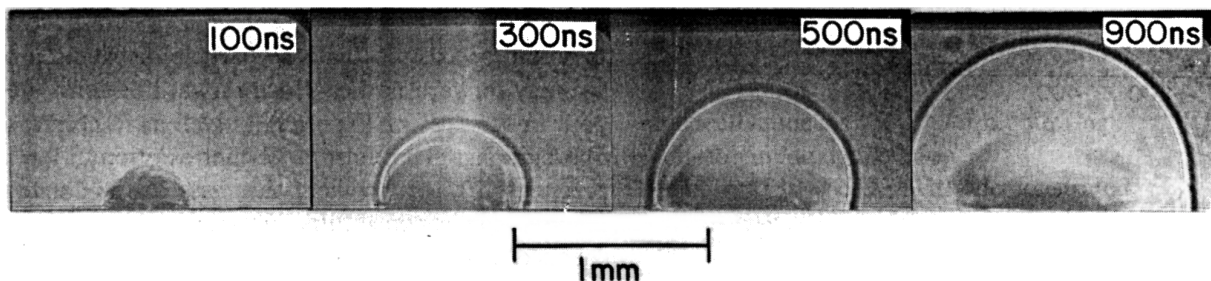


Abb. V.6: Expansionssequenz einer durch Laserablation eines YBCO-Targets in einer O_2 -Atmosphäre ($p_0 = 1.01 \text{ bar}$) erzeugten Schockwelle. Für die Ablation wurde ein KrF Eximer-Laser ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau_{puls} = 25 \text{ nsec}$) verwendet. Die in den einzelnen Bildern angegebenen Zahlenwerte geben die Zeitdauer seit Einsetzen des Laserpulses wieder. Die Schockfront (SF) ist deutlich als dunkle, halbkreisförmige Linie zu erkennen. Hingegen ist die Kontaktfront (KF) zwischen Targetmaterial und komprimiertem Gas nur schwach am Kontrastunterschied zwischen dem Zentrum und den äußeren Bereichen des von der SF begrenzten Gebiets zu erkennen [42].

Bei kleinen Stickstoffdrücken ist der mittlere Abstand zwischen den Gasmolekülen so groß, daß sich die Plasmawolke, ehe sie mit den Molekülen in Wechselwirkung tritt, soweit ausgedehnt hat, daß ihre Dichte ebenfalls auf die eines Gases abgefallen ist. In diesem Fall findet eine Durchmischung zwischen dem Plasma und dem N_2 -Gas statt, und die Ionen des Plasmas geben ihre Energie durch Stöße an die Moleküle ab. Nimmt bei höherem Druck der mittlere Abstand zwischen den Gasmolekülen soweit ab, daß das Plasma noch die Dichte eines Festkörpers aufweist wenn es mit der Atmosphäre in Wechselwirkung tritt so, wird eine Schockwelle erzeugt. Dabei bilden sich zwei Fronten aus. Zum einen die Front zwischen dem Plasma und dem komprimierten Gas, die sogenannte Kontaktfront (KF), und die Front

zwischen dem komprimierten und dem nicht komprimierten Gas, die als Schockfront (SF) bezeichnet wird. Als Beispiel ist in Abb. V.6.a die zeitliche Entwicklung einer Schockwelle zu sehen, die bei der Laserablation eines YBCO-Targets in einer O₂-Atmosphäre bei $p_{Gas} \approx 1.01 \text{ bar}$ erzeugt wurde [42]. Infolge der Kompression wird das Gas zwischen KF und SF aufgeheizt. Bei hinreichender Expansionsenergie des Plasmas übersteigt die Temperatur den zur Dissoziation benötigten Wert und die Moleküle werden in Atome aufgebrochen.

Die Teilchendichte des Plasmas zu Beginn des Expansionsvorgangs läßt sich mit Hilfe der Gleichungen Gl. V.36 und Gl. V.36.a abschätzen. Geht man davon aus, daß die eigentliche Expansion des Plasmas erst im Bereich stattfindet, in dem der Plasmafluß dreidimensional erfolgt (siehe Abb. V.4), so gilt $l_{Exp} \approx r_F$. Mit der Teilchendichte des Targets aus Tab. V.4 erhält man für das Plasma am Anfang des Expansionsvorgangs den Wert $n_P \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Der typische N₂-Gasdruck beim LIRE-Prozeß liegt im Bereich von $p_{N_2} \approx 0.1 \text{ mbar}$, was einer Teilchendichte von $n_{Gas} \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ entspricht. Somit gilt $n_P \gg n_{Gas}$ und damit spielt die Erzeugung einer Schockwelle die entscheidende Rolle bei der Stickstoffangeregung beim LIRE-Prozeß.

Wie im Fall der Laserablation in Kap. V.1.3 kann für die Behandlung von Schockwellen auf eine analytische Beschreibung zurückgegriffen werden. Diese von G. Taylor [43] und L. I. Sedov [44] entwickelte Theorie wurde für die Behandlung sphärischer Explosionswellen aufgestellt. Für die Anwendbarkeit der Taylor-Sedov-Theorie müssen einige Bedingungen erfüllt sein.

- a) Die Explosionsenergie muß instantan in einem vernachlässigbar kleinen Volumen freigesetzt werden.
- b) Die Explosion muß eine sphärische Geometrie aufweisen.
- c) Die Masse der Explosionsquelle muß vernachlässigbar klein gegenüber der Masse des komprimierten Gases sein.
- d) Die Theorie ist nur für Zeiten gültig, in denen eine Schockwelle vorliegt, d. h. solange der Gasdruck p_1 hinter der SF größer ist als der Umgebungsdruck p_0 .

Im Fall der Laserablation bedeutet dies, daß die analytische Beschreibung erst gültig ist, wenn sich die Schockwelle auf einen Radius R_{SF} ausgebreitet hat, der sehr viel größer als der Fokusradius r_F ist. Andernfalls müßte die Ausdehnung der Quelle berücksichtigt werden, wodurch die in Punkt b) geforderte sphärische Geometrie nicht mehr gewährleistet ist. Die Forderung $R_{SF} \gg r_F$ führt auf eine untere zeitliche Grenze, für die Gültigkeit der Taylor-Sedov-Theorie. Geht man davon aus, daß in der Anfangsphase die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schockwelle im Bereich der Expansionsgeschwindigkeit des Plasmas liegt, so ist die Bedingung $R_{SF} \gg r_F$ für Zeiten t erfüllt für die $t \gg \tau_{Puls}$ gilt. Die Anfangsphase wird dabei durch den Zeitpunkt festgelegt, an dem die eindimensionale Strömung des Plasmas in eine dreidimensionale übergeht (siehe Kap. V.1.3.d). Bei Strömungsgeschwindigkeiten des Plasmas von $v_P \approx 10^4 - 10^6 \text{ m/sec}$ liegt dieser Zeitpunkt bei $t \approx 10^{-10} - 10^{-8} \text{ sec}$. Wenn τ_{th} der Zeitpunkt ist, an dem sich die Schockwelle soweit ausgedehnt hat das $p_1 = p_0$ erfüllt ist, so gilt für das Zeitintervall in dem die Taylor-Sedov-Theorie gültig ist $\tau_{Puls} \ll t \ll \tau_{th}$. Ferner muß in diesem Zeitintervall gewährleistet sein, daß die Masse des zwischen KF und SF

eingeschlossenen Gases größer ist als die ablatierte Targetmasse. Damit wird eine untere Grenze für den Gasdruck festgelegt, ab der eine Schockwelle erzeugt werden kann.

Sind die Bedingungen für die Gültigkeit der Taylor-Sedov-Theorie gegeben, so gelten für die zeitlichen Abhängigkeiten der Radien der Kontaktfront R_{KF} bzw. der Schockfront R_{SF} die folgenden Beziehungen:

$$R_{SF}(t) = \lambda_{Sim} \cdot \left(\frac{E_{eff}}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{5}} \cdot t^{\frac{2}{5}} \quad \text{Gl. V.46}$$

$$R_{KF}(t) = \frac{2}{\gamma + 1} \cdot R_{SF} \cdot \left(\frac{t}{\tau_{Exp}} \right)^{\frac{2}{5} \left(\frac{1-\gamma}{1+\gamma} \right)} \quad \text{Gl. V.46.a}$$

Die Energie E_{eff} ist die bei der Explosion während der Zeitdauer τ_{Exp} freigesetzte, effektive Energie. Für das Beispiel der Laserablation entspricht diese Energie der in Kap. 1.3.d abgeschätzten Expansionsenergie E_{Exp} des Plasmas, und τ_{Exp} entspricht der Pulsdauer τ_{Puls} . Bei der Größe λ_{Sim} handelt es sich um eine Konstante, deren Wert vom Adiabatenexponenten γ des Gases und von der Geometrie der Explosion abhängt. Für den Fall eines idealen Gases und sphärischer Geometrie gilt [45]:

$$\gamma = 1.4 \quad \text{Gl. V.47}$$

$$\lambda_{Sim} = 1.165 \quad \text{Gl. V.47.a}$$

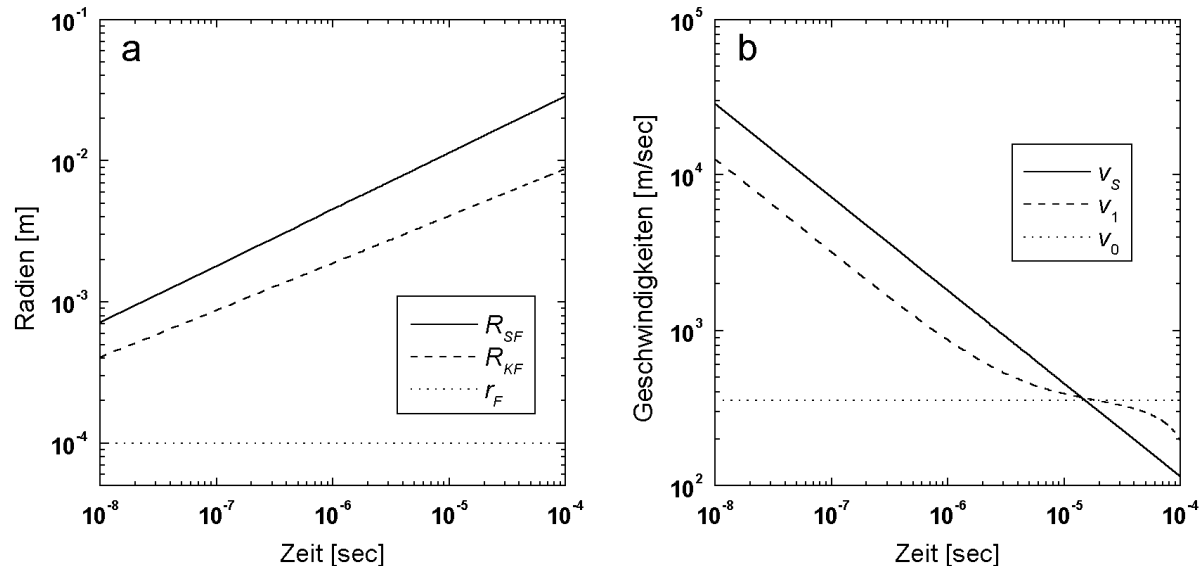


Abb. V.7: a) Zeitlicher Verlauf der Radien für die Schockfront (SF) R_{SF} und die Kontaktfront (KF) R_{KF} einer Schockwelle, berechnet nach der Taylor-Sedov-Theorie für Explosionen mit sphärischer Geometrie. b) Zeitabhängigkeit der Geschwindigkeit der SF v_s und der Geschwindigkeit der Gasmoleküle hinter der SF v_1 . Nach einer Zeitdauer von $t \approx 10^{-5}$ sec haben sich beide Geschwindigkeiten auf den Wert der Schallgeschwindigkeit v_0 des umgebenden Gases angeglichen. In beiden Fällen wurden folgende Werte zugrunde gelegt: $E_{eff} = 0.1 \cdot 10^{-3}$ J, $\tau_{Exp} = 30 \cdot 10^{-12}$ sec, $p_0 = 0.1$ mbar.

Mit ρ_0 wird die Dichte des Gases bezeichnet. Der Fall sehr kleiner Gasdichten und damit singularer Lösungen in Gl. V.46 und Gl. V.46.a wird durch die Forderung einer gegenüber dem Gas vernachlässigbaren Masse der Explosionsquelle ausgeschlossen. Aus der zeitlichen Ableitung von Gl. V.46 ergibt sich die Expansionsgeschwindigkeit der Schockwelle v_s zu:

$$v_s(t) = \frac{2}{5} \cdot \frac{R_{SF}(t)}{t} \quad \text{Gl. V.48}$$

Für die Geschwindigkeit unmittelbar hinter der SF v_1 und die Schallgeschwindigkeit im Gas v_0 gelten die Ausdrücke:

$$v_1(t) = \frac{\sqrt{2 \cdot \gamma \cdot v_s(t)^4 \cdot (\gamma - 1) + v_0^2 \cdot v_s(t)^2 \cdot (6 \cdot \gamma - \gamma^2 - 1) - v_0^4 \cdot (\gamma - 1)}}{v_s \cdot (\gamma + 1)} \quad \text{Gl. V.49}$$

$$v_0 = \sqrt{\frac{\gamma \cdot p_0}{\rho_0}} \quad \text{Gl. V.49.a}$$

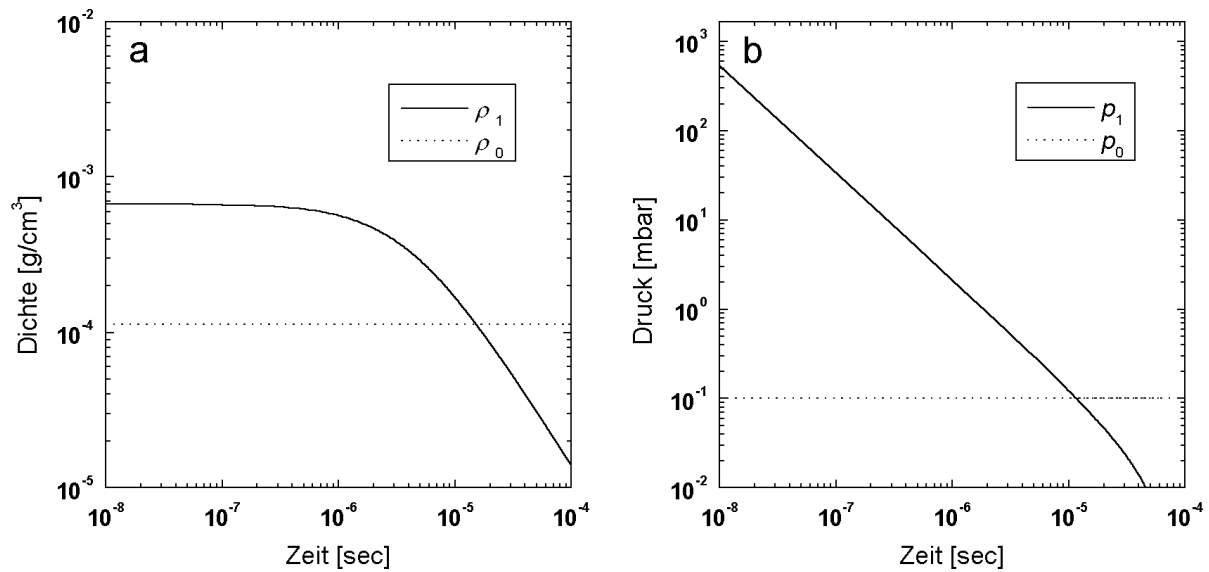


Abb. V.8 a) Abnahme der Dichte ρ_1 des Gases hinter der SF mit zunehmender Zeit. b) Zeitlicher Verlauf des Drucks p_1 in der SF. Beide Größen haben sich nach einer Zeitdauer von $t \approx 10^{-5}$ sec an die entsprechenden Werte des umgebenden Gases ρ_0 und p_0 angeglichen. Für die Berechnung der Kurven wurden die gleichen Werte wie in Abb. V.7 verwendet.

Aus der zeitlichen Abhängigkeit von R_{SF} und Gl. V.48 ergibt sich eine Abnahme der Geschwindigkeiten v_s und v_1 mit der Zeit t . Druck und Dichte hinter der SF ergeben sich aus der Expansionsgeschwindigkeit v_s der Schockwelle wie folgt:

$$p_1(t) = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^3 \cdot \rho_0 \cdot v_s(t)^2 \cdot \left(1 - \frac{\gamma - 1}{2 \cdot \gamma} \cdot \frac{v_0^2}{v_s(t)^2} \right) \quad \text{Gl. V.50}$$

$$\rho_1(t) = \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \cdot \rho_0 \cdot \left(1 + \frac{2}{\gamma-1} \cdot \frac{v_0^2}{v_s(t)^2} \right)^{-1} \quad \text{Gl. V.50.a}$$

Die Masse der zwischen KF und SF eingeschlossenen Gasmoleküle läßt sich nun näherungsweise mit der Annahme bestimmen, daß die Dichte zwischen den beiden Fronten homogen ist und dem Wert von ρ_1 entspricht. Mit Hilfe der Ausdrücke für R_{KF} und R_{SF} in Gl. V.46 bzw. Gl. V.46.a erhält man für das zwischen KF und SF eingeschlossene Volumen V_1 und damit für die Masse der Gasmoleküle M_1 die folgenden Gleichungen:

$$V_1(t) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (R_{SF}(t) - R_{KF}(t))^3 \quad \text{Gl. V.51}$$

$$M_1(t) = \rho_1(t) \cdot V_1(t) \quad \text{Gl. V.51.a}$$

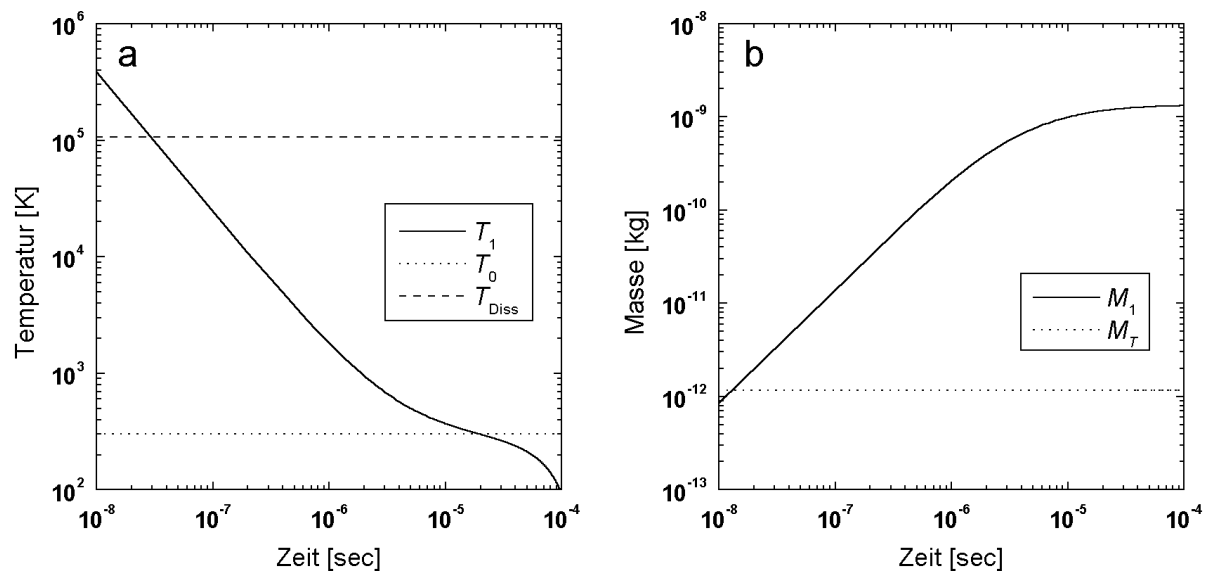


Abb. V.9: a) Zeitliche Abnahme der Temperatur T_1 der Gasmoleküle hinter der SF. Nach einer Zeit von $t \approx 3 \cdot 10^{-8}$ sec wird die Dissoziationstemperatur T_{Diss} des molekularen Stickstoffs unterschritten. Zum Zeitpunkt $t \approx 10^{-5}$ sec nach Auslösen der Schockwelle, ist T_1 auf die Temperatur T_0 des umgebenden Gases abgeklungen. b) Die Gesamtmasse M_1 der zwischen SF und KF eingeschlossenen Gasmoleküle, als Funktion der Zeit. Die gepunktete Linie gibt die beim LIRE-Prozeß typischerweise ablatierte Targetmasse M_T an. Die Plots wurden mit den selben Daten erstellt, wie in Abb. V.7 und Abb. V.8.

Nimmt man nun die Geschwindigkeit der Gasmoleküle als Maß für ihre thermische Energie, dann ergeben sich für die Temperatur T_1 der Gasmoleküle hinter der SF und für die Temperatur T_0 des Gases die Werte:

$$T_1(t) = \frac{M_{Gas} \cdot v_1(t)^2}{\gamma \cdot k_B} \quad \text{Gl. V.52}$$

$$T_0 = \frac{M_{Gas} \cdot v_0^2}{\gamma \cdot k_B} \quad \text{Gl. V.52.a}$$

Bei der Größen M_{Gas} handelt es sich um die Masse des Gasmoleküls.

In Abb. V.7 bis Abb. V.9 sind die zeitlichen Verläufe der Größen R_{KF} , R_{SF} , v_S , v_1 , p_1 , ρ_1 , M_1 und T_1 dargestellt. Für die Berechnung wurde ein molekulares Stickstoffgas mit einem für den LIRE-Prozeß typischen Druck von $p_0 = 0.1 \text{ mbar}$ angesetzt. Als Energie für die Erzeugung der Schockwelle wurde der Wert $E_{eff} = 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ J}$ gewählt, und die Zeit τ_{Exp} wurde gleich der Pulsdauer $\tau_{Puls} = 30 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$ gesetzt. Wie in Kapitel VI bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse gezeigt wird, entspricht der hier angenommene Wert von E_{eff} der Expansionsenergie E_{Exp} eines laserinduzierten Plasmas, welches bei dem Beschuß eines Gallium-Targets mit Pikosekunden-Laserpulsen der Energie $E_{Puls} \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ J}$ erzeugt wird. Nach einer Zeit von etwa $t \approx 10^{-8} \text{ sec}$ hat sich die Schockwelle auf einen Radius von $R_{SF} \approx 10^{-3} \text{ m}$ ausgedehnt, was dem zehnfachen Wert des Fokusradius r_F entspricht. Nach den eingangs erwähnten Randbedingungen für die Gültigkeit der Taylor-Sedov-Theorie können für dieses Beispiel somit Zeiten t betrachtet werden, für die $t \geq 10^{-8} \text{ sec}$ gilt. Wie aus Abb. V.9.a ersichtlich wird nach $t \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$ der Wert für die Dissoziationstemperatur $T_{Diss} \approx 10^5 \text{ K}$ unterschritten. Die Anregung des molekularen Stickstoffs erfolgt somit unmittelbar zu Beginn der Ausbreitungsphase der Schockwelle. Ferner zeigen die hohen Werte von T_1 , daß in der Schockfront ein Stickstoffplasma erzeugt wird. Zwischen der KF und der SF befindet sich zu diesem Zeitpunkt eine Masse von $M_1 \approx 5 \cdot 10^{-12} \text{ kg}$, was einer Anzahl von $N_{Gas} \approx 10^{14}$ Stickstoffmolekülen entspricht. Als Vorgriff auf Kap. VI sei erwähnt, daß die beim LIRE-Prozeß typischerweise pro Laserpuls ablatierte Targetmasse M_T von der gleichen Größenordnung ist.

Wie aus den Graphen ersichtlich ist, haben sich die Geschwindigkeiten, der Druck, die Dichte und die Temperatur der Schockwelle nach einer Zeit von etwa $\tau_{th} \approx 10^{-5} \text{ sec}$ an die entsprechenden Werte des umgebenden Stickstoffgases angepaßt. Die Partikel des Plasmas sowie die angeregten Stickstoffmoleküle und -atome sind vollständig thermalisiert. Bis zu diesem Zeitpunkt hat sich die Welle auf einen Radius von $R_{SF} \approx 10^{-2} \text{ m}$ ausgebreitet. Die Expansionsenergie des Plasmas ist damit vollständig in die Dissoziation und Anregung der Stickstoffspezies umgesetzt worden. Für Zeiten, die größer als τ_{th} sind breiten sich nun die Partikel des Plasmas und die angeregten Stickstoffspezies durch Diffusion aus. Um nun vom Ort der Thermalisierung die Strecke d zurückzulegen benötigen die Teilchen die Zeit τ_{Diff} :

$$\tau_{Diff} = \frac{n_{Gas} \cdot \sigma}{v_0} \cdot d^2 \quad \text{Gl. V.53}$$

$$\sigma = \pi \cdot (r_{Atom} + r_{Gas})^2 \quad \text{Gl. V.53.a}$$

$$\lambda_{mfp} = \frac{1}{n_{Gas} \cdot \sigma} \quad \text{Gl. V.53.b}$$

Wobei n_{Gas} die Teilchendichte des Gases, und σ den Wirkungsquerschnitt für Stöße zwischen den Teilchen und den Gasmolekülen bezeichnet. In Gl. V.53.b ist die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge λ_{mfp} vom Wirkungsquerschnitt und von der Teilchendichte des Gases wiedergegeben.

Bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse in Kapitel VI wird gezeigt, daß der für diese Beispielrechnung angenommene Energiewert für den LIRE-Prozeß realistisch ist.

Allerdings ist die von der Taylor-Sedov-Theorie geforderte sphärischen Explosionsgeometrie bei der Laserablation nicht notwendigerweise erfüllt, da wie in Kap. V.1.4 beschrieben wurde das laserinduzierte Plasma eine bevorzugte Ausbreitungsrichtung entlang der Targetnormalen aufweist. Darüber hinaus kann die Masse der Quelle M_T in der Anfangsphase der Expansion, nicht gegenüber der in der Schockwelle enthaltenen Masse der Gasmoleküle vernachlässigt werden. Somit sind Abweichungen von der sphärischen Ausbreitungsgeometrie beim LIRE-Prozeß möglich. Allerdings ergibt sich im Fall einer planaren Ausbreitungsgeometrie der Explosionswelle für den Abstand der Schockfront von der Targetoberfläche A_{SF} die folgende Zeitabhängigkeit [46, 47]:

$$A_{SF}(t) \propto \left(\frac{E_{eff}}{\rho_0} \right)^{1/3} \cdot t^{2/3} \quad \text{Gl. V.54}$$

Da die tatsächliche Ausbreitungsgeometrie der Schockwelle im LIRE-Prozeß zwischen den beiden Extremfällen der rein sphärischen und rein planaren Geometrie liegt, behalten die in diesem Kapitel durchgeführten Rechnungen im qualitativen Sinn ihre Gültigkeit.

V.2 Mechanismen des Schichtwachstums

Trifft ein Atom auf eine Substratoberfläche, so lagert es sich zunächst als Adatom an. In diesem Zustand kann das Atom auf der Oberfläche diffundieren, sich mit anderen Atomen zu einem Nukleus auf dem Substrat verbinden bzw., wenn schon eine Schicht aus Atomen auf dem Substrat vorhanden ist, in diese eingebaut werden, oder wieder von der Substrat- bzw. Schichtoberfläche verdampfen. Weiterhin können bereits in die Schicht eingebaute Atome auch wieder herausgelöst werden, diffundieren, an einer anderen Stelle wieder in die Schicht eingebaut werden, oder verdampfen. Entscheidend für diese Prozesse ist die Beschaffenheit der Oberfläche (Substrat oder Schicht), die Art und Energie der Atome, und die Rate mit der sie auf die Oberfläche auftreffen [48]. In diesem Teilkapitel wird qualitativ auf diese drei Faktoren und ihre Bedeutung für die Schichteigenschaften eingegangen.

V.2.1 Wachstumsmoden

Beim Aufwachsen einer Schicht auf einem Substrat treten die in Abb. V.10 dargestellten drei Wachstumsmoden auf [49]. Beim Frank-van der Merwe- oder auch Layer-by-layer-Wachstum (LBL) wächst die Schicht in einer Abfolge von atomaren Monolagen (ML) auf, wobei die Nukleation der nächsten ML erst erfolgt, wenn die vorhergehende abgeschlossen ist. Dieser Wachstumsmodus tritt auf, wenn die Kohäsionsenergie zwischen Substrat und Schichtatomen größer ist als zwischen den Schichtatomen selbst. Für die Schichtatome der zweiten ML ist die Kohäsionsenergie zum Substrat durch die erste ML abgeschwächt. Erfolgt diese Abschwächung monoton mit wachsender Anzahl der ML, so wird der LBL-Modus beibehalten. LBL- bzw. Frank-van der Merwe-Wachstum tritt häufig auf, wenn das Substratmaterial und das aufwachsende Schichtmaterial identisch sind, in diesem Fall spricht man von Homoepitaxie. Der LBL-Wachstumsmodus läßt sich in zwei Untergruppen einteilen, das sogenannten "Stufenfluß-" und das "nukleationsdominierte Wachstum". Welche dieser Untergruppen das LBL-Wachstum dominieren, hängt zum einen von der Dichte der Nukleationsinseln ab, die von den Schichtatomen auf der Substratoberfläche gebildet werden, zum anderen von der typischen Terrassengröße auf der Substratoberfläche. Terrassen, d. h.

Stufen auf der Substratoberfläche, entstehen z. B. durch den Fehlschnitt (miscut) den die Oberfläche bezüglich einer der Hauptachsen des Substratkristalls aufweist. Je stärker die Normale der Substratoberfläche gegen die Hauptachse des Kristalls verkippt ist, desto größer ist die Terrassenhöhe, und desto kleiner ist die Terrassenbreite. Die Dichte der Nukleationsinseln auf dem Substrat wird von der Diffusionslänge und der Depositionsrate der Schichtatome bestimmt.

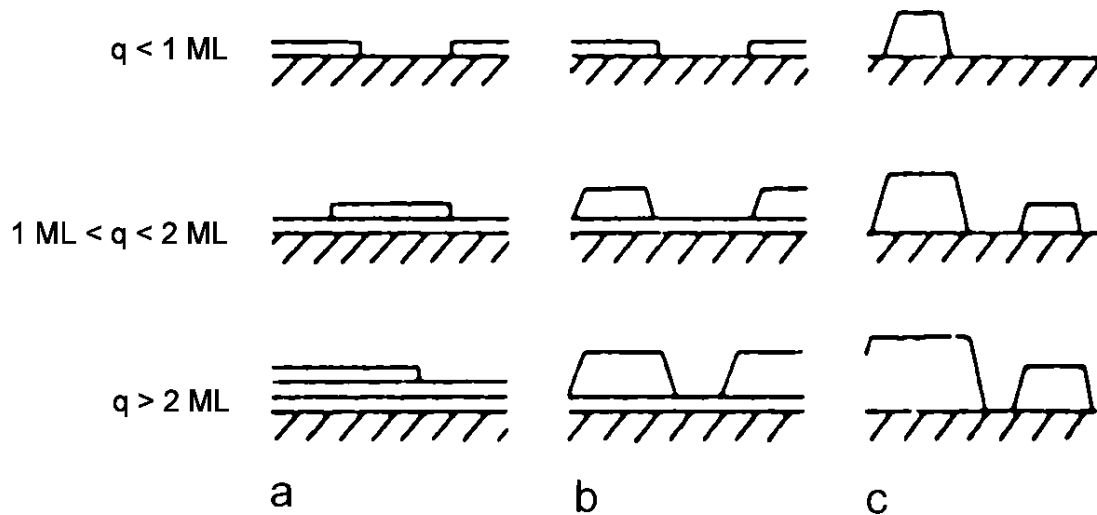


Abb. V.10: a) Layer-by-layer-Wachstum nach Frank-van der Merwe. b) Gemischter Wachstumsmodus nach Stranski-Kastranov. c) Inselwachstum nach Volmer-Weber. Die Größe q gibt den Bedeckungsgrad des Substrates an. Abbildung entnommen aus [50].

“Stufenflußwachstum“ tritt nun auf, wenn der Abstand zwischen zwei Nukleationsinseln größer ist als die Terrassenbreite. In diesem Fall lagern sich die Adatome bevorzugt an den Stufen des Substrats an, und es erfolgt ein laterales Wachstum der Stufen über die Substratoberfläche. Zu einem “Nukleationsdominierten Wachstum“ kommt es im umgekehrten Fall, d. h. wenn der Abstand zwischen zwei Nukleationsinseln kleiner ist als die Breite der Terrasse. Dadurch lagern sich die Adatome bevorzugt an den Inseln an, die dadurch mit der Zeit zusammenwachsen [51].

Der in Abb. V.10.b dargestellte Fall des Stranski-Kastranov-Wachstums tritt auf, wenn es nach Abschluß der erste ML zu einer Störung in der monotonen Abnahme der Kohäsionsenergie zwischen Adatomen und Oberfläche kommt. Quelle dieser Störung kann z. B. eine Fehlanpassung zwischen den Kristallgittern des Substrat- und Schichtmaterials sein. Dadurch kommt es in den ersten Monolagen zu einer Verspannung des Gitters und die freie Energie der Oberfläche wird so beeinflusst, daß die Kohäsionsenergie der Adatome untereinander größer wird als zwischen den Adatomen und der Schichtoberfläche. Es kommt zum Wachstum isolierter Inseln [50]. Da das Wachstum dieser Inseln nicht nur lateral in der Ebene erfolgt sondern in allen drei Dimensionen, wird dieser Wachstumsmodus auch als 3D-Wachstum bezeichnet.

Beim dritten Modus, dem Volmer Weber-Wachstum, ist die Kohäsionsenergie zwischen den Adatomen und der Substratoberfläche schon bei der Nukleation auf der Substratoberfläche kleiner als zwischen den Adatomen selbst. Dadurch erfolgt 3D-Wachstum direkt auf der Substratoberfläche, ohne Umweg über eine oder mehrere geschlossene ML. Sowohl das Stranski-Kastranov- als auch das Volmer-Weber-Wachstum treten häufig auf, wenn Substrat und aufwachsende Schicht nicht aus dem gleichen Material bestehen, was als Heteroepitaxie bezeichnet wird.

V.2.2 Teilchenenergie auf der Substratoberfläche

Für die Oberflächendiffusion eines Adatoms ist neben der Oberflächenbeschaffenheit die Energie des Adatoms von entscheidender Bedeutung. Diese Energie hängt von zwei Beiträgen ab, zum einen von der kinetischen Energie die das Atom vor seiner Anlagerung an die Oberfläche aufwies, und zum anderen von der Energie die das Adatom an der Oberfläche aufnimmt. Die letztere Energie wird im wesentlichen von der Oberflächentemperatur bestimmt. Die Abhängigkeit der Diffusionsrate D von der Oberflächentemperatur ergibt sich wie folgt [52]:

$$D = a^2 \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_{Diff}}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{Gl. V.55}$$

$$\nu = d_{Sub} \cdot \frac{k_B \cdot T_{Debye}}{h} \quad \text{Gl. V.55.a}$$

Hierbei bezeichnet a die Gitterkonstante und E_{Diff} die Energiebarriere für Oberflächendiffusion des Substrat- bzw Schichtmaterials. E_{Diff} beträgt typischerweise einige Elektronenvolt. Für den Fall einer Ga-terminierten (1x1) (001) GaN-Oberfläche betragen die Diffusionsenergien für die Diffusion eines N-Atoms $E_{Diff} \approx 1.6 \text{ eV}$ und für die Diffusion eines Ga-Atoms $E_{Diff} \approx 0.4 \text{ eV}$ [53]. Bei der Größe ν handelt es sich um die Frequenz, mit der Adatome von einem Oberflächenplatz zum nächsten springen, sie lässt sich wie in Gl. V.55.a dargestellt mit Hilfe der Debye-Temperatur T_{Debye} , der Planckkonstante h , dem Boltzmannfaktor k_B und der Ausdehnung des Substrats d_{Sub} abschätzen. In Tab. V.5 sind die Werte für die Sprungfrequenzen von Adatomen auf Gruppe III-Nitrid-Oberflächen, sowie Abschätzungen für die Diffusionsrate D angegeben. Bei den Diffusionsraten wurde eine Diffusionsenergie von $E_{Diff} = 1 \text{ eV}$ angesetzt.

	GaN	InN	AlN
$a_0 [\text{\AA}]$	3.189	3.54	3.112
$T_{Debye} [K]$	650 [54]	660 [55]	950 [56]
$\nu [10^{11} \text{ Hz}]$	1.35	1.37	1.98
$D [10^{-13} \text{ m}^2/\text{sec}]$	1.54	1.93	2.15

Tab. V.5: Sprungfrequenz ν und Diffusionsrate D für Adatome auf Oberflächen der Gruppe III-Nitride. Die Werte für die Gitterkonstanten wurden aus Tab. II.1 übernommen. Die Sprungfrequenzen wurden für $d_{Sub} = 0.01 \text{ m}$ berechnet. Für die Berechnung von D wurde vereinfachend $E_{Diff} = 1 \text{ eV}$ gesetzt.

Eine hohe Diffusionsrate, bei einem fest vorgegebenen Fluß der Schichtatome auf die Oberfläche, ermöglicht den Adatomen während ihrer Verweildauer energetisch günstige Positionen, z. B. an den Kanten von Terrassenstufen oder Nukleationsinseln einzunehmen, um dort in die wachsende Schicht eingebaut zu werden. In diesem Fall kann sich ein Frank-van der Merwe-Wachstum etablieren. Bei reduzierter Temperatur und damit geringerer Oberflächendiffusion haben die Adatome während ihrer Verweildauer weniger Gelegenheiten, sich an schon vorhandenen Wachstumsstufen oder -inseln anzulagern, und werden in zunehmenden Maße an energetisch ungünstigeren Plätzen eingebaut, z. B. an Oberflächendefekten. Auf diese Weise entstehen viele Nukleationsinseln auf der Oberfläche, die dreidimensional im Volmer-Weber-Modus weiterwachsen. Hohe Substrattemperaturen begünstigen somit zweidimensionales LBL-Wachstum. Jedoch nimmt mit zunehmender Temperatur auch die Desorptionsrate der Adatome zu, wodurch ihre effektive Diffusionslänge und damit die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung an einer günstigen Position abnimmt. Ferner können Adatome ab einer gewissen Energie die Kante einer Terrasse oder Insel überwinden und sich auf deren Oberfläche anlagern. Übersteigt die Anzahl der pro Zeiteinheit die Stufe überwindenden Atome, die Zahl der in der selben Zeit von der Stufe herunter fallenden Atome, so kommt es zu einem dreidimensionalen Inselwachstum. Bei zu hohen Wachstumstemperaturen führt schließlich die thermische Zersetzung dazu, daß das Schichtwachstum vollständig aufhört. Für LBL-Wachstum existiert somit hinsichtlich der Temperatur ein Wachstumsfenster. Grovenor et al. [57] fanden bei der Herstellung von Schichten aus unterschiedlichen Materialien LBL-Wachstum, wenn die Temperatur T_G in folgendem Bereich liegt:

$$0.3 T_m < T_G < 0.5 T_m \quad \text{Gl. V.56}$$

Bei T_m handelt es sich um die Schmelztemperatur des jeweiligen Schichtmaterials. Für GaN ergibt sich demnach für LBL-Wachstum ein möglicher Temperaturbereich von:

$$837 \text{ K} < T_G < 1395 \text{ K} \quad \text{Gl. V.57}$$

Die Erhöhung oder Erniedrigung der kinetischen Energie der auf die Oberfläche auftreffenden Atome führt zu analogen Prozessen wie das Erhöhen oder Absenken der Wachstumstemperatur. Aus diesem Grund kann LBL-Wachstum im Prinzip auch bei Temperaturen erreicht werden die kleiner als $0.3 T_m$ sind, wenn zum Ausgleich die kinetische Energie der Atome entsprechend erhöht wird. Die Verwendung von Atomstrahlen mit Energien von einigen Elektronenvolt bietet sich z. B. an, wenn sich das verwendete Substratmaterial bei Wachstumstemperaturen von $T_G > 0.3 T_m$ thermisch zersetzt. Allerdings darf der Impuls der auftreffenden Atome nicht so groß werden, daß es zu einem Absputtern der Adatome von der Schichtoberfläche kommt. Im Fall von Nitriden tritt noch zusätzlich der Effekt des chemischen Sputterns auf, wenn Stickstoffatome aus der Oberfläche herausgelöst werden und sich zu dem inerten N_2 -Molekül verbinden.

V.2.3 Einfluß der Depositionsrate

Neben der Oberflächentemperatur spielt die Auftreffrate der Atome für den Einbau in die Schicht eine entscheidende Rolle. Zunächst muß die Auftreffrate die Desorptionsrate der Atome übersteigen um Schichtwachstum zu gewährleisten. Die Desorptionsrate und damit die minimale Auftreffrate für Schichtwachstum hängt von der Temperatur, der Oberflächenbeschaffenheit sowie dem zu wachsenden Materialsystem ab. Um ein geordnetes

Schichtwachstum wie es im LBL-Modus vorliegt zu gewährleisten müssen jedoch die Adatome genügend Zeit haben sich an thermodynamisch günstigen Plätzen in die Schicht einzubauen, bevor sie von der nächsten Atomlage bedeckt werden. Andernfalls kommt es zur Ausbildung von ungeordneten Adatom-Clustern und Lücken in der Schicht. Somit weist also der atomare Fluß eine Obergrenze auf, bei deren Überschreitung das LBL-Wachstum in 3D-Wachstum übergeht. Wie im Fall der Wachstumstemperatur existiert ein Bereich für den atomaren Fluß auf die Oberfläche der aufwachsenden Schicht der für das LBL-Wachstum günstig ist.

Beim Wachstum von chemischen Verbindungen wie GaN spielt neben der absoluten Größe der Auftreffrate der einzelnen atomaren Spezies, auch deren Verhältnis zueinander für das Wachstum eine große Rolle. Bei einer binären Verbindung muß z. B. die Spezies, die bei einer gegebenen Wachstumstemperatur eine höhere Desorptionsrate aufweist als die andere, mit einem größeren Fluß angeboten werden um stöchiometrisches Wachstum zu ermöglichen. Andererseits beeinflußt das Verhältnis der atomaren Flüsse auch den Wachstumsmodus. So bestehen GaN-Schichten die mittels MBE bei niedrigem III/V-Verhältnis auf Saphir (0001) gewachsen wurden, aus einzelnen kristallinen Säulen oder Kolumnen deren c-Achsen senkrecht zur Substratoberfläche angeordnet sind [58]. Unter stickstoffreichen Bedingungen scheint 3D-Wachstum der dominierende Wachstumsprozeß zu sein. Werden die Schichten hingegen unter galliumreichen Bedingungen gewachsen weisen sie eine glatte, geschlossene Struktur auf, die auf ein LBL-Wachstum hindeuten [59].

VI Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Kern dieser Arbeit ist die experimentelle Untersuchung des LIRE-Prozesses und die Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe der in Kapitel V vorgestellten theoretischen Modelle. Die Analyse des Prozesses erfolgte auf drei Arten. Zunächst wurden spektroskopische Untersuchungen der beim LIRE-Prozeß erzeugten Spezies durchgeführt. In einem zweiten Schritt wurde die Wachstumsrate von GaN-Schichten in Abhängigkeit von den Prozeßparametern betrachtet. Drittens erfolgte eine Analyse des Einflusses der Prozeßparameter auf die Eigenschaften der GaN-Schichten. Aus diesen Untersuchungen kann zusammen mit den theoretischen Modellen in Kapitel V ein physikalisches Gesamtbild des LIRE-Prozesses gewonnen werden, welches zur gezielten Steuerung der Eigenschaften der mittels des LIRE-Prozeß hergestellten Halbleiterschichten eingesetzt werden kann.

VI.1 Spektroskopische Untersuchungen

Für die Untersuchung des LIRE-Prozesses ist es zunächst wichtig die Art und Energie der beim Laserabtrag entstehenden, neutralen und geladenen Spezies in Abhängigkeit von den Prozeßparametern zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde die bei der Wechselwirkung zwischen Target und Laserstrahlung erzeugte Ablationswolke mittels optischer Spektroskopie und Massenspektroskopie analysiert.

VI.1.1 Nachweis der beim LIRE-Prozeß entstehenden Spezies

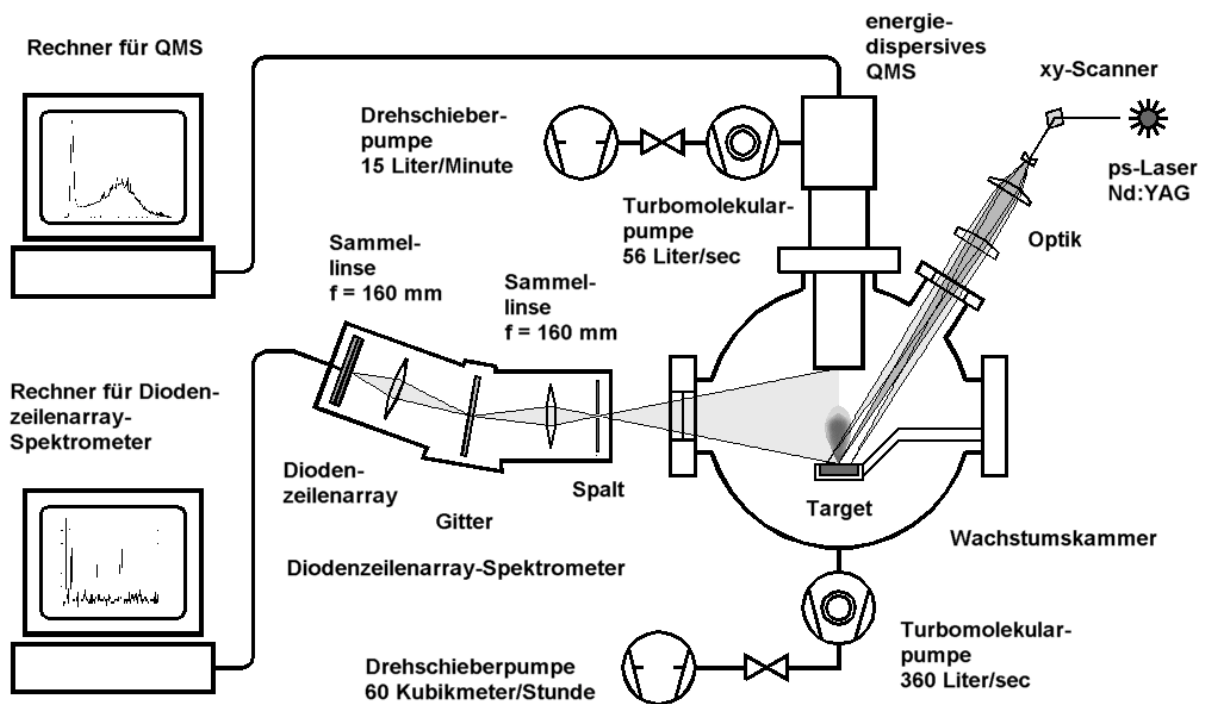


Abb. VI.1: Experimenteller Aufbau für den optischen und massenspektroskopischen Nachweis der beim LIRE-Prozeß entstehenden Spezies.

Für den Nachweis ionischer Spezies und deren kinetischen Energien wurde ein differentiell gepumptes, energiedispersives Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) der Firma Balzers (Plasma Prozeß Monitor 421) verwendet, welches anstelle des Substrathalters in die bestehende Wachstumskammer eingebaut wurde. Der Messaufbau ist in Abb. VI.1 wiedergegeben. Er ermöglicht den energie- und massendispersiven Nachweis der Teilchen, die während des LIRE-Prozesses zum Substrat gelangen [1]. Der Abstand der Extraktionshaube des QMS zum Target betrug 14 cm.

Aufgrund der Auslegung des QMS ist eine Nachionisation von neutralen Atomen und damit eine Bestimmung der Anzahl und Energie neutraler Atome und Moleküle möglich. Allerdings ist die Effizienz des Nachionisierungsprozesses so gering, daß nur eine Zählrate von $1.4 \cdot 10^{-3}$ cps nachionisierten Neutralteilchen bei der Laserablation zu erwarten sind. Diese Zählrate liegt deutlich unter der Nachweisgrenze des QMS. Dieser Erwartung entsprechend konnten keine bei dem LIRE-Prozeß entstehenden Neutralteilchen mit dem QMS nachgewiesen werden. Eine Bestimmung der absoluten Teilchenströme war aus zeitlichen Gründen nicht möglich, da dies eine genaue experimentelle Ermittlung des Transmissionsverhaltens des QMS erfordert hätte. Das Spektrometer kann Massen im Bereich von 1 u bis 512 u und Teilchenenergien im Bereich von 0 eV bis 512 eV erfassen. Die Massenauflösung beträgt dabei 0.5 u und die Energieauflösung 300 meV, wobei allerdings die Energieskala einige Elektronenvolt gegenüber dem tatsächlichen Wert verschoben sein kann [2, 3].

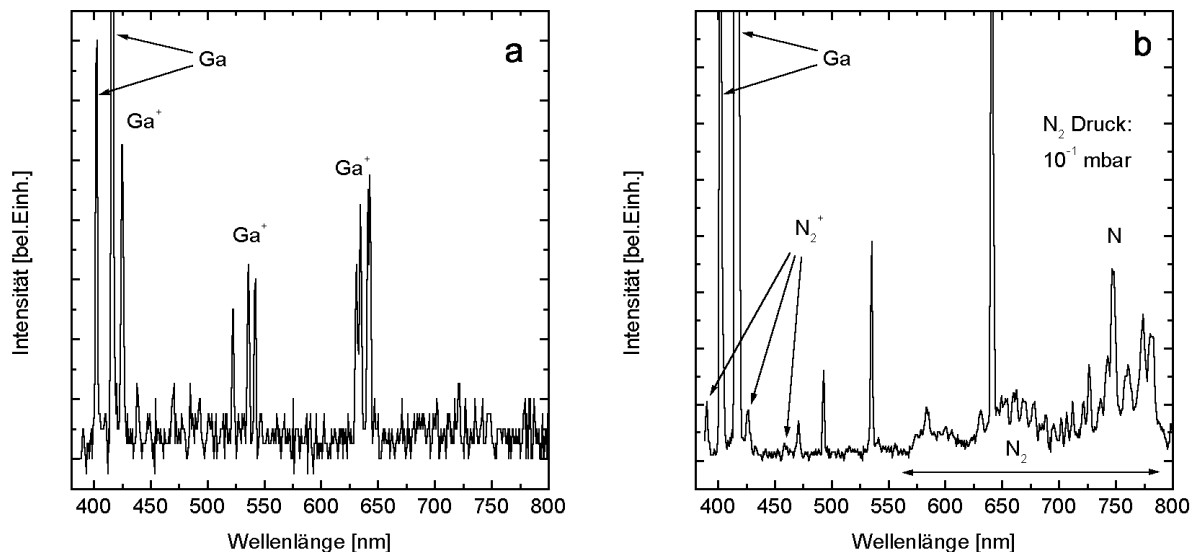


Abb. VI.2: a) Optisches Spektrum der Plasmafackel bei Laserablation des Ga-Targets unter UHV-Bedingungen. Emissionslinien von Ga und Ga^+ treten deutlich hervor. b) Bei der Ablation in N_2 -Atmosphäre verschwinden die Ga^+ -Linien und die Emissionen des angeregten Stickstoffs sind deutlich zu erkennen. Laserdaten: $E_{\text{Puls}} = 1.8$ mJ, $\nu = 2$ kHz, $\tau = 30$ psec, $r_F \approx 100$ μm .

Untersuchungen von Neutralteilchen und Ionen wurden mit einem Diodenzeilenarray-Spektrometer der Firma ATOS (ETA-HR 160-1024) durchgeführt. Das Gerät ist in der Lage mit zwei Wechselgittern einen Wellenlängenbereich von 350 - 1100 nm abzudecken. Der Detektor aus 1024 Fotodiodenzeilen ermöglicht bei einer Wellenlänge von $\lambda = 780$ nm eine spektralen Auflösung von 0.06 nm. Nach passieren des 25 μm breiten Eintrittspalts wird das

Licht mit einer Sammellinse auf das Transmissionsgitter fokussiert und spektral zerlegt, um dann mit einer zweiten Sammellinse auf das Diodenarray abgebildet zu werden. Die Brennweite der Sammellinsen beträgt jeweils $f = 160 \text{ mm}$ [4]. Bei der Aufnahme der Spektren wurde darauf geachtet, daß die Beobachtungsrichtung im rechten Winkel zur Ausbreitungsrichtung der Fackel sowie der Einfallrichtung des Laserstrahls verläuft. Auf diese Weise wurde der Anteil der Laserstrahlung, der in das Spektrometer gestreut oder reflektiert wird minimiert. Ein Triggern der Messung mit der Pulswiederholungsfrequenz, zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis war nicht möglich, da die Anstiegszeit der Fotodioden 34 Millisekunden beträgt, während das Zeitintervall zwischen zwei Laserpulsen bei dem in dieser Arbeit verwendeten Pikosekunden-Laser typischerweise bei 0.5 Millisekunden liegt [5]. Entsprechend war eine zeitaufgelöste Spektroskopie des Ablationsvorgangs nicht realisierbar. Für die Aufnahme der Spektren wurde keine spezielle Optik zum Einkoppeln des Lichtsignals in das Spektrometer verwendet. Versuche einzelne Bereiche der Ablationswolke mittels einer Teleskopoptik zu selektieren und in das Spektrometer einzukoppeln schlugen fehl, da in diesem Fall die Intensität des Signals unter den Rauschpegel fiel. Aufgrund des Öffnungswinkels des Spektrometers von 44° und eines Abstandes zwischen Target und Spektrometer von 0.5 m wurde bei den Experimenten die Ablationswolke im Bereich zwischen Target und Substrat komplett aufgenommen.

Je nach Versuchsbedingungen konnten Ga, N, N_2 , N^+ , N_2^+ , $^{69}\text{Ga}^+$, $^{71}\text{Ga}^+$, $^{69}\text{Ga}^{2+}$ und $^{71}\text{Ga}^{2+}$ nachgewiesen werden. Mit dem QMS wurden relative Ströme und Energien von N^+ , N_2^+ , $^{69}\text{Ga}^+$, $^{71}\text{Ga}^+$, $^{69}\text{Ga}^{2+}$ und $^{71}\text{Ga}^{2+}$ ermittelt, während mittels des optischen Spektrometers der Nachweis von Emissionslinien der Spezies Ga, N, N_2 , Ga^+ und Ga^{2+} gelang. In Abb. VI.2 sind zwei optische Spektren der Ablationswolke abgebildet. Die Laserpulsenergie betrug $E_{\text{Puls}} = 1.8 \text{ mJ}$, und lag damit über dem am Ende von Kapitel V.1.2 aufgeführten Schwellenwert für die Bildung eines laserinduzierten Plasmas von $E_{\text{Puls}} \approx 1 \text{ mJ}$. Abb. VI.2.a wurde unter Vakuumbedingungen, Abb. VI.2.b bei einem N_2 -Partialdruck von 10^{-1} mbar aufgenommen. Während das unter UHV-Bedingungen gewonnene Spektrum Emissionen von atomarem Gallium und einfach geladenen Galliumionen zeigt, treten bei der Laserablation in Stickstoffatmosphäre das Anregungsspektrum des N_2 -Moleküls und die Linien von N_2^+ und N hervor, die Emissionen von Ga^+ sind hingegen verschwunden. Das Auftreten ausgeprägter Linienemissionen von neutralen Ga-Atomen in Abb. VI.2.a ist ein Indiz für Rekombinationsprozesse im Plasma. Die Identifizierung der Linien in den optischen Spektren erfolgte mit Hilfe von Tabellen aus folgenden Referenzen [6, 7, 8, 9]. Nicht zugeordnet werden konnten die starken Emissionslinien bei 472 nm, 493 nm, 536 nm und 640 nm die in Abb. VI.2.b zu sehen sind. Abgesehen von den nicht identifizierbaren Emissionen und den Spektrallinien des neutralen Galliums, ähnelt Abb. VI.2.b optischen Spektren von Stickstoffplasmen, welche mit einer RF-Quelle (siehe Kapitel III) erzeugt wurden [10, 11].

VI.1.2 Einfluß des Stickstoffdrucks

In Abb. VI.3 sind Energiespektren von $^{69}\text{Ga}^+$, N^+ und N_2^+ zu sehen, die bei verschiedenen N_2 -Drücken in der LIRE-Kammer mit dem QMS aufgenommen wurden. Bei sehr kleinem N_2 -Druck von $2.8 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ findet man für die Energieverteilung der $^{69}\text{Ga}^+$ -Ionen ein Verhalten, das einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung ähnelt, wobei sich die Verteilung von 3 eV bis etwa 150 eV erstreckt und die mittlere Energie bei etwa 50 eV liegt. Das Energiespektrum für N^+ weist bei gleichem Druck hingegen eine Doppelstruktur auf. Bei einer Energie von 3.4 eV befindet sich ein gaußförmiger Peak der eine Maxwell-Boltzmann-ähnliche Verteilung überlagert. Dabei reicht die hochenergetische Komponente des Spektrums bis zu

Ionenenergien von etwa 100 eV. Ab einem N_2 -Druck von $2 \cdot 10^{-3}$ mbar spaltet auch die Energieverteilung der Galliumionen in eine Gauß- und eine Maxwell-Boltzmann-ähnliche Komponente auf. Das Zentrum der Gauß-ähnlichen Komponente liegt wie bei den N^+ -Ionen bei 3.4 eV und das Maximum der Maxwell-Boltzmann-ähnlichen Verteilung bei etwa 28 eV. Für N^+ nimmt die Intensität beider Komponenten der Energieverteilung beim Anstieg des Drucks von $2.8 \cdot 10^{-4}$ mbar auf $2 \cdot 10^{-3}$ mbar um den Faktor 2 zu. Wird der N_2 -Druck auf 10^{-2} mbar erhöht dann nehmen die Maxwell-Boltzmann-ähnlichen Komponenten in den Energiespektren von $^{69}Ga^+$ und N^+ sehr stark ab während die Gauß-ähnliche Komponente anwächst. Im Fall der N_2^+ -Ionen dominiert über den gesamten Druckbereich eine Gauß-ähnliche Verteilung deren Zentrum wie bei $^{69}Ga^+$ und N^+ bei 3.4 eV liegt. Sowohl bei N^+ wie auch bei N_2^+ findet man bei der Gauß-ähnlichen Komponente bis zu einem Druck von $2 \cdot 10^{-3}$ mbar eine asymmetrische Verbreiterung zu höheren Energien hin, für größere Drücke nimmt sie eine symmetrische Form an.

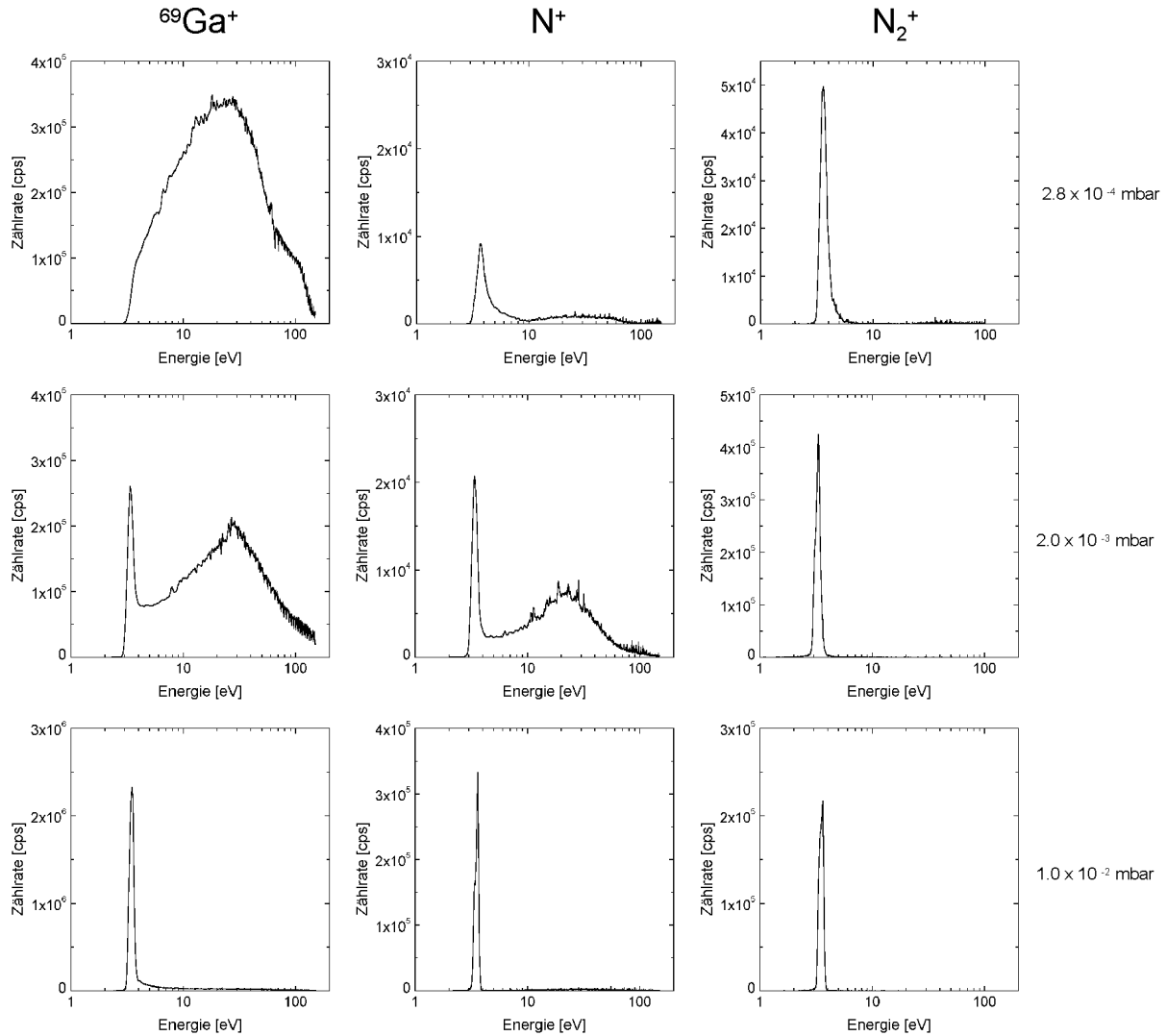


Abb. VI.3: Energiespektren von $^{69}Ga^+$, N^+ und N_2^+ aufgenommen bei N_2 -Drücken von $2.8 \cdot 10^{-4}$ mbar, $2 \cdot 10^{-3}$ mbar und 10^{-2} mbar. Die weiteren Versuchsbedingungen lauteten: $\tau_{Puls} = 30$ psec, $\nu_{Rep} = 2$ kHz, $E_{Puls} = 1.1$ mJ, $r_F \approx 100$ μm . Entnommen aus Referenz [2].

Das Aufspalten der Energieverteilung in zwei Komponenten, ist ein bei der Expansion von laserinduzierten Plasmen in einer Gasatmosphäre bekannter Effekt, der als „plume splitting“ bezeichnet wird [12]. Theoretisch läßt sich diese Aufspaltung mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationsrechnungen unter der Annahme beschreiben, daß die Ionen und Gasteilchen elastische Stöße untereinander austauschen [13]. Bei der Maxwell-Boltzmann-ähnlichen Verteilung handelt es sich um die Ionen, die bis zur Detektion im QMS keine Stöße mit dem umgebenden Gas erlitten haben, während die Gauß-ähnliche Komponente die Ionen repräsentiert, die durch Kollision mit den Molekülen der Gasatmosphäre Energie verloren haben. Bei einem N_2 -Druck von $p_{N_2} = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ zeigt die Detektion von N^+ und N_2^+ , daß die durch Laserbeschuß des Targets erzeugten Ga-Ionen Energie an das Gas abgegeben haben. Die durch Wechselwirkung mit den Ga-Ionen erzeugten N^+ -Ionen tauschen teilweise Energie mit dem Umgebungsgas aus, wodurch zusätzlich ein Gauß-ähnlicher Peak im Spektrum erscheint. Ein entsprechender Peak im Ga-Spektrum ist nicht zu erkennen, da bei diesem N_2 -Druck die Anzahl der Ga-Ionen die durch Stöße Energie verloren haben, gegenüber den ungestörten Ionen gering ist. Das vollständige Fehlen einer hochenergetischen Komponente im N_2^+ läßt sich mit dem effektiveren Energieübertrag bei Stößen zwischen N_2^+ und N_2 , im Vergleich zu Stößen zwischen N^+ und N_2 erklären. Die Energie der N_2^+ -Ionen wird nach wenigen Stößen an die Energie der Gasmoleküle angeglichen.

Stoßprozeß	$\sigma [10^{-20} \text{ m}^2]$	$\lambda_{mfp} [\text{cm}]$ ($p_{N_2} = 10^{-3} \text{ mbar}$)	$\lambda_{mfp} [\text{cm}]$ ($p_{N_2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$)	$\lambda_{mfp} [\text{cm}]$ ($p_{N_2} = 10^{-2} \text{ mbar}$)
$^{69}\text{Ga}^+ \rightarrow N_2$	26.4	15.8	5.3	1.6
$N_2^+ \rightarrow N_2$	15.2	27.4	9.1	2.7
$N^+ \rightarrow N_2$	10.8	38.6	12.9	3.9

Tab. VI.1: Wirkungsquerschnitte σ und mittlere freie Weglängen λ_{mfp} für die drei möglichen Stoßprozesse zwischen Ionen und den Molekülen bzw. Atomen des Stickstoffgases. Für die Berechnung wurde auf die Formeln Gl. V.53.a und Gl. V.53.b zurückgegriffen. Verwendete Radien: $r_{Ga} = 1.81 \text{ Å}$, $r_{N_2} = 1.10 \text{ Å}$, $r_N = 0.75 \text{ Å}$ [6].

Mit zunehmenden Gasdruck wechselwirken immer mehr N_2 -Moleküle mit dem Gallium-Plasma, so daß bei $p_{N_2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ die Gauß-ähnliche, niederenergetische Komponente des $^{69}\text{Ga}^+$ -Energiespektrums hervortritt. Entsprechend nimmt die Zahl der durch Dissoziation und Ionisation erzeugten N^+ - und N_2^+ -Spezies zu. Da mit zunehmendem Druck auch die Wechselwirkungen zwischen N^+ und N_2 bzw. N_2^+ und N_2 zunehmen, nimmt die Halbwertsbreite der niederenergetischen Komponente im Energiespektrum ab. Bei Erhöhung des Drucks auf $p_{N_2} = 10^{-2} \text{ mbar}$ verschwinden die hochenergetischen, Maxwell-Boltzmann-ähnlichen Komponenten in den Spektren von $^{69}\text{Ga}^+$ und N^+ fast vollständig und es bleibt die niederenergetische Gauß-ähnliche Komponente übrig. Aus den gleichen Energieverteilungen für die drei Spezies $^{69}\text{Ga}^+$, N^+ und N_2^+ kann der Schluß gezogen werden, daß sie bei einem Druck von $p_{N_2} = 10^{-2} \text{ mbar}$ thermalisiert sind, d. h. sie haben ihre Energien aneinander und an die umgebende N_2 -Atmosphäre angeglichen. Diese Annahme ist auch dadurch gerechtfertigt, daß die mittleren freien Weglänge bei diesem Druck $\lambda_{mfp} \approx 10^{-2} \text{ m}$ beträgt, und damit die Ionen auf ihrem Weg vom Target zum QMS bei einer Strecke von 14 cm etwa 5 - 10 Stöße mit den Stickstoffmolekülen austauschen (siehe Tab. VI.1). Jedoch liegt das Zentrum der Energieverteilungen mit 3.4 eV bei einem Wert, der viel höher ist als man bei einem Teilchenensemble bei RT erwarten würde. Diese Diskrepanz läßt sich aber mit der in Kapitel

VI.1.1 erwähnten Messungenauigkeit des QMS, von einigen Elektronenvolt hinsichtlich der Energieskala erklären.

Abb. VI.4.a zeigt das Verhalten der Gesamtzahl der im QMS detektierten $^{69}\text{Ga}^+$, N^+ - und N_2^+ -Ionen bei konstanter Pulsenergie und wachsendem N_2 -Druck. Mit zunehmendem Druck nimmt die Gesamtzahl der ins Spektrometer gelangenden Ga-Ionen ab, während sie bei den N^+ - und N_2^+ -Ionen bis zu einem Druck von $p_{\text{N}_2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ ansteigt, um dann für höhere Drücke wieder abzufallen. Aus Gründen der Energieerhaltung bleibt die Menge und die Energie der erzeugten Ga-Ionen bei wachsendem Druck konstant, während infolge der zunehmenden Energieabgabe des Ga-Plasmas an die N_2 -Atmosphäre die Zahl der dissoziierten und ionisierten N_2 -Moleküle zunächst ansteigt. In Tab. VI.1 sind die Wirkungsquerschnitte und mittleren freien Weglängen für die drei möglichen Stoßprozesse zwischen den ionischen Spezies und den Molekülen des Stickstoffgases zusammengestellt (siehe Gl. V.53.a und Gl. V.53.b). Man erkennt, daß die mittleren freien Weglängen bei $p_{\text{N}_2} = 10^{-3} \text{ mbar}$ für alle Stoßprozesse mit Ausnahme von $^{69}\text{Ga}^+ \rightarrow \text{N}_2$ viel größer sind als die Entfernung zwischen Target und QMS. Folglich werden ab diesem Druck die Ga-Ionen im Gegensatz zu N^+ - und N_2^+ -Ionen massiv gestreut und das Signal von $^{69}\text{Ga}^+$ im QMS wird mit wachsendem Druck schwächer. Ab einem N_2 -Druck von $p_{\text{N}_2} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ nimmt λ_{mfp} für die Streuprozesse zwischen N^+ bzw. N_2^+ und den Stickstoffmolekülen einen Wert an, der deutlich kleiner als der Abstand zwischen Target und QMS ist. Folglich geht ab diesem Punkt durch Streuprozesse die Anzahl der detektierten Stickstoffionen bei wachsendem N_2 -Druck zurück.

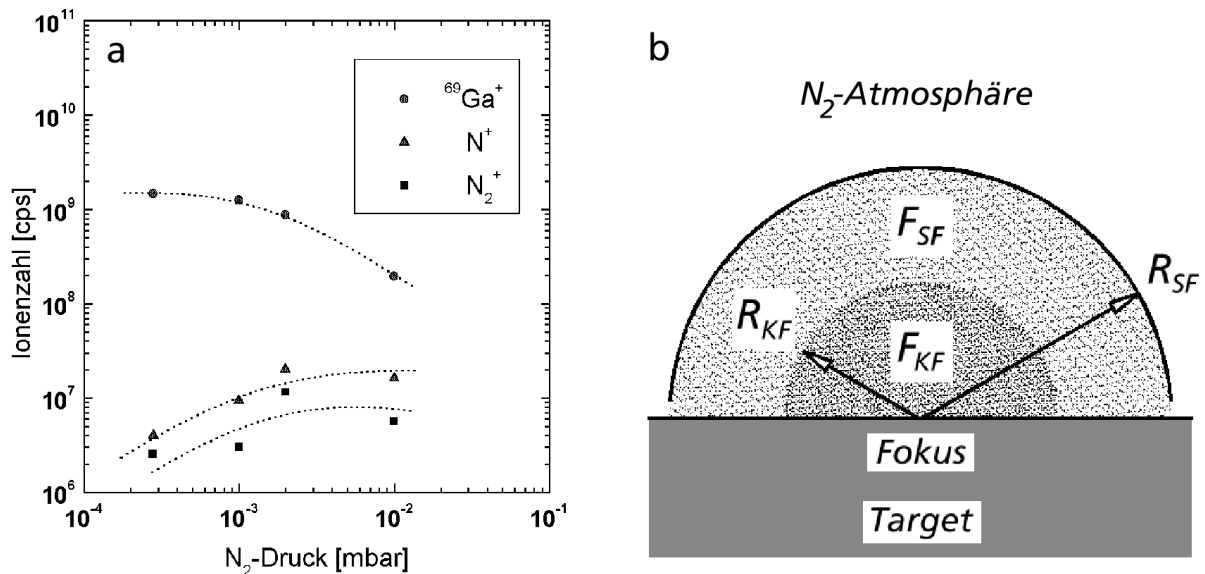


Abb. VI.4: a) Gesamtzahl der $^{69}\text{Ga}^+$ -, N^+ - und N_2^+ -Ionen als Funktion des N_2 -Drucks. Die gepunkteten Linien dienen zur Blickführung. Versuchsbedingungen: $\tau_{\text{Puls}} = 30 \text{ psec}$, $\nu_{\text{Rep}} = 2 \text{ kHz}$, $E_{\text{Puls}} = 1.1 \text{ mJ}$, $r_{\text{F}} \approx 100 \text{ }\mu\text{m}$. b) Schema der beim LIRE-Prozeß erzeugten Schockwelle, wie sie vom Spektrometer aufgenommen wurde (siehe auch Abb. V.6). Die detektierte Intensität der Spektrallinien hängt bei konstanter Energie von der Größe der beiden Projektionsflächen F_{KF} und F_{SF} ab.

Analog zu den Untersuchungen mit dem Massenspektrometer wurden optische Spektren der Ablationswolke, bei konstanter Pulsenergie und wachsendem N_2 -Druck, aufgenommen. In Abb. VI.5 ist der Verlauf der Intensitäten von charakteristischen Spektrallinien der drei Spezies Ga, Ga^+ und N als Funktion des Stickstoffdrucks wiedergegeben. Die Intensität der

389 nm-Linie des Ga^+ nimmt beim Anwachsen des Stickstoffdrucks von $p_{\text{N}_2} \approx 10^{-4} \text{ mbar}$ auf $p_{\text{N}_2} \approx 10^{-2} \text{ mbar}$ im vergleichbaren Maße ab, wie die mit dem QMS detektierte Anzahl der $^{69}\text{Ga}^+$ -Ionen. Für Drücke über 10^{-2} mbar lassen sich keine optischen Emissionen von Ga^+ -Ionen mehr nachweisen. Die Stärke der spektralen Emissionen von atomarem Gallium geht bei wachsendem Druck zunächst ebenfalls zurück. Ab einem Druck von $p_{\text{N}_2} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ steigt die Intensität der Spektrallinien jedoch stark an. Für Drücke unter $p_{\text{N}_2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ lassen sich in den optischen Spektren keine Emissionslinien des atomaren Stickstoffs feststellen. Im Bereich $p_{\text{N}_2} = 2 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ steigt die Intensität der 746 nm-Linie mit dem Stickstoffdruck stark an, um dann für Drücke über $7 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ konstant zu bleiben.

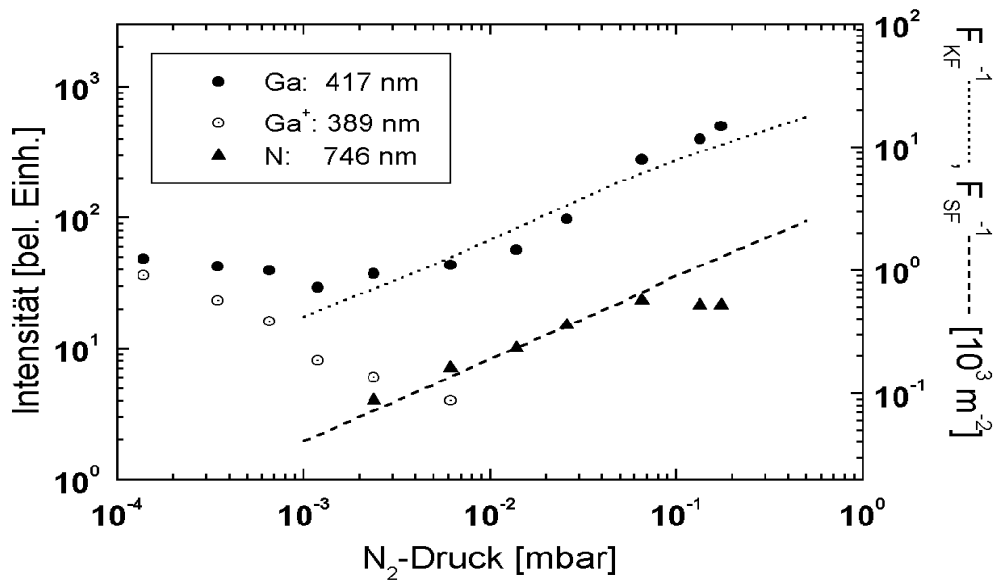


Abb. VI.5: Intensität der Spektrallinien von Ga, Ga^+ und N als Funktion des molekularen Stickstoffdrucks. Die gepunktete bzw. die gestrichelte Linie gibt den druckabhängigen Verlauf der reziproken Projektionsfläche F_{KF}^{-1} bzw. F_{SF}^{-1} zum Zeitpunkt τ_{th} an, berechnet mit der Taylor-Sedov-Theorie für sphärische Explosionen (siehe Kapitel V.1.6).

Sowohl die Abnahme der Intensität der 389 nm-Linie des Ga^+ , als auch die anfängliche Abnahme der Intensität der 417 nm-Linie des atomaren Galliums, läßt sich mit der Zunahme der Streuprozesse infolge der Abnahme der mittleren freien Weglänge bei wachsendem Druck erklären (siehe Tab. VI.1). Wie in Kapitel V.1.4 erwähnt sind die vom Target ablatierten Ga-Atome bzw. -Ionen stark gebündelt. Bei der Ablation im Vakuum oder in einer sehr dünnen Stickstoffatmosphäre erfolgt somit die Emission der Spektrallinien in einem kleinen Volumen, womit die Intensität verhältnismäßig hoch ist. Die Zunahme der Streuprozesse mit wachsendem Druck hebt die Bündelung der ablatierten Targetmaterie nach und nach auf, und die Emission der Spektrallinien erfolgt in einem größeren Volumen. In der Folge nimmt die Intensität der Spektrallinien von Ga und Ga^+ ab. Wie bereits erwähnt hängt die Menge der ablatierten Targetmaterie und ihre Energie nur von der Pulsenergie und nicht vom N_2 -Druck ab. Der Anstieg der Intensität der 417 nm-Linie des atomaren Galliums kann also nicht mit einer Zunahme der ablatierten Ga-Atome in Verbindung gebracht werden. Auch ein Anwachsen des Ga-Signals infolge zunehmender Neutralisierung der Ga-Ionen reicht als Erklärung nicht aus, da die Intensität der 417 nm-Linie auch noch nach dem Verschwinden des Ga^+ -Signals mit dem Druck weiter anwächst.

Ab einem bestimmten Druck ist allerdings damit zu rechnen, daß der Energieaustausch zwischen dem Galliumplasma und dem Stickstoffgas nicht mehr über Stöße zwischen den Ga-Ionen bzw. -Atomen und den N₂-Molekülen erfolgt, sondern über die Anregung einer Schockwelle (siehe Kapitel V.1.6). In Abb. VI.4.b ist die Skizze einer solchen Schockwelle zu sehen, wie sie vom Spektrometer während des LIRE-Prozeß aufgenommen wird. Nach einer gewissen Zeit τ_{th} gleichen sich die Werte für Druck, Dichte, Ausbreitungsgeschwindigkeit und Temperatur der Schockfront den Werten der umgebenden Gasatmosphäre an. Nach der in Kapitel V.1.6 skizzierten Taylor-Sedov-Theorie nimmt diese Zeit mit zunehmendem Druck ab. Auch die Strecke, die von der Kontaktfront (KF) und der Schockfront (SF) in dieser Zeit zurückgelegt wird verringert sich mit zunehmendem Druck. $R_{KF}(\tau_{th})$ und $R_{SF}(\tau_{th})$ sind die Radien der KF und der SF zum Zeitpunkt τ_{th} . Man kann nun davon ausgehen, daß zum Zeitpunkt τ_{th} das laserinduzierte Ga-Plasma seine Energie nahezu vollständig in dem von $R_{KF}(\tau_{th})$ aufgespannten, halbkugelförmigen Volumen abgegeben hat. Entsprechend hat das in der Schockwelle erzeugte Stickstoff-Plasma zum gleichen Zeitpunkt seine Energie nahezu vollständig innerhalb der von $R_{KF}(\tau_{th})$ und $R_{SF}(\tau_{th})$ aufgespannten Kugelschale abgegeben. Bei der für diese Untersuchung verwendeten Messgeometrie (siehe Abb. VI.1 und VI.4.b) erfaßt das optische Spektrometer von diesen beiden Volumen lediglich die entsprechenden halbkreis- und halbringförmigen Projektionsflächen, die hier mit $F_{KF}(\tau_{th})$ und $F_{SF}(\tau_{th})$ bezeichnet werden sollen. Für die Projektionsflächen gilt:

$$F_{KF}(\tau_{th}) = \frac{\pi}{2} \cdot (R_{KF}(\tau_{th}))^2 \quad \text{Gl. VI.1}$$

$$F_{SF}(\tau_{th}) = \frac{\pi}{2} \cdot (R_{SF}(\tau_{th})^2 - R_{KF}(\tau_{th})^2) \quad \text{Gl. VI.1.a}$$

Geht man nun ferner davon aus, daß die Emission der Spektrallinien aus den beiden Volumen isotrop erfolgt, so ist der Kehrwert der beiden Ausdrücke in Gl. VI.1 bzw. Gl. VI.1.a ein Maß für die im Spektrometer gemessene Intensität der Linienstrahlung. Da nun mit wachsendem Druck sowohl $R_{KF}(\tau_{th})$ als auch $R_{SF}(\tau_{th})$ abnehmen, so nimmt die Intensität der Spektrallinien entsprechend zu.

In Abb. VI.5 ist der Verlauf der reziproken Projektionsflächen $F_{KF}^{-1}(\tau_{th})$ und $F_{SF}^{-1}(\tau_{th})$ als Funktion des N₂-Drucks, in Form einer gepunkteten bzw. gestrichelten Linie dargestellt. Die Werte für $R_{KF}(\tau_{th})$ und $R_{SF}(\tau_{th})$ wurden mittels der Taylor-Sedov-Theorie in Kapitel V.1.6 berechnet. Man erkennt, daß der druckabhängige Verlauf der Intensitäten der 417 nm-Emission von Ga und der 746 nm-Emission von N durch die beiden Linien, ab einem Wert von $p_{N_2} \approx 10^{-2} \text{ mbar}$, recht gut wiedergegeben werden. Folglich kann aus der Druckabhängigkeit der Intensitäten dieser beiden Spektrallinien, auf die Erzeugung einer Schockwelle ab einem Stickstoffdruck von $p_{N_2} \approx 10^{-2} \text{ mbar}$ geschlossen werden. Die Tatsache, daß die Intensität der 389 nm-Linie des Ga⁺ nicht ebenfalls mit dem Wert der reziproken Projektionsflächen $F_{KF}^{-1}(\tau_{th})$ bei wachsendem Druck ansteigt, kann als Indiz für die vollständige Neutralisierung der Ga-Ionen ab einem Druck von $p_{N_2} \approx 10^{-2} \text{ mbar}$ gewertet werden.

Im Gegensatz zu den spektralen Emissionen der Galliumatome kann der Anstieg der 746 nm-Linie des atomaren Stickstoffs mit wachsendem N₂-Druck nicht alleine mit der Zunahme der entsprechenden reziproken Projektionsfläche $F_{SF}^{-1}(\tau_{th})$ erklärt werden. Dies läßt sich vorallem daran erkennen, daß die Intensität der 746 nm-Linie ab einem Druck von $7 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ einen

konstanten Wert annimmt, während die Intensität der 417 nm-Linie des atomaren Galliums weiter ansteigt. Mit zunehmendem Druck steigt die Zahl der dissoziierten N_2 -Moleküle und damit die Zahl der Stickstoffatome zunächst an. Dieser Mechanismus ist wirksam bis das Galliumplasma seine Expansionsenergie vollständig an das N_2 -Gas abgegeben hat. Jedoch sollte auch nach Eintreten dieses Falles infolge des Anstiegs der reziproken Projektionsfläche $F_{SF}^{-1}(\tau_{th})$ die Intensität der 746 nm-Linie weiter mit dem N_2 -Druck zunehmen. Ab einem bestimmten Druck ist es allerdings denkbar, daß die Dichte der durch Dissoziation erzeugten Stickstoffatome groß genug wird um zu einer teilweisen Rekombinationen der Atome zu Molekülen zu führen. Dieser Prozess könnte ein Absinken der Spektrallinienintensität mit wachsendem Druck bewirken. Insgesamt ist die Interpretation des Verhaltens der 746 nm-Linie des atomaren Stickstoff bei wachsendem Druck wesentlich schwerer als im Falle des atomaren und ionisierten Galliums. Bei der Diskussion der Wachstumsexperimente in Kapitel VI.2 soll noch einmal auf dieses Verhalten zurück gekommen werden.

VI.1.3 Einfluß der Leistungsdichte des Lasers

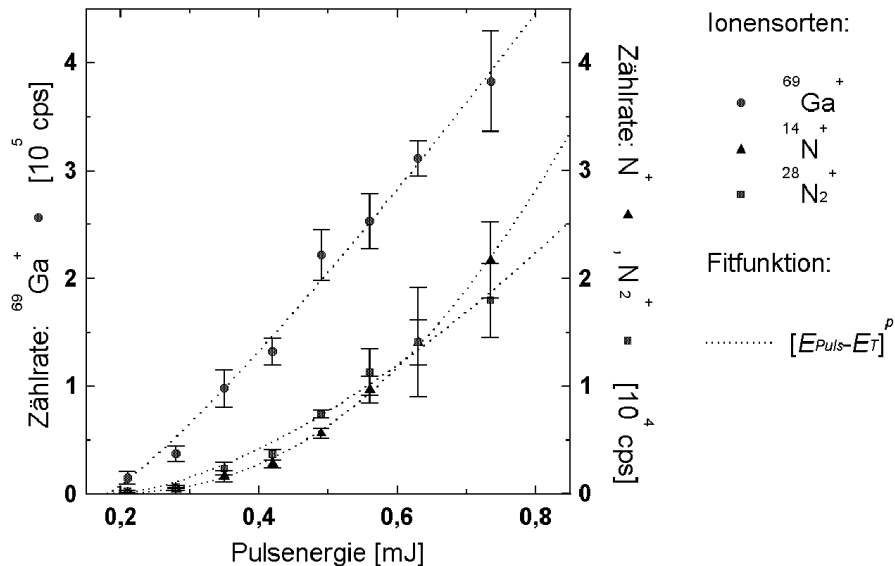


Abb. VI.6: Teilchenströme für $^{69}\text{Ga}^+$, N^+ , N_2^+ in counts per second (cps) als Funktion der Pulsenergie. Die Werte wurden unter folgenden Bedingungen gewonnen: $\tau_{Puls} = 30 \text{ psec}$, $\nu_{Rep} = 2 \text{ kHz}$, $p_{N_2} = 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$, $r_F \approx 100 \text{ } \mu\text{m}$. Die gepunkteten Linien stellen an die jeweiligen Datenpunkte angepaßte Lösungen von Gl. VI.2 dar.

Spezies	A	$E_T [\text{mJ}]$	p
$^{69}\text{Ga}^+$	$7.8 \cdot 10^5 \text{ cps}/(\text{mJ})^{1.17}$	0.18	1.17
N^+	$8.3 \cdot 10^4 \text{ cps}/(\text{mJ})^{2.26}$	0.18	2.26
N_2^+	$4.9 \cdot 10^4 \text{ cps}/(\text{mJ})^{1.58}$	0.19	1.58

Tab. VI.2: Fitparameter nach Gl. VI.2 für die Datenpunkte der Teilchenströme von $^{69}\text{Ga}^+$, N^+ und N_2^+ in Abb. VI.6.

Die Leistungsdichte des Laser auf der Oberfläche des Targets wurde auf zwei Arten variiert. Zum einen wurde die Fläche des Laserspots durch Variation des Abstandes zwischen

Fokussierlinse und Target verändert, zum anderen wurde die mittlere Leistung der Laserstrahlung mittels Absorptionsfilter abgeschwächt. Im ersten Fall wird das Absorptionsvolumen verändert und die Energie pro Puls konstant gelassen, im zweiten Fall bleibt das Absorptionsvolumen konstant und die absorbierte Energiemenge wird variiert. Zunächst wird die Variation der Leistungsdichte über die Abschwächung der mittleren Leistung bei konstanter Strahlfläche auf dem Target betrachtet.

In Abb. VI.6 sind die Teilchenströme von $^{69}\text{Ga}^+$, N^+ und N_2^+ als Funktion der Pulsenergie wiedergegeben. Der Stickstoffdruck bei der Messung betrug $p_{\text{N}_2} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. Nach den im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Ergebnissen erfolgte damit der Energieaustausch zwischen der ablatierten Targetmaterie und der Gasatmosphäre durch Stoßprozesse. Für die drei Spezies wurden jeweils die Intensität des Gauß-Peaks im Energiespektrum herangezogen (siehe Abb. VI.3). Die Messpunkte zeigen folgende Abhängigkeit:

$$I(E_{\text{Puls}}) = A \cdot (E_{\text{Puls}} - E_T)^p \quad \text{Gl. VI.2}$$

Ein ähnliche Abhängigkeit des Ionenstroms von der Pulsenergie bzw. Energiedichte wurde von Geohegan [12] bei der Laserablation von YBCO festgestellt. Beim Anpassen der Meßwerte mit Gl. VI.2 ergeben sich die in Tab. VI.2 aufgeführten Werte für die Fitparameter A , E_T und p .

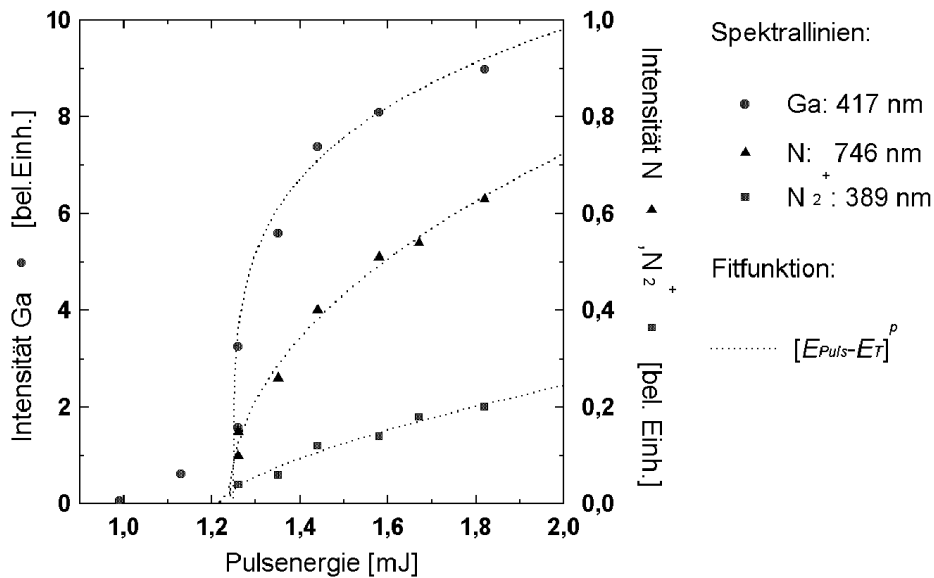


Abb. VI.7: Die Intensität charakteristischer Spektrallinien von Ga, N und N_2^+ in Abhängigkeit von E_{Puls} . Die Versuchsbedingungen waren: $\tau_{\text{Puls}} = 30 \text{ psec}$, $\nu_{\text{Rep}} = 2 \text{ kHz}$, $p_{\text{N}_2} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$, $r_F \approx 100 \text{ } \mu\text{m}$.

Spektrallinie	A	$E_T [\text{mJ}]$	p
Ga: 417 nm	$1050.33 \cdot 1/(\text{mJ})^{0.24}$	1.25	0.24
N: 746 nm	$82.52 \cdot 1/(\text{mJ})^{0.48}$	1.24	0.48
N_2^+ : 389 nm	$28.69 \cdot 1/(\text{mJ})^{0.66}$	1.22	0.66

Tab. VI.3: Fitparameter für die Anpassung der Funktion in Gl. VI.2 an den Verlauf der Linienintensitäten von Ga, N und N_2^+ in Abb. VI.7.

In Kapitel V.1.2 wurde die Energie, die aufgewendet werden muß um ein Ga-Atom thermisch zu ablatieren mit $E_{Abl}/N = 5.24 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ angegeben. Aus der optischen Eindringtiefe der Laserstrahlung und der Dichte des Galliums (siehe Tab. V.1) folgt bei einem Fokusradius von $r_F \approx 100 \text{ } \mu\text{m}$ eine Anzahl von $N \approx 2.5 \cdot 10^{13}$ Galliumatome im Absorptionsvolumen. Unter Berücksichtigung des Reflexionsvermögens der Galliumoberfläche (siehe Tab. V.1) folgt damit für die Energiemenge E_{Abl} , die zur thermischen Ablation der im Absorptionsvolumen enthaltenen Galliumatome benötigt wird, der Wert $E_{Abl} \approx 0.13 \text{ mJ}$. Der aus den Fitkurven in Abb. VI.6 ermittelte energetische Schwellenwert für das Einsetzen der Ionenströme von $E_T \approx 0.18 \text{ mJ}$, entspricht somit ungefähr dem Wert für die Ablationsenergie, der im Absorptionsvolumen enthaltenen Ga-Atome. Überschreitet die Pulsenergie den Wert von E_{Abl} , so steht zusätzliche Energie für die thermische Ionisation der Ga-Atome, und für die Ionisation und Dissoziation der Gasmoleküle zur Verfügung und die Ströme der $^{69}\text{Ga}^+$ -, N^+ - und N_2^+ -Ionen setzen ein.

Geht man nun davon aus, daß die Anzahl der Ga-Ionen proportional zu der Zahl der thermisch ablatierten Ga-Atome ist, so ergibt sich mit der in Kapitel V.1.2 hergeleiteten Ablationsrate P_{Abl} (siehe Gl. V.15) ein linearer Zusammenhang zwischen der pro Zeiteinheit erzeugten Ionenzahl und der Pulsenergie. Tatsächlich steigt wie in Abb. VI.6 zu sehen ist der Strom von $^{69}\text{Ga}^+$ -Ionen im Energiebereich zwischen $E_{Puls} = 0.2 \text{ mJ}$ und $E_{Puls} = 0.8 \text{ mJ}$ linear an. Der entsprechende Wert für den Exponenten der Fitfunktion Gl. VI.2 liegt mit $p = 1.17$ nahe bei 1 (siehe Tab. VI.2). Die Anzahl der dissoziierten und ionisierten Gasmoleküle hängt zum einen von der Anzahl der ablatierten Ga-Atome bzw. -Ionen, zum anderen von deren mittleren, kinetischen Energie ab. Da beide Größen proportional zur Energie des Laserpulses sind folgt daraus, daß die Ströme der N^+ - und N_2^+ -Ionen als Funktion der Pulsenergie ungefähr proportional zu E_{Puls}^2 sind. Wie aus Tab. VI.2 ersichtlich liegen die Exponenten der Fitfunktion Gl. VI.2 für N^+ und N_2^+ mit $p = 2.26$ bzw. $p = 1.58$ tatsächlich nahe an dem Wert 2.

Abb. VI.7 zeigt die Intensitäten der jeweils dominantesten optischen Spektrallinien für die Spezies Ga, N und N_2^+ in Abhängigkeit von der Pulsenergie. Die Spektren wurden bei einem Stickstoffdruck von $p_{\text{N}_2} = 1.2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ aufgenommen. Daraus ergibt sich, daß der Energieaustausch zwischen der Targetmaterie und der Gasatmosphäre über die Erzeugung einer Schockwelle erfolgt (siehe Kapitel VI.1.2). Die Verläufe der Linienintensitäten als Funktionen der Pulsenergie gehorchen, wie im Fall der Ionenströme, der in Gl. VI.3 wiedergegebenen Potenzfunktion. Unterhalb einer Energie von $E_{Puls} = 1.0 \text{ mJ}$ sind keine Emissionen der drei Spezies feststellbar. Bei Überschreiten der Schwellenenergie $E_0 \approx 1.2 \text{ mJ}$ steigen jedoch die Linienintensitäten sprunghaft an. Als Schwellenwert der Energie für die Erzeugung eines laserinduzierten Plasmas, bei der Ablation mit Picosekunden-Laserpuls, wurde in Kapitel V.1.2 der Wert $E_{Puls} \approx 1 \text{ mJ}$ angegeben. Folglich ist der rapide Anstieg der Linienintensitäten ein Indiz für die Plasmabildung. Aus den gleichen Werten für E_0 für die drei Spezies in Tab. VI.3 folgt, daß die Erzeugung der Schockwelle im molekularen Stickstoffgas von der Bildung des laserinduzierten Ga-Plasmas abhängt. Offensichtlich nimmt die Targetmaterie erst als Plasma durch Absorption genügend Energie aus dem Strahlungsfeld auf, um die Schockwelle erzeugen zu können.

Der Wert des Exponenten für den Intensitätsverlauf der 417 nm -Linie des atomaren Galliums beträgt $p = 0.24$. Diese Zahl liegt recht nahe bei dem Wert $1/3 \approx 0.33$ für die exponentielle Abhängigkeit der Anzahl der im Plasma erzeugten Ionen von der Laserintensität nach dem Drei-Zonen-Modell für dichte Plasmen (siehe Kapitel V.1.3). Allerdings hängt die Intensität der Spektrallinien nicht alleine von der Anzahl der emittierenden Atome oder Ionen ab,

sondern auch von der Temperatur und dem Druck im Ga- bzw. Stickstoffplasma. Da sowohl die Temperatur, als auch der Druck bei der Änderung der Pulsenergie nicht konstant bleiben, können die Intensitäten der Spektrallinien in Abb. VI.7 nicht direkt mit den Teilchenzahlen korreliert werden.

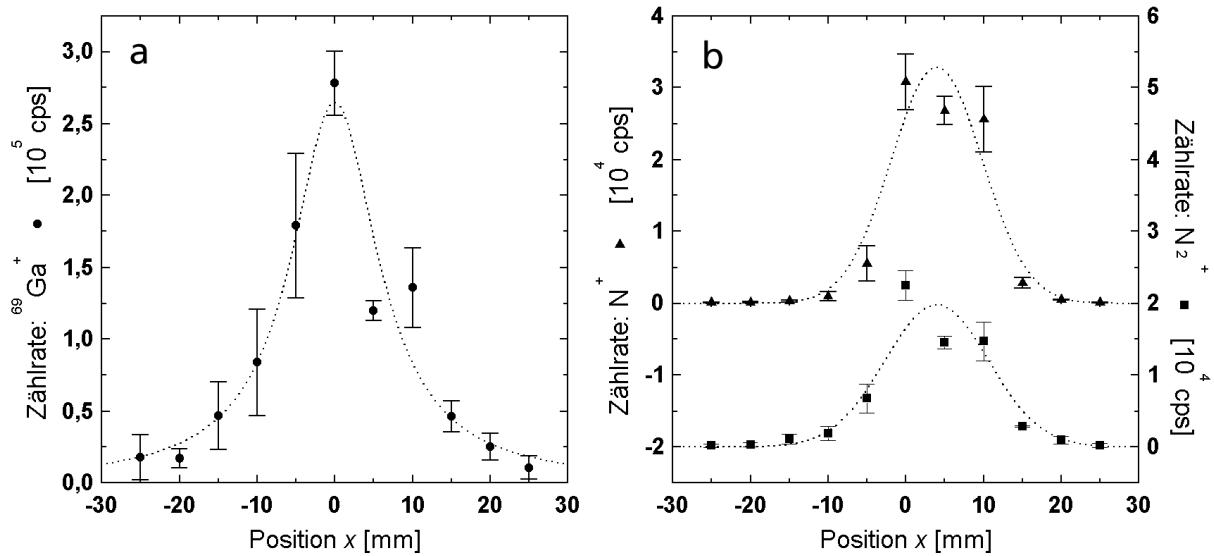


Abb. VI.8: a) Strom der $^{69}\text{Ga}^+$ -Ionen als Funktion der Fokusposition x bezüglich der Targetoberfläche. Die gepunktete Linie stellt eine Lorentz-Kurve dar, die an die Datenpunkte angepasst wurde. b) Verlauf der N^+ - und N_2^+ -Ionenströme als Funktion von x . An beide Datensätze wurden jeweils eine Gauß-Kurve (gepunktete Linien) angepasst. Versuchsbedingungen: $E_{\text{Puls}} = 1.0 \text{ mJ}$, $\tau_{\text{Puls}} = 30 \text{ psec}$, $\nu_{\text{Rep}} = 2 \text{ kHz}$, $p_{\text{N}_2} = 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$, $r_F \approx 100 \mu\text{m}$.

Bei der Variation des Abstandes zwischen Sammellinse und Target werden Bereiche des Strahlengangs mit unterschiedlichen Durchmessern auf die Targetoberfläche projiziert. Bei konstanter Pulsenergie wird damit die Intensität Φ auf der Targetoberfläche verändert. Das Maximum der Energiedichte wird erreicht, wenn der Abstand zwischen Target und Linse der Linsenbrennweite entspricht. Nach der Gaußschen Optik gilt für den Radius eines Lichtstrahls $r_S(z)$ hinter einer Sammellinse die folgende Gleichung [14]:

$$r_S(z) = r_F \cdot \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_R^2}} \quad \text{Gl. VI.3}$$

$$z_R = \pi \cdot \frac{r_F^2}{\lambda} \quad \text{Gl. VI.3.a}$$

Mit z bezeichnet man den Abstand vom Fokus der Sammellinse. Bei der Größe z_R handelt es sich um die sogenannte Rayleighlänge, die dem halben Wert Fokuslänge entspricht. Um nun die reziproke Strahlfläche, und damit die Intensität als Funktion des Abstandes x von der Sammellinse aus Gl. VI.3 abzuleiten substituiert man z durch den folgenden Ausdruck:

$$z^2 = (x - f)^2 \quad \text{Gl. VI.4}$$

Wobei f die Brennweite der Sammellinse ist. Damit ergibt sich für die reziproke Strahlfläche:

$$F_s^{-1}(x) = \frac{1}{\pi \cdot r_F^2} \cdot \frac{z_R^2}{(x-f)^2 + z_R^2}$$

Gl. VI.5

Die Gleichung Gl. VI.5 entspricht einer Lorentzkurve. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen ablatierter Teilchenzahl und Laserintensität kann man erwarten, daß die Ionenströme als Funktion des Abstandes x zwischen Fokus und Targetoberfläche sich wie Lorentz- bzw. Glockenkurven verhalten.

Wie in Abb. VI.8 zu sehen ist verhalten sich die Ströme der $^{69}\text{Ga}^+$ -, N^+ - und N_2^+ -Ionen als Funktion des Abstandes x in der erwarteten Weise. Da die Pulsenergie bei der Messung $E_{\text{Puls}} = 1 \text{ mJ}$ betrug, lagen die Intensitäten unterhalb des für die Plasmabildung notwendigen Wertes. Damit ergibt sich der in Abb. VI.6 gezeigte, lineare Zusammenhang zwischen der Anzahl der Ga-Ionen und der Laserintensität. Entsprechend Gl. VI.5 folgt die Anzahl der Ga-Ionen als Funktion von x einer Lorentz-Kurve (siehe Abb. VI.8.a). Aufgrund der nicht linearen Beziehung zwischen der Anzahl der N^+ - und N_2^+ -Ionen und der Laserintensität, lassen sich hingegen die Verläufe der N^+ - und N_2^+ -Ionen Zahlen besser mit einer Gauß-Funktion beschreiben (siehe Abb. VI.8.b).

Analog zu den Ionenströmen als Funktion von x , sind in der Abb. VI.9 die entsprechenden Kurven für die x -Abhängigkeit der Spektrallinienintensitäten von Ga, N und N_2^+ wiedergegeben. Während sich der Intensitätsverlauf der 389 nm -Linie von N_2^+ gut mit einer Gauß-Funktion beschreiben läßt, stellen die entsprechenden Kurven für die 417 nm -Linie des Galliums und die 746 nm -Linie des atomaren Stickstoffs breite Glockenkurven dar, die sich lediglich an den Flanken wie Gauß-Kurven verhalten.

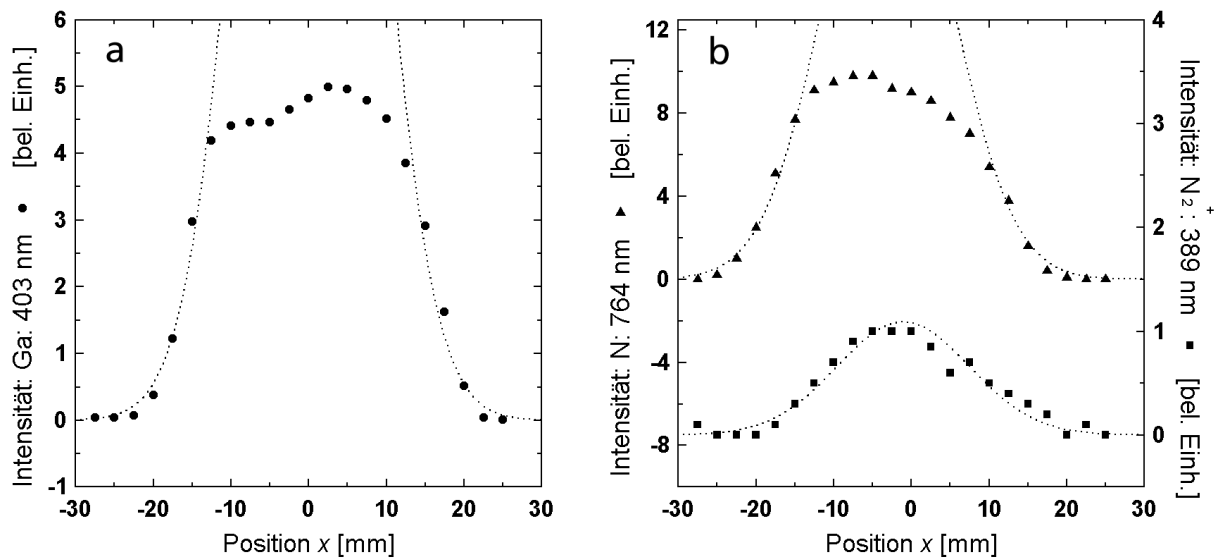


Abb. VI.9: a) Intensität der Emissionslinien von Ga, sowie von b) N und N_2^+ in Abhängigkeit von der Fokusposition x . Bei den gepunkteten Linien handelt es sich um Gauß-Kurven, die an die Datenpunkte angepaßt wurden. Versuchsbedingungen: $E_{\text{Puls}} = 2.3 \text{ mJ}$, $\tau_{\text{Puls}} = 30 \text{ psec}$, $\nu_{\text{Rep}} = 2 \text{ kHz}$, $p_{\text{N}_2} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$, $r_F \approx 100 \mu\text{m}$.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten sind Selbstabsorptions-Effekte. Die Pulsenergie und der Stickstoffdruck betrugen bei der Aufnahme der Spektren $E_{\text{Puls}} = 2.3 \text{ mJ}$ und $p_{\text{N}_2} =$

$8 \cdot 10^{-2}$ mbar. Somit sind also, bei hinreichend kleinem Abstand zwischen Targetoberfläche und Fokus, die Bedingungen für die Erzeugung eines laserinduzierten Ga-Plasmas und einer Schockwelle im Stickstoffgas erfüllt. Wie aus den Kapiteln V.1.3 und V.1.6 hervorgeht weisen sowohl das Ga-Plasma, als auch das Gas in der Schockwelle hohe Dichten auf. Folglich können z. B. die von den Ga-Atomen in Richtung des Spektrometers emittierten Photonen, wiederum von Ga-Atomen absorbiert, und isotrop reemittiert werden. Dadurch nimmt die mit dem Spektrometer detektierte Linienintensität ab. Für den Verlauf der spektralen Linienintensitäten in Abb. VI.9 bedeutet dies, daß die Spitzen der Gauß-Verteilung „abgeschnitten“ werden. Bei der 389 nm-Linie von N_2^+ tritt dieser Effekt nicht auf, da in der Schockwelle eine zu geringe Anzahl dieser Ionen erzeugt wird. Allerdings wird noch an Hand der Wachstumsexperimente im folgenden Kapitel zu sehen sein, daß zumindest die Form der Kurve für die 417 nm-Linie des atomaren Galliums im wesentlichen durch ein Sättigungsverhalten der Abtragsrate bei hohen Laserintensitäten bestimmt wird (siehe Abb. VI.13).

VI.2 Einfluß der Prozessparameter auf die Wachstumsrate

Nachdem in Kapitel VI.1 der Einfluß der Laserintensität und des Gasdruck auf die Art, Anzahl und Energie der beim LIRE-Prozeß entstehenden Atome und Ionen untersucht wurde, wird in diesem Kapitel der Einfluß dieser Parameter und der Substrattemperatur auf das Wachstum der GaN-Schichten behandelt. Dabei werden die Ergebnisse aus Kapitel VI.1 zur Interpretation der Wachstumsexperimente herangezogen. Das Wachstum der GaN-Schichten erfolgte hier ausschließlich auf Saphir-Substrate mit (0001)-Orientierung und wurde bei Target-Substrat-Abständen von $A_{TS} = 9 \text{ cm}$ und $A_{TS} = 7 \text{ cm}$ durchgeführt. Die Ermittlung der Schichtwachstumsraten erfolgte über die Messung der Schichtdicken. Dazu wurden zum einen Bruchkantenaufnahmen, die mit dem Rasterelektronenmikroskop gewonnen wurden herangezogen, zum anderen wurde die Wachstumsrate in situ mit Hilfe von IR-RTI-Oszillationen bestimmt [15, 16].

VI.2.1 Intensität der Laserstrahlung

Wie bei den spektroskopischen Untersuchungen wurde die Intensität der Laserstrahlung auf der Targetoberfläche einmal durch Variation der Pulsenergie bei konstantem Strahldurchmesser und einmal durch Variation des Strahldurchmessers bei konstanter Pulsenergie verändert. Für den ersten Fall wurde zunächst die Abtragsrate des Targetmaterials in Abhängigkeit von der Pulsenergie untersucht. Dabei wurde das Gallium-Target in der Wachstumskammer unter einem N_2 -Druck von $p_{N_2} = 0.1 \text{ mbar}$ ablatiert und sowohl vor als auch nach der Ablation das Targetgewicht mit einer Mikrowaage gemessen.

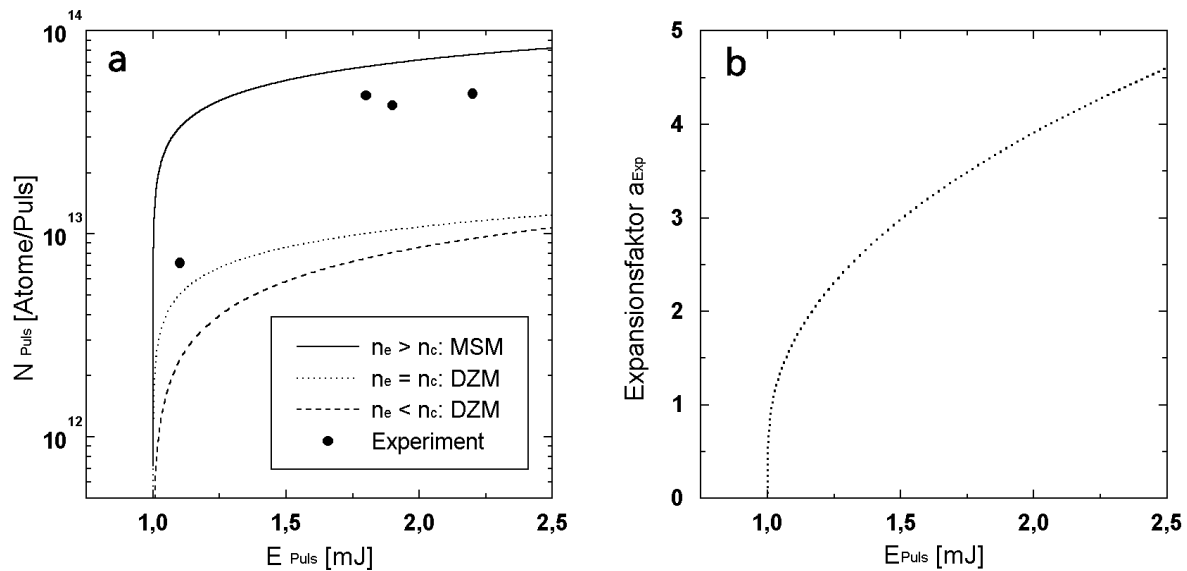


Abb. VI.10: a) Abtragsraten bei verschiedenen Laser-Pulsenergien für ein Gallium-Target. Versuchsbedingungen: $\nu_{\text{Rep}} = 2 \text{ kHz}$, $p_{N_2} = 0.1 \text{ mbar}$, $\tau_{\text{Puls}} = 30 \text{ psec}$, $r_F \approx 100 \text{ }\mu\text{m}$. Gestrichelte Linie: Stationäres Drei-Zonen-Modell (DZM) für dünne Plasmen. Gepunktete Linie: Stationäres DZM für dichte Plasmen. Durchgezogene Linie: Modifiziertes, stationäres Modell (MSM) für Picosekunden-Laserpulse (siehe Kapitel V.1.3). b) Expansionsfaktor a_{Exp} aus dem MSM als Funktion der Pulsenergie. Parameter: $\beta = 1$, $Z = 1$, $\tau_{\text{Puls}} = 30 \text{ psec}$, $r_F = 100 \text{ }\mu\text{m}$, $E_S = 1.0 \text{ mJ}$.

In Abb. VI.10.a sind die Datenpunkte der einzelnen Ablationsversuche dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse werden mit den in Kapitel V.1.3 vorgestellten stationären Modellen verglichen. Dabei wurde berücksichtigt, daß ein gewisser Anteil der ablatierten Materie wieder auf der Targetoberfläche kondensiert [17]. Wie in Kapitel V.1.4 erwähnt werden die Ionen in Richtung der Targetnormalen beschleunigt bis eine Gleichverteilung der Energien der Ionen und Elektronen im Plasma vorliegt. Danach dehnt sich das Plasma in alle Richtungen aus, wobei sich der Schwerpunkt weiterhin in Richtung der Targetnormalen bewegt. Geht man nun von einer sphärischen Ausbreitung der Plasmawolke aus, so kondensiert etwa die Hälfte der beim Ablationsvorgang abgetragenen Teilchen wieder auf der Targetoberfläche. Für den Vergleich zwischen den stationären Modellen und den Abtragsexperimenten müssen daher die Ergebnisse aus den Gleichungen Gl. V.28, Gl. V.34 und Gl. V.38 für die pro Laserpuls abgetragenen Partikel N_{Abl} halbiert werden. Der Wert für die Schwellenenergie wird unter Berücksichtigung der Ergebnisse der optischen Spektroskopie in Kapitel VI.1.3 auf $E_S = 1 \text{ mJ}$ festgelegt.

Modell	DZM ($n_{el} < n_{krit}$)		DZM ($n_{el} \approx n_{krit}$)		MSM ($n_{el} > n_{krit}$)		Experiment	
$E_{Puls} [\text{mJ}]$	1.1	2.2	1.1	2.2	1.1	2.2	1.1	2.2
$n_{el} [10^{21} \text{ g/cm}^3]$	0.2	0.4	1	1	13	13	-	-
$v_P [10^3 \text{ m/sec}]$	12	22	7	15	3	7	-	-
$T_{el} [10^4 \text{ K}]$	38	120	12	60	5	29	-	-
$N_{Abl} [10^{12}]$	2	8	5	11	32	72	7	49
$E_{Exp} [\text{eV}]$	325	1030	100	521	24	124	50	-
$\tau_{equ} [10^{-12} \text{ sec}]$	2300	4809	128	805	25	37	-	-

Tab. VI.3: Vergleich zwischen den in Kapitel V.1.3 vorgestellten stationären Modellen für die Laserablation und experimentellen Daten. DZM: Drei-Zonen-Modell, MSM: Modifiziertes, stationäres Modell. Die Ergebnisse für das MSM wurden mit $\beta = 1$, $Z = 1$ und $a_{Exp} = 4$ berechnet. Der experimentelle Wert für die E_{Exp} wurde aus dem Energiespektrum für $^{69}\text{Ga}^+$ bei $p_{N_2} = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ in Abb. VI.3 ermittelt. Versuchsbedingungen für die Abtragsexperimente: $p_{N_2} = 0.1 \text{ mbar}$, $\tau_{Puls} = 30 \text{ psec}$, $v_{Rep} = 2 \text{ kHz}$, $r_F \approx 100 \mu\text{m}$.

Damit ergeben sich aus den stationären Modellen für den Laserabtrag die in Abb. VI.10.a wiedergegebenen Kurven für N_{Abl} als Funktion der Pulsenergie E_{Puls} . In Tab. VI.3 sind die berechneten Zahlenwerte wichtiger Größen des laserinduzierten Ga-Plasmas für die Pulsenergien $E_{Puls} = 1.1 \text{ mJ}$ und $E_{Puls} = 2.2 \text{ mJ}$ zusammengefaßt, und werden mit den experimentellen Ergebnissen der Ablationsexperimente sowie den massenspektroskopischen Untersuchungen in Kapitel VI.1.2 verglichen. Aus Abb. VI.10.a und Tab. VI.3 ist ersichtlich, daß die Ergebnisse der Abtragsexperimente am besten mit den Vorhersagen des in Kapitel V.1.3.d beschriebenen modifizierten, stationären Modells (MSM), für Elektronendichten oberhalb der kritischen Dichte ($n_{el} > n_c$), übereinstimmen. Die Berechnungen im Rahmen des Drei-Zonen-Modells (DZM) für kleine Elektronendichten ($n_{el} < n_{krit}$) sowie Elektronendichten im Bereich der kritischen Dichte ($n_{el} \approx n_{krit}$) geben die Abtragsraten um eine halbe bis ganze Größenordnung zu klein an.

Ausgehend von der Überlegung, daß die Ionen des Ga-Plasmas bei einem N_2 -Druck von $p_{N_2} = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$, auf ihrem Weg vom Target in das Massenspektrometer, nur einen kleinen Teil ihrer Energie an das Gas abgeben, kann das Energiespektrum der $^{69}\text{Ga}^+$ -Ionen in Abb. VI.3 zur Ermittlung ihrer mittleren Energie und damit der Expansionsenergie des Plasmas herangezogen werden. Der Wert der mittleren Energie, bzw. der Expansionsenergie für ein

einzelnes Ion ergibt sich dann zu $E_{Exp} = 50 \text{ eV}$ bei einer Pulsenergie von $E_{Puls} = 1.1 \text{ mJ}$. Auch dieser experimentelle Befund wird durch das MSM recht gut vorhergesagt, wie an Hand von Tab. VI.3 zu sehen ist. Die gesamte Expansionsenergie des Ga-Plasmas bei $E_{Puls} \approx 1 \text{ mJ}$ und damit die Energie E_{eff} die zur Erzeugung der Schockwelle im N_2 -Gas zur Verfügung steht (siehe Kapitel V.1.6) ergibt sich mit der Anzahl der ablatierten Partikel von $N_{Abl} \approx 10^{13}$ zu $E_{eff} \approx 0.1 \text{ mJ}$.

Eine Inkonsistenz des MSM kann in Tab. VI.3 bei der Betrachtung der Elektronendichte festgestellt werden. In Kapitel V.1.3.d wurde das MSM unter der Annahme aufgestellt, daß die Dichte des Plasmas im Bereich der kritischen Dichte liegt und somit der Ausdruck in Gl. V.32 für den Absorptionskoeffizienten α gültig ist. Die Berechnungen im Rahmen des Modells ergeben jedoch für die Elektronendichte des Plasmas $n_{el} \approx 10 \cdot n_{krit}$. Erreicht die n_{el} den Wert der kritischen Dichte so erwartet man die totale Reflexion des einfallenden Laserlichts, was zu einer starken Begrenzung der vom Plasma absorbierten Pulsenergie führt. Jedoch wird bei experimentellen Untersuchungen, des Absorptionsverhaltens dichter Plasmen, keine Totalreflexion festgestellt [18]. N. G. Denisov erklärt dieses Verhalten mit der Anregung von Plasmawellen infolge nichtlinearer, optischer Effekte. Diese Plasmawellen führen zu einer deutlich höheren Absorption im Plasma, als man aufgrund der Elektronendichte annehmen kann [19]. Somit ist die Verwendung von Gl. V.32, als Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten α im MSM, sinnvoll.

In Kapitel V.1.3.b wurde für die Gültigkeit des stationären Bildes eine Reihe von Bedingungen aufgestellt. So sollen die Strahlungsverluste des Plasmas klein gegenüber der Laserleistung sein. Diese Forderung ist für Elemente mit kleiner Kernladungszahl $Z < 6$ und einer Elektronentemperatur von $k_B \cdot T_{el} > 100 \text{ eV}$ erfüllt. Beim LIRE-Prozeß für das Wachstum von Gruppe III-Nitriden liegen allerdings die Kernladungszahlen bei $Z \geq 13$, und nach den Berechnungen im Rahmen des MSM beträgt die Elektronentemperatur größenordnungsmäßig lediglich $k_B \cdot T_{el} \approx 10 \text{ eV}$. Somit ist nicht gewährleistet, daß die Strahlungsverluste des Plasmas beim LIRE-Prozeß vernachlässigt werden können.

Die Randbedingung $I \ll k_B \cdot T_{el}$ für die Vernachlässigung des Ionisationspotentials I ist nur für $E_{Puls} > 2 \text{ mJ}$ erfüllt. Bei der Berechnung der Werte für das MSM in Tab. VI.3 und Abb. VI.10.a wurde $\beta = 1$ (siehe Gl. V.22.a und Gl. V.22.b) und $Z = 1$ angesetzt. Aus Gl. V.36.a und Gl. V.36.b geht hervor, daß a_{Exp} von der Strömungsgeschwindigkeit des Plasmas v_p und damit von der Pulsenergie abhängt. Diese Abhängigkeit ist in Abb. VI.10.b graphisch dargestellt. Für die Berechnung von N_{Abl} und E_{Exp} hat die Abhängigkeit von a_{Exp} von E_{Puls} geringe Auswirkungen. Jedoch wird für $a_{Exp} < 3.3$, entsprechend $E_{Puls} < 1.6 \text{ mJ}$, der Coulomb-Parameter (siehe Gl. V.21.b) kleiner 1 und damit der Ausdruck für die Äquipartitionszeit τ_{equ} negativ. Aus diesem Grund wurde für die Berechnung der Kurve in Abb. VI.10.a und für die Ergebnisse in Tab. VI.3 näherungsweise $a_{Exp} = 4$ gesetzt. Die mit Hilfe des MSM ermittelten Äquipartitionszeiten liegen im Bereich der Laserpulsdauer. Folglich kann nicht davon ausgegangen werden, daß beim LIRE-Prozeß während der Wechselwirkungszeit zwischen Laser und Target das Plasma im thermischen Gleichgewicht vorliegt, wie für den stationären Fall in Kapitel V.1.3.b gefordert wurde. Folglich kann das MSM nur als sehr vereinfachtes Modell für den LIRE-Prozeß aufgefaßt werden. Es bleibt allerdings festzuhalten, daß mit dem MSM eine zumindest größenordnungsmäßig richtige Bestimmung der Abtragsraten und der Expansionsenergie möglich ist.

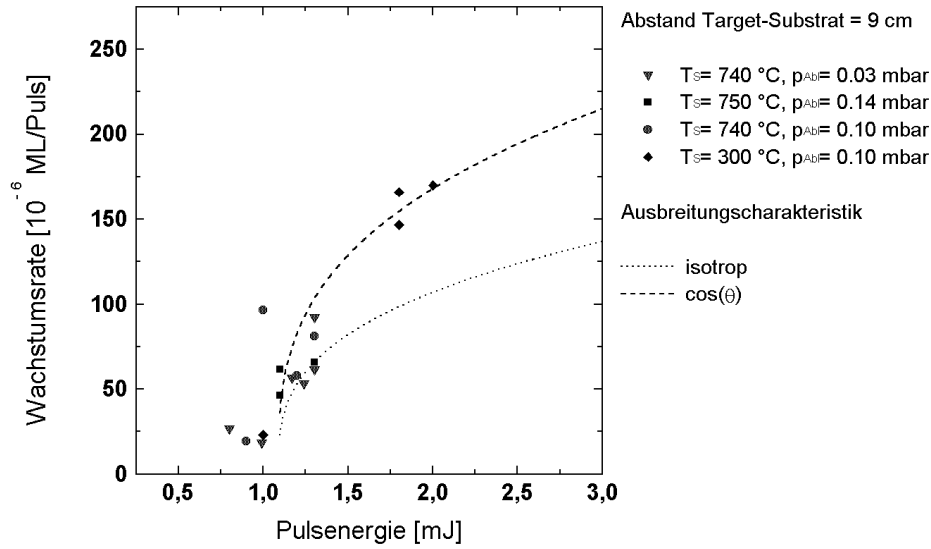


Abb. VI.11: Wachstumsrate für GaN-Schichten als Funktion der Pulsenergie, bei einem Abstand zwischen Target und Substrat von $A_{TS} = 9\text{ cm}$. Versuchsbedingungen: $v_{Rep} = 2\text{ kHz}$, $\tau_{Puls} = 30\text{ psec}$, $r_F \approx 100\text{ }\mu\text{m}$. Gepunktete Linie: Simulierte Wachstumsrate für den Fall einer isotropen Ausbreitung der ablatierten Ga-Atome. Gestrichelte Linie: Simulierte Wachstumsrate im Fall einer Ausbreitung der Atome nach $\cos(\theta)$.

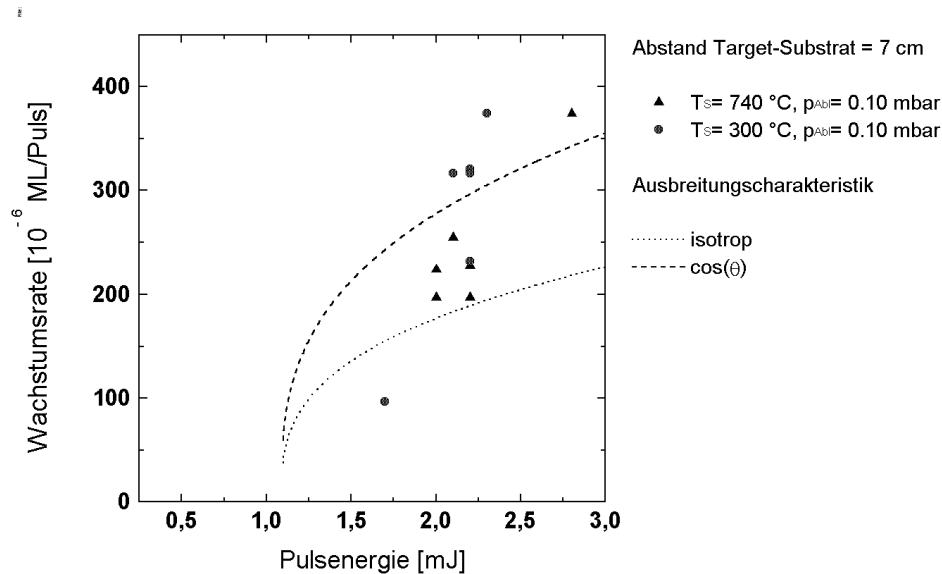


Abb. VI.12: Wachstumsrate für GaN-Schichten als Funktion der Pulsenergie, bei einem Abstand zwischen Target und Substrat von $A_{TS} = 7\text{ cm}$. Versuchsbedingungen: $v_{Rep} = 2\text{ kHz}$, $\tau_{Puls} = 30\text{ psec}$, $r_F \approx 100\text{ }\mu\text{m}$. Gepunktete Linie: Simulierte Wachstumsrate für den Fall einer isotropen Ausbreitung der ablatierten Ga-Atome. Gestrichelte Linie: Simulierte Wachstumsrate im Fall einer Ausbreitung der Atome nach $\cos(\theta)$.

Die Ergebnisse der Wachstumsexperimente sind in Abb. VI.11 und Abb. VI.12 zu sehen. Ausgehend von einigen vereinfachenden Annahmen können nun die mit dem MSM berechneten Ablationsraten für die Simulation der Schichtwachstumsraten herangezogen werden. Zum einen soll die Desorption der Ga-Atome oder -Ionen von der Substratoberfläche vernachlässigt werden, zum anderen geht man davon aus, daß für jedes Ga-Atom oder -Ion ein Stickstoffatom oder -ion vorhanden ist, mit dem es zu GaN reagieren kann. Damit wäre die Abtragsrate ein direktes Maß für das Schichtwachstum. Neben der Menge der abgetragenen

Targetmaterie von der Ausbreitungscharakteristik des Plasmas bzw. der Schockwelle ab. Wie in Kapitel V.1.4 erwähnt breitet sich das Plasma nach einem $\cos^n(\vartheta)$ -Gesetz aus (siehe Gl.V.40). Ab einem Druck von etwa $p_{N_2} \approx 10^{-2} \text{ mbar}$ (siehe Kapitel VI.1.2) wird durch das Plasma eine Schockwelle erzeugt, die nach einer Strecke von etwa 1 cm thermalisiert (siehe Kapitel V.1.6). Danach breiten sich die vom Target ablatierten Partikel und die in der Schockwelle erzeugten Stickstoffspezies durch isotrope Expansion aus. Folglich sollte sich das Schichtwachstum als Funktion der Pulsenergie unter Verwendung von Gl. V.38 und der Annahme einer isotropen Ausbreitung der ablatierten Targetpartikel simulieren lassen. In Abb. VI.11 sind diese Lösungen für den isotropen Fall als gepunktete Kurven wiedergegeben. Für die Berechnung der Kurven wurden angenommen, daß nur etwa 1/3 der in Gl. V.38 berechneten ablatierten Partikel N_{Abl} nicht auf der Targetoberfläche kondensiert und die Schwellenenergie für die Plasmabildung bei $E_S = 1.09 \text{ mJ}$ liegt. Auf diese Weise wurde eine Übereinstimmung zwischen den mit Gl. V.38 berechneten und den gemessenen Abtragsraten in Abb. VI.10 realisiert.

Die in Abb. VI.11 und Abb. VI.12 dargestellten Wachstumsergebnisse für $A_{TS} = 9 \text{ cm}$ und $A_{TS} = 7 \text{ cm}$ zeigen starke Abweichungen vom berechneten Fall isotroper Ausbreitung. An Hand von Abb. VI.11 erkennt man, daß sich die Schichtwachstumsraten für $A_{TS} = 9 \text{ cm}$ besser mit einer Ausbreitung nach einem $\cos(\vartheta)$ -Gesetz in Einklang bringen lassen. Für die experimentellen Ergebnisse der Wachstumsexperimente die bei $A_{TS} = 7 \text{ cm}$ durchgeführt wurden (Abb. VI.12) ist der Zusammenhang zwischen der Schichtwachstumsrate und einer $\cos(\vartheta)$ -Ausbreitung weniger zwingend. Allerdings liefert auch hier die Simulation des isotropen Falls im Gegensatz zur $\cos(\vartheta)$ -Ausbreitung zu kleine Wachstumsraten. Die Ausbreitung der Gallium- und der Stickstoffspezies vom Target zum Substrat weist somit eine Vorzugsrichtung entlang der Targetnormalen auf. Diese Abweichung von der sphärischen Geometrie, die ja bei der Berechnung der Schockwelle in Kapitel V.1.6 angenommen wurde, hat ihre Ursache in der nichtsphärischen Ausbreitungscharakteristik des Ga-Plasmas welches als Quelle für die Erzeugung der Schockwelle dient (siehe Kapitel V.1.4).

Bei den Datenpunkten in Abb. VI.11 und Abb. VI.12 ist eine große Streuung festzustellen. Diese Streuung läßt sich nicht alleine damit erklären, daß die den Datenpunkten entsprechenden Proben nicht alle mit der gleichen Substrattemperatur T_S und bei dem selben N_2 -Druck p_{N_2} gewachsen wurden. So weisen zum Beispiel die Proben in Abb. VI.12, die alle bei $T_S = 740 \text{ °C}$ und $p_{N_2} = 0.1 \text{ mbar}$ gewachsen wurden, für gleiche Werte der Pulsenergie deutlich unterschiedliche Wachstumsraten auf. Ursache für diesen Effekt sind vermutlich die in Kapitel IV.2 angesprochenen Schwankungen im Strahlprofil des Lasers (siehe Abb. IV.4). Durch das sich von Versuch zu Versuch ändernde Strahlprofil ist die Laserintensität Φ auf der Targetoberflächen durch die Pulsenergie E_{Puls} nicht eindeutig bestimmt. Da nun bei den Wachstumsexperimenten E_{Puls} aber nicht Φ gemessen werden kann führen die Schwankungen im Strahlprofil zu einer Streuung der Werte für die Wachstumsrate. In den beiden Abbildungen Abb. VI.11 und Abb. VI.12 wurden die Datenpunkte von Proben aufgetragen, die sowohl bei etwa $T_S = 740 \text{ °C}$ als auch bei $T_S = 300 \text{ °C}$ gewachsen wurden. Wie in Kapitel VI.2.3 zu sehen sein wird ist die Wachstumsrate für beide Substrattemperaturen etwa gleich groß. Somit ist die Auftragung dieser Datensätze in den selben Graphen gerechtfertigt.

In Abb. VI.13 ist das Verhalten der Wachstumsrate als Funktion der Position x des Fokus bzgl. der Targetoberfläche dargestellt. Im Gegensatz zu den in Abb. VI.11 und Abb. VI.12 dargestellten Datenpunkten wurden hier nicht die Bruchkantenaufnahmen einzelner Proben zur Ermittlung der Wachstumsrate herangezogen, sondern die Wachstumsraten von zwei Proben in situ mit Hilfe von IR-RTI-Oszillationen bei verschiedenen Positionen der

Fokussierlinse (siehe Kapitel IV.2) ermittelt. Diese Methode wurde gewählt um störende Einflüsse, wie z. B. Schwankungen des Strahlprofil des Lasers von Versuch zu Versuch, zu minimieren.

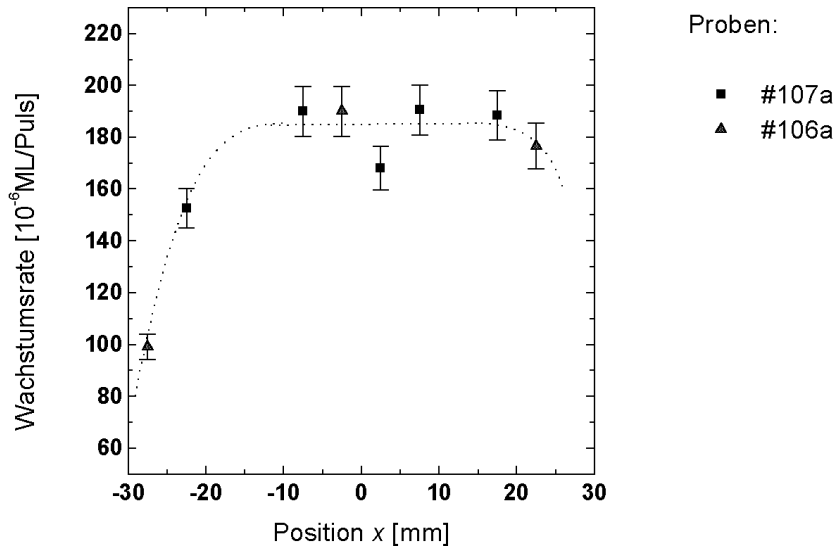


Abb. VI.13: Das GaN-Schichtwachstum als Funktion der Fokusposition x bezüglich des Targets. Die gepunkteten Linien dienen zur Blickführung. Versuchsbedingungen: $E_{Puls} = 2.2 \text{ mJ}$, $\nu_{Rep} = 2 \text{ kHz}$, $\tau_{Puls} = 30 \text{ psec}$, $p_{N_2} = 0.1 \text{ mbar}$, $T_{Sub} = 730 \text{ }^\circ\text{C}$, $A_{TS} = 7 \text{ cm}$.

Ab einem Abstand von $x \approx -30 \text{ mm}$ zwischen Fokus und Targetoberfläche steigt die Wachstumsrate mit abnehmendem x steil an, um dann ab $x \approx -15 \text{ mm}$ einen weitestgehend konstanten Wert anzunehmen. Dieses Plateau ist vergleichbar mit dem nahezu konstanten Verlauf der Intensität der 417 nm-Linie des atomaren Galliums in Abb. VI.9.a für $x \approx -15 - +15 \text{ mm}$. In Kapitel VI.1.3 wurde die Form der Kurven in Abb. VI.9.a und Abb. VI.9.b mit Selbstabsorptionseffekten erklärt. Da diese Effekte die Wachstumsrate nicht beeinflussen muß ein anderer Mechanismus den Verlauf der Messpunkte in Abb. VI.13 hervorrufen.

Wie bereits in Kapitel V.1.1 und Kapitel V.1.3.d erwähnt wird die maximale Anzahl der pro Puls abgetragenen Gallium-Atome bzw. Ionen vom Absorptionsvolumen festgelegt, da während der Pulsdauer praktisch keine Materie in das Volumen nachfließt. D. h. ab einer bestimmten Intensität steigt die Menge der für die GaN-Schichtbildung zur Verfügung stehenden Targetmaterie nicht mehr an. Andererseits kann die Expansionsenergie des Plasmas weiter zunehmen und damit auch die Anzahl der dissoziierten N_2 -Moleküle. Ab einer bestimmten Laserintensität werden soviel N_2 -Moleküle dissoziiert, daß alle auf die Substratoberfläche gelangenden Ga-Atome oder -Ionen zu GaN reagieren können. Danach findet kein Anstieg der Wachstumsrate mit der Laserintensität mehr statt. Dieser Zustand ist offensichtlich in Abb. VI.13 ab einem Abstand von $x \approx 15 \text{ mm}$ zwischen Fokus und Targetoberfläche erreicht. Der in Abb. VI.8.a abgebildete Strom der $^{69}\text{Ga}^+$ -Ionen als Funktion von x zeigt kein den Abbildungen Abb. VI.9.a und Abb. VI.13 entsprechendes Sättigungsverhalten, da offensichtlich die Pulsenergie von $E_{Puls} \approx 1 \text{ mJ}$ nicht für eine Sättigung der Abtragsrate ausreicht.

Die Erschöpfung der dem Wachstumsprozeß zur Verfügung stehenden Targetmaterie, bei hohen Laserintensitäten, muß natürlich auch auftreten wenn der Strahldurchmesser auf der Targetoberfläche konstant belassen und die Pulsenergie variiert wird. Aus Abb. VI.8.a und Abb. VI.13 läßt sich Schlußfolgern, daß diese Erschöpfung bei einem Fokusradius von $r_F \approx 100 \mu\text{m}$ ab einer Pulsenergie von $E_{Puls} \approx 2 \text{ mJ}$ eintritt. Wegen der Streuung der Datenpunkte kann dieser Schwellenwert nicht aus den in Abb. VI.12 aufgetragenen Wachstumsexperimenten ermittelt werden.

Es ist von großer Bedeutung für das Wachstum der GaN-Schichten, daß das Mengenverhältnis der Gruppe III- zu den Gruppe V-Elementen bei ansteigender Laserintensität abnimmt. Dieses Absinken des III/V-Verhältnisses ergibt sich nicht nur infolge der Erschöpfung des Targetmaterials, bei simultaner Zunahme der dissoziierten N_2 -Moleküle, sondern auch als Konsequenz aus dem MSM. Gemäß dem MSM steigt die Expansionsenergie des Plasmas mit der Laserintensität ($E_{Exp} \propto \Phi^{2/3}$) stärker an, als die Zahl der vom Target ablatierten Partikel ($N_{Abl} \propto \Phi^{1/3}$). Da die Expansionsenergie die Zahl der dissoziierten N_2 -Moleküle bestimmt erfolgt somit eine Abnahme des III/V-Verhältnisses mit zunehmender Laserintensität. In Kapitel VI.3 wird an Hand der Eigenschaften der GaN-Schichten dieses Verhalten des III/V-Verhältnisses bei zunehmender Laserintensität bestätigt.

VI.2.2 N_2 -Gasdruck

In Abb. VI.14 ist die Abhängigkeit der GaN-Wachstumsrate vom N_2 -Druck wiedergegeben. Die Wachstumsraten wurden in diesem Fall wieder über die Untersuchung von Bruchkanten-Bilder der fertigen Schichten im Elektronenmikroskop ermittelt. Die Proben wurden mit einer Substrattemperatur von $T_S \approx 730 \text{ }^\circ\text{C}$ und Pulsenergien von $E_{Puls} \approx 1.2 \text{ mJ}$ bzw. $E_{Puls} \approx 2.1 \text{ mJ}$ gewachsen. Bei den Experimenten mit $E_{Puls} \approx 1.2 \text{ mJ}$ betrug der Abstand zwischen Target und Substrat $A_{TS} = 9 \text{ cm}$ und für $E_{Puls} \approx 2.1 \text{ mJ}$ betrug er $A_{TS} = 7 \text{ cm}$.

Im Fall der mit $E_{Puls} = 1.2 \text{ mJ}$ durchgeführten Versuchsreihe konnte für Drücke unterhalb $p_{\text{N}_2} \approx 10^{-3} \text{ mbar}$ kein Schichtwachstum festgestellt werden. Steigt der Druck von $p_{\text{N}_2} \approx 10^{-3} \text{ mbar}$ auf $p_{\text{N}_2} \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ so nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit um etwa eine Größenordnung zu. Für Drücke über $p_{\text{N}_2} \approx 0.1 \text{ mbar}$ fällt die Rate des GaN-Schichtwachstums dann wieder ab. Die mit einer Pulsenergie von $E_{Puls} = 2.1 \text{ mJ}$ gewachsenen Proben zeigen im Druck-Bereich $p_{\text{N}_2} \approx 2 \cdot 10^{-2} - 0.2 \text{ mbar}$ ein ähnliches Verhalten.

Der Verlauf der Wachstumsrate ähnelt sehr stark dem Verhalten der Intensität der 746 nm-Spektrallinie des atomaren Stickstoffs, bei ansteigendem N_2 -Druck (siehe Abb. VI.5). Auch hier nimmt die betrachtete physikalische Größe im Druckintervall $p_{\text{N}_2} \approx 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ um eine Größenordnung zu. Da, wie schon in Kapitel VI.1.2 erwähnt wurde, aufgrund der konstanten Pulsenergie die Menge der ablatierten Ga-Atome bzw. -Ionen bei zunehmendem N_2 -Druck gleich bleibt, kann der Anstieg der Wachstumsrate nur über eine Zunahme der Stickstoffdissoziation erklärt werden. Die Zunahme der N_2 -Dissoziation mit wachsendem Druck ergibt sich auch aus dem Verhalten der Energiespektren von $^{69}\text{Ga}^+$, N^+ und N_2^+ in Abb. VI.3. Somit kann der Anstieg der Intensität der 746 nm-Spektrallinie des atomaren Stickstoff mit dem N_2 -Druck allein durch die Zunahme der N_2 -Dissoziation erklärt werden. Die Abnahme des Volumens, indem die Thermalisierung der laserinduzierten Schockwelle erfolgt, hat im Fall des atomaren Stickstoffs keine, oder nur sehr geringe Auswirkungen auf die Intensität der Spektrallinien. Aus der Zunahme der N_2 -Dissoziation bei wachsendem Druck

und konstanter Ablationsrate des Targetmaterials folgt eine Abnahme des III/V-Verhältnisses. Der N_2 -Druck stellt also neben der Laserintensität eine weitere Möglichkeit dar, das Verhältnis der dem Prozeß zugeführten Gruppe III- und Gruppe V-Elemente zu beeinflussen.

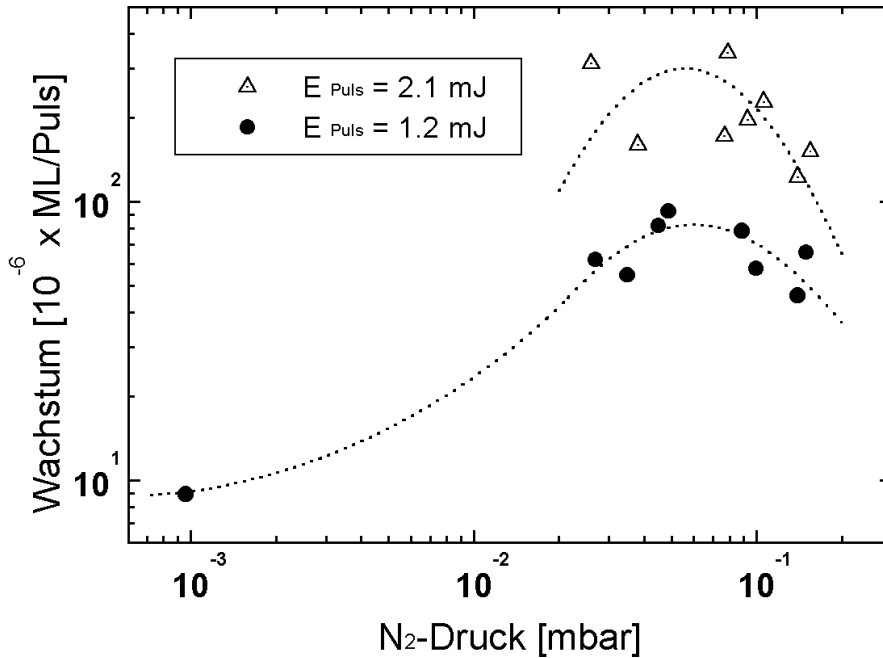


Abb. VI.14: Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion des N_2 -Drucks in der LIRE-Wachstumschammer. Die GaN-Filme wurden bei $T_S = 730$ °C und bei zwei verschiedenen Pulsenergien $E_{Puls} = 1.2$ mJ und $E_{Puls} = 2.1$ mJ gewachsen. Der Abstand zwischen Target und Substrat betrug für die mit $E_{Puls} = 1.2$ mJ gewachsenen Proben 9 cm und für die mit $E_{Puls} = 2.1$ mJ gewachsenen Proben 7 cm. Die gepunkteten Linien dienen zur Blickführung.

Auf die Mechanismen, die zu einer Begrenzung bzw. Abnahme der N_2 -Dissoziation führen oder führen können, wurde schon in Kapitel VI.1.2 eingegangen. Es handelt sich dabei zum einen um die Erschöpfung der Expansionsenergie des Ga-Plasmas, zum anderen um die Zunahme von Rekombinationsprozessen, bei denen N-Atome oder -Ionen wieder zu N_2 reagieren. Das Zurückgehen der Wachstumsrate, wenn der Druck den Wert $p_{N_2} = 0.1$ mbar überschreitet, kann jedoch auch ein Effekt der Abnahme der mittleren freien Weglänge sein. Aus Gl. V.53 folgt die Zunahme der Diffusionszeit τ_{Diff} mit dem Druck. Somit nimmt also die Rate ab, mit der die Ga- und N-Atome vom Ort der Thermalisierung der Schockwelle zum Substrat gelangen, was zwangsläufig zu einer Abnahme der Wachstumsrate führt. Welche der angesprochenen Mechanismen letztendlich für die Abnahme der Wachstumsrate verantwortlich ist, läßt sich aus den durchgeführten Untersuchungen nicht ermitteln.

Die Beschränkung des GaN-Schichtwachstums auf N_2 -Drücke oberhalb $p_{N_2} \approx 10^{-3}$ mbar läßt sich mit Sputterprozessen erklären, die unterhalb dieses Drucks die Schichtbildung verhindern. Wie aus den Energiespektren in Abb. VI.3 ersichtlich ist, weisen etwa 95 % der $^{69}Ga^+$ Ionen bei einem Druck von $p_{N_2} = 2.8 \cdot 10^{-4}$ mbar kinetische Energien von mehr als 10 eV auf. Damit übersteigen die kinetische Energien der Ga-Ionen sowohl die typischen Bindungsenergien der an der Substratoberfläche adsorbierten Atome ($E_B \approx 1$ eV) [20], als auch die Bindungsenergie zwischen Ga und N von 2.2 eV (s. Kapitel II.1). Somit ist also bei einem Druck von $p_{N_2} \approx 10^{-4}$ mbar mit massiven Sputtereffekten zu rechnen. Selbst bei $p_{N_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ mbar steckt die Mehrzahl der Ga-Ionen in der Maxwell-Boltzmann-ähnlichen

hochenergetischen Verteilung. Das Einsetzen des Schichtwachstums bei $p_{N_2} \approx 10^{-3} \text{ mbar}$ lässt sich demnach so erklären, daß ab diesem Druck die Menge des aktivierten Stickstoffs ausreicht um mehr GaN-Verbindungen auf der Substratoberfläche zu erzeugen, als durch Sputterprozesse wieder vom Substrat entfernt werden. Für Drücke über $p_{N_2} = 10^{-2} \text{ mbar}$ liegen die Ionen weitestgehend thermalisiert vor und es treten keine Sputterprozesse mehr auf, entsprechen nimmt das Schichtwachstum stark zu.

VI.2.3 Substrattemperatur

Im Gegensatz zur Intensität der Laserstrahlung auf der Targetoberfläche und dem N_2 -Druck, beeinflusst die Substrattemperatur T_S nicht die Gesamtzahl, oder das Verhältnis der durch den LIRE-Prozeß erzeugten Gallium- und Stickstoffspezies. Vielmehr beeinflusst T_S die Desorption und die Oberflächendiffusion der auf der Substrat- bzw. Schichtoberfläche angelagerten Adatome (siehe Kapitel V.2.2).

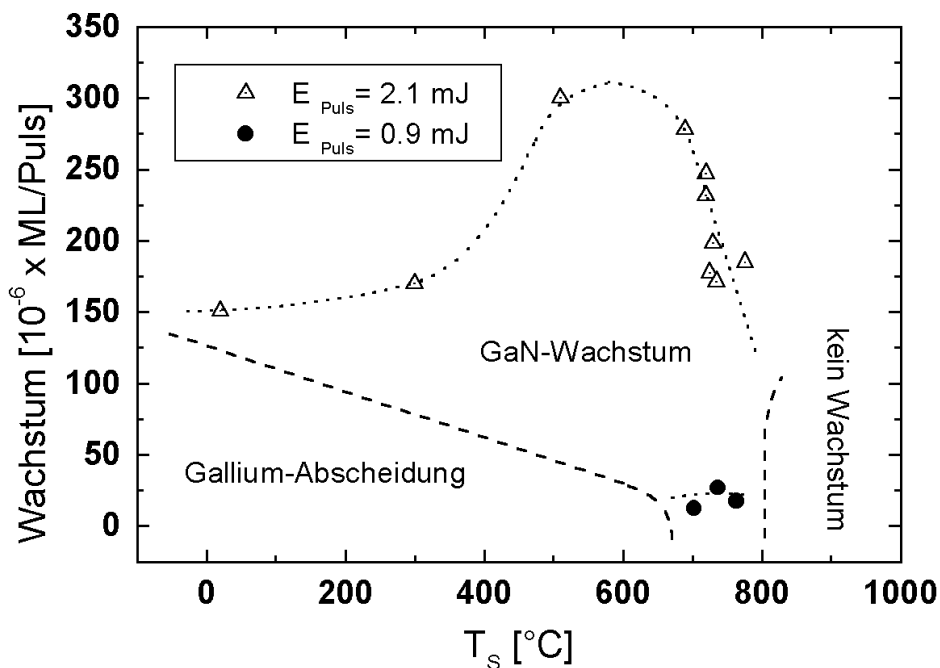


Abb. VI.15: Wachstumsrate als Funktion der Substrattemperatur. Kreise repräsentieren Proben die mit $E_{\text{Puls}} = 0.9 \text{ mJ}$, $\nu_{\text{Rep}} = 3 \text{ kHz}$, $p_{N_2} = 0.03 \text{ mbar}$ und $A_{TS} = 9 \text{ cm}$ gewachsen wurden. Dreieckige Datenpunkte stehen für GaN-Schichten bei denen das Wachstum mit $E_{\text{Puls}} = 2.1 \text{ mJ}$, $\nu_{\text{Rep}} = 2 \text{ kHz}$, $p_{N_2} = 0.08 \text{ mbar}$ und $A_{TS} = 7 \text{ cm}$ erfolgte. Die gepunkteten Linien dienen zur Blickführung. Mit Hilfe der zwei gestrichelten Linien werden die drei auftretenden Wachstumszonen hervorgehoben.

Abb. VI.15 zeigt die GaN-Wachstumsrate in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Gezeigt werden zwei Datensätze. Drei Proben wurden bezüglich der Pulsenergie nahe an der Schwelle für die Plasmabildung bei $E_{\text{Puls}} = 0.9 \text{ mJ}$, einer Repetitionsrate von $\nu_{\text{Rep}} = 3 \text{ kHz}$, einem N_2 -Druck von $p_{N_2} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ und einem Target-Substrat-Abstand von $A_{TS} = 9 \text{ cm}$ gewachsen. Bei diesen Bedingungen konnte unterhalb von $T_S \approx 700 \text{ °C}$ kein GaN-Schichtwachstum festgestellt werden, statt dessen wurde die Abscheidung von Galliumfilmen beobachtet. Oberhalb $T_S \approx 800 \text{ °C}$ findet weder eine Gallium-Abscheidung noch eine GaN-Wachstum statt. Zwischen diesen beiden Temperaturen liegt die Wachstumsrate bei etwa

$\nu_W \approx 20 \cdot 10^{-6} \text{ ML/Puls}$. Den Zweiten Datensatz bilden Proben die bei einer Pulsenergie von $E_{Puls} = 2.1 \text{ mJ}$, einer Repetitionsrate von $\nu_{Rep} = 2 \text{ kHz}$, einem N_2 -Druck von $p_{\text{N}_2} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ und $A_{TS} = 7 \text{ cm}$ gewachsen wurden. Unter diesen Bedingungen wird GaN-Filmwachstum in einem erheblich breiteren Temperaturbereich festgestellt, als beim ersten Datensatz. Die Wachstumsrate nimmt zunächst bei der Erhöhung der Substrattemperatur von $T_S = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ um den Faktor zwei zu, um dann ab etwa $T_S \approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder abzunehmen. Wie bei den Proben die an der Schwelle der Plasmabildung gewachsen wurden findet auch bei einer Pulsenergie von $E_{Puls} = 2.1 \text{ mJ}$ kein Schichtwachstum oberhalb etwa $T_S \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$ statt. Die maximale Wachstumsrate liegt bei $\nu_W \approx 300 \cdot 10^{-6} \text{ ML/Puls}$. Mit Hilfe von gestrichelten Linien werden die drei Wachstumszonen Gallium-Abscheidung, GaN-Wachstum und kein Wachstum in Abb. VI.15 voneinander abgegrenzt. Der Verlauf dieser Grenzen ist mit Ausnahme des Bereichs in der Nähe der Datenpunkte hypotetisch.

Schätzt man aus der mittleren Wachstumsrate $\nu_W \approx 20 \cdot 10^{-6} \text{ ML/Puls}$ der bei $E_{Puls} = 0.9 \text{ mJ}$ gewachsenen Proben den Fluß der Stickstoffatome ab, so erhält man den Wert $\Phi_N \approx 7 \cdot 10^{13} \text{ Atome/(cm}^2 \cdot \text{sec)}$. Vergleicht man diesen Wert mit der in Abb. II.2 dargestellten Temperaturabhängigkeit der Stickstoffflüsse bei der thermischen Zersetzung von GaN, so erhält man für die maximale Temperatur bei der GaN unter dem oben abgeschätzten Fluß stabil bleibt $T_{Max} \approx 860 \text{ }^\circ\text{C}$. Offensichtlich nimmt die Desorptionsrate des Galliums für Temperaturen über $T_S \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$ so stark zu, daß die Wachstumsrate unter die Nachweisgrenze fällt. Beim Unterschreiten der Temperatur von $T_S \approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$ tritt die Situation ein, daß die Verweildauer der Ga-Adatome groß genug wird um die Nukleation eines Galliumfilms zu ermöglichen. Aufgrund des Übergewichts des aktivierten Galliums gegenüber dem aktivierten Stickstoff spielt die Menge des sich bildenden Nitrids bei der Schichtbildung praktisch keine Rolle.

Wie schon in der vorangegangenen Diskussion in Kapitel VI.2.1 dargelegt, nimmt die Anzahl der dissoziierten N_2 -Moleküle bei anwachsender Laserintensität, gegenüber der Zahl der ablatierten Ga-Atome bzw. -Ionen, zu. Der Datensatz der bei $E_{Puls} = 2.1 \text{ mJ}$ gewachsenen Proben in Abb. VI.15 bestätigt diesen Sachverhalt. Aufgrund des im Vergleich zu $E_{Puls} = 0.9 \text{ mJ}$ größeren Fluß an aktiviertem Stickstoff, ist nun eine weitgehende Nitridierung der Galliumatome auch bei Raumtemperatur möglich. Der Anstieg der Wachstumsrate von Raumtemperatur bis $T_S \approx 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ist auf die Erhöhung der Oberflächenmobilität der Ga-Adatome zurück zu führen. Für die Wachstumsgeschwindigkeit ist entscheidend wie schnell ein Adatom einen geeigneten Platz auf der Schichtoberfläche findet, um sich einzubauen (s. Kapitel V.2.2). Wird die Substrattemperatur erhöht nimmt zwar die Verweildauer der Adatome ab, aber aufgrund der höheren Oberflächendiffusion finden sie auch schneller einen Platz, um sich in der wachsenden Schicht einzubauen. Bis zu einer Temperatur von etwa $T_S \approx 500 \text{ }^\circ\text{C}$ überwiegt der Effekt der größeren Einbaurrate die Abnahme der Verweildauer der Adatome, und die Wachstumsrate nimmt zu. Für Temperaturen über $T_S \approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$ gewinnt anscheinend die Abnahme der Verweildauer die Oberhand über die Zunahme der Einbaurrate, und die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt ab. Aus der maximalen Wachstumsrate von $\nu_W \approx 300 \cdot 10^{-6} \text{ ML/Puls}$ folgt der Wert $\Phi_N \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ Atome/(cm}^2 \cdot \text{sec)}$ für den minimalen Fluß der Stickstoffatome auf der Substratoberfläche. Aus Abb. II.2 erhält man für die maximale Wachstumstemperatur etwa $T_{Max} \approx 900 \text{ }^\circ\text{C}$. Allerdings wird experimentell kein Wachstum oberhalb $T_S \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt. Somit sind die oberen Wachstumsgrenzen bei $E_{Puls} = 2.1 \text{ mJ}$ und bei $E_{Puls} = 0.9 \text{ mJ}$ in etwa identisch. Anscheinend ist der Fluß der Gallium-Atome auch bei einer Pulsenergie von $E_{Puls} = 2.1 \text{ mJ}$ noch zu gering, um der Desorption bei $T_S > 800 \text{ }^\circ\text{C}$

derart entgegen zu wirken, daß innerhalb der Nachweisgrenzen GaN-Schichtwachstum erfolgt.

VI.3 Eigenschaften der GaN-Schichten

In diesem Kapitel soll die Abhängigkeit der GaN-Schichteigenschaften von den Parametern des LIRE-Verfahrens betrachtet werden. Morphologie, chemische Zusammensetzung, kristalline Struktur, Lumineszenz und elektronische Eigenschaften werden an Hand der in den Kapiteln VI.1 und VI.2 vorgestellten experimentellen Ergebnisse interpretiert. Dabei steht die Abhängigkeit der Schichteigenschaften von den Wachstumsbedingungen, wie III/V-Verhältnis, Substrattemperatur und Substratmaterial im Vordergrund. Die mit dem LIRE-Verfahren hergestellten GaN-Schichten weisen alle die thermodynamisch stabile wurzitische Phase auf (siehe Kapitel II.1). Jedoch können, wie in Kapitel VI.3.2.b zu sehen sein wird, bei bestimmten Wachstumsbedingungen kubische Phasen in der wurzitischen Matrix der GaN-Schicht auftreten.

VI.3.1 Überblick über die verwendeten Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden wird ein Überblick über die in dieser Arbeit zur Charakterisierung verwendeten Methoden gegeben. Die Beschreibung beschränkt sich dabei auf die Methoden die standardmäßig angewandt wurden: Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersive Röntgenanalyse (EDX), Messung der Rockingkurve, Kathodolumineszenz (CL) und Messung des Halleffekts.

a) REM und EDX

Eine grobe Analyse der Schichtmorphologie und chemischen Zusammensetzung wurde mittels eines Rasterelektronen-Mikroskops (REM) und einer damit gekoppelten energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) durchgeführt. Das REM ermöglicht die Auflösung von Strukturen im Bereich von einigen Nanometern und damit die Identifizierung nanokristalliner Schichtmorphologien. Bei der EDX werden Elektronen mit einer Energie von 10 keV auf die Probe geschossen, und die dadurch angeregte charakteristische Röntgenstrahlung der Elemente energieaufgelöst detektiert. Durch Vergleich mit dem EDX-Spektrum einer Standardprobe bekannter Zusammensetzung, kann aus den Intensitäten der Röntgenlinien die chemische Zusammensetzung der Probe auf etwa ein Atomprozent genau bestimmt werden [21].

b) Röntgenbeugung

Während die Untersuchung der Schichtmorphologie mittels REM lediglich qualitative Aussagen über die kristalline Qualität der GaN-Filme erlaubt, ist mit der Messung der sogenannten Rocking-Kurve eine quantitative Analyse möglich. Dabei handelt es sich um eine hochaufgelöste Röntgenbeugung. Ein monochromatischer Röntgenstrahl, in den meisten Fällen $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, wird dabei auf die Kristallschicht geleitet und ein einzelner Röntgenreflex der Probe für die Messung ausgewählt. Im Fall des hexagonalen GaN wählt man meistens den (0002)-Reflex. Bei der Messung werden Röntgenröhre und -detektor räumlich fest angeordnet, und der Verlauf der Intensität des Reflexes als Funktion des Verkipfungswinkels der Probe ermittelt. Dieser Verlauf wird als Rocking-Kurve bezeichnet und ihre Halbwertsbreite hängt von der kristallinen Qualität des Kristalls bzw. der Kristallschicht ab.

Liegt z. B. ein polykristalliner Film vor, in dem die Orientierungen der Kristallachsen der einzelnen Kristallite statistisch verteilt sind, so werden die Röntgenreflexe zu Kreisen in der Beugungsebene des reziproken Raums verbreitert. Ist die Kristallschicht texturiert, d. h. weisen die einzelnen Kristallite eine Vorzugsorientierung entlang einer der Kristallachsen auf, so beobachtet man in der Beugungsebene keine geschlossenen Kreise mehr sondern Kreisbögen. Bei einer idealen Kristallschicht sind die Orientierungen aller Kristallachsen der einzelnen kristallinen Bereiche identisch und die Kreisbögen schrumpfen zu diskreten, punktförmige Reflexe zusammen. Im Realfall wird eine Situation zwischen texturierter und einkristalliner Schicht vorliegen. Die Länge der Kreisbögen im reziproken Raum legt die Halbwertsbreite der Rocking-Kurven fest. Somit ist die Halbwertsbreite der Rocking-Kurven ein Maß für statistische Abweichung der Kristallite von der Vorzugsorientierung. Der eigentliche Rocking-, oder auch Ω -Scan ist vor allem hinsichtlich der Verkipfung der Kristallite bezüglich der Substratoberfläche empfindlich [22].

c) Kathodolumineszenz

Aufgrund der Verwendungsmöglichkeiten der Gruppe III-Nitride als Ausgangsmaterial für optoelektronische Bauelemente (s. Kapitel II) ist die Lumineszenz des GaN, d. h. seine Fähigkeit, Anregungen des Elektronensystems in Form von Lichtstrahlung abzugeben, von großem Interesse. In der vorliegenden Arbeit wurde dazu die Methode der Kathodolumineszenz (CL) angewandt. Dieses Verfahren greift bei der Anregung des Elektronensystems auf einen Elektronenstrom zurück, der im vorliegenden Fall mit einer Stärke von 30 nA auf die Probe gerichtet wird. Im Gegensatz zur Photolumineszenz (PL), bei der die Informationstiefe durch die Eindringtiefe der anregenden Laserstrahlung auf etwa 100 nm beschränkt ist, kann bei der CL durch Variation der Beschleunigungsspannung für den Elektronenstrom die Eindringtiefe der Elektronen in die Probe und damit die Informationstiefe verändert werden. Bei einer Spannung von 15 kV können die Elektronen einen GaN-Kristallfilm mit einer Dicke von 1000 nm durchdringen [23].

d) Hall-Effekt

Die elektronischen Eigenschaften eines Halbleitermaterials werden von der Konzentration der Ladungsträger und deren Beweglichkeit bestimmt. Beide Größen können durch die Anwendung des Hall-Effekts ermittelt werden. Die GaN-Proben in der vorliegenden Arbeit wurden in der von van der Pauw entwickelten Meßgeometrie vermessen, da diese eine präzise Bestimmung des Hall-Effekts ermöglicht [24].

VI.3.2 Wachstum unter Ga-reichen und N-reichen Bedingungen

In Kapitel VI.2 wurde dargelegt, daß über den N₂-Druck in der Wachstumskammer und die Intensität der Laserstrahlung auf der Targetoberfläche die Anzahl und das Verhältnis der, für den LIRE-Wachstumsprozeß zur Verfügung stehenden, angeregten Gallium- und Stickstoffspezies beeinflusst werden kann. Wie die Eigenschaften der GaN-Schichten vom Mengenverhältnis der Gallium- und Stickstoffspezies zueinander, d.h. von dem III/V-Verhältnis, abhängen wird in diesem Kapitel beschrieben. Wachstumsbedingungen bei denen ein relativ großes III/V-Verhältnis vorliegt werden im folgenden auch als Ga-reiches Wachstum bezeichnet. Entsprechend gilt für relativ kleine III/V-Verhältnisse der Terminus N-reiches Wachstum.

VI.3.2.a Untersuchung der Schichtmorphologie und der chemischen Zusammensetzung

Hinsichtlich der Schichtmorphologie lassen sich Proben die bei $T_S = 740\text{ }^{\circ}\text{C}$, mit unterschiedlichen Pulsenergien und bei verschiedenen N_2 -Drücken gewachsen wurden in zwei Kategorien einteilen. Die eine Kategorie zeichnet sich, bei Untersuchungen mit dem REM, durch eine relativ glatte, geschlossene Oberfläche und eine ebensolche Bruchkante aus. In Abb. VI.16.a sind die REM-Aufnahmen einer Probe aus dieser Gruppe zu sehen. Die Proben der zweiten Kategorie bestehen aus einzelnen Kristalliten. Typischerweise haben diese Kristallite eine säulenartige Struktur, wie in Abb. VI.16.b zu sehen ist. Die einzelnen Säulen weisen dabei eine Breite von etwa 200 nm auf und stehen senkrecht auf der Substratoberfläche. Mit Röntgenbeugung konnte ermittelt werden, daß die c-Achse des α -GaN-Gitters, bei den Proben beider Kategorien, senkrecht auf der Substratoberfläche steht. Damit fällt die Längsachse der kristallinen Säulen in Abb. VI.16.b mit der c-Achse zusammen. Der 3D-Wachstumsmodus, der zur Ausbildung dieser kristallinen Säulen führt, wird in der Literatur als kolumnares Wachstum bezeichnet [25].

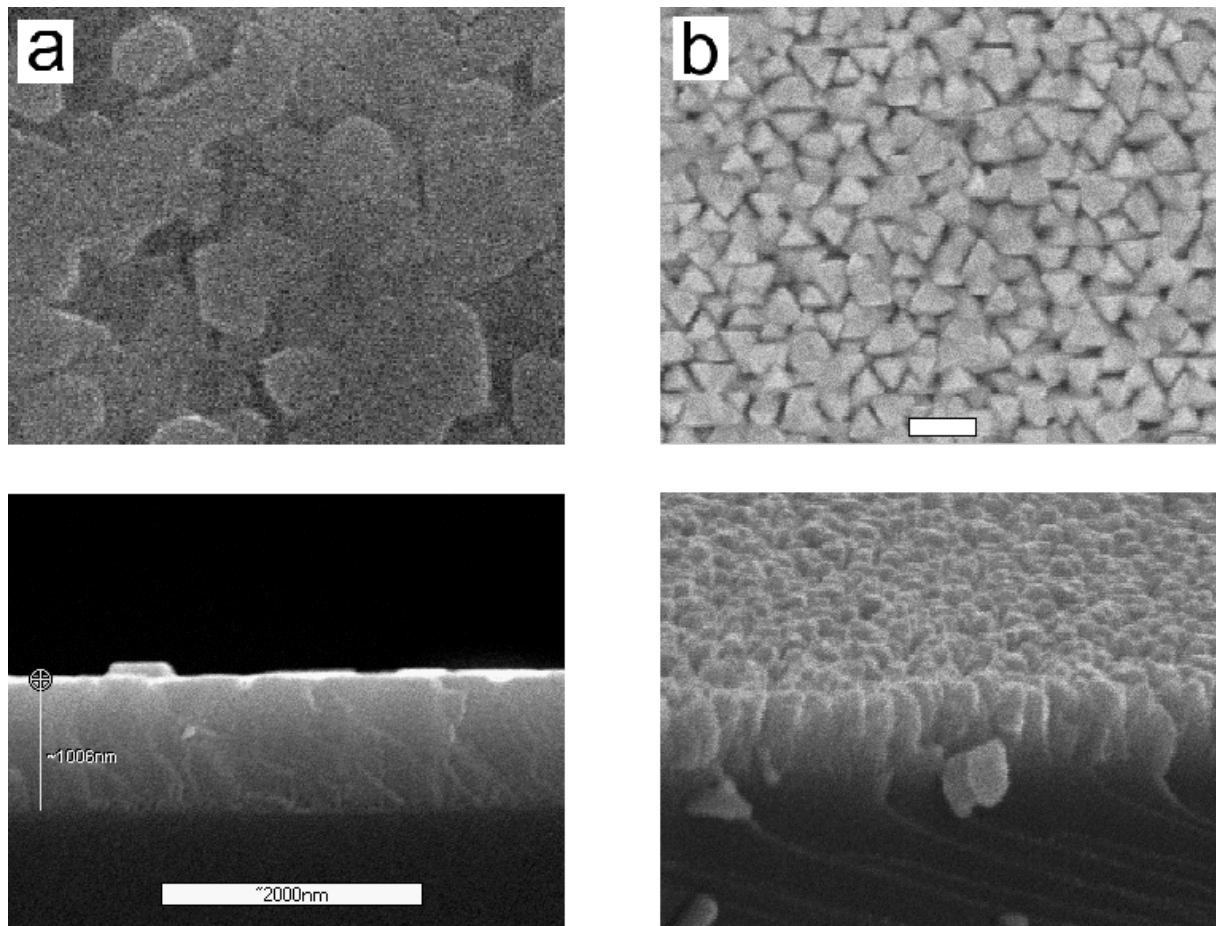


Abb. VI.16: **a)** REM-Oberflächen- und Bruchkantenbild einer GaN-Schicht die mit $E_{puls} = 1.2\text{ mJ}$, $p_{\text{N}_2} = 0.04\text{ mbar}$ und $A_{TS} = 9\text{ cm}$ gewachsen wurde. **b)** Oberflächen- und Bruchkantenbild einer Probe die mit $E_{puls} = 2.0\text{ mJ}$, $p_{\text{N}_2} = 0.03\text{ mbar}$ und $A_{TS} = 7\text{ cm}$ gewachsen wurde. Die Bruchkante wurde unter schrägem Winkel aufgenommen. Im Bruchkantenbild a) ist ein weißer Balken dargestellt, der als Abbildungsmaßstab für alle Teilbilder in Abb. VI.11 dient. Beide Proben wurden mit einer Substrattemperatur von $T_S = 740\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewachsen.

In einer Art Phasendiagramm sind in Abb. VI.17.a die Werte für den N_2 -Druck und die Pulsenergie von Proben aufgetragen die bei $T_S = 740\text{ °C}$ gewachsen wurden. Eine glatte, geschlossene Schichtmorphologie findet man bei Proben die in einem Energieintervall von $E_{Puls} \approx 0.8 - 1.3\text{ mJ}$ und einem Druckbereich von $p_{N_2} \approx 10^{-3} - 0.1\text{ mbar}$ gewachsen wurden. Außerhalb dieses Bereichs, bei größeren Pulsenergien oder größeren N_2 -Drücken, verfügen die GaN-Schichten über eine nanokristalline Struktur. Wie in Abb. VI.17.b zu sehen ist weisen die Proben mit glatter Morphologie, bei der Analyse mit EDX, ein N/Ga-Verhältnis von etwa 1 auf, während bei nanokristallinen Schichten in der Regel ein Überschuß an Gallium festzustellen ist.

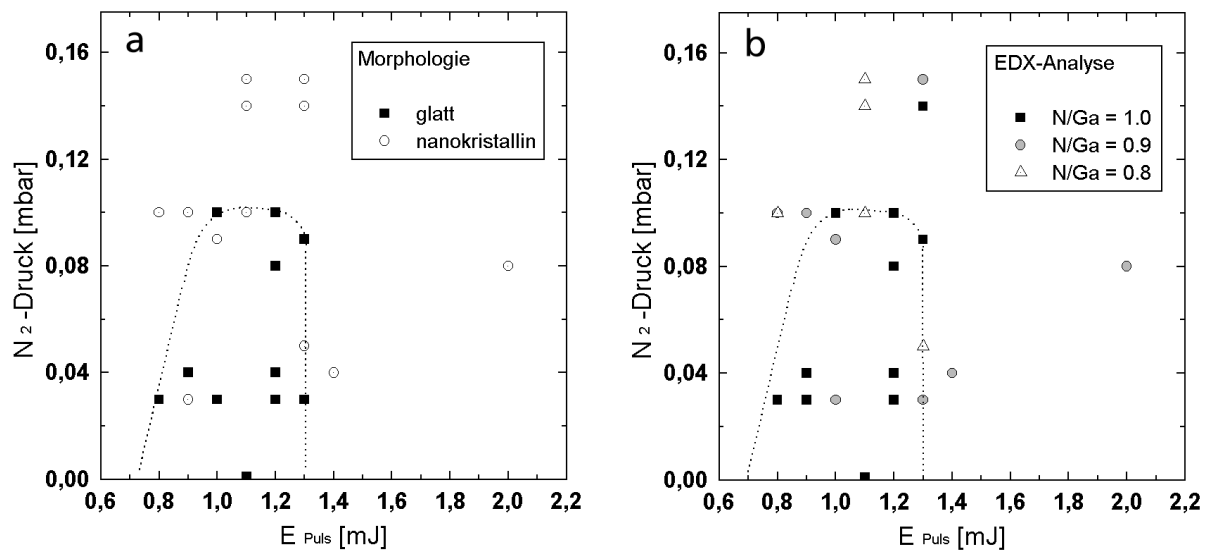


Abb. VI.17: a) Morphologie von GaN-Schichten in Abhängigkeit von E_{Puls} und vom N_2 -Druck. b) N/Ga-Verhältnis der GaN-Proben aus a), ermittelt mit EDX. Die Substrattemperatur betrug für alle Proben $T_S = 740\text{ °C}$. Zur Blickführung wurden die Bereiche mit glatter Schichtmorphologie, bzw. mit einem N/Ga-Verhältnis von 1, mit einer gepunkteten Linie eingegrenzt.

Wie in Kapitel VI.2 ausgeführt wurde führen hohe N_2 -Drücke oder große Pulsenergien zu einem Absinken des III/V-Verhältnis. Offensichtlich begünstigt ein kleines III/V-Verhältnis kolumnares Wachstum und damit die Bildung nanokristalliner GaN-Schichten. Entsprechend führen relativ große III/V-Verhältnisse zu glatten GaN-Schichten. Diese Abhängigkeit der Schichtmorphologie vom III/V-Verhältnis wird auch bei anderen Wachstumsverfahren für GaN beobachtet. Tarsa et al. berichten beim Wachstum von GaN mittels MBE, über die Ausbildung rauher Oberflächen und einer kolumnaren Schichtstruktur, wenn kleinen III/V-Verhältnissen vorliegen [26]. Erhöhung des Gallium-Flusses bei unveränderten Einstellungen der Stickstoffquelle führt hingegen zum Wachstum atomar glatter Filme. Auch Brandt et al. stellten beim MBE-Wachstum von GaN fest, daß sich die glatteste Morphologie unter Ga-reichen Bedingungen ausbildet [27]. Ein analoges Verhalten wurde von Callahan et al. beim Wachstum von GaN-Kristallen mittels CVRP (chemical vapor reaction process) beobachtet [28].

Erklären läßt sich dieser Zusammenhang zwischen Schichtmorphologie und Ga- bzw. N-reichem Wachstum mit dem unterschiedlichen Diffusionsverhalten von Ga-Adatomen auf GaN-Oberflächen, die unterschiedliche Grade der Bedeckung mit Ga- bzw. N-Atomen

aufweisen. Im Rahmen von ab initio Pseudopotentialrechnungen bestimmten Zywiets, Neugebauer und Scheffler die energetischen Diffusionsbarrieren von Ga- und N-Adatomen auf thermodynamisch stabilen (0001)- und (000 $\bar{1}$)-GaN-Oberflächen [20]. Dabei wurde festgestellt, daß bei den typischen Wachstumstemperaturen für GaN-Schichten von $T_S \approx 1000\text{ K}$ die Oberflächendiffusion von N-Adatomen etwa zehnmal kleiner ist als der entsprechende Wert für Ga-Adatome. Folglich spielt das Diffusionsverhalten der Ga-Adatome bei dem Wachstum von GaN-Schichten die entscheidende Rolle. Weist die GaN-Oberfläche einen hohen Bedeckungsgrad an Ga-Atome auf so sind die Diffusionsbarrieren für Ga-Adatome wesentlich kleiner als im Fall großer N-Bedeckung. Liegen die Höhen der Diffusionsbarrieren im Fall von Ga-bedeckten Oberflächen bei 0.2 eV bis 0.4 eV so betragen sie bei N-bedeckten Oberflächen 1.0 eV bis 1.8 eV. Daraus folgt, daß im Fall von Ga-reichen Wachstumsbedingungen, und damit einem hohen Ga-Bedeckungsgrad der Oberfläche, die Ga-Adatome bei typischen Wachstumstemperaturen die Diffusionsbarrieren leicht überwinden können. Wie bereits in Kapitel V.2 dargelegt wurde begünstigt eine hohe Oberflächenmobilität der Adatome einen 2D-Wachstumsmodus, welcher zur Ausbildung einer glatten Schichtmorphologie führt. Bei N-reichen Wachstumsbedingungen weist die GaN-Oberfläche einen hohen Bedeckungsgrad an Stickstoff auf. In diesem Fall sind nun die Diffusionsbarrieren so groß, daß sie von den Ga-Adatomen kaum mehr überwunden werden. Die geringe Oberflächenmobilität begünstigt 3D-Wachstum und damit eine nanokristalline Schichtstruktur.

Die Abweichung von der idealen Stöchiometrie, bei den GaN-Schichten die unter N-reichen Bedingungen gewachsen wurden, kann mit dem kolumnaren Charakter des Schichtwachstums erklärt werden. Ist das III/V-Verhältnis klein genug um kolumnares Wachstum zu begünstigen, aber noch zu groß um zur sofortigen Nitridierung aller Gallium-Adatome auf der Schichtoberfläche zu führen, kann Gallium in den Lücken zwischen einzelnen kristallinen Kolumnen eingeschlossen werden. Aufgrund der Abschattung des Galliums vom Strom der Stickstoffteilchen durch die Kolumnen reagiert es auch bei stundenlangem Wachstum nicht zu Nitrid. Die relativ gute stöchiometrische Qualität der GaN-Filme, die bei großen Pulsenergien und hohen N_2 -Drücken gewachsen wurden ist in diesem Bild damit zu begründen, daß in diesem Fall der Strom der reaktiven Stickstoffspezies im Vergleich zum Galliumstrom groß genug ist um die Gallium-Adatome sofort zu GaN reagieren zu lassen.

VI.3.2.b Kristalline Qualität und Lumineszenzuntersuchungen

Die Änderung des Wachstumsmodus von 2D- zu kolumnaren 3D-Wachstum, beim Übergang von Ga-reichem zu N-reichen Wachstumsbedingungen, läßt sich auch an Hand der Rockingkurven-Halbwertsbreiten sowie der Halbwertsbreite der Band-Band-Lumineszenz in CL-Spektren erkennen. In Tab. VI.4 und Tab. VI.5 sind die FWHM-Werte (full width half maximum) der Rockingkurven Ω_{FWHM} und der Band-Band-Emissionen λ_{FWHM} von GaN-Proben aufgeführt, die unter Ga- bzw. N-reichen Bedingungen gewachsen wurden.

Im Mittel liegen die Werte für Ω_{FWHM} bei Proben die mit einem großen III/V-Verhältnis gewachsen wurden bei der Hälfte des Wertes den Proben aufweisen, die mit einem kleinen III/V-Verhältnis gewachsen wurden. Dieser Effekt läßt sich ebenfalls als Folge der reduzierten Mobilität der Ga-Adatome unter N-reichen Wachstumsbedingungen verstehen. Neben kolumnarem Wachstum wird bei kleinem III/V-Verhältnis auch die Ausbildung von Stapelfehlern im Kristallgitter begünstigt, da Aufgrund der geringen Oberflächendiffusion die Adatome verstärkt auf Gitterplätze eingebaut werden, die nicht ihrer idealen Position im

Gitter entsprechen. Die Stapelfehler führen letztendlich zur Verkipfung der Gitterebenen bezüglich der Substratoberfläche und damit wie in Kapitel VI.31.b angesprochen zu einer Verbreiterung der Rockingkurven.

Probe	E_{Puls} [mJ]	p_{N_2} [mbar]	v_W [nm/h]	d [nm]	λ_{FWHM} [nm]	Ω_{FWHM} [arcmin]
#034a	1.2	0.03	98	1000	8.1	23.3
#042a	1.0	0.03	35	330	-	24.0
#046a	1.3	0.03	81	720	-	18.3
#053a	1.3	0.09	116	950	7.8	13.3
#062a	1.0	0.10	32	228	17.7	15.0

Tab. VI.4: Wachstumsparameter, Schichtdicke d , Halbwertsbreite λ_{FWHM} des Band-Band-Übergangs bei 364 nm (3.4 eV) und Rockingkurven-Breiten Ω_{FWHM} von GaN-Filmen auf Saphir (0001), gewachsen unter Ga-reichen Bedingungen. Für alle Filme galt während des Wachstums: $T_S = 740^\circ\text{C}$, $A_{TS} = 9\text{ cm}$.

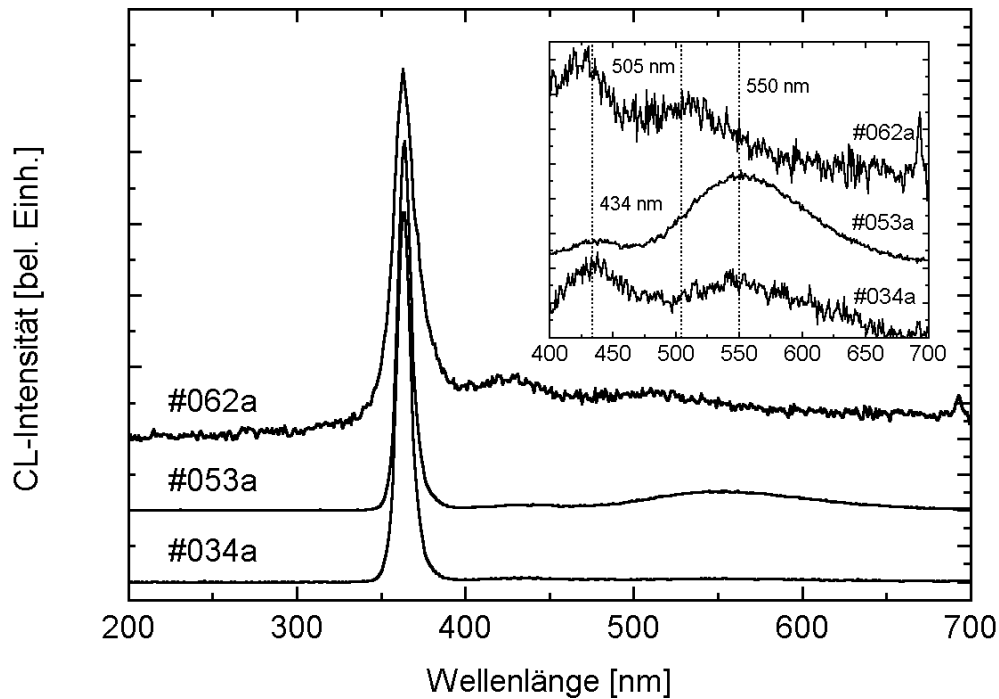


Abb. VI.18: CL-Spektren von GaN-Filmen auf Saphir (0001) gemessen bei RT. Alle drei Spektren wurden bei einem Elektronenstrom von 30 nA und einer Extraktionsspannung von 5 kV aufgenommen. Die Proben wurden unter Ga-reichen Bedingungen gewachsen, Tab. VI.4 gibt die Wachstumsparameter an. Um die Spektren miteinander vergleichen zu können, wurde die Intensität des Übergangs bei 364 nm (3.4 eV), bei allen Spektren auf die gleiche Höhe normiert. Im Insert ist der Bereich zwischen 400 nm und 700 nm vergrößert dargestellt. Aus Darstellungsgründen erfolgte die Streckung der y-Achse für die drei Proben nicht einheitlich.

Da die Kristallstruktur die Energiezustände der Elektronen beeinflusst, machen sich die strukturellen Unterschiede der unter Ga-reichen und N-reichen Bedingungen gewachsenen GaN-Schichten auch bei der Lumineszenz-Messung bemerkbar [26]. Abb. VI.18 zeigt Raumtemperatur CL-Spektren von drei Proben, die unter Ga-reichen Bedingungen gewachsen wurden. Die Spektren werden von einer Emission bei $\lambda = 364\text{ nm}$ dominiert, die vom

Übergang angeregter Elektronen aus dem Leitungsband ins Valenzband hervorgerufen wird [29]. Oberhalb $\lambda \approx 400 \text{ nm}$ lässt sich nur wenig Lumineszenz feststellen. Das Insert in Abb. VI.18 zeigt die Vergrößerung der drei Spektren im Bereich von $\lambda = 400 \text{ nm}$ bis $\lambda = 700 \text{ nm}$. Man erkennt drei schwache, breite Emissionsbereiche. Bei allen drei Proben ist eine Emission nahe der Band-Band-Lumineszenz, bei ungefähr $\lambda = 434 \text{ nm}$ (2.9 eV) zu sehen. Probe #034a und #053a zeigen darüber hinaus eine Emission bei etwa $\lambda = 550 \text{ nm}$ (2.2 eV) und Probe #062a eine zusätzliche Emission bei etwa $\lambda = 505 \text{ nm}$ (2.5 eV).

Probe	$E_{Puls} [\text{mJ}]$	$p_{N_2} [\text{mbar}]$	$T_S [^\circ\text{C}]$	$v_W [\text{nm/h}]$	$d [\text{nm}]$	$\lambda_{FWHM} [\text{nm}]$	$\Omega_{FWHM} [\text{arcmin}]$
#049a	1.3	0.15	740	100	840	43.8	-
#052a	1.3	0.14	740	94	960	40.6	33.3
#064a1	1.1	0.14	750	65	600	16.7	-
#091a	2.0	0.04	670	400	1000	9.6	26.7
#092a	2.0	0.12	670	260	650	13.4	46.7
#093a	2.1	0.08	720	478	1100	50	40.0

Tab. VI.5: Wachstumsparameter, Schichtdicke d , Halbwertsbreite λ_{FWHM} des Band-Band-Übergangs bei 364 nm (3.4 eV) und Rockingkurven-Breiten Ω_{FWHM} von GaN-Filmen auf Saphir (0001), gewachsen unter N-reichen Bedingungen. Schicht #052a wurde bei $A_{TS} = 9 \text{ cm}$ gewachsen, bei allen anderen Proben galt $A_{TS} = 7 \text{ cm}$.

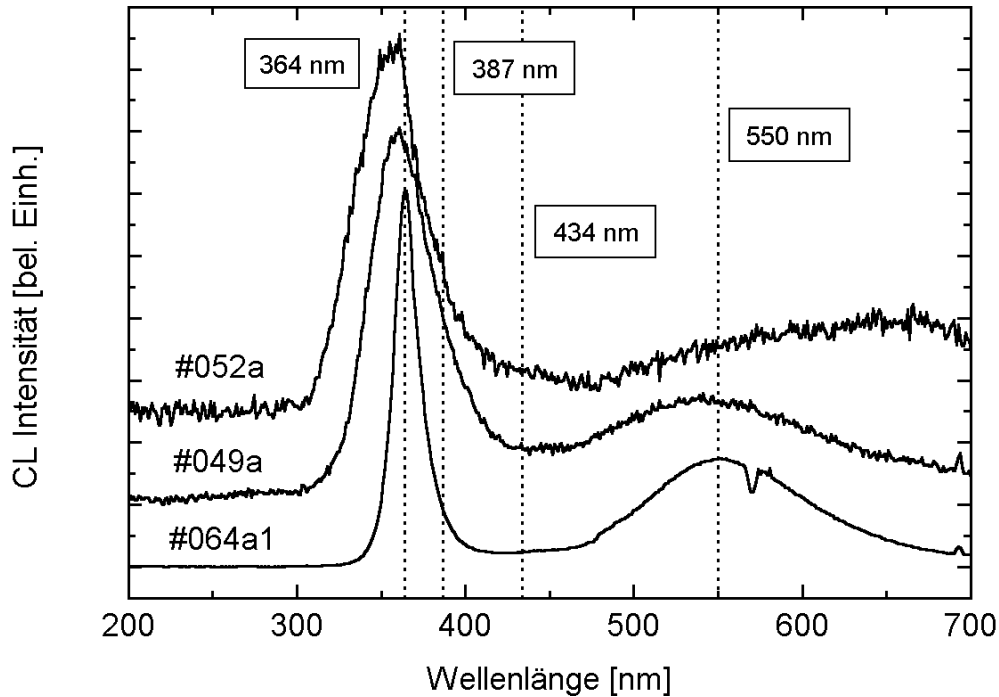


Abb. VI.19: CL-Spektren unter N-reichen Bedingungen gewachsener GaN-Schichten auf Saphir (0001), aufgenommen bei RT. Elektronenstrom und Spannung sind identisch zu Abb. VI.18. In Tab. VI.5 sind die Wachstumsparameter der drei Proben aufgeführt. Wie in Abb. VI.18 wurde die Intensität des Band-Band-Übergangs bei 364 nm (3.4 eV), bei allen Spektren auf die gleiche Höhe normiert.

Drei typische Raumtemperatur CL-Spektren von GaN-Schichten die unter N-reichen Bedingungen hergestellt wurden sind in Abb. VI.19 zu sehen. Im Gegensatz zu den Spektren

in Abb. VI.18 treten, neben der Band-Band-Lumineszenz bei $\lambda = 364 \text{ nm}$, breite Emissionen im Wellenlängenbereich oberhalb $\lambda \approx 450 \text{ nm}$ auf. Im Fall der Proben #049a und #064a1 sind diese breiten Emissionen bei der Wellenlänge $\lambda = 550 \text{ nm}$ zentrierte. Bei Probe #052a liegt das Zentrum der breiten Emission hingegen bei $\lambda = 643 \text{ nm}$. Vergleicht man die in Tab. VI.4 und Tab. VI.5 aufgeführten Werte für λ_{FWHM} so stellt man fest, daß im Mittel die unter N-reichen Bedingungen abgeschiedenen GaN-Schichten im Vergleich zu den im Ga-reichen Milieu gewachsenen Proben die dreifache Halbwertsbreite aufweist.

Die breiten Emissionen bei 434 nm und 550 nm treten häufig bei Lumineszenz-Untersuchungen an GaN-Filmen auf und werden allgemein als Blaue Emission (BE) und Gelbe Lumineszenz (GL) bezeichnet. Es gilt heute als gesichert, daß die GL ihren Ursprung in Gallium-Fehlstellen Ga_V hat, die ein tiefes Akzeptorniveau 1.1 eV oberhalb der Valenzbandkante erzeugen [30]. So fanden Saarinen et al bei der Positron-Vernichtungsspektroskopie (positron annihilation spektroskopie) von GaN-Schichten eine Zunahme der Emission bei 550 nm mit der Konzentration von Ga-Fehlstellen [31]. Allerdings ist z. Z. noch ungeklärt, ob die Ga-Fehlstelle alleine [32] oder als Komplex in Verbindung mit Fremdatomen wie z. B. Kohlenstoff [33] oder Sauerstoff [30] als Quelle der GL dient. Der Anstieg der GL-Intensität im Vergleich zur Band-Band-Rekombination, beim Übergang von Ga-reichem zu N-reichem Wachstum, ergibt sich somit aus der Zunahme an Wachstumsfehlern in der GaN-Schicht [34]. In Abb. VI.20 ist die Position des von der Gallium-Fehlstelle Ga_V , in der Bandlücke von GaN, erzeugten Zustandes, mit dem entsprechenden Elektronenübergang, dargestellt.

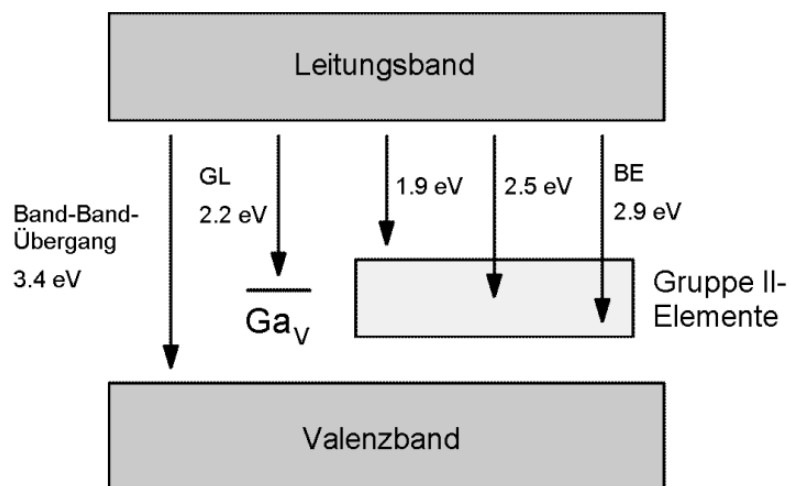


Abb. VI.20: Energieschema der Elektronenübergänge im GaN. Dargestellt werden die Übergänge der Band-Band-Rekombination mit 3.4 eV ($\lambda = 364 \text{ nm}$), der Gelben Lumineszenz (GL) mit 2.2 eV ($\lambda = 550 \text{ nm}$), der Blauen Emission (BE) mit 2.9 eV ($\lambda = 434 \text{ nm}$) sowie zwei weiterer Übergänge die, wie die BE, aus dem Leitungsband in ein von Gruppe II-Elementen erzeugtes Defekt-Band erfolgen.

Das Auftauchen der BE wird mit Verunreinigungen der GaN-Schicht mit Gruppe II-Elementen erklärt. Durch den Einbau dieser Fremdatome werden Energieniveaus in einem Defekt-Band zwischen 1.9 eV und 2.9 eV unterhalb des Leitungsbandkante erzeugt [35]. Folglich entspricht die Emission bei 434 nm einem Übergang zwischen der Unterkante des Leitungsbands und der Unterkante des Defekt-Bandes. Die Emission bei 643 nm im Spektrum von #052a ergibt sich dann aus einem Übergang von der Leitungsband-Unterkante in die Oberkante des Defekt-Bandes. Auch die schwache Signatur bei 505 nm im CL-Spektrum von

Probe #062a kann in diesem Bild erklärt werden. Mit einer Energie von 2.5 eV erfolgt in diesem Fall der Übergang von der Leitungsband-Unterkante in die Mitte des Defekt-Bandes. Die beschriebenen Übergänge sind im Energieschema in Abb. VI.20 skizziert. Als Quelle für die Verunreinigung der GaN-Schichten mit Gruppe II-Elementen kommt im LIRE-Prozeß nur das Galliumtarget in Frage. Da für die Experimente jeweils auf das gleiche Targetmaterial zurückgegriffen wurde, sollte der Grad der Verunreinigung für alle Proben ungefähr gleich sein. Tatsächlich tritt die Emission bei $\lambda = 643 \text{ nm}$, im CL-Spektrum von #052a, gegenüber der Band-Band-Lumineszenz nur scheinbar stärker in Erscheinung, denn wie man am Rauschen erkennt weist die Probe, von allen sechs untersuchten GaN-Schichten, die geringste CL-Aktivität auf.

Die asymmetrische Verbreiterung der Band-Band-Lumineszenz in Abb. VI.19 läßt sich mit einem Anteil an kubischem GaN in den drei Proben erklären. Aufgrund der kleineren Bandlücke von 3.2 eV liegt die Band-Band-Emission des c-GaN bei einer Wellenlänge von 387 nm. Die Entstehung kubischer Phasen bei N-reichem Wachstum läßt sich mit dem Bild der unter diesen Bedingungen reduzierten Mobilität der Ga-Adatome verstehen. Wie bereits angesprochen führt die reduzierte Mobilität zu Stapelfehlern. Da sich die kubische und die wurzitische Phase lediglich in der Stapelfolge der Gitterebenen unterscheiden (siehe Kapitel II.1) erzeugen Stapelfehler in wurzitischem GaN kubische Bereiche.

Neben der asymmetrischen Verbreiterung weisen die Band-Band-Emissionen von #052a und #049a auch eine deutliche Blauverschiebung auf. Bei Probe #052a befindet sich die Position des Peaks bei 355 nm, entsprechend einer Energieverschiebung um 85 meV. Die Peakposition des Band-Band-Übergangs von Probe #049a befindet sich bei 362 nm, was einer Energieverschiebung um etwa 16 meV entspricht. Wie bereits in Kapitel III.1 erwähnt tritt aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von GaN und Saphir nach dem Herunterkühlen einer GaN/Saphir (0001)-Probe von Wachstumstemperatur auf Raumtemperatur eine biaxial kompressive Verspannung in der GaN-Schicht auf. Diese Verspannung beeinflußt die Bandlücke derart, daß eine Blauverschiebung der Band-Band-Emission in der Größenordnung von etwa 10 meV auftritt [36]. Allerdings führt dieser Effekt nicht zu einer Linienverbreiterung wie bei Probe #052a und #049a beobachtet. Ferner hängt der Grad der Verspannung von der Höhe der Wachstumstemperatur ab, die für beide Proben etwa den gleichen Wert wie für die unter Ga-reichen Bedingungen gewachsenen Schichten in Abb. VI.13 aufwies (vgl. Tab. VI.3 und Tab. VI.4). Offensichtlich gibt es lokale Bereiche in #052a und #049a, in denen das GaN-Gitter so stark verspannt ist, daß in ihnen die Bandlücke eine Breite von bis zu 3.5 eV erreicht, und der entsprechende Übergang im Lumineszenzspektrum, zusammen mit dem 3.41 eV-Übergang des ungestörten Bereichs und der 3.2 eV-Emission der kubischen Bereiche, zu den beobachteten breiten Emissionen führt.

VI.3.2.c Elektronische Eigenschaften der GaN-Schichten

Zur Ermittlung ihrer elektronischen Eigenschaften wurde an einer Reihe von GaN-Proben Hall-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag bei Proben die unter Ga-reichen Wachstumsbedingungen hergestellt wurden, da diese, wie in den Kapiteln VI.3.2.a und b dargelegt, in der Regel eine bessere kristalline Qualität aufweisen als die unter N-reichen Bedingungen gewachsenen Schichten. Infolge der geringeren Anzahl von Kristalldefekten ist bei diese Proben mit eine vergleichsweise geringen Streuung und damit einer hohen Beweglichkeit der Ladungsträger zu rechnen. Allerdings sollte auch die Konzentration der freien Ladungsträger, bei Proben die unter Ga-reichen Bedingungen

gewachsen wurden, vergleichsweise klein sein, da sich aufgrund der hohen Mobilität der Ga-Adatome Punktdefekte, die als Quellen freier Ladungsträger fungieren, im geringeren Maß ausbilden können. Zum Vergleich mit den Werten der unter Ga-reichen Bedingungen hergestellten Proben, wurden die unter N-reichen Bedingungen gewachsenen GaN-Schichten #049a, #084a, #093a und 7.97C in die Hall-Untersuchung aufgenommen.

Probe	E_{Puls} [mJ]	p_{N_2} [mbar]	d [nm]	v_W [nm/h]	μ_{Hall} [$cm^2/(V \cdot sec)$]	n [cm^{-3}]
#053a	1.3	0.09	950	116	2	$6.5 \cdot 10^{17}$
#055a	1.2	0.03	530	74	8	$4.3 \cdot 10^{18}$
#047a	1.3	0.05	1100	122	11	$2.6 \cdot 10^{19}$
#050a	1.0	0.09	1800	180	13	$3.9 \cdot 10^{19}$
#034a	1.2	0.03	1000	98	14	$1.1 \cdot 10^{19}$
#046a	1.3	0.03	720	81	22	$7.1 \cdot 10^{18}$
#051a	1.2	0.03	700	80	23	$4.8 \cdot 10^{19}$
#048a	1.3	0.05	1200	133	25	$9.0 \cdot 10^{18}$

Tab. VI.6: Hall-Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration von GaN-Schichten, die auf Saphir (0001) unter Ga-reichen Bedingungen gewachsen wurden. Die Ermittlung der Werte erfolgte bei RT. Der Abstand zwischen Target und Substrat betrug jeweils 9 cm und die Substrattemperatur lag bei 740 °C.

Die für die Messungen verwendeten Probenstücke hatten eine quadratische Form, wobei die Kantenlänge 5 mm betrug. Um Oberflächenverunreinigungen zu beseitigen wurden die Proben für etwa 20 Sekunden in Königswasser getaucht und anschließend mit deionisiertem Reinstwasser gespült. An den Ecken der Probestücke wurden kreisrunde Aluminiumkontakte, mit einem Durchmesser von 1 mm und einer Dicke zwischen 100 nm und 200 nm, auf die GaN-Schicht aufgedampft. Die Verbindung zwischen den Al-Kontakten und den Meßspitzen des Hall-Messplatzes wurde mit Golddrähten, mit einer Stärke von 0.1 mm, hergestellt. Dabei wurden die Drähte mit einem Silber-Epoxid-Kleber auf den Al-Kontakten befestigt. Der Kleber wurde in einem Ofen bei 80 °C, in einem Zeitraum von 1.5 Stunden ausgehärtet. Anschließend erfolgte die Messung der Ladungsträgerkonzentration und der Hall-Beweglichkeit bei RT, in der nach van der Pauw benannten Meßgeometrie [24].

Probe	E_{Puls} [mJ]	p_{N_2} [mbar]	d [nm]	v_W [nm/h]	μ_{Hall} [$cm^2/(V \cdot sec)$]	n [cm^{-3}]
#084a	2.0	0.16	670	280	1	$2.0 \cdot 10^{19}$
#049a	1.3	0.15	840	100	12	$1.6 \cdot 10^{20}$
#093a	2.1	0.08	1100	480	32	$2.4 \cdot 10^{18}$
7.97C	1.5	0.10	460	77	38	$1.5 \cdot 10^{19}$

Tab. VI.7: μ_{Hall} - und n -Werte für GaN-Schichten die unter N-reichen Bedingungen gewachsen wurden. Die Hall-Messungen erfolgten bei RT. Bei allen Proben betrug der Abstand zwischen Target und Substrat $A_{TS} = 7$ cm. Mit Ausnahme von #093a ($T_S = 720$ °C) wurden die Schichten bei einer Substrattemperatur von $T_S = 740$ °C gewachsen.

In Tab. VI.6 sind die Ergebnisse für die unter Ga-reichen Bedingungen gewachsenen Proben aufgelistet. Alle Proben zeigen eine deutliche n-Typ-Leitfähigkeit, wobei die Konzentration der freien Ladungsträger im Mittel bei $n \approx 2 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ liegt. Die mittlere Beweglichkeit

beträgt $\mu_{Hall} \approx 15 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{sec})$. Vergleichswerte für GaN-Filme, die unter N-reichen Bedingungen gewachsen wurden, sind in Tab. VI.7 aufgeführt. Auch hier liegt n-Typ-Leitfähigkeit vor, und die Werte für die Ladungsträgerkonzentrationen und Hall-Beweglichkeiten betragen im Mittel $n \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $\mu_{Hall} \approx 20 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{sec})$.

Elektronenkonzentrationen bei RT im Bereich zwischen $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ sind ein häufig beobachtetes Phänomen bei nominell undotierten, heteroepitaktisch gewachsenen GaN-Filmen [37, 38]. Zwei Erklärungen werden für diesen Sachverhalt herangezogen, zum einen Verunreinigung der Kristallschichten mit Sauerstoffatomen [39], zum anderen Stickstoff-Fehlstellen [40]. In beiden Fällen bildet sich ein flacher Donatorzustand unterhalb des Leitungsbands, der als Quelle für freie Ladungsträger dienen kann. Wie bereits erwähnt ist, aufgrund des Zusammenhangs zwischen Oberflächenmobilität der Adatome und der Bildung von Punktdefekten, damit zu rechnen, daß Proben die unter Ga-reichen Bedingungen gewachsen wurden kleinere Ladungsträgerkonzentrationen aufweisen als Proben die unter N-reichen Bedingungen gewachsen wurden. Die relativ konstanten Werte der Ladungsträgerkonzentrationen läßt die Vermutung einer gleichbleibenden Verunreinigung mit Sauerstoffatomen während des Wachstums zu. Als Quelle für diese Verunreinigung kommen Sauerstoffbeimengungen im N_2 -Gas, im Ga-Target sowie Adsorbate an den Innenwänden der Wachstumskammer in Frage. Sauerstoff konnte mittels EDX-Analyse, bei den in Tab. VI.6 und Tab. VI.7 aufgelisteten Proben, nicht nachgewiesen werden. Wie bereits in Kapitel VI.3.1.a beschrieben wurde, liegt die Genauigkeit der EDX-Analyse bei etwa 1 at%. Allerdings genügt schon der Einbau von 0.1 at% um eine Donatorkonzentration von etwa 10^{19} cm^{-3} zu erzeugen. Für diese Arbeit stand kein Analyseverfahren zur Bestimmung von Fremdatomkonzentrationen im Promillebereich wie z. B. SIMS oder ERD zur Verfügung. Somit kann Sauerstoffverunreinigung, als Quelle der hohen Ladungsträgerkonzentration in den Proben, nicht abschließend bestätigt werden.

In Abb. VI.21 sind die Werte der Hall-Beweglichkeiten aus Tab. VI.6 und Tab. VI.7 als Funktion der Ladungsträgerkonzentration dargestellt. Bei RT wird die Beweglichkeit der Ladungsträger durch drei Streuprozesse beeinflusst: Streuung an den Gitterphononen, Streuung an geladenen Versetzungen und Streuung an ionisierten Fremdatomen. Der erste Prozeß wird im wesentlichen durch die Gitterstruktur vorgegeben, und ist damit von der Konzentration der Ladungsträger weitestgehend unabhängig. Versetzungen im Kristall bilden Trapping-Zustände aus, in denen Elektronen eingefangen werden können. Dadurch werden Sie selbst negativ geladen. Bei einem Anstieg der Elektronenkonzentration im Kristall, z. B. durch Dotierung, wird das Potential der geladenen Versetzungen durch diese Ladungsträger zunehmend abgeschirmt. Dies hat die Abnahme Ihrer streuenden Wirkung und damit eine Zunahme der Beweglichkeit zur Folge [41, 42]. Bei hochdotierten Halbleitern dominieren hingegen Streuprozesse an den ionisierten Fremdatomen. Dieser Streumechanismus ist auch unter dem Begriff Conwell-Weisskopf-Streuung bekannt [43]. Ist der Halbleiter ein intrinsischer Isolator, so ist die Anzahl der Ladungsträger direkt von der Zahl der Dotieratome abhängig. Folglich nimmt die Beweglichkeit mit wachsender Ladungsträgerkonzentration ab. Geladene Punktdefekte im Kristall, die Donatorzustände im Elektronenband erzeugen, wirken analog einer Dotierung mit Fremdatomen. Mit wachsender Konzentration geladener Punktdefekte nimmt somit die Ladungsträgerbeweglichkeit ebenfalls gemäß der Conwell-Weisskopf-Theorie ab.

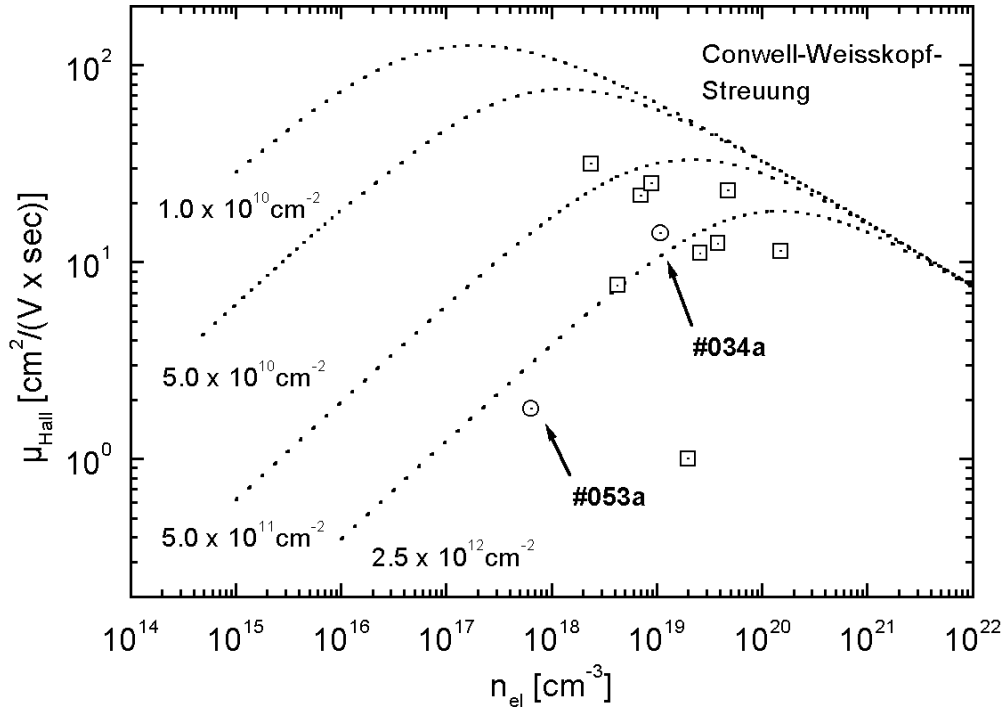


Abb. VI.21: Hall-Beweglichkeiten von LIRE-Proben als Funktion der Ladungsträgerkonzentration. Die gepunkteten Linien geben die theoretische Abhängigkeit der Beweglichkeit, bei Streuung an einfach geladenen Punktdefekten (Conwell-Weisskopf-Streuung) und an geladenen Versetzungslinien, wieder [41, 44]. Für die Dichte der Versetzungslinien wurden die Werte $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und $2.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ angenommen. Bei den Proben #034a und #053a wurde mittels TEM eine Versetzungsdichte von etwa 10^{10} cm^{-2} festgestellt.

Nach einem von N. G. Weimann et al. [41] aufgestellten Modell wurde die theoretische Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{Hall} von n_{el} berechnet und in Abb. VI.21 als gepunktete Linien dargestellt. Das Modell berücksichtigt neben der Streuung am Kristallgitter, und der Conwell-Weisskopf-Streuung, auch die Streuung an geladenen Versetzungslinien. Versetzungslinien, sogenannte Durchstoß-Versetzungen, treten in der Regel in recht großer Zahl bei der Heteroepitaxie von GaN auf [45]. In Übereinstimmung mit Ref. [41] wurde die durch Streuung am Kristallgitter begrenzte Elektronenbeweglichkeit auf den Wert $\mu_{\text{latt}} = 450 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{sec})$ gesetzt. Des weiteren wurde angenommen, daß die Elektronenkonzentration der Konzentration der Dotieratome, bzw. Donatorzustände erzeugenden Punktdefekte, entspricht. Die Datenpunkte der untersuchten Proben ordnen sich entlang der berechneten Kurven für eine Versetzungsdichte von $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $2.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ an. Allerdings wurde für die Proben #034a und #053a, mit Hilfe der Transmissions-Elektronen Mikroskopie (TEM), eine Dichte der Versetzungslinien von lediglich 10^{10} cm^{-2} ermittelt. Im Gegensatz zu dieser Diskrepanz ergaben Untersuchungen von Si-dotierten GaN-Proben, die mittels MBE auf Saphir (0001) gewachsen wurden, eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie [41, 44].

Die Abweichung zwischen dem Modell von Weimann et al. und den Hall- und TEM-Daten der, mittels LIRE gewachsenen, GaN-Schichten ergibt sich vermutlich aus der Vernachlässigung der Streuung an Kristallfehlern wie z. B. Stapelfehler und Domänengrenzen. Während die MBE-Proben in den Referenzen [41] und [44] mit einer Niedertemperatur-GaN- BUFFERSCHICHT zwischen dem Substrat und der eigentlichen Epitaxieschicht gewachsen wurden, erfolgte das Wachstum bei den LIRE-Proben direkt auf

dem Saphir-Substrat. Niedertemperatur-Buffer können, bei entsprechend gewählter Wachstumstemperatur, geeignetem III/V-Verhältnis und optimaler Dicke, zu einer deutlichen Verbesserung der kristallinen Qualität beim heteroepitaktischen Wachstum von GaN-Schichten führen [46, 47]. Anscheinend werden Stapelfehler und Domängengrenzen beim Wachstum auf einem Niedertemperatur-Buffer soweit unterdrückt, daß die Streuung an Versetzungslinien dominierend wird. Bei den ohne Buffer gewachsenen Proben kommt es hingegen, aufgrund der Streuung an den zusätzlich zu den Versetzungslinien vorhandenen Defekten, zu einer Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit gegenüber dem Wert, der vom Modell von Weimann et al. vorhergesagt wird. Tatsächlich weisen GaN-Schichten die mittels MBE direkt auf Saphir gewachsen wurden, bei vergleichbaren Ladungsträgerkonzentrationen und vergleichbaren Dichten der Versetzungslinien, ähnlich niedrige Werte für μ_{Hall} auf wie die Proben in Tab. VI.6 und Tab. VI.7 [48].

VI.3.3 Einfluß der Substrattemperatur auf die Schichtstruktur

Wie in Kapitel V.2.2 beschrieben wurde beeinflusst die Wachstums- bzw. die Substrattemperatur T_S die Oberflächendiffusion der Adatome. In diesem Kapitel wird der Einfluß von T_S auf die Morphologie der GaN-Schichten untersucht. Da, wie aus Kapitel VI.3.3 hervorgeht, auch das III/V-Verhältnis einen Einfluß auf die Mobilität der Adatome hat, wurden Proben untersucht die sowohl unter Ga-reichen, wie auch unter N-reichen Bedingungen gewachsen wurden. Die Untersuchungen wurden mittels REM und EDX durchgeführt.

Bild	Probe	T_S [°C]	d [nm]	v_W [nm/h]	N/Ga
a)	#011	700	300	29	0.9
b)	#013a	730	300	30	1.0
c)	#016a	760	500	50	0.9

Tab. VI.8: Wachstumsparameter und N/Ga-Verhältnis der in Abb. VI.22 gezeigten Proben. Die nicht in der Tabelle aufgeführten Parameter waren für alle drei Proben gleich. Für Sie gilt: $E_{Puls} = 0.9$ mJ, $p_{N_2} = 0.03$ mbar, $A_{TS} = 9$ cm

Abb. VI.22 zeigt die Oberflächenbilder und Bruchkanten von GaN-Schichten die unter Ga-reichen Bedingungen, mit $E_{Puls} = 0.9$ mJ, $p_{N_2} = 0.03$ mbar und $A_{TS} = 9$ cm, bei verschiedenen Substrattemperaturen gewachsen wurden. Die weiteren Wachstumsparameter sowie das N/Ga-Verhältnis der drei Proben ist in Tab. VI.8 aufgeführt. Wie in Kapitel VI.2.3 gezeigt wurde, steht unter diesen Bedingungen nur ein kleiner Temperaturbereich für das Schichtwachstum zur Verfügung, jedoch weisen Proben, die in diesem Bereich gewachsen wurden, große Unterschiede in der Morphologie auf. Bei $T_S = 700$ °C zeigt die Oberfläche eine polykristalline Beschaffenheit, wobei die einzelnen Kristallite Ausdehnungen von etwa 1 μm erreichen. Die Grenzen zwischen diesen Kristalliten sind als senkrechte Linien in der korrespondierenden Bruchkantenaufnahme zu sehen. Trotz der polykristallinen Struktur weisen die Abschlüsse der einzelnen Kristalliten nur geringe Höhenunterschiede auf, und die Abschlüsse selbst verlaufen parallel zum Übergang Substrat-GaN-Schicht. Erfolgt das Wachstum bei $T_S = 760$ °C so kommt es ebenfalls zur Ausbildung einer polykristallinen Oberflächenmorphologie, allerdings weisen die einzelnen Kristallite nur noch Größen von etwa 500 nm auf.

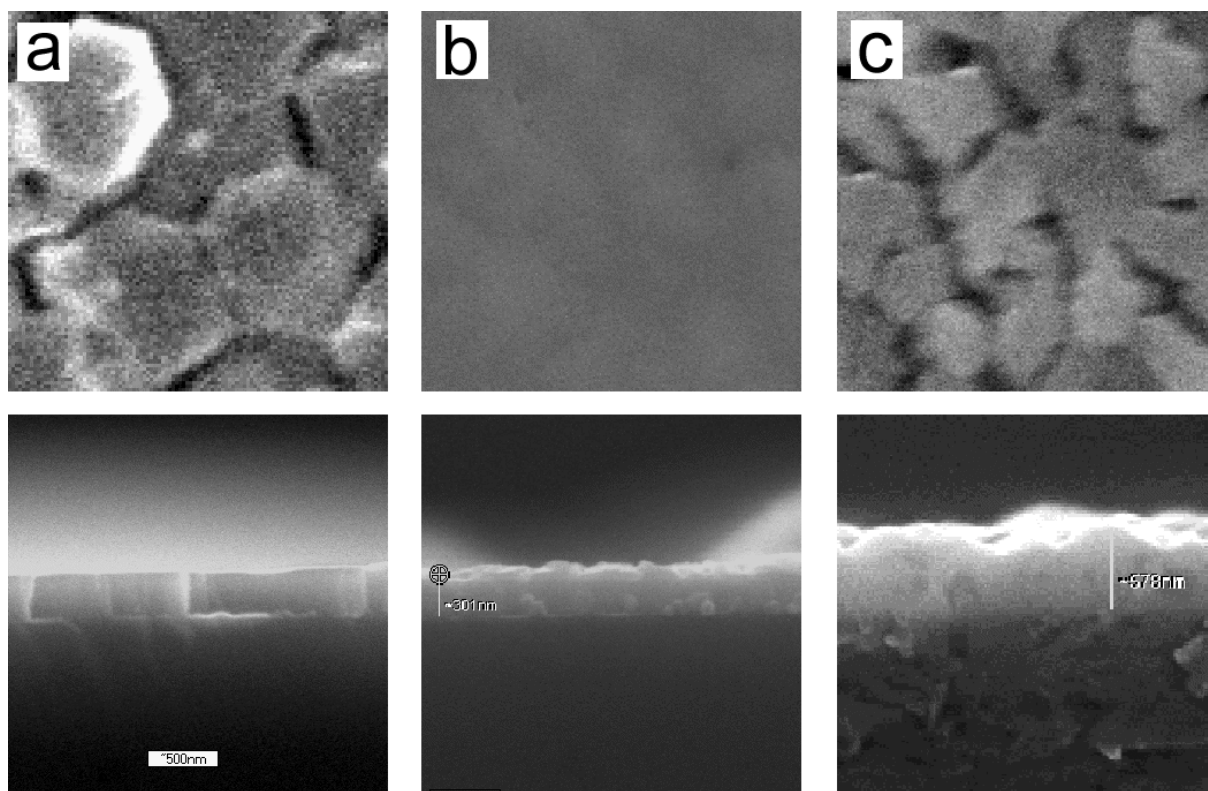


Abb. VI.22: REM-Oberflächen- und Bruchkantenaufnahmen der in Tab. VI.8 aufgelisteten Proben. Die GaN-Schichten wurden unter Ga-reichen Bedingungen auf Saphir (0001) gewachsen. **a)** $T_S = 700\text{ °C}$, **b)** $T_S = 730\text{ °C}$ und **c)** $T_S = 760\text{ °C}$. Der weiße Balken in der Bruchkantenaufnahme für **a)** entspricht einer Länge von 500 nm und gibt den Abbildungsmaßstab für alle Teilbilder an.

Im Gegensatz zu der bei $T_S = 700\text{ °C}$ gewachsenen GaN-Schicht findet man in der Bruchkantenaufnahme keine senkrechten Linien, sondern eine fleckige, unregelmäßige Struktur. Die Schichtoberfläche selbst ist rau und besteht aus stumpfen Spitzen mit Höhen von etwa 100 nm und einer Ausdehnung von etwa 500 nm . Im Bereich zwischen $T_S = 700\text{ °C}$ und $T_S = 760\text{ °C}$, bei etwa $T_S = 730\text{ °C}$ beobachtet man die Ausbildung glatter, strukturloser GaN-Schichtoberflächen. Allerdings wirkt die Oberfläche in der Bruchkantenaufnahme, mit Höhenunterschieden im Bereich von 50 nm wesentlich rauher als die Oberfläche der bei $T_S = 700\text{ °C}$ gewachsenen Schicht. Die Bruchkante selbst zeigt einige kantige Flecken mit Durchmessern im Bereich von $50 - 100\text{ nm}$. Aus den EDX-Analysen der drei Proben ergibt sich ein N/Ga-Verhältnis nahe 1.

Aufgrund des großen III/V-Verhältnis bei kleinen Pulsenergien und niedrigen N_2 -Drücken, ist beim Wachstum der in Abb. VI.22 gezeigten Proben von einer großen Oberflächenmobilität der Adatome auszugehen (siehe Kapitel VI.3.2). Diese Annahme wird durch das Wachstum von GaN-Kristalliten mit einer Ausdehnung von $1\text{ }\mu\text{m}$ in Richtung der a-Achsen, bzw. durch die Ausbildung von glatten Schichtoberflächen bei den in Abb. VI.22.a und b gezeigten Proben bestätigt. Durch die Erhöhung der Substrattemperatur von $T_S = 700\text{ °C}$ auf $T_S = 730\text{ °C}$ nimmt die Oberflächenmobilität soweit zu, daß die anfänglich noch polykristalline Struktur in einen geschlossenen Film übergeht. Beim weiteren Anstieg der Substrattemperatur nimmt zwar die Geschwindigkeit mit der die Adatome sich über die Schichtoberfläche bewegen zu, aber ihre Verweildauer nimmt ab. Im Fall einer Substrattemperatur von mehr als $T_S = 730\text{ °C}$

überwiegt der Effekt der Reduktion der Verweildauer den der Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit, und die effektive Strecke die ein Adatom auf der Schichtoberfläche zurücklegen kann nimmt ab. Dieses zeigt sich im Wachstum von polykristallinen Schichten bei $T_S = 760\text{ °C}$. Bei den stumpfen Spitzen in der Bruchkantenaufnahme von Abb. VI.22.c handelt es sich vermutlich um die Abschlüsse der in der Oberflächenaufnahme zu erkennenden Kristallite, da deren Ausdehnung ungefähr mit der Breite der Spitzen übereinstimmt.

Bild	Probe	$T_S\text{ [°C]}$	$d\text{ [nm]}$	$v_W\text{ [nm/h]}$	N/Ga
a)	#079a	RT	500	280	0.8
b)	#094a	690	1200	520	0.7
c)	#109a	730	1000	360	0.9

Tab. VI.9: Wachstumsparameter und N/Ga-Verhältnis der in Abb. VI.23 gezeigten Proben. Für die übrigen Parameter gilt: $E_{Puls} = 2.0\text{ mJ}$, $p_{N_2} = 0.08\text{ mbar}$, $A_{TS} = 7\text{ cm}$.

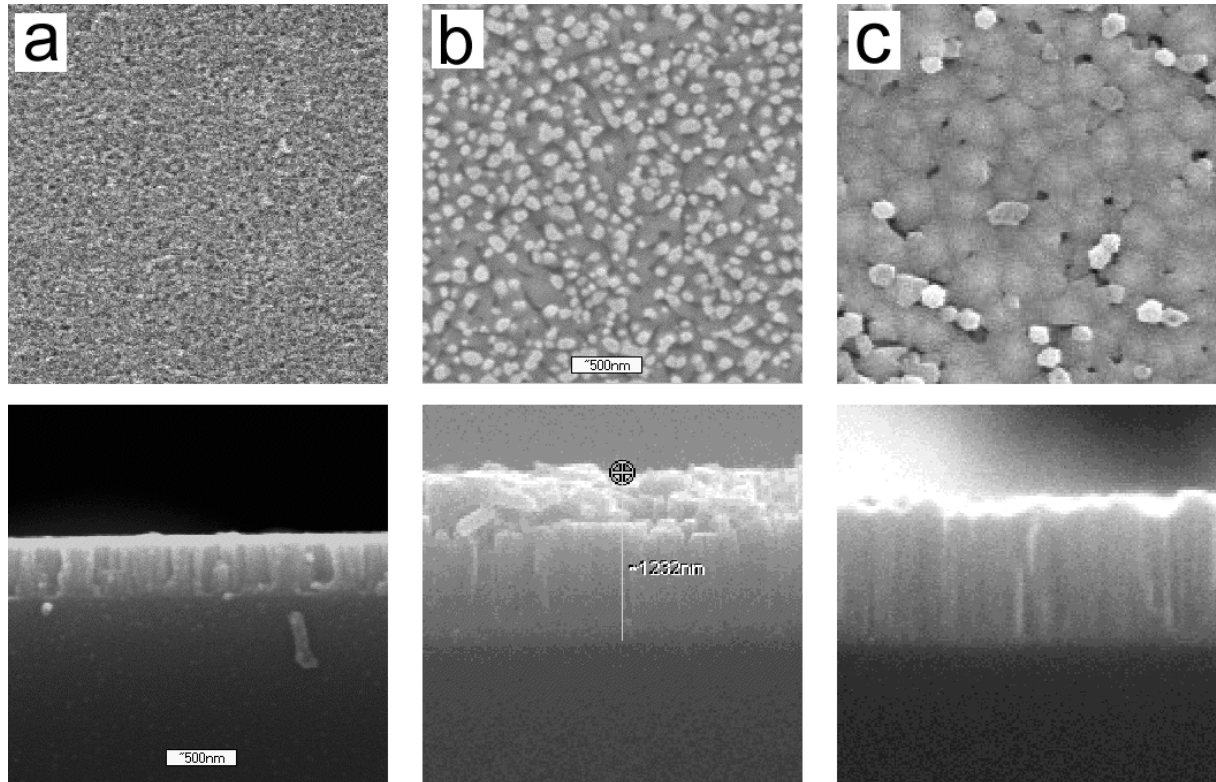


Abb. VI.23: REM-Oberflächen- und Bruchkantenaufnahmen der in Tab VI.9 aufgelisteten GaN-Schichten. Das Wachstum erfolgte unter N-reichen Bedingungen auf Saphir (0001). **a)** $T_S = \text{RT}$, **b)** $T_S = 690\text{ °C}$ und **c)** $T_S = 730\text{ °C}$. Der weiße Balken in der Bruchkantenaufnahme von **a)** und der Oberflächenaufnahme von **b)** entspricht einer Länge von 500 nm und gibt für alle Teilbilder den Abbildungsmaßstab an.

Die in Abb. VI.23 gezeigten Oberflächen- und Bruchkantenaufnahmen wurden von GaN-Schichten angefertigt, die unter N-reichen Wachstumsbedingungen, mit $E_{Puls} = 2.0\text{ mJ}$, $p_{N_2} = 0.08\text{ mbar}$ und $A_{TS} = 7\text{ cm}$, bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden. Tab. VI.9 listet weiteren Wachstumsparameter und das N/Ga-Verhältnis der drei Proben auf. Die bei Raumtemperatur gewachsene Schicht zeigt eine ausgeprägte kolumnare Struktur, wobei

die einzelnen Kolumnen eine Breite von etwa 50 nm aufweisen. Die Schichtoberfläche ist gleichmäßig und weist eine poröse Beschaffenheit auf. Qualitativ bleibt diese Situation bis zu einer Wachstumstemperatur von $T_S = 690\text{ °C}$ bestehen, allerdings ist unter diesen Bedingungen die Breite der Kolumnen auf einen Wert von ungefähr 100 nm angestiegen. Beim Schichtwachstum unter einer Substrattemperatur von $T_S = 730\text{ °C}$ stehen die einzelnen kristallinen Kolumnen so eng beieinander, daß eine weitestgehend geschlossene Schicht entsteht. Die Breite der Kolumnen ist nun auf Werte zwischen 150 nm und 300 nm angestiegen. Wie bei der GaN-Schicht in Abb. VI.22.c erkennt man stumpfe Spitzen an der Oberfläche. Deutlich ist zu sehen, daß diese Spitzen die Abschlüsse der kristallinen Kolumnen darstellen. Die chemische Zusammensetzung der drei Proben liegt bei einem N/Ga-Verhältnis zwischen 0.7 und 0.9.

Der ausgeprägt kolumnare Charakter aller drei Filme ist auf die in Kapitel VI.3.2.a erwähnte reduzierte Oberflächendiffusion der Adatome, infolge der hohen Diffusionsbarrieren bei überwiegender N-Bedeckung der Oberfläche, zurückzuführen [20]. Erhöhung der Wachstumstemperatur führt zwar zu einer Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit, was im Endeffekt zu einer Verbreiterung der kristallinen GaN-Kolumnen führt. Allerdings führt diese Zunahme, im Gegensatz zu den bei großem III/V-Verhältnis gewachsenen Proben, nicht zur Ausbildung eines geschlossenen Films bei $T_S = 730\text{ °C}$. Offensichtlich reicht die thermische Aktivierung der Oberflächendiffusion nicht aus, um die Reduzierung der Mobilität, infolge der Stickstoffbedeckung bei dem kleineren III/V-Verhältnis, zu kompensieren. Dies ist auch, bei den von Zywiets, Neugebauer und Scheffler, für die Diffusion von Ga-Adatomen, berechneten Barrieren von etwa 1 eV, zu erwarten (siehe Kapitel VI.3.2). Vergleicht man die Breite der Kolumnen in Abb. VI.23.b mit der Ausdehnung der Kristallite in Abb. VI.22.a, so ergibt sich eine Abnahme der effektiven Diffusionslänge um etwa eine Größenordnung, wenn die Laserpulsenergie von $E_{Puls} = 0.9\text{ mJ}$ auf $E_{Puls} = 2.0\text{ mJ}$ und der N_2 -Druck von $p_{N_2} = 0.03\text{ mbar}$ auf $p_{N_2} = 0.08\text{ mbar}$ ansteigt.

Der Galliumüberschuß, der bei der EDX-Untersuchung der in Abb. VI.23 gezeigten Proben gefunden wurde, läßt sich wie in Kapitel VI.3.2.a schon diskutiert mit dem Einbau von Gallium, in die Zwischenräume von kristallinen Kolumnen, erklären. Zieht man diesen Effekt in Betracht, und geht man von einer Desorptionsrate des Galliums bei RT von nahe Null aus, so folgt aus dem Stickstoffdefizit der bei RT gewachsenen GaN-Schicht von 20 % ein Verhältnis der Ga- zu N-Flüsse bei $E_{Puls} = 2.0\text{ mJ}$ von etwa 1. Wäre der Strom der Ga-Atome auf die Schichtoberfläche größer als der Strom der angeregten Stickstoffatome oder -moleküle, so müßten auf der Oberfläche größere Mengen reines Gallium in Form von Tropfen zu finden sein, was nicht der Fall war. Andererseits kann auch der Fluß der Stickstoffspezies nicht viel größer als der Strom der Galliumatome sein, da in diesem Fall die Ga-Atome sich sofort mit dem Stickstoff verbinden und die bei RT gewachsene Schicht keinen Galliumüberschuß zeigen dürfte.

Vergleicht man die Wachstumsraten der in Tab. VI.8 aufgeführten Proben mit den entsprechenden Werten in Tab. VI.9 so erkennt man, daß die in Abb. VI.23 dargestellten Proben mit ungefähr der zehnfachen Geschwindigkeit gewachsen wurden als die Proben in Abb. VI.22. Wie in Kapitel V.2.3 erörtert wurde kann, bei der Zunahme der Depositionsrate über einen gewissen Wert, ein Übergang von 2D- zu 3D-Wachstum erfolgen. Dieser Fall tritt ein, wenn die Adatome auf der Schichtoberfläche durch die nachfolgenden Atome bedeckt werden, bevor sie durch Diffusion an geeigneten Stellen eingebaut werden können. Der Übergang vom 2D-Wachstum in Abb. VI.22.a und Abb. VI.22.b zum 3D-Wachstum in Abb. VI.23.b und Abb. VI.23.c läßt sich jedoch nur auf das unterschiedliche Diffusionsverhalten

der Ga-Adatome bei Ga- und N-reichen Wachstumsbedingungen zurückführen. Bei einem durch zu hohe Depositionsraten bedingten 3D-Wachstum wäre nämlich mit dem Wachstum einer ungeordneten nanokristallinen Schicht zu rechnen und nicht mit dem beobachteten kolumnaren Wachstum.

VI.3.4 GaN-Wachstum auf Saphir (0001) und 6H-SiC (0001)

In diesem letzten Teilkapitel von Kapitel VI soll nun der Einfluß des Substratmaterials auf die Eigenschaften der GaN-Schichten untersucht werden. Die Untersuchung beschränkt sich auf zwei Substratmaterialien, nämlich Si-face 6H-SiC (0001) und Saphir (0001). Wie in Kapitel III schon dargelegt wurde, weist 6H-SiC (0001) im Vergleich zu Saphir (0001) eine geringere Gitterfehlانpassung bezüglich des wurzitischen Galliumnitrids auf. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, daß die kristalline Qualität von GaN-Schichten die auf 6H-SiC (0001) gewachsen werden besser ist als die von Proben, die unter gleichen Bedingungen auf Saphir (0001) hergestellt wurden. Um diesen Effekt zu untersuchen wurden GaN-Schichten auf Saphir (0001) und auf Si-face 6H-SiC (0001) gewachsen. Die SiC-Substrate wiesen eine p-Dotierung, mit einer Löcherkonzentration von $8.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf. In beiden Fällen erfolgte das Wachstum unter Ga-reichen Bedingungen.

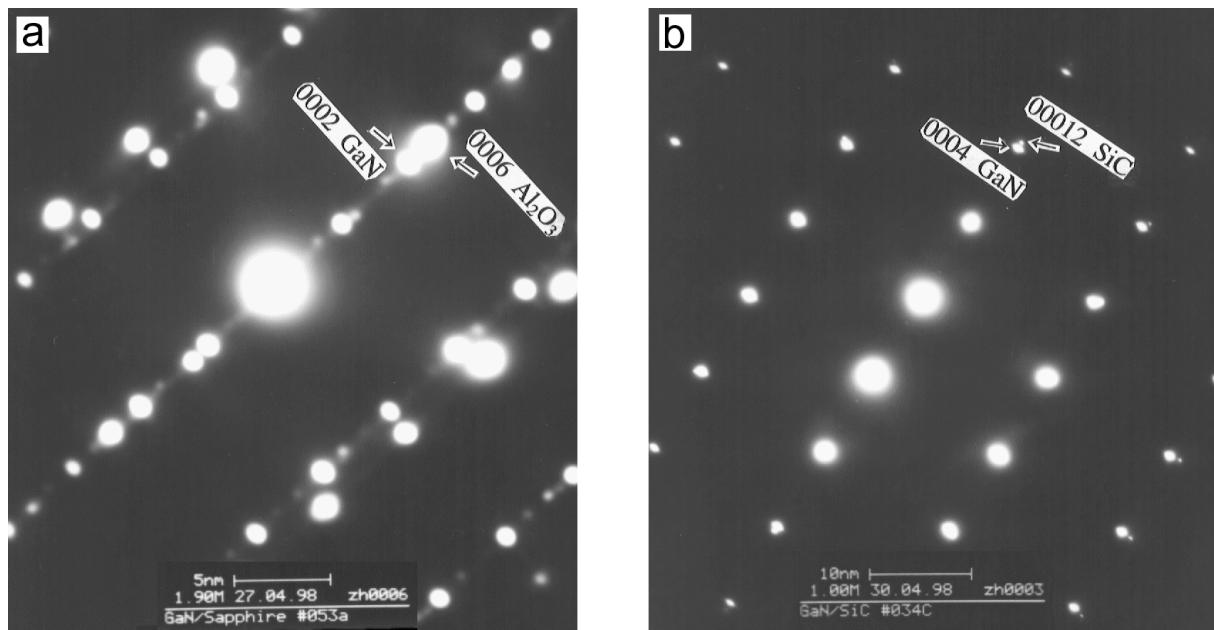


Abb. VI.24: a) TED-Bild der Übergangsregion zwischen dem Saphir (0001)-Substrat und GaN-Schicht von Probe #053a. Der (0002)-Reflex der GaN-Schicht und der (0006)-Reflex des Saphirs sind markiert. b) TED-Bild der Übergangsregion zwischen 6H-SiC (0001)-Substrat und GaN-Schicht von Probe #053c. In der Aufnahme ist der (0004)-Reflex von GaN und der (00012)-Reflex von 6H-SiC hervorgehoben.

Die kristalline Qualität beider Proben wurde mittels Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM), Transmissionselektronen-Beugung (TED) und Messungen der Rockingkurven-Halbwertsbreite untersucht. Apparative Details zu den TEM- und TED-Messungen sind in Referenz [49] aufgeführt. Abb. VI.24 zeigt die Elektronenbeugungsbilder einer auf Saphir (#053a) und einer auf 6H-SiC (#053c) gewachsenen GaN-Schicht. Die Wachstumsbedingungen waren für beide Proben identisch und können aus Tab. VI.6

entnommen werden. Die Beugungsbilder wurden jeweils im Übergangsbereich zwischen GaN-Schicht und Substrat aufgenommen, wobei im Fall von Probe #053a die Projektion entlang der $[1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$ -Richtung und bei #053c entlang der $[1\bar{2}10]_{\text{GaN}}$ -Richtung erfolgte. Aus den Aufnahmen ergeben sich folgende Relationen für die Orientierung zwischen GaN-Schicht und Substrat:

#053a: $[1\bar{2}10]_{\text{GaN}} \parallel [1\bar{1}00]_{\text{Saphir}}$
 $(0001)_{\text{GaN}} \parallel (0001)_{\text{Saphir}}$

#053c: $[1\bar{2}10]_{\text{GaN}} \parallel [1\bar{2}10]_{6\text{H-SiC}}$
 $(0001)_{\text{GaN}} \parallel (0001)_{6\text{H-SiC}}$

Diese Relationen sind, unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse bei hexagonalen Kristallsystemen, äquivalent zu den in Kapitel III.1 diskutierten epitaktischen Relationen zwischen GaN und Saphir bzw. GaN und 6H-SiC. In Abb. VI.25.a und b sind TEM-Kontrastaufnahmen der Querschnitte beider Proben zu sehen. Für die Aufnahmen wurden die Proben senkrecht zur $[1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$ -Richtung gespalten. Qualitativ bieten beide Aufnahmen das gleiche Bild. Durchstoß-Versetzungen, die ihren Ursprung am Übergang zwischen GaN-Schicht und Substrat haben, verlaufen senkrecht zur Substratoberfläche durch die GaN-Schicht.

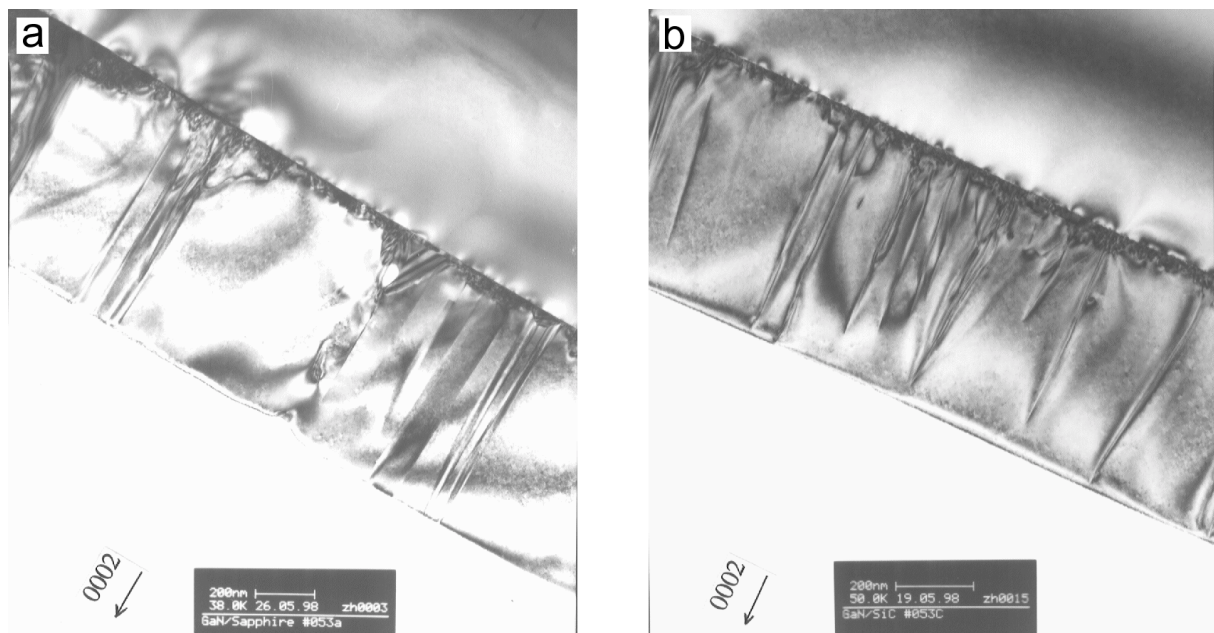


Abb. VI.25: a) TEM-Kontrastaufnahme des Querschnitts senkrecht zur $[1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$ -Richtung von Probe #053a GaN/Saphir (0001). b) TEM-Kontrastaufnahme senkrecht zur $[1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$ -Richtung von Probe #053c GaN/6H-SiC (0001). Die $\langle 0002 \rangle$ -Richtung des GaN-Films ist in beiden Bildern durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Eine quantitative Analyse der Durchstoß-Versetzungen ergibt für #053a eine Versetzungsdichte von $1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ und für #053c eine Versetzungsdichte von $4.0 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Damit liegen die Werte der Versetzungsdichten für beide Proben in der Größenordnung, die man aufgrund der Gitterfehlانpassung zwischen GaN und 6H-SiC, bzw. aufgrund der Ausbildung eines Koinzidenz-Gitters zwischen GaN und Saphir erwartet (s. Kapitel III.1). Stufenversetzungen bilden mit etwa 70 % den häufigste Versetzungstyp gefolgt von

gemischten Versetzungen (Stufen-Schrauben-Versetzungen) und Schraubenversetzungen. Ähnliche Häufigkeitsverteilungen der einzelnen Versetzungstypen wurden von Powell et al. bei der Untersuchung von MBE-Proben [48] und von Rouviere et al. bei der Analyse von MBE- und MOCVD-Proben [50] festgestellt. Neben den Durchstoß-Versetzungen findet man bei Probe #053a noch planare Defekte in Form von Inversionsdomänen, mit einer Dichte von $4.0 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Insgesamt weisen GaN-Filme, die auf 6H-SiC (0001) gewachsen wurden eine geringer Versetzungsdichte auf, als Filme die auf Saphir (0001) gewachsen wurden.

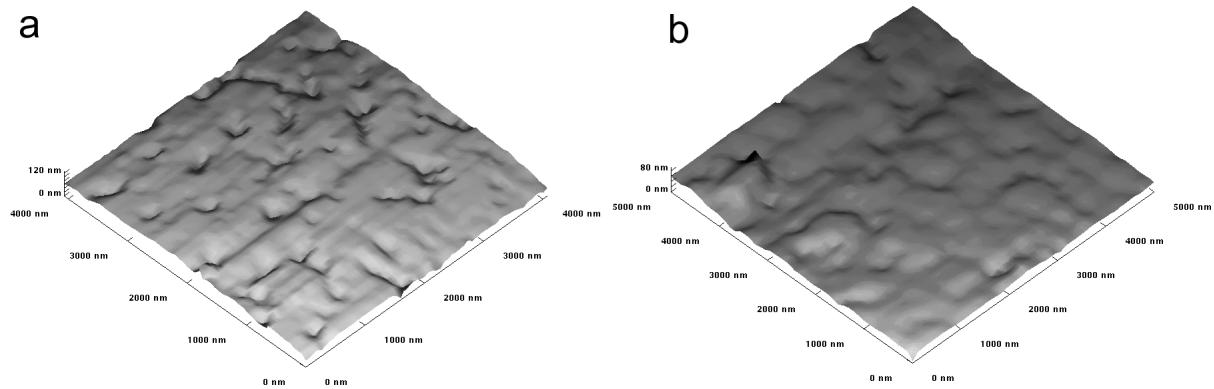


Abb. VI.26: **a)** AFM-Oberflächenbild der Proben #053a. Es wurde ein Bereich von $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ analysiert. Die ermittelte RMS-Rauigkeit betrug 14.6 nm . **b)** AFM-Oberflächenbild der Probe #053c. Die analysierte Fläche betrug $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. Der Wert der RMS-Rauigkeit lag bei 9.6 nm . In beiden Fällen erfolgte die Messung im contact mode unter UHV-Bedingungen. Man beachte die unterschiedliche Höhenskalierung in den beiden Teilbildern.

Probe	$E_{\text{Puls}} [\text{mJ}]$	$p_{\text{N}_2} [\text{mbar}]$	$T_S [^\circ\text{C}]$	$\Omega_{\text{FWHM}} [\text{arcmin}]$
#036c	1.2	0.03	730	10.0
#042c	1.0	0.03	740	11.6
#053c	1.3	0.09	740	13.3

Tab. VI.10: Wachstumsbedingungen und Rocking-Kurven-Halbwertsbreiten von GaN-Schichten, die auf 6H-SiC (0001) unter Ga-reichen Bedingungen gewachsen wurden. Alle aufgelisteten Experimente wurden bei $A_{TS} = 9 \text{ cm}$ durchgeführt.

In Abb. VI.26.a und b sind AFM-Oberflächenaufnahmen von #053a und #053c mit der jeweiligen Angabe der Oberflächenrauigkeit in RMS-Werten (root mean square) zu sehen. Man erkennt, daß die auf Saphir gewachsene GaN-Probe mit einem Wert von 14.6 nm eine um etwa 50 % größere Rauigkeit aufweist als der auf 6H-SiC abgeschiedene Film mit einem Wert von 9.6 nm . Im Gegensatz zur Versetzungsdichte und Oberflächenrauigkeit zeigt sich, bezüglich der Halbwertsbreite der Rockingkurven, kein Unterschied zwischen Probe #053a und #053c, wie man an Hand der in Tab. VI.4 und Tab. VI.10 aufgeführten Werte erkennen kann. Offensichtlich ist der Grad der Verkippung der Kristallebenen, in benachbarten Bereichen bei beiden Proben sehr ähnlich. Vergleicht man jedoch die Rockingkurven-Halbwertsbreiten der, unter Ga-reichen Bedingungen auf Saphir gewachsenen, GaN-Schichten in Tab. VI.4 mit den entsprechenden Werten in Tab. VI.10, so findet man im Mittel deutlich kleinere Halbwertsbreiten beim Wachstum auf 6H-SiC.

Als Fazit kann festgehalten werden, daß unter Ga-reichen Bedingungen epitaktisches Wachstum auf beiden Substraten erfolgt. Wobei die kristallinen Eigenschaften der auf Si-face 6H-SiC (0001) gewachsen GaN-Schichten deutlich besser sind, als die entsprechenden Eigenschaften von GaN-Schichten die auf Saphir (0001) gewachsen wurden.

VII Zusammenfassung

VII.1 Der LIRE-Prozess

In dieser Arbeit wurde ein neues laserinduziertes Wachstumsverfahren für epitaktische Gruppe III-Nitrid-Halbleiterschichten untersucht. Die sogenannte laserinduzierte reaktive Epitaxie (LIRE). Sie basiert auf der Ablation eines reinen Gruppe III-Metall-Targets, mittels eines Pikosekunden-Nd:YAG-Lasersystems, in einer molekularen Stickstoffatmosphäre. Das Lasersystem sendet Lichtpulse mit einer Dauer von $\tau_{Puls} = 30 \text{ psec}$ und einer Pulsenergie im Bereich $E_{Puls} = 1 - 3 \text{ mJ}$, bei einer Repetitionsrate von $\nu_{Rep} = 2000 \text{ Hz}$, aus. Der Wachstumsprozeß wird in einer UHV-Kammer durchgeführt. Über ein Quarzfenster erfolgt die Einkopplung der Laserstrahlung, die mit einem Linsensystem auf das Target fokussiert wird. In einem Abstand von $A_{TS} = 7 - 9 \text{ cm}$ vom Target wird ein beheizbares Substrat positioniert. Durch die Wahl des Pikosekunden-Nd:YAG-Lasersystems wurde die Tendenz zur Ablation von Droplets und deren Einbau in die Nitridschicht, gegenüber der Verwendung von Laserpulsen mit einer Dauer von $\tau_{Puls} = 10 \text{ nsec}$ und einer Pulsenergie von $E_{Puls} = 100 \text{ mJ}$, reduziert.

Die Untersuchung des Verfahrens erfolgte zum einen durch spektroskopische Messungen, zum anderen durch Wachstumsexperimente, bei denen GaN-Filme auf Saphir (0001)- und SiC (0001)-Substraten abgeschieden wurden. Die Wachstumsrate der GaN-Schichten hängt ab von der Pulsspitzenleistung Φ bzw. bei konstantem Strahlradius r_S von der Pulsenergie E_{Puls} , vom Stickstoffdruck p_{N_2} , von der Substrattemperatur T_S sowie vom Abstand zwischen Target und Substrat A_{TS} . Für signifikantes Schichtwachstum sind zwei Schwellenwerte von Bedeutung. Erstens muß Φ auf der Targetoberfläche den Wert überschreiten, der für die Bildung eines laserinduzierten Plasmas benötigt wird. Zweitens muß p_{N_2} groß genug sein um einerseits die Bildung einer Schockwelle in der Stickstoffatmosphäre zu ermöglichen, andererseits um eine Thermalisierung der Ga- und N-Spezies zu bewirken. Die Bildung des laserinduzierten Plasmas und der Schockwelle ermöglichen die Dissoziation des molekularen Stickstoffs, durch die Thermalisierung werden Sputterprozesse auf der GaN-Oberfläche unterdrückt.

Mit Hilfe der stationären Modelle für die Laserablation und der Taylor-Sedov-Theorie für Punktexplosionen in einem Gas wurden die experimentellen Ergebnisse interpretiert. Dabei galt ein besonders Augenmerk dem Ablationsprozeß mit Pikosekunden-Laserpulsen. Die üblichen stationären Modelle gehen davon aus, daß die Elektronendichte in dem durch die Laserablation erzeugten Plasma kleiner bzw. ungefähr gleich der kritischen Dichte ist. Bei der Laserablation mit Pikosekunden-Laserpulsen muß man jedoch, aufgrund der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Plasmas, im Bereich $v_p \approx 10^3 \text{ m/sec}$, von einer Elektronendichte ausgehen die, während der Wechselwirkungszeit mit dem Laserpuls, etwa beim zehnfachen Wert der kritischen Dichte liegt. In einem *modifizierten stationären Modell* (MSM) wurde diesem Umstand Rechnung getragen. Obwohl eine Reihe von Voraussetzungen für die Gültigkeit einer stationären Betrachtung, bei der Ablation mit Pikosekunden-Laserpulsen, nur ungenügend erfüllt sind stimmen die mit dem MSM berechneten Werte, für die pro Puls abgetragene Materiemenge und die Expansionsenergie des Plasmas, gut mit den experimentellen Daten überein.

Das laserinduzierte Plasma breitet sich zunächst nach einem $\cos^n(\vartheta)$ -Gesetz aus. Ab einem molekularen Stickstoffdruck von $p_{N_2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ erzeugt das expandierende Plasma in der Stickstoffatmosphäre eine Schockwelle. Die Temperaturen hinter der Schockfront erreichen

dabei Werte, die für die Dissoziation des molekularen Stickstoffs ausreichen. Aus der Taylor-Sedov-Theorie für sphärische Schockwellen folgt, bei den während der Wachstums-experimente typischerweise herrschenden Drücken, eine Thermalisierung der Schockwelle nach einer Strecke von $\approx 10^{-2} \text{ m}$. Nach der Thermalisierung sollten sich die Gallium- und Stickstoff-Spezies isotrop durch Diffusion ausbreiten. Die beobachteten Wachstumsraten lassen sich jedoch nicht mit einer isotropen Ausbreitung in Einklang bringen. Vielmehr scheinen sich die bei der Laserablation erzeugten Gallium- und Stickstoff-Spezies nach einem $\cos(\vartheta)$ -Gesetz auszubreiten.

Bei der Variation von Φ und p_{N_2} wird nicht nur die Wachstumsrate, sondern auch das Mengenverhältnis der laserinduzierten Gallium- und Stickstoff-Spezies zueinander verändert. Mit zunehmender Pulsspitzenleistung Φ bei konstantem Strahlradius r_s nimmt infolge der Erschöpfung der im Absorptionsvolumen enthaltenen Materie das III/V-Verhältnis ab. Bei steigendem N_2 -Druck nimmt ebenfalls das III/V-Verhältnis ab, solange bis die Expansionsenergie des Target-Plasmas vollständig für die Dissoziation der Stickstoffmoleküle aufgebraucht wurde.

VII.2 Eigenschaften der GaN-Schichten

Die mittels LIRE auf Saphir (0001) und 6H-SiC (0001) gewachsenen GaN-Schichten weisen alle die thermodynamisch stabile, wurzitische Phase auf, und zwischen den Kristallachsen der Substrate und der GaN-Schichten bestehen die bekannten *epitaktischen* Relationen. Bei der Variation der Wachstumsparameter E_{Puls} und p_{N_2} treten zwei Wachstumsgebiete auf. Liegt die Pulsenergie in dem Bereich $E_{\text{Puls}} = 0.8 - 1.3 \text{ mJ}$ und der Stickstoffdruck im Bereich $p_{\text{N}_2} = 10^{-3} - 0.1 \text{ mbar}$ so zeigen die GaN-Schichten eine glatte, geschlossene Schichtmorphologie, und das Verhältnis zwischen N und Ga liegt bei ungefähr 1. Außerhalb dieses Wachstumsgebiets haben die Nitridschichten eine nanokristalline, kolumnare Struktur und weisen ein Stickstoffdefizit auf.

Diese beiden Wachstumsbereiche sind eine Folge unterschiedlicher III/V-Verhältnisse sowie des unterschiedliche Diffusionsverhaltens von Ga-Adatomen auf einer GaN-Oberfläche mit starker bzw. schwacher Galliumbedeckung. Im ersten Bereich ist das III/V-Verhältnis groß und die Oberfläche der wachsenden GaN-Schichten stark mit Ga-Adatomen bedeckt, dadurch sind die Diffusionsbarrieren für Ga-Adatome recht klein und ein zweidimensionaler Wachstumsmodus wird begünstigt, der zur beobachteten Schichtmorphologie führt. Außerhalb dieses Bereichs ist das III/V-Verhältnis so klein, daß die GaN-Oberfläche nur schwach mit Gallium bedeckt ist. In diesem Fall sind die Diffusionsbarrieren hoch und die eingeschränkte Mobilität der Ga-Adatome führt zu dreidimensionalem Wachstum.

Die Eigenschaften der mittels LIRE gewachsenen GaN-Schichten, wie z. B. Versetzungsdichte, Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit, zeigen äquivalente Werte wie Proben die unter vergleichbaren Bedingungen mit MBE oder MOCVD hergestellt wurden. Folglich ist das LIRE-Verfahren eine, zu den etablierten Herstellungsprozessen für epitaktische Gruppe III-Nitridfilme, gleichwertig Wachstums-methode.

VIII Literaturverzeichnis

Kapitel I

- [1] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L797 (1995)
- [2] S. Nakamura, Mater. Res. Soc. Proc. **449**, 1135 (1996)
- [3] R. F. Xiao, X. W. Sun, Z. F. Li, N. Cue, H. S. Kwok, Q. Z. Liu, S. S. Lau, J. Vac. Sci. Technol. A **15**(4), 2207 (1997)
- [4] P. Verardi, M. Dinescu, C. Gerardi, L. Mirengi, V. Sandu, Appl. Surf. Sci. 109/110, 371 (1997)
- [5] D. Cole, J. G. Lunney, F. P. Logue, J. F. Donegan, J. M. D. Coey, Mater. Sci. Eng. B**48**, 239 (1997)
- [6] D. Feiler, R. S. Williams, A. A. Talin, H. Yoon, M. S. Goorsky, J. Crystal Growth **171**, 12 (1997)
- [7] M. Schaller, Lasergestützte Abscheidung dünner Edelmetallschichten zum Heißgas-korrosionsschutz für Molybdän, Dissertation, Fakultät für Konstruktions- und Fertigungstechnik der Universität Stuttgart (1998)
- [8] M. Gross, G. Henn, H. Schröder, Mater. Sci. Eng. B **50**, 16 (1997)
- [9] Yu. V. Afanasyev, O. N. Krokhin, G. V. Sklizkov, IEEE J. Quantum El. **QE-2**, 483 (1966)
- [10] A. Caruso, R. Gratton, Plasma Phys. **10**, 867 (1968)
- [11] G. Taylor, Proc. R. Soc. A **201**, 159 (1950)
- [12] L. I. Sedov, Similarity and dimensional methods in mechanics, CRC Press (1993)

Kapitel II

- [1] S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B **10** (4), 1237 - 1266 (1992)
- [2] F. A. Ponce and D. P. Bour, Nature Vol. **386**, 351 - 359 (1997)
- [3] J. W. Orton and C. T. Foxon, Rep. Prog. Phys. **61**, 1 - 75 (1998)
- [4] J. A. McDonald, III-Vs Rev. Vol. 9, No 4, 57 - 59 (1996)
- [5] O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2653-2710 (1998)
- [6] S. N. Mohammad and H. Morkoc, Prog. Quant. Electr. Vol. 20, No. 5/6, pp. 361 - 525 (1996)
- [7] A. Y. Polyakov, M. Shin, M. Skowronski, D. W. Greve, R. G. Wilson, A. V. Govorkov, and R. M. Desrosiers, J. Electron Mater. **26**, 237 (1997)
- [8] V. Venzin, S. Yatagai, H. Shiraki and S. Uda, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1483 (1997)
- [9] C. H. Wie, Z. Y. Xie, J. H. Edgar, K. C. Zeng, J. Y. Lin, H. X. Jiang, C. Ignatiev, J. Chaudhuri and D. N. Braski, MRS Internet J. Nitride semicond. Res. **4S1**, G3.79 (1999)
- [10] C. Ronning, E. Dreher, H. Feldermann, M. Gross, M. Sebastian, H. Hofsäss, Diamond and Related Materials **6**, 1129 - 1134 (1997)
- [11] F. Fischer and F. Schröter, Ber. Deutsch Chem. Ges. **43**, 1465 (1910)

- [12] O. A. Neumüller, Römpps Chemie-Lexikon, Frankh'sche Verlagshandlung Stuttgart 1988
- [13] J. H. Edgar (ed), Properties of Group III Nitrides (EMIS Datareviews Series 11) (London: INSPEC, IEE) (1994)
- [14] I. Groczyca, N. E. Christensen, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun and M. Bockowski, Solid State Commun. 79, 1033 (1991)
- [15] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J. P. Itie, A. San Miguel, I. Grzegory and A. Polian, Phys. Rev. B 45, 83 (1992)
- [16] A. Munoz and K. Kunc, Phys. Rev. B 44, 10372 (1991)
- [17] K. Lischka, Brazilian Journal of Physics, vol. 27/A, 80-87 (1997)
- [18] J. Holst, A. Hoffmann, I. Broser, T. Frey, B. Schottker, D.J. As, D. Schikora, K. Lischka, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G2.3 (1999).
- [19] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst. B 25, 925 (1969)
- [20] R. J. Dieter, Defekte bei der Heteroepitaxie von Galliumarsenid auf Silizium, Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Stuttgart (1993)
- [21] T. Metzger, Strukturelle Charakterisierung von Gruppe-III Nitriden, Dissertation, Lehrstuhl für Angewandte Mineralogie und Geochemie, Technische Universität München (1997)
- [22] J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano and C. Wetzel (eds.), Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors (EMIS Datareviews Series No. 23) (London: INSPEC, IEE), p 473 (1999)
- [23] O. Madelung (ed), Semiconductors-Basic Data, 2nd revised Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996)
- [24] J. Karpinsky, J. Jun and S. Porowski, J. Crystal Growth 66, 1 (1984)
- [25] O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehler, A. Bergmaier and G. Dollinger, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 3532 (1996)
- [26] J. R. Mileham, S. J. Pearton, C. R. Abernathy and J. D. MacKenzie, Appl. Phys. Lett 67 (8), 1119 (1995)
- [27] A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, J. E. Northrup, Appl. Phys. Lett. 72 (14), 2114 (1998)
- [28] Q. X. Guo, O. Kato, and A. Yoshida, J. Electrochem. Soc. 139, 2008 (1992)
- [29] J. R. Mileham, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, R. J. Shul and S. P. Kilcoyne, J. Vac. Sci. Technol. A 14 (3), 836 (1996)
- [30] C. Youtsey, I. Adesida, L. T. Romano and G. Bulman, Appl. Phys. Lett. 72, 560 (1997)
- [31] L.-H. Peng, C.-W. Chuang, J.-K. Ho, C.-N. Huang and C.-Y. Chen, Appl. Phys. Lett. 63, 939 (1998)
- [32] A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M. -S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, J. E. Northrup, Appl. Phys. Lett. 72, 2114 (1998)
- [33] J. L. Rouviere, J. L. Weyher, M. Seelmann-Eggebert, S. Porowski, Appl. Phys. Lett. 73, 668 (1998)
- [34] Tosja K. Zywiets, Jörg Neugebauer, Matthias Scheffler, Appl. Phys. Lett. 74, 1695 (1999)

- [35] C. Wetzel, T. Suski, J. W. Ager III, E. R. Weber, E. E. Haller, S. Fischer, B. K. Meyer, R. J. Molnar, and P. Perlin, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3923 (1997)
- [36] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, R10024 (1997)
- [37] H.S. Kim, J.Y. Lin, H.X. Jiang, W.W. Chow, A. Botchkarev, H. Morkoc, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G3.3 (1999).
- [38] J. S. Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz and A. Hangleiter, *Mater. Res. Symp. Proc.* **482**, 513 (1998)
- [39] M. J. Murphy, B.E. Foutz, K. Chu, H. Wu, W. Yeo, W.J. Schaff, O. Ambacher, L.F. Eastman, T.J. Eustis, R. Dimitrov, M. Stutzmann, W. Rieger, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G8.4 (1999)
- [40] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, W. J. DeSisto, R. J. Gorman, *J. Appl. Phys.* **84**(4), 1998 (1998)

Kapitel III

- [1] F. Briegleb and A. Geuther, *Ann. Chem.* **123**, 228 (1862)
- [2] F. Fischer and F. Schröter, *Ber. Deutsch Chem. Ges.* **43**, 1465 (1910)
- [3] W. C. Johnson, J.B. Parsons and M. C. Crew, *J. Phys. Chem.* **26**, 2651 (1932)
- [4] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969)
- [5] I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski, S. Krukowski, M. Wroblewski B. Lucznik and S. Porowski, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 639 (1995)
- [6] S. Zembutsu and M. Kobayashi, *Thin Solid Films* **129**, 289 (1985)
- [7] T. D. Moustakas, T. Lei and R. J. Molnar, *Physica B* **185**, 39 (1993)
- [8] M. Morita, S. Isogai, N. Shimizu, K. Tsubouchi and N. Mikohiba **19**, L173 (1981)
- [9] C. Ronning, E. Dreher, H. Feldermann, M. Sebastian, J. Zweck, R. Fischer and H. Hofsäss, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **449**, 331 (1997)
- [10] O. Aktas, W. Kim, Z. Fan, A. E. Botchkarev, A. Salvador, S. N. Mohammad, B. Sverdlov and H. Morkoc, *Electron. Lett.* **31**, 1389 (1995)
- [11] J. M. Redwing, D. A. S. Loeber, N. G. Anderson, M. A. Tischler and J. S. Flynn, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2068 (1996)
- [12] I. V. Markov, *Crystal Growth for Beginners*, p. 281, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 1996
- [13] A. R. West, *Solid State Chemistry*, p36, John Wiley & Sons Ltd. 1985
- [14] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. Götz, N. M. Johnson, H. I. Helava, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* **68** (7), 917 (1996)
- [15] C. R. Miskys, M. K. Kelly, O. Ambacher, M. Stutzmann, MOCVD-Homoepitaxie auf Freitragenden HVPE-GaN Substraten, Vortrag auf dem 14. Workshop des DGKK-Arbeitskreises „Epitaxie von III/V-Halbleitern“ 8.-9.12.1999 Max-Planck-Institute Stuttgart-Büsnau
- [16] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, T. S. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1), 73 (1996)

- [17] T. Warren Weeks, Jr., M. D. Bremser, K. S. Ailey, E. Carlson, W. G. Perry, R. F. Davis, Appl. Phys. Lett. **67** (3), 401 (1995)
- [18] R. C. Powell, N. -E. Lee, Y. -W. Kim, J. E. Greene, J. Appl. Phys. **73** (1), 189 (1993)
- [19] T. Metzger, Strukturelle Charakterisierung von Gruppe-III Nitriden, Dissertation Technische Universität München 1997
- [20] S. Kaiser, H. Preis, W. Gebhardt, O. Ambacher, H. Angerer, M. Stutzmann, A. Rosenauer and D. Gerthsen, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 84 (1998)
- [21] F. R. Chien, X. J. Ning, S. Stemmer, P. Pirouz, M. D. Bremser, R. F. Davis, Appl. Phys. Lett. **68**, 2678 (1996)
- [22] H. Morkoc, Nitride Semiconductors and Devices, p.88, Springer-Verlag 1999
- [23] S. Nakamura, Japan. J. Appl. Phys. A **10**, L1705 (1991)
- [24] H. C. Lee, K. Y. Lee, Y. J. Yong, J. Y. Lee and G. H. Kim, Thin Solid Films **271**, 50 (1995)
- [25] O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2653 (1998)
- [26] H. Angerer, O. Ambacher, R. Dimitrov, Th. Metzger, W. Rieger, M. Stutzmann, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **1**, 15 (1996)
- [27] G. Guo, O. Kato, A. Yoshida, J. Appl. Phys. **73**, 7969 (1993)
- [28] T. Matsuoka, N. Yoshimoto, T. Sasaki, A. Katsui, J. Electron. Mater. **21**, 157 (1992)
- [29] H. Ammano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989)
- [30] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L139 (1992)
- [31] M. A. L. Johnson, S. Fujita, W. H. Rowland Jr., K. A. Bowers, W. C. Hughes, Y. W. He, N. A. El-Masry, J. W. Cook Jr., J. F. Schetzina, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 2349 (1996)
- [32] W. E. Hoke, P. J. Lemonias, D. G. Weir, J. Crystal Growth **111**, 1024 (1991)
- [33] A. F. Wright, J. Appl. Phys. **82**, 2833 (1997)
- [34] U. Rössner, D. Brun-Le Cunff, A. Barski, B. Daudin, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 2655 (1996)
- [35] H. Lueth, Surfaces and Interfaces of Solid Materials, 3rd edn. Springer-Verlag 1995
- [36] J. M. Van Hove, G. Carpenter, E. Nelson, A. Wowchak, P. P. Chow, J. Crystal Growth **164**, 154 (1996)
- [37] N. X. Nguyen, C. Nguyen, D. E. Grider, Electr. Lett. **34**, 309 (1998)
- [38] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornsteiner, E. Riha, G. Fischerauer, Appl. Phys. Lett. **72**, 2400 (1998)
- [39] M. A. L. Johnson, Z. Yu, J. D. Brown, F. A. Koeck, N. A. El-Masry, H. S. Kong, J. A. Edmond, J. W. Cook Jr., J. F. Schetzina, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4**, 9 (1999)
- [40] H. P. D. Schenk, U. Kaiser, G. D. Kipshidze, A. Fissel, J. Kräußlich, H. Hobert, J. Schulze, Wo. Richter, Mater. Sci. Eng. B **59**, 84 (1999)
- [41] W. -L. Chen, R. L. Gunshor, Jung Han, K. Higashimine, N. Otsuka, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **5S1**, W3.30 (2000)

[42] O. Ambacher, R. Dimitrov, D. Lentz, T. Metzger, W. Rieger, M. Stutzmann, J. Crystal Growth **167**, 1 (1996)

[43] Ashraful G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, R. Ishigami, J. Crystal Growth **212**, 379 (2000)

Kapitel IV

[1] H. M. Smith, A. F. Turner, Appl. Opt. **4**, 147 (1965)

[2] Table of Periodic Properties of the Elements, Sargent-Welch Scientific Company, 7300 Linder Avenue, Skokie, Illinois 60077

[3] J. R. Wright, Proc. Phys. Soc. **84**, 41 (1964)

[4] H. S. Kwok, H. S. Kim, D. H. Kim, W. P. Shen, X. W. Sun, R. F. Xiao, Appl. Surf. Sci. 109/110, 595 (1997)

[5] H. Opower, W. Press, Z. Naturforschung 21a, 344 (1966)

[6] A. Lenk, B. Schultrich, T. Witke, Proceedings of the 6th European Conference on Laser Treatment of Materials ECLAT 96 Vol. 2, 531 (1996)

[7] G. Koren, A. Gupta, R. J. Baseman, M. I. Lutwyche, R. B. Laibowitz, Appl. Phys. Lett. **55**(23), 2450 (1989)

[8] H. L. Spindler, R. M. Gilgenbach, J. S. Lash, Appl. Phys. Lett. **68**(23), 3245 (1996)

[9] R. P. van Ingen, R. H. J. Fastenau, E. J. Mittemeijer, J. Appl. Phys. **76**(3), 1871 (1994)

[10] M. Winter, WebElements (www.webelements.com), University of Sheffield and WebElements Ltd., UK

[11] D. E. McCarthy, Appl. Opt. (USA) **4**, 317 (1965)

[12] D. F. Heath, P. A. Sacher, Appl. Opt. (USA) **5**, 937 (1966)

[13] H. Tang, J. B. Webb, Appl. Phys. Lett. **74** (16), 2373 (1999)

[14] M. E. Lin, S. Strite, A. Agarwal, A. Salvador, G. L. Zhou, N. Teraguchi, A. Rockett, H. Morkoc, Appl. Phys. Lett. **62** (7), 702 (1993)

[15] R. Iffländer, Festkörperlaser in der Materialbearbeitung

[16] J. Krampe, private Mitteilung

[17] T. Rupp, private Mitteilung

[18] D. R. Walker, C. J. Flood, H. M. van Driel, U. J. Greiner and H. H. Klingenberg, Appl. Phys. Lett. **65**(16), 1992 (1994)

Kapitel V

[1] J. H. Weaver, H. P. R. Frederikse, „Optical Properties of Metals and Semiconductors“ in „Handbook of Chemistry and Physics“ 80th Edition 1999-2000

[2] R. Kofman, P. Cheyssac, J. Richard, Phys. Rev. B **16**(12), 5216 (1977)

[3] R. Y. Koyama, N. V. Smith, W. E. Spicer, Phys. Rev. B **8**(6), 2426 (1973)

[4] A. G. Mathewson, H. P. Myers, J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 2503 (1972)

- [5] L. G. Schulz, J. Opt. Soc. Am. **47**(1), 64 (1957)
- [6] N. R. Comins, Phil. Mag. **25**(4), 817 (1972)
- [7] A. Yu. Eichis, G. P. Skorniyakov, Opt. Spect. USSR **16**, 86 (1964)
- [8] J. N. Hodgson, Phil. Mag. **7**, 229 (1962)
- [9] E. G. Wilson, S. A. Rice, Phys. Rev. **145**(1), 14555 (1966)
- [10] C. J. Smithells (Ed.), „Metals Reference Book“ 5th Edition, Butterworths & Co. 1976
- [11] B. Hüttner, Proceedings of the 6th European Conference on Laser Treatment of Materials ECLAT 96 Vol. **2**, 637 (1996)
- [12] Table of Periodic Properties of the Elements, Sargent-Welch Scientific Company, 7300 Linder Avenue, Skokie, Illinois 60077 (1979)
- [13] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, p. 5, 8 und 10, Sounders College (1976)
- [14] S. Krishnan, P. C. Nordine, Phys. Rev. B **47**(18), 11780 (1993)
- [15] H. Ehrenreich, H. R. Phillip, B. Seagall, Phys. Rev. **132**, 1918 (1963)
- [16] P. P. Pronko, S. K. Dutta, D. Du, R. K. Singh, J. Appl. Phys **78**(10), 6233 (1995)
- [17] G. Hertz, R. Rompe, „Einführung in die Plasmaphysik und ihre technische Anwendung“, Akademie Verlag Berlin (1965)
- [18] E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, J. Appl. Phys. **85**(8), 4213 (1999)
- [19] Ya. B. Zeldovich, Yu. P. Raizer, Soviet Phys.-JETP **20**, 772 (1965)
- [20] H. Opower, W. Kaiser, H. Puell, W. Heinicke, Z. Naturforschung **22a**, 1392 (1967)
- [21] A. Caruso, R. Gratton, Plasma Phys. **10**, 867 (1968)
- [22] H. Puell, Z. Naturforschung **25a**, 1807 (1970)
- [23] G. Elwert, Z. Naturforsch. **7a**, 432 (1952)
- [24] B. S. Yilbas, Z. Yilbas, N. Akcakoyun, Opt. Laser Technol. **28**(7), 503 (1996)
- [25] J. Dawson, C. Oberman, Phys. Fluids **5**, 517 (1962)
- [26] I. P. Shkarofsky, T. W. Johnston, M. P. Bachynski, Particle Kinetics, Addison Wesley Publ. Co., Reading (1966)
- [27] A. Lenk, B. Schultrich, T. Witke, Proceedings of the 6th European Conference on Laser Treatment of Materials ECLAT 96 Vol. **2**, 531 (1996)
- [28] W. Svendsen, J. Schou, T. N. Hansen, O. Ellegaard, Appl. Phys. A **66**, 493 (1998)
- [29] T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, E-MRS Frühjahrstagung Strasbourg 1999: Posterpräsentation A-V/P9
- [30] D. J. Lichtenwalner, O. Auciello, R. Dat, A. I. Kingon, J. Appl. Phys. **74**(12), 7497, (1993)
- [31] H. Opower, W. Press, Z. Naturforschg. **21 a**, 344 (1966)
- [32] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of thin Films, p. 14, John Wiley & Sons (1994)

- [33] R. K. Singh, D. Bhattacharya and J. Narayan, Appl. Phys. Lett. 57 (19), 2022 (1990)
- [34] Y. Watanabe, M. Tanamura, S. Matsumoto and Y. Seki, J. Appl. Phys. 78 (3), 2029 (1995)
- [35] S. Fähler, M. Störmer, H. U. Krebs, Appl. Surf. Sci. Vol. 109-110, 433 (1997)
- [36] R. Kelly, J. E. Rothenberg, Nucl. Instr. and Meth. B7/8, 755 (1985)
- [37] R. F. Xiao, Appl. Phys. Lett. **67**(7), 1022 (1995)
- [38] T. Szörényi, Z. Kántor, Z. Tóth, P. Heszler, Appl. Surf. Sci. **138-139**, 275 (1999)
- [39] A. Husmann, J. Gottmann, T. Klotzbücher, E. W. Kreutz, Surf. Coat. Technol. **100-101**, 411 (1998)
- [40] R. E. Kidder, Nuclear Fusion **8**, 3 (1968)
- [41] R. E. Kidder, Interaction of Intense Photons and Electron Beams with Plasma, in: Physics of High Energy Density (P. Caldirola, H. Knoepfel eds.), Academic Press, New York und London (1971)
- [42] A. Gupta, B. Braren, K. G. Casey, B. W. Hussey, R. Kelly, Appl. Phys. Lett. 59, 1302 (1991)
- [43] G. Taylor, Proc. R. Soc. **A 201**, 159 (1950)
- [44] L. I. Sedov, Similarity and dimensional methods in mechanics, CRC Press (1993)
- [45] D. A. Freiwald, R. A. Axford, J. Appl. Phys. 46, 1171 (1975)
- [46] Y. A. Zel'dovich, Yu. P. Raizer, „Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena“ Vol. I, pp. 93-101, Academic New York (1966)
- [47] D. A. Freiwald, J. Appl. Phys. 43, 2224 (1972)
- [48] M. A. Hermann, H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy, Springer (1994)
- [49] E. Bauer, Z. Kristallogr. 110, 372 (1958)
- [50] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys. **47**, 399 (1984)
- [51] H. Kallabis, Theoretical Aspects of Crystal Growth, Dissertation Jülich, S. 5
- [52] A. Zangwill, Physics at Surfaces, Cambridge University Press (1988)
- [53] T. Zywietz, J. Neugebauer, M. Scheffler, J. Northrup, C. G. Van de Walle, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 3,26 (1998)
- [54] A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory, J. Appl. Phys. **79**, 3343 (1996)
- [55] S. Krukowski et al., J. Phys. Chem. Solids (UK) Vol. **59**, 289 (1998)
- [56] G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, J. W. Vandersande, J. Phys. Chem. Solids (UK) Vol. **34**, 321 (1973)
- [57] C. R. M. Grovener, H. G. T. Hentzell, D. A. Smith, Acta Metall. **32**, 773 (1984)
- [58] E. J. Tarsa, B. Heying, X. H. Wu, P. Fini, S. P. DenBaars, J. S. Speck, J. Appl. Phys. **82**, 5472 (1997)
- [59] P. S. Peercy, J. Mater. Res. 5, 852 (1990)

Kapitel VI

- [1] H. Z. Sar-El, Rev. Sci. Instr. **38**, 1210 (1967)
- [2] T. Müller, Nitridierungsmechanismen bei der laserinduzierten Molekularstrahlepitaxie von GaN und AlN, Arbeitsbericht Institut für Technische Physik DLR Stuttgart (1998)
- [3] Betriebsanleitung Plasma Process Monitor 421, Firma Balzers: BG800 411 BD/3 (9508)
- [4] Produktinformation für ETA-HR 160-n ETA-HR 300-n Diodenarray-Spektrometer, ATOS GmbH, Robert-Bosch-Str. 14, 64319 Pfungstadt
- [5] Betriebsanleitung für ETASPEK 2.0 Spektrometerprogramm, ATOS GmbH, Robert-Bosch-Str. 14, 64319 Pfungstadt
- [6] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62nd Edition 1981-1982
- [7] W. L. Wiese, M. W. Smith, B. M. Glennon, Atomic Transition Probabilities Volume I, National Bureau of Standards 4 (1966)
- [8] R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, The Identification of Molecular Spectra, Chapman and Hall Ltd (1976)
- [9] A. R. Striganov, N. S. Sventitskii, Tables of Spectral Lines of neutral and ionized Atoms, IFI/Plenum (1968)
- [10] J. M. Van Hove, G. J. Cosimini, E. Nelson, A. M. Wowchak, P. P. Chow, J. Crystal Growth **150**, 908 (1995)
- [11] R. P. Vaudo, J. W. Cook Jr., J. F. Schetzina, J. Crystal Growth **138**, 430 (1994)
- [12] K. R. Chen, J. N. Leboeuf, R. F. Wood, D. B. Geohegan, J. M. Donato, C. L. Liu, A. A. Puretzky, J. Vac. Sci. Technol. A **14**(3), 1111 (1996)
- [13] J. C. S. Kools, J. Appl. Phys. **74**(10), 6401 (1993)
- [14] J. Eichler, H. J. Eichler, Laser-Grundlagen, Systeme, Anwendungen, Springer-Verlag (1990)
- [15] S. Nakamura, G. Fasol, The blue laser diode, Springer, 1997, pp.53-63
- [16] B. Hüttner, M. Gross, T. Rupp, H. Schröder, Appl. Surf. Sci. 154-155, 263 (2000)
- [17] A. Lenk, Komplexe Erfassung der Energie- und Teilchenströme bei der Laserpuls-Ablation von Aluminium mit moderaten Leistungsdichten, Dissertation, TU Dresden 1996
- [18] M. v. Allmen, A. Blatter, Laser-Beam Interactions with Materials, p 158, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995
- [19] N. G. Denisov, Sov. Phys. JETP **4**, 544 (1957)
- [20] T. Zywiets, J. Neugebauer, M. Scheffler, Appl. Phys. Lett. **73**(4), 487 (1998)
- [21] K. G. Lickfeld, Elektronenmikroskopie, Verlag Eugen Ulmer 1979
- [22] T. Metzger, Strukturelle Charakterisierung von Gruppe-III Nitriden, Dissertation, Lehrstuhl für Angewandte Mineralogie und Geochemie, Technische Universität München (1997)
- [23] Matsukawa et al., J. Appl. Phys. **45**, 733 (1974)
- [24] L. J. van der Pauw, Philips Research Reports Vol. 13 No. 1 Feb. (1958)
- [25] J. W. Orton, C. T. Foxon, Group II nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices, Rep. Prog. Phys. **61**, p 15 (1998)

- [26] E. J. Tarsa, B. Heying, X. H. Wu, P. Fini, S. P. DenBaars, J. S. Speck, J. Appl. Phys. **82**, 5472 (1997)
- [27] O. Brandt, H. Yang, K. H. Ploog, Phys. Rev. B **54**, 4432 (1996)
- [28] M. Callahan, M. Harris, M. Suscavage, D. Bliss, J. Bailey, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4**, 10 (1999)
- [29] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. Götz, Appl. Phys. Lett. **68** (1), 57 (1996)
- [30] J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. **69**, 503 (1996)
- [31] K. Saarinen, T. Laine, S. Kuisma, J. Nissilä, P. Hautojärvi, L. Dobrzynski, J. M. Baranowski, K. Pakula, R. Stepniewski, M. Wojdak, A. Wyszomolek, T. Suski, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski, Phys. Rev. Lett. **79**, 3030 (1997)
- [32] X. Zang, P. Kung, A. Saxler, D. Walker, T. Wang, M. Razeghi, Acta Phys. Pol. A **88**, 601 (1995)
- [33] T. Ogino, M. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 2395 (1980)
- [34] K. Saarinen, P. Seppälä, J. Oila, P. Hautojärvi, C. Corbel, O. Briot, R. L. Autombard, Appl. Phys. Lett. **73** (22), 3253 (1998)
- [35] H. Morkoc, Nitride Semiconductors and Devices, p 329, Springer-Verlag 1999
- [36] B. Monemar, J. P. Bergman, I. A. Buyanova, W. Li, H. Amano, I. Akasaki, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **1** 2 (1996)
- [37] H. P. Maruska, J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969)
- [38] M. Ilegems, H. C. Montgomery, J. Phys. Chem. Solids **34**, 885 (1973)
- [39] C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **449**, 861 (1997)
- [40] P. Boguslawski, E. L. Briggs, J. Bernholc, Phys. Rev. B **51**, 17255 (1995)
- [41] N. G. Weimann, L. F. Eastman, D. Doppalapudi, H. M. Ng, T. D. Moustakas, J. Appl. Phys. **83** (7), 3656 (1998)
- [42] H. M. Ng, D. Doppalapudi, R. Singh, T. D. Moustakas, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **482**, 507 (1998)
- [43] E. M. Conwell, V. F. Weisskopf, Phys. Rev. **77**, 388 (1950)
- [44] H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G. Weimann, L. F. Eastman, Appl. Phys. Lett. **73** (6), 821 (1998)
- [45] W. Qian, M. Skowronski, M. D. De Graef, K. Doverspike, L. B. Rowland, D. K. Gaskill, Appl. Phys. Lett. **66**, 1252 (1995)
- [46] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 415 (1988)
- [47] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1705 (1991)
- [48] R. C. Powell, N. -E. Lee, Y. -W. Kim, J. E. Greene, J. Appl. Phys. **73**, 189 (1993)
- [49] H. Zhou, F. Phillipp, M. Gross, H. Schröder, Mater. Sci. Eng. **B68**, 26 (1999)
- [50] J. L. Rouviere, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuillet, O. Briot, Mater. Sci. Eng. **B50**, 61 (1997)

Danksagung

Die Anfertigung einer Dissertation ist ein komplizierter Vorgang, zu dessen Gelingen neben dem Doktoranden selbst noch unzählig viele weitere Personen beitragen. Ihnen allen im Rahmen einer Danksagung gerecht zu werden, ist eine nahezu unmögliche Aufgabe. Allerdings hoffe ich im folgenden zumindest all denjenigen eine Würdigung zuteil werden zu lassen, die unmittelbar am Erfolg meiner Arbeit mitbeteiligt waren.

Zunächst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. rer. nat. Hans Opower, vom Institut für Technische Physik des DLR in Stuttgart. Durch die Aufnahme in sein Institut hat er mir einerseits ermöglicht ein interessantes Thema zu bearbeiten, andererseits hat er meiner Arbeit nicht nur stets großes Interesse, sondern auch großes persönliches Engagement entgegen gebracht.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Martin Henzler, vom Institut für Festkörperphysik (FKP) der Universität Hannover, möchte ich für die Bereitschaft danken meine Arbeit zu betreuen. Dies verdient besondere Beachtung, da es sich um eine externe Dissertation handelte, deren Thema nicht direkt zu den Forschungsschwerpunkten des FKP gehörte.

Meinen Dank möchte ich ferner Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Graul, vom Laboratorium für Informationstechnologie (LFI) der Universität Hannover, aussprechen. Er hatte einen großen Anteil am Zustandekommen des Forschungsprojektes in dessen Rahmen die Dissertation angefertigt wurde, auch half er den Kontakt zu Herrn Prof. Henzler herzustellen.

Natürlich gilt mein Dank auch all meinen Kollegen, die mit mir an dem Gruppe III-Nitrid-Projekt gearbeitet haben. Herrn Dr. rer. nat. Helmut Schröder danke ich für den kollegialen Führungsstil, den er als Leiter der Epitaxie-Gruppe an den Tag legte, für die fachliche Begleitung meiner Arbeit, sowie für das Korrekturlesen des Manuskripts der Dissertation.

Einen besonderen Dank möchte ich meiner lieben Kollegin Frau Dipl.-Phys. Gudrun Henn aussprechen. Zeitgleich haben wir unsere Tätigkeit in der Epitaxie-Gruppe des Instituts für Technische Physik begonnen und somit Freud und Leid einer Doktorarbeit von Anfang an geteilt. Die freundschaftliche Zusammenarbeit und die Diskussionen mit ihr haben geholfen, die zwangsläufig bei einer Doktorarbeit auftretenden Probleme leichter zu überwinden. Dank auch für die Charakterisierung der GaN-Schichten mit dem AFM/STM.

Meinem Kollegen Herrn Dipl.-Phys. Torsten Rupp gegenüber möchte ich ebenfalls meinen Dank ausdrücken, zunächst für die Untersuchung meiner GaN-Schichten mit hochauflösendem XRD, vorallem aber für das freundschaftliche Arbeitsklima. Auch seine Kenntnisse als Programmierer haben mir bei meiner experimentellen Arbeit oft geholfen.

Ferner möchte ich den Leuten danken, die uns Doktoranden bei der Arbeit tatkräftig unterstützt haben. Frau Corinna Cychy danke ich für die Übernahme lästiger experimenteller Routinearbeiten. Herrn Dipl.-Ing. Werner Groß gebührt Dank für die Organisation und Durchführung diverser Umbauarbeiten im Reinraumlaboratorium unseres Instituts, sowie für die Hilfe bei der Justage des Pikosekunden-Lasersystems. Herrn Dipl.-Chem. Paul Allenspacher danke ich für die Analyse der Proben mittels EDX, REM, CL und ECP. Alle Drei haben bei ihrer Arbeit ein Engagement gezeigt, welches weit über die reine Dienstleistung hinaus ging. In meinen Dank mit einschließen möchte ich außerdem Herrn Volker Stefes und Frau Gabriele Taube. Herr Stefes erledigte diverse Arbeiten, die unsere wissenschaftlichen Geräte am Laufen hielten, bzw. wieder zum Laufen brachten. Frau Taube

übernahm die Arbeiten von Herrn Allenspacher, wenn dieser durch Urlaub oder Krankheit verhindert war.

In diesem Zusammenhang sei auch den Herren Rainer Rodeit, Uli Nesper und Werner Perc, sowie deren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, für die Hilfe die sie bei Erweiterung und Umbau unserer Anlagen geleistet haben, gedankt. Ebenfalls eine große Hilfe war Herr Gerhard Krutina der bei ungewöhnlichen technischen Problemen in vielen Fällen eine Lösung fand. Nicht vergessen möchte ich auch Frau Claudia Gosolits, die uns Doktoranden mit der Bereitstellung von Büromaterialien und der Hilfe bei verwaltungstechnischen Fragen unterstützt hat.

In meiner Danksagung sollen auch die Kollegen nicht unerwähnt bleiben, die nur kurze Zeit an dem Nitridprojekt mitgearbeitet haben: Herr Dipl.-Phys. Jürgen Ziegler und Herr Dr. rer. nat. Thomas Müller. Herr Ziegler hatte maßgeblichen Anteil am Aufbau des Hall-Meßplatzes an unserem Institut. Herr Dr. Müller führte Untersuchungen des LIRE-Prozesses mit einem hochauflösendem QMS durch. Seine Messungen haben einen nicht unwesentlichen Beitrag zum Verständnis des LIRE-Prozeß geliefert. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Dr. rer. nat. Nikolai Wieser für fachliche Diskussionen, im Zusammenhang mit seinen ramanspektroskopischen Untersuchungen an Gruppe III-Nitriden.

Dank gebührt auch meinen Kollegen vom LFI in Hannover, namentlich den Herren Dipl.-Phys. Jochen Aderhold, Dipl.-Ing. Jens Stemmer, Dipl. Phys. Thomas Rotter, Dipl.-Phys. Dieter Lipinsky, Dipl. Phys. Harald Klausing und Dipl.-Phys. David Mistele. Sie haben mich bei diversen Fragen im Rahmen des Projektes stets mit Rat und Tat unterstützt. Des weiteren möchte ich den Herren Dr. rer. nat. Fritz Phillipp und Dr. rer. nat. Hao Zhou, vom Max Planck Institut für Metallforschung, für die Untersuchung unserer GaN-Proben mit TEM danken.

Nicht vergessen möchte ich auch die Kollegen von der Abteilung Mikrostrukturierung am Institut für Technische Physik: Herr Dr. rer. nat. Arnd Menschig, Herr Dipl.-Phys. Ralph Bähnisch und Herr Dipl.-Phys. Jürgen Staud. In vielen Fällen haben die genannten mich und meine Kollegen von der Epitaxie-Gruppe bei unserer Arbeit unterstützt und somit zum Gelingen des Projektes mit beigetragen. Außerdem danke ich Herrn Dr. rer. nat. Bernd Hüttner für die Hilfestellungen bei theoretischen Fragen.

Schließlich und endlich möchte ich meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Schwägerin ganz herzlich für ihre Unterstützung danken. Sie haben meiner Arbeit stets großes Interesse entgegen gebracht. Darüber hinaus war vor allem ihr moralischer Rückhalt für das Gelingen des Unterfangens Promotion unerlässlich.

Lebenslauf

Michael Helmuth Gross,
geboren am 16.10.1965 in Villingen im Schwarzwald als Sohn von Helmuth Gross und Ingeborg Gross, geb. Müller.

Familienstand:	ledig
1972-1977:	Besuch der Grund- und Hauptschule in Bad Dürkheim
1977-1983:	Besuch der Realschule Bad Dürkheim
1983:	Mittlere Reife
1983-1986:	Besuch des Technischen Gymnasiums in Villingen-Schwenningen
1986:	Abitur
1986-1995:	Studium der Physik an der Universität Konstanz
1994:	Mündliche Diplom-Hauptprüfungen in Physik
1994-1995:	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Nukleare Festkörperphysik der Universität Konstanz bei Prof. Dr. rer. nat. Ekkehard Recknagel: "Herstellung und Charakterisierung von Bornitrid- und Kohlenstoffnitrid-Dünnschichten"
1995-1996:	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Nukleare Festkörperphysik der Universität Konstanz
1996-2001:	Doktorand am Institut für Technische Physik des DLR in Stuttgart bei Prof. Dr. rer. nat. Hans Opower, Anfertigung einer Dissertation mit dem Titel: "Laserinduzierte reaktive Epitaxie (LIRE) von Galliumnitrid"
seit 15.06.2001:	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Plasmaforschung der Universität Stuttgart
20.12.2001:	Tag der mündlichen Promotionsprüfung