

Daniel Fuhrmann

**Limitierende Mechanismen für
(Ga,Al,In)N-basierte LED-Strukturen
im grünen und ultravioletten
Spektralbereich**



Cuvillier Verlag Göttingen

Limitierende Mechanismen für (Ga,Al,In)N-basierte LED-Strukturen im grünen und ultravioletten Spektralbereich

Vor der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr.rer.nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Daniel Fuhrmann

aus Berlin

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2008

978-3-86727-713-6

1. Referent: Prof. Dr. A. Hangleiter

2. Referent: Prof. Dr. W. Kowalsky

eingereicht am: 28.03.2008

mündliche Prüfung (Disputation) am: 11.07.2008

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-713-6

Vorabveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Physik, vertreten durch die Mentorin oder den Mentor / die Betreuerin oder den Betreuer der Arbeit, in den folgenden Beiträgen veröffentlicht:

Publikationen:

- C. Buchheim, R. Goldhahn, A. T. Winzer, U. Rossow, D. Fuhrmann, A. Hangleiter, F. Furtmayr, and M. Eickhoff: "Stark shift of interband transitions in AlN/GaN superlattices.", Appl. Phys. Lett. **90**, 241906 (2007).
- C. Netzel, H. Bremers, L. Hoffmann, D. Fuhrmann, U. Rossow, A. Hangleiter: "Emission and recombination characteristics of Ga_{1-x}In_xN/GaN quantum well structures with nonradiative recombination suppression by V-shaped pits." Phys. Rev. B **76**, 155322 (2007).
- A. Hangleiter, C. Netzel, D. Fuhrmann, F. Hitzel, L. Hoffmann, H. Bremers, and U. Rossow: "Anti-localisation suppresses nonradiative recombination in GaInN/GaN quantum wells." Phil. Mag. **87**, 2041 (2007).
- B. Postels, H. H. Wehmann, A. Bakin, M. Kreye, D. Fuhrmann, J. Bläsing, A. Hangleiter, A. Krost, and A. Waag: "Controlled low temperature fabrication of ZnO nanopillars with a wet-chemical approach." Nanotechnology **18** 195602 (2007).
- A. T. Winzer, G. Gobsch, R. Goldhahn, D. Fuhrmann, A. Hangleiter, A. Dadgar, and A. Krost: "Influence of excitons and electric field on the dielectric function of GaN: Theory and experiment." Phys. Rev. B **74**, 125207 (2006).
- D. Fuhrmann, T. Retzlaff, U. Rossow, H. Bremers, A. Hangleiter, G. Ade, and P. Hinze: "Large internal quantum efficiency of In-free UV-emitting GaN/AlGaIn quantum well structures." Appl. Phys. Lett. **88**, 191108 (2006).
- D. Fuhrmann, C. Netzel, U. Rossow, A. Hangleiter, G. Ade, and P. Hinze: "Optimization scheme for the quantum efficiency of GaInN-based green-light-emitting diodes." Appl. Phys. Lett. **88**, 071105 (2006).
- A. Hangleiter, F. Hitzel, C. Netzel, D. Fuhrmann, U. Rossow, G. Ade, and P. Hinze: "Suppression of nonradiative recombination by V-shaped pits in GaInN/GaN quantum wells produces a large increase in the light emission efficiency." Phys. Rev. Lett. **95**, 127402 (2005).
- U. Rossow, R. Goldhahn, D. Fuhrmann, and A. Hangleiter: "Reflectance difference spectroscopy RDS/RAS combined with spectroscopic ellipsometry for a quantitative analysis of optically anisotropic materials." phys. stat. sol. (b) **242**, 2617 (2005).
- C. Buchheim, R. Goldhahn, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, U. Rossow, D. Fuhrmann, and A. Hangleiter: "Dielectric function and critical points of the band structure for AlGaIn alloys." phys. stat. sol. (b) **242**, 2610 (2005).

- A. Hangleiter, D. Fuhrmann, M. Grewe, F. Hitzel, G. Klewer, S. Lahmann, C. Netzel, N. Riedel, and U. Rossow: "Towards understanding the emission efficiency of nitride quantum wells." *phys. stat. sol. (a)* **201**, 2808 (2004).

Tagungsbeiträge:

- D. Fuhrmann, H. Jönen, L. Hoffman, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter: "High quality, high efficiency and ultrahigh In-content InGaN QWs - the problem of thermal stability" *phys. stat. sol.*: accepted for publication (2008).
- U. Rossow, D. Fuhrmann, H. Jönen, and A. Hangleiter: "Investigations of deep lying wide bandgap GaN and InGaN quantum well structures: A challenge for ellipsometric methods" *phys. stat. sol.*: accepted for publication (2008).
- A. Dräger, D. Fuhrmann, C. Netzel, U. Rossow, A. Hangleiter, and H. P. D. Schenk: "Comparison of GaInN laser structures grown on different substrates" *phys. stat. sol.*: submitted for publication (2007).
- U. Rossow, D. Fuhrmann, T. Litte, T. Retzlaff, L. Hoffmann, H. Bremers and A. Hangleiter: "Aluminum incorporation in $Al_xGa_{1-x}N$ -layers and implications for growth optimization" *J. Crystal Growth* **298**, 361 (2007).
- H. Bremers, L. Hoffmann, D. Fuhrmann, U. Rossow, and A. Hangleiter: "Vertically Increasing Well Thickness and In Content in GaInN MQW's due to V-shaped Pits." *Mat. Res. Symp. Proc.* **955**, 0955-I15-39 (2007).
- M. Finke, D. Fuhrmann, U. Rossow, and A. Hangleiter: "Experimental Analysis of the Spontaneous Polarization Field in GaN by UHV cathodoluminescence." *Mat. Res. Symp. Proc.* **955**, 0955-I09-04 (2007).
- A. C. Mofor, A. S. Bakin, A. Elshaer, D. Fuhrmann, F. Bertram, A. Hangleiter, J. Christen, and A. Waag: "Vapour transport growth of ZnO nanorods" *Appl. Phys. A* (2007).
- D. Fuhrmann, U. Rossow, C. Netzel, H. Bremers, G. Ade, P. Hinze, and A. Hangleiter: "Optimizing the internal quantum efficiency of GaInN SQW structures for green light emitters." *phys. stat. sol. (c)* **3**, 1966 (2006).
- C. Buchheim, R. Goldhahn, A. T. Winzer, C. Cobet, M. Rakel, N. Esser, U. Rossow, D. Fuhrmann, A. Hangleiter, and O. Ambacher: "Critical points of the bandstructure of AlN/GaN superlattices investigated by spectroscopic ellipsometry and modulation spectroscopy." *phys. stat. sol. (c)* **3**, 2009 (2006).
- M. Kreye, B. Postels, H.-H. Wehmann, D. Fuhrmann, A. Hangleiter, and A. Waag: "Aqueous chemical growth and patterning of ZnO nanopillars on different substrate materials." *phys. stat. sol. (c)* **3**, 992 (2006).
- A. C. Mofor, A. S. Bakin, A. Elshaer, D. Fuhrmann, F. Bertram, A. Hangleiter, J. Christen, and A. Waag: "Catalyst-free vapor-phase transport growth of vertically aligned ZnO nanorods on 6H-SiC and (11-20)Al₂O₃" *phys. stat. sol. (c)* **3**, 1046 (2005).
- D. Fuhrmann, T. Retzlaff, U. Rossow, and A. Hangleiter: *Recombination Mechanism in Short-Wavelength GaN/AlGaIn Quantum Wells* *Mat. Res. Symp. Proc.* **831**, E5.9.1 (2005).

- U. Rossow, D. Fuhrmann, M. Greve, J. Bläsing, A. Krost, G. Ecke, N. Riedel, and A. Hangleiter: "Growth of $Al_xGa_{1-x}N$ -layers on planar and patterned substrates." *J. Crystal Growth* **272**, 506 (2004).

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	5
2 Das (In,Ga,Al)N - Materialsystem	9
2.1 Physikalische Eigenschaften der Gruppe III-Nitride	9
2.1.1 Kristallstruktur	9
2.1.2 Bandstruktur	11
2.1.3 Optische Eigenschaften	13
2.2 Ternäre Verbindungen	14
2.3 Nitrid-basierte Heterostrukturen	15
2.3.1 Pseudomorphes Wachstum	16
2.3.2 Piezoelektrische Polarisierung	19
2.3.3 Banddiskontinuitäten	21
2.3.4 Quantenfilmstrukturen	22
2.4 Defekte und Effizienz bei den Gruppe III-Nitriden	29
3 Herstellung von (In,Ga,Al)N - Schichten	33
3.1 Grundprinzipien des MOVPE-Wachstums	33
3.2 Die Anlage: AIX 200RF	35
3.3 Heteroepitaktisches Wachstum	36
3.4 Wachstum einer typischen GaN-Schichtstruktur	38
4 Experimentelle Methoden	41
4.1 Strukturelle Charakterisierung	41
4.1.1 Lichtmikroskop, REM und AFM	41
4.1.2 Röntgenbeugung	42
4.2 Optische Charakterisierung mittels Photolumineszenz	45
4.3 Elektrische Charakterisierung	47
4.4 Charakterisierung von Heterostrukturen und Quantenfilmen	49
4.4.1 Strukturelle Untersuchungen	49
4.4.2 Optische Eigenschaften von feldbehafteten QWs	51
4.4.3 Bestimmung der internen Quantenausbeute	52
4.4.4 Charakterisierung einer LED	56
5 Hocheffiziente LED-Strukturen mit niedrigem In-Gehalt	61
5.1 Schichtwachstum einer LED-Struktur	61
5.1.1 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten	62
5.1.2 Wachstum der GaN-Barrieren	63
5.1.3 Ergebnisse: strukturelle Qualität blauer LEDs	64
5.2 Optimierung hinsichtlich höherer Effizienz	65

5.2.1	Effizienz von DQWs	65
5.2.2	Einfluss der Vorbarriere auf SQWs	68
5.2.3	Optimierung des Dotierprofils	69
5.3	Ergebnisse: blaue LEDs	73
6	Optimierung langwelliger Lichtemitter	77
6.1	Ursachen des Effizienzabfalls im Grünen	77
6.1.1	Welche Faktoren limitieren die IQE bei Raumtemperatur?	78
6.1.2	Abfall der IQE: Einfluss des elektrischen Feldes	82
6.2	Optimierungsstrategie für grüne LEDs	82
6.3	In-Einbau beim MOVPE Wachstum	83
6.3.1	Schwierigkeiten bei der Realisierung hoch In-haltiger Schichten	84
6.3.2	Einfluss der Wachstumstemperatur	85
6.3.3	Optimierung weiterer Wachstumsparameter	87
6.4	Qualität und Effizienz grüner QWs und LEDs	90
6.4.1	Die PL-Linienbreite als Homogenitätsmaß	90
6.4.2	Effizienz hoch In-haltiger QWs	98
6.4.3	Elektrische Charakterisierung grüner LEDs	99
6.5	Temperaturstabilität grüner LEDs	101
6.5.1	Experimentelle Ergebnisse	102
6.5.2	Konsequenzen der Degradation	115
6.6	Limitierungen der Optimierungsstrategie	116
7	In-freie ultraviolette LEDs	121
7.1	Ursachen der geringen Effizienz	121
7.1.1	Morphologie der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten	121
7.1.2	Effizienz der GaN-QWs	123
7.2	Optimierung hinsichtlich höherer Effizienz	126
7.2.1	Einfluss der Nukleationsschicht	126
7.2.2	Die Selbstabschirmung der Defekte	128
7.2.3	Übertragung des Konzepts auf GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Strukturen	130
7.3	In-haltige und In-freie QWs: ein Vergleich	136
7.4	Realisierung von UV-LEDs	138
7.4.1	Dotierung von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten	138
7.4.2	Erste UV-LEDs	140
7.4.3	Weitere Optimierung der UV-LEDs	141
8	Ausblick	145
	Literaturverzeichnis	147

Zusammenfassung

Im Zentrum dieser Arbeit standen das heteroepitaktische Wachstum und die Charakterisierung von (Ga,In,Al)N-basierten Halbleiterstrukturen. Mittels Metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) wurden Heterostrukturen und Quantentröge (QWs) hergestellt, die als Lichtemitter im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich ihre Anwendung finden. Die Charakterisierung dieser Strukturen hat gezeigt, dass nur durch eine Abschirmung der zahlreichen Defekte hocheffiziente Nitrid-basierte LEDs hergestellt werden können.

Es konnte gezeigt werden, dass unabhängig davon, ob In-haltige oder In-freie QWs betrachtet werden, die Abschirmung der Defekte durch die Dekoration jedes Defekts mit einem V-pit erreicht werden kann. Im Vergleich zu den QWs auf den \bar{c} -Flächen wachsen dabei auf den Innenflächen der V-pits QWs mit einer geringeren Dicke, wodurch eine Potentialbarriere um die Defekte entsteht. Zur Erzeugung der V-pits ist ein genaues Verständnis des MOVPE-Wachstums der Gruppe III-Nitride notwendig. Insbesondere die Wachstumstemperatur, die Wachstumsrate und das V/III-Verhältnis bestimmen das Verhältnis von lateraler zu vertikaler Wachstumsrate und damit auch das Entstehen beziehungsweise die Vermeidung der V-pits. So wird die aktive Zone der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs bei einer niedrigen Reaktortemperatur gewachsen - die Wachstumsbedingungen sind also stark auf ein vertikales Wachstum gerichtet, wodurch die Bildung der V-pits begünstigt wird. Anders verhält es sich beim Wachstum der $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -basierten QWs. Um $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Pufferschichten hoher Qualität zu erzeugen, werden hohe Wachstumstemperaturen benötigt. Diese verhindern allerdings die Bildung von V-pits im $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Hier konnte gezeigt werden, dass durch geeignete Wachstumsbedingungen auch die Defekte im $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ durch V-pits dekoriert werden können.

Im Weiteren wurde untersucht, warum trotz effizienter Defektabschirmung die IQE der langwelligen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten QWs oberhalb einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{peak} = 500$ nm einbricht (das sogenannte "green gap"). Es zeigt sich dabei, dass die IQE vor allem durch den Einfluss des internen elektrischen Feldes, das dem QW überlagert ist, limitiert wird. In diesem Zusammenhang wurden Berechnungen der Oszillatorstärke der optischen Übergänge, die ein Maß für die erwartete IQE darstellt, in den feldbehafteten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs durchgeführt. Dabei ergibt sich generell eine höhere Oszillatorstärke für dünnere QWs. Bei diesen Strukturen kann die Separation der Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern minimiert und somit der Überlapp zwischen den Wellenfunktionen erhöht werden. Insbesondere der Vergleich von QWs mit unterschiedlichem In-Gehalt und unterschiedlicher Dicke, aber gleicher Emissionswellenlänge, ermöglicht die Ableitung einer Optimierungsstrategie für die langwelligen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten LEDs. Danach sind für hohe Effizienzen, insbesondere im grünen und roten Spektralbereich, dünne QWs mit hohem In-Gehalt und hoher kristalliner Qualität erforderlich.

Zur Umsetzung dieses Konzepts wurde das MOVPE-Wachstum von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -Einfach-QWs (SQWs) im Hinblick auf den In-Einbau und die IQE der QWs untersucht. Unabhängig von der Emissionswellenlänge konnte gezeigt werden, dass beim Wachstum der SQWs auf einer mit V-pits dekorierten Unterlage nur hohe IQE's möglich sind, wenn unterhalb der QWs eine Vorbarriere gewachsen wird. Es ist bekannt, dass die Wachstumstemperatur maßgeblich den In-Einbau steuert. Durch Wachstumsexperimente konnte allerdings gezeigt werden, dass eine alleinige Absenkung der Wachstumstemperatur zur Erhöhung des In-Gehalts in den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs nicht ausrei-

chend ist. Stattdessen muss zusätzlich die Wachstumsrate reduziert werden, um das geringe Stickstoffangebot an der Wachstumsfront aufgrund der schlechteren Ammoniakzerlegung bei niedriger Temperatur zu kompensieren. Auf diese Weise konnten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs mit In-Gehalten im Bereich von 10% bis oberhalb von 40% hergestellt werden. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als im $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -System theoretisch eine Mischungslücke vorhergesagt wurde, hier aber keine Hinweise darauf gefunden wurden.

Auch experimentell konnte das aus den Rechnungen abgeleitete Optimierungskonzept bestätigt werden. Insbesondere der Vergleich von 1,8 nm und 2,7 nm dicken QWs zeigt, dass bei gleicher Emissionswellenlänge eine höhere Effizienz für die dünneren QWs mit höherem In-Gehalt erreicht wird. Diese Tendenz konnte in einem weiten Spektralbereich zwischen 460 nm und 530 nm bestätigt werden. Damit ergeben sich zum einen insgesamt höhere IQE-Werte, andererseits wird auch der Abfall der IQE zu größeren Emissionswellenlängen minimiert. Weiterhin beobachtet man bei steigender Emissionswellenlänge generell eine Zunahme der PL-Linienbreite der Proben. Dies wird in der Literatur oftmals mit einer Verschlechterung der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Kristallqualität begründet. Hier liefert allerdings die Auswertung der PL-Daten der unter optimierten Bedingungen gewachsenen Proben keine Anzeichen einer Verschlechterung der Kristallqualität mit steigendem In-Gehalt. Es konnte vielmehr gezeigt werden, dass die Linienbreite durch den Einfluss der Dickenfluktuationen und der Kompositionsfluktuationen bestimmt wird. Vor allem letzteres und damit der Einfluss des elektrischen Feldes sind für die starke Zunahme der Verbreiterung verantwortlich. Aufgrund der gleichbleibend guten Kristallqualität werden also die höchsten IQE-Werte auch für die QWs mit dem höchsten In-Gehalt gemessen. So findet man für SQWs mit einem In-Gehalt von 38% eine IQE von 80% bei $\lambda_{peak} = 460$ nm, von 70% bei 510 nm und von 3% bei 580 nm. Damit liegt die IQE der blau und grün emittierenden Strukturen oberhalb der Daten anderer Gruppen, die in der Literatur zu finden sind.

Der starke Abfall der IQE bei größeren Emissionswellenlängen liegt also teilweise im Einfluss des elektrischen Feldes begründet. Andererseits ist bekannt, dass hoch In-haltige QWs bei hohen Temperaturen nicht stabil sind. Es konnte gezeigt werden, dass schon die hohen Wachstumstemperaturen der GaN-Barriere oberhalb des QWs zur Verringerung der Effizienz führen. Allerdings kann der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QW durch das Wachstum einer 2 nm dicken GaN-Deckschicht bei niedriger Temperatur teilweise geschützt werden. Zusätzlich sind die QWs nach dem Wachstum bei der Aktivierung der p-Dotierung hohen Temperaturen ausgesetzt. Die Ergebnisse zeigen hier, dass für hocheffiziente grüne LEDs offensichtlich ein Kompromiss aus guter p-Dotierung der Deckschicht (also hoher Wachstumstemperatur) und möglichst geringer Degradation der QWs gefunden werden muss.

Der zweite Teil der Arbeit widmet sich den UV-emittierenden $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs. TEM- und IQE-Messungen haben gezeigt, dass unter den bisherigen Wachstumsbedingungen keine Abschirmung der in großer Zahl auftretenden Defekte stattfinden kann. Erst durch die Dekoration der Defekte mit V-pits konnte eine merkliche Effizienzsteigerung erreicht werden. So ergab sich eine maximale integrierte Raumtemperaturintensität unter nichtresonanter Anregung und hoher Anregungsleistung von 38% bei $\lambda_{peak} = 350$ nm. Die maximale IQE, die bei $T = 300$ K unter resonanter Anregung und kleiner Anregungsleistung gemessen wurde, lag bei 26%. Es ergab sich wieder eine starke Abhängigkeit von der QW-Dicke: die höchsten Werte der IQE wurden für QW-Dicken im Bereich zwischen 1 nm und 2 nm gemessen. Schon für einen identisch gewachsenen 3,4 nm dicken QW nahm die IQE auf 10% ab.

Der Vergleich von In-haltigen blauen und grünen SQWs sowie von In-freien UV-emittierenden SQWs verdeutlicht, dass die IQE in beiden Systemen durch dieselben physikalischen Mechanismen limitiert wird. Neben der hohen Defektdichte spielt vor allem der Einfluss des elektrischen

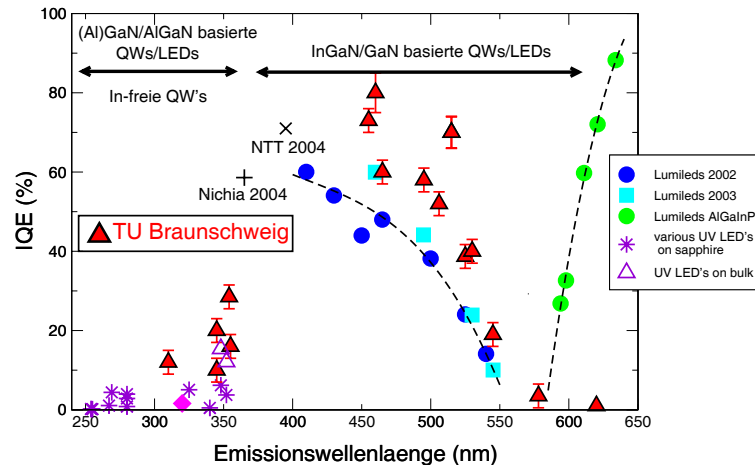


Abbildung 0.1: IQE vs. Emissionswellenlänge für verschiedene eigene $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ - und $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs. Zusätzlich eingezeichnet sind die Werte einiger anderer Gruppen. Die erreichten internen Effizienzen vor allem im grünen und ultraviolett Spektralbereich zeigen die Wirksamkeit der vorgestellten Optimierungsstrategien.

Feldes eine wesentliche Rolle. Die Realisierung von hocheffizienten In-freien QWs unterstreicht die Aussage, dass eine Lokalisierung der Exzitonen aufgrund von In-Kompositionsfluktuationen nicht für die hohe IQE trotz hoher Defektdichte verantwortlich sein kann. Das Prinzip der Defektabschirmung über die V-pits ist daher universell im gesamten $(\text{In},\text{Ga},\text{Al})\text{N}$ -System anwendbar.

Neben den undotierten QWs, an denen die IQE durch optische Messungen bestimmt wurde, wurden auch komplette LED-Strukturen gewachsen. Dadurch sollte gezeigt werden, dass das Konzept der Defektabschirmung auch im elektrisch betriebenen Bauelement funktioniert. Für blau emittierende LEDs wurde bei "on wafer" Messungen eine optische Ausgangsleistung von etwa 5 mW bei einem Strom von 40 mA gemessen. Auch im $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -System konnten die ersten LEDs realisiert werden. Allerdings wurde dabei eine optische Ausgangsleistung von lediglich 40 μW bei einem Strom von 300 mA erreicht. Dadurch zeigt sich, dass insbesondere die elektrischen Eigenschaften der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten noch zu verbessern sind, um die erreichten hohen internen Effizienzen auch in das elektrische Bauelement zu übertragen. Exemplarisch für die weitere Optimierung der aktiven Zone wurde das Wachstum von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten unter N_2 -Trärgas diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass unter N_2 glattere Schichten mit einer regelmäßigeren Oberflächenmorphologie und mindestens vergleichbaren PL- und XRD-Linienbreiten im Vergleich zu den Standard- H_2 Schichten gewachsen werden können. Damit ist es möglich, das bei den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs erprobte Prinzip der Vorbarriere auch für die GaN -QWs zu verwenden. Die Übertragung weiterer, aus dem $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -System bekannter Konzepte auf die $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs eröffnet daher noch eine Reihe von Möglichkeiten zur Verbesserung der Effizienz der UV-Emitter.

Die während dieser Arbeit erreichten internen Quanteneffizienzen der QW-Strukturen sind in Abhängigkeit ihrer Emissionswellenlänge in Abbildung 0.1 zusammenfassend dargestellt. In diesem Diagramm werden die erreichten Werte auch mit den Ergebnissen anderer Gruppen verglichen. Dabei sieht man, dass zum einen die Effizienz der blauen und grünen QWs erheblich verbessert werden konnte und dadurch der Abfall zu höheren Emissionswellenlängen minimiert werden konnte. Andererseits wurden erstmalig hohe IQE-Werte für UV-emittierende In-freie QWs erreicht. Damit bestätigt sich noch einmal die Wirksamkeit der vorgestellten Optimierungsstrategien.

1 Einleitung

In den letzten 15 Jahren kam es zu einem rasanten Anstieg der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Gruppe III-Nitride, also der Verbindungen von Gruppe III-Elementen mit Stickstoff. Zu dieser Materialklasse zählt man die binären Verbindungen GaN, InN und AlN sowie deren ternäre und quaternäre Mischkristalle. Sie gehören alle zur Gruppe der direkten Halbleiter, bei denen sich das Maximum des obersten Valenzbandes und das Minimum des untersten Leitungsbandes am selben Ort im \vec{k} -Raum befinden. Die Bandlücke dieser Verbindungshalbleiter erstreckt sich je nach Zusammensetzung vom infraroten bis weit in den ultravioletten Spektralbereich. Das sich daraus ergebende große Anwendungspotential der Gruppe III-Nitride hinsichtlich elektronischer und optoelektronischer Bauelemente ist dabei der Motor für die rasante Entwicklung. Andererseits ergeben sich auch im Hinblick auf die Forschung viele neue und interessante Aspekte.

Schon in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden erste erfolgreiche Versuche zum GaN-Wachstum unternommen [1]. In dieser Zeit erschienen auch die ersten Berichte zur Elektrolumineszenz (EL) und zur stimulierten Emission in GaN [2–4]. Die blaue und grüne Lumineszenz der ersten LEDs (engl. light emitting diodes) wurde in Zn-dotierten GaN-Schichten erzeugt. Zn bildet dabei tiefe Störstellen innerhalb der Bandlücke, die Lumineszenz entsteht durch Übergänge zwischen dem Leitungsband und den Störstellenniveaus. Die Effizienz dieser Strukturen war allerdings äußerst gering, da die Schichten eine hohe Anzahl an Defekten und hohe Hintergrundladungsträgerdichten aufwiesen. Die schlechte Schichtqualität war einer der Hauptgründe für die zunächst langsame Entwicklung auf dem Gebiet der Gruppe III-Nitride. 1984 wurde dann erstmals von GaN-basierenden LED-Strukturen berichtet, die mittels MOVPE (engl. metal organic vapor phase epitaxy, Metallorganische Gasphasenepitaxie) hergestellt wurden [5]. Auch in diesen LEDs wurde die Lumineszenz in einer Zn-dotierten Schicht erzeugt. Die immer noch hohe Defektdichte führte zu einer externen Quantenausbeute von lediglich 0,005%.

Viele der Schwierigkeiten beim Wachstum der Gruppe III-Nitride sind mit dem Fehlen von preiswerten Substraten zur Homoepitaxie verbunden. Zwar existieren mittlerweile GaN-Substrate, diese sind allerdings für LED-Anwendungen aus verschiedenen Gründen ungeeignet. Unter anderem können GaN Einkristalle bei hoher Temperatur (≈ 2000 K) durch die Kristallisation von flüssigem Ga unter einem hohen Stickstoffdruck (≈ 20 kbar) gewonnen werden [6, 7]. Die bisher erreichte Größe der Einkristalle ist allerdings für kommerzielle Anwendungen zu klein. Andererseits können mittels HVPE (engl. hydride vapor phase epitaxy) dicke GaN-Schichten auf Saphir gewachsen werden, die anschließend in dünnere Pseudo-Substrate gesägt werden. Der Preis dieser Substrate ist allerdings für LED-Anwendungen noch viel zu hoch, sodass die mittels HVPE hergestellten GaN-Substrate vor allem zum Wachstum von Laserdioden verwendet werden. Dort hilft die geringere Defektdichte der homoepitaktisch gewachsenen GaN-Schichten, violett emittierende Laserdioden mit einer Lebensdauer oberhalb von 10000 h zu realisieren [8].

Die Entwicklung der zuerst heteroepitaktisch gewachsenen GaN-basierten Bauelemente war lange Zeit durch zwei wesentliche Probleme behindert: die schlechte Materialqualität der Schichten und das Nichtvorhandensein einer Möglichkeit, die Schichten reproduzierbar p zu dotieren. Erst 1986 konnten Amano et al. zeigen, dass die Schichtqualität beim heteroepitaktischen Wachstum auf Saphir in einem Zweistufenprozess entscheidend verbessert werden kann [9]. Dabei wird vor der eigentlichen GaN-Schicht eine Niedertemperatur-Nukleationsschicht gewachsen. Während

Amano et al. eine AlN-Nukleation für ihre GaN-Schichten verwendeten, nutzten Nakamura et al. eine GaN-Nukleationsschicht bei abgesenkter Temperatur [10]. Bezüglich der Frage nach einer effizienten und reproduzierbaren p-Dotierung der GaN-Schichten leisteten dann wieder Amano et al. (1989) und Nakamura et al. (1992) entscheidende Beiträge. Amano et al. konnten zeigen, dass Mg als Akzeptor in GaN beim MOVPE-Wachstum eingebaut werden kann und dies wesentlich einfacher funktioniert als für das vorher verwendete Zn [11]. Allerdings sind, wie Nakamura et al. zeigen konnten, die Akzeptoren direkt nach dem Wachstum durch Wasserstoff passiviert und damit elektrisch nicht aktiv [12]. Erst durch eine anschließende Aktivierung mittels Elektronenstrahl [13] oder thermisches Ausheizen [12] konnte p-dotiertes Material erzeugt werden.

An diese beiden Entdeckungen schloss sich eine rasante Entwicklung an, die vor allem durch die vielen möglichen Anwendungen getrieben wurde. So wurde von Yoshimoto et al. sowie von Nakamura et al. erstmals von starker bandkantennaher PL in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten berichtet [14, 15]. Schon 1993 wurde die erste blaue $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierte LED realisiert [16]. In den folgenden Jahren wurde, neben einer stetigen Effizienzverbesserung der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten LEDs, ihr Emissionswellenlängenbereich immer weiter vom violetten und blauen in den grünen und roten Spektralbereich erweitert [17, 18]. Mittlerweile wurden vor allem im blauen und violetten Spektralbereich hocheffiziente LEDs realisiert, die durch Verwendung eines Farbkonverters auch zur Erzeugung von hocheffizienten weißen LEDs genutzt werden können [19, 20]. Für diese Bauelemente eröffnet sich im Hinblick auf die Raumbelichtung, den Einsatz in Autoscheinwerfern oder Projektoren ein großes Anwendungspotential. Es wird erwartet, dass Nitrid-basierte LEDs aufgrund ihrer hohen Effizienz und ihrer großen Lebensdauer ($\gg 10000$ h) herkömmliche Glühlampen in den nächsten Jahren in vielen Bereichen verdrängen werden.

Neben der Beleuchtungstechnik gibt es viele weitere Bereiche, in denen die Gruppe III-Nitride schon genutzt werden oder auch zukünftige Anwendungen möglich sind. Als wichtigstes Beispiel sind in dieser Hinsicht Nitrid-basierte Laserdioden (LDs) zu nennen. Erstmals gelang 1996 ebenfalls Nakamura et al. die Realisierung einer gepulst betriebenen, violett emittierenden Laserdiode [21]. Im selben Jahr erschienen dann Berichte anderer Gruppen, die ebenfalls elektrisch betriebene Nitrid-basierte Laserdioden herstellen konnten [22, 23]. Die kontinuierliche Verbesserung dieser LDs, die unter anderem durch die Verwendung von defektreduzierten Substraten erreicht wurde, führte dann zur Herstellung von Laserdioden mit höherer Ausgangsleistung [24], größerer Emissionswellenlänge [25, 26] und einer höheren Lebensdauer [8, 24, 27]. Mittlerweile werden diese Laserdioden in kommerziellen "Blue-ray Disc" oder "HD DVD" Laufwerken, den Nachfolgern der herkömmlichen DVDs, eingesetzt. Während die herkömmlichen DVD-Laufwerke mit einem roten Laser ($\lambda = 650$ nm) ausgestattet sind und damit die optische Speicherung einer Datenmenge von 4,7 GB möglich ist, können die neuen, auf violetten Laserdioden ($\lambda = 405$ nm) basierenden, Geräte etwa 25 GB speichern.

Weiterhin eröffnen sich für die Gruppe III-Nitride viele Anwendungen im Hinblick auf die Hochleistungs-, Hochfrequenz- und Hochtemperaturelektronik. Hier spielen zum einen die piezoelektrischen Eigenschaften dieser Materialklasse eine Rolle, die zur Bildung eines 2-dimensionalen Elektronengases an der Grenzfläche einer $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Heterostruktur führen [28]. Andererseits besitzt GaN trotz seiner höheren effektiven Elektronenmasse im Vergleich zu GaAs eine deutliche höhere Elektronensättigungsgeschwindigkeit sowie eine höhere Durchbruchfeldstärke. Die hohe Leitungsbanddiskontinuität sorgt dann zusätzlich für eine hohe Temperaturstabilität der HEMT-Strukturen (engl. high electron mobility transistor). Schon vor einigen Jahren wurden die ersten Transistoren vorgestellt [29, 30]. Mittlerweile sind $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -HEMTs kommerziell erhältlich und werden in Mobilfunkbasisstationen eingesetzt. Die hohe Bandlücke von GaN und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ermöglicht weiterhin eine gegenüber dem sichtbaren Licht unempfind-

liche UV-Detektion [31–33]. Ebenfalls von Bedeutung sind Anwendungen in der Sensorik, bei denen der Einfluss von Oberflächenbelegungen auf die Dichte des 2-dimensionalen Elektronengases detektiert werden kann [34, 35].

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht das MOVPE-Wachstum von Nitrid-basierten LED-Strukturen und deren Charakterisierung, wobei die Effizienz der hergestellten LEDs der zentrale Parameter sein wird. Bemerkenswert ist insbesondere, dass die blau und violett emittierenden $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -LEDs trotz hoher Defektdichte sehr effizient sind. Typische LED-Strukturen, bei denen eine GaN-Pufferschicht auf Saphir-Substrat gewachsen wird, besitzen eine Defektdichte von etwa 10^9 cm^{-2} . Vergleicht man die Effizienz von LEDs aus den unterschiedlichsten Verbindungshalbleitern, so stellt man fest, dass außer den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten Strukturen alle anderen bereits bei Defektdichten oberhalb von 10^6 cm^{-2} einen drastischen Abfall der Effizienz zeigen [36]. Diese scheinbare Unempfindlichkeit der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -Quantentröge (QWs) gegenüber der Defektdichte, die auch von Mukai et al. gefunden wurde [37], wird durch verschiedene Modelle erklärt. Zum einen wird argumentiert, dass aufgrund von In-Fluktuationen innerhalb des QWs Exzitonen lokalisiert sind und somit nicht zu den Defekten gelangen können [38]. Andererseits konnte auch gezeigt werden, dass beim QW-Wachstum um jeden Defekt V-pits entstehen. Auf den Innenflächen dieser V-pits bilden sich dünnere QWs, die zu einer Potentialbarriere und damit zu einer Selbstabschirmung der Defekte führen [39]. Vor diesem Hintergrund dient diese Arbeit auch der weiteren Klärung der genauen Ursachen der Defektinaktivität in den hier betrachteten LED-Strukturen. Dazu werden zum einen der Effizienzabfall zu größeren Emissionswellenlängen, zum anderen der Effizienzabfall bei den UV-emittierenden In-freien $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs untersucht. Dadurch soll ein besseres Verständnis der effizienzlimitierenden physikalischen Mechanismen gewonnen werden.

Das sogenannte "green gap", also der starke Effizienzabfall für Emissionswellenlängen oberhalb von 500 nm ist im Moment einer der Schwerpunkte der Forschung an den Gruppe III-Nitriden. Obwohl grün emittierende LEDs genau wie blaue oder weiße LEDs kommerziell erhältlich sind, zeigen sie eine deutlich geringere Effizienz [17, 19, 40]. Auch die Tatsache, dass bisher keine grün emittierenden Nitrid-basierten Laserdioden realisiert werden konnten, zeugt von den Problemen beim Wachstum hoch In-haltiger QWs. Um längerwellige $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierte Lichtemitter mit hoher Effizienz herzustellen, ist daher zum einen ein grundlegendes Verständnis des Wachstums von hoch In-haltigen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten notwendig. Andererseits muss auch verstanden werden, wie groß der Einfluss des elektrischen Feldes oder der Lokalisierung auf die Effizienz dieser Strukturen ist. So würde man beispielsweise für Schichten mit höherem In-Gehalt eine größere Lokalisierungsenergie erwarten. Das wiederum sollte unter der oben beschriebenen Lokalisierungshypothese auch zu einer höheren Effizienz führen. Die experimentellen Daten widersprechen allerdings dieser Argumentation. Daher können aus den gewonnenen Erkenntnissen wieder Rückschlüsse auf die Frage nach der Ursache der hohen Effizienz im allgemeinen gezogen werden.

Andererseits beobachtet man auch einen starken Effizienzabfall für In-freie UV-emittierende LEDs. Oftmals wird argumentiert, dass durch das Fehlen von In in der aktiven Zone keine Potentialfluktuationen auftreten und somit auch keine hohen Effizienzen erreicht werden können. Die experimentellen Ergebnisse scheinen diese Argumentation zu unterstützen. So wurden zwar schon UV-LEDs, basierend auf $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs, mit Emissionswellenlängen unterhalb von 250 nm erreicht. Dennoch ist die Effizienz dieser LEDs im Vergleich zu den sichtbaren In-haltigen LEDs äußerst gering. Für $\lambda_{peak} = 250 \text{ nm}$ erreichten Adivaharan et al. eine externe Quantenausbeute (EQE) von nur 0,01% [41], für $\lambda_{peak} = 280 \text{ nm}$ fanden Sun et al. eine EQE von 1% [42] und Hu et al. von 2,8% [43]. Demgegenüber wurde für In-haltige $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs mit einer Emissionswellenlänge von 365 nm eine EQE von 44% [44] erreicht. In dieser Arbeit sollen daher

Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen In-haltigen und In-freien QWs aufgezeigt werden. Darauf aufbauend soll untersucht werden, inwieweit die gewonnenen Erkenntnisse aus den Untersuchungen zur Effizienz von sichtbaren Lichtemittern auch auf die UV-emittierenden Strukturen zu übertragen sind.

Die Arbeit gliedert sich daher wie folgt. Nach einer Einführung in die Halbleiterphysikalischen Grundlagen der Gruppe III-Nitride und die Methode des MOVPE-Wachstums werden die zur Charakterisierung von heteroepitaktisch hergestellten Schichten und LEDs notwendigen Methoden vorgestellt. Anschließend wird gezeigt, welche Schritte erforderlich sind, um blau emittierende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -Einfach-QWs (SQWs) mit hoher interner Quantenausbeute (IQE) und darauf aufbauende LEDs herzustellen. Das folgende Kapitel widmet sich der Frage nach den Ursachen des Effizienzabfalls im grünen Spektralbereich. Es soll untersucht werden, welche Mechanismen dafür verantwortlich sind und wie eine Optimierung hinsichtlich einer hohen IQE für die langwelligen Lichtemitter aussehen muss. Im nächsten Kapitel wird dann gezeigt, welche Gründe die geringen Effizienzen der In-freien UV-emittierenden Strukturen haben. Letztlich wird geklärt, ob dieselben Mechanismen der Defektabschirmung, die im $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -System für hohe Effizienzen sorgen, auch im $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -System angewendet werden können.

2 Das (In,Ga,Al)N - Materialsystem

In diesem Kapitel sollen im ersten Teil die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der binären Verbindungen InN, GaN und AlN vorgestellt werden. Dabei werden im Wesentlichen die Kristallstruktur und die sich daraus ergebenden optischen Eigenschaften eine Rolle spielen. Im weiteren werden die ternären Verbindungen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sowie die Bildung von Heterostrukturen bei den Gruppe III-Nitriden behandelt. Der letzte Abschnitt des Kapitels behandelt die "speziellen" Eigenschaften der Nitrid-Verbindungen, die hauptsächlich für das große Interesse an ihnen verantwortlich sind. Dieses macht sich auch in dem Erscheinen zahlreicher Bücher mit vielen weiterführenden Informationen bemerkbar [45–49].

2.1 Physikalische Eigenschaften der Gruppe III-Nitride

2.1.1 Kristallstruktur

Wie bei den meisten anderen anorganischen Halbleitern ist jedes Atom der Gruppe III-Nitride tetraedrisch koordiniert. Die thermodynamisch stabile Phase ist die hexagonale Wurtzit-Struktur, daneben existieren noch die Natriumchlorid- und die kubische Zinkblende-Struktur. Die NaCl-Struktur entsteht allerdings nur unter sehr hohen Drücken [50] und auch die Zinkblende-Struktur ist metastabil und entsteht ebenso nur unter bestimmten Wachstumsbedingungen [51]. Technologisch relevant ist daher zur Zeit nur die hexagonale Wurtzit-Struktur.

Eine schematische Darstellung der Einheitszelle der Wurtzit-Struktur ist in Abbildung 2.1(a) dargestellt. Die hexagonale Elementarzelle wird durch die vier Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 und \vec{c} aufgespannt und durch die Gitterkonstanten a und c beschrieben. In Tabelle 2.1 sind die Gitterkonstanten der binären Gruppe III-N Verbindungen in einer Übersicht zusammengestellt. Die Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 liegen in einer Ebene und schließen einen Winkel von jeweils 120° ein. Der Vektor \vec{c} steht senkrecht auf den Vektoren \vec{a}_i . Die Wurtzit-Struktur besitzt eine 6-zählige Drehachse und zwei Spiegelebenen und gehört damit zur Punktgruppe $6mm$ und zur Raumgruppe $P6_3mc$.

Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität der (Ga,In,Al)- und N-Atome (Al:1,5, Ga:1,6, In:1,7, N:3,0) besitzt die (Ga,Al,In)-N-Bindung einen stark ionischen Charakter. Der Ladungsschwerpunkt der Bindung ist zum Stickstoffatom verschoben, wodurch ein starkes Dipolmoment entsteht. Die Gesamtpolarisation ergibt sich dann durch Summation über alle Dipolmomente zu den nächsten, übernächsten, drittnächsten usw. Nachbarn. Bei einem idealen hexagonalen Kristall sind die Bindungslängen zu den 4 nächsten Nachbarn gleich, nicht jedoch die Bindungslängen zu den 10 übernächsten Nachbarn. Dadurch heben sich die einzelnen Dipolmomente bei Summation übereinander nicht mehr vollständig auf und es kommt zu einem resultierenden makroskopischen Polarisationsvektor vom N-Atom zum jeweiligen Metall-Atom entlang der \vec{c} -Achse. Da eine solche Polarisation bei den Gruppe III-Nitriden ohne äußeres Feld oder sonstige Störung auftritt, spricht man von einer spontanen Polarisation. Die Wurtzit-Struktur ist die Kristallstruktur mit der höchsten Symmetrie, bei der ein solcher Effekt auftritt [52]. Einige grundlegende Arbeiten zur Berechnung der spontanen Polarisation der Gruppe III-Nitride stammen von Bernardini et al. [53]. Die Größe der spontanen Polarisation P_{sp} ist für die binären Verbindungen GaN, AlN und InN unter-

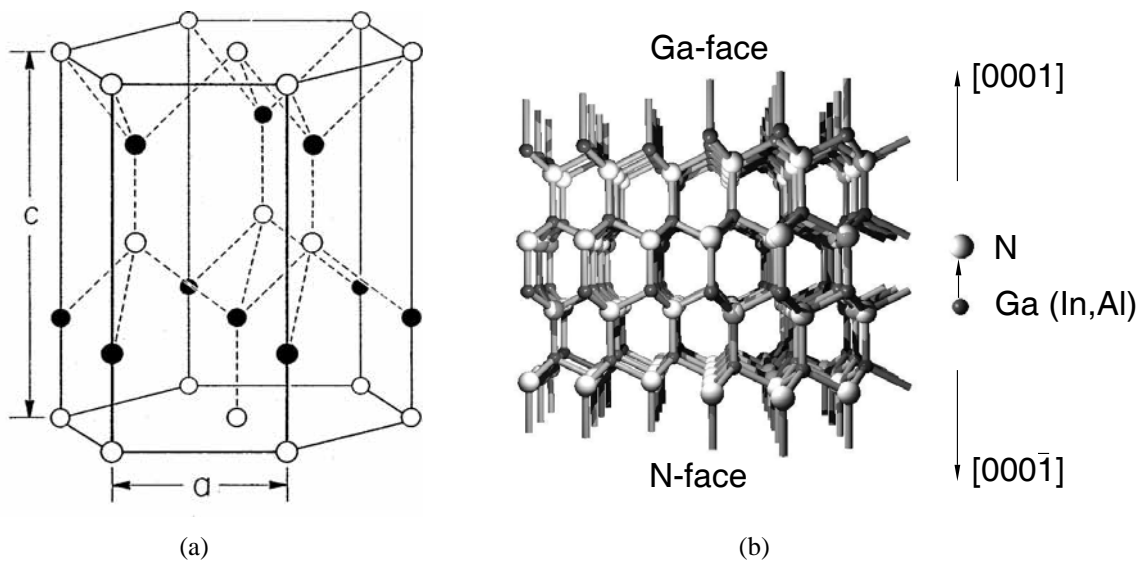


Abbildung 2.1: (a) Einheitszelle eines Gruppe III-N Kristalls in der Wurtzit-Struktur. (b) Die [0001] Richtung wird als Vektor ausgehend von einem Gruppe III-Atom zum nächsten N-Atom entlang der \vec{c} -Achse festgelegt. Unabhängig von der Terminierung ergeben sich so Gruppe III-polare und N-polare Oberflächen.

schiedlich und liegt bei $P_{sp,GaN} = -0,034 \text{ C/m}^2$, $P_{sp,AlN} = -0,090 \text{ C/m}^2$ und $P_{sp,InN} = -0,042 \text{ C/m}^2$ [54]. Bisher war es nicht möglich, die spontane Polarisation direkt zu messen, da Adsorbate oder angelagerte geladene Teilchen die spontane Polarisation an der Oberfläche abschirmen und den Kristall nach außen elektrisch neutral wirken lassen [55, 56]. In diesem Zusammenhang wird auch die Definition der Polarität der (Ga,Al,In)N Oberfläche klar. Aufgrund des polaren Charakters der \vec{c} -Achse sind die Richtungen [0001] und [000̄1] nicht mehr äquivalent, wie Abbildung 2.1(b) verdeutlichen soll. Die [0001]-Richtung wird definitionsgemäß als Vektor von einem Kation (Gruppe III Element) entlang der \vec{c} -Achse zum benachbarten Anion (Stickstoff-Atom) festgelegt [57]. Man spricht dann von Ga-Polarität (engl. Ga-face), wenn die Oberflächennormale parallel zur [0001]-Richtung liegt, von N-Polarität, wenn die Oberflächennormale parallel zur [000̄1]-Richtung liegt. Bei mittels MOVPE gewachsenen Proben herrscht im allgemeinen Ga-Polarität vor. Dagegen kann mittels MBE die Polarität der Proben eingestellt werden. Dimitrov et al. konnten zeigen, dass durch Aufbringen einer AlN-Nukleationsschicht auf einem Sauerstoff-terminierten Saphir-Substrat Ga-polares GaN erzeugt werden kann [58]. Ohne AlN-Nukleationsschicht entsteht N-polares GaN. Ga- und N-polares Material unterscheiden sich sowohl in den physikalischen als auch in den chemischen Eigenschaften der Oberfläche.

Unabhängig von der Polarität tritt noch eine Terminierung der Oberfläche auf. Die Terminierung der Oberfläche wird durch die Wachstumsbedingungen festgelegt, wobei beim MOVPE-Wachstum meistens von einer Ga-Terminierung auszugehen ist. An dieser Stelle soll noch einmal festgestellt werden, dass eine Oberflächenterminierung als Eigenschaft der Oberfläche nichts mit der Polarität einer Probe zu tun hat, da es sich dabei um eine Volumeneigenschaft handelt.

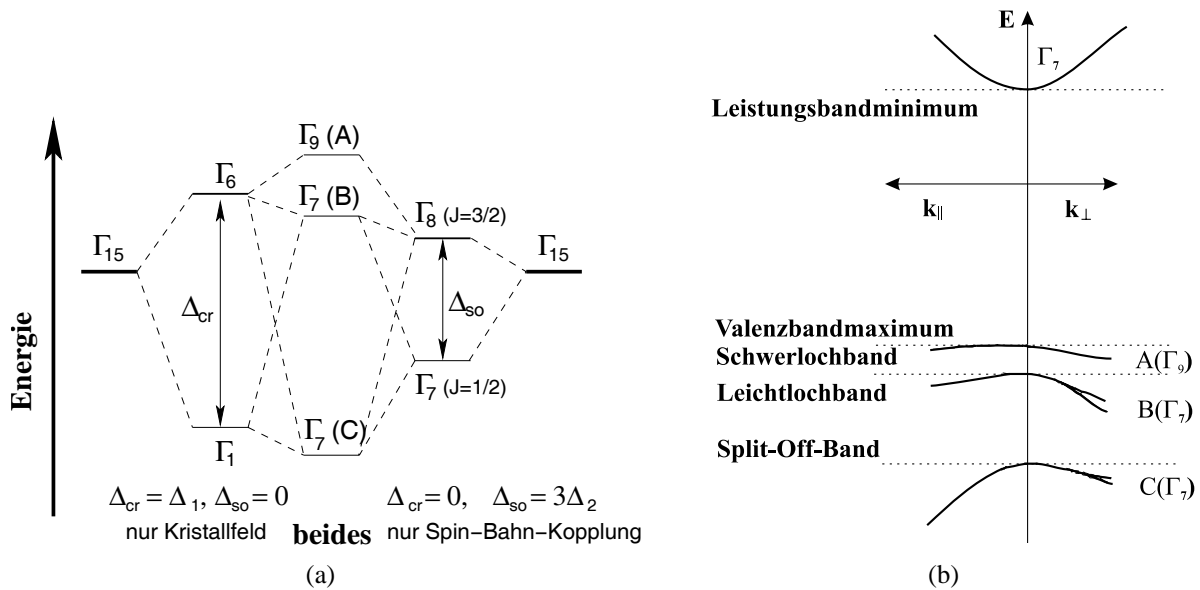


Abbildung 2.2: (a) Elektronische Struktur des obersten Valenzbandes von hexagonalem GaN in der Nähe des Γ -Punktes. Die Entartung der Bänder wird durch Kristallfeld und Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben. (b). Schematische Darstellung der Bandstruktur von GaN in der Nähe des Γ -Punktes im Zentrum der Brillouin-Zone.

2.1.2 Bandstruktur

In der Literatur finden sich viele Arbeiten, in denen die Bandstruktur von GaN mit unterschiedlichen Methoden berechnet wurde [59–61]. Eine gute Übersicht über die verwendeten theoretischen Methoden und ihre Anwendung bei den Gruppe III-Nitriden findet sich bei F. Bechstedt [62]. Im allgemeinen ist die elektronische Bandstruktur eines Halbleiters für seine optischen und elektronischen Eigenschaften verantwortlich. Von besonderem Interesse sind dabei die Lage der Extrema von oberstem Valenzband und unterstem Leitungsband sowie die Verläufe von $E(\vec{k})$ im Bereich der Extrema. Die binären Gruppe III-Nitride und ihre ternären Verbindungen gehören alle zur Gruppe der direkten Halbleiter: im gesamten Kompositionsbereich befindet sich das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes bei $\vec{k} = 0$ am Γ -Punkt im Zentrum der Brillouin-Zone. Das Leitungsband wird durch die s-Zustände der jeweiligen Atome gebildet und kann näherungsweise durch eine parabolische Dispersionsrelation beschrieben werden [60]. Zusätzlich ist das Leitungsband leicht anisotrop [61]. Die obersten Zustände des Valenzbandes werden durch Linearkombinationen der p-Orbitale des Stickstoff gebildet. Aufgrund der hexagonalen Kristallstruktur ist die 3-fache Entartung des obersten Valenzbandes durch Kristallfeld und Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben. Aus dem in der Nähe des Γ -Punktes 3-fach entarteten Γ_{15} Band entstehen so die spinentarteten Valenzbänder Γ_9 (A-Valenzband oder Schwerlochband, engl. **heavy hole**), Γ_7 (B-Valenzband oder Leichtlochband, engl. **light hole**) und Γ_7 (C-Valenzband oder split off Band, engl. **crystal-field split-off hole**) (siehe Abbildung 2.2(a)). In der Literatur finden sich eine Reihe von Werten für die Kristallfeldaufspaltung Δ_{cr} und die Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{so} . In den neuesten Veröffentlichungen haben sich für GaN Werte von $\Delta_{cr} \approx 10$ meV und $\Delta_{so} \approx 17$ meV herauskristallisiert [54]. Δ_{cr} und Δ_{so} besitzen für GaN und InN dasselbe Vorzeichen. Für AlN geht man jedoch von einer negativen Kristallfeldaufspaltung aus, sodass das oberste Valenzband bei AlN vom CH Band gebildet wird (oberstes Valenzband bei GaN und InN: HH-Band, siehe [63]). Für die effektiven Elektronen- und Löchermassen gibt es ebenso zahlreiche experi-

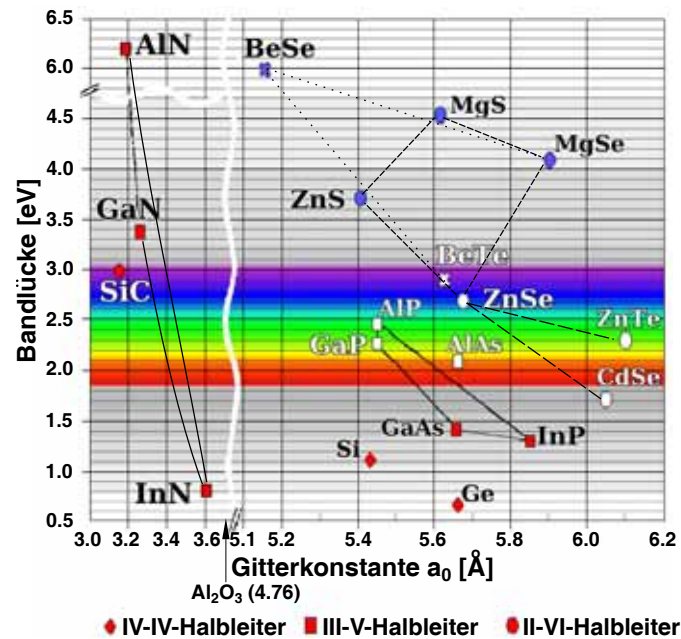


Abbildung 2.3: Bandlücke E_g über der Gitterkonstante a_0 für einige gängige Verbindungshalbleiter. Zusätzlich sind die beiden Substratmaterialien SiC und Saphir eingezeichnet.

mentell bestimmte und theoretisch berechnete Werte. Als verlässlich kann $m_e = 0.2 m_0$ [64, 65] beziehungsweise $m_{hh} = 2.0 m_0$ [66, 67] angesehen werden, wobei m_0 die freie Elektronenmasse ist.

In Abbildung 2.3 sind die elektronischen Bandlücken E_g einiger, für optoelektrische Anwendungen relevanter, Verbindungshalbleiter über ihren a -Gitterkonstanten aufgetragen. Die Bandlücken der Gruppe III-Nitride erstrecken sich vom infraroten bis weit in den ultravioletten Spektralbereich. Seit längerem bekannt sind die Werte für GaN [68, 69] und AlN [70, 71] (siehe Tabelle 2.2). Im Gegensatz dazu stand die Bandlücke von InN in den letzten Jahren im Mittelpunkt vieler Diskussionen. Dies hat letztendlich dazu geführt, dass die ebenfalls als feststehend geltende Bandlücke von InN von $E_g = 1,8 \text{ eV} \dots 2,1 \text{ eV}$ auf Werte $< 0,8 \text{ eV}$ korrigiert werden musste. Die Bandlücke im Bereich von 2 eV wurde in den meisten Fällen durch Absorptionmessungen an mittels MOVPE [72] oder Sputtertechnik [73] hergestellten InN Schichten bestimmt. Diese "älteren" Schichten besaßen eine hohe Zahl an Hintergrundladungsträgern ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) und lediglich in einer Veröffentlichung ist von einem Lumineszenzsignal im Bereich von 2eV berichtet worden [74]. Durch Verbesserungen im epitaktischen Wachstum von InN konnten in den letzten Jahren Schichten mit deutlich höherer Qualität, niedrigerer Elektronenkonzentration und höherer Beweglichkeit bei Raumtemperatur hergestellt werden. Absorptionmessungen sowie Photolumineszenz-, Photolumineszenzanregungs- und Photoreflexionsmessungen zeigen an diesen Schichten übereinstimmend ein Signal im Bereich von $E = 0.8 \text{ eV}$, dass der fundamentalen Bandlücke von InN zugeordnet werden kann [75, 76]. Theoretische Berechnungen unterstützen diese Ergebnisse [75, 77]. In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung wird sogar von einer Bandlücke unterhalb von $0,7 \text{ eV}$ im Grenzfall niedriger Temperatur und niedriger Elektronenkonzentration berichtet [78]. Die Autoren führen den nochmals verringerten Wert für $E_{g, \text{InN}}$ auf die Verschiebung der Bandlücke zu höheren Energien bei Halbleitern zurück, die aufgrund ihrer hohen Ladungsträgerdichte entartet sind (Burstein-Moss-Effekt, [79]).

Tabelle 2.1: Gitterkonstanten und thermische Ausdehnungskoeffizienten der binären Gruppe III-Nitride sowie der beiden gängigsten Substratmaterialien α -Saphir und 6H-SiC.

Material	a [Å]	c [Å]	α_a [10^{-6} K^{-1}]	α_c [10^{-6} K^{-1}]	Quelle
InN	3,545	5,703	3,6 (100-673K))	2,6 (100-673K))	[54, 82]
GaN	3,189	5,185	5,59 (300-700°C)	3,17 (300-700°C)	[1]
AlN	3,112	4,982	5,27 (20-800°C)	4,15 (20-800°C)	[70, 83]
α -Saphir	4,758	12,991	4,3/9,2 (300-350/700-750K)	3,9/9,3 (300-350/700-750K)	[84, 85]
6H-SiC	3,080	15,107	3,2/4,2 (300-350/700-750K)	3,2/4,0 (300-350/700-750K)	[85]

Die neueren Werte für die Bandlücke von InN spielen vor allem im Hinblick auf die Abhängigkeit der Bandlücke des $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ vom In-Gehalt x_{In} eine große Rolle. In Kapitel 2.2 wird darauf noch genauer eingegangen. In Tabelle 2.2 sind die Bandlücken der binären Gruppe III-Nitride bei Raumtemperatur und tiefer Temperatur zusammengestellt. Für AlN wurde der Wert von E_g bei Raumtemperatur aus dem Wert bei $T = 4 \text{ K}$ von Li et al. [80] und den Varshni-Koeffizienten von Nam et al. berechnet [81].

2.1.3 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der Gruppe III-Nitride sind auch bei Raumtemperatur durch exzitonische Effekte geprägt. Im allgemeinen ist die Ausdehnung eines Exzitons, der Exziton-Bohrradius a^* , direkt davon abhängig, wie stark Elektronen im Kristallgitter lokalisiert sind. Bei Halbleitern, im allgemeinen kovalent gebundene Kristalle, ist ein durch Absorption erzeugtes Elektron-Loch-Paar nicht sehr stark im Kristallgitter lokalisiert. Man spricht in diesem Fall von Wannier-Exzitonen¹. Das Modell zur Beschreibung von Wannier Exzitonen stammt von Elliott [86]. Weitergehendes findet sich beispielsweise in den Büchern von Yu und Cardona [87] oder Grahn [88]. Als Grundlage der Beschreibung dient das Bild des Wasserstoff-Atoms. Dabei muss zusätzlich die reduzierte effektive Masse μ , die sich aus den effektiven Massen von Elektronen und Löchern m_e^* und m_h^* nach:

$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (2.1)$$

ergibt, berücksichtigt werden. Weiterhin ist die Abschirmung der Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch durch die Hintergrundladungsträger des Festkörpers, beschrieben durch seine Dielektrizitätskonstante ϵ_r , von Bedeutung. Die effektive Rydbergenergie R^* und der effektive Bohrradius a^* des Exzitons können dann wie folgt berechnet werden:

$$R^* = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar)^2}, \quad (2.2)$$

$$a^* = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}. \quad (2.3)$$

¹Im Gegensatz dazu findet man bei ionisch gebundenen Festkörpern stark lokalisierte Exzitonen. Diese werden als Frenkel-Exzitonen bezeichnet.

Tabelle 2.2: Bandlücken E_g [eV] der binären Gruppe III-Nitride bei $T = 4$ K und Raumtemperatur.

Material	E_g [eV] @ 4K	E_g [eV] @ 300K	Quelle
InN	0,67	0,61	[78]
GaN	3,507	3,452	[69]
AlN	6,11	6,01	[80, 81]

Exzitronische Übergänge zwischen dem Leitungsband und den jeweiligen, in Abbildung 2.2(b) dargestellten, Valenzbändern werden dementsprechend als freies A-Exziton FX_A , freies B-Exziton FX_B und freies C-Exziton FX_C bezeichnet. Für GaN ergibt sich nach obigem Modell mit $\epsilon_r = 9,6$ eine Rydbergenergie von 26,8 meV und ein Bohrradius von 2,8 nm für das A-Exziton. Die Exzitonenbindungsenergie ist damit vergleichbar oder größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur ($kT @ 300$ K ≈ 26 meV). Unter den Verbindungshalbleitern besitzen lediglich ZnO mit $R_{ZnO}^* = 59$ meV [89] und ZnS mit $R_{ZnS}^* = 37$ meV [90] eine höhere Exzitonenbindungsenergie. Die Exzitonenbindungsenergie anderer typischer Verbindungshalbleiter wie GaAs, InAs oder InP liegt deutlich niedriger, z.B. $R_{GaAs}^* = 4,2$ meV, $R_{InP}^* = 4,9$ meV [90, 91]. Experimentell wurden in guter Übereinstimmung mit der Theorie für GaN Werte zwischen $R_{GaN}^* = 23$ meV und 28 meV gefunden [54, 68]. Aufgrund der höheren effektiven Elektronen- und Löchermasse in AlN findet man dort auch eine höhere Exzitonenbindungsenergie. Die experimentellen Werte liegen zwischen $R_{AlN}^* = 63$ meV und 80 meV [92, 93]. Für die Exzitonenbindungsenergie von InN finden sich in der Literatur bisher keine Werte.

Wie beim Wasserstoff-Atom erhält man für die Übergangsenergie quantisierte Energieniveaus, die unterhalb der Bandlücke (dem Vakuumniveau des Exzitons) liegen:

$$E_n(\vec{K}) = E_g + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2(m_e^* + m_h^*)} - \frac{R^*}{n^2}, \quad (2.4)$$

Der zweite Term der Gleichung beschreibt die parabolische Dispersion des Schwerpunktes des Exzitons, wobei \vec{K} der Impuls des Schwerpunktes ist. Analog zum Wasserstoff-Atom ist n die Hauptquantenzahl. Neben dem exzitronischen Grundzustand können in Proben guter Qualität auch höher angeregte exzitronische Zustände und Donator -sowie Akzeptor-gebundene Exzitonen beobachtet werden [94].

2.2 Ternäre Verbindungen

Wie bei anderen III-V und II-VI Halbleitern auch lassen sich durch Mischen der binären Komponenten der Gruppe III-Nitride ternäre und quaternäre Mischkristalle herstellen. Diese sind ebenso direkte Halbleiter und ermöglichen prinzipiell die Herstellung von Lichtemittern, die den sichtbaren und einen großen Teil des infraroten und ultravioletten Spektralbereichs abdecken (siehe Abbildung 2.3). Die am häufigsten verwendeten ternären Verbindungen sind $In_xGa_{1-x}N$ und $Al_xGa_{1-x}N$. Allerdings besitzt auch $In_xAl_{1-x}N$, das bei einem In-Gehalt von etwa 18% gitterangepasst auf GaN abgeschieden werden kann, ein hohes Anwendungspotential hinsichtlich des Einsatzes in Transistorstrukturen [95] oder Bragg-Reflektoren [96].

Tabelle 2.3: Bowing Parameter zur Berechnung der Bandlücke, der spontanen und piezoelektrischen Polarisation der ternären Gruppe III-Nitride.

Bowing-Parameter	In _x Ga _{1-x} N	Al _x Ga _{1-x} N	Quelle
Bandlücke E_g [eV]	1,4	0,7	[98, 99]
Spontane Polarisation P_{sp} [C/m ²]	0,021	0,037	[101]

Viele Materialdaten der ternären Verbindungen können durch lineare Interpolation der Daten der binären Verbindungen gewonnen werden. So ergibt sich die a -Gitterkonstante von In_xGa_{1-x}N / Al_xGa_{1-x}N nach dem Vegard'schen Gesetz aus den a -Gitterkonstanten von GaN und InN / AlN nach:

$$a([In_x/Al_x]Ga_{1-x}N) = x \cdot a([InN/AlN]) + (1 - x) \cdot a(GaN). \quad (2.5)$$

Analog kann auch die c -Gitterkonstante von In_xGa_{1-x}N beziehungsweise Al_xGa_{1-x}N bestimmt werden. Obwohl viele strukturelle Parameter durch lineare Interpolation bestimmt werden können, findet man vor allem für die elektronischen Eigenschaften nichtlineare Abhängigkeiten. So gilt für die Bandlücke meist ein quadratischer Zusammenhang [97]. Für In_xGa_{1-x}N beziehungsweise Al_xGa_{1-x}N kann E_g nach:

$$E_g([In_x/Al_x]Ga_{1-x}N) = x \cdot E_g([InN/AlN]) + (1-x) \cdot E_g(GaN) - b_{InGaN/AlGaN} \cdot x \cdot (1-x) \quad (2.6)$$

bestimmt werden, wobei der Bowing-Parameter b die Abweichung vom linearen Verhalten beschreibt. Die in der Literatur angegebenen Werte für b_{InGaN} und b_{AlGaN} schwanken zum Teil deutlich. Die Ursachen dafür sind in Problemen bei der experimentellen Bestimmung von E_g , der stark nach unten korrigierten InN-Bandlücke und dem Spannungszustand der Schichten zu sehen. Vurgaftman und Meyer empfehlen in ihrem Übersichtsartikel [54] einen Wert von 1,4 eV für den Bowing-Parameter von In_xGa_{1-x}N [98] und von 0,7 eV für den Bowing-Parameter von Al_xGa_{1-x}N [99].

Auch die spontane Polarisation der ternären Verbindungen wird durch einen nichtlinearen Zusammenhang bestimmt [100]. Nach Ambacher et al. [101] ergibt sich P_{sp} nach:

$$P_{sp,InGaN}(x) = -0,042 \cdot x - 0,034 \cdot (1 - x) + 0,021 \cdot x \cdot (1 - x), \quad (2.7)$$

$$P_{sp,AlGaN}(x) = -0,090 \cdot x - 0,034 \cdot (1 - x) + 0,037 \cdot x \cdot (1 - x). \quad (2.8)$$

In Tabelle 2.3 sind die jeweiligen Bowing-Parameter noch einmal zusammengetragen.

2.3 Nitrid-basierte Heterostrukturen

Heutige optoelektronische Bauelemente bestehen alle aus mehr oder weniger komplizierten Abfolgen unterschiedlicher Materialien mit Dicken im Bereich weniger nm bis hin zu einigen μm . In Abbildung 2.4 sind exemplarisch die Schichtstruktur einer LED und einer Laserdiode dargestellt. In beiden Fällen wird die aktive Zone des Bauelements durch Quantenfilmstrukturen gebildet. Der Einschluss der Ladungsträger in der aktiven Zone erfolgt durch Barrierenmaterial mit höherer Bandlücke. Daneben werden Pufferschichten, Mantelschichten oder Wellenleiterschichten hoher Qualität benötigt, wobei in vielen Fällen die Qualität der Heterogrenzflächen von entscheidender Bedeutung ist.

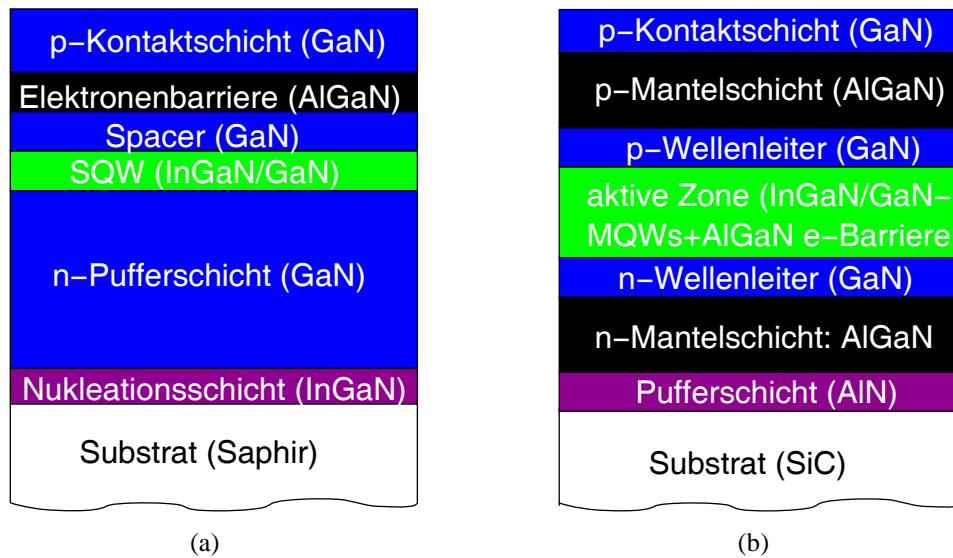


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der Schichtstruktur von Nitrid-basierten Bauelementen. a) InGaN/GaN basierte LED-Struktur auf Saphir Substrat. (b) InGaN/GaN basierte Laserdiode auf SiC-Substrat. Neben der aktiven Zone sind obere und untere Mantel- und Wellenleiterschichten hoher Qualität notwendig.

2.3.1 Pseudomorphes Wachstum

Beim Wachstum von Schichtfolgen, bestehend aus Schichten unterschiedlicher Gitterkonstanten, entsteht eine Gitterfehlpassung. Diese lässt sich aus den Gitterkonstanten von Unterlage a_u und aufgewachsener Schicht a_s berechnen:

$$f_m = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_s - a_u}{a_u}. \quad (2.9)$$

Die Gitterfehlpassung bei den Gruppe III-Nitriden ist im Vergleich zu anderen Verbindungshalbleitern, z.B. dem $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -System, groß. Die Werte für die Fehlanpassung der a -Gitterkonstante, die für das Wachstum in [0001]-Richtung von Bedeutung ist, liegen bei 2,4% für eine GaN/AlN Heterostruktur, 10,4% für eine GaN/InN Heterostruktur und 13% für eine AlN/InN Heterostruktur. Trotz Gitterfehlpassung können Schichten unterschiedlicher Gitterkonstante aufeinander abgeschieden werden. Man spricht von pseudomorphem Wachstum, wenn eine Schicht verspannt, d.h. mit der lateralen Gitterkonstante der Unterlage, auf der Unterlage aufwächst.

Verspannung und Verzerrung durch Gitterfehlpassung

Aufgrund der Gitterfehlpassung kommt es zu einer elastischen Verspannung der aufgewachsenen Schicht. Die Verspannung wird durch die Komponenten des Verspannungstensors σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , σ_{xy} , σ_{yz} und σ_{zx} beschrieben. Der Zusammenhang zwischen einer von außen einwirkenden mechanischen Spannung σ_{ij} , in diesem Fall hervorgerufen durch die Gitterfehlpassung zwischen Unterlage und aufgewachsener Schicht, und der daraus resultierenden Verzerrung (Dehnung) ϵ_{ij} der Schicht, kann im linearen Bereich mit dem Hooke'schen Gesetz beschrieben werden. Dabei gilt bei Summation über gleiche Indizes (Einsteinsche Summenkonvention) [102]:

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (2.10)$$

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}. \quad (2.11)$$

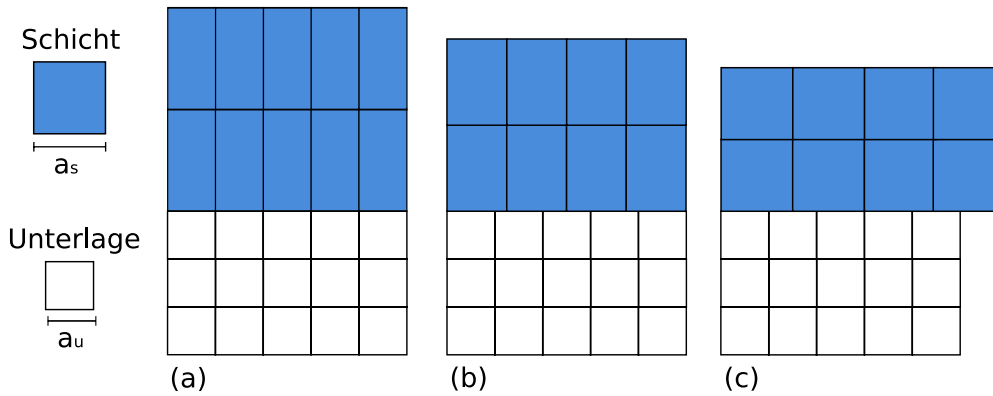


Abbildung 2.5: Die aufwachsende Schicht passt sich der Unterlage an. a) Bei pseudomorphem Wachstum gilt $a_u = a_s$. Durch die tensile Verzerrung in der a -Gitterkonstante kommt es zu einer Ausdehnung in der c -Gitterkonstante. b) und c) Die Schicht ist teilweise bzw. vollständig relaxiert.

Die Verzerrung des Kristalls und seine Verspannung sind über die elastischen Konstanten (oder Nachgiebigkeitskonstanten) S_{ijkl} beziehungsweise die Elastizitätsmoduln (oder Steifigkeitskonstanten) C_{ijkl} miteinander verknüpft. Alle Größen sind Tensoren. Dadurch lassen sich nicht nur lineare Verzerrungen und Verspannungen, sondern auch Scherverformungen, Scherspannungen oder Rotationsmomente beschreiben. S_{ijkl} und C_{ijkl} sind Tensoren 4. Stufe und besitzen 81 Elemente. Durch allgemeine Überlegungen und Symmetrieeigenschaften des hexagonalen Kristalls lässt sich die Zahl der unabhängigen Elemente allerdings deutlich reduzieren. So kann dann beispielsweise $\underline{\underline{C}}$ für eine Wurtzit-Struktur folgendermaßen geschrieben werden:

$$\underline{\underline{C}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

Für einen hexagonalen Kristall bleiben also nur 5 unabhängige Elemente in den Tensoren der elastischen Konstanten und Elastizitätsmoduln übrig (siehe [102]). Dafür finden sich in der Literatur eine Vielzahl von experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Werten. An dieser Stelle sei nur auf den Übersichtsartikel von Vurgaftman und Meyer verwiesen [54]. Darin werden die Werte von Polian et al. empfohlen [103].

Wird ein Kristall mit Wurtzit-Struktur in $[0001]$ -Richtung auf einer hexagonalen Unterlage aufgewachsen, wie es bei den Gruppe III-Nitriden der Fall ist, so ist die Schicht in der (0001) -Ebene biaxial verspannt. Senkrecht dazu entlang der Wachstumsrichtung existiert in diesem Fall keine Verspannung. Das bedeutet, lediglich die Komponenten σ_{xx} und σ_{yy} des Verspannungstensors sind von null verschieden, während alle anderen Komponenten verschwinden. Für die Verzerrung in der Schichtebene und senkrecht dazu gilt dann:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a - a_0}{a_0} = \epsilon_{\parallel}, \quad (2.13)$$

$$\epsilon_{zz} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \epsilon_{xx} = \epsilon_{\perp}. \quad (2.14)$$

Dabei ist a beziehungsweise a_0 die Gitterkonstante der Schicht im verspannten beziehungsweise unverspannten Zustand. Bei pseudomorph gewachsenen Schichten ist also die Verzerrung in der (0001)-Ebene gleich der Gitterfehlpassung zwischen Schicht und Unterlage. Weiterhin sieht man aus Gleichung 2.14, dass die Verspannung in der xy-Ebene eine Verzerrung in der z-Richtung erzeugt. Das Verhältnis von Dickenänderung zu Längenänderung ($-2c_{13}/c_{33}$) wird als Poissonzahl ν_b bezeichnet. Mit den Werten von Polian et al. für die elastischen Konstanten [103] ergibt sich eine Poissonzahl von $\nu_b = -0,53$ für GaN. Wenn der Kristall also in der x-y-Ebene biaxial kompressiv verspannt ist ($\epsilon_{\parallel} < 0$), der Kristall in dieser Ebene also zusammengedrückt wird, kommt es zu einer tensilen Verzerrung in der [0001]-Richtung. Umgekehrt führt eine tensile Verspannung in der (0001)-Ebene ($\epsilon_{\parallel} > 0$) zu einer Stauchung des Kristalls in der [0001]-Richtung. Dieser Sachverhalt ist noch einmal in Abbildung 2.5(a) für eine in der Ebene tensil verspannte Schicht dargestellt. Die durch die Verzerrung des Kristalls gespeicherte Energie wird als Verspannungsenergie (elastische Energie) bezeichnet. Allgemein ergibt sie sich nach [104]:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 C_{\lambda\mu} \epsilon_{\lambda} \epsilon_{\mu} . \quad (2.15)$$

Die Indizes sind dabei wie folgt definiert: $1 \equiv xx$, $2 \equiv yy$, $3 \equiv zz$, $4 \equiv yz$, $5 \equiv zx$ und $6 \equiv xy$. Die Schichten wachsen pseudomorph auf, wenn ihre Dicke kleiner ist als die kritische Schichtdicke h_c . Die kritische Schichtdicke ist dabei die Schichtdicke, bei der die in der Schicht gespeicherte Verspannungsenergie gleich der Energie ist, die zur Bildung von Versetzungen notwendig ist. Oberhalb der kritischen Schichtdicke kommt es daher zu einem Abbau der Verspannungsenergie durch die Bildung von Versetzungen. Die dann gewachsenen Schichten sind teilweise oder vollständig relaxiert, wie in Abbildung 2.5b) und c) dargestellt. Die experimentell ermittelten Werte für kritische Schichtdicken bei den Gruppe III-Nitriden sind deutlich größer als bei anderen Verbindungshalbleitern. So liegt die kritische Schichtdicke von $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ auf GaAs bei etwa 10 nm. Für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten auf GaN wurde gezeigt, dass sie bei einer Dicke von 100 nm und einem In-Gehalt von 10% [105] sowie einer Dicke von 40 nm und einem In-Gehalt bis zu 20% [106] noch voll verspannt sind.

Thermische Verzerrung

Zusätzlich zur Gitterfehlpassung existiert noch eine thermische Fehlanpassung zwischen Unterlage und aufgewachsener Schicht. Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Gruppe III-Nitride und der verwendeten Substrate (siehe Tabelle 2.1) wird in den Heterostrukturen beim Abkühlen von der Wachstumstemperatur T_{gr} zur Raumtemperatur eine Verzerrung ϵ_{ij}^{therm} induziert:

$$\epsilon_{ij}^{therm} = \int_{T=300K}^{T=T_{gr}} \Delta\alpha_{ij}(T) dT . \quad (2.16)$$

Auf Saphir gewachsene GaN-Schichten werden beim Abkühlen durch die Unterschiede in den Ausdehnungskoeffizienten kompressiv verspannt, während auf SiC gewachsene GaN-Schichten tensil verspannt werden. Daher ist die Restverspannung bei auf Saphir gewachsenen GaN Schichten üblicherweise kompressiv, während sie auf SiC tensil ist [107, 108]. Bei pseudomorph gewachsenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten auf GaN und bei pseudomorph gewachsenen GaN-Schichten auf $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ist die Restverspannung immer kompressiv. Bei zu dick gewachsenen Schichten kann es so beim Abkühlen zur Bildung von Rissen kommen. Allerdings ist es möglich, den Verspannungshaushalt in dicken Schichten zu beeinflussen. Amano et al. konnten dies zum Beispiel für

auf Saphir gewachsene GaN-Schichten zeigen [109]. Durch den Einbau von dünnen Tieftemperatur AlN-Schichten zwischen etwa 1 μm dicken GaN Schichten findet man in der obersten GaN-Schicht sowohl eine kompressive Verspannung bei Raumtemperatur als auch eine tensile Verspannung bei Wachstumstemperatur, die nahezu unabhängig von der Anzahl der gewachsenen GaN/AlN Schichtfolgen (also der Dicke der gesamten Schichtstruktur) ist. Als Ergebnis konnte Amano et al. rissfreie GaN-Schichten mit einer Dicke von etwa 9 μm erzeugen.

Auswirkungen der Verzerrung

Da durch eine Verzerrung direkt die Positionen der Atome im Gitter verschoben werden, müssen sich auch Änderungen der Bandstruktur und damit der optischen Eigenschaften ergeben. Pikus und Bir haben den durch Verspannung modifizierten Hamilton-Operator erstmals angegeben [110]. Weitere Einzelheiten können beispielsweise bei Yu und Cardona nachgelesen werden [87].

In der Literatur finden sich viele Arbeiten, die den Einfluss einer biaxialen Verspannung auf die Bandstruktur im Bereich der fundamentalen Bandlücke von GaN beschreiben [111–115]. Üblicherweise wird der Zusammenhang zwischen Übergangsenergie und Verzerrung durch die Elastizitätsmoduln und die Deformationspotenziale D_i ¹ beschrieben. Es gilt beispielsweise für das A-Exziton:

$$E_A = E_A^0 + \left(D_1 - \frac{C_{33}}{C_{13}} D_2 \right) \epsilon_{zz} + \left(D_3 - \frac{C_{33}}{C_{13}} D_4 \right) \epsilon_{zz} . \quad (2.17)$$

Dabei sind E_A und E_A^0 die Übergangsenergie des A-Exzitons im unverzerrten und verzerrten Kristall. In den meisten Arbeiten wird von einem linearen Zusammenhang zwischen Verzerrung und energetischer Lage des Übergangs ausgegangen. Shikanai et al. fanden beispielsweise für das A-Exziton [116]:

$$E_A = 3,478 + 15,4 \epsilon_{zz} \text{ eV} , \quad (2.18)$$

während Amano et al. für den Anstieg einen Wert von 12 eV fanden [117]. Aufgrund des positiven Vorzeichens im Anstieg kommt es bei kompressiver Verspannung ($\epsilon_{zz} > 0$) zu einer Vergrößerung der Bandlücke, bei tensiler Verspannung ($\epsilon_{zz} < 0$) zu einer Verkleinerung. Die Änderung der Übergangsenergie liegt bei etwa 20 meV/GPa [115], sodass sich im Experiment eine Verschiebung im Bereich einiger 10 meV ergeben kann, abhängig von Substrat und Dicke der gewachsenen Schicht. Unter hydrostatischem Druck wurde eine größere Verschiebung der Bandlücke gefunden. Die Werte liegen dort im Bereich von 44 meV/GPa [118].

2.3.2 Piezoelektrische Polarisierung

Neben der in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen spontanen Polarisierung existiert bei den Gruppe III-Nitriden noch eine piezoelektrische Polarisierung P_{pz} . Diese tritt auf, wenn der Kristall durch eine äußere Verspannung verzerrt wird. Allgemein ergibt sich die piezoelektrische Polarisierung aus:

$$P_{pz,i} = d_{ijk} \sigma_{jk} , \text{ mit } i, j, k = 1, 2, 3 . \quad (2.19)$$

Das piezoelektrische Modul d_{ijk} ist dabei ein Tensor 3. Stufe. Genau wie bei der Verzerrung des Kristalls kann durch Symmetrieüberlegungen die Berechnung der piezoelektrischen Polarisierung vereinfacht werden. Dadurch ergeben sich drei unabhängige Komponenten (d_{33} , d_{31} und d_{15}), die

¹Wenn die Bandstruktur durch eine uniaxiale Verzerrung, in diesem Fall durch ϵ_{zz} hervorgerufen, modifiziert wird, spricht man von Deformationspotentialen. Im Unterschied dazu gibt es auch die hydrostatischen Deformationspotentiale, die durch eine gleichmäßige Verringerung des Volumens der Einheitszelle gekennzeichnet sind.

die piezoelektrische Polarisation festlegen. Für eine gleichmäßige Verzerrung in der x-y-Ebene ergibt sich dadurch lediglich eine Komponente der piezoelektrischen Polarisation in z-Richtung nach:

$$P_{pz,z} = 2d_{31} \left(c_{11} + c_{12} - \frac{2c_{13}^2}{c_{33}} \right) \epsilon_{xx} . \quad (2.20)$$

Die Richtung der piezoelektrischen Polarisation hängt damit von der Verspannung ab. Bei Ga-polarem Material zeigt sie in [0001]-Richtung bei kompressiver Verspannung ($\epsilon_{xx} < 0$), in [000-1]-Richtung bei tensiler Verspannung ($\epsilon_{xx} > 0$). Werte für die Komponenten von d_{ijk} wurden sowohl theoretisch berechnet [53, 119] als auch experimentell bestimmt [120–122]. Die experimentell an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ Quantenfilmen bestimmten Werte liegen bei $d_{31,\text{InN}} = 3,7$ pm/V und $d_{31,\text{GaN}} = 1,05$ pm/V [122]. Vurgaftman und Meyer empfehlen Werte von $d_{31,\text{InN}} = 3,5$ pm/V, $d_{31,\text{GaN}} = 1,6$ pm/V und $d_{31,\text{AlN}} = 2,1$ pm/V [54]. Es zeigt sich außerdem, dass die piezoelektrischen Konstanten in den Gruppe III-Nitriden deutlich größer sind als in anderen III-V-Halbleitern [53]. Damit wird schon an dieser Stelle deutlich, dass Effekte aufgrund der durch spontane und piezoelektrische Polarisation erzeugten internen elektrischen Felder bei den Nitriden einen größeren Einfluss besitzen werden.

Für die ternären Mischkristalle kann die piezoelektrische Polarisation ebenfalls über Gleichung 2.20 bestimmt werden. Sowohl die piezoelektrischen Konstanten als auch die elastischen Konstanten können durch eine lineare Interpolation zwischen den Werten der jeweiligen binären Ausgangsstoffe berechnet werden. Da allerdings auch die Verspannung linear von der Zusammensetzung abhängt, erhält man einen quadratischen Zusammenhang zwischen der Komposition der ternären Verbindungen und ihrer piezoelektrischen Polarisation. So geben Ambacher et al. für die piezoelektrische Polarisation von pseudomorph gewachsenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten auf GaN folgenden Zusammenhang an [101]:

$$P_{pz}^{\text{InGaN/GaN}}(x) = [0.148x - 0.0424x(1 - x)] \text{Cm}^{-2} . \quad (2.21)$$

Durch optische Messungen der Übergangsenergie unterschiedlich dicker $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs konnten Hangleiter et al. ebenfalls einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen piezoelektrischem Feld und In-Gehalt nachweisen [122]. Die experimentellen Daten wurden dabei wieder durch eine lineare Interpolation zwischen allen benötigten Größen der binären Ausgangsmaterialien angepasst. Im Gegensatz dazu berichten sowohl Bernardini und Fiorentini als auch Ambacher et al. schon von einem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Verzerrung und piezoelektrischer Polarisation bei den binären Gruppe III-Nitriden [100, 101]. Die Autoren argumentieren, dass unter Berücksichtigung dieses nichtlinearen Zusammenhangs P_{pz} für beliebige Nitrid-basierte ternäre Verbindungen bei bekanntem Verspannungszustand wieder durch einfache lineare Interpolation berechnet werden kann. Allerdings sind, wie Hangleiter et al. zeigen konnten, die Unterschiede im resultierenden piezoelektrischen Feld zwischen den beiden Ansätzen äußerst gering [122]. Daher wird für die in dieser Arbeit notwendigen Rechnungen der lineare Zusammenhang zwischen Verzerrung und piezoelektrischer Polarisation der binären Konstituenten verwendet.

Die Gesamtpolarisation in den untersuchten Heterostrukturen setzt sich dann aus der Summe von spontaner und piezoelektrischer Polarisation zusammen:

$$P_{ges} = P_{sp} + P_{pz} , \quad (2.22)$$

wobei P_{sp} und P_{pz} parallel oder antiparallel sein können. In $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ QW-Strukturen trägt P_{pz} hauptsächlich zur Gesamtpolarisation bei, sodass die spontane Polarisation in den meisten Rechnungen vernachlässigt werden kann. Die Ursache dafür liegt im großen Unterschied

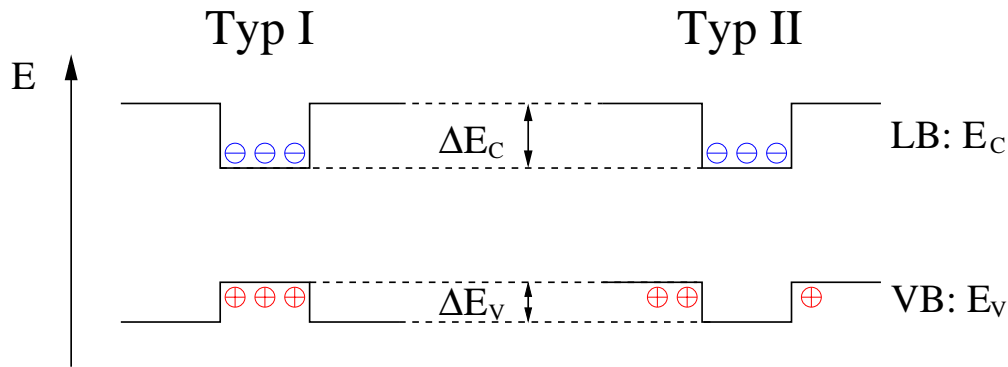


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Verlaufs von Leitungsband (LB) und Valenzband (VB) bei Heterostrukturen vom Typ I und Typ II. Nitrid-basierte Heterostrukturen bilden ausschließlich Typ I Heterostrukturen.

der a -Gitterkonstanten von GaN und InN und den im Gegensatz dazu sehr ähnlichen Konstanten der spontanen Polarisation der beiden binären Verbindungen. Anders verhält es sich bei GaN/Al_xGa_{1-x}N QW-Strukturen. Die Unterschiede in den a -Gitterkonstanten sind deutlich geringer, sodass die Effekte der Verzerrung eine geringere Rolle spielen. Andererseits sind die Unterschiede in der spontanen Polarisation zwischen GaN und AlN wesentlich größer als zwischen InN und GaN (siehe dazu Abschnitt 2.1.1), sodass P_{sp} für das GaN/Al_xGa_{1-x}N-System wichtiger wird. Die Konsequenzen der internen elektrischen Felder auf die optischen Eigenschaften sollen in den folgenden Kapiteln noch diskutiert werden.

2.3.3 Banddiskontinuitäten

Bringt man Halbleiter unterschiedlicher Bandlücke und Austrittsarbeit zusammen, stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein und es kommt zu einer Angleichung der Fermienergien E_F in beiden Materialien. An der Grenzfläche kommt es dabei zu einer Verbiegung der Leitungs- und Valenzbänder durch die Umverteilung von Ladungsträgern. Die Differenz der beiden Bandlücken ΔE_g teilt sich auf die Diskontinuitäten der Leitungs- und Valenzbänder ΔE_c und ΔE_v auf. Es zeigt sich, dass alle Heterostrukturen der Gruppe III-Nitride Heterostrukturen vom Typ I sind [123]. Dabei entsteht sowohl für die Elektronen als auch für die Löcher ein Potentialtopf im Bereich des Materials mit der kleineren Bandlücke. Der Vergleich zwischen Heterostrukturen vom Typ I und Heterostrukturen vom Typ II ist schematisch in Abbildung 2.6 veranschaulicht.

Das Verhältnis der Banddiskontinuitäten $\Delta E_c : \Delta E_v$ ist eine für die Heterostruktur charakteristische Größe. Da die Kenntnis der Banddiskontinuitäten vor allem für das Verständnis von auf Heterostrukturen basierenden Bauelementen wichtig ist, gibt es zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten zu diesem Thema. Die im Folgenden aufgeführten Daten beziehen sich auf Heterostrukturen, deren Grenzfläche in der (0001)-Ebene liegt. So haben Wei und Zunger für unverspannte AlN/GaN und GaN/InN Heterostrukturen Werte von $\Delta E_v = 0,81$ eV und $0,48$ eV berechnet [124]. Van der Walle und Neugebauer kommen auf Werte von $\Delta E_v = 0,7$ eV und $0,3$ eV für die beiden Heterostrukturen [125]. Aufgrund der Verspannung finden Bernardini und Fiorentini eine Asymmetrie zwischen AlN/GaN und GaN/AlN Heterostrukturen von $0,65$ eV [126].

Bei der experimentellen Bestimmung der Banddiskontinuitäten müssen eine ganze Reihe von Problemen berücksichtigt werden: sowohl die Effekte der Verspannung als auch die Effekte der internen elektrischen Felder haben Auswirkungen auf die experimentellen Ergebnisse. Für die Gruppe III-Nitride wurden Banddiskontinuitäten mittels Röntgen Photoemissionsspektroskopie sowie

Tabelle 2.4: Valenzband-Diskontinuität für GaN/AlN- und GaN/InN-Heterostrukturen in eV. Der Einfluss der Verspannung führt zu einer Asymmetrie in ΔE_v zwischen GaN/AlN- und AlN/GaN-Heterostrukturen beziehungsweise GaN/InN- und InN/GaN-Heterostrukturen.

	GaN/AlN - AlN/GaN		GaN/InN - InN/GaN	
Wei et al. [124]	0,81		0,48	
van der Walle et al. [125]	0,7		0,3	
Bernardini et al. [126]	0,85	0,2		
Martin et al. [127]	0,60	0,57	0,59	0,93
Vurgaftman et al. [54]	0,85	0,2	0,5	0,5
$\Delta E_c:\Delta E_v$	68%:32%:	93%:7%	82%:18%	

Photolumineszenzuntersuchungen im Bereich der Bandkante und an tiefen Störstellen bestimmt. Auch hier ergeben sich aufgrund der genannten Probleme einige Abweichungen. Martin et al. messen ebenfalls eine Asymmetrie in den Diskontinuitäten und geben für den unverspannten Fall Werte von $\Delta E_v = 0,7$ eV und 1,05 eV für InN/GaN und GaN/AlN an [127]. Daneben existieren eine ganze Reihe anderer Veröffentlichungen, die Werte für ΔE_v im Bereich von 0,15 eV bis oberhalb von 1 eV für GaN/AlN und Werte im Bereich von 0,5 eV für InN/GaN Heterostrukturen liefern [128–131]. Einige der berechneten und experimentell bestimmten Daten sind in Tabelle 2.4 zusammengestellt. Daneben sind auch die empfohlenen Werte von Vurgaftman und Meyer angegeben [54]. Danach findet man keine Asymmetrie zwischen InN/GaN und GaN/InN, wohl aber zwischen GaN/AlN und AlN/GaN Heterostrukturen. Weiterhin kann aus den Differenzen der Bandlücken der binären Verbindungen (siehe Tabelle 2.2) und ΔE_v das Verhältnis der Banddiskontinuitäten bestimmt werden. Es zeigt sich, dass für die beschriebenen Heterostrukturen der grössere Teil der Bandlückendifferenz im Leitungsband abfällt. Allerdings wird in der Literatur auch von einem kompositionsabhängigen Verhältnis $\Delta E_c:\Delta E_v$ bei $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ QWs berichtet. Theoretische Rechnungen und zeitaufgelöste Photolumineszenz-Messungen legen einen geringeren Wert für ΔE_c im Vergleich zu ΔE_v für In-Gehalte kleiner als 30% nahe [132].

2.3.4 Quantenfilmstrukturen

In Abbildung 2.7 ist schematisch der Leitungs- und Valenzbandverlauf eines idealen Einfach-Quantenfilms (SQWs) ohne elektrisches Feld dargestellt. Aufgrund der höheren Bandlücke des Barrierenmaterials kommt es zu einer Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Ladungsträger in einer Raumrichtung innerhalb des QWs. Dadurch ergibt sich im Vergleich zum Volumenmaterial ein deutlich größerer Überlapp der Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern. Die Oszillatorstärke, ein Maß für die Effizienz der strahlenden Übergänge, ist somit in einem QW erheblich größer als im Volumenmaterial. Aus diesem Grund bilden Quantenfilmstrukturen die aktive Zone heutiger optoelektronischer Bauelemente wie LEDs oder Halbleiterlaser.

Die optischen Eigenschaften der QW-Strukturen sind dabei von ihrer Ausdehnung in der Richtung, in der die Einschränkung der Bewegung stattfindet, abhängig. Eine Abschätzung, ab welcher QW-Dicke Quantisierungseffekte berücksichtigt werden müssen, kann über die Heisenberg'sche Unschärferelation geführt werden. Wird die Bewegungsfreiheit von Ladungsträgern in z-Richtung

auf die Größe Δz eingeschränkt, so ergibt sich für die Unschärfe im Impuls der bekannte Zusammenhang:

$$\Delta p_z \sim \hbar / \Delta z. \quad (2.23)$$

Die Ladungsträger mit der Masse m erhalten so eine zusätzliche kinetische Energie nach:

$$E_{\text{confinement}} = \frac{(\Delta p_z)^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2m(\Delta z)^2}. \quad (2.24)$$

Wird diese Energie vergleichbar oder größer als die thermische Energie der Ladungsträger, d.h. wenn die Bedingung $E_{\text{confinement}} \geq 0,5k_B T$ erfüllt ist, wobei k_B die Boltzmannkonstante ist, so treten Quantisierungseffekte auf. Das Kriterium für das Auftreten von Quantisierungseffekten kann daher folgendermaßen geschrieben werden [133]:

$$\Delta z \sim \sqrt{\frac{\hbar^2}{mk_B T}}. \quad (2.25)$$

Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, das Δz im Bereich der de Broglie-Wellenlänge ($\lambda_{dB} = \hbar/p_z$) der thermischen Bewegung der Ladungsträger liegen muss. Aufgrund der großen effektiven Massen bei den Gruppe III-Nitriden sind die Werte für Δz beziehungsweise λ_{dB} kleiner als bei anderen III-V Halbleitern. Für eine effektive Masse von $0,2m_0$ ergibt sich so nach Gleichung 2.25 ein Wert für Δz von lediglich 3,8 nm. Bei den Nitriden treten merkliche Quantisierungseffekte also erst für QWs mit Dicken von $d_{QW} < 4$ nm auf.

Das einfachste Modell zur mathematischen Beschreibung der QW-Strukturen bildet der Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden. Die Energieeigenwerte können aus der analytischen Lösung der Schrödingergleichung gewonnen werden. Man erhält:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_{e,h}^* d_{QW}^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.26)$$

für die Energieniveaus eines Elektrons mit der Masse m_e^* beziehungsweise eines Loches mit der Masse m_h^* (siehe z.B. [134]). Senkrecht zur z -Richtung, in der die Dimensionalität des Systems eingeschränkt ist, können sich die Ladungsträger frei bewegen. Daher gilt für die Ladungsträger die Dispersionsrelation freier Elektronen in der x - y -Ebene und die Gesamtenergie kann folgendermaßen angegeben werden:

$$E = E_n + \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}^*} (k_x^2 + k_y^2). \quad (2.27)$$

Aufgrund der Quantisierung gilt:

$$E_{g,QW} < E_{e1} - E_{h1}. \quad (2.28)$$

$E_{g,QW}$, E_{e1} und $E_{h,1}$ sind dabei die Bandlücke des QW-Materials und die Grundzustandsenergie von Elektronen- und Löcherniveaus. Die Quantisierungsenergien sind für Elektronen aufgrund ihrer geringeren effektiven Masse wesentlich größer als für Löcher. Daher entstehen in realen QW-Strukturen aufgrund der Endlichkeit der Potentialbarrieren nur ein oder zwei diskrete Energieniveaus für Elektronen (siehe $E_{e,4}$ in Abbildung 2.7), und deutlich mehr Energieniveaus für Löcher. Zusätzlich kommt es zu einer Änderung der Exzitonenbindungsenergie R^* und der Ausdehnung des Exzitons innerhalb der QW-Strukturen. Erste Rechnungen für $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}/\text{GaAs}$ und $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$ QWs, die sowohl endlich hohe Potentialbarrieren berücksichtigen, als auch korrekte Ergebnisse für die Grenzfälle $d_{QW} = 0$ und $d_{QW} \rightarrow \infty$ erzielen, stammen von Grundmann

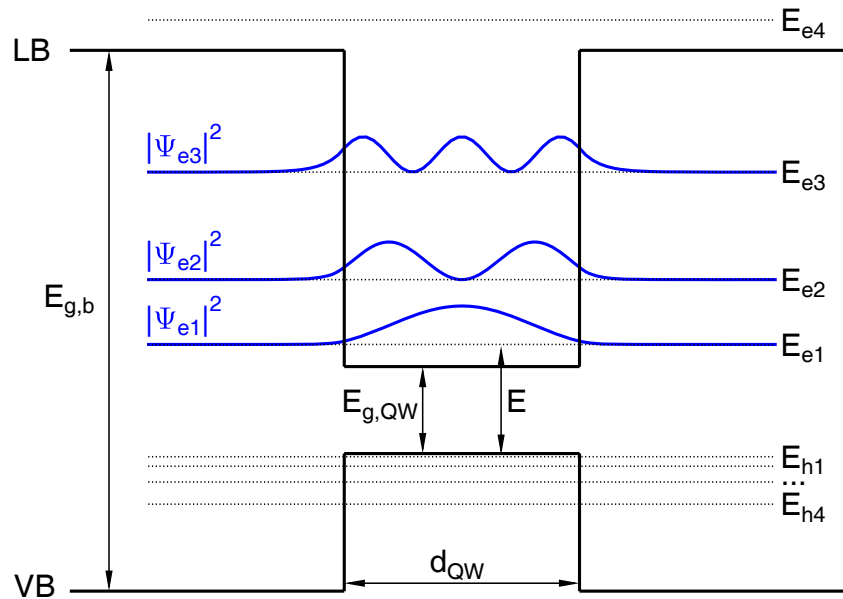


Abbildung 2.7: Der Potentialtopf mit endlich hohen Wänden dient als eines der einfachsten Modelle zur Beschreibung von QW-Strukturen ohne elektrisches Feld. Neben den Energieniveaus von Elektronen und Löchern sind die Betragsquadrate der Wellenfunktionen eingezeichnet.

und Bimberg [135]. Es zeigt sich, dass R^* in QWs deutlich grösser sein kann als in Volumenmaterial und für $d_{QW} \approx 1$ nm ein Maximum erreicht. Für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ QWs wurde von Lahmann et al. gezeigt, dass die Exzitonenbindungsenergie Werte von etwa 50 meV bei einer QW-Dicke von etwa 1,5 nm erreichen kann [136]. Durch die Einschränkung in einer Dimension kommt es außerdem zu einer Änderung der Zustandsdichte $D(E)$ (engl. *density of states*, DOS) vom wurzelförmigen Verlauf (3D) zu einer Stufenfunktion (2D):

$$D_{2D}(E) = \frac{m_z^*}{\pi \hbar^2} . \quad (2.29)$$

Die Masse m_z^* ist dabei die effektive Masse der Ladungsträger in der Richtung, in der die Bewegung der Ladungsträger eingeschränkt ist. Gleichung 2.29 zeigt, dass die 2-dimensionale Zustandsdichte für ein bestimmtes Niveau E_n unabhängig von der Energie und der QW-Dicke ist. Die 2D-DOS ist auch im Grundzustand von Null verschieden, während sie im 3D-Fall direkt an der Bandkante Null wird. Es existiert also im 2D-Fall eine entsprechend große Zahl von Zuständen für Elektronen bei E_{e1} und Löcher bei E_{h1} , sodass effiziente strahlende Rekombinationsprozesse möglich sind. Dieser wohl wichtigste fundamentale Unterschied zwischen 2D und 3D DOS hat viele Konsequenzen für Halbleiter-basierte optoelektronische Bauelemente wie Laserdioden [137].

Schon für das Problem eines endlich hohen Potentialtopfs lässt sich keine geschlossene analytische Lösung mehr für die Schrödingergleichung angeben. Die Energieeigenwerte und Wellenfunktionen können bestimmt werden, indem getrennte Lösungen im QW und in den Barrieren gesucht werden. Durch die Stetigkeitsbedingungen an den Grenzflächen ergeben sich Gleichungen, die dann numerisch (oder graphisch) gelöst werden können. Das Verfahren ist beispielsweise bei Weisbuch und Vinter beschrieben [137]. In Abbildung 2.7 sind die numerisch bestimmten Energieeigenwerte und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (Betragsquadrat der jeweiligen Wellenfunktion) für einen endlich hohen Potentialtopf dargestellt. Als Modellsystem wurde hier ein InN/GaN SQW

($\Delta E_c : \Delta E_v = 0,7 : 0,3$, $m_e = 0,2 m_0$, $m_h = 2,0 m_0$) genutzt. Im Unterschied zu unendlich hohen Barrieren besitzen die Ladungsträger eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des QWs.

Einfluss des elektrischen Feldes

Die aufgrund von spontaner und piezoelektrischer Polarisation erzeugten internen elektrischen Felder haben erheblichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften von QW-Strukturen. Die Größe des internen Feldes hängt von der jeweiligen Schichtstruktur ab und kann Werte von einigen MV/cm erreichen. So fanden Takeuchi et al. ein Feld von etwa 1 MV/cm für vollverspannte $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs ($x_{\text{In}}=13\%$) [138]. Im et al. finden aus zeitaufgelösten PL-Untersuchungen ein piezoelektrisches Feld von 350 kV/cm für $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs mit einem Al-Gehalt von 15% [139].

Unter statischen Bedingungen kann das elektrische Feld in z -Richtung F_z aus der Gesamtpolarisation der Schichten, der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 und der statischen Dielektrizitätszahl des Mediums ϵ_{stat} berechnet werden:

$$F_z = -\frac{P_{\text{ges}}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{stat}}} = -\frac{P_{\text{pz}} + P_{\text{sp}}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{stat}}} . \quad (2.30)$$

Der Einfluss des Feldes auf die Leitungs- und Valenzbandstruktur ist in Abbildung 2.8 veranschaulicht. Aufgrund des elektrischen Feldes kommt es zu einer räumlichen Trennung der Schwerpunkte der Wellenfunktionen (oder Aufenthaltswahrscheinlichkeiten) von Elektronen und Löchern. Dadurch reduziert sich zum einen der Überlapp der Wellenfunktionen und damit die Oszillatorstärke eines optischen Übergangs zwischen Leitungs- und Valenzband. Zum anderen kommt es zu einer Rotverschiebung der Übergangsenergie mit breiter werdendem QW. Dies wird als *Quantum Confined Stark Effekt* (QCSE) bezeichnet [140]. Die Übergangsenergie E_{ph} für einen exzitonischen Rekombinationsprozess eines Elektrons aus dem Leitungsband und eines Lochs aus dem obersten Valenzband berechnet sich dann in einer ersten Näherung nach:

$$E_{\text{ph}} = E_g + E_{q,e} + E_{q,h} - e \cdot F \cdot d_{\text{QW}} - R_{2d,\vec{F}}^* . \quad (2.31)$$

E_g ist dabei die Bandlücke des QW-Materials, $E_{q,e}$ und $E_{q,h}$ sind die Quantisierungsenergien der Energieniveaus von Elektron und Loch, $e \cdot F_z \cdot d_{\text{QW}}$ beschreibt den Einfluss des elektrischen Feldes und $R_{2d,\vec{F}}^*$ ist die 2D-Rydbergenergie unter dem Einfluss des elektrischen Feldes. Bei realen LED-beziehungsweise QW-Strukturen wird die Emissionswellenlänge des Bauelements dann durch die strahlenden Übergänge zwischen den Subbändern mit der geringsten Quantisierungsenergie (E_{e1} und E_{h1} , siehe Abbildung 2.8) bestimmt. Die Bandlücke des Well-Materials $E_{g,\text{QW}}$ ändert sich unter dem Einfluss des elektrischen Feldes ebenfalls (*Stark Effekt*). Allerdings ist diese Änderung für Felder im Bereich von 10^5 V/cm klein im Hinblick auf die durch den QCSE induzierte Verschiebung [141]. Auch die Änderung der Exzitonenbindungsenergie durch das elektrische Feld ist sehr klein. Für $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -QWs wurde eine Verringerung von 8,6 meV ohne Feld auf 5,9 meV bei 10^5 V/cm gefunden (Vergleich: $R_{3d,\text{GaAs}}^* = 4,2$ meV) [140]. Die energetischen Verschiebungen von E_{ph} , die sich durch den Einfluss der sehr hohen Felder bei den Gruppe III-Nitriden ergeben, sind deutlich größer als bei anderen Halbleitermaterialien. So wird für 9,5 nm breite $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -QWs von einer Verschiebung um etwa 25 meV zwischen dem Fall $F = 0$ und $F = 100$ kV/cm berichtet ² [140]. Im Gegensatz dazu liegt die energetische Verschiebung zu kleineren Energien

²Der Wert von 100 kV/cm entspricht etwa dem 50-fachen der Ionisierungsfeldstärke für Exzitonon F_i in GaAs, wobei F_i über $F_i = R^*/(e \cdot a^*)$ definiert ist. Zum Vergleich: F_i liegt für GaN bei etwa 94 kV/cm.

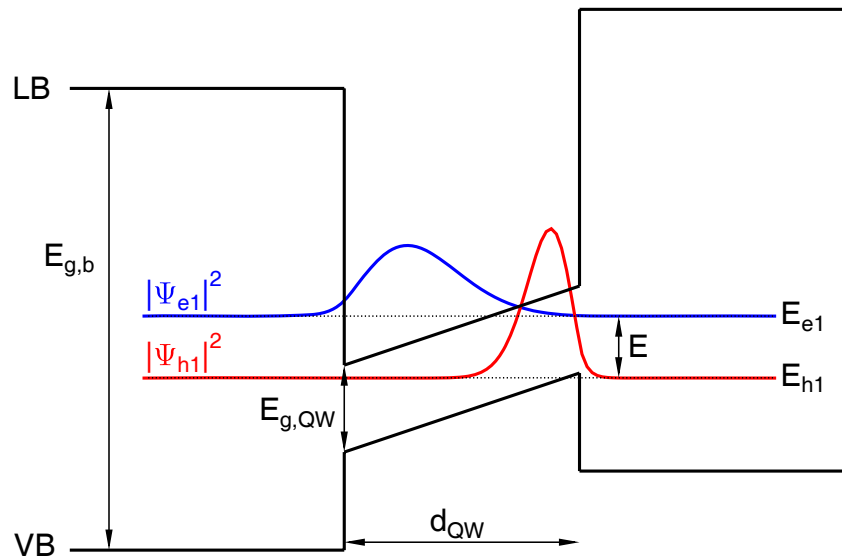


Abbildung 2.8: SQW-Struktur mit überlagertem elektrischen Feld im QW-Bereich und feldfreien Barrieren. Durch das elektrische Feld kommt es zu einer räumlichen Trennung der Wellenfunktion von Elektronen und Löchern und damit zu einer Verringerung der Oszillatorstärke.

bei 10 nm breiten GaN/Al_xGa_{1-x}N-QWs ($x_{Al} = 15\%$) schon bei etwa 200 meV [139]. Weitere Konsequenzen der elektrischen Felder sind die deutlich verlängerten Ladungsträgerlebensdauern im Vergleich zu Feld-freien QWs. Weiterhin wird experimentell eine Stokes-artige Verschiebung zwischen Emission und Absorption, eine Blauverschiebung der Emissionsenergie mit steigender Ladungsträgerdichte und ein nicht monoexponentieller Zerfall der Ladungsträger beobachtet [142–144].

InGaN/GaN-QWs

Gleichung 2.31 verdeutlicht die starke Abhängigkeit der Übergangsenergie vom internen elektrischen Feld und der QW-Dicke (die auch die Quantisierungsenergien der Energieniveaus von Elektronen und Löchern bestimmt). Im folgenden soll am Beispiel der In_xGa_{1-x}N/GaN-QWs gezeigt werden, wie E_{ph} als Funktion des In-Gehalts und der QW-Dicke explizit berechnet werden kann. Die Ergebnisse dieser Rechnungen werden später für die weitere Optimierung der Effizienz der QWs von entscheidender Bedeutung sein.

Üblicherweise werden für diese Rechnungen die Schrödingergleichung und die Poissonsgleichung selbstkonsistent gelöst³. Hier wurde allerdings ein in der Arbeitsgruppe von Professor Hangleiter entwickeltes Softwarepaket verwendet [145]. Dieses beruht nicht auf einer selbstkonsistenten Lösung der beiden Gleichungen. Stattdessen werden die Ergebnisse der Poissonsgleichung analytisch für die Lösung der Schrödingergleichung berücksichtigt. Als Eingangsparameter be-

³Selbstkonsistent meint dabei, dass beide Gleichungen zusammen iterativ gelöst werden. Unter der Annahme eines Potentialverlaufs kann die Schrödingergleichung gelöst werden, man erhält die Wellenfunktionen, die Eigenenergien und die Elektronendichteverteilung. Die Elektronendichteverteilung dient dann wiederum als Eingangsparameter für die Poissonsgleichung. Aus deren Lösung erhält man wieder einen Potentialverlauf, der in die Schrödingergleichung eingesetzt wird. Bei Erreichen eines vorgegebenen Konvergenzkriteriums wird die iterative Lösung beider Gleichungen abgebrochen.

nötigt man neben den effektiven Massen von Elektronen (verwendeter Wert: $m_e = 0,2 m_0$) und Löchern ($m_h = 2,0 m_0$) auch die Leitungs- und Valenzbanddiskontinuitäten ($\Delta E_c : \Delta E_v = 0,7 : 0,3$). In einer ersten Näherung wurde angenommen, dass sich diese Parameter im Bereich der untersuchten In-Gehalte ($x_{In} = 0...50\%$) nicht verändern. Weiterhin ist die genaue Kenntnis des Verlaufs der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Bandlücke und des elektrischen Felds innerhalb des QWs als Funktion des In-Gehalts notwendig.

Vor allem durch die kürzlich erst revidierte Bandlücke von InN kann auch die Abhängigkeit der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Bandlücke von der Zusammensetzung nicht als gesichert angesehen werden. Zusätzlich ist bekannt, dass auch die Verspannung der Schichten einen großen Einfluss auf die Bandlücke hat. So konnten Pereira et al. zeigen, dass die Bandlücke von verspannten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten (die auf GaN/Saphir gewachsen wurden) deutlich oberhalb der Bandlücke von relaxierten Schichten liegt [146]. Die Autoren haben dazu den In-Gehalt über RBS-Messungen (engl.: Rutherford Back Scattering) bestimmt. Aus Absorptionsmessungen wurde dann die Bandlücke der Schichten ermittelt und auf die aus XRD-Messungen bestimmte Verspannung korrigiert. Da für die hier untersuchten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs angenommen wird, dass sie vollverspannt auf der Pufferschicht aufwachsen, benötigt man auch für die Rechnungen die Abhängigkeit der "verspannten Bandlücke" von der Zusammensetzung. Die besten uns bekannten Werte basieren auf den oben zitierten Ergebnissen von Perreira et al., wobei aus den Originaldaten folgender linearer Zusammenhang extrahiert werden kann:

$$E_{g,\text{InGa}_x\text{N,verspannt}}(x) = (3,42 - 2,854 \cdot x) \text{ eV} . \quad (2.32)$$

Für InN ergibt sich danach zwar eine Bandlücke von lediglich 0,57 eV. Dennoch kann man davon ausgehen, dass im Bereich der untersuchten In-Gehalte zwischen 0% und 50% die Bandlücke des verspannten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs hinreichend genau beschrieben wird.

Die Größe des internen elektrischen Feldes innerhalb der QW-Struktur, die für die Rechnungen ebenso benötigt wird, ist nach Gleichung 2.30 durch die Gesamtpolarisation gegeben. Da in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten QWs der Einfluss der piezoelektrischen Polarisation dominiert und die spontane Polarisation abgeschirmt wird, ist das elektrische Feld direkt über die Verspannung mit dem In-Gehalt verknüpft. Mit steigendem In-Gehalt kommt es daher nicht nur zu einer energetischen Verkleinerung der Bandlücke, sondern auch zu einer größeren Verspannung und damit zu einer Zunahme des elektrischen Feldes innerhalb des QWs. Allerdings muss in diesem Zusammenhang auch die Abschirmung des elektrischen Feldes durch Hintergrundladungsträger (oder durch eine gezielte Dotierung der Strukturen) berücksichtigt werden. So konnten schon Im et al. für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs mit einem In-Gehalt von 15% zeigen, dass eine Hintergrundladungsträgerdichte von $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zu einem effektiven Feld F_{eff} führt, das etwa 20% kleiner ist als das erwartete piezoelektrische Feld F_{pz} [147]. Durch Rechnungen wurde der Effekt der Abschirmung von den Autoren auf die Bildung einer positiven Bandverbiegung in der GaN-Pufferschicht zurückgeführt. Das so entstehende Feld zwischen der positiven Raumladung in der Pufferschicht und Elektronen, die im QW oder der Deckschicht akkumuliert sind, wirkt F_{pz} entgegen. Die Ausdehnung der Verarmungszone unterhalb des QWs ergibt sich aus:

$$l = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r\Phi}{eN_D}} \quad (2.33)$$

mit $\Phi = F_{eff} \cdot d_{QW}$ als dem Potentialabfall über dem QW. Unter der Annahme einer konstanten Dotierkonzentration N_D über der Probe und unter Vernachlässigung der Ladungsträger in der Verarmungszone kann das elektrische Feld F_{scr} durch Integration über die Verarmungszone bestimmt

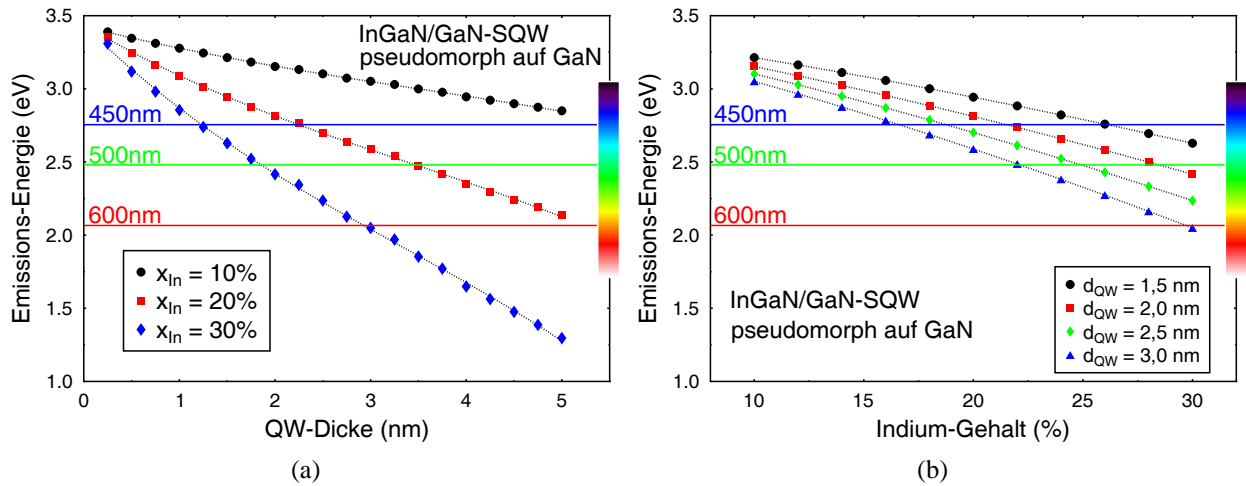


Abbildung 2.9: Berechnete Übergangsenergien als Funktion der QW-Dicke (a) und des In-Gehalts (b) einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ SQW-Struktur. Aufgrund des Einflusses des elektrischen Feldes führt sowohl eine Zunahme der Dicke als auch eine Zunahme des In-Gehaltes zu einer Rotverschiebung der Emission, also zu einer Verschiebung zu kleineren Energien.

werden. Für das effektive elektrische Feld im QW erhält man dann:

$$\begin{aligned}
 F_{eff} &= F_{pz} - F_{scr} , \\
 &= F_{pz} + \frac{eN_D d_{QW}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{2F_{pz}}{eN_D d_{QW} / \epsilon_0 \epsilon_r}} \right) .
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

Zur Vereinfachung der Rechnungen wurde hier für alle Strukturen eine 15%-ige Abschirmung des elektrischen Feldes durch die Hintergrundladungsträger angenommen. Damit sind alle Parameter bekannt, um den gesuchten Zusammenhang zwischen Übergangsenergie, QW-Dicke und In-Gehalt zu berechnen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 2.9 dargestellt. Man erkennt, dass prinzipiell sowohl durch die Variation des In-Gehalts als auch durch die Variation der QW-Dicke die Emissionswellenlänge der QWs über den gesamten sichtbaren Spektralbereich eingestellt werden kann. Dabei fällt auf, dass es mit zunehmendem In-Gehalt zu einer deutlich stärkeren Abhängigkeit der Übergangsenergie von der QW-Dicke kommt. So verringert sich die Übergangsenergie für $x_{In} = 10\%$ bei einer Zunahme von d_{QW} von 1 nm auf 5 nm lediglich von etwa 3,28 eV auf 2,85 eV, während bei $x_{In} = 30\%$ eine Abnahme von E_{ph} von 2,85 eV auf 1,3 eV stattfindet. Um also reproduzierbar QWs mit einer gewünschten Emissionswellenlänge herzustellen, ist es notwendig, die QW-Dicke vor allem für hoch In-haltige QWs sehr genau, d.h. im Bereich der c -Gitterkonstante, zu kontrollieren.

Die Frage, welcher In-Gehalt und welche QW-Dicke für eine gewünschte Emissionswellenlänge optimal sind, kann mit dieser Darstellung allerdings noch nicht beantwortet werden. Hier spielt zum einen zusätzlich die Oszillatorstärke der jeweiligen Übergänge eine Rolle, die im weiteren als Optimierungsparameter verwendet wird. Andererseits sind dafür auch technologische Gesichtspunkte relevant. Unter anderem muss geklärt werden, wie hoch In-haltige QWs ($x_{In} \geq 30\%$) gewachsen werden können und welche Qualität diese im Vergleich zu QWs mit niedrigem In-Gehalt ($x_{In} \leq 10\%$) besitzen. Beide Punkte werden in den folgenden Kapiteln genauer besprochen.

GaN/AlGaIn QWs

Auch in GaN/Al_xGa_{1-x}N-QWs sind die Übergangsenergien von den elektrischen Feldern beeinflusst, sodass eine Zunahme der QW-Dicke zu einer Rotverschiebung der Emissionsenergie führt. Die Größe des Feldes wird allerdings vor allem durch den Unterschied der spontanen Polarisation zwischen QW und Barriere bestimmt. Untersuchungen zum Einfluss des Feldes auf die Übergangsenergie finden sich beispielsweise bei Im et al. [139] oder Leroux et al. [148].

2.4 Defekte und Effizienz bei den Gruppe III-Nitriden

Neben den internen elektrischen Feldern, die eine Reihe interessanter physikalischer Effekte hervorrufen, gibt es eine weitere Besonderheit der Nitride, die vor allem im Hinblick auf das Anwendungspotential dieses Materialsystems von Bedeutung ist: die scheinbare Unempfindlichkeit der LED-Effizienz gegenüber Defekten. Abbildung 2.10(a) zeigt eine Transmissionselektronenmikroskop (TEM) - Aufnahme einer typischen (frühen) In_xGa_{1-x}N/GaN basierten LED-Struktur auf einem Saphir Substrat. In der Nähe des Substrats gibt es eine große Zahl von Versetzungen, die sich teilweise in Wachstumsrichtung durch die komplette Schichtstruktur ausbreiten. Die hohe Zahl an Defekten in der Größenordnung 10^9 - 10^{10} cm⁻² ist eine Konsequenz des heteroepitaktischen Wachstums auf einem Fremdsubstrat mit anderer Gitterkonstante und anderem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, auf das in Abschnitt 3.3 noch genauer eingegangen werden soll. Wie Lester et al. zeigen konnte, gibt es für andere Halbleitersysteme einen einfachen Zusammenhang zwischen LED-Effizienz und Defektdichte: je höher die Defektdichte, desto niedriger die Effizienz [36]. Bei den meisten anderen Materialien ist die LED-Effizienz schon bei einer Defektdichte von 10^6 cm⁻² nahe Null. Für In_xGa_{1-x}N/GaN-basierte LED-Strukturen scheint dieser Zusammenhang nicht zu gelten. Schon bei Defektdichten im Bereich von $1 \cdot 10^{10}$ cm⁻² wurden effiziente In_xGa_{1-x}N/GaN-basierte LEDs hergestellt [17, 149–151]. Zusätzlich fanden Mukai et al. sowohl für In_xGa_{1-x}N-basierte LEDs auf herkömmlichem Saphir Substrat (Defektdichte $1 \cdot 10^{10}$ cm⁻²) als auch auf mittels ELOG-Verfahren⁴ Defekt-reduzierten GaN-Schichten (Defektdichte $7 \cdot 10^6$ cm⁻²) dieselbe Lichtausbeute [37].

Über die Ursachen der scheinbaren Inaktivität der Defekte in In_xGa_{1-x}N-basierten LED-Strukturen gibt es eine immer noch kontrovers geführte Debatte. Es wurde vorgeschlagen, dass Exzitonen durch Fluktuationen der Zusammensetzung des QWs oder die Bildung von In_xGa_{1-x}N-Quantenpunkten in Potentialminima lokalisiert sind [152–154]. Dadurch könnte man die in den optischen Untersuchungen beobachteten Effekte, wie die große Verschiebung zwischen Emission und Absorption oder die Abhängigkeit der Peakpositionen von der Anregungsleistung, erklären. In TEM- und EDX⁵-Untersuchungen wurden Punkt-artige schwarze Bereiche mit einer Ausdehnung einiger nm gefunden, die immer einen höheren In-Gehalt als der umgebende QW-Bereich besaßen [152, 155]. Außerdem wurde vorgeschlagen, dass diese statistischen Fluktuationen der Zusammensetzung und die dadurch entstehenden Quantenpunkt-artigen Strukturen die nichtstrahlenden Rekombinationsprozesse der Exzitonen an den Durchstoßversetzungen verhindern und so für die ungewöhnlich hohen Effizienzen verantwortlich sind [38, 156]. Eine neue Veröffentlichung von Chichibu et al. greift diese Hypothese noch einmal auf. Mittels Positronen-Annihilations-Spektroskopie werden extrem kurze Positronen-Diffusionslängen gemessen. Die

⁴engl. epitaxial lateral overgrowth, eine Methode mit der durch laterales Überwachsen von auf GaN-Schichten aufgebrauchten SiO₂-Masken eine deutliche Reduzierung der Zahl der Defekte erreicht werden kann. Siehe dazu beispielsweise Abschnitt 3.3.

⁵engl. energy dispersive x-ray). Eine Röntgen-basierte Methode, die die Bestimmung der Zusammensetzung erlaubt.

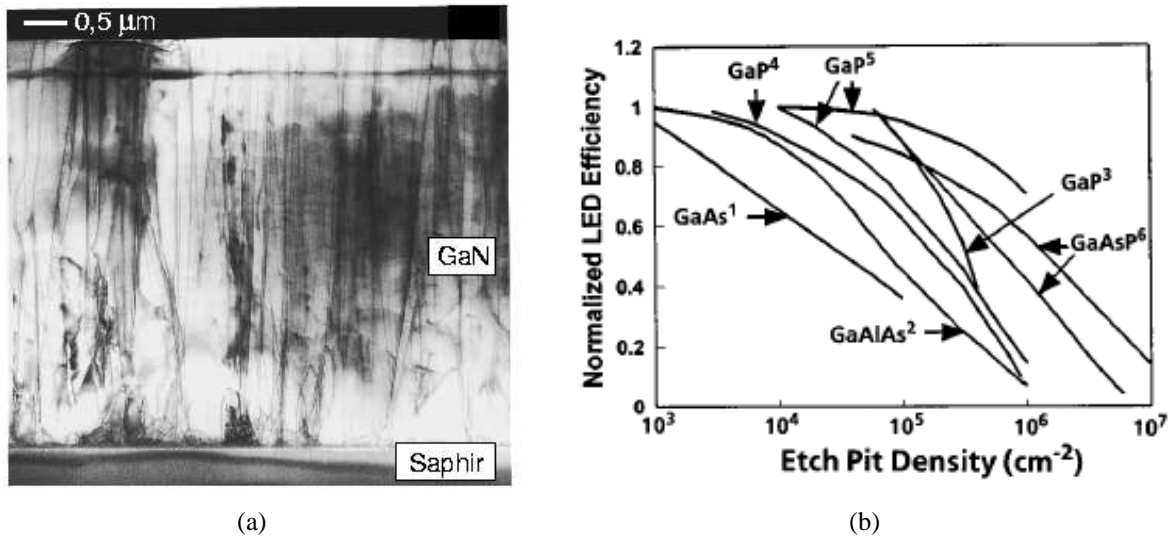


Abbildung 2.10: a) Querschnitts-TEM Aufnahme einer In_xGa_{1-x}N-basierten LED-Struktur auf einem Saphir Substrat. An der Grenzfläche zum Substrat werden viele Defekte generiert (10^{10} cm^{-2}), die sich in Wachstumsrichtung ausbreiten. b) Abhängigkeit der LED-Effizienz von der Defektdichte für verschiedene Materialsysteme. Beides nach Lester et al. [36].

Autoren schlussfolgern daraus, dass Löcher durch lokalisierte Valenzbandzustände eingefangen werden. Dadurch kommt es zur Entstehung von lokalisierten Exzitonen, die effizient zur strahlenden Rekombination beitragen [157].

Auf der anderen Seite gibt es auch Zweifel daran, dass Lokalisierungseffekte für die hohe Effizienz der In_xGa_{1-x}N-basierten Lichtemitter verantwortlich sind. So wurde kürzlich in detaillierten TEM-Untersuchungen festgestellt, dass die Punkt-artigen Strukturen eine Konsequenz des Elektronenstrahls während der Messung sein können [158]. TEM Bilder, die direkt nach Anschalten des Elektronenstrahls aufgenommen wurden, zeigten keine Fluktuationen des In-Gehalts. Allerdings wurden schon nach einer sehr kurzen Bestrahlungszeit Anzeichen einer inhomogenen Verzerrung, wie sie aufgrund von Kompositionsfluktuationen auftritt, gefunden. Daher müssen die bisherigen TEM-Ergebnisse und die Schlussfolgerungen bezüglich der Bildung von Quantenpunkt-artigen Strukturen sowie deren Auswirkungen auf die Effizienz zumindest kritisch hinterfragt werden.

Eine weiteres Modell zur Erklärung der unerwartet hohen Effizienz In_xGa_{1-x}N-basierter Lichtemitter, dass auch durch diese Arbeit weiterentwickelt wurde, beruht auf einer "Selbstabschirmung" der Defekte. Mittels optischer Nahfeldmikroskopie (SNOM, engl. scanning nearfield optical microscopy) wurden In_xGa_{1-x}N/GaN-QWs mit hoher und niedriger Effizienz verglichen. Bei Proben hoher Effizienz wurden energetisch oberhalb der eigentlichen QW-Emission weitere Emissionslinien gefunden, die aus den Bereichen in der Umgebung der Defekte stammen [159, 160]. Für Proben niedriger Effizienz wurden diese Emissionslinien nicht beobachtet. Die charakteristischen Hochenergie-Emissionen konnten durch TEM-Untersuchungen Quantenfilmen geringerer Dicke zugeordnet werden. Hangleiter et al. konnten zeigen, dass bei hocheffizienten Proben jede Versetzungslinie mit einem V-pit dekoriert ist. Auf dessen Innenflächen bilden sich dünnere QWs, die zu einer Potentialbarriere um die Defekte führen [39]. In Abbildung 2.11(a) ist die Bildung der dünneren Facetten-QWs schematisch dargestellt. Danach ergibt sich für die Ladungsträger im QW eine Potentiallandschaft, wie in Abbildung 2.11(b) dargestellt. Nach diesem Modell ist also eine Lokalisierung der Ladungsträger aufgrund statistischer Potentialfluktuationen nicht ausgeschlossen,

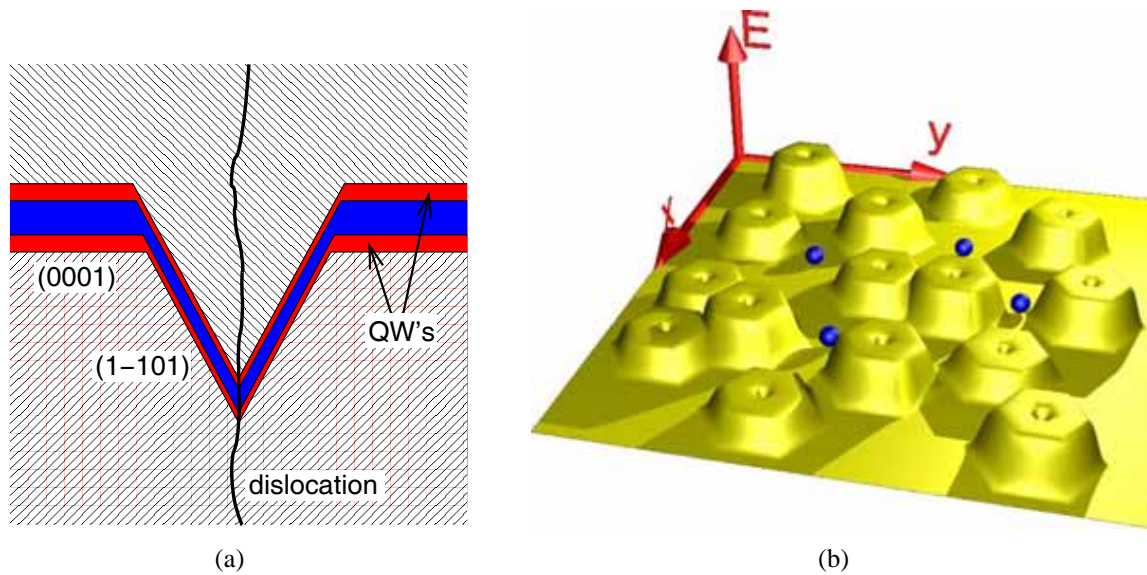


Abbildung 2.11: a) Schema der Selbstabschirmung der Defekte durch Ausbildung von QWs mit geringerer Dicke auf den Innenflächen der V-Defekte. b) Daraus resultierende Potentiallandschaft innerhalb eines QWs mit V-Defekten. Um die Defekte bilden sich Energiebarrieren, die die Ladungsträger am Erreichen der Defekte hindern [39].

jedoch für eine hohe Effizienz bei Raumtemperatur nicht notwendig. Netzel et al. konnten weiterhin zeigen, dass die Hochenergieemissionen keine Eigenschaften "spezieller" Proben sind, sondern in vielen verschiedenen Proben (auch in Nitrid-basierten Hochleistungs-LED Strukturen kommerzieller Hersteller) beobachtet werden können [161, 162]. Aktuelle Ergebnisse, die zeitaufgelöste Kathodolumineszenzmessungen mit der Probenmorphologie von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -Quantenfilmen korrelieren, zeigen ebenso, dass innerhalb des QWs tiefe Täler existieren in deren Bereich die QW-Dicke nahezu null sein kann. Die Autoren schlussfolgern daraus ebenfalls, dass es zu Energiebarrieren um die Defekte kommen kann [163].

Die Bestwerte bezüglich der Effizienz von In-freien UV-emittierenden $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (oder $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) QWs liegen deutlich unter denen ihrer In-haltigen Gegenstücke [164]. Auch dies wurde häufig als Argument für die Notwendigkeit einer Lokalisierung der Ladungsträger aufgrund von Potentialfluktuationen angeführt [165–167]. Allerdings muss dabei angemerkt werden, dass es für In-freie QWs bisher in der Literatur keine Hinweise auf die Bildung einer Potentialbarriere um die Defekte und die damit einhergehende Selbstabschirmung der Defekte gibt. Vor diesem Hintergrund können eventuell auch keine höheren Effizienzen erwartet werden.

Die vorliegende Arbeit soll auch dazu beitragen, weiter zu klären, welches der vorgestellten Modelle für die experimentell gefundene Defektinaktivität bei den Nitrid-basierten LEDs relevant ist. Dazu soll zum einen gezeigt werden, dass mit dem Konzept der V-pits nicht nur hocheffiziente QWs unter optischer Anregung, sondern auch elektrisch betriebene hocheffiziente LEDs hergestellt werden können. Andererseits soll auch untersucht werden, inwieweit das Konzept auf die In-freien UV-emittierenden $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs übertragen werden kann.

3 Herstellung von (In,Ga,Al)N - Schichten

Zur Herstellung optoelektronischer Bauelemente wie Laserdioden oder Leuchtdioden haben sich zwei unterschiedliche Methoden als Standard etabliert. Zum einen die Molekularstrahlepitaxie (engl. molecular beam epitaxy, MBE), zum anderen die Metallorganische Gasphasenepitaxie (engl. metal organic vapor phase epitaxy, MOVPE). Sowohl die ersten Nitrid-basierten LEDs, als auch die ersten LDs sowie die "erste europäische" violette Laserdiode wurden mittels MOVPE hergestellt [16, 21, 168]. In den letzten Jahren konnten Heffernan et al. zeigen, dass auch mittels MBE blaue Laserdioden realisiert werden können [169]. Nichts desto trotz werden zur Zeit kommerzielle (GaInAl)N-basierte LDs und LEDs nahezu ausschließlich mittels MOVPE hergestellt. Im folgenden soll das Grundprinzip des MOVPE-Wachstums kurz vorgestellt werden und die Besonderheiten, die sich beim heteroepitaktischen Wachstum ergeben, erläutert werden.

3.1 Grundprinzipien des MOVPE-Wachstums

Beim MOVPE Wachstum handelt es sich um einen komplexen Prozeß, der durch thermodynamische, kinetische und hydrodynamische Prozesse bestimmt wird. Mittels MOVPE können Schichten epitaktisch, d.h. im Idealfall einkristallin, abgeschieden werden. Typische Schichtdicken, die mittels MOVPE realisiert werden können, liegen im Bereich weniger Å bis hin zu einigen µm. Die Möglichkeit, dünne Schichten im Bereich atomarer Lagen kontrolliert abzuscheiden, bildet die Grundlage für die Realisierung optoelektronischer Bauelemente, basierend auf Heterostrukturen aus Halbleitermaterialien unterschiedlicher Zusammensetzung.

Eine umfassende Übersicht über die grundlegenden Prinzipien und Anwendungsmöglichkeiten des MOVPE-Wachstums findet sich bei Stringfellow [170]. Wie aus dem Namen MOVPE bereits hervorgeht, werden metallorganische Verbindungen als Ausgangsstoffe für die Epitaxie genutzt. Die Reinheit und chemische Zusammensetzung der Quellmaterialien ist entscheidend für die Qualität der hergestellten Schichten bezüglich ihrer elektrischen und optischen Eigenschaften. Folgende Eigenschaften sind für die Auswahl geeigneter Quellmaterialien von Bedeutung:

1. Eine hohe Langzeitstabilität bei Raumtemperatur.
2. Ein geringstmögliches Maß an Verunreinigungen.
3. Ein hoher Dampfdruck bei typischen Nutzungstemperaturen.
4. Die Möglichkeit des Transports mittels eines Trägergases zum geheizten Substrat ohne vorherige Zerlegung.
5. Eine effiziente Zerlegung unter Wachstumsbedingungen.

Zusätzlich sollten die Quellmaterialien nicht toxisch und nicht korrosiv sein. Jones et al. haben sich intensiv mit Auswahl und Synthese von geeigneten Quellmaterialien für die Herstellung von Verbindungshalbleitern beschäftigt [171]. Im Falle der epitaktischen Abscheidung der Gruppe III-Nitride haben sich die Trialkyl - Gruppe III - Verbindungen Trimethylgallium (TMGa,

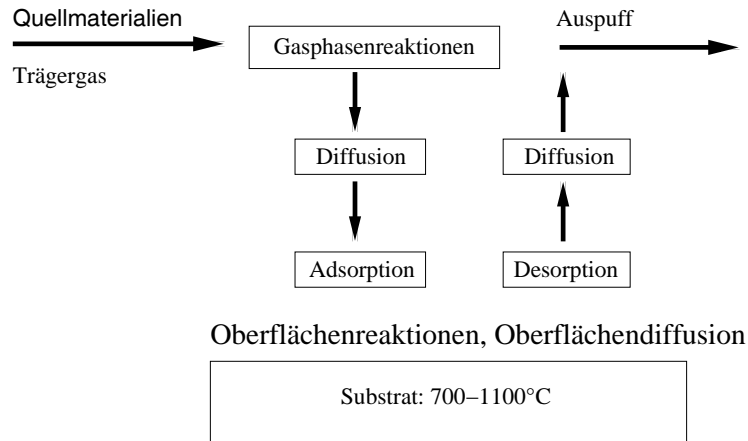


Abbildung 3.1: Stark vereinfachtes Schema der Reaktionensabläufe innerhalb eines MOVPE Reaktors. Die Quellmaterialien werden in einem laminaren Gasstrom über die Probe geleitet. Nach der Zerlegung kommt es zum Einbau der Ausgangsstoffe in den Festkörper.

$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ beziehungsweise Triethylgallium (TEGa, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) als Ga-Quelle, Trimethylindium (TMIn, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$) als In-Quelle, und Trimethylaluminium (TMAI, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) als Al-Quelle etabliert. Diese erfüllen die oben genannten Bedingungen, sind allerdings brennbar und extrem reaktiv bezüglich Wassermolekülen [172]. Als Stickstoffquelle verwendet man üblicherweise Ammoniak (NH_3). Trotz einiger Probleme wie der geringen Zerlegungseffizienz und der hohen Korrosivität von Ammoniak haben sich kaum alternative Quellen etabliert. So wurden unter anderem Trifluoramin (NF_3) und Hydrazin (N_2H_4) als potentielle Stickstoffquellen untersucht. Beide haben sich als ungeeignet herausgestellt: erstere führte zu Fluor-Kontaminationen in den Schichten, während Hydrazin vor allem wegen seiner Toxizität und Explosivität kaum verwendet wird [172]. Die p-beziehungsweise n-Dotierung der Nitride erfolgt mittels Silan (SiH_4) und Biscyclopentadienylmagnesium (Cp_2Mg , $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$), wobei Si als Donator und Mg als Akzeptor wirkt.

Die metallorganischen Verbindungen liegen in fester (TMIn) oder flüssiger (TMGa, TEGa, TMAI) Form vor. Sie werden in einem Trägergasstrom, Wasserstoff und/oder Stickstoff, aufgrund ihres Dampfdruckes gelöst und zur Wachstumsfront transportiert. Die mitgeführte Stoffmenge der metallorganischen Ausgangsstoffe n ist dabei durch ihren Partialdruck p_D gegeben:

$$n \left(\frac{\text{Mol}}{\text{min}} \right) = j(\text{sccm}) \cdot 10^{-6} \cdot \frac{p_0}{(p_B - p_D) \cdot R \cdot T_0} \cdot p_D. \quad (3.1)$$

Hierbei sind $j(\text{sccm})$ die Gasmenge in Standard- cm^3 , p_0 der Normaldruck und p_B der Innendruck des temperaturgeregelten Behälters (des Bubblers), in dem sich die Quellmaterialien befinden. Für ein reproduzierbares Wachstum muss gewährleistet sein, dass die Schwankung der Temperatur der Bubbler im Bereich von 0,1 K oder darunter liegt. Sämtliche Gasströme werden durch Massenflussregler (engl. mass flow controller, MFC) geregelt. In der Nähe des geheizten Substrates werden die Ausgangsstoffe dann thermisch oder katalytisch zerlegt und in den Festkörper eingebaut. Man spricht beim MOVPE Wachstum daher auch von einem Kaltwand Prozeß (engl. cold wall epitaxy), da Substrat und Suszeptor deutlich heißer sind als alle anderen Teile des Reaktors¹. Hierdurch soll verhindert werden, dass die Ausgangsstoffe in der Gasphase durch Ablagerungen an heißen Reaktorwänden verarmt werden.

¹Im Gegensatz zur Hydrid Gasphasenepitaxie (HVPE, hydride vapor phase epitaxy), bei der nicht das Substrat sondern die Reaktorwand geheizt wird.



(a)



(b)

Abbildung 3.2: a) Für die Probenherstellung wurde ein kommerzieller MOVPE-Reaktor der Firma Aixtron (AIX 200RF) genutzt. b) Detailbild des Quarzreaktors bei typischen Wachstumstemperaturen oberhalb von 1000°C.

Ein stark vereinfachtes Schema der Abläufe in einem MOVPE-Reaktor ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Ausgangsstoffe werden mit dem Trägergas vom Gaseinlass zur geheizten Zone des Reaktors transportiert. Im idealisierten Bild findet dort eine Vorzerlegung der Quellmaterialien und ihr anschließender Transport zur Probenoberfläche statt. Nach der Adsorption der Edukte kommt es zu Oberflächenreaktionen, Oberflächendiffusion und dem Einbau der Ausgangsstoffe in den Festkörper. Zur vollständigen Beschreibung der Abläufe müssen auch Desorptionsprozesse von der Oberfläche berücksichtigt werden. Die Vorzerlegung oder im Extremfall Zerlegung der Ausgangsstoffe in der Gasphase wiederum kann durch verschiedenste Gasphasenreaktionen bestimmt sein. Dabei spielt neben der Zusammensetzung der Gasphase und den gewählten Druck- und Flussverhältnissen auch die Geometrie des Reaktors eine entscheidende Rolle. Exemplarisch für die hohe Komplexität eines MOVPE-Prozesses sei hier auf die Rechnungen von Mihopoulos et al. zum $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Wachstum verwiesen [173]. Die Autoren konnten zeigen, dass das $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Wachstum wesentlich durch die unerwünschte TMAI-NH_3 Adduktbildung beeinflusst wird. Unter Berücksichtigung der verschiedensten möglichen Reaktionswege haben Mihopoulos et al. ein "Reaktions-Transport" Modell für realistische Reaktorgeometrien entwickelt. Damit konnten wichtige Rückschlüsse bezüglich des Einflusses von Druck und Temperatur auf die Wachstumsrate gewonnen werden.

3.2 Die Anlage: AIX 200RF

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mit einer kommerziellen Niederdruck MOVPE-Anlage der Firma Aixtron vom Typ AIX200RF hergestellt. Dabei handelt es sich um eine Einzelwafer-Anlage mit einem horizontalen Gasstrom durch einen Quarzreaktor¹, in dem sich die Probe befindet. Fotos der MOVPE Anlage und des Quarzreaktors sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Die wesentlichen Komponenten der Anlage sind neben dem eigentlichen Quarzreaktor das Gasmischkabinett, die elektronische Steuerung und die Glovebox, in der das Einschleusen der Proben stattfindet. Im eigentlichen Reaktor befindet sich ein SiC beschichteter Graphitsuszeptor. Die Be-

¹Im Unterschied zu "showerhead" Reaktoren, die ein vertikales Strömungsprofil besitzen.

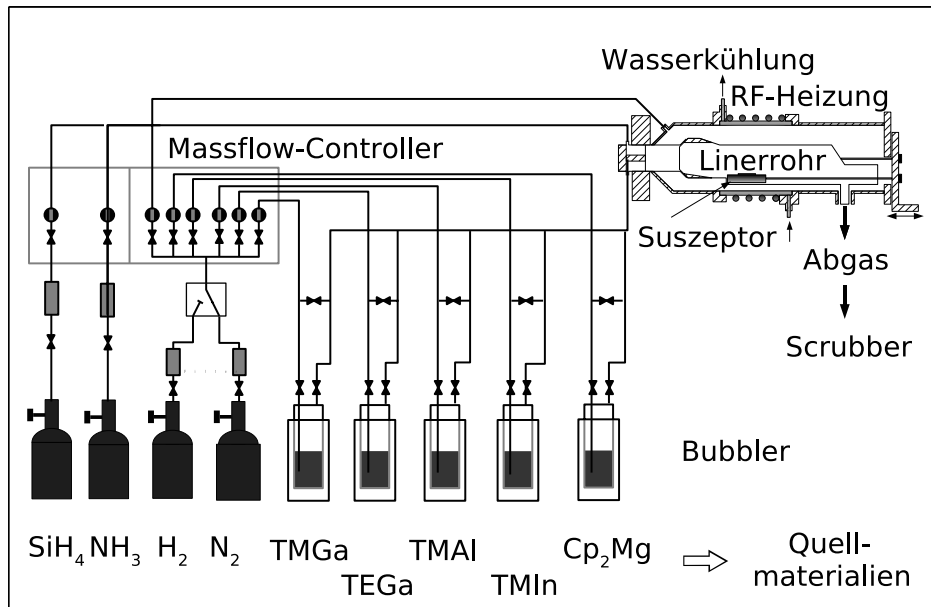


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau einer AIX200RF MOVPE-Anlage. Die Gruppe III- und die Gruppe V-Quellen werden getrennt voneinander in den Reaktor geleitet um den Einfluss von Vorreaktionen zu verringern.

schichtung des Suszeptors verhindert dabei das Anätzen des Graphits durch Ammoniak. Auf dem Suszeptor schwebt dann der Probenteller auf einem Gasstrom, sodass dieser während des Wachstums gedreht werden kann. Durch die Rotation des Probentellers soll ein möglichst homogenes Wachstum auf dem ganzen 2" wafer erreicht werden. Die für das Wachstum erforderlichen Temperaturen von über 1000°C werden durch die Einkopplung eines hochfrequenten Wechselfeldes in den Suszeptor realisiert.

Der Aufbau von Gasmischkabinett und Reaktor ist schematisch in Abb.3.3 dargestellt. In diesem Horizontalreaktor werden die Gruppe III und Gruppe V Quellmaterialien getrennt voneinander in das Linerrohr geleitet. Dabei sind die beiden Gaseinlassbereiche durch eine Edelstahlplatte voneinander getrennt. Dadurch sollen Vorreaktionen zwischen den Gruppe III-Ausgangsstoffen und Ammoniak soweit wie möglich unterdrückt werden. Der Totaldruck liegt während des Wachstums typischerweise bei 50-200 mbar, für das Wachstum von AlN und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ kann der Druck auf bis zu 15 mbar abgesenkt werden. Der Gesamtfluss durch das System liegt bei den meisten Wachstumsversuchen zwischen 4,8 slpm und 6,0 slpm.

3.3 Heteroepitaktisches Wachstum

GaN-Substrate für das homoepitaktische Wachstum der Gruppe III-Nitride sind erst seit wenigen Jahren auf dem Markt erhältlich. Sie werden üblicherweise durch das HVPE-Wachstum von dicken GaN Schichten (mehrere hundert μm) und anschließender Substratablösung hergestellt. Aufgrund des hohen Preises dieser Substrate werden sie allerdings kommerziell nahezu ausschließlich für die Herstellung von Laserdioden eingesetzt. Für alle anderen Anwendungen muss man auf das heteroepitaktische Wachstum auf einem Fremdsubstrat, üblicherweise Saphir oder SiC, zurückgreifen. Durch den großen Unterschied in der a -Gitterkonstante zwischen Substrat und epitaxierter Schicht entstehen dabei an der Grenzfläche viele Defekte, die sich während des Wachstums teilweise in \vec{c} -Richtung ausbreiten. Die Defektdichte in typischen GaN-Schichten auf Saphir liegt daher im

Bereich von 10^9 cm^{-2} .

Zur Reduzierung der Zahl der Defekte beim heteroepitaktischen Wachstum haben sich verschiedene Methoden etabliert. Alle beruhen auf dem Prinzip des lateralen Überwachsens (engl. epitaxial lateral overgrowth, ELOG) einer strukturierten Unterlage mit dem Ziel, ein Abknicken der Versetzungslinien zu erreichen. Die Versetzungslinien breiten sich dann nicht mehr in \vec{c} -Richtung, sondern parallel zur Substratoberfläche aus. Dadurch kann die gewünschte Defektreduktion im oberen Teil der Schichtstruktur erreicht werden. Die verschiedenen ELOG-basierten Methoden zur Defektreduzierung können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. Auf heteroepitaktisch gewachsene GaN-Schichten werden dielektrische Masken aufgebracht (SiO_2 , SiN_x). Dabei nutzt man aus, dass GaN nicht auf diesen Materialien wächst. Es kommt dann durch das laterale Überwachsen in den Maskenbereichen zu einer Defektreduzierung bis auf etwa 10^5 - 10^6 cm^{-2} . Nachteile dieser Methoden sind die Möglichkeit der ungewollten Dotierung durch das Maskenmaterial und die Entstehung von Versetzungen an der Grenze zwischen lateralem und vertikalem Wachstum (engl. "wing tilt"). In der Literatur finden sich neben der Bezeichnung ELOG auch LEO (engl. lateral epitaxial overgrowth) und das abgewandelte FACELO-Verfahren (engl. facet controlled ELOG). Weiteres dazu findet sich beispielsweise in [174, 175].
2. Andererseits kann auch die Unterlage direkt strukturiert werden. Bei einer direkten Strukturierung des Substrates (Saphir, SiC, Si) spricht man von Cantilever-Epitaxie [176]. Wird eine heteroepitaktisch gewachsene GaN-Schicht strukturiert und danach lateral überwachsen, spricht man von Pendeo-Epitaxie [177]. Die Strukturierung erfolgt in den meisten Fällen durch Trockenätz-Verfahren, kann im Falle von GaN- oder SiC-Substraten aber auch durch nasschemisches Ätzen erfolgen [178]. Genau wie beim herkömmlichen ELOG-Verfahren wird auch hier eine deutliche Defektreduzierung erreicht. Bei der direkten Strukturierung der Substrate kann im Vergleich zum ELOG-Verfahren auf einen Epitaxieschritt verzichtet werden. Weiterhin können die strukturierten Substrate vor der Epitaxie wie gewöhnlich gereinigt werden, was mit dielektrischen Masken nicht ohne weiteres möglich ist.

Im Hinblick auf $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -basierte LEDs gibt es allerdings viele Gründe, die dafür sprechen, dass auch weiterhin preiswerte Saphir-Substrate und heteroepitaktisches Wachstum ohne zusätzliche Defektreduktion zum Einsatz kommen. In diesem Zusammenhang spielen vor allem:

- der hohe Aufwand einer Defektreduzierung,
- der hohe Preis von GaN-Substraten für homoepitaktisches Wachstum,
- die schon angesprochene scheinbare Inaktivität der Defekte in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -basierten LED-Strukturen (siehe Abschnitt 2.4) und
- die trotz hoher Defektdichte erreichten Effizienzen heutiger Bauelemente

eine entscheidende Rolle. Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen LEDs und LDs resultiert aus den geringeren Stromdichten, mit denen LEDs betrieben werden. Zumindest für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -basierte LEDs scheint daher das Problem einer zu geringen Lebensdauer nicht vorhanden zu sein. Berücksichtigt man alle oben genannten Punkte, wird verständlich, dass Saphir und SiC trotz der großen Unterschiede in den Gitterkonstanten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten (siehe Tabelle 2.1) die Standardsubstrate für die Herstellung Nitrid-basierter LEDs darstellen. Im folgenden Abschnitt sollen anhand des heteroepitaktischen Wachstums einer GaN-Schicht auf Saphir die Schritte, die für qualitativ hochwertige Schichten notwendig sind, erläutert werden.

3.4 Wachstum einer typischen GaN-Schichtstruktur

Vor dem Wachstum werden die Saphir Substrate bei ca. 190°C in einer H₂SO₄:H₃PO₄-Mischung (Mischungsverhältnis 3:1) gereinigt. Durch diesen Ätzschritt kommt es außerdem zu einer deutlichen Verringerung der Rauigkeit der Probenoberfläche. In den meisten während dieser Arbeit durchgeführten Wachstumsexperimenten wurden Schichten auf 1/4-Stückchen der 2"-Substrate gewachsen. Zum einen verringern sich dadurch die Substratkosten. Andererseits sind die gewachsenen Schichten im allgemeinen sehr homogen. Lediglich ein Randbereich von etwa 5 mm kann für die Charakterisierung der Proben nicht verwendet werden. Damit erhält man auch beim Wachstum auf 1/4-Stückchen der 2"-Substrate ausreichend Probenmaterial für die Charakterisierung mittels PL, EL, XRD oder Hall-Messungen.

Im Vergleich zum MBE-Wachstum im Ultrahochvakuum stehen bei einem MOVPE-Prozess wenige in-situ Charakterisierungsmethoden zur Verfügung. In unserem Reaktor kann während des Wachstums lediglich die Reflektivität der wachsenden Schicht gemessen werden. Die zunehmende Belegung der Reaktorwand erschwert allerdings die Auswertung der Transienten in zunehmendem Maße. Abbildung 3.4 zeigt den typischen Verlauf der Reaktortemperatur und der Reflektivität beim Wachstum einer GaN-Schicht. Die einzelnen Wachstumsschritte sind ebenfalls gekennzeichnet und sollen im folgenden näher erläutert werden.

Nach dem Einschleusen der Substrate in den Reaktor werden sie bei 1200°C unter H₂-Atmosphäre 10 min lang ausgeheizt. Bei diesem Schritt kommt es zu einer Desorption von Adsorbaten und damit zu einer zusätzlichen Reinigung sowohl der Substratoberfläche als auch des ganzen Reaktors (Probenteller, Suszeptor, Linerrohr). Außerdem kann es bei dieser hohen Temperatur zu einem Anätzen der Substratoberfläche kommen, was abhängig vom Zustand des Reaktors und der Belegung, also der Vorgeschichte des Reaktors, ist [179]. In der Literatur wird berichtet, dass es durch einen Heizschritt an Luft (1380°C, 60 min) zu einer Verringerung der Rauigkeit und zu einer Verbesserung der Morphologie (atomares Stufenprofil, Stufenhöhe eine Doppellage) des Substrats kommt [180]. Unter unseren Bedingungen beobachten wir ein Aufrauen der Substratoberfläche durch den Desorptionsschritt.

Nach dem Desorptionsschritt wird eine Tieftemperatur-Nukleationsschicht gewachsen. Die ersten Versuche des Wachstums von GaN direkt auf Saphir von Manasevit et al. mit TEGa und NH₃ haben zu rauhen Schichten mit hoher Hintergrundladungsträgerdichte geführt [181]. Amano und Akasaki konnten zum ersten mal durch einen Zwei-Stufen-Prozess Material mit deutlich besserer Qualität herstellen [9]. Dazu wurde in einem ersten Schritt eine dünne AlN-Schicht bei einer niedrigen Temperatur ($T_{gr} = 900 - 1000 \text{ °C}$) auf das Substrat gewachsen. Darauf folgte in einem zweiten Schritt die eigentliche GaN-Schicht ($T_{gr} = 950 - 1060 \text{ °C}$). Nakamura benutzte für seine Schichten eine Tieftemperatur GaN Nukleation ($T_{gr} = 450 - 600 \text{ °C}$, $d = 200 \text{ Å}$) [10]. In beiden Fällen führt die Niedertemperatur-Zwischenschicht zu einer besseren Anpassung der GaN-Schicht an das Substrat. Die Einführung der Niedertemperatur Zwischenschichten war einer der wesentlichen Aspekte, die zur rasanten Entwicklung der Gruppe III-Nitride beigetragen haben. Durch die deutliche Verbesserung der Kristallqualität und die deutliche Verringerung der Hintergrundladungsträgerdichte ($3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) in GaN-Schichten wurden Bauelemente denkbar.

Für unsere GaN-Schichten verwenden wir eine In_xGa_{1-x}N-Nukleation, wobei der In-Gehalt der Nukleationsschicht nach dem Tempern etwa 1-3% beträgt. Während des Wachstums der Nukleationsschicht kommt es zu einer statistisch verteilten Belegung der Substratoberfläche mit In_xGa_{1-x}N-Keimen. Dabei entstehen sowohl kleine Keime als auch größere amorphe Strukturen. Der Einfluss der Wachstumsparameter (Temperatur, Gasflüsse, Dicke der Nukleationsschicht) auf die Qualität der Nukleationsschicht und der darauffolgenden GaN-Schicht wurde von Kaluza ausführlich unter-

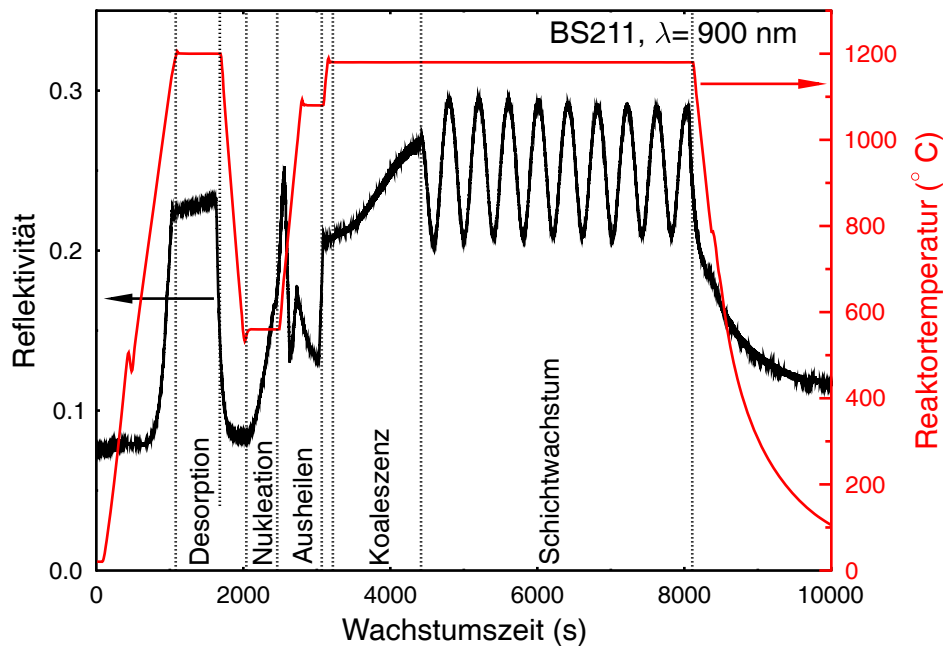


Abbildung 3.4: Zeitabhängigkeit der in-situ gemessenen Reflektivität und der Reaktortemperatur während des Wachstums einer GaN-Probe. Die einzelnen Phasen des Wachstums (Desorption, Nukleation, Ausheilen, Koaleszenz und Schichtwachstum) sind in der Reflektivität klar zu unterscheiden.

sucht [182]. Hiramatsu et al. machen deutlich, dass die Qualität der Nukleationsschicht somit auch einen großen Einfluss auf die Morphologie sowie die elektrischen und optischen Eigenschaften der GaN-Schichten hat [183].

Im Anschluss an die Nukleationsphase wird die Probe einem Ausheizschritt bei hoher Temperatur in einer NH_3/H_2 Atmosphäre unterzogen. Dadurch soll die schlechte kristalline Qualität der Nukleationsschicht verbessert werden. Die Temperatur liegt mit 1080°C oberhalb der Zerlegungstemperatur von GaN, die etwa 850°C beträgt (siehe dazu [184]). Die GaN-Keime können teilweise wieder abdampfen und es kommt zur Bildung von inselförmigen Strukturen aus den Nukleationskeimen, die eine verbesserte Kristallqualität besitzen. Aufgrund des einsetzenden lateralen Wachstums ordnen sich die Inseln in Richtung der \vec{c} -Achse an. Die wichtigsten Wachstumsparameter sind hierbei die Temperatur und die Annealzeit.

Nach dem Ausheilen wird der Reaktor auf die eigentliche Wachstumstemperatur geheizt, die höher oder niedriger als die Temperatur während des Ausheilens sein kann. Im in Abbildung 3.4 gezeigten Beispiel liegt die Wachstumstemperatur bei $T_{gr} = 1180^\circ\text{C}$. Am Anfang kommt es zum weiteren Zusammenwachsen der Inseln, dieser Teilschritt wird als Koaleszenz bezeichnet. Die wichtigsten Parameter sind hierbei die Wachstumstemperatur und das V/III Verhältnis. Während der Koaleszenz wächst die GaN-Schicht sowohl lateral als auch vertikal in einem 3-dimensionalen Wachstumsmodus. Am Ende der Koaleszenz kommt es zum abrupten Umschalten in einen 2-dimensionalen Wachstumsmodus, in dem die Schicht dann weiterwächst. In den Reflexionstransienten ist das Ende der Koaleszenz deutlich an der Entstehung eines Maximums in der Reflektivität zu erkennen. Ab diesem Zeitpunkt ist die Oberfläche der Schicht optisch glatt. Mit andauerndem Wachstum kommt es dann aufgrund der Interferenz des Lichtes, das an der wachsenden Oberfläche und der Grenzfläche zum Substrat reflektiert wird, zu periodischen Oszillationen. Bei bekannter Brechzahl n kann aus den Interferenzoszillationen die Schichtdicke der gewachsenen Schicht be-

stimmt werden.

Für das Wachstum von Proben hoher kristalliner Qualität müssen die angesprochenen Teilschritte zusammen optimiert werden. Die Bewertung der Qualität der Proben erfolgt durch eine ex-situ Charakterisierung mittels verschiedenster Methoden, die Aussagen über die strukturelle und optische Qualität der Schichten zulassen und in Kapitel 4 vorgestellt werden.

4 Experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel sollen die verwendeten Charakterisierungsmethoden vorgestellt werden. Die Ergebnisse aller Messungen werden letztendlich gebraucht, um die MOVPE-Wachstumsbedingungen der LED-Strukturen hinsichtlich einer hohen Effizienz optimieren zu können. Dazu ist es zum einen notwendig, die einzelnen Schichten bezüglich ihrer strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Andererseits muss auch das komplette Schichtpaket, also die komplette LED-Struktur, bezüglich ihrer Effizienz (im elektrischen und optischen Betrieb) charakterisiert werden.

4.1 Strukturelle Charakterisierung

4.1.1 Lichtmikroskop, REM und AFM

Zur schnellen Charakterisierung epitaxierter Schichten direkt nach dem Wachstum wird ein herkömmliches Lichtmikroskop (Modell Leica DM LM) und ein Rasterelektronenmikroskop (REM, Modell Jeol JSM5600) verwendet. Damit kann ein erster Eindruck von der Qualität der gewachsenen Schichten gewonnen werden. Zusätzlich können mit dem REM Aussagen über die Dicke einzelner Schichten oder die Defektstruktur der Proben gemacht werden. Exemplarisch ist das in Abbildung 4.1 für die Seitenansicht einer $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht auf Saphir und die Oberfläche einer $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht, die auf Saphir/GaN gewachsen wurde, gezeigt. Durch den guten Kontrast zwischen Substrat und epitaxierter Schicht kann die Schichtdicke der Proben sehr einfach bestimmt werden. Die REM-Aufnahme der Oberfläche zeigt unter anderem, dass vereinzelt Partikel vom Linerrohr auf die Probe fallen. Andererseits erkennt man auch, ob die gewachsene Schicht noch verspannt oder schon teilrelaxiert ist. Die feinen Risse auf der Oberfläche von BS1385 zeigen, dass diese Probe aufgrund der starken Verspannung schon relaxiert ist.

Mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) kann die Oberflächenmorphologie genauer untersucht werden. Verwendet wurde bei uns ein AFM der Firma DME (Modell: DME dualscope). Abbildung 4.2(a) zeigt eine $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ AFM Aufnahme einer GaN-Schicht. Die Probe zeigt terrassenartige Strukturen mit Stufenhöhen, die einer (vorwiegend) oder einer halben c -Gitterkonstanten entsprechen. Ein solches wohldefiniertes atomares Stufenprofil ist charakteristisch für Proben mit einer sehr guten Oberflächenmorphologie und eine Grundvoraussetzung für atomar glatte Heterogrenzflächen.

Ebenfalls mittels AFM kann die Defektdichte einer aufgewachsenen Schicht bestimmt werden. Die Standardmethode zur Bestimmung der Defektdichte beruht auf dem Anätzen der Probenoberfläche. Zum Anätzen von GaN wird meistens heiße Phosphorsäure genutzt. Durch das Anätzen bilden sich Vertiefungen an jedem Defekt, die dann mit dem AFM sichtbar gemacht werden können. Durch das anschließende Auszählen der Vertiefungen kann die Defektdichte, in diesem Fall als EPD (engl.: etch pit density) bezeichnet, bestimmt werden. Eine weitere Methode zur Bestimmung der Defektdichte beruht darauf, schon beim Wachstum die Oberfläche der Proben mit einer Markerschicht zu versehen [160]. Durch die Markerschicht kommt es ebenfalls zur Bildung von Vertiefungen (auch als "pits" bezeichnet) an jedem Defekt. Genau wie bei der Methode zur Be-

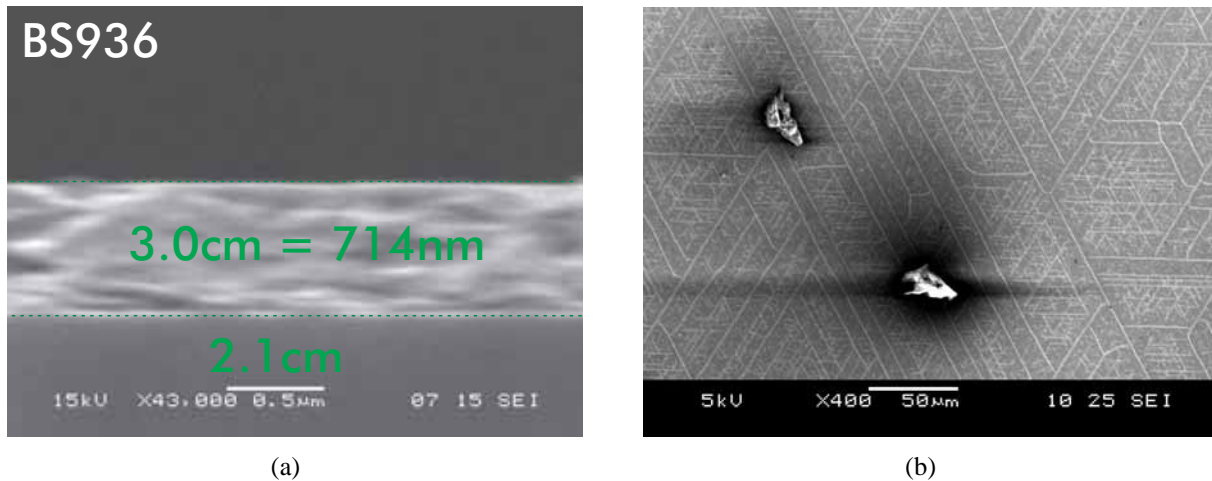


Abbildung 4.1: a) REM Aufnahme der Seitenansicht einer AlGaN Schicht auf Saphir Substrat. Durch den guten Kontrast zwischen Substrat und Epischicht können Schichtdicke und Wachstumsrate bestimmt werden. b) REM Aufnahme der Oberfläche von BS1385, einer $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht auf Saphir/GaN.

stimmung der EPD werden auch hier Defekte für die AFM-Messung präpariert und anschließend ausgezählt. Es konnte gezeigt werden, dass EPDs und Defektdichten, die über Markerschichten bestimmt wurden, im Rahmen der Fehlergrenzen der Methoden übereinstimmen [185]. Das AFM-Bild einer GaN-Probe mit Markerschicht ist in Abbildung 4.2(b) dargestellt. Durch Auszählen der Vertiefungen kommt man für die Probe auf eine Defektdichte von $5\text{-}6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Werte in diesem Bereich sind typisch für GaN-Schichten auf Saphir ohne weitere Defektreduzierung. Es hat sich andererseits aber auch gezeigt, dass GaN-Schichten, die mit demselben Rezept wie die in Abbildung 4.2(a) gezeigte Probe gewachsen wurden, aber dennoch eine deutlich höhere Defektdichte ($\geq 10^9 \text{ cm}^{-2}$) zeigen, ein starkes Indiz für einen schlechten Zustand der MOVPE-Anlage darstellen. Daher werden in regelmäßigen Abständen Proben mit identischen Rezepten zur Überprüfung der Defektdichte und damit des Anlagenzustandes gewachsen.

4.1.2 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (engl. x-ray diffraction, XRD) wird ebenfalls als Standardverfahren zur Beurteilung der kristallinen Qualität der gewachsenen Proben eingesetzt. Eine gute Zusammenfassung der Grundlagen der Röntgenbeugung und ihrer Anwendung auf Nitrid-basierte Verbindungen findet sich bei Krost et al. [186]. Beim heteroepitaktischen Wachstum von Nitrid-basierten Verbindungen, die in der hexagonalen Wurtzit-Struktur kristallisieren, kann es zur Ausbildung von säulenartigen hexagonalen Strukturen kommen. Vor allem bei schlechten Proben sind die Schichten dann aus vielen kleinen hexagonalen prismenartigen Strukturen aufgebaut, deren Grundfläche parallel zur Probenoberfläche orientiert ist. Die Größe der einzelnen Säulen liegt im Bereich weniger nm bis hin zu $1 \mu\text{m}$. Die einzelnen Säulen können gegeneinander verkippt (engl. tilt, siehe Abbildung 4.3(a)) und gegeneinander verdreht (engl. twist, Abbildung 4.3(b)) sein. Der Grad von Verdrehung und Verkipfung sowie die Größe der einzelnen Säulen bestimmen die kristalline Qualität der Proben. Typischerweise findet man in heteroepitaktisch gewachsenem GaN Verteilungen von tilt und twist von $0,05 - 0,2^\circ$ und $0,1 - 1^\circ$ [186].

Metzger et al. haben untersucht, wie die Defektstruktur mit Verkipfung und Verdrehung der Kri-

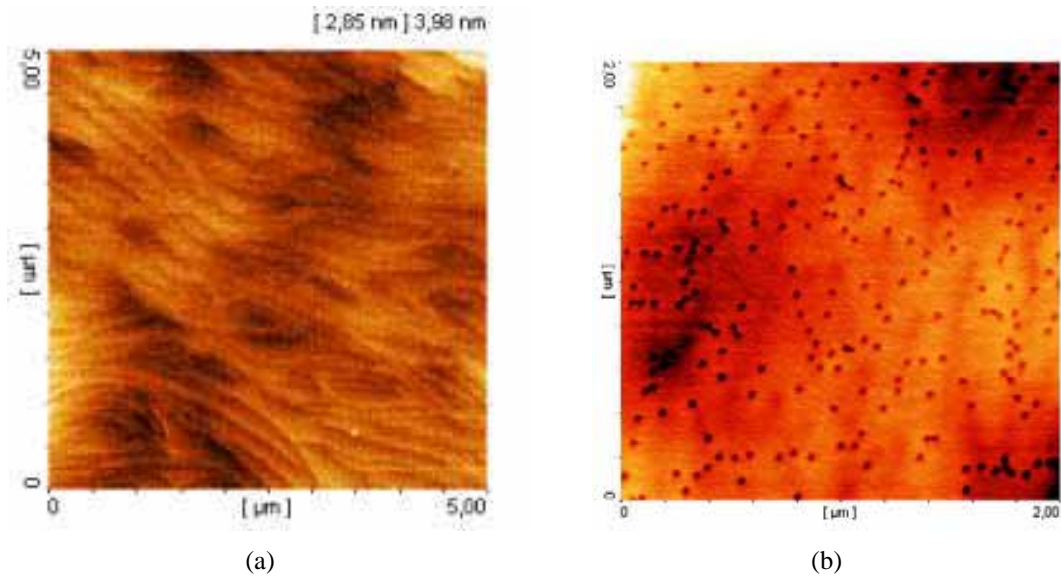


Abbildung 4.2: a) AFM Aufnahme einer GaN Oberfläche guter struktureller Qualität auf einem Saphir Substrat. Man erkennt ein wohldefiniertes atomares Stufenprofil. b) Oberfläche einer GaN-Schicht mit einer Markerschicht. Durch das Auszählen der Vertiefungen kann die Defektdichte der Schicht bestimmt werden, hier: $5\text{-}6 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$.

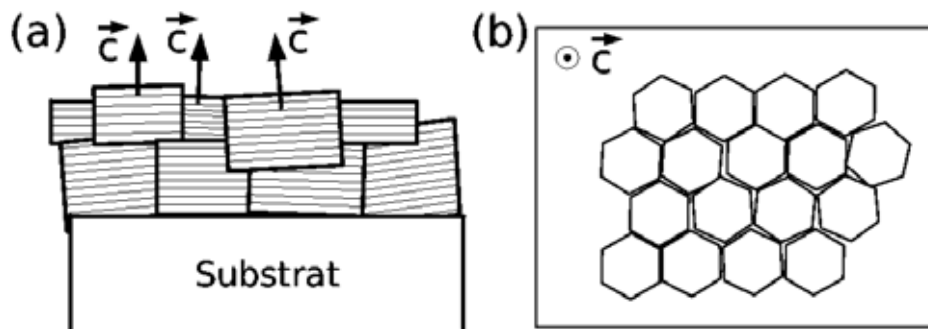


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der einzelnen Kristallite einer heteroepitaktisch gewachsenen GaN Probe. a) Verkippung der Kristallite gegeneinander. b) Verdrehung der Kristallite gegeneinander.

stallite zusammenhängt. Sie fanden, dass Verkippungen mit gemischten Durchstoßversetzungen (d.h. Schrauben- und Kantenversetzungen) zusammenhängen, während die Verdrehung von Kantenversetzungen abhängt [187]. Die Verteilung von twist und tilt kann mittels Röntgenbeugung gemessen werden. Dazu werden mit offenem Detektor Intensitätsverteilungen um zwei unabhängige Bragg-Reflexe aufgenommen (Rocking-Kurven). Typischerweise verwendet man dafür den (0002)-Reflex parallel zur \vec{c} -Achse, welcher Informationen über die Verkippung der Kristallite, nicht aber über die Verdrehung der Kristallite, enthält. Zusätzlich kann der (10-10)-Reflex senkrecht zur \vec{c} -Achse vermessen werden, welcher Informationen sowohl über die Verkippung als auch über die Verdrehung der Kristallite enthält.

In Abbildung 4.4 sind die Intensitätsverteilungen von XRD-Messungen um den (0002) Reflex zweier $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Proben dargestellt. Die Proben wurden auf einer GaN-Pufferschicht auf einem

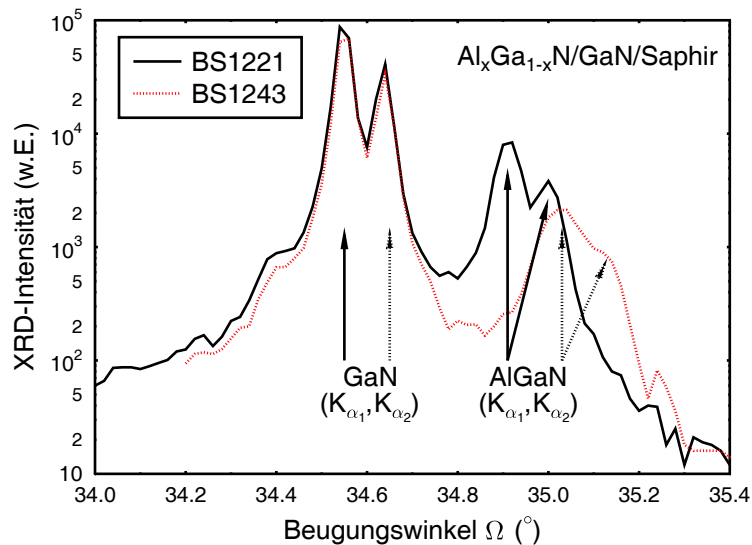


Abbildung 4.4: Intensitätsverteilung um den (0002) Reflex zweier $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Proben auf GaN/Saphir. Die Doppelpeakstrukturen sind eine Konsequenz der verwendeten $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ und $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$ Röntgenstrahlung.

Saphir-Substrat abgeschieden. Die Spektren wurden mit einer Seiffert Anlage vom Typ 3000PTS aufgenommen. Zur Anregung wird Cu-K_{α} -Strahlung verwendet, die bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Strom von 30 mA erzeugt wird. Allerdings war diese Anlage zum Zeitpunkt der Messungen nicht mit einem Primärmonochromator ausgestattet. Daher beobachtet man in allen Spektren Beugungsreflexe sowohl von der anregenden $\text{K}_{\alpha 1}$ als auch der $\text{K}_{\alpha 2}$ -Strahlung. Die Beugungsreflexe sind daher alle aus Doppelpeakstrukturen zusammengesetzt. Diese Tatsache erschwert die Auswertung der Messdaten erheblich. Es ist allerdings davon auszugehen, dass durch den geplanten Einbau eines Primärmonochromators die zukünftigen Ergebnisse, die aus der Auswertung der Messdaten gewonnen werden, mit kleineren Fehlern behaftet sein werden. Dennoch können aus den Messdaten, wie sie in Abbildung 4.4 dargestellt sind, viele wichtige Informationen über die Proben gewonnen werden. Die Doppelpeakstruktur um $34,6^\circ$, die für beide Proben gleich ist, kann der GaN-Pufferschicht zugeordnet werden. Bei größeren Beugungswinkeln zeigen beide Proben ein Signal, das der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht zugeordnet werden kann. Die Verschiebung des Beugungswinkels deutet auf unterschiedliche Al-Gehalte in den Schichten hin. Allerdings kann der Al-Gehalt nicht einfach aus einem (0002)-Scan bestimmt werden. Dazu muss zusätzlich der Verspannungszustand der Schichten bestimmt werden. Üblicherweise wird dazu die Intensitätsverteilung um einen asymmetrischen Beugungsreflex gemessen. Aus den so bestimmten a - und c -Gitterkonstanten kann der Verspannungszustand bestimmt und herausgerechnet werden. Mit den unverspannten Werten der Gitterkonstanten kann dann nach dem Vegard'sches Gesetz, das einen linearen Zusammenhang zwischen den Gitterkonstanten eines Mischkristalls und seiner Zusammensetzung beschreibt, der Al-Gehalt der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten bestimmt werden [188]. Für die in Abbildung 4.4 gezeigten Proben ergibt sich ein Al-Gehalt von 20,6% (BS1221) und 27,3% (BS1243). Die Fehler bei der Bestimmung des Al-Gehaltes liegen unterhalb von $\pm 0,5\%$. Weitere Details zur Bestimmung der Komposition von ternären Nitrid-Verbindungen finden sich in [189].

Eine weitere Röntgen-basierte Methode zur Charakterisierung epitaktisch gewachsener Schichten stellt das Abrastern des reziproken Raums um einen asymmetrischen Beugungsreflex dar, in der Literatur auch als *reciprocal space mapping* (RSM) bezeichnet. Für Nitrid-basierte Proben wird

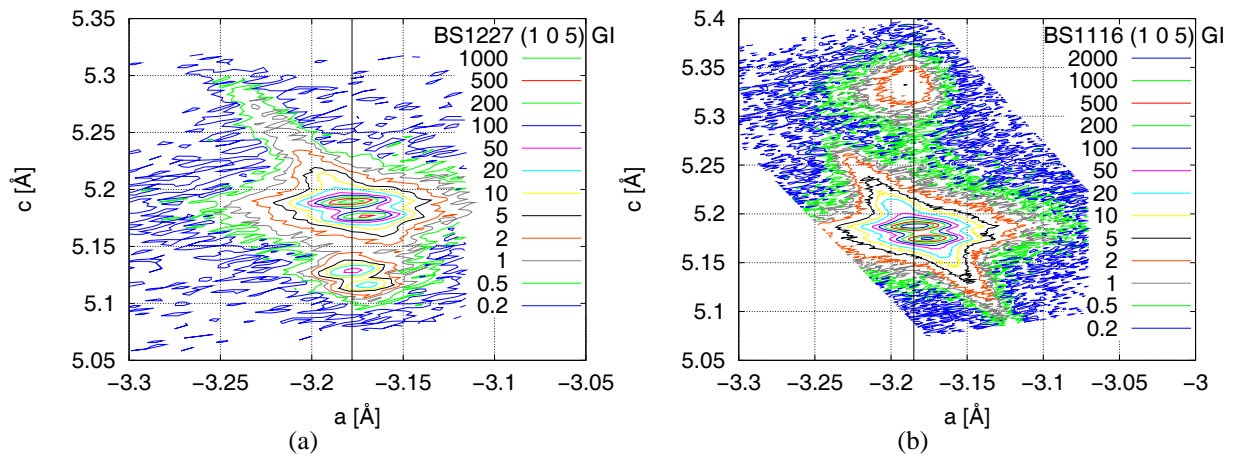


Abbildung 4.5: RSM um den (105) Reflex einer Al_xGa_{1-x}N-Schicht (a) und einer In_xGa_{1-x}N-Schicht (b), beide auf einem GaN-Puffer gewachsen. Dargestellt sind die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit der a - und der c -Gitterkonstante. Während die Al_xGa_{1-x}N-Schicht nahezu voll verspannt ist, beobachtet man für die In_xGa_{1-x}N-Schicht eine Teilrelaxation.

meistens der (105) Beugungsreflex vermessen. Abbildung 4.5 zeigt exemplarisch die Ergebnisse eines RSM einer dicken AlGa_xN-Schicht (a) beziehungsweise einer In_xGa_{1-x}N-Schicht (b), die jeweils auf einem GaN-Puffer gewachsen wurden. Die Peaks mit der höheren Intensität stammen von den Reflexen des GaN (K_{α1} und K_{α2}), die mit den geringeren Intensitäten von der Al_xGa_{1-x}N- beziehungsweise In_xGa_{1-x}N-Schicht. Aus Abbildung 4.5(a) erkennt man, dass die a -Gitterkonstante des GaN-Puffers und der Al_xGa_{1-x}N-Schicht gleich sind, d.h. die Schicht ist verspannt auf der Pufferschicht aufgewachsen. Die zwei-dimensionale Darstellung der Intensität als Funktion der a - und c -Gitterkonstante eignet sich sehr gut zur anschaulichen Darstellung des pseudomorphen Wachstums. Das Einsetzen einer Relaxation im Laufe des Wachstums, wie es für die In_xGa_{1-x}N-Schicht in Abbildung 4.5(b) zu erkennen ist, kann in diesem Diagramm ebenfalls sofort sichtbar gemacht werden. In diesem Zusammenhang soll der Relaxationsgrad der Schichten, der über:

$$r = \frac{a_{\text{Schicht,verspannt}} - a_{\text{Pufferschicht}}}{a_{\text{Schicht,relaxiert}} - a_{\text{Pufferschicht}}} \quad (4.1)$$

definiert ist, eingeführt werden. Für relaxiertes Wachstum erhält man $r = 1$, für vollverspanntes $r = 0$. Der Relaxationsgrad der in Abbildung 4.5 dargestellten Proben liegt bei $(3,5 \pm 0,5) \%$ für die Al_xGa_{1-x}N-Schicht und $(30,3 \pm 3,3) \%$ für die In_xGa_{1-x}N-Schicht.

4.2 Optische Charakterisierung mittels Photolumineszenz

Im Hinblick auf die Anwendung der hergestellten Proben als optische Bauelemente spielen ihre optischen Eigenschaften eine zentrale Rolle. Ein Großteil der Ergebnisse dieser Arbeit wurde aus Photolumineszenz (PL) Messungen gewonnen. Daher sollen im folgenden die Methode, die PL-Messplätze und die Auswertung der gewonnenen Daten genauer vorgestellt werden.

Bei PL-Messungen muss die Energie der anregenden elektromagnetische Welle $\hbar\omega$ mindestens so groß sein wie die Bandlücke E_g des untersuchten Materials. Durch Absorption der eingestrah-

ten Photonen kommt es zur Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband und zur Erzeugung von Defektelektronen (Löchern) im Valenzband. Das System, das aus seinem Gleichgewichtszustand in einen Nichtgleichgewichtszustand gebracht wurde, versucht, durch Relaxation und Rekombination wieder einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. In einem ersten Schritt kommt es zu einer Thermalisierung der Ladungsträger, d.h. Elektronen und Löcher relaxieren durch inelastische Streuung an Phononen bis in die Nähe der jeweiligen Bandkanten. Von dort kommt es dann zur Rekombination von Elektronen und Löchern. Diese kann strahlend oder nichtstrahlend ablaufen, wobei nur die strahlenden Rekombinationsprozesse in der PL detektiert werden. Neben der eben beschriebenen bandkantennahen Lumineszenz können auch andere, defektkorrelierte Übergänge in der PL analysiert werden, sofern sie strahlender Natur sind.

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit war die Untersuchung von Nitrid-basierten Lichtemittern, die vom sichtbaren bis weit in den ultravioletten Spektralbereich emittieren. Das bedeutet allerdings, dass zur Untersuchung verschiedene Anregungslaser mit auf die jeweiligen Proben angepassten Emissionswellenlängen zur Verfügung stehen müssen. Einer der verwendeten PL-Messplätze ist in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt. Als Anregungsquelle dient ein Argon-Ionen Laser (Spectra Physics, Modell 2085-15), der im Dauerstrichbetrieb (cw, engl. continuous wave) bei verschiedenen Anregungswellenlängen im Bereich von 335 nm bis 514 nm betrieben werden kann. Im wesentlichen wurden aus diesem Spektrum die Laserlinien bei 335 nm und 380 nm genutzt. Damit ist es möglich, sowohl GaN als auch $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -basierte Proben zu untersuchen. Für kurzweilliger emittierende Proben stand ein weiterer Messplatz (im weiteren als UV-Messplatz bezeichnet) zur Verfügung, bei dem ein HeCd-Laser (Topag, Modell HCL-8Y, Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 325$ nm) und ein frequenzvervierfacher Nd-YAG Laser (Quantronix, Modell 416, $\lambda_{exc} = 266$ nm) als Anregungsquelle genutzt werden konnten. Der HeCd-Laser wird ebenfalls im cw-Modus betrieben und besitzt eine maximale Ausgangsleistung von 15 mW. Der Nd-YAG Laser wird gepulst mit einer Frequenz von 2,5 kHz und einer Pulsbreite von 0,1 μs betrieben. Die Ausgangswellenlänge von 1064 nm wird über 2 Verdopplerkristalle (1. Kristall im Laserresonator, 2. Kristall außerhalb des Resonators) auf 266 nm transformiert. Im UV hat der Laser dann noch eine mittlere Ausgangsleistung von maximal 40 mW. In jedem Puls entspricht das einer Leistungsdichte von 226 kW/cm^2 . Es zeigt sich, dass mit diesem Aufbau $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten mit einem Al-Gehalt bis knapp unterhalb von 50% untersucht werden können.

Beide Messplätze sind mit einem Kryostaten ausgestattet, sodass Raum- und Tieftemperaturmessungen möglich sind. Mit dem Helium Durchflusskryostaten, der im Messplatz aus Abbildung 4.6 verwendet wird, können Temperaturen zwischen 15 K und 300 K eingestellt werden. Der UV-Messplatz besitzt einen Helium Badkryostaten, mit dem auf bis zu 4,2 K abgekühlt werden kann. In beiden Fällen befinden sich am Probenhalter ein Sensor zur Temperaturmessung und eine elektrische Heizung. Die Temperatur an der Probe wird dann über einen Temperaturregler eingestellt (Lakeshore, Modell 330 Autotuning Temperature Controller).

Die Laser werden an beiden Messplätzen auf die Probe im Kryostaten fokussiert. Mittels einer Mikroskopkamera konnte die Größe des punktförmigen Anregungsflecks auf der Probe mit etwa 50 μm (Argon-Ionen Laser) beziehungsweise 300 μm (HeCd-Laser, Nd-YAG Laser) abgeschätzt werden. Die Lumineszenz der Proben wird dann über eine Sammellinse auf den Eintrittsspalt eines Monochromators abgebildet. Dazu wird zum einen ein 0,32 m Monochromator von Jobin Yvon (Modell Triax 320) mit einer Auflösung von 0,2 nm und einem CCD-Feld zur Detektion verwendet. Am UV-Messplatz steht ein 0,85 m Doppelmonochromator (Modell Spex 1404) mit zwei Gittern (jeweils 150 Striche/mm) und ein Detektor (EG&G PARC, Modell 1455R-700-HQ Intensified Detector) zur Detektion zur Verfügung. Der Detektor besteht aus einem MCP (micro channel plate) Verstärker. Dieser ist über ein Bündel von Lichtwellenleitern an ein Diodenarray gekoppelt,

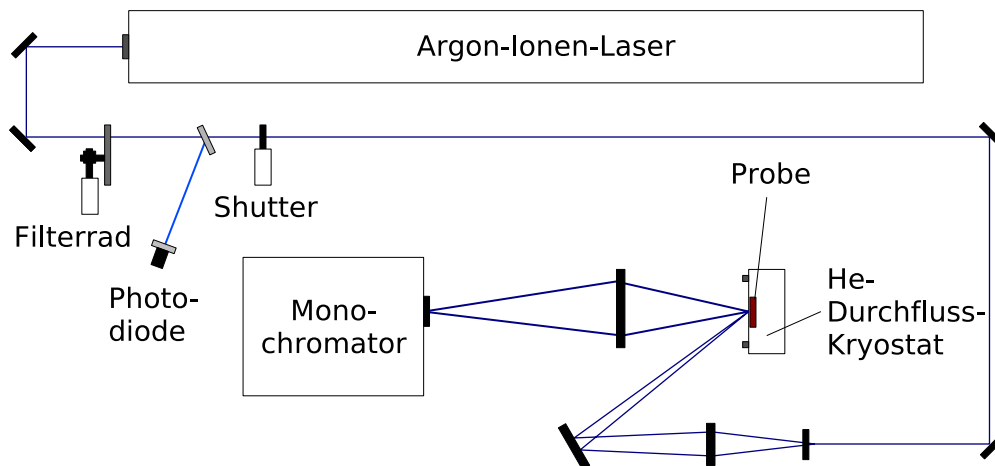


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Photolumineszenzmessplatzes zur automatisierten Aufnahme von temperatur- und leistungsabhängigen PL-Spektren. Von Vorteil sind die verschiedenen Laserlinien des Argon-Ionen-Gaslaser, die einen flexiblen Einsatz des Messplatzes ermöglichen.

dass aus 1024 Elementen mit einer Breite von jeweils $25 \mu\text{m}$ besteht. Durch den $0,85 \text{ m}$ Doppelmonochromator und die beiden verwendeten Gitter erzielt man eine Dispersion von etwa 100 nm über den Bereich der 1024 Kanäle des Diodenarrays. Damit wird ein Bereich von etwa $0,1 \text{ nm}$ pro Kanal abgebildet. Da von 1024 Elementen des Diodenarrays nur 700 aktiv sind, lässt sich pro Messung ein Bereich von etwa 60 nm aufnehmen. Die Auflösung dieser PL-Anlage wurde in Abhängigkeit von der Breite des Eintrittsspalt bestimmt [190]. Dazu wurde die PL Halbwertsbreite verschiedener Neon Spektrallinien, die hinreichend schmal sind, untersucht. Es zeigte sich, dass die Halbwertsbreite unterhalb einer Eintrittsspaltbreite von $75 \mu\text{m}$ nicht mehr kleiner wird. Das Auflösungsvermögen konnte so auf etwa $0,3 \text{ nm}$ bei einer Wellenlänge von 340 nm abgeschätzt werden.

Eine Besonderheit der in Abbildung 4.6 dargestellten PL-Anlage stellt die Möglichkeit für automatisierte temperatur- und leistungsabhängige Messungen dar. Im Strahlengang befindet sich ein stufenloses Graufilterrad. Damit kann die Antriebsleistung des Lasers kontinuierlich bis auf den Faktor $1:500$ abgeschwächt werden. Zur Messung der Laserleistung befindet sich ein zusätzlicher Strahlteiler ($1:1000$ Graufilter) im Strahlengang, der etwa $0,1\%$ der eingestrahnten Laserleistung auf eine kalibrierte Photodiode ablenkt. Diese Messungen spielen vor allen für LED Strukturen eine entscheidende Rolle und werden daher im folgenden Kapitel noch genauer beschrieben.

4.3 Elektrische Charakterisierung

Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der Schichten wurden Leitfähigkeits- und Hall-Messungen in "van der Pauw-Geometrie" durchgeführt [191]. Dazu wurden die Proben in etwa $8 \times 8 \text{ mm}^2$ große Stücke gespalten, auf deren 4 Ecken Metallkontakte aufgedampft wurden. Die Vorteile der Proben- und Kontaktgeometrie nach van der Pauw sind zum einen in der Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Probengröße (insbesondere der Abstand der Kontakte spielt keine Rolle) zu sehen. Andererseits können die Proben auch einfach durch Spalten und Aufdampfen mit einer Schattenmaske hergestellt werden.

Für die Messung des spezifischen Widerstandes σ wird ein Strom I zwischen 2 nebeneinanderliegenden Kontakten eingepreßt. Die an den beiden anderen Kontakten abfallende Spannung U wird dann gemessen. Die Messung wird durch zyklisches Vertauschen der Kontakte für alle vier Richtungen wiederholt. Der spezifische Widerstand kann dann über eine konforme Abbildung berechnet werden:

$$\sigma = f \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{d}{l} \cdot \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 U_i. \quad (4.2)$$

Dabei ist f ein Geometriefaktor, der eine Abweichung von der rechteckigen Probengeometrie beschreibt. Dieser kann aus dem Verhältnis der Widerstände zwischen den einzelnen Kontakten berechnet werden (siehe dazu [191]). Die Dicke der untersuchten Schicht d geht ebenfalls in die Berechnung ein.

Anschließend werden Hall-Messungen durchgeführt. Dazu wird ein Strom zwischen zwei gegenüberliegenden Kontakten (I_x) eingepreßt und die Querspannung ($U_{H,y}$) aufgrund eines Magnetfeldes, das senkrecht zur Probenoberfläche angelegt wird (B_z), gemessen:

$$U_{H,y} = R_H \cdot \frac{I_x B_z}{d}. \quad (4.3)$$

Aus dem so bestimmten Hall-Koeffizienten R_H kann dann die Art der Ladungsträger sowie ihre Dichte n beziehungsweise p bestimmt werden. Es gilt (bei einer Ladungsträgersorte):

$$R_H = \frac{1}{n \cdot e^-} \quad \text{bzw.:} \quad R_H = \frac{1}{p \cdot e^+}. \quad (4.4)$$

Die Beweglichkeit der Elektronen μ_n und der Löcher μ_p ist mit dem reziproken Produkt aus spezifischem Widerstand und Ladungsträgerdichte verknüpft:

$$\mu_n = \frac{1}{e \cdot \sigma \cdot n} \quad \text{bzw.:} \quad \mu_p = \frac{1}{e \cdot \sigma \cdot p}. \quad (4.5)$$

Die Hall-Messungen werden für verschiedene Magnetfelder im Bereich bis zu 1 T durchgeführt, wobei eine rechnergesteuerte Aufnahme und Auswertung der Daten erfolgte. Da für die Auswertung der Daten die Kenntnis der Schichtdicke zwingend notwendig ist, kann von einem Fehler im Bereich von 10% bei der Bestimmung von n beziehungsweise p ausgegangen werden. Die Beweglichkeit ist andererseits unabhängig von der Schichtdicke, da sowohl die Ladungsträgerdichte als auch der spezifische Widerstand in die Berechnung von μ eingehen. Weiterhin soll erwähnt werden, dass die Berechnung auf der Annahme punktförmiger und "ausreichend" kleiner Kontakte beruht. In der Realität besitzen die Kontakte allerdings eine Ausdehnung von 1-2 mm. Die Fehler, die dadurch entstehen werden ebenfalls in [191] diskutiert.

In der Literatur finden sich viele Arbeiten, die mögliche Kontaktmaterialien zu n- und p-dotierten GaN- und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten untersuchen [192–196]. Für unsere Proben wurden daher ebenso geeignete Metallisierungs- und Anneal-Prozeduren entwickelt. Dazu wurde der Einfluss verschiedener Metalle, ihrer Schichtdicken, der Annealzeiten und der Probenvorbereitung auf die Kontaktwiderstände untersucht [197]. Als Ergebnis dieser Arbeit standen Standardverfahren sowohl für n- als auch p-dotierte Schichten zur Verfügung. Bei allen Proben muss die Oxidschicht vor der Metallisierung entfernt werden. Dazu werden die Proben 3 min in 32%-iger HCl angeätzt. Das Aufdampfen der Metalle erfolgt anschließend mit einem Elektronenstrahlverdampfer der Firma Edwards vom Typ *Auto 306 Turbo*, wobei die Geometrie der Kontakte durch Schattenmasken

vorgegeben wird. Auf n-dotierte GaN und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten werden Ti-Kontakte aufgedampft (Dicke ≈ 100 nm), die anschließend in einer RTA-Anlage (engl.: *rapid thermal annealing*) nitridiert werden. Die RTA vom Typ *XREACT* der Firma Xerion ist mit einer Lampenheizung ausgestattet und erreicht laut Herstellerangaben durch Heizraten von bis zu 80 K/s eine maximale Temperatur von etwa 1000°C. Im Falle von p-dotierten Schichten ist vor dem Aufdampfen der Metallkontakte ein weiterer Ausheizschritt notwendig. Dieser ist unvermeidlich, da beim MOVPE-Wachstum von Mg-dotierten Schichten¹ die Akzeptoren immer als Mg-H Komplex eingebaut werden, wobei der Wasserstoff zu einer Passivierung der Akzeptoren führt. Ziel der thermischen Aktivierung ist daher, die Wasserstoff-Passivierung der Mg-Akzeptoren möglichst effizient aufzubrechen und den Wasserstoff aus der Probe herauszutreiben, gleichzeitig aber die Probe so wenig wie möglich zu schädigen. Die von uns verwendete Aktivierungsprozedur basiert auf den Arbeiten von Chung et al., die einen zweistufigen Prozess unter Stickstoffatmosphäre entwickelt haben [198]. Die Proben werden dabei zuerst 5 min bei 600 °C gehalten und anschließend weitere 30 sec bei 900°C ausgeheizt. Als p-Metallkontakte verwenden wir dann eine Schichtfolge bestehend aus einer dünnen Ni-Schicht (≈ 3 nm), die als Haftvermittler wirkt, und einer "dickeren" Pt-Schicht (≈ 100 nm). Nach dem Aufdampfen werden die Kontakte wie üblich ausgeheizt (1 min, 600°C), um aus dem Schottky-Kontakt einen ohmschen Kontakt zu erzeugen.

4.4 Charakterisierung von Heterostrukturen und Quantenfilmen

Im weiteren sollen die Methoden, die zur Charakterisierung dünner Schichten und insbesondere zur Charakterisierung von Quantenfilmstrukturen verwendet wurden, vorgestellt werden. Zum Verständnis der optischen Eigenschaften der untersuchten Strukturen ist vor allem die unabhängige und genaue Bestimmung der Schichtdicken der QWs, die im Bereich weniger nm liegen, sowie deren Zusammensetzung wichtig. Weiterhin sollen die Methode zur Messung der internen Quantenausbeute (IQE) und die Bauelement-Charakterisierung der LEDs erläutert werden.

4.4.1 Strukturelle Untersuchungen

Die beiden gängigsten Methoden zur Bestimmung der Schichtdicke dünner QW-Strukturen sind zum einen TEM-Messungen, zum anderen XRD-Untersuchungen an Mehrfach-QW-Strukturen. Exemplarisch sind die Ergebnisse beider Methoden in Abbildung 4.7 für einen 10-fach $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QW auf Saphir-Substrat dargestellt. Im $\omega/2\theta$ -Scan einer XRD-Messung sind um den Hauptpeak Übergitterreflexe zu erkennen. Die Ausprägung der Übergitterreflexe sowie das Auftreten von Pendellösungen² wird häufig als Maß für die Qualität der Grenzflächen herangezogen [199].

Aus dem Abstand der Übergitterreflexe ergibt sich direkt die Periodenlänge der MQW-Struktur, also die Summe aus QW-Dicke d_{QW} und Barrierendicke d_{Barr} . Die Frage, zu welchem Anteil QW

¹Im Gegensatz zum MBE-Wachstum, bei dem keine zusätzliche Aktivierung der Mg-dotierten Schichten gebraucht wird.

²Als Pendellösung bezeichnet man dabei die Interferenzstruktur zwischen den Übergitterreflexen. Diese wird durch Interferenzeffekte innerhalb der MQW-Struktur hervorgerufen. Da Kompositionsfluktuationen oder Rauigkeiten sehr schnell zum Verlust der Kohärenz und daher auch zum Verschwinden der Pendellösungen führen, ist diese Interferenzstruktur ein sehr sensitives Maß für die strukturelle Qualität des MQWs.

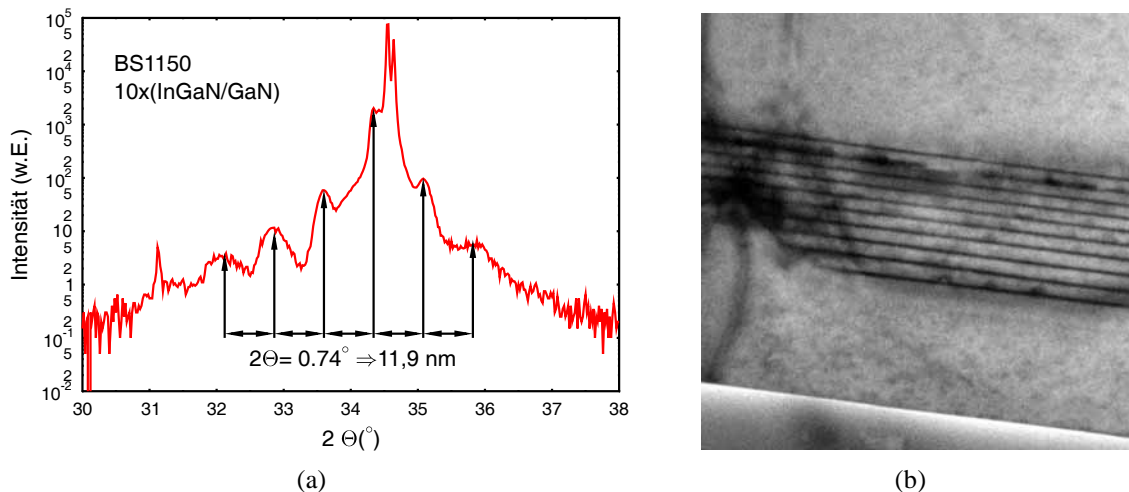


Abbildung 4.7: a) $\omega/2\theta$ -Scan einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -MQW-Struktur. Aus dem Abstand der Übergitterreflexe kann die Periode ($d_{\text{QW}} + d_{\text{Barr}}$) bestimmt werden. b) TEM-Bild derselben MQW-Probe. Es kann direkt die Dicke der QWs, der Barrieren und die Qualität der Grenzflächen beurteilt werden.

und Barriere zur Periodenlänge beitragen, kann dann allerdings nicht mehr so einfach beantwortet werden. Dafür muss berücksichtigt werden, dass sowohl der In-Gehalt als auch das Verhältnis von QW-Dicke zu Barrierendicke die Lage der Überstrukturreflexe bestimmen. So würde man beispielsweise für einen MQW mit einer QW-Dicke von 5 nm, einem In-Gehalt von 10% und einer Barrierendicke von 5 nm im $\omega/2\theta$ -Scan die Maxima der Übergitterreflexe bei identischen Beugungswinkeln finden wie bei einem MQW mit einer QW-Dicke von 2,5 nm, einem In-Gehalt von 20% und einer Barrierendicke von 7,5 nm. Zur Bestimmung der Dicke der Einzelschichten ist daher zusätzlich eine Auswertung der Peakintensitäten der Übergitterreflexe notwendig. Hierbei wird ausgenutzt, dass die relativen Intensitäten der Übergitterreflexe nur vom Verhältnis der Dicken von QW und Barriere abhängen. Wie Vickers et al. für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -MQWs zeigen konnten, sind für diese Auswertung allerdings QWs mit einer hohen strukturellen Qualität und atomar glatten Grenzflächen notwendig, bei denen in der $\omega/2\theta$ -Messung viele Übergitterreflexe höherer Ordnung auftreten [200]. Insbesondere ist es notwendig, neben dem Übergitterreflex mit minimaler Intensität den nächsthöheren Reflex, der wieder eine größere Intensität besitzt, zu messen. Für die Bestimmung von QW-Dicke und In-Gehalt aus den $\omega/2\theta$ -Messungen sind daher folgende drei Schritte notwendig:

1. die Bestimmung der Periodenlänge aus dem Abstand der Übergitterreflexe,
2. die Analyse der Peakintensitäten zur Bestimmung des Verhältnisses von $d_{\text{QW}}/d_{\text{Barr}}$,
3. und schließlich die Anpassung des In-Gehalts, sodass die theoretisch berechneten Peakpositionen der Übergitterreflexe mit den experimentell bestimmten übereinstimmen.

Für die hier untersuchten Proben war eine Auswertung der Peakintensitäten bisher nicht möglich, wobei auch die schon angesprochenen apparativen Probleme dabei eine Rolle spielen. Daher wurden die Dicken indirekt über das Verhältnis der Wachstumszeiten und Wachstumsraten von QW und Barriere bestimmt. Die Dicke des $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs wurde dabei auf den jeweiligen In-Gehalt korrigiert. Diesem Vorgehen liegt die Annahme zugrunde, dass In und Ga während des

QW-Wachstums unabhängig voneinander eingebaut werden. Die Wachstumsrate des $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs erhöht sich daher im Vergleich zur Wachstumsrate der GaN-Barriere um den jeweiligen In-Gehalt.

An dieser Stelle soll noch ein Nachteil der XRD-Messungen an MQWs erwähnt werden. In optischen Bauelementen wie LEDs oder Laserdioden ist die aktive Zone aus wenigen QWs (meist 1-3) aufgebaut. Für die Untersuchung mittels XRD wird jedoch idealerweise eine Struktur aus ∞ -vielen QWs benötigt. Die üblicherweise verwendeten 5-fach oder 10-fach QWs stellen daher schon einen Kompromiss aus einer möglichst idealen Struktur für die XRD-Messung und einer "Bauelement-nahen" Struktur dar. Die Ergebnisse der XRD-Messungen sind dennoch nur auf die Strukturen mit wenigen QWs übertragbar, wenn beim Wachstum der MQWs vom ersten zum letzten QW keine gravierenden Änderungen auftreten.

Abbildung 4.7(b) zeigt die TEM-Aufnahme der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQW-Struktur, aufgenommen mit einem Transmissions-Elektronen-Mikroskop vom Typ Leo 992 Omega. Die Beschleunigungsspannung des TEM liegt bei 200 kV. Weitere Details zu diesem TEM und der Probenpräparation finden sich in [201]. Aus den hochauflösenden TEM-Aufnahmen können direkt die Dicken der einzelnen Schichten und insbesondere die Qualität der Grenzflächen bestimmt werden. Allerdings müssen hierbei einige Einschränkungen gemacht werden. Zum einen ist die Präparation der TEM-Proben sehr aufwendig. Daher kann sie nur für ausgewählte Proben durchgeführt werden und ist keine Standardcharakterisierung für unsere Proben. Weiterhin hängt die Genauigkeit der Ergebnisse sehr stark vom Kontrast zwischen den einzelnen Schichten ab. Es hat sich gezeigt, dass $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs und GaN-Barrieren im TEM sehr gut zu unterscheiden sind. Bei $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs hingegen ist der Kontrast zwischen Barriere und QW sehr schwach, sodass sich die Bestimmung der Schichtdicke als äußerst schwierig herausstellt. Weiterhin muss die schon in Abschnitt 2.4 erwähnte Stabilität der dünnen Schichten gegenüber der Elektronenbestrahlung im TEM berücksichtigt werden. Es zeigte sich, dass vor allem $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -basierte QWs sehr empfindlich gegenüber dem Elektronenstrahl sind und es bei einer Elektronenbestrahlung zu einer Degradation des QWs kommt [158]. Im Gegensatz dazu wurden solche Effekte für GaN-QWs oder $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs bisher nicht beobachtet.

4.4.2 Optische Eigenschaften von feldbehafteten QWs

Die zur optischen Charakterisierung genutzten Messplätze wurden bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben. Im folgenden sollen die Besonderheiten, die sich bei der Untersuchung von Quantenfilmen ergeben, erläutert werden. Prinzipiell wird dabei zwischen resonanter und nichtresonanter Anregung unterschieden. Resonant bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Anregungsenergie des Lasers $\hbar\omega$ oberhalb der Energie des Grundzustands des QWs aber unterhalb der Absorptionskante der Barrieren liegt. Bei diesen Messungen kommt es also nur zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren innerhalb des QWs. Durch temperatur- und leistungsabhängige Messungen können so die optischen Eigenschaften des QWs direkt untersucht werden, wobei Rückschlüsse auf die strahlenden- und nichtstrahlenden Rekombinationprozesse innerhalb des QWs gezogen werden können. Zur resonanten Messung der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs wird die 380 nm Linie des Argon-Ionen-Lasers verwendet, während zur resonanten PL-Charakterisierung der $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs die 335 nm Linie des Argon-Ionen-Lasers oder die 325 nm Linie des HeCd-Lasers benutzt wurde.

Im Gegensatz zur resonanten Anregung liegt die Anregungsenergie bei einer nichtresonanten Anregung oberhalb der Absorptionskante des Barrierenmaterials. Dadurch kann vor allem die strukturelle Qualität der Barrieren beurteilt werden. Eine quantitative Aussage über die Effizienz von QW-Strukturen, wie sie aus resonanten Messungen möglich ist und im folgenden Abschnitt

noch genauer besprochen werden soll, kann bei nichtresonanter Anregung nicht so einfach getroffen werden. Die Ursache dafür liegt im Transfer von Ladungsträgern aus den Barrieren in die QWs, der je nach Temperatur und Anregungsleistungsdichte deutlich variieren kann.

Ein weiterer wichtiger Parameter für die optischen Messungen an QW-Strukturen, die wie in Abschnitt 2.3.4 gezeigt wurde, mit einem elektrischen Feld überlagert sind, ist die Leistungsdichte des Anregungslasers. Je höher die Anregungsleistung, desto mehr Ladungsträger werden erzeugt, die wiederum die elektrischen Felder im QW abschirmen und so zu einer Blauverschiebung der Emissionswellenlänge führen können. Die von uns genutzten Laser decken einen sehr großen Bereich an Leistungsdichten ab ($\text{mW/cm}^2 \dots \text{kW/cm}^2$). Für einzelne Messungen wurde auch ein Excimer-Laser ($\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$) genutzt, der bei einer Anregungsleistungsdichte im Bereich von MW/cm^2 für eine nahezu vollständige Abschirmung der Felder sorgen sollte. Aus den oben genannten Gründen wird ersichtlich, dass für einen QW mit überlagertem elektrischen Feld aus der Übergangsenergie nicht ohne weiteres die QW-Breite oder die Zusammensetzung des QWs bestimmt werden kann. Trotz dieser Schwierigkeiten können wichtige Schlüsse aus der Verschiebung der Linienlage zwischen hoher und niedriger Anregungsleistungsdichte oder der Änderung der Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Anregungsleistung gewonnen werden.

Neben der Übergangsenergie liefert die Linienbreite ein weiteres wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Qualität einer Probe. Zusätzlich zur thermischen Verbreiterung der PL-Linien tritt ein Beitrag auf, der durch die Fluktuationen der Parameter, die die energetische Lage der PL-Peaks bestimmen, gegeben ist. Im einfachsten Modell ergibt sich dieser zusätzliche Beitrag zur Linienbreite δE_{ph} aus der betraglichen Addition der Ableitungen der verschiedenen Terme aus Gleichung 2.31 [202]:

$$\delta E_{ph} = \delta E_{g,QW} + \delta E_{q,e} + \delta E_{q,h} + e \cdot d_{QW} \cdot \delta F + e \cdot F \cdot \delta d_{QW} + \delta R_{2d,\vec{F}}^* \quad (4.6)$$

Üblicherweise können die Fluktuationen der Quantisierungsenergien und der Rydbergenergie vernachlässigt werden. Die Linienbreite wird dann durch die Fluktuationen der Bandlücke $\delta E_{g,QW}$, die Fluktuationen der QW-Breite δd_{QW} und die Fluktuationen des elektrischen Feldes δF , aber auch durch das elektrische Feld selbst, bestimmt. Das elektrische Feld und seine Fluktuationen sind wiederum durch die Zusammensetzung des QWs ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs) beziehungsweise der Barriere ($\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs) festgelegt.

4.4.3 Bestimmung der internen Quantenausbeute

Die Effizienz einer LED im elektrischen Betrieb ist durch die externe Quantenausbeute (EQE) gegeben, welche sehr einfach aus der Messung der optischen Ausgangsleistung als Funktion des Stromes gemessen werden kann. Die EQE setzt sich aus der internen Quantenausbeute (IQE), der Auskoppelleffizienz η_{ext} und der Injektionseffizienz der Ladungsträger η_{inj} zusammen. Es gilt [203]:

$$EQE = IQE \cdot \eta_{ext} \cdot \eta_{inj} \quad (4.7)$$

Die Auskoppelleffizienz ist vor allem durch den Unterschied der Brechungsindizes der GaN-Schicht und der Umgebung gegeben und kann durch die Verkapselung der LED deutlich verbessert werden (siehe dazu Abschnitt 4.4.4). Die Injektionseffizienz andererseits wird durch das Dotierprofil bestimmt, auf das in Abschnitt 5.2.3 noch genauer eingegangen wird. Die dritte Größe, die in die Berechnung der EQE eingeht, ist die interne Quantenausbeute. Sie ist ein Maß für die optische Qualität der aktiven Zone und gibt die Effizienz der strahlenden Rekombination im Vergleich zu den nichtstrahlenden Prozessen im QW wieder. Aus den elektrischen Messungen kann die IQE nur

durch Abschätzung von η_{ext} und η_{inj} berechnet werden. Auf direktem Wege kann die IQE durch optische Messungen folgendermaßen bestimmt werden. Dazu wird die integrierte PL-Intensität bei verschiedenen Temperaturen zwischen $T \leq 4$ K und Raumtemperatur (hier wurden meist Messungen im Bereich von $15 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ mit Temperaturschritten von 8 K oder 15 K durchgeführt) und bei verschiedenen Anregungsleistungen (0,01 mW - 50 mW) unter resonanter Anregung gemessen (siehe auch [204]). Die integrierte Intensität wird auf die jeweilige Anregungsleistung normiert. Das absolute Maximum aller normierten integralen Intensitäten wird dann zu $IQE = 100\%$ normiert. Für die IQE bei einer Temperatur T_i und einer Leistung p_j gilt dann:

$$IQE(T_i, p_j) = \frac{I(T_i, p_j)/p_j}{I_{max}(T_k, p_l)/p_l}, \quad (4.8)$$

wobei die maximale Intensität bei T_k und p_l auftritt. Diese Normierung beruht auf der Theorie strahlender und nichtstrahlender Rekombinationsprozesse in Halbleitern und soll im folgenden kurz begründet werden. Eine Übersicht zu diesem Thema findet sich in [205]. Die IQE ist definiert als der Quotient aus strahlender Rekombinationsrate R_{rad} zur Gesamtrekombinationsrate, die sich aus der Summe von strahlender und nichtstrahlender Rate (R_{nonrad}) ergibt:

$$IQE = \frac{R_{rad}}{R_{rad} + R_{nonrad}}. \quad (4.9)$$

Die wichtigsten nichtstrahlenden Rekombinationsprozesse in Halbleitern sind die Auger-Rekombination und die Rekombination über tiefe Störstellen. Aufgrund der hohen Bandlücke und der hohen effektiven Elektronenmasse sind Auger-Prozesse im Vergleich zur strahlenden Rekombination bei den Gruppe III-Nitriden allerdings zu vernachlässigen [206]. Die Rekombinationsprozesse über tiefe Störstellen sind möglich, da Fremdatome oder Gitterfehler im Kristallgitter zur Entstehung von Zuständen, die tief in der Bandlücke des Halbleiters liegen, führen. Da diese tief liegenden Niveaus sowohl mit dem Leitungsband als auch mit dem Valenzband wechselwirken, liefern sie einen Beitrag zur nichtstrahlenden Rekombination, der üblicherweise mittels Shockley-Read-Hall Theorie beschrieben wird [207, 208]. Dabei werden Ratengleichungen für den Einfang und die Emission von Elektronen und Löchern in tiefen Störstellen aufgestellt. Es können Rekombinationsraten und Rekombinationszeiten in Abhängigkeit von der Störstellendichte und dem Einfangkoeffizienten bestimmt werden. Danach führt die nichtstrahlende Rekombination über Defektzustände zu einer Lebensdauer der Ladungsträger, die unabhängig von der Ladungsträgerdichte ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die nichtstrahlende Rekombination in III-V Halbleitern über Multiphononenprozesse abläuft und thermisch aktiviert ist [209].

Die strahlende Rekombinationsrate dagegen zeigt andere Abhängigkeiten von der Ladungsträgerdichte und der Temperatur. So ist die Rekombinationsrate für Exzitonen im QW proportional zu $1/T$. Zusätzlich findet man für freie Ladungsträger eine lineare Abhängigkeit vom Produkt aus Elektronen- und Löcherkonzentration n und p nach:

$$R_{rad} = B \cdot n \cdot p, \quad (4.10)$$

wobei B als strahlender Rekombinationskoeffizient bezeichnet wird. Dieser besitzt einen von der Dimensionalität des Systems abhängigen Temperaturverlauf [210]. Für Exzitonen ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von der Exzitonendichte n_{ex} :

$$R_{rad}^{ex} = B_{ex} \cdot n_{ex}. \quad (4.11)$$

B_{ex} ist dabei der strahlende Rekombinationskoeffizient der Exzitonen. Bei gleicher Ladungsträgerdichte ist der strahlende Rekombinationskoeffizient der Exzitonen allerdings größer als der von

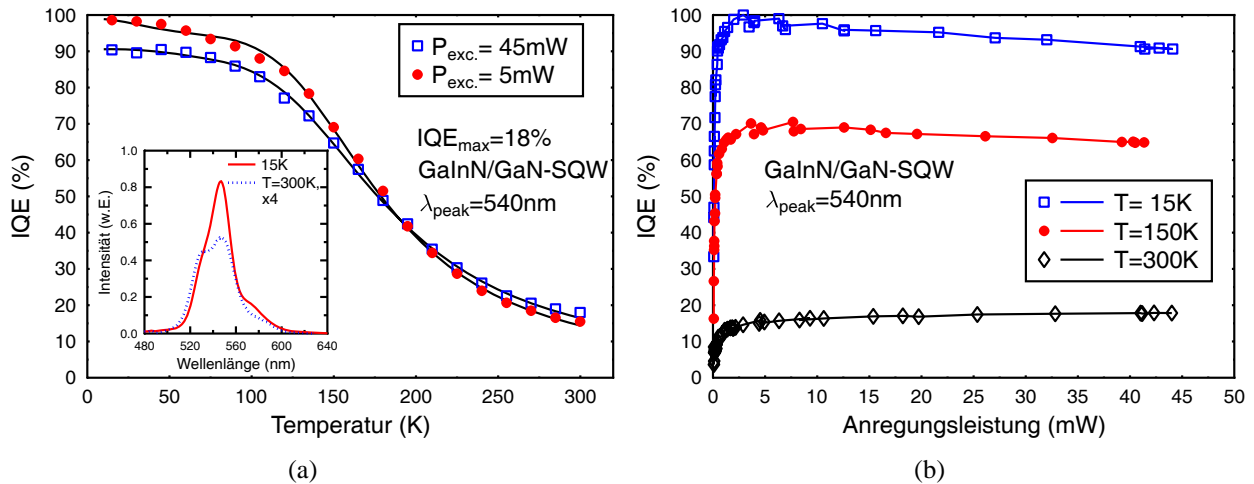


Abbildung 4.8: a) IQE als Funktion der Temperatur für verschiedene Anregungsleistungen. Im Inset sind die Tief- und Raumtemperaturspektren dargestellt. b) IQE als Funktion der Anregungsleistung für verschiedene Temperaturen.

freien Ladungsträgern. Das heißt, ein gebundenes Elektron-Loch-Paar zerfällt schneller strahlend, als ein freies Elektron-Loch-Paar und bedeutet schlussendlich, dass strahlende Prozesse über Exzitonen wahrscheinlicher sind, als über freie Ladungsträger. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass bei realen QWs, die bei tiefer Temperatur durch Exzitonen geprägt sind, bei höherer Temperatur oder höherer Ladungsträgerdichte jedoch vermehrt durch freie Ladungsträger zu beschreiben sind, die Bestimmung der strahlenden Rekombinationsrate deutlich komplizierter werden kann [211, 212].

Zusammengefasst erwartet man also, dass die IQE zu niedrigeren Temperaturen ansteigt. Im Grenzfall von $T \rightarrow 0\text{ K}$ wird die nichtstrahlende Rekombinationsrate $R_{nonrad} = 0$, sodass nach Gleichung 4.9 für diesen Fall $IQE = 1$ gilt. Auch mit steigender Ladungsträgerdichte wird ein Anstieg der IQE erwartet. Dabei sollte eine Sättigung der IQE bei der höchsten Exzitonendichte auftreten. Im folgenden sollen diese theoretischen Vorhersagen mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Dazu ist in Abbildung 4.8 zum einen die Temperaturabhängigkeit, zum anderen die Leistungsabhängigkeit der normierten PL-Intensität einer grün emittierenden $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ SQW-Probe dargestellt. Die Normierung wurde dabei nach dem Schema aus Gleichung 4.8 durchgeführt. Ebenfalls gezeigt sind die PL-Spektren bei Raumtemperatur und $T = 15\text{ K}$, jeweils bei geringer Anregungsleistung aufgenommen. Dabei erkennt man, dass die PL-Spektren bei tiefer Temperatur und bei Raumtemperatur sehr ähnlich sind. Es wird lediglich eine Abnahme der PL-Intensität sowie eine Zunahme der PL-Linienbreite, was sich auch in der deutlicheren Ausprägung der Fabry-Perot Interferenzen bei $T = 300\text{ K}$ bemerkbar macht, beobachtet. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefer Temperatur dieselben strahlenden Rekombinationsprozesse dominieren. Aus Abbildung 4.8(a) erkennt man, dass die normierte PL-Intensität zu niedrigeren Temperaturen ansteigt und auf einen konstanten Wert bei der kleinsten Temperatur zuläuft. In der Leistungsabhängigkeit, dargestellt in Abbildung 4.8(b), ist ebenfalls der erwartete Anstieg mit steigender Anregungsleistung zu sehen. Man beobachtet allerdings auch, dass es bei tiefer Temperatur und hoher Anregungsleistung wieder zu einem leichten Abfall der PL-Intensität kommt. Dies kann auf eine Verringerung der Exzitonendichte aufgrund der Abschirmung der Coulombwechselwirkung, also auf Vielteilcheneffekte, zurückgeführt werden.

Die experimentellen Daten, sowohl die Temperatur- als auch die Leistungsabhängigkeit der PL-

Intensitäten entsprechen also den theoretisch vorhergesagten Verläufen. Interessant ist jetzt noch die Frage, ob bei den kleinsten im Experiment verwendeten Temperaturen schon alle nichtstrahlenden Prozesse soweit unterdrückt sind, dass die Normierung auf $IQE = 1$ gerechtfertigt ist. Hierzu kann wieder auf den Verlauf in Abbildung 4.8(a) verwiesen werden. Die dort beobachtete Sättigung der PL-Intensität unterhalb von etwa 50 K zeigt, dass keine weiteren nichtstrahlenden Prozesse in diesem Temperaturbereich aktiviert werden. Für alle Proben, in denen eine solche Sättigung auftritt, ist somit die Normierung nach Gleichung 4.8 gerechtfertigt. Im Allgemeinen ist diese Forderung für alle hier untersuchten Proben erfüllt. Im Folgenden wird daher nicht mehr von den gemessenen normierten und integralen PL-Intensitäten gesprochen, sondern von der IQE einer Probe. Lediglich bei Proben mit sehr geringer Raumtemperatureffizienz, die schon bei niedriger Temperatur einen starken Abfall der integrierten PL-Intensität zeigen, muss die Gültigkeit der Normierung im Einzelfall noch einmal überprüft werden.

Auswertung der IQE-Messungen

Zur Auswertung der temperaturabhängigen IQE-Verläufe werden verschiedene thermisch aktivierte Verlustmechanismen berücksichtigt. Die Anpassung der Messdaten erfolgt dann mittels einer Arrhenius-artigen Funktion:

$$IQE(T, p) = \frac{IQE(T \approx 0, p)}{1 + C_1 \cdot T \cdot \exp\left(\frac{E_{a1}}{kT}\right) + C_2 \cdot T \cdot \exp\left(\frac{E_{a2}}{kT}\right) + C_3 \cdot \sqrt{T} \exp\left(\frac{E_{a3}}{kT}\right)}, \quad (4.12)$$

wobei E_{a1} , E_{a2} und E_{a3} drei Aktivierungsenergien darstellen. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergien physikalisch auf Mechanismen zurückgeführt werden können, die zu einer Verringerung der strahlenden Rekombinationswahrscheinlichkeit im QW führen [136, 204]. So liegt die kleinste Aktivierungsenergie typischerweise im Bereich von 1-10 meV. Sie kann einer Lokalisierungsenergie zugeordnet werden, die bei niedriger Temperatur dafür sorgt, dass Ladungsträger in Potentialminima lokalisiert sind und dadurch nichtstrahlende Rekombinationszentren nicht erreichen können. Die Lokalisierung kann aufgrund von Schwankungen der Zusammensetzung des QWs, seiner Dicke oder der Zusammensetzung der Barriere entstehen. Die zweite Aktivierungsenergie liegt zwischen 20 meV und 50 meV und hängt mit der Exzitonenbindungsenergie zusammen. Wie oben dargestellt, ist eine strahlende Rekombination über Exzitonen wahrscheinlicher als über freie Ladungsträger. Daher wird eine zunehmende Dissoziation der Exzitonen auch zu einem Abfall der IQE beitragen. Die höchste Aktivierungsenergie wiederum liegt typischerweise im Bereich zwischen 100 meV und 300 meV. Sie kann mit einer Anregung der Ladungsträger aus dem QW in die Barrieren in Verbindung gebracht werden. Es konnte gezeigt werden, dass ihr Wert der halben Confinementenergie entspricht [136]. Michler et al. haben das durch Untersuchungen an $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{P}/(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_y\text{P}$ QWs darauf zurückgeführt, dass aus Neutralitätsgründen die Zahl der aus dem QW emittierten Elektronen und Löcher gleich ist [213].

Die Vorfaktoren vor den Exponentialtermen in Gleichung 4.12 wiederum sind durch die Natur der jeweiligen thermisch aktivierten Verlustmechanismen bedingt. Dabei geht der Quotient aus der Temperaturabhängigkeit der Zustandsdichte von End- und Ausgangszustand ein. So ergibt sich für die kleinste Aktivierungsenergie eine Proportionalität zu T , da die Zustandsdichte des Endzustandes (freies Exziton im 2D) proportional zu T ist, während der Ausgangszustand (lokalisiertes Exziton \Rightarrow 0D \Rightarrow Zustandsdichte konstant) eine temperaturunabhängige Zustandsdichte besitzt. Nach demselben Schema findet man für den Vorfaktor der mittleren Aktivierungsenergie ebenso eine lineare Abhängigkeit von T , da die Zustandsdichte des Endzustandes (freies Elektron und freies Loch) sich mit T quadratisch ändert, die des Ausgangszustandes (Exziton) aber nur linear.

Im Gegensatz dazu ergibt sich für die größte Aktivierungsenergie ein Vorfaktor, der sich mit \sqrt{T} ändert, da die Zustandsdichte des Endzustandes proportional zu $T^{3/2}$ ist (3D), die Zustandsdichte des Ausgangszustandes aber proportional T ist (2D).

4.4.4 Charakterisierung einer LED

Zur elektrischen Charakterisierung werden die LEDs auf sehr effektive Weise prozessiert. Lediglich drei Prozessschritte sind dabei notwendig: die Aktivierung des p-Materials, das Aufdampfen der p-Kontakte sowie das Aufbringen der n-Kontakte. Diese sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

In einem ersten Schritt muss die p-Dotierung der GaN- oder $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Deckschichten aktiviert werden. Dazu werden Probenstücke, die eine Größe von etwa $8 \times 8 \text{ mm}^2$ besitzen, in der RTA-Anlage wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, ausgeheizt. Es hat sich gezeigt, dass besonders $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierte QWs, die bei niedriger Temperatur gewachsen werden, durch die hohen Temperaturen des Aktivierungsprozesses negativ beeinflusst werden können. In der Literatur wurde berichtet, dass die Aktivierung von p-GaN und vor allem von p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ unter Sauerstoff deutlich effizienter als unter N_2 -Atmosphäre abläuft [214]. Dabei konnte weiter gezeigt werden, dass die notwendigen Temperaturen unter O_2 geringer sind als unter N_2 , was wieder im Hinblick auf die Degradation der Proben wichtig sein kann. Für zukünftige Untersuchungen, vor allem von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs mit sehr hohem In-Gehalt ($x_{\text{In}} > 25\%$) oder UV-emittierenden $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs, kann der Umbau unserer RTA-Anlage auf O_2 -Atmosphäre von Bedeutung sein.

Vor dem Aufdampfen der p-Kontakte muss die Oxidschicht auf der Probenoberfläche entfernt werden. Dazu werden die Proben für 3 min in Salzsäure (32%-ige HCl) angeätzt. Punktförmige Metallkontakte werden dann mittels Elektronenstrahlverdampfer und einer Schattenmaske aufgedampft. Für unsere Standard-Kontaktgeometrie verwenden wir ein rechteckiges Raster mit 7×7 Aussparungen, die bei einem Durchmesser von $450 \mu\text{m}$ einen Abstand von 1 mm besitzen. Als Metallkontakt dient die schon beschriebene Schichtfolge aus Ni/Pt, die anschließend bei 600°C 1 min unter Stickstoff getempert wird. Die so hergestellten reflektierenden p-Kontakte helfen, die Lichtauskopplung durch das transparente Substrat zu verbessern. Die Reflektivität der Kontakte wurde für den sichtbaren Spektralbereich auf etwa 40% abgeschätzt.

Im letzten Schritt müssen die n-Kontakte aufgebracht werden. Am Einfachsten ist dies bei LEDs, die auf leitfähigen SiC-Substraten gewachsen wurden. Dann ist eine Rückseitenkontaktierung ohne weitere Ätzschritte möglich. Unsere LED-Strukturen wurden allerdings nahezu ausschließlich auf isolierenden Saphir-Substraten gewachsen. In diesem Fall ist es üblich, einen Teil der Schichtstruktur durch einen Trockenätzprozess wieder zu entfernen. Mittels reaktivem Ionenätzen wird dabei die n-dotierte Pufferschicht freigelegt, auf die dann der n-Kontakt aufgebracht wird. Eine andere, sehr einfache und von uns verwendete Möglichkeit der Kontaktierung besteht im Einlegieren eines In-Seitenkontaktes. Dazu wird eine Indium-Zinn-Legierung ($\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$) verwendet. Diese bildet einen nahezu ohmschen Kontakt zur n-GaN Pufferschicht. Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass Leckströme über die p-GaN Deckschicht auftreten können. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Leckströme im Bereich weniger μA liegen und in den Messungen vernachlässigt werden können. Aufgrund der Einfachheit wurde diese Methode für alle dargestellten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten LEDs verwendet. Im Fall von UV-emittierenden GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -LEDs scheint der Kontaktwiderstand zwischen InSn-Seitenkontakt und n-dotierter $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Pufferschicht allerdings zu groß zu sein. Daher wird bei UV-LEDs ein TiN-Seitenkontakt aufgedampft, auf den dann der In-Kontakt gelötet wird.

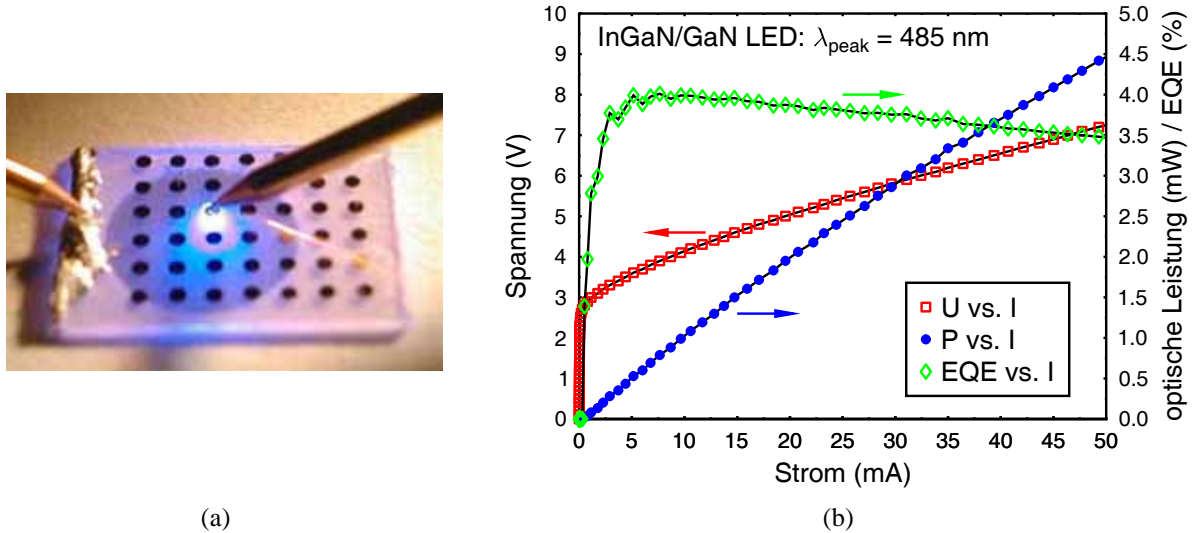


Abbildung 4.9: a) Foto des Messaufbaus zur elektrischen Charakterisierung der LED-Strukturen. Durch Aufdampfen eines p-Kontakts mittels einer Schattenmaske mit Lochraster und Einlegieren eines In-basierten Seitenkontakts kann die Probe sehr einfach "prozessiert" werden. b) U-I, P-I und EQE-I Kennlinien einer typischen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -basierten LED.

Abbildung 4.9(a) zeigt den Aufbau und die Kontaktgeometrie zur Messung der elektrischen Kennlinien. Auf der LED befinden sich 42 punktförmige p-Kontakte, am linken Rand der Probe der InSn Seitenkontakt. Die einzelnen LEDs werden jetzt mit zwei Spitzen kontaktiert, wobei die rechte Spitze die jeweilige LED unter dem p-Kontakt auswählt, während die linke Spitze auf dem Seitenkontakt aufgesetzt wird. Durch die hohe Leitfähigkeit der Pufferschicht kommt es zu einem nahezu senkrechten Stromfluss durch die LED direkt unter dem jeweiligen p-Kontakt. Trotzdem spielt der Schichtwiderstand in den Messungen eine entscheidende Rolle. Je weiter die kontaktierte LED vom Seitenkontakt entfernt ist, desto größer wird die Vorwärtsspannung bei konstantem Stromfluss durch die LED. Unter der Probe befindet sich eine kalibrierte Si-Photodiode (Firma Hamamatsu, Typ *SI227-1010BQ*). Diese ist mit den Abmessungen von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ deutlich größer, als die untersuchten LEDs. Außerdem wurde bei den Messungen darauf geachtet, dass die LEDs immer direkt oberhalb der Mitte der Photodiode platziert waren. Dadurch sollte gewährleistet werden, dass das gesamte von der LED emittierte Licht auf die Photodiode fällt. Die Empfindlichkeit der Photodiode lag nach Herstellerangaben bei $0,23 \text{ A/W}$ bei einer Wellenlänge von 450 nm . Im Bereich zwischen 360 nm und 550 nm steigt diese linear von etwa $0,16 \text{ A/W}$ auf $0,3 \text{ A/W}$ an. In diesem Zusammenhang konnte auch gezeigt werden, dass die Empfindlichkeit nicht vom Einfallswinkel des einfallenden Lichts abhängt. Die Kalibrierung der Photodiode wurde in eigenen Messungen überprüft. Damit kann bei bekannter Emissionswellenlänge aus dem gemessenen Photostrom die optische Ausgangsleistung der LEDs sehr einfach bestimmt werden. Die externe Quanteneffizienz ergibt sich dann wiederum aus der gemessenen optischen Leistung nach:

$$\begin{aligned}
 EQE &= \frac{\text{optische Leistung} / \text{Energie eines Photons}}{\text{Strom} / \text{Elementarladung}} \\
 &= \frac{P[\text{W}]}{I[\text{A}]} \cdot \frac{e \cdot \lambda}{h \cdot c}
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

aus dem Quotienten aus der Zahl der emittierten Photonen und der Zahl, der durch die LED flie-

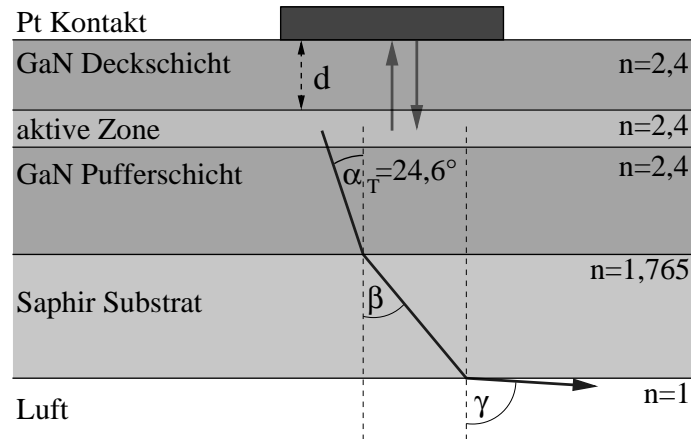


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Mechanismen, die zur Auskopplung des in der aktiven Zone erzeugten Lichts beitragen. Neben dem Grenzwinkel der Totalreflexion spielen auch die Reflektivität des p-Kontaktes, die Rauigkeit der Rückseite des Saphir-Substrates und Interferenzeffekte eine Rolle.

ßenden Elektronen.

In Abbildung 4.9(b) sind die typischen Ergebnisse der elektrischen Messungen an einer bei 485 nm emittierenden LED-Struktur dargestellt. In der Strom-Spannungs-Kennlinie erkennt man, dass die Einsatzspannung unterhalb von $U = 3$ V liegt. Oberhalb der Einsatzspannung kommt es zum Stromfluss durch die LED und gleichzeitig zur Lichterzeugung im Bauelement. Der sofortige Anstieg der optischen Ausgangsleistung in der P-I-Kennlinie ist ein Hinweis auf geringe Leckströme. Das Maximum der externen Quantenausbeute wird schon bei niedrigen Strömen im Bereich von 5-10 mA erreicht. Der weitere Abfall der EQE zu höheren Strömen ist typisch für LEDs, basierend auf den Gruppe III-Nitriden, und stellt ein wesentliches Hindernis bei der Realisierung von Hochleistungs-LEDs dar. Die EQE bei einem Strom von 50 mA, der einer Stromdichte von $J = 25$ A/cm² entspricht, beträgt etwa 3,5%. Dieser relativ geringe Wert ist vor allem durch die geringe Auskoppelleffizienz, die bei der einfachen "on wafer" Charakterisierung erreicht wird, begründet. Abbildung 4.10 zeigt schematisch die geometrischen Verhältnisse bei der Lichtauskopplung aus der LED. Der Winkel der Totalreflexion α_T , der sich aus den Brechzahlen der Schichten berechnet:

$$\sin \alpha_T = \frac{n_{\text{Luft}}}{n_{\text{aktive Zone}}} = \frac{1}{2,4}, \quad (4.14)$$

liegt bei der Lichtauskopplung durch das Substrat bei lediglich 24,6°. Zusätzlich zu dem geringen Akzeptanzwinkel der Auskopplung entstehen Verluste durch die Reflexion an den Grenzflächen GaN/Saphir und Saphir/Luft. Die Verluste können mit 2% beziehungsweise 8% abgeschätzt werden. Weiterhin wird angenommen, dass Licht aus der aktiven Zone in den gesamten Raumwinkel von $\Omega = 4\pi$ isotrop emittiert wird. Der Extraktionskoeffizient kann dann aus dem Verhältnis der Kugeloberfläche Ω , die sich aus dem Öffnungswinkel des Emissionskegels ω ergibt, und dem gesamten Raumwinkel von 4π bestimmt werden. Es gilt:

$$\Omega = 2\pi (1 - \cos(\omega/2)), \quad \text{mit: } \alpha_T = \omega/2, \quad (4.15)$$

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot 0,9 = 0,041. \quad (4.16)$$

Verschiedene Mechanismen führen zu einer Vergrößerung von η_{ext} . Zum einen sorgt der reflektierende p-Kontakt für eine höhere Lichtauskopplung. Bei einer Reflektivität von 40% erhöht sich

η_{ext} nach:

$$\eta_{ext,refl} = \frac{0,5 \cdot \Omega}{4\pi} \cdot 0,4 \cdot 0,9 \quad (4.17)$$

um 0,8% auf $\eta_{ext} = 4,9\%$. Der Faktor 0,5 in Gleichung 4.17 beschreibt den Umstand, dass nur die Hälfte des emittierten Lichtes nach oben in Richtung p-Kontakt gelangt und reflektiert werden kann. Ein anderer Effekt, der weniger leicht zu quantifizieren ist, aber ebenso die Lichtauskopplung beeinflusst, ist die Rauigkeit der Rückseite des Saphir-Substrates. Die Rauigkeit führt zu einem "Ausschmieren" des Grenzwinkels der Totalreflektion und damit zu einer effektiven Vergrößerung des Akzeptanzwinkels. Ebenfalls nicht berücksichtigt sind die Reflexionsverluste an der Photodiode und Kanteneffekte die dafür sorgen, dass seitlich emittiertes Licht an der Kante der Proben gestreut wird und so ebenfalls auf die Photodiode trifft.

Die bisherigen Betrachtungen zur Lichtauskopplung beruhen letztlich auf einer einfachen geometrischen Optik. Dabei bleiben allerdings kohärente Effekte völlig unberücksichtigt. In den untersuchten LED-Strukturen liegt die Dicke der GaN-Deckschicht zwischen 100 nm und 200 nm. Damit ist der Abstand zwischen aktiver Zone und Metallkontakt vergleichbar mit der Wellenlänge des emittierten Lichts innerhalb der LEDs ($\lambda_{GaN} \approx \lambda_{peak,Luft}/n_{GaN}$, n_{GaN} ist dabei die Brechzahl von GaN). Sowohl Shen et al. als auch Zellweger et al. konnten zeigen, dass die Interferenz zwischen Licht, das direkt in Richtung Substrat emittiert wird und Licht, das einmal am p-Kontakt reflektiert wurde, maßgeblichen Einfluss auf die Auskoppelleffizienz realer LED-Strukturen besitzt [215, 216]. Die Intensitätsverteilung in der GaN-Pufferschicht, die sich nach [215] aus:

$$|E_{total,GaN}|^2 = w_0^2 + w_r^2 + 2w_0w_r \cos(\pi + \Phi + \Phi') \quad (4.18)$$

berechnet, hängt dabei vom Phasensprung bei der Reflexion am Metallkontakt (Φ) sowie vom Phasensprung aufgrund des optischen Wegunterschieds der beiden Strahlen (Φ') ab. w_0 beziehungsweise w_r sind dabei die Amplituden des emittierten und des am Kontakt reflektierten Lichts. Die Gesamtintensität des durch den Winkel der Totalreflexion festgelegten Austrittskegels kann dann durch die Dicke der GaN-Deckschicht variiert werden. So finden Shen et al. für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -LEDs mit einer Deckschichtdicke von $0,67 \cdot \lambda_{GaN}$ ein Maximum im Extraktionskoeffizienten. Im nächsten Minimum bei $0,97 \cdot \lambda_{GaN}$ ist die Auskoppelleffizienz schon um den Faktor 2,3 kleiner. Die Ergebnisse konnten von Zellweger et al. bestätigt werden, die ebenfalls eine deutliche Erhöhung der Lichtauskopplung durch eine Optimierung der Dicke der Deckschicht finden [216]. Aus diesen Ergebnissen lassen sich zwei für diese Arbeit bedeutende Schlüsse ziehen. Zum einen muss die Deckschichtdicke auf die Emissionswellenlänge abgestimmt werden, wobei für steigende Emissionswellenlängen auch dickere Deckschichten notwendig sind. Andererseits müssen beim Vergleich und insbesondere bei der Interpretation der EQE-Messungen an LEDs identischer Emissionswellenlänge auch die unvermeidbaren Schwankungen in der Wachstumsrate und damit der Deckschichtdicke berücksichtigt werden.

Auch unter Berücksichtigung der Interferenzeffekte liegt die Auskoppelleffizienz in der verwendeten Geometrie immer noch im Bereich von 15%. Durch weitere Technologie-Schritte kann diese allerdings erheblich verbessert werden. In diesem Zusammenhang spielen vor allem Dünnschichttechnologien eine Rolle, bei denen das Substrat großflächig abgelöst wird. Die Lichtauskopplung erfolgt dabei durch eine aufgeraute GaN-Schicht. Härle et al. konnten zeigen, dass Werte oberhalb von $\eta_{ext} = 70\%$ bei $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten LEDs realisiert werden können [217].

Für die folgenden Untersuchungen spielt allerdings die geringe Extraktionseffizienz nur eine untergeordnete Rolle. Solange η_{ext} bei den untersuchten LED-Strukturen vergleichbar bleibt, können relative Unterschiede zwischen den Proben zur Beurteilung ihrer Qualität herangezogen werden.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch ein Vergleich von IQE und EQE. Wie im nächsten Kapitel noch im Detail gezeigt werden soll, messen wir für eine blau emittierende Zweifach QW-Struktur (DQW) mit einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{peak} = 460$ nm eine optische Ausgangsleistung von 2,5 mW bei einem Strom von 20 mA. Aus Gleichung 4.13 ergibt sich dann $EQE = 4,6\%$. Gleichzeitig wurde eine interne Quanteneffizienz von etwa 50% bei Raumtemperatur gemessen. Unter der Annahme, dass die Injektionseffizienz der Ladungsträger 100% beträgt, die Leckströme also vernachlässigbar klein sind, muss η_{ext} etwa 9% betragen, um den Unterschied zwischen IQE und EQE zu erklären. Ein solcher Wert ist unter den oben genannten Bedingungen durchaus realistisch, liegt aber etwas unter dem erwarteten Wert von η_{ext} unter Berücksichtigung der Interferenzeffekte. Diese Diskrepanz kann eventuell auf den Einfluss der hohen Temperatur beim Aktivieren der p-Dotierung zurückgeführt werden, wie in Abschnitt 6.5 noch diskutiert wird.

Um einen Einfluss der Erwärmung auf die LED-Strukturen zu untersuchen, wurden gepulste Messungen durchgeführt. Dadurch war es ebenfalls möglich, die Auswirkungen hoher Ströme im Bereich mehrerer 100 mA auf die Quantenausbeute zu messen. Zusätzlich wurden Elektrolumineszenz (EL)-Messungen durchgeführt. Eine genaue Beschreibung des Messaufbaus, an dem automatisiert EL-Spektren aller prozessierten LEDs auf einem Probenstück aufgenommen werden konnten, findet sich in [218]. Diese Messungen sind vor allem im Hinblick auf einen Vergleich mit den PL-Daten bezüglich der bestimmten Peakpositionen, Linienbreiten und deren Abhängigkeit von Strom beziehungsweise Anregungsleistungsdichte von Interesse.

5 Hocheffiziente LED-Strukturen mit niedrigem In-Gehalt

Die ersten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten LEDs wurden Anfang der 90-iger Jahre des letzten Jahrhunderts realisiert [16]. Seitdem konnten viele Gruppen die Effizienz dieser Strukturen deutlich verbessern. Im Labormaßstab konnten so heute Lichtausbeuten von etwa 140 lm/W für weiße LEDs (in diesem Fall bestehend aus einer blauen LED mit einem gelben Farbstoff) demonstriert werden [20]. Viele der Fortschritte beruhen auf einer verbesserten Lichtauskopplung und einem optimierten Chipdesign. Allerdings konnten auch erhebliche Verbesserungen der aktiven Zone und damit der internen Quantenausbeute der Strukturen erreicht werden. In der Literatur finden sich meist jedoch nur wenige oder ungenaue Angaben über den genauen Aufbau der aktiven Zone, etwa über die Zahl der QWs oder das Dotierprofil in den LED-Strukturen.

Ziel dieses Kapitels ist es daher, die einzelnen Epitaxieschritte, die zur Herstellung einer effizienten blauen LED notwendig sind, genauer zu beleuchten. Insbesondere soll dabei deutlich werden, dass $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -LEDs nicht "automatisch" eine hohe Effizienz besitzen, sondern die Wachstumsparameter genau kontrolliert werden müssen. Weiterhin werden die Unterschiede zwischen Einfach- und Mehrfachquantenfilmen bezüglich Wachstum und Charakterisierung diskutiert. Da die Messungen an SQWs einfacher interpretiert werden können, wird der Fokus anschließend auch auf SQWs gerichtet. Es soll gezeigt werden, dass für diese Strukturen eine hohe IQE bei Raumtemperatur nur durch das Wachstum einer Vorbarriere erreicht werden kann. Der letzte Teil des Kapitels ist der Optimierung des Dotierprofils der LED-Strukturen gewidmet.

5.1 Schichtwachstum einer LED-Struktur

Der schematische Aufbau einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten LED wurde bereits in Abbildung 2.4(a) dargestellt. Für alle im weiteren gezeigten LED-Strukturen wurden identisch gewachsene GaN-Pufferschichten verwendet. Die Prinzipien, die bei der Herstellung von GaN-Schichten auf Saphir berücksichtigt werden müssen, wurden ebenfalls schon besprochen (siehe dazu Abschnitt 3.4). Als Quellmaterialien wurden TMGa und NH_3 sowie SiH_4 zur Si-Dotierung verwendet. Alle GaN-Pufferschichten wurden bei einem Totaldruck von 100 mbar unter H_2 -Atmosphäre gewachsen. Die Wachstumsrate der Pufferschichten lag bei etwa $1,7 \mu\text{m}/\text{h}$, das V/III-Verhältnis lag bei etwa 1350 und die Wachstumszeit betrug in den allermeisten Fällen 60 min.

Die Dicke dieser Schicht wird dabei aus einem Kompromiss zwischen Schichtqualität und Effizienz (möglichst kurze Wachstumsversuche, möglichst effizienter Einsatz der Quellmaterialien) gewählt. Es ist bekannt, dass die Defektdichte in den Schichten mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Für die hier untersuchten, 60 min gewachsenen Schichten, finden wir eine Defektdichte im Bereich von $5\text{-}7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Durch weiteres Wachstum kommt es dann allerdings nicht mehr zu einer signifikanten Reduktion der Zahl der Defekte (siehe dazu zum Beispiel [109]). Daher wurden lediglich in einigen wenigen Versuchen die Auswirkungen dickerer Puffer (Wachstumszeit 120 min) auf die Effizienz blauer LEDs untersucht.

5.1.1 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten

Für das anschließende Wachstum der aktiven Zone mit den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs müssen veränderte Wachstumsbedingungen eingestellt werden. Zwei Aspekte sind dabei von Bedeutung. Zum einen ist die Indium-Stickstoff-Bindung deutlich schwächer als die Gallium-Stickstoff-Bindung [219]. Zum anderen besitzt Stickstoff einen sehr hohen Dampfdruck über InN [220]. Dies führt zu deutlich unterschiedlichen Wachstumsbedingungen für die binären Verbindungen GaN und InN . GaN wird, wie oben gezeigt, üblicherweise bei Temperaturen oberhalb von 1000°C gewachsen, während InN aufgrund seiner niedrigen Zerlegungstemperatur zwischen 365°C und 600°C abgeschieden wird [221, 222]. Die Wachstumstemperatur von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten liegt daher zwischen denen der binären Verbindungen, üblicherweise werden Wachstumstemperaturen zwischen 650°C und 850°C gewählt. Der In-Einbau in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten erhöht sich stark mit sinkender Wachstumstemperatur. Es konnte gezeigt werden, dass der Einbau durch das Abdampfen von metallischem Indium von der Oberfläche limitiert ist [223]. Daher findet man bei Wachstumstemperaturen oberhalb von 850°C nur noch sehr geringe In-Gehalte in den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten. Ein weiteres, vom GaN -Wachstum nicht bekanntes Problem, ist in der Zerlegungseffizienz des Ammoniak zu sehen. Diese nimmt aufgrund der starken N-H-Bindung mit sinkender Wachstumstemperatur deutlich ab. In der Literatur finden sich Abschätzungen, die von einer Zerlegungseffizienz von weniger als 0,1% bei 730°C ausgehen [224]. Allerdings ist nicht ganz klar, inwieweit eine katalytische Zerlegung des NH_3 am Suszeptor, der Probenoberfläche oder im Gasstrom stattfindet.

Zusätzlich kann es beim $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Wachstum zur Bildung metallischer In-Tropfen oder -Cluster kommen. Insbesondere bei sehr niedriger Wachstumstemperatur, niedrigem Ammoniakfluss oder zu hohem TMIIn -Angebot werden metallische In-Tropfen beobachtet. Keller et al. konnten zeigen, dass die Wachstumstemperatur und das NH_3/TMIIn -Verhältnis entscheidend für die Bildung beziehungsweise die gewünschte Vermeidung der Indium-Tropfen sind [225]. Erreichen die In-Tropfen eine bestimmte Größe, so sind sie thermodynamisch stabil. Sie können dann weiterwachsen und das sich auf der Oberfläche ansammelnde Indium aufsaugen.

Über den Einfluss des Trägergases auf den In-Einbau und die Schichtqualität gibt es verschiedene Berichte mit zum Teil gegenteiligen Aussagen, die in [189] diskutiert werden. Im Gegensatz zu den konventionellen III-V-Halbleitern, bei denen eine Änderung des Trägergases keine nennenswerten Einflüsse auf die Zusammensetzung bewirkt, wurden bei den Gruppe III-Nitriden Auswirkungen auf den Wachstumsmodus oder den In-Gehalt gezeigt. Zwar liegen die Zerlegungstemperaturen der metallorganischen Ausgangsstoffe der Gruppe III-Elemente unter H_2 niedriger als unter N_2 [226]. Allerdings sind sie in beiden Fällen deutlich unterhalb der verwendeten Wachstumstemperaturen, sodass von einer vollständigen Zerlegung der metallorganischen Ausgangsstoffe unter jeder gewählten Trägergaszusammensetzung auszugehen ist. Trotzdem finden sowohl Piner et al. [224] als auch Off [189] eine Zunahme des In-Gehaltes mit sinkendem H_2 Partialdruck. Okamoto et al. wiederum finden in der MBE eine Zunahme des In-Einbaus mit steigendem Fluss an atomarem Wasserstoff [227], während DenBaars und Keller eine geringe Menge an Wasserstoff im Trägergas als Grund für die gute optische Qualität der Schichten ansehen [223]. Daneben hat das Trägergas auch einen Einfluss auf die Morphologie der Schichten. Typischerweise finden wir glattere Oberflächen bei Schichten, die unter Stickstoff gewachsen worden. Die Ursache dafür könnte das größere Verhältnis von lateraler zu vertikaler Wachstumsrate sein, das bei Stickstoff im Vergleich zum Wasserstoff als Trägergas auftritt [228].

Daher wird die aktive Zone unserer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs unter Stickstoffatmosphäre gewachsen. Die Temperatur während des QW-Wachstums liegt bei blauen LED-Strukturen bei 800°C . Als Trägergas werden TMIIn und TEGa verwendet und der Totaldruck ist mit 200 mbar deutlich

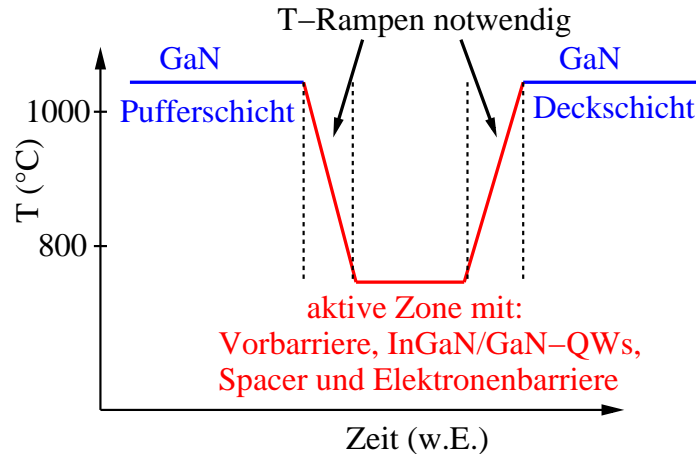


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Verlaufs der Reaktortemperatur während des Wachstums einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten LED-Struktur. Der Bereich der aktiven Zone wird im Vergleich zu den GaN-Puffer- und Deckschichten bei einer deutlich niedrigeren Temperatur gewachsen.

höher als beim GaN-Wachstum. Der Gesamtfluss während des Wachstums der aktiven Zone liegt bei 4,84 slpm, der Ammoniakfluss bei 2 slpm. Das V/III-Verhältnis ist ebenfalls höher als beim GaN-Wachstum üblich. Hier werden Werte um 10000 eingestellt. Die Wachstumsrate ist dagegen deutlich kleiner als bei den Puffer- oder Deckschichten und liegt bei etwa 1 nm/min. Der gesamte Bereich der aktiven Zone wird ohne Wachstumsunterbrechung gewachsen, wobei zwischen QW- und Barrierenwachstum einfach durch zu- beziehungsweise abschalten des TMIIn-Flusses gewechselt werden kann.

5.1.2 Wachstum der GaN-Barrieren

Abbildung 5.1 zeigt schematisch den Verlauf der Reaktortemperatur während des Wachstums einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten LED-Struktur. Nach dem eigentlichen QW müssen noch GaN-Spacer, AlGaIn-Elektronenbarriere und GaN-Deckschicht gewachsen werden. Da die strukturelle Qualität dieser Schichten im Allgemeinen besser ist, wenn sie bei hoher Temperatur gewachsen werden, muss nach dem QW-Wachstum eine geeignete Temperaturrampe eingebaut werden. Diese darf nicht zu steil gewählt werden, da es sonst eventuell zu einer Degradation des QWs kommen kann. Andererseits gilt: je früher eine Temperatur oberhalb von 1000°C erreicht ist, desto besser für die Qualität der Schichten. Ein weiterer Punkt, der für eine steile Rampe spricht, ist in den V-pits zu sehen, die beim Wachstum der aktiven Zone entstehen. Durch eine hohe Reaktortemperatur kommt es zu einem stärkeren lateralen Wachstum und damit zu einem Zuwachsen der offenen Strukturen. Wie im Folgenden noch gezeigt werden soll, hat die Wachstumstemperatur auch einen Einfluss auf die erreichbare Ladungsträgerkonzentration in den p-dotierten Deckschichten der LED-Strukturen (siehe dazu Abschnitt 5.2.3).

Sowohl $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Elektronenbarriere als auch GaN-Deckschicht werden wieder unter H_2 als Trägergas gewachsen. Die Wachstumsrate der Elektronenbarriere ist etwa 2-3 mal höher als im QW, für die Deckschicht wird eine ähnlich hohe Wachstumsrate wie in der Pufferschicht eingestellt. Der Totaldruck liegt bei 100 mbar und als Quellmaterialien werden TMGa und TMAI verwendet. Auch das V/III Verhältnis wird im Vergleich zum Wachstum des $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs abgesenkt. So wird für das Wachstum der GaN-Deckschicht wieder ein V/III-Verhältnis von 1350 eingestellt.

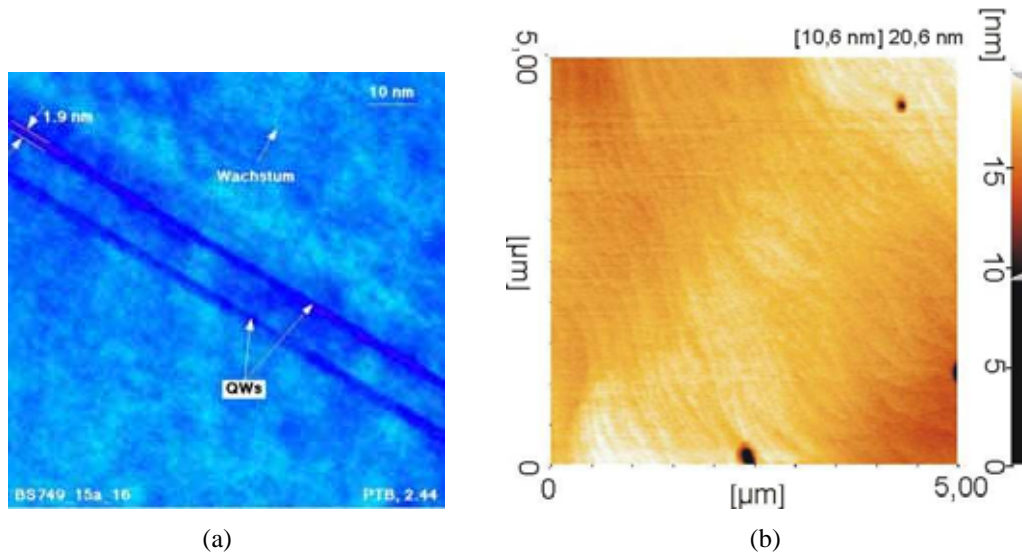


Abbildung 5.2: a) Querschnitts-TEM Aufnahme einer InGaN/GaN DQW-Struktur. Die Dicke der QWs wird aus einer Mittelung von verschiedenen Messungen bestimmt. Aus den Bildern kann ein Eindruck von der Qualität der Grenzflächen gewonnen werden. b) AFM-Bild der atomar glatten Oberfläche einer LED-Struktur. Einige wenige offene Strukturen, die beim Wachstum der aktiven Zone entstehen, sind noch zu sehen.

Das V/III-Verhältnis beim Wachstum der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Elektronenbarriere liegt mit 1400 nur unwesentlich höher. Die meisten Strukturen sind mit einer n-dotierten Pufferschicht gewachsen worden, während die Deckschicht undotiert war. Lediglich für Strukturen, die zur elektrischen Charakterisierung vorgesehen waren, wurde die Deckschicht mit Mg-Dotierung gewachsen.

5.1.3 Ergebnisse: strukturelle Qualität blauer LEDs

Abbildung 5.2(a) zeigt das Querschnitts-TEM-Bild einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten Zweifach-QW (DQW) Struktur, die bei 450 nm emittiert. Die Dicke der beiden QWs wird durch eine Mittelung über Messungen an verschiedenen Stellen der Probe gewonnen. Im gezeigten Beispiel ergibt sich eine QW-Dicke von 1,9 nm. Allerdings bestehen bei den TEM-Messungen die schon erwähnten Schwierigkeiten aufgrund der Degradation des QWs durch den Elektronenbeschuss. Weiterhin muss angemerkt werden, dass generell kaum größere Genauigkeiten als \pm eine halbe c -Gitterkonstante erreicht werden können. Die Ursache dafür liegt in der Rauigkeit der GaN-Unterlage begründet. Typischerweise findet man auf GaN-Oberflächen Stufenhöhen von $0,5 \cdot c$ (siehe zum Beispiel [229]). Da man nicht davon ausgehen kann, dass sich das Stufenprofil der Unterlage eins zu eins auf den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QW überträgt, kann auch die QW-Dicke lokal um eine halbe Gitterkonstante variieren. Trotzdem kann aus den TEM-Messungen, wie in Abbildung 5.2(a) gezeigt, ein Eindruck von der Qualität der Heterogrenzflächen zwischen QW und Barriere gewonnen werden. Es zeigt sich weiterhin, dass zur sicheren Bestimmung der QW-Dicken mittels TEM-Messungen systematisch viele Proben untersucht werden müssen. Erst durch einen Vergleich mit den Daten aus XRD-Messungen und den berechneten Übergangsenergien der QWs kann dann eine größere Genauigkeit erreicht werden. So liefern die Rechnungen (siehe Abschnitt 2.3.4) für die oben gezeigte Probe bei einer QW-Dicke von 1,9 nm und einer Übergangsenergie von 450 nm einen In-Gehalt von 20%. Aus XRD-Messungen an dicken $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten und $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -MQWs ergibt sich allerdings ein In-Gehalt von etwa 17 ± 1 % unter unse-

ren Wachstumsbedingungen bei einer Reaktortemperatur von 800°C. Andererseits würde für eine QW-Dicke von 2,4 nm ein In-Gehalt von 18% ausreichen, um eine Emissionswellenlänge von 450 nm zu erreichen. Dieses Beispiel zeigt, wie groß der Einfluss von In-Gehalt und QW-Dicke auf die Übergangsenergie ist und wo die Grenzen der einzelnen Untersuchungsmethoden liegen. Schon ein Unterschied im Bereich einer halben c -Gitterkonstante kann die Emissionswellenlänge um einige nm beziehungsweise den In-Gehalt um einige Prozent verschieben (etwa 10 nm oder 2% in diesem Bereich der QW-Dicken und In-Gehalte).

Die Oberfläche einer LED-Struktur ist in Abbildung 5.2(b) gezeigt. Genau wie bei den AFM-Bildern der GaN-Pufferschicht (siehe Abbildung 4.2(a)) erkennt man auch hier ein atomar glattes Stufenprofil. Zusätzlich zeigen sich einige offene Strukturen, die beim Wachstum der aktiven Zone bei niedriger Temperatur entstehen und durch das Wachstum der Deckschicht noch nicht geschlossen wurden.

Die interne Quantenausbeute, die für blau emittierende QW-Strukturen trotz hoher Defektdichte erreicht werden kann, liegt oberhalb von 50%. An dieser Stelle ist es wichtig zu betonen, dass $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs nicht automatisch eine hohe Effizienz besitzen. Wie in der Arbeit von Hitzel gezeigt, ist dies nur der Fall, wenn die zahlreichen Defekte durch Potentialbarrieren abgeschirmt sind [160]. Dies setzt bereits eine Optimierung des Wachstums hinsichtlich der Erzeugung von V-pits, die bei abgesenkter Wachstumstemperatur entstehen, voraus und soll hier nicht weiter diskutiert werden. Bei allen im Weiteren gezeigten Wachstumsexperimenten werden daher die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs auf einer Unterlage abgeschieden, die bereits mit V-pits dekoriert ist.

5.2 Optimierung hinsichtlich höherer Effizienz

Im Folgenden sollen verschiedene Schritte, die zur Optimierung der QW-Strukturen hinsichtlich höherer Effizienz unternommen wurden, dargestellt werden. Im ersten Teil soll der Einfluss einer Vorbarriere und der Unterschied zwischen Einfach- und Mehrfach-QWs diskutiert werden. Weiterhin sollen die verschiedenen Aspekte, die bei der Dotierung der LEDs berücksichtigt werden müssen, besprochen werden.

5.2.1 Effizienz von DQWs

Abbildung 5.3 zeigt die IQE-Verläufe zweier DQWs, die bei $\lambda = 450$ nm emittieren. Im linken Bild ist der Verlauf für eine Struktur ohne Vorbarriere, im rechten Bild für einen DQW mit Vorbarriere dargestellt. Vorbarriere meint in diesem Zusammenhang eine Schicht, die unterhalb des ersten QWs mit denselben Wachstumsbedingungen, wie die Barriere zwischen den QWs gewachsen wird, d.h. bei abgesenkter Temperatur mit TEGa als Ga-Quelle und Stickstoff als Trägergas. Im Gegensatz dazu werden die QWs ohne Vorbarriere direkt auf der mit TMGa unter H_2 gewachsenen Pufferschicht abgeschieden. Man erkennt deutliche Unterschiede im IQE-Verlauf zwischen beiden Proben. Während der DQW ohne Vorbarriere eine Raumtemperatureffizienz von etwa 70% zeigt, liegt die IQE bei Raumtemperatur für die Probe mit Vorbarriere bei lediglich 20%. Zum Verständnis dieses Verhaltens sind zusätzlich die absoluten Intensitäten bei Raumtemperatur und tiefer Temperatur gezeigt (siehe Abbildung 5.3(c)), die unter identischen Bedingungen aufgenommen worden sind. Man erkennt, dass beide Proben etwa dieselbe PL-Intensität bei Raumtemperatur zeigen. Bei $T = 15$ K findet man für die Probe mit Vorbarriere allerdings eine etwa um den Faktor 3 höhere PL-Intensität, als für die Probe ohne Vorbarriere.

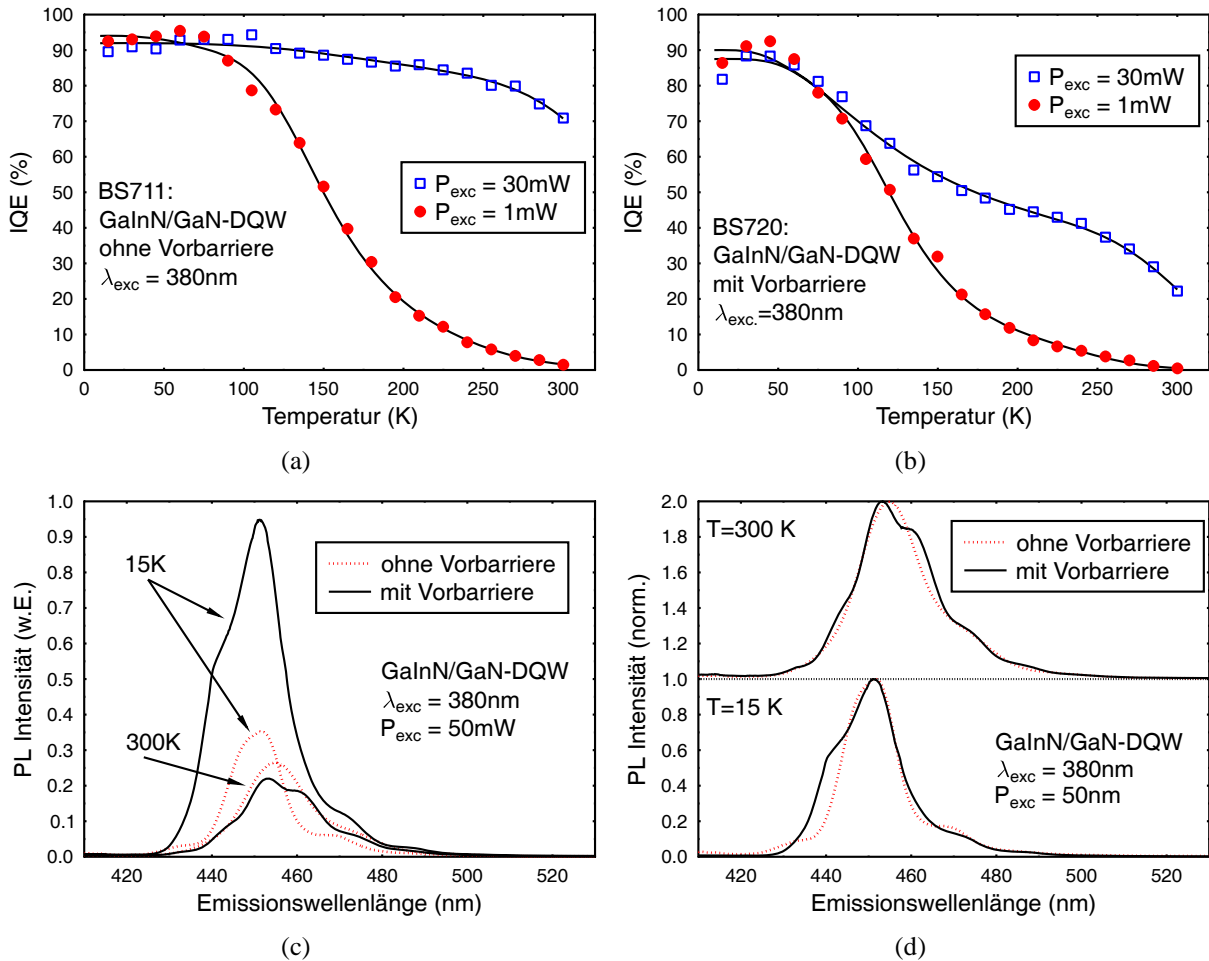


Abbildung 5.3: a) Verlauf der IQE für einen blau emittierenden DQW ohne Vorbarriere (BS711) und b) für einen DQW mit Vorbarriere (BS720). c) Vergleich der PL-Intensität beider Proben bei $T = 15\text{ K}$ und $T = 300\text{ K}$, gemessen unter vergleichbaren Bedingungen. d) Normierte PL-Intensitäten für beide Proben bei $T = 15\text{ K}$ und $T = 300\text{ K}$.

Zwar sind direkte Vergleiche der PL-Intensität verschiedener Proben äußerst schwierig zu bewerten, da viele von den Proben unabhängige Faktoren die Intensität beeinflussen. Unter anderem spielen die Fokussierung des Lasers auf die Probe und die Justage der Sammellinse vor dem Kryostaten eine große Rolle. Daneben beeinflussen auch die Rauigkeit der Oberfläche und bei resonanter Anregung die Dicke der QWs die PL-Intensität. Dennoch kann auch die absolute Intensität als Maß für die "optische Qualität" der Schichten herangezogen werden. Insbesondere vor dem Hintergrund, dass bei den dargestellten Proben sowohl Pufferschicht als auch aktive Zone und Deckschicht identisch gewachsen wurden, und lediglich eine Vorbarriere mit einer Dicke von etwa 8 nm die Proben unterscheidet, überrascht der große Unterschied in der absoluten PL-Intensität bei tiefer Temperatur.

Die deutlich höhere Intensität bei $T = 15\text{ K}$ für die Probe mit Vorbarriere kann nur dahingehend gedeutet werden, dass durch die Vorbarriere die Qualität des ersten QWs so verbessert wird, dass auch dieser zum Lumineszenzsignal beiträgt. Ohne Vorbarriere hingegen leuchtet nur der obere QW, die Gesamtintensität ist damit deutlich geringer als für die Probe mit Vorbarriere. Auch die normierten PL-Intensitäten, dargestellt in Abbildung 5.3(d) legen diesen Schluss nahe. Sowohl bei tiefer Temperatur, als auch bei Raumtemperatur sind die Spektren der Probe mit Vorbarriere breiter,

als für die Probe ohne Vorbarriere. Breitere Strukturen in den PL-Messungen sind bei MQWs zu erwarten, wenn sich die einzelnen QWs in ihrer Zusammensetzung oder ihrer Dicke unterscheiden. Aufgrund des elektrischen Feldes bewirken andererseits schon geringe Variationen im In-Gehalt oder der QW-Dicke deutliche Verschiebungen der Linienlage. Damit erwartet man für einen DQW (mit Vorbarriere), bei dem die Lumineszenz aus beiden QWs zum PL-Signal beiträgt, auch ein breiteres PL-Signal, als bei einem SQW (DQW ohne Vorbarriere). Für den DQW mit Vorbarriere ist es trotzdem nicht möglich, die Lumineszenzsignale aus den einzelnen QWs zu trennen. Schon die PL-Spektren der SQWs besitzen Halbwertsbreiten im Bereich von 100 meV. Zusätzlich sind die Spektren durch Fabry-Perot-Interferenzen moduliert.

Vor diesem Hintergrund müssen auch die Ergebnisse der IQE-Messungen aus den Abbildungen 5.3(a) und 5.3(b) neu interpretiert werden. Insbesondere der Ladungstransfer zwischen den einzelnen QWs ist dabei von Bedeutung. Für den DQW ohne Vorbarriere wurde bereits argumentiert, dass bei $T = 15$ K die erzeugten Ladungsträger nur im oberen QW strahlend rekombinieren, im unteren QW dagegen nichtstrahlend. Mit steigender Temperatur erhöht sich auch die thermische Energie der Ladungsträger. Der untere QW kann dann als Ladungsträgerreservoir für den oberen QW dienen. Dadurch gelangt mit steigender Temperatur ein immer größerer Anteil, der im unteren QW erzeugten Ladungsträger, in den oberen QW und trägt dort zur strahlenden Rekombination bei. Dieser Mechanismus würde im Extremfall eine um den Faktor 4 überschätzte Raumtemperatur-IQE bedeuten: bei $T = 15$ K tragen die im unteren QW erzeugten Ladungsträger gar nicht zur strahlenden Rekombination bei, bei Raumtemperatur dann aber vollständig. Die IQE-Messung liefert dann kein sinnvolles Ergebnis. Anders verhält es sich beim DQW mit Vorbarriere. Hier rekombinieren die Ladungsträger auch im ersten QW strahlend. Die Auswirkungen eines möglichen Ladungstransfers zwischen den QWs sind daher geringer. Als logische Konsequenz findet man dann in der IQE-Messung für diese Probe eine geringere, aber realistischere Effizienz bei Raumtemperatur. Auch der relative Unterschied um den Faktor 3 zwischen den beiden Proben liegt innerhalb des Bereichs, der weiter oben als Extremfall bezüglich einer Überschätzung der IQE durch den Ladungstransfer abgeschätzt wurde.

Dieses Beispiel zeigt, dass die optische IQE-Bestimmung bei MQW-Strukturen immer aufgrund eines möglichen Ladungsträgertransfers zwischen den einzelnen QWs mit einigen Fragezeichen behaftet sein wird. Daher werden im Folgenden fast ausschließlich die Ergebnisse der Messungen an SQWs diskutiert. Bei PL-Messungen unter resonanter Anregung werden lediglich die optischen Eigenschaften des einzelnen QWs untersucht. Die Einfachheit des Probenaufbaus vereinfacht schlussendlich auch die Interpretation der Messergebnisse.

Letztlich bleibt noch zu klären, welchen Einfluss die Vorbarriere auf die optischen Eigenschaften des ersten QWs haben kann. Im Allgemeinen beobachtet man glattere Schichten, wenn N_2 im Gegensatz zu H_2 als Trägergas verwendet wird. Daher erwartet man auch hier eine Verringerung der Rauigkeit der Unterlage durch die Vorbarriere. Dies sollte allerdings in erster Linie Auswirkungen auf die Homogenität des QWs haben. Durch die Absenkung der Wachstumstemperatur vor dem QW-Wachstum werden sich allerdings vermehrt Punktdefekte, insbesondere Leerstellen (Stickstoff-Vakanzen) und Fehlstellen (In auf N Platz), in der Schicht bilden. Diese werden zu einer deutlichen Vergrößerung der nichtstrahlenden Rekombinationsrate und damit zu einer Verringerung der Effizienz des unteren QWs führen. Durch das langsame Wachstum der Vorbarriere unter N_2 -Atmosphäre kommt es allerdings zu einer deutlichen Verringerung der Zahl der Punktdefekte und damit auch zu einer Verbesserung der strukturellen Qualität des unteren QWs. Für den DQW ohne Vorbarriere übernimmt hingegen offensichtlich der untere QW und die Barriere zwischen den beiden QWs die Funktion der Vorbarriere. Zur Überprüfung dieser Hypothese wäre eine Messung der Punktdefektdichte notwendig. Dies war im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht

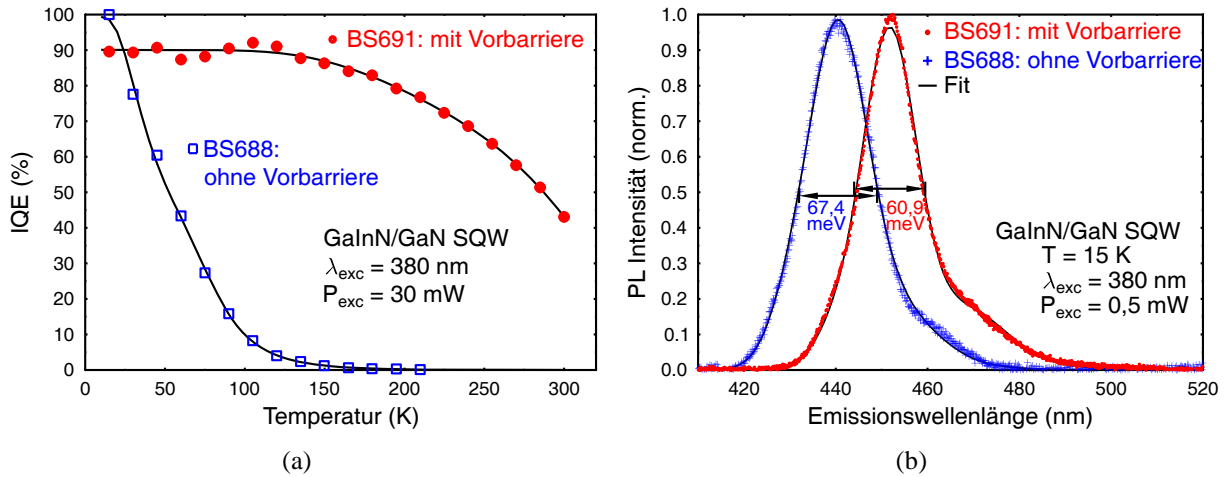


Abbildung 5.4: a) IQE-Messungen an blau emittierenden $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -SQWs: erst durch den Einbau einer Vorbarriere konnten auch für SQWs hohe IQE-Werte bei $T = 300 \text{ K}$ erreicht werden. b) PL-Daten bei $T = 15 \text{ K}$ von diesen Proben. Interessant ist vor allem die geringere Halbwertsbreite trotz größerer Emissionswellenlänge, die für den SQW mit Vorbarriere beobachtet wird.

möglich.

5.2.2 Einfluss der Vorbarriere auf SQWs

In Analogie zum eben besprochenen Einfluss der Vorbarriere auf die DQWs sollen jetzt die Auswirkungen auf SQWs untersucht werden. Dazu sind in Abbildung 5.4 zum einen die IQE-Messungen, zum anderen die Tieftemperatur PL-Spektren zweier SQWs vergleichend dargestellt. Vor allem im IQE-Verlauf zeigen sich dabei deutliche Unterschiede. Während der SQW mit Vorbarriere bei Raumtemperatur eine IQE oberhalb von 40% erreicht, leuchtet der SQW ohne Vorbarriere bei Raumtemperatur gar nicht. Weiterhin beobachtet man für die Probe ohne Vorbarriere keine Sättigung der IQE mit sinkender Temperatur, d.h. bei $T = 15 \text{ K}$ ist ein signifikanter Teil der nichtstrahlenden Rekombinationsprozesse noch aktiv. Diese Ergebnisse passen sehr gut zur oben beschriebenen Interpretation der Messungen an den entsprechenden DQWs. Ohne Vorbarriere verhält sich dabei der SQW offensichtlich genau wie der untere QW der entsprechenden DQW-Struktur. Erst durch die Vorbarriere wird erreicht, dass der SQW (beziehungsweise der untere QW des DQWs) bei Raumtemperatur leuchtet. Durch die Vorbarriere bietet sich jetzt also die Möglichkeit, die aktive Zone einer SQW-Struktur im Hinblick auf eine hohe Quantenausbeute zu optimieren. Damit kann vermieden werden, dass Effekte wie der oben beschriebene Ladungstransfer zu Fehlinterpretationen führen. Auf die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf das spätere Bauelement hat der Übergang von DQWs zu SQWs keinen Einfluss. Aufgrund der geringen Stromdichten im LED-Betrieb erwartet man keine Unterschiede zwischen SQW- beziehungsweise DQW-basierten Strukturen.

Interessant ist an dieser Stelle noch der Vergleich der Linienbreite der PL-Linien der beiden SQWs, dargestellt in Abbildung 5.4(b). Hier findet man eine um etwa 10% geringere FWHM für die Probe mit Vorbarriere. Da der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QW bei beiden Proben identisch gewachsen wurde und sich die beiden Proben lediglich im Unterbau unterscheiden, deutet die Reduktion der FWHM zusätzlich zur Verringerung der Zahl der Punktdefekte auf eine Verbesserung der Homogenität des QWs durch die Vorbarriere hin. Dies kann sowohl durch geringere Dickenvariationen, als auch

durch geringere Fluktuationen des In-Gehalts hervorgerufen werden (siehe dazu Gleichung 4.6). Wahrscheinlicher ist dabei, dass durch die Vorbarriere eine glattere Grenzfläche zwischen Unterbau und QW entsteht und so die Dickenfluktuationen im QW minimiert werden. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass generell für hohe Effizienzen schmale Linienbreiten notwendig sind und somit eine Optimierung hinsichtlich einer schmalen Linienbreite sinnvoll erscheint. Allerdings muss dabei einschränkend gesagt werden, dass die Linienbreite sehr empfindlich auf die QW-Dicke und den In-Gehalt reagiert. Daher können QWs, die sich zum Beispiel in λ_{peak} , x_{In} oder d_{QW} unterscheiden, nicht ohne weiteres verglichen werden. In Abschnitt 6.4.1 werden diese Zusammenhänge für QWs verschiedener Emissionswellenlängen noch ausführlich diskutiert.

Alle im Weiteren gezeigten SQW-Proben wurden daher mit einer Vorbarriere gewachsen. Während der Optimierung hat sich gezeigt, dass die Vorbarriere bei den SQWs eine Dicke von mindestens 8-10 nm haben sollte. Damit liegt die Dicke der Vorbarriere im Bereich der Dicke der GaN-Barrieren in den MQWs. Deutlich dünnere Vorbarrieren reichen offensichtlich nicht aus, um die Qualität des QWs entscheidend zu verbessern. Andererseits führen deutlich dickere Vorbarrieren nicht mehr zu einer Verbesserung der IQE der Proben.

5.2.3 Optimierung des Dotierprofils

Im Hinblick auf die Dotierung der LED-Strukturen wurden verschiedene Fragestellungen untersucht. Unter anderem musste geklärt werden, welche Dotierung in den n- beziehungsweise p-dotierten Puffer- und Deckschichten erreicht werden kann. Andererseits ist auch die Frage, wie weit die Dotierung an die aktive Zone herangezogen werden kann von entscheidender Bedeutung.

Si-dotierte GaN-Schichten

Aus technologischer Sicht stellt die n-Dotierung von GaN normalerweise kein Problem dar. Unsere typischen Pufferschichten besitzen eine Ladungsträgerkonzentration n_e von $2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und eine Beweglichkeit μ_e von $250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Der spezifische Widerstand dieser Schichten liegt daher im Bereich von $10^{-2} \Omega\text{cm}$, die spezifische Leitfähigkeit bei $10^2/(\Omega\text{cm})$.

Mg-dotierte GaN-Schichten

Zur Optimierung der p-Dotierung wurden verschiedene Wachstumsversuche durchgeführt. Abbildung 5.5 zeigt die Ergebnisse dieser Optimierung. Dargestellt sind die Ladungsträgerkonzentration (5.5(a)), die Beweglichkeit (5.5(b)) und der daraus berechnete spezifische Widerstand der Schichten (5.5(c)) als Funktion des Cp_2Mg -Flusses während des Wachstums der p-GaN Schicht. Da sowohl Proben mit einem TMGa-Fluss von 17 sccm, als auch Proben bei reduzierter Wachstumsrate (TMGa-Fluss: 9 sccm) untersucht wurden, ist der effektive Fluss durch die Mg-Quelle auf den jeweiligen Ga-Fluss normiert. Es zeigt sich, dass für beide Probenserien bei Raumtemperatur eine Ladungsträgerkonzentration oberhalb von $p = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erreicht werden kann. Bei weiterer Erhöhung des Cp_2Mg -Flusses kommt es dann wieder zu einer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration, ein Effekt der üblicherweise durch eine Selbstkompensation der Ladungsträger erklärt wird. Die Beweglichkeit lag bei den meisten Proben bei etwa $12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Lediglich bei geringer Ladungsträgerkonzentration findet man höhere Beweglichkeiten bis etwa $18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die berechneten und in Abbildung 5.5(c) dargestellten Schichtwiderstände zeigen, dass Werte von $\rho \leq 1 \Omega\text{cm}$ auch für p-dotierte Schichten möglich sind. Diese Werte können in einem relativ weiten Bereich

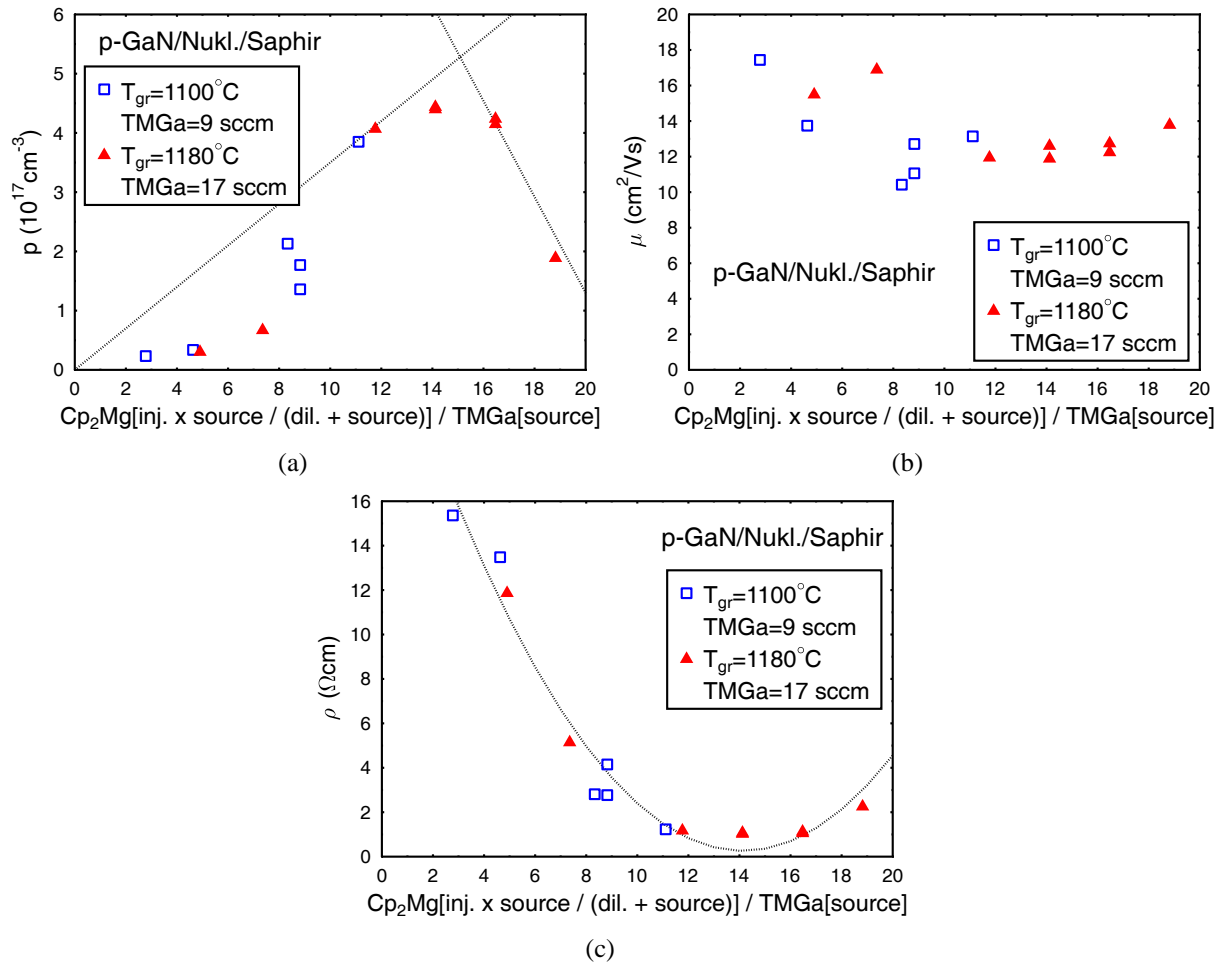


Abbildung 5.5: Ergebnisse der Hall-Messungen an einer Serie von Mg-dotierten GaN-Schichten. Gezeigt sind Ladungsträgerkonzentration (a), Beweglichkeit (b) und Schichtwiderstand (c) als Funktion des Flusses durch die Cp_2Mg -Quelle, normiert auf den Ga-Fluss. Unabhängig von der Wachstumsrate kann bei einer Wachstumstemperatur zwischen 1100°C und 1180°C ein Schichtwiderstand von etwa $1,1 \Omega\text{cm}$ erreicht werden.

des Cp_2Mg -Flusses erreicht werden. Lediglich bei einem zu geringen beziehungsweise zu großen Fluss kommt es zu einem starken Anstieg des Schichtwiderstandes.

Dennoch liegt der Schichtwiderstand in den p-GaN Schichten zwei Größenordnungen über den Werten, die für die n-dotierten Schichten erreicht werden. Dies hat direkt Auswirkungen auf die Prozessierung der LED-Strukturen. So kommt es zu einer guten lateralen Verteilung der Ladungsträger in der n-dotierten Pufferschicht, während die Ladungsträger in den p-dotierten Deckschichten aufgrund der schlechten Leitfähigkeit für eine Rekombination der Elektron-Loch-Paare direkt unterhalb des p-Kontakts sorgen. In prozessierten Bauelementen wird diesem Umstand durch die Verwendung von großflächigen reflektierenden oder semitransparenten p-Kontakten Rechnung getragen.

Dotierung $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierter LEDs

Die Effizienz der LED-Strukturen im elektrischen Betrieb ist nach Gleichung 4.7 auch durch die Injektionseffizienz der Ladungsträger bestimmt. Daher muss das Dotierprofil der LED-Struktur

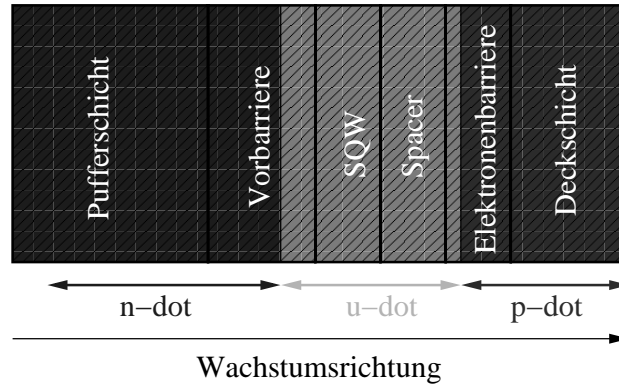


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des Dotierprofils einer LED-Struktur. Vor allem die Frage, wie nah die Mg-Dotierung an den QW-Bereich herangezogen werden darf, ist von entscheidender Bedeutung für die LED-Effizienz.

so gewählt werden, dass die Lage des p-n-Übergangs auf die Position des SQWs abgestimmt ist. Eine schematische Darstellung des notwendigen Dotierprofils ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Die wichtigsten Parameter, die dabei eingestellt werden können, sind die Höhe der n- beziehungsweise p-Dotierung, sowie die Dicke des undotierten Bereichs um den SQW. Dabei hat sich gezeigt, dass kleine Änderungen im Dotierprofil des p-dotierten Bereichs der LED-Strukturen einen wesentlich stärkeren Einfluss besitzen, als die Änderungen im Unterbau.

Eine hohe n-Dotierung in der Pufferschicht dient allerdings als Grundvoraussetzung für gute elektrische Kennlinien. Dies ist in Abbildung 5.7 veranschaulicht. Dargestellt sind die U-I-Kennlinienscharen verschiedener $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierter DQW-LEDs. Kontaktiert sind dabei jeweils der In-Seitenkontakt und ein p-Kontakt, wobei die Reihe den Abstand zum n-Kontakt angibt und Reihe 1 die Dioden meint, die dem n-Kontakt am nächsten gelegen sind (siehe Abbildung 4.9(a)). Für alle Kennlinienscharen gilt, dass mit größer werdendem Abstand zum n-Kontakt auch die Vorwärtsspannung der Dioden ansteigt. An dieser Stelle macht sich der endliche Schichtwiderstand der GaN-Pufferschicht bemerkbar. Idealerweise sollte also der n-Kontakt direkt neben dem p-Kontakt liegen, was bei kommerziellen LEDs durch das Rückätzen auf die Pufferschicht erreicht wird. Der minimale Abstand zwischen den p-Kontakten in Reihe 1 und dem In-Seitenkontakt lag hier immer noch bei etwa 2-3 mm. Ein Vergleich der U-I-Kennlinien der verschiedenen Dioden zeigt, dass für BS720 bei vergleichbarem Abstand der p-Kontakte zum Seitenkontakt die geringsten Vorwärtsspannungen bei gegebenem Diodenstrom erreicht werden. Dies wurde zum einen durch eine Erhöhung der n-Dotierung von $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf $2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erreicht (Vergleich BS705 - BS720). Andererseits spielt auch die Dicke der GaN-Pufferschicht eine Rolle. Durch ihre Vergrößerung von $1,7 \mu\text{m}$ auf $3,4 \mu\text{m}$ findet man bei gleichbleibendem Dotierprofil ebenso eine Verringerung der Vorwärtsspannung (Vergleich BS710 - BS720). Dies kann auf die Verbesserung der strukturellen Qualität und die Verringerung der Defektdichte der GaN-Schichten zurückgeführt werden, die im Bereich dieser Schichtdicken noch beobachtet werden. Daher wird auch für typische kommerzielle LEDs eine Dicke der Pufferschicht im Bereich von $4 \mu\text{m}$ verwendet.

In den meisten, im Weiteren gezeigten LED-Strukturen wurde folglich die oben beschriebene Dotierung von $2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ eingestellt. Weiterhin hat sich gezeigt, dass auch die Vorbarriere dotiert sein muss. Aufgrund der deutlich reduzierten Wachstumsrate der Vorbarriere wurde eine ähnlich hohe n-Dotierung dabei durch eine größere Verdünnung des SiH_4 -Flusses erreicht. Da die Si-Dotierung keine negativen Einflüsse auf die Lumineszenzeigenschaften des QWs besitzt, kann sie sehr nah an den QW herangezogen werden. In unseren Strukturen war lediglich ein dünner

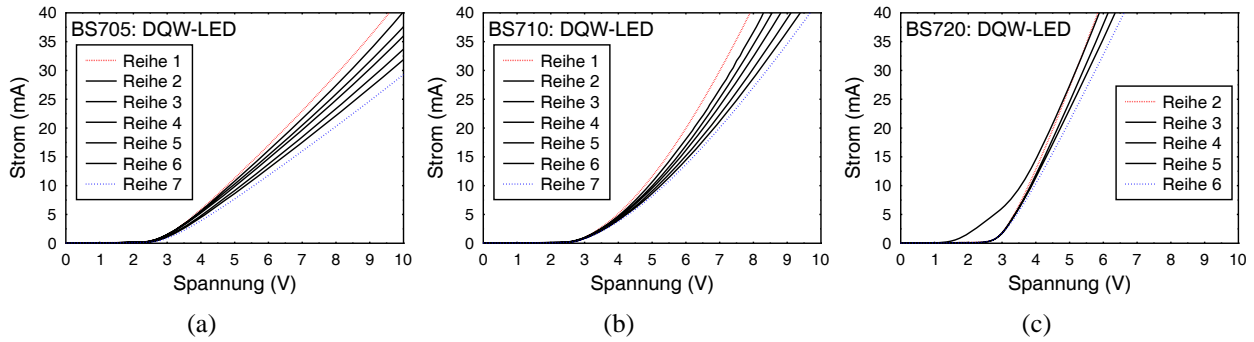


Abbildung 5.7: U-I-Kennlinien von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -DQW-LEDs in Abhängigkeit von Dotierung und Dicke der GaN-Pufferschicht: (a) $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $d_{\text{GaN}} = 1,7 \mu\text{m}$, (b) $n = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $d_{\text{GaN}} = 1,7 \mu\text{m}$ und (c) $n = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $d_{\text{GaN}} = 3,4 \mu\text{m}$. Gezeigt sind Kennlinienscharen, wobei Reihe 1 die p-Kontakte direkt neben dem In-Seitenkontakt meint und die p-Kontakte in den anderen Reihen dementsprechend weiter vom n-Kontakt entfernt sind.

Bereich unterhalb des QWs mit einer Dicke von 2-3 nm undotiert, der Rest der Vorbarriere hoch n-dotiert.

Der große Einfluss der Mg-Dotierung auf die Lumineszenzeigenschaften ist schon von einfachen PL-Untersuchungen an GaN-Schichten bekannt. Unter typischen Messbedingungen (z.B. HeCd-Laser als Anregungsquelle, Leistung 10 mW) beobachtet man sowohl bei undotierten als auch bei n-dotierten GaN-Schichten bei Raumtemperatur ein starkes PL-Signal, das der bandkantennahen Lumineszenz zugeordnet werden kann. Üblicherweise ist die PL-Intensität bei n-dotierten Schichten im Vergleich zu undotierten Schichten noch größer. Anders verhält es sich bei Mg-dotierten Schichten. Bei Raumtemperatur findet man im Bereich der Bandkante kein PL-Signal, sondern lediglich bei etwa 3,2 eV die typischen Donator-Akzeptor Übergänge [230]. Schon daraus wird ersichtlich, dass die Mg-Dotierung erheblichen Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften hat und sich daher die Mg-dotierten Schichten einige nm entfernt vom QW befinden müssen. Dennoch muss erreicht werden, dass der Strompfad durch die *c*-Flächen-QWs und nicht durch den Bereich der Defekte führt. Hier hilft die Tatsache, dass sich im Bereich der V-pits mehr p-dotiertes Material befindet und sich damit die Ladungsträger tendenziell in Richtung der *c*-Flächen-QWs bewegen.

Ein zusätzliches Problem resultiert aus der starken Segregationstendenz der Mg-Atome, die beispielsweise in InP-Schichten oder in GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen gefunden wurde [231, 232]. Mittels SIMS- (engl. secondary ion mass spectroscopy) Untersuchungen an Mg-dotierten GaN-Schichten lässt sich allerdings keine Mg-Diffusion bei Temperaturen bis zur typischen Wachstumstemperatur von GaN nachweisen [233, 234]. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass die Segregationstendenz auch von der Defektstruktur abhängt. Die in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs auftretenden V-pits können daher auch ein mögliches Eindiffundieren des p-Dotanden in die aktive Zone begünstigen. Genau wie durch eine direkte p-Dotierung der aktiven Zone würde eine Eindiffusion der Mg-Atome in den QW zu einer Reduzierung der strahlenden Rekombinationsprozesse führen. Zur Veranschaulichung dieser Problematik sind in Abbildung 5.8 die Ergebnisse der elektrischen Messungen an verschiedenen DQW-Strukturen dargestellt. Bei allen Proben wurde der Bereich der QWs und der Unterbau identisch gewachsen (die einzige Ausnahme bildet die um den Faktor 1,5 dickere Pufferschicht der Probe mit undotierter Elektronenbarriere). Aufgrund der identisch gewachsenen aktiven Zone zeigen alle Proben in den IQE-Messungen vergleichbare Raumtemperatur-Effizienzen im Bereich von 15 - 20 %. Allerdings wurde bei den Proben der

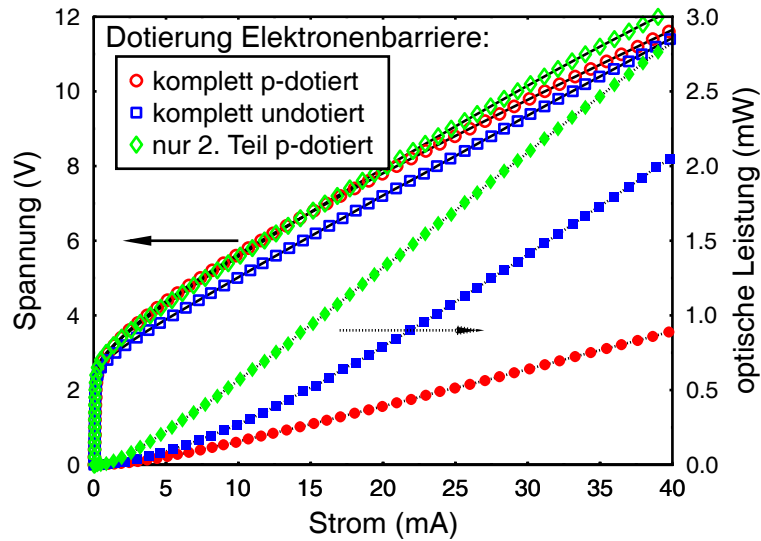


Abbildung 5.8: U-I und P-I Kennlinien verschiedener LED-Strukturen mit gleicher aktiver Zone, aber unterschiedlicher Mg-Dotierung in der Elektronenbarriere. Die höchste optische Ausgangsleistung wird erreicht, wenn der erste Teil der Elektronenbarriere undotiert bleibt.

Startpunkt der Mg-Dotierung variiert. Trotz ähnlicher U-I-Kennlinien und Einsatzspannungen findet man deutliche Unterschiede in den gemessenen optischen Ausgangsleistungen. Sowohl für die Probe mit komplett dotierter Elektronenbarriere als auch für die Probe mit undotierter Elektronenbarriere (die eigentlich aufgrund der dickeren Pufferschicht eine etwas größere Ausgangsleistung zeigen sollte) findet man eine deutlich geringere optische Leistung als für die Probe mit teilweise dotierter Elektronenbarriere. Dabei unterscheiden sich die maximale und minimale Leistung um den Faktor drei. Weitere Wachstumsversuche, bei denen der letzte Teil des Spacers p-dotiert war, führten zu ähnlichen Ergebnissen. Auch für diese Strukturen wurden deutlich geringere optische Leistungen gemessen als für LEDs mit undotiertem Spacer. Für den Startpunkt der p-Dotierung gilt also: so nah wie möglich an der aktiven Zone, ohne dass die Effizienz durch Diffusion von Mg in den QW wieder verringert wird. Dazu scheint es notwendig zu sein, die Abstandsschicht (den Spacer) von etwa 8-10 nm und die erste Hälfte der Elektronenbarriere (weitere 4 nm) undotiert zu lassen und erst danach mit der Mg-Dotierung zu beginnen.

Oberhalb der Elektronenbarriere ist die p-dotierte GaN-Deckschicht angeordnet. Auch hier kann man noch nicht die höchstmögliche Mg-Dotierung einstellen, da es sonst wiederum zur deutlichen Verringerung der optischen Ausgangsleistung kommt. Daher wird am Anfang der Deckschicht eine Ladungsträgerkonzentration von etwa $1\text{-}2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ eingestellt. Die meisten der hier vorgestellten Proben wurden mit einer konstanten Mg-Dotierung in der gesamten Deckschicht gewachsen. Es hat sich allerdings als hilfreich erwiesen, den letzten Teil der Deckschicht (etwa 20 nm) unter den Bedingungen zu wachsen, unter denen man den geringst möglichen Schichtwiderstand erreicht. So entsteht eine "hochleitende" Kontaktschicht, die für deutliche Verbesserungen in den elektrischen Kennlinien sorgt.

5.3 Ergebnisse: blaue LEDs

In diesem Abschnitt sollen noch einmal die wesentlichen Aspekte der Optimierung der blau emittierenden LED-Strukturen und ihre Ergebnisse zusammengefasst werden. Es hat sich gezeigt, dass

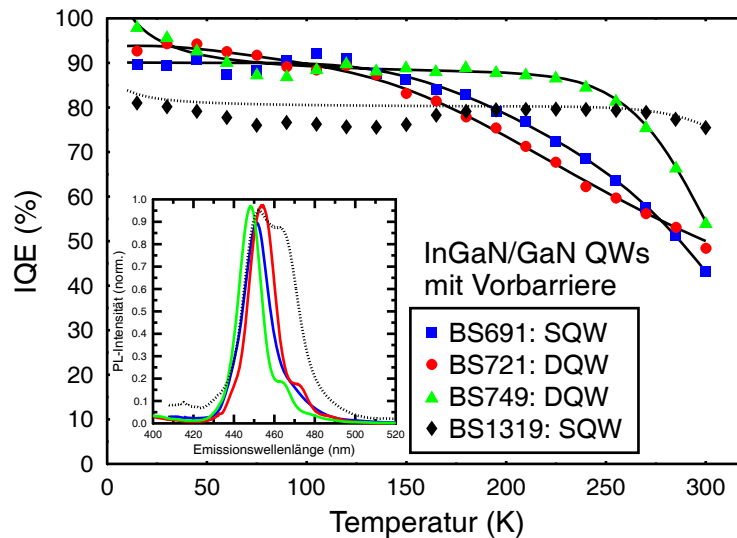


Abbildung 5.9: Verlauf der IQE für verschiedene blau emittierende InGaN/GaN SQWs und DQWs, die alle eine Vorbarriere besitzen. Im blauen Spektralbereich werden standardmäßig Effizienzen zwischen 40% und 60% bei Raumtemperatur erreicht. Die Ursache der höheren Effizienz von BS1319 wird in Kapitel 6 noch besprochen.

die Bestimmung der IQE an MQW-Strukturen mit Problemen behaftet sein kann, da der Einfluss von Effekten wie dem Ladungstransfer zwischen den einzelnen QWs nicht bekannt ist. Aus diesem Grund wurde versucht, SQWs mit einer hohen IQE herzustellen. Dies war nur mit einer Vorbarriere unterhalb der QWs möglich. Die Reduzierung der PL-Halbwertsbreite für die SQWs mit Vorbarriere im Vergleich zu den Strukturen ohne Vorbarriere legt eine strukturelle Verbesserung des QW-Unterbaus durch die Vorbarriere nahe. Wie Abbildung 5.9 zeigt, lassen sich so Werte für die IQE bei Raumtemperatur zwischen 40% und 60% erreichen. Ebenfalls gezeigt ist der IQE-Verlauf der Probe BS1319, die bei Raumtemperatur Werte oberhalb von 70% erreicht. Die Ursache für die weitere Steigerung der IQE soll im nächsten Kapitel noch eingehender vorgestellt werden. An dieser Stelle soll lediglich festgehalten werden, dass auch im blauen Spektralbereich noch höhere Effizienzen möglich sind.

Die Ergebnisse der elektrischen Messungen an einer SQW-LED und einer DQW-LED sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Die optische Leistung des DQWs liegt mit 2,4 mW bei 20 mA noch oberhalb der Werte, die für den SQW erreicht werden (1,5 mW @ 20 mA). Ein Grund dafür ist wieder im Unterschied der Dicke der Pufferschichten zu sehen. Die Pufferschicht der DQW-Probe war mit $3,4 \mu\text{m}$ doppelt so groß wie bei der SQW-Probe. Typischerweise finden wir eine Erhöhung der optischen Leistung von 25%, wenn die Dicke der Pufferschicht von $1,7 \mu\text{m}$ auf $3,4 \mu\text{m}$ vergrößert wird. Rechnet man dies noch zur optischen Leistung der SQW-LED dazu, so findet man im Rahmen der üblichen Schwankungen nahezu gleiche Leistungen für die SQW- und DQW-Proben. Dies deckt sich mit den oben gezeigten Werten für die interne Quantenausbeute.

Unter Berücksichtigung der geringen Auskoppelleffizienz bei den "on wafer" Messungen liegen die so erreichten optischen Ausgangsleistungen durchaus im Bereich der Werte, die bei heutigen kommerziellen Hochleistungs-LEDs erreicht werden. Bei einer Auskoppelleffizienz von 75% im vergossenen Bauelement würde man daher mindestens eine um den Faktor 5 höhere Lichtleistung erwarten. Die dann erreichbaren Lichtleistungen liegen deutlich oberhalb von 10 mW bei einem Strom von 20 mA.

Zusätzlich wurden an den LED-Strukturen auch elektrische Messungen im gepulsten Betrieb

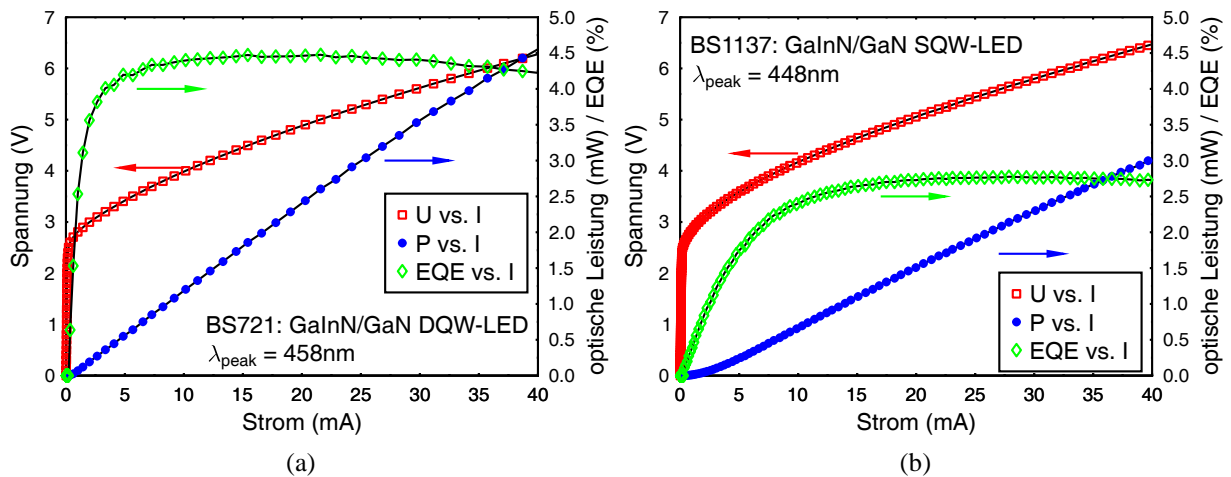


Abbildung 5.10: Spannung und optische Leistung sowie berechnete EQE in Abhängigkeit des Stroms für blau emittierende LEDs auf Basis einer DQW-Struktur (a) und einer SQW-Struktur (b). Die Pufferschicht in der DQW-LED ist mit etwa $3,4\ \mu\text{m}$ doppelt so dick wie bei der SQW-Struktur.

sowie Elektrolumineszenzmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in [218] zusammengefasst. Sowohl in der Peakposition als auch der Linienbreite beobachtet man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den PL und EL-Ergebnissen. Weiterhin sieht man aus den gepulsten Messungen, dass eine Erwärmung der LEDs durch die eingebrachte elektrische Leistung bei den üblicherweise verwendeten Strömen bis 50 mA noch vernachlässigt werden kann. Die Erwärmung stellt hier also kein Problem dar und wird daher im Folgenden nicht weiter betrachtet.

6 Optimierung langwelliger Lichtemitter

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass trotz hoher Defektdichte blaue LEDs mit einer hohen Effizienz realisiert werden können. Durch Variation der Zusammensetzung der LED-Strukturen kann mit den Gruppe III-Nitriden ein weiter Bereich des sichtbaren und ultravioletten Spektrums abgedeckt werden. Allerdings findet man bei den bis heute realisierten Strukturen den in Abbildung 6.1 schematisch dargestellten Zusammenhang zwischen Emissionswellenlänge und IQE. Dabei treten drei charakteristische Bereiche auf:

1. Der Bereich hoher Effizienz im violetten und blauen Spektralbereich.
2. Eine stark abfallende IQE zu größeren Emissionswellenlängen. Dieser Bereich wird auch als "green gap" bezeichnet.
3. Und eine ebenso stark abfallende IQE zu kürzeren Emissionswellenlängen im ultravioletten Spektralbereich.

Wie bereits im vorigen Kapitel dargelegt, ergibt sich die Gesamteffizienz einer LED nach Gleichung 4.7 aus der IQE, der Injektionseffizienz sowie der Auskoppelleffizienz. Sowohl die Injektionseffizienz als auch die Auskoppelleffizienz ändern sich allerdings im Bereich der starken Abfälle der IQE zu kleineren beziehungsweise größeren Emissionswellenlängen nur unwesentlich. Daher ist zur Verbesserung der Effizienz der Nitrid-basierten LED-Strukturen im ultravioletten und grünen Spektralbereich ein grundlegendes Verständnis der Mechanismen, die die interne Quantenausbeute in diesen Bereichen limitieren, notwendig.

In diesem Kapitel sollen daher verschiedene Aspekte, die zur Realisierung hocheffizienter langwelliger Lichtemitter wichtig sind, besprochen werden. Dazu sollen zuerst die Probleme, die bei der Herstellung grüner LEDs auftreten, erläutert werden. Insbesondere die Gründe für den Abfall der IQE beim Übergang vom blauen in den grünen Spektralbereich werden in diesem Zusammenhang diskutiert. Darauf aufbauend wird eine Optimierungsstrategie für eine hohe IQE entworfen, die das Wachstum von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten mit hohem In-Gehalt und hoher struktureller Qualität zwingend erforderlich macht. Verschiedene Wachstumsaspekte, die dazu wichtig sind, sollen ebenfalls diskutiert werden.

Aufbauend auf diesem Wissen werden dann im nächsten Kapitel die entwickelten Optimierungsstrategien auf In-freie UV-emittierende GaN/AlGaN Strukturen übertragen.

6.1 Ursachen des Effizienzabfalls im Grünen

Prinzipiell kann die Emissionswellenlänge der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN-basierten LED-Strukturen durch Variation der QW-Dicke und durch Variation des In-Gehalts der QWs über einen großen Wellenlängenbereich eingestellt werden. Der Zusammenhang zwischen In-Gehalt, QW-Dicke und Emissionsenergie wurde bereits in Abbildung 2.9 dargestellt. Im Allgemeinen werden zwei Gründe für die Abnahme der Effizienz im Grünen genannt:

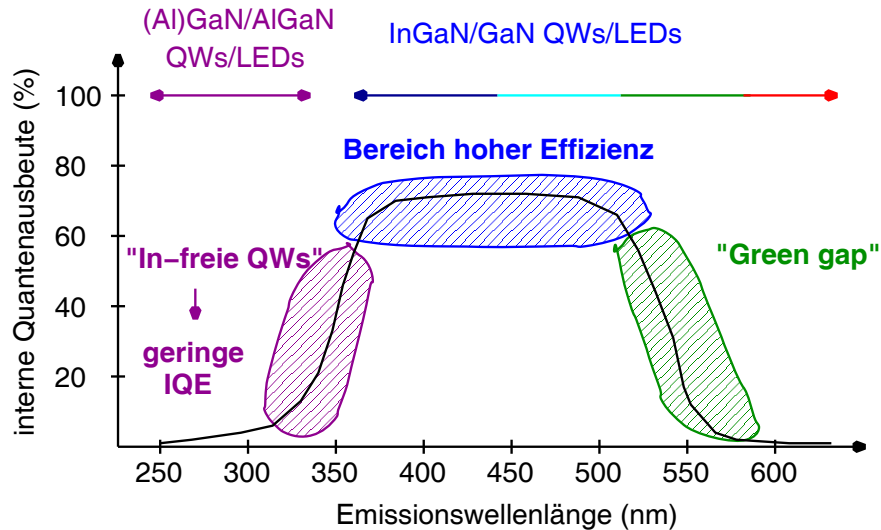


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Verlaufs der IQE in Abhängigkeit der Emissionswellenlänge für die auf Basis der Gruppe III-Nitride realisierten LED-Strukturen. Typisch ist der Bereich hoher Effizienz im violetten und blauen Spektralbereich sowie der Abfall zu kleineren und größeren Emissionswellenlängen.

- Die für höhere Emissionswellenlängen notwendigen höheren In-Gehalte führen zu einer größeren Verspannung des QWs und damit zu einem größeren piezoelektrischen Feld im QW. Dadurch kommt es bei grünen LEDs im Vergleich zu blauen LEDs zu einer stärkeren Abnahme des Überlapps der Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern. Aus diesem Gesichtspunkt heraus muss die Effizienz grüner LEDs geringer sein als bei blauen LEDs.
- Der zweite Aspekt bezieht sich auf die strukturelle Qualität der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten mit höherem In-Gehalt. Im allgemeinen geht man davon aus, dass die Qualität der Schichten mit steigendem In-Gehalt deutlich abnimmt (siehe dazu zum Beispiel [235–237]).

Zum besseren Verständnis der Prozesse, die die IQE bei Raumtemperatur limitieren, sollen im Folgenden die verschiedenen thermisch aktivierten Verlustmechanismen noch einmal genauer diskutiert werden. Insbesondere die Unterschiede zwischen blauen und grünen Lichtemittern sind dabei von Bedeutung.

6.1.1 Welche Faktoren limitieren die IQE bei Raumtemperatur?

Die drei thermisch aktivierten Verlustmechanismen, die bei den feldbehafteten QWs von Bedeutung sind, wurden bereits in Abschnitt 4.4.3 eingeführt. Im einzelnen spielen dabei die Lokalisierungsenergie, die Exzitonenbindungsenergie und die Aktivierung über die Barrieren eine Rolle.

Lokalisierungsenergie

Abbildung 6.2(a) zeigt schematisch die Entstehung von Potentialfluktuationen aufgrund von Variationen der Zusammensetzung des ternären QWs. Ebenso entstehen natürlich auch Fluktuationen im Potential durch Variationen in der QW-Dicke. Beides führt zur räumlichen Lokalisierung der Ladungsträger bei tiefer Temperatur. Es konnte für blau/violett emittierende QW-Strukturen ($x_{\text{In}}=10\%$) gezeigt werden, dass die relativen Fluktuationen des In-Gehalts unterhalb von 10%

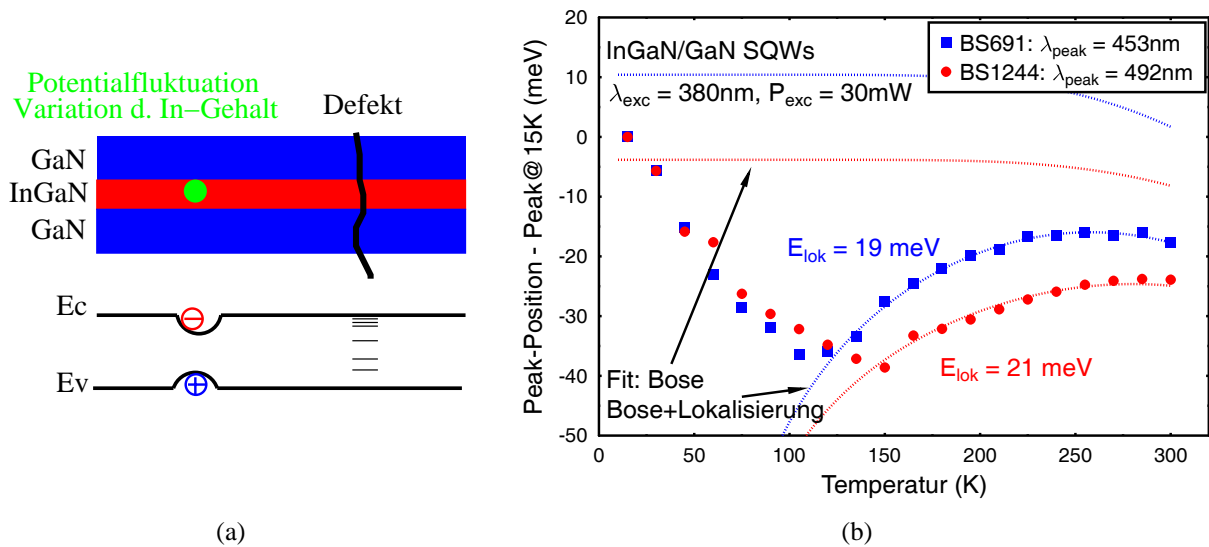


Abbildung 6.2: a) Schematische Darstellung der Bildung von Potentialfluktuationen aufgrund der Variation des In-Gehalts im ternären QW. Ebenso führen Variationen in der QW-Dicke zu Potentialfluktuationen. b) Temperaturabhängigkeit der Übergangsenergie eines blau beziehungsweise blau-grün emittierenden SQWs. Aus einem Fit werden Lokalisierungsenergien von 19 meV beziehungsweise 21 meV bestimmt.

des Gesamt-Indiumgehalts und die Fluktuationen der QW-Dicke bei etwa 0,3 nm, also im Bereich einer halben c -Gitterkonstante, liegen [202]. Für Proben mit einem In-Gehalt von $x_{\text{In}}=12\%$ fand man weiterhin, dass die Lokalisierungsenergie E_{lok} von der QW-Dicke abhängig ist. So liegt E_{lok} bei einem 2 nm breiten QW unterhalb von 5 meV und steigt bei einer QW-Dicke von 5 nm auf etwa 12 meV an [136]. In derselben Veröffentlichung wurde gezeigt, dass die Lokalisierungsenergie im Rahmen der Messgenauigkeit mit der kleinsten bei IQE-Messungen auftretenden Aktivierungsenergie übereinstimmt. Diese Messungen machen deutlich, dass die Größe von E_{lok} auch einen Einfluss auf den Verlauf der IQE besitzt.

Aufgrund der größeren QW-Dicke oder des höheren In-Gehalts, die für größere Emissionswellenlängen notwendig sind, erwartet man für die längerwelligen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten QWs auch eine größere Lokalisierungsenergie. Üblicherweise wird die Lokalisierungsenergie aus temperaturabhängigen Messungen der Übergangsenergie bestimmt. Dies ist in Abbildung 6.2(b) für zwei SQWs, die bei Raumtemperatur bei 453 nm beziehungsweise bei 492 nm emittieren, gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Daten wurden die Peakpositionen auf die Emissionsenergie bei $T = 15 \text{ K}$ normiert. Das hier beobachtete s-förmige Verhalten der Peakposition in Abhängigkeit der Temperatur ist typisch für Halbleiterstrukturen, in denen eine Lokalisierung der Ladungsträger stattfindet. Dabei kann die Rotverschiebung der Emissionsenergie bei niedrigen Temperaturen durch die nicht vollständige Thermalisierung der Ladungsträger erklärt werden [238]. Durch eine Temperaturerhöhung können die Ladungsträger die flachen Energiebarrieren überwinden und relaxieren so nach und nach in tiefere Zustände. Interessant ist dann der weitere Anstieg der Übergangsenergie mit weiter steigender Temperatur, der hier zwischen $T = 100 \text{ K}$ und 150 K einsetzt. Dieser wird durch die eigentliche Lokalisierung der Exzitonen in lokalen Potentialminima aufgrund der Potentialfluktuationen im QW hervorgerufen. Mit steigender Temperatur werden die Exzitonen aufgrund ihrer größeren kinetischen Energie zunehmend aus den Minima in freie Zustände angeregt. Dadurch kommt es wieder zu einem Anstieg der Übergangsenergie [239–241]. Erst ab etwa $T = 250 \text{ K}$ beobachtet man wieder eine Verringerung der Übergangsenergie, wie sie

auch bei Volumenmaterial ohne Lokalisierung beobachtet wird.

Zur Bestimmung der Lokalisierungsenergie aus diesen Daten müssen diese durch ein Modell angepasst werden. Üblicherweise nutzt man zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke eines Halbleiters (oder wie hier der Übergangsenergie) die empirische Varshni-Relation [242]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha \cdot T^2}{\beta + T}. \quad (6.1)$$

Dabei sind α sowie β materialspezifische Größen. Viña et al. konnten zeigen, dass die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke ebensogut durch eine auf der Bose-Einstein-Statistik beruhenden Funktion angefitet werden kann [243]. Diese Vorgehensweise besitzt im Gegensatz zur rein empirisch gefundenen Varshni-Funktion ihre physikalische Grundlage in der Statistik der Phononen Absorptions- und Emissionsprozesse, die über die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zur Temperaturabhängigkeit der Bandlücke beitragen. Für die Bandlücke gilt dabei:

$$E_g(T) = a - b \left(1 + \frac{2}{e^{\Theta/T} - 1} \right). \quad (6.2)$$

a und b sind Fitparameter, während Θ der mittleren Phonontemperatur entspricht. Die beiden Formeln beschreiben lediglich eine Verkleinerung von E_g mit steigender Temperatur. Effekte wie die Lokalisierung der Ladungsträger bei tiefer Temperatur werden dabei noch nicht berücksichtigt. Für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierte QWs konnten Eliseev et al. zeigen, dass die Lokalisierung der Exzitonen durch eine modifizierte Varshni-Formel beschrieben werden kann [244]. Die Autoren gehen dabei von einer Gaußverteilung der Zustandsdichte für Elektronen und Löcher aus. In Boltzmann-Näherung ergibt sich dann aus der Faltung der beiden Gaußfunktionen ein Spektrum, das einen temperaturabhängigen Term enthält. Danach verringert sich die Bandlücke um den Betrag $\sigma^2/(kT)$, wobei σ^2 dabei als Maß für die Lokalisierungsenergie E_{lok} angesehen werden kann. Die Temperaturabhängigkeit der Übergangsenergie wurde hier daher nach:

$$E_g(T) = a - b \left(1 + \frac{2}{e^{\Theta/T} - 1} \right) - \frac{\sigma^2}{kT} \quad (6.3)$$

aus einer Kombination von Gleichung 6.2 und dem Lokalisierungsterm $\sigma^2/(kT)$ angefitet. In Abbildung 6.2(b) sind neben den Messdaten auch die Ergebnisse der Fits nach Gleichung 6.3 dargestellt. Wie oben beschrieben, ist Gleichung 6.3 nicht für den anfänglichen Abfall der Übergangsenergie (im gezeigten Beispiel zwischen $T = 15$ K und 100 K) gültig, da dort die Ladungsträger nicht vollständig thermalisiert sind. Daher werden für sinnvolle Ergebnisse nur die Messdaten oberhalb des Wendepunkts der Kurven bei etwa 150 K zur Auswertung herangezogen. Für die beiden Proben ergibt sich dann eine Lokalisierungsenergie von 19 meV beziehungsweise von 21 meV. Die Werte für E_{lok} liegen für die blau beziehungsweise blau-grün emittierenden QWs damit oberhalb der Werte, die man für violett emittierende QWs findet. In Abbildung 6.2(b) sind zusätzlich die nach Gleichung 6.3 gefitteten Kurven mit $\sigma = 0$ meV dargestellt. Dabei erkennt man, dass für die hier untersuchten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs der Einfluss der Lokalisierung auf die Übergangsenergie wesentlich größer ist als die übliche Verkleinerung der Bandlücke mit steigender Temperatur bei reinen Band-Band-Übergängen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, dass für $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Volumenmaterial gezeigt werden konnte, dass die Lokalisierungsenergie und die PL-Linienbreite nahezu linear miteinander verknüpft sind [190]. Daher würde man auch für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs eine Zunahme der PL-Linienbreite mit steigender Emissionswellenlänge erwarten. Dies wird in Kapitel 6.4.1 noch ausführlicher diskutiert.

Die gezeigten Messungen der Lokalisierungsenergie lassen verschiedene Schlüsse bezüglich der Effizienz langwelliger Nitrid-basierter Lichtemitter sowie den der Defektabschirmung zugrunde liegenden Modellen zu:

1. Die erwartete und experimentell gefundene Zunahme der Lokalisierungsenergie mit steigender Emissionswellenlänge resultiert aus den zunehmenden Potentialfluktuationen innerhalb der QWs. Im "Lokalisierungs-Modell" wird allerdings auch die hohe IQE bei den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs auf die Potentialfluktuationen in den QWs zurückgeführt (siehe Abschnitt 2.4). Die generell beobachtete Abnahme der IQE mit steigender Emissionswellenlänge (siehe Abbildung 6.1) kann in diesem Modell nicht mit den gezeigten experimentellen Ergebnissen in Einklang gebracht werden.
2. Im Allgemeinen besteht das Ziel, LEDs mit einer möglichst hohen optischen Ausgangsleistung herzustellen. Dazu benötigt man entweder großflächige LEDs oder sehr hohe Stromdichten in kleineren Strukturen. In beiden Fällen tritt das Problem des "current crowdings" auf [245]. Dieser Effekt bewirkt eine Verringerung der Effizienz der LEDs bei hohen Stromdichten. Zwar ist der Effekt für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierte Laserstrukturen noch wesentlich wichtiger, dennoch muss er auch bei LED-Strukturen berücksichtigt werden. Es wird erwartet, dass die Auswirkungen des "current crowdings" durch homogenere QWs mit geringeren Potentialfluktuationen verringert werden können. Wenn also das Modell der Selbstabschirmung der Defekte durch eine Potentialbarriere im Bereich der V-pits (siehe wieder Abschnitt 2.4) den Mechanismus der Defektabschirmung korrekt beschreibt und die Kompositionsfluktuationen nicht für die hohen Effizienzen verantwortlich sind, kann eine minimale Lokalisierungsenergie als Parameter zur Optimierung der aktiven Zone genutzt werden.

Exzitonenbindungsenergie

Die mittlere Aktivierungsenergie, die mit der Exzitonenbindungsenergie verknüpft ist, ändert sich ebenfalls bei einer Variation des In-Gehalts beziehungsweise der QW-Dicke. In Abschnitt 2.3.4 wurde bereits gezeigt, dass $R_{2d,\bar{F}}^*$ für die Berechnung der Übergangsenergie der QWs benötigt wird. Abbildung 6.3 zeigt jetzt einen Teil der Ergebnisse dieser Berechnungen: die Abhängigkeit von $R_{2d,\bar{F}}^*$ von x_{In} und d_{QW} . Man erkennt, dass die Exzitonenbindungsenergie mit steigender QW-Dicke deutlich abnimmt. Lediglich für QWs mit einer Dicke unterhalb von 2 nm liegt $R_{2d,\bar{F}}^*$ oberhalb der Exzitonenbindungsenergie des GaN-Volumenmaterials von 26,8 meV. Interessanterweise findet man in den Rechnungen eine Zunahme der Bindungsenergie mit steigendem In-Gehalt.

Thermische Anregung über die Barrieren

Bei höheren Temperaturen tritt zusätzlich eine thermische Anregung der Ladungsträger aus dem QW über die Barrieren auf. Die Anregung kann dabei sowohl in die umgebenden GaN-Barrieren als auch in die dünneren QWs auf den Innenflächen der V-pits stattfinden. Eine genauere Untersuchung dieser Zusammenhänge findet sich in [161]. Es wird erwartet, dass auch diese Aktivierungsenergie mit steigendem In-Gehalt zunimmt, da es durch die Erhöhung des In-Gehalts zu einer Verringerung der Bandlücke des QWs kommt, während das GaN-Barrierenmaterial nicht geändert wird.

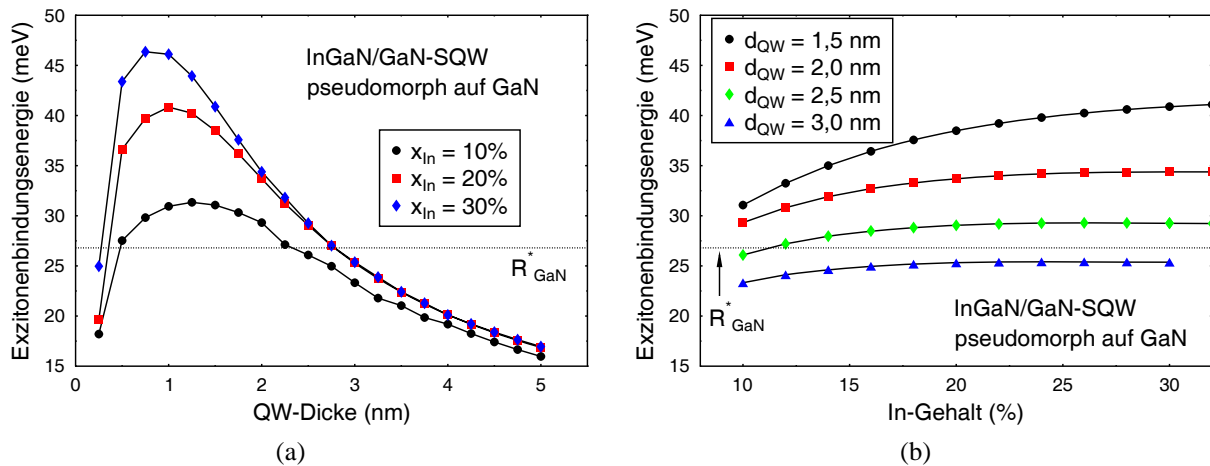


Abbildung 6.3: Exzitonenbindungsenergie als Funktion der QW-Dicke (a) beziehungsweise des In-Gehalts (b) in einem $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QW. Der Wert für GaN-Volumenmaterial liegt bei 26,8 meV.

6.1.2 Abfall der IQE: Einfluss des elektrischen Feldes

Der starke Einfluss des elektrischen Feldes auf die Quantenausbeute bei Raumtemperatur soll mit Abbildung 6.4(a) demonstriert werden. Darin werden die IQE-Verläufe zweier im blauen Spektralbereich emittierender DQWs miteinander verglichen. Die aktive Zone der beiden Strukturen ist unter ähnlichen, aber nicht denselben Bedingungen gewachsen worden. Daher ist ein quantitativer Vergleich der Effizienzen zwischen den beiden Proben nur schwer möglich. Dennoch zeigt schon dieser einfache Vergleich, dass die Schichtdicke und damit das piezoelektrische Feld innerhalb des QWs maßgeblichen Einfluss auf die Effizienz der LED-Strukturen besitzt.

Um das oben Gesagte weiter zu untermauern, sind in Abbildung 6.4(b) die Ergebnisse der Berechnung des Überlappquadrats (das proportional zur Oszillatorstärke ist) für verschiedene QW-Dicken und In-Gehalte dargestellt. Während für dünne QWs ($\approx 1,5$ nm) der Überlapp mit steigendem In-Gehalt nahezu unverändert bleibt, zeigen die dickeren QWs eine wesentlich stärkere Abnahme. Schon bei einer QW-Dicke von 2 nm kommt es zu einer Abnahme des Überlapps um den Faktor 2 bei einer Erhöhung des In-Gehalts von 10% auf 30%. Dieselbe Erhöhung des In-Gehalts führt dann schon bei 3 nm dicken QWs zu einer Verringerung des Überlapps um eine Größenordnung. Der starke Effizienzabfall zu größeren Emissionswellenlängen ist also maßgeblich durch die starke Abnahme der Oszillatorstärke bedingt.

6.2 Optimierungsstrategie für grüne LEDs

Aus den oben dargelegten Punkten, die zu einer Limitierung der IQE bei Raumtemperatur führen, kann eine Optimierungsstrategie für langwelligere Lichtemitter entwickelt werden. In Abbildung 6.5 sind die In-Gehalte und QW-Dicken, die für eine Emissionswellenlänge von 460 nm beziehungsweise 520 nm notwendig sind, gegeneinander aufgetragen. Daneben ist in beiden Diagrammen die berechnete Oszillatorstärke für die jeweiligen QW-Dicken und In-Gehalte eingezeichnet. Für beide Emissionswellenlängen findet man bei abnehmender QW-Dicke und ansteigendem In-Gehalt eine deutliche Zunahme der Oszillatorstärke. Höhere Effizienzen werden daher für dünnere QWs mit größerem In-Gehalt erwartet. Wie groß dieser Effekt wirklich ist, soll an dem in Abbil-

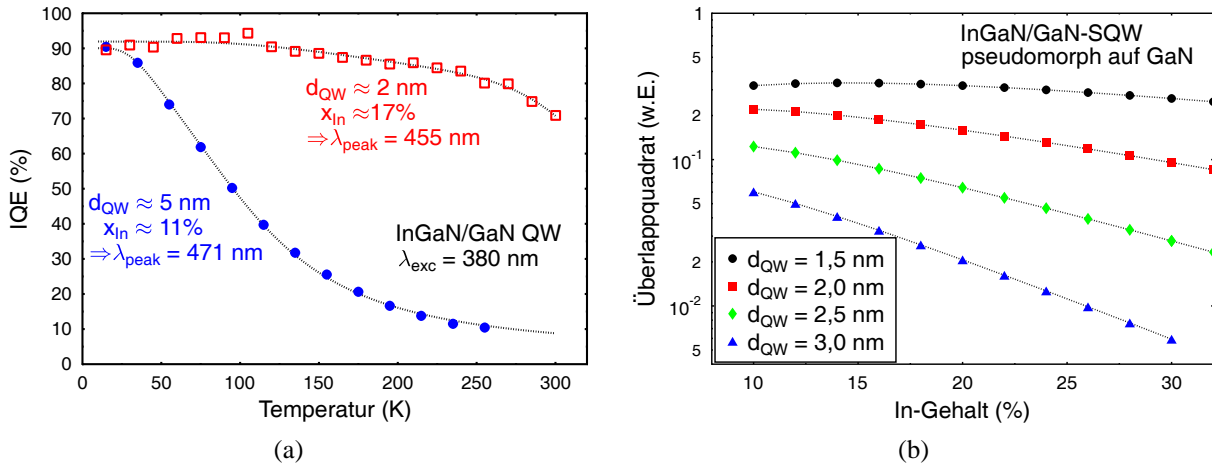


Abbildung 6.4: a) Verlauf der IQE für zwei DQW-Strukturen, die im blauen Spektralbereich emittieren. Bei ähnlich gewachsener aktiver Zone zeigen die dickeren QWs eine deutlich geringere Effizienz bei Raumtemperatur. b) Die Ursache dafür ist im piezoelektrischen Feld zu sehen, das mit steigender QW-Dicke zu einer deutlichen Reduzierung des Überlapps von Elektronen- und Loch-Wellenfunktion führt.

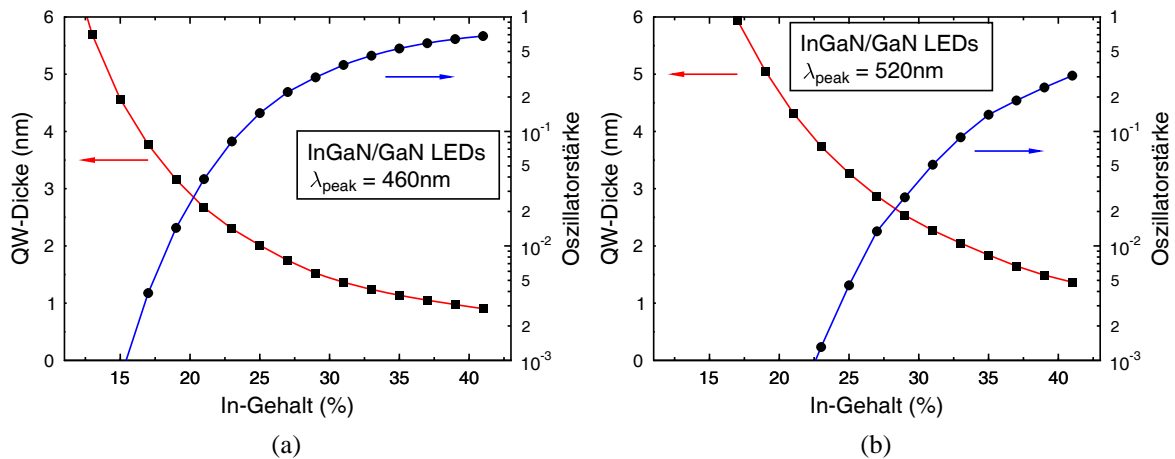
dung 6.5(c) gezeigten Beispiel verdeutlicht werden. Für eine LED mit einer Emissionswellenlänge von 460 nm wäre ein QW mit einer Dicke von 2,5 nm und einem In-Gehalt von 22% notwendig. Für diese Struktur ergibt sich eine Oszillatorstärke von 0,06. Um auf eine Emissionswellenlänge von 520 nm zu kommen, kann sowohl der In-Gehalt als auch die QW-Dicke variiert werden. Für den Fall, dass der In-Gehalt konstant bleibt, muss die QW-Dicke auf 4 nm vergrößert werden. Dabei würde die Oszillatorstärke allerdings um fast zwei Größenordnungen auf einen Wert von 0,001 absinken. Für den Fall, dass die QW-Dicke bei 2,5 nm konstant gehalten wird, müsste der In-Gehalt auf 29% zunehmen. Dadurch würde es lediglich zu einer Abnahme der Oszillatorstärke um den Faktor 2 auf 0,03 kommen. Das Ergebnis der Rechnungen lässt sich daher wie folgt zusammenfassen: für hohe Effizienzen im grünen Spektralbereich sind dünne QWs mit hohem In-Gehalt und (gleichbleibend) hoher Qualität erforderlich.

In diesem Zusammenhang ist der letztgenannte Punkt, die strukturelle Qualität der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs von entscheidender Bedeutung. Die Rechnungen legen einen "perfekten QW" mit atomar glatten Grenzflächen zu Grunde. Inwieweit diese Annahme auch für hoch In-haltige QWs noch gewährleistet ist, oder ob mit steigendem In-Gehalt zunehmende Grenzflächenrauigkeiten und die Bildung von Defekten aufgrund der zunehmenden Verspannung entscheidenden Einfluss haben, ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

6.3 In-Einbau beim MOVPE Wachstum

In diesem Kapitel sollen verschiedene Punkte, die für das Wachstum hoch In-haltiger $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten wichtig sind, besprochen werden. Dabei stehen verschiedene Fragen im Vordergrund. So ist zu klären:

1. Wie kann der In-Gehalt in den QWs erhöht werden?
2. Welche weiteren Wachstumsparameter spielen eine Rolle?
3. Wie ändert sich die strukturelle Qualität der QWs mit steigendem In-Gehalt?



blaue LED: 460nm Emissionswellenlänge

QW: 2,5nm, 22% In
Oszillatorstärke: 0,06

größere QW-Dicke

größerer In-Gehalt

grüne LED: 520nm

QW: 4,0nm, 22% In
Oszillatorstärke: 0,001

QW: 2,5nm, 29% In
Oszillatorstärke: 0,03

(c)

Abbildung 6.5: Notwendige QW-Dicke bei gegebenem In-Gehalt, um eine Emissionswellenlänge von 460 nm (a) und 520 nm (b) zu erreichen. Zusätzlich ist für alle Kombinationen von QW-Dicke und In-Gehalt die berechnete Oszillatorstärke eingezeichnet. c) Wege von blau nach grün: beide dargestellten Möglichkeiten führen zu einer Abnahme der Oszillatorstärke. Die Abnahme der Oszillatorstärke aufgrund des piezoelektrischen Felds kann nur bei dünnen QWs minimiert werden. Damit wird deutlich: hohe Effizienzen im Grünen erfordern dünne QWs mit hohem In-Gehalt.

4. Kann man auch bei steigendem In-Gehalt atomar glatte Grenzflächen erreichen?
5. Gibt es Limitierungen für den In-Einbau?

6.3.1 Schwierigkeiten bei der Realisierung hoch In-haltiger Schichten

Bei der Herstellung hoch In-haltiger Schichten ergeben sich einige Probleme. An erster Stelle ist dabei die Mischungslücke zu nennen, die nach theoretischen Berechnungen im ternären $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -System auftreten sollte. So fanden Ho und Stringfellow, dass bei einer typischen Wachstumstemperatur von 800°C, die Löslichkeit von InN in GaN bei weniger als 6% liegt [246]. Matsuoka berichtet in diesem Zusammenhang von einer Temperaturabhängigkeit der Mischungslücke im $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, die bei $T_{gr} = 800^\circ\text{C}$ ebenfalls weite Bereiche des Zusammensetzungsbereichs abdeckt

[247]. Allerdings widersprechen viele experimentelle Ergebnisse, in denen Schichten mit höherem In-Gehalt realisiert wurden, diesen Rechnungen. Experimentell konnte bisher nicht bestätigt werden, dass im $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -System eine Mischungslücke auftritt. Ein Grund dafür kann die durch Karpov theoretisch vorhergesagte Unterdrückung der Phasenseparation aufgrund der elastischen Verspannung der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten auf GaN sein [248].

Ein weiterer Effekt, der für das $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Wachstum von Bedeutung sein kann, ist der von Hiramatsu et al. beobachtete "composition pulling effect" [249]. Beim heteroepitaktischen Wachstum von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ auf GaN- und AlGaN-Pufferschichten finden die Autoren im Bereich der Grenzfläche InGaN-Schichten hoher kristalliner Qualität, die allerdings einen sehr geringen In-Gehalt besitzen. Mit steigender Schichtdicke kommt es dann zur Abnahme der Schichtqualität bei gleichzeitigem Anstieg des In-Gehalts. Als Ursache wird die Verspannungsenergie genannt, die für einen Ausschluss der In-Atome aus dem $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Gitter im Anfangsstadium des Wachstums sorgen soll. Die abrupte Zunahme des In-Gehalts scheint dabei mit der Relaxation der Schichten sowie der Pitbildung zusammenzuhängen. Auch Scholz et al. berichten von einem verspannungsabhängigen In-Einbau [105]. Sie beobachten gleichfalls geringere In-Gehalte für das Wachstum verspannter Schichten.

Für das Wachstum von QW-Strukturen mit typischen Dicken von 1,5 nm bis 5 nm ist allerdings schon das genaue Verständnis des Wachstums der ersten Monolagen von Bedeutung. Zusätzlich müssen die Schichten verspannt auf der Unterlage aufwachsen. Sollte es bei hohen In-Gehalten schon zur Relaxation der dünnen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten kommen, würden die so zusätzlich erzeugten Defekte zur Abnahme der Effizienz der LED-Strukturen führen. Für das MBE-Wachstum konnte gezeigt werden, dass die Wachstumsoberfläche je nach Polarität und eingestellten Flussverhältnissen mit ein bis zwei Lagen atomarem Indium bedeckt ist [250]. Dies wurde in der Literatur als "surface segregation effect" bezeichnet. Auch für das MOVPE-Wachstum gibt es Untersuchungen, die von einer Wachstumsverzögerung beim $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Wachstum berichten [251]. Die Autoren folgern aus Ihren Messungen, dass die GaN-Oberfläche erst mit einer Lage von In-Atomen bedeckt sein muss, damit es im folgenden zum Wachstum der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs kommt. Je nach Wachstumstemperatur kommt es dann beim Übergang vom $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QW-Wachstum zum Wachstum der GaN-Barrieren zu einer Reaktion der auf der Oberfläche verbliebenen Indium-Atome mit dem Barrierenmaterial und somit zu einer effektiven Vergrößerung der QW-Dicke.

6.3.2 Einfluss der Wachstumstemperatur

Wie schon in Abschnitt 5.1.1 angesprochen, kann der In-Gehalt in den Schichten durch eine Absenkung der Wachstumstemperatur erhöht werden. Dieser Zusammenhang wurde bereits in den frühen Arbeiten zum $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Wachstum diskutiert [252]. Dabei spielt insbesondere das Abdampfen von metallischem Indium von der Oberfläche, das den In-Einbau bei hoher Wachstumstemperatur limitiert, eine Rolle.

Abbildung 6.6 zeigt die PL-Spektren einer Serie von SQWs, die bei gleicher Wachstumszeit, aber unterschiedlicher Wachstumstemperatur im QW hergestellt wurden. Die Wachstumstemperatur wurde dabei sukzessiv von $T_{gr} = 800^\circ\text{C}$, der Standard-Wachstumstemperatur der aktiven Zone der blauen LED-Strukturen, auf $T_{gr} = 740^\circ\text{C}$ abgesenkt. Es zeigt sich, dass es zu einer deutlichen Rotverschiebung in der Emissionswellenlänge der QWs mit sinkender Wachstumstemperatur kommt. Unter der Annahme, dass die Wachstumsrate des QWs nicht von der Temperatur abhängt, muss die Rotverschiebung aus einem höheren In-Gehalt des QWs resultieren. Neben der Rotverschiebung findet man allerdings auch eine zunehmende Verbreiterung der PL-Linien. Bei der Abnahme der Emissionsenergie von 2,6 eV auf 2,0 eV kommt es fast zu einer Verdopplung

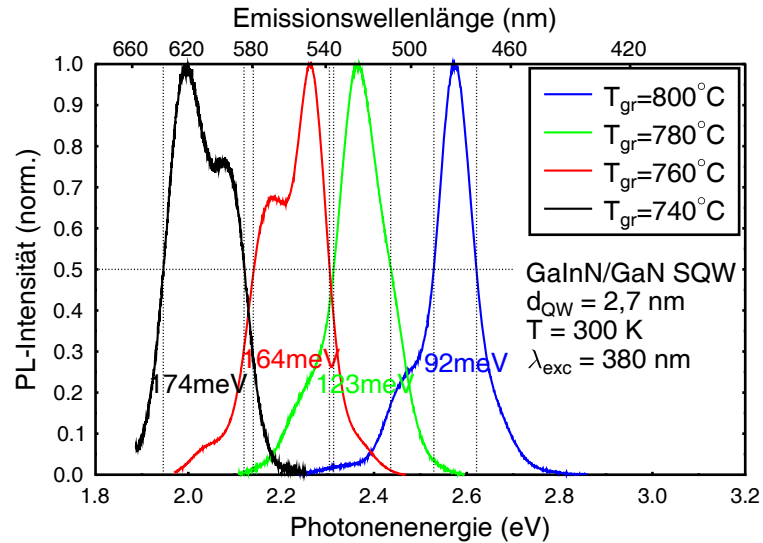


Abbildung 6.6: Raumtemperatur PL-Daten einer Serie von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -SQWs, die bei unterschiedlicher Wachstumstemperatur, aber gleicher Wachstumszeit hergestellt wurden. Mit sinkender Wachstumstemperatur kommt es zu einer deutlichen Rotverschiebung der Peakposition.

der PL-Halbwertsbreite. Dadurch werden die PL-Spektren mit sinkender Emissionsenergie zunehmend durch Fabry-Perot-Interferenzen geprägt.

Der Zusammenhang zwischen Wachstumstemperatur und In-Gehalt ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Dabei sind verschiedene "Arten" von Proben im Diagramm eingezeichnet. So wurde der In-Gehalt von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -MQWs und von dicken $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten (20-30 nm) aus Röntgenmessungen bestimmt. Für SQWs, die mit XRD nicht untersucht werden können, wurde der In-Gehalt aus PL-Messungen abgeschätzt. Unter hoher Anregungsleistung, die im Bereich einiger MW/cm^2 lag, sind die internen elektrischen Felder im QW abgeschirmt. Aus der Übergangsenergie kann dann unter Vernachlässigung der Quantisierung der In-Gehalt der QWs bestimmt werden. Während oberhalb von $T_{gr} = 850^\circ\text{C}$ fast kein Indium in die Schichten eingebaut wird, kommt es unterhalb dieser Temperatur zu einem deutlichen Anstieg der Indiumkonzentration. Man erkennt, dass es scheinbar zwei verschiedene Typen von Proben gibt. Vor allem bei den dicken $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten, aber auch bei einigen MQW-Strukturen kommt es schon zu einer Sättigung der Indiumkonzentration bei etwa 23%. Der zweite Probentyp, vor allem SQWs und einige MQWs, zeigt erst eine Sättigung des In-Gehalts bei etwa 30%. Auch für die hier untersuchten Proben spielen offensichtlich die Unterlage und Einflüsse der Verspannung eine Rolle. Die Temperaturabhängigkeit der beiden unterschiedlichen $x_{\text{In}} = f(T)$ -Verläufe lässt sich über ein thermisch aktiviertes Verhalten beschreiben. Dazu wurde folgende Fitfunktion verwendet:

$$x_{\text{In}}(T) = \frac{a}{1 + b \cdot \exp(c/kT)} \quad (6.4)$$

Dabei sind a und b Fitparameter, c entspricht einer Aktivierungsenergie für den In-Einbau beziehungsweise die In-Desorption. Man geht davon aus, dass der In-Einbau bei hohen Temperaturen durch die Zerlegung der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten limitiert wird. Bei diesem Prozess kommt es zu einem Aufbrechen der Bindungen zwischen N und In/Ga, die an der Oberfläche verbleibenden Metallatome können, wenn sie nicht mehr in die Schicht eingebaut werden, abdampfen. Die Ga-N Bindung ist im Bereich des starken Abfalls der In-Konzentration zwischen $T_{gr} = 800^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$ noch stabil. Andererseits ist auch der N_2 - und der Ga-Dampfdruck über GaN kleiner als der N_2 -

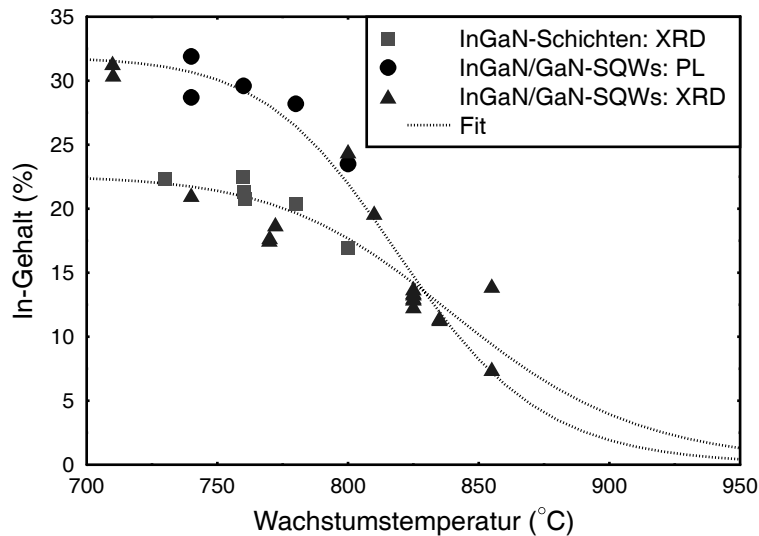


Abbildung 6.7: Zusammenhang zwischen Wachstumstemperatur und In-Gehalt der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten. Der In-Gehalt wurde für dicke $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten und MQWs mittels XRD bestimmt. Für die SQWs wurde der In-Gehalt aus PL-Messungen unter hoher Anregungsleistung abgeschätzt.

und der In-Dampfdruck über InN. Mit steigender Temperatur wird es also vermehrt zum Aufbrechen der In-N Bindungen und zum anschließenden Abdampfen von In kommen, während die Ga-N Bindungen weiterhin stabil sind. Dies führt zur beobachteten Verringerung der In-Konzentration mit steigender Wachstumstemperatur.

Fittet man jetzt die experimentellen Daten mit dem höheren In-Gehalt mit Gleichung 6.4, so ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 3,7 eV. Dieser Wert deckt sich gut mit Literaturdaten von Ambacher et al., die für die Stickstoffdesorption eine Aktivierungsenergie von 3,48 eV für InN und von 3,94 eV für GaN gefunden haben [184]. Diese Ergebnisse legen nahe, dass der limitierende Mechanismus im Aufbrechen der Bindungen und der Desorption von Stickstoff begründet liegt. Die verbleibenden metallischen In-Atome können dann nicht mehr in die Schicht eingebaut werden. Über die Aktivierungsenergie der In-Desorption kann aus den vorliegenden Messungen keine Aussage getroffen werden.

Auf der anderen Seite wirft die Sättigung des In-Gehalts bei niedrigen Wachstumstemperaturen sofort die Frage auf, wie Schichten mit noch höherem In-Gehalt realisiert werden können¹. Daher soll im folgenden Abschnitt der Einfluss von weiteren Wachstumsparametern, insbesondere dem V/III-Verhältnis, der Wachstumsrate, dem In/Ga-Verhältnis und dem Totaldruck, diskutiert werden.

6.3.3 Optimierung weiterer Wachstumsparameter

In Abbildung 6.8 sind die Tieftemperatur PL-Spektren verschiedener SQWs gezeigt, die mit unterschiedlicher Wachstumsrate und unterschiedlichem V/III-Verhältnis auf identischen GaN-Pufferschichten abgeschieden wurden. Ausgangspunkt dieser Versuche ist Probe BS975 (grün),

¹Neue Experimente, bei denen MQWs mit $T_{gr} < 700^\circ\text{C}$ gewachsen wurden, zeigen, dass In-Gehalte knapp unterhalb von 50% realisiert werden können (siehe dazu Abschnitt 6.6). Allerdings ergibt sich für diese Proben eine Diskrepanz zwischen dem aus XRD-Messungen ermittelten In-Gehalt und der mit PL gemessenen Übergangsenergie. Zur endgültigen Klärung dieser Fragestellungen sind daher weitere Wachstumsexperimente notwendig.

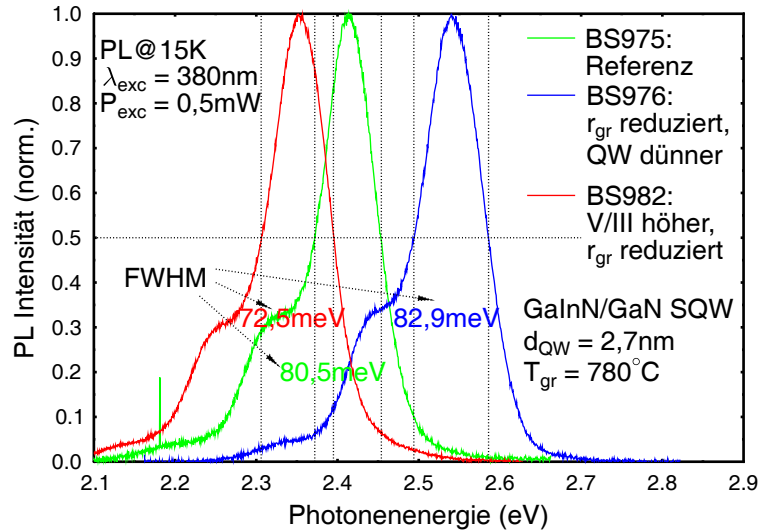


Abbildung 6.8: Einfluss der Wachstumsrate und des V/III-Verhältnisses auf die Emissionsenergie. Für Schichten mit hohem In-Gehalt ist ein hoher Ammoniakfluss / ein hohes V/III-Verhältnis notwendig.

die als Referenzprobe für die weiteren Versuche fungiert. Der QW-Bereich dieser Probe wurde bei einer Temperatur von $T_{gr} = 780^\circ\text{C}$, einem TMIIn-Fluss von 75 sccm, einem TEGa-Fluss von 15 sccm mit einer Wachstumszeit $t_{QW} = 90$ s gewachsen. Im Gegensatz dazu wurde für BS976 (blau) die Wachstumsrate um den Faktor 1/3 reduziert, d.h. sowohl TEGa und TMIIn als auch NH_3 -Fluss wurden um 1/3 zurückgenommen, und im Gegenzug dazu die Wachstumszeit um 1/3 erhöht. Dadurch ergibt sich eine QW-Dicke, die 12,5% unter derer von BS975 liegt. In den PL-Messungen findet man eine Blauverschiebung von etwa 115 meV. Aus den Rechnungen zur Übergangsenergie ergibt sich in guter Übereinstimmung zur Messung eine Blauverschiebung von etwa 100 meV bei einer Reduktion der Schichtdicke von 2,5 nm auf 2,2 nm und gleichbleibendem In-Gehalt von 25%. Aufgrund der im vorigen Kapitel gezeigten starken Abhängigkeit des In-Gehalts von der Reaktortemperatur muss auch die Zusammensetzung der Gasphase in die Überlegungen einbezogen werden. Für BS976 wurde der NH_3 -Fluss reduziert, die Differenz aber durch das N_2 -Trägergas aufgefüllt, um den Gesamtfluss durch den Reaktor konstant zu halten. Die geringere thermische Leitfähigkeit von N_2 im Vergleich zu NH_3 führt aber zu einer höheren Temperatur an der Wachstumsfront. Dies führt dann zu einer Verringerung des In-Gehalts bei BS976. Durch diesen Effekt lässt sich auch die im Vergleich zu den Rechnungen größere experimentell gefundene Blauverschiebung verstehen.

Zur besseren Bewertung des In-Einbaus müssen allerdings nominell gleich dicke QWs miteinander verglichen werden. Dazu wurde in einem weiteren Versuch eine Probe (BS982, rot) mit reduzierter Wachstumsrate und verlängerter Wachstumszeit (Parameter wie bei BS976), aber mit erhöhtem NH_3 -Fluss (wie bei BS975) gewachsen. In der PL findet man für diese Probe eine Übergangsenergie, die im Vergleich zu beiden Vorgängerproben deutlich rotverschoben ist. Zusätzlich beobachtet man trotz der Rotverschiebung der PL-Linie eine signifikante Verringerung der Linienbreite für diese Probe. Beides zeigt, dass unter diesen Wachstumsbedingungen mehr In homogener in die Schichten eingebaut wird. Um eine Rotverschiebung von 200 meV bei einer konstanten QW-Dicke von etwa 2,2 nm zu erreichen, ist eine Erhöhung des In-Gehaltes von etwa 5% notwendig. Dieses Verhalten kann folgendermaßen verstanden werden: im Falle einer hohen Stickstoff-Desorptionsrate kann es zu einer Situation kommen, in der Stickstoff nicht mehr ausreichend an

Tabelle 6.1: In-Gehalte dicker $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten, die alle bei $T_{gr} = 760^\circ\text{C}$ auf identisch gewachsenen GaN-Pufferschichten abgeschieden wurden. Variiert wurde der Gesamtfluss (und damit das V/III-Verhältnis) und der Totaldruck im Reaktor. Die In-Gehalte und Relaxationsgrade wurden aus XRD-Messungen bestimmt.

	Gesamtfluss	Totaldruck	x_{In}	Relaxationsgrad
BS1117	4,8 slpm	200 mbar	20,8 %	32,9 %
BS1119	5,6 slpm	200 mbar	21,3 %	19,8 %
BS1121	6,0 slpm	200 mbar	21,3 %	16,0 %
BS1127	6,0 slpm	150 mbar	22,3 %	13,4 %
BS1154	6,0 slpm	100 mbar	22,5 %	9,9 %

der Wachstumsoberfläche vorhanden ist. Die Zerlegung der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht läuft dann schneller ab. Somit ist der effektive In-Einbau in die Schichten deutlich erschwert. Die besten Resultate bezüglich des In-Einbaus in die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs wurden daher konsequenterweise bei niedrigen Wachstumsraten und hohem NH_3 -Fluss erreicht. Dieser Aspekt wird mit weiter sinkender Wachstumstemperatur immer mehr an Bedeutung gewinnen, da dann die Ammoniakzerlegung als limitierender Faktor zum Tragen kommt.

Weiterhin wurde der Einfluss von Gesamtfluss und Totaldruck auf den In-Einbau untersucht. Dazu wurden $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten mit einer Dicke von etwa 30 nm, die in GaN Barrieren eingebettet waren, als Teststrukturen verwendet. Der Vorteil dieser Teststrukturen war, dass sie sowohl mit PL als auch mit XRD sehr einfach zu charakterisieren waren. Tabelle 6.1 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen. Die angegebenen In-Gehalte und Relaxationsgrade wurden mittels XRD bestimmt. Man sieht, dass es zu einem leichten Anstieg des In-Gehalts mit steigendem Gesamtfluss kommt. Dabei wurde der höhere Gesamtfluss vor allem durch eine Erhöhung des NH_3 -Flusses erreicht. Die beobachtete Zunahme von x_{In} steht daher im Einklang mit den oben gezeigten Ergebnissen für SQWs. Bei abgesenkter Reaktortemperatur kann der In-Gehalt der Schichten durch einen höheren NH_3 -Fluss vergrößert werden. Man erkennt weiterhin, dass diese Schichten teilrelaxiert sind. In der Literatur wird berichtet, dass $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten mit einem In-Gehalt von 10%-12% und einer Dicke von 100 nm noch vollverspannt auf GaN aufwachsen. Allerdings wurden auch dort für Schichten mit einem In-Gehalt im Bereich von 20% Anzeichen einer teilweisen Relaxation beobachtet [105]. Wie bereits in Abschnitt 6.3.1 angesprochen, wurde für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten allgemein eine höhere Materialqualität gefunden, wenn diese vollverspannt waren. Daher kann auch hier der Verspannungsgrad als Kriterium für die Schichtqualität angesehen werden. Es deutet sich an, dass mit steigendem In-Gehalt aufgrund des erhöhten Gesamtflusses auch der Relaxationsgrad abnimmt. Allerdings ist die gemessene Erhöhung des In-Gehalts durch den erhöhten Gesamtfluss kleiner als erwartet. Es wurden erste Versuche durchgeführt, bei denen das Wachstum bei 6 slpm auf die QW- und LED-Strukturen übertragen wurde. Dabei hat sich bisher nur eine Verschlechterung der Ausgangsleistung der LEDs gezeigt. Hierfür ist also eine weitere Optimierung notwendig.

Ein ähnliches Verhalten wie bei der Erhöhung des Gesamtflusses beobachtet man bei Absenkung des Totaldrucks. Mit sinkendem Totaldruck kommt es zu einer leichten Zunahme des In-Gehalts der Schichten und gleichzeitig zu einer Verringerung des Relaxationsgrads. Die Druckabhängigkeit der Zusammensetzung der ternären $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten deutet, in Analogie zum $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Wachstum (siehe dazu [253] und Kapitel 7), auf den Einfluss von Vorreaktionen in der Gasphase hin. Durch eine Verringerung des Reaktordrucks wird der Einfluss von Vorreaktionen verringert,

so dass es zu einem besseren In-Einbau bei höherer Schichtqualität (geringerem Relaxationsgrad) kommen kann.

Es zeigt sich also, dass für hoch In-haltige Schichten neben einer abgesenkten Wachstumstemperatur auch die anderen Wachstumsparameter angepasst werden müssen. Dazu ist es notwendig, parallel zur Absenkung der Wachstumstemperatur das V/III-Verhältnis zu steigern. Sowohl eine Erhöhung des Ammoniakflusses, als auch eine Absenkung der Gruppe III-Flüsse, also eine Reduzierung der Wachstumsrate, führen bei abgesenkter Reaktortemperatur zur Verbesserung der Schichten. Da die Höhe des NH_3 -Flusses durch die Anlage limitiert ist und ein zu hoher NH_3 -Verbrauch auch aus Kostengründen nicht erwünscht ist, bleibt bei niedriger Reaktortemperatur lediglich die Reduktion der Wachstumsrate als Optimierungsparameter. Die Ergebnisse stehen in sehr gutem Einklang zum InN-Wachstum, für das typischerweise V/III-Verhältnisse im hohen 10^5 -Bereich verwendet werden [254, 255]. Zudem haben die Wachstumsversuche gezeigt, dass für dickere $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten auch die Verringerung des Totaldrucks im Reaktor hilfreich sein kann. Allerdings konnten diese Ergebnisse bisher noch nicht auf QW-Strukturen übertragen werden. Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse der Wachstumsoptimierung und deren Einfluss auf die Effizienz und die optische Qualität der QWs und LEDs vorgestellt werden.

6.4 Qualität und Effizienz grüner QWs und LEDs

6.4.1 Die PL-Linienbreite als Homogenitätsmaß

Bereits in Abschnitt 4.4.2 wurde gezeigt, dass die PL-Linienbreite der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs sowohl von der Qualität der QWs (Homogenität der In-Verteilung, Fluktuationen der QW-Dicke), als auch aufgrund des elektrischen Feldes von x_{In} und d_{QW} selbst abhängig ist. Die Basis der folgenden Überlegungen bildet Gleichung 4.6. Danach führt sowohl ein steigender In-Gehalt, als auch eine Zunahme in der QW-Breite zu einer Vergrößerung der Linienbreite der Übergänge. Da eine Vergrößerung der Emissionswellenlänge ebenfalls sowohl durch die Zunahme des In-Gehalts als auch durch die Zunahme der QW-Dicke erreicht werden kann, ist es äußerst schwierig, den Einfluss der beiden Effekte auf die Halbwertsbreite zu trennen.

Wie bereits im Abschnitt zur Lokalisierungsenergie erwähnt, konnte für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs mit niedrigem In-Gehalt gezeigt werden, dass die relativen Fluktuationen des In-Gehalts etwa 10% betragen, während die Fluktuationen der QW-Dicke im Bereich einer halben c -Gitterkonstante liegen [202]. Unter der Annahme, dass sich diese Ergebnisse auch auf Schichten mit höherem In-Gehalt übertragen lassen, soll im Weiteren die Änderung der Linienbreite mit steigender Emissionswellenlänge diskutiert werden. Wachstumstechnische Überlegungen verdeutlichen, dass diese Annahme durchaus sinnvoll ist. Zum einen kann davon ausgegangen werden, dass die Fluktuationen der QW-Dicke maßgeblich durch die Rauigkeit der Unterlage gegeben sind, auf die der QW gewachsen wird. Alle im Weiteren gezeigten Messungen wurden an SQWs durchgeführt, bei denen der QW auf einer Vorbarriere bei gleicher T_{gr} gewachsen wurde. Mit der Wachstumstemperatur der QWs wurde damit auch die Wachstumstemperatur der Vorbarriere angepasst. Bisher gibt es keine Anzeichen dafür, dass dies die morphologische Qualität und damit die Rauigkeit der Vorbarriere entscheidend ändert. Dennoch kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, dass bei abgesenkter Temperatur auch höhere Rauigkeiten in der Vorbarriere auftreten. Die zweite Annahme bezüglich einer gleichbleibenden relativen Fluktuation im In-Gehalt erscheint ebenfalls sinnvoll. Mit der Zunahme des In-Gehalts kommt es aufgrund der größeren statistischen Fluktuation der Zusammensetzung des QWs auch absolut zu größeren Variationen im In-Gehalt. Mit dem

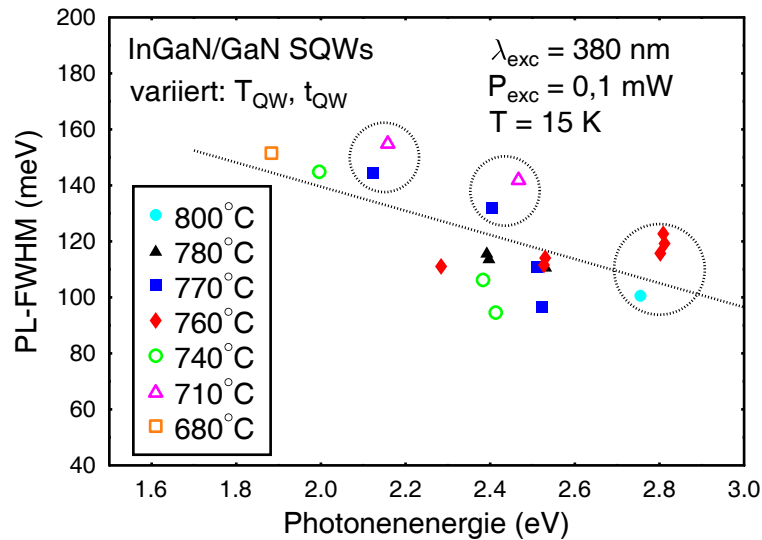


Abbildung 6.9: Änderung der PL-Linienbreite in Abhängigkeit der Emissionsenergie für verschieden gewachsene SQW-Strukturen. Die FWHM wurde durch einen Fit an die PL-Daten bei $T = 15$ K und niedriger Anregungsleistung (0,1 mW) bestimmt.

Ziel einer möglichst homogenen In-Verteilung, d.h. wenn verhindert werden kann, dass Effekte wie clustern oder Phasenseparation auftreten, kann man in einer ersten Näherung davon ausgehen, dass die relative Variation des In-Gehalts gleich bleibt.

Qualitative Auswertung der Linienbreiten

In Abbildung 6.9 sind die Halbwertsbreiten verschiedener SQWs in Abhängigkeit ihrer Emissionswellenlänge dargestellt. Die untersuchten Proben unterscheiden sich sowohl in ihrem In-Gehalt, als auch in ihrer QW-Dicke. Zur Auswertung wurden die PL-Spektren bei tiefer Temperatur und niedriger Anregungsleistung herangezogen. Unter diesen Messbedingungen können die Auswirkungen der temperaturabhängigen Linienverbreiterung und der Abschirmung des elektrischen Felds bei hohen Ladungsträgerdichten minimiert werden. Die Halbwertsbreiten wurden dann durch einen Gauß-Fit bestimmt, wobei zwei Phononrepliken sowie Fabry-Perot Interferenzen im Fit ebenfalls berücksichtigt wurden. Man beobachtet, wie erwartet, eine Zunahme der Halbwertsbreite mit sinkender Emissionsenergie.

Für $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten, die vollverspannt auf GaN-Pufferschichten gewachsen wurden, konnte gezeigt werden, dass die PL-Halbwertsbreite mit steigendem Al-Gehalt im Bereich von $x_{\text{Al}} = 5\%$ bis etwa 50% nahezu linear ansteigt [256]. Die Zunahme der Linienbreite konnte für diese Proben durch die rein statistisch bedingte Zunahme der Kompositionsfluktuationen erklärt werden. Im Gegensatz dazu gab es für die ternären $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten eines $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs viele TEM-Untersuchungen, die zeigen, dass sich die In-Atome nicht rein statistisch verteilen. Stattdessen wurde berichtet, dass es zur Bildung von Bereichen mit hohem In-Gehalt in einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Matrix mit niedrigerem In-Gehalt [257] oder sogar zur Bildung von InN-clustern kommt [258]. Wie bereits in Abschnitt 2.4 erwähnt, konnten Smeeton et al. jedoch später zeigen, dass viele dieser Ergebnisse auf Schäden am QW durch den Elektronenbeschuss zurückgeführt werden können [158]. Zur Klärung der Frage der lokalen In-Verteilung in hocheffizienten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs ($x_{\text{In}} = 0,19$) haben Galtrey et al. Untersuchungen durchgeführt, die die 3-dimensionale Bestimmung der chemischen Zusammensetzung auf einer Skala von nm zulassen

und dabei ohne den Beschuss mit hochenergetischen Elektronen auskommen [259]. Die Ergebnisse zeigen eine Binomialverteilung der Zusammensetzung des QWs und geben keine Hinweise auf nichtstatistische Kompositionsfluktuationen. Daher wird im folgenden auch die Verteilung der In-Atome innerhalb der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs als rein statistisch betrachtet.

Für die hier untersuchten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs muss allerdings zusätzlich noch der Effekt des elektrischen Felds berücksichtigt werden. Am interessantesten ist dabei die Frage, wie sich die Halbwertsbreite bei gleicher Emissionswellenlänge in Abhängigkeit von In-Gehalt und QW-Dicke verändert. Für QWs mit der Dicke $d_{QW,i}$ und dem In-Gehalt $x_{In,i}$ gilt nach Gleichung 4.6 unter Vernachlässigung der Fluktuation der Quantisierungsenergien (und der vereinfachenden Annahme, dass die einzelnen Größen einfach addiert werden können):

$$\delta E_{ph}(x_{In,i}, d_{QW,i}) = \delta E_{g,QW,i} + e \cdot d_{QW,i} \cdot \delta F_{In,i} + e \cdot F_{In,i} \cdot \delta d_{QW,i} . \quad (6.5)$$

Vergleicht man jetzt die einzelnen Terme unter der Annahme gleicher Emissionsenergie, d.h. es gilt:

$$x_{In,1} > x_{In,2} \quad \text{und} \quad d_{QW,1} < d_{QW,2} , \quad (6.6)$$

so erhält man:

$$\delta E_{g,QW,1} > \delta E_{g,QW,2} , \quad (6.7)$$

$$e \cdot d_{QW,1} \cdot \delta F_{In,1} \simeq e \cdot d_{QW,2} \cdot \delta F_{In,2} , \quad (6.8)$$

$$F_{In,1} \cdot \delta d_{QW,1} > F_{In,2} \cdot \delta d_{QW,2} . \quad (6.9)$$

Tendenziell erwartet man also unter den oben genannten Voraussetzungen, dass die Linienbreite von dünneren QWs mit höherem In-Gehalt oberhalb derer liegt, die für dickere QWs mit niedrigerem In-Gehalt gefunden wird. Für einige der untersuchten Proben wurde dieser Trend auch experimentell bestätigt (siehe dazu die eingekreisten Proben in Abbildung 6.9). Man sieht also, dass die PL-Linienbreite bei gegebener Emissionswellenlänge alleine noch kein Maß für die optische Qualität der QWs ist. Daher benötigt man die im folgenden Abschnitt gezeigte quantitative Auswertung der Halbwertsbreiten.

Quantitative Auswertung der Linienbreiten

Für eine quantitative Auswertung ist es notwendig, die einzelnen Beiträge zur Linienbreite explizit zu berechnen. Dabei muss beachtet werden, dass die unabhängigen Terme quadratisch addiert werden. Für die Linienbreite ergibt sich dann [260]:

$$FWHM = 2,36 \cdot \delta E_{ph} = 2,36 \cdot \sqrt{(e \cdot F \cdot \delta d_{QW})^2 + (e \cdot d_{QW} \cdot \delta F + \delta E_g)^2} \quad (6.10)$$

$$= 2,36 \cdot \sqrt{\left(\delta E_g + e \cdot d_{QW} \cdot F \cdot \frac{\delta x}{x}\right)^2 + (e \cdot F \cdot \delta d_{QW})^2} \quad (6.11)$$

Der erste Term, die statistischen Fluktuationen der Bandlücke δE_g , wird durch die Legierungsverbreiterung hervorgerufen. δE_g kann in Analogie zu dem von Schubert et al. eingeführten, und auf $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ angewendeten, Modell bestimmt werden [261]. Dabei ist die statistische Besetzung der Kationenplätze durch Ga- und In-Atome verantwortlich für die Unordnung, die dann von den strahlend rekombinierenden Exzitonen gesehen wird. Das dabei zu berücksichtigende Exzitonen-volumen V_{exc} berechnet sich nach:

$$V_{exc} = \frac{4}{3} \pi a^{*3} , \quad \text{mit} : a^* = \frac{\epsilon_r}{\mu/m_0} \cdot a_B . \quad (6.12)$$

Es sind a^* der Exzitonenbohradius, μ die reduzierte effektive Masse des Exzitons, ϵ_r die Dielektrizitätszahl der Legierung und a_B der Bohrradius (siehe Abschnitt 2.1.3). Sowohl $\epsilon_r(x)$ als auch $\mu(x)$ können durch lineare Interpolation zwischen den Werten der binären Komponenten bestimmt werden. Für die effektiven Massen werden folgende Werte eingesetzt: $m_{e,GaN} = 0,2 m_0$, $m_{h,GaN} = 1,0 m_0$, $m_{e,InN} = 0,07 m_0$ und $m_{h,InN} = 0,5 m_0$. Für die statische Dielektrizitätszahl wird sowohl für GaN als auch für InN der Wert von 9,5 verwendet [262]. Damit erhält man einen kompositionsabhängigen Exzitonenbohradius von 30 Å für GaN und von 82 Å für InN.

Die mittlere Anzahl von In-Atomen innerhalb des Exzitonen Volumens ergibt sich dann aus der Kationendichte k zu $x \cdot k \cdot V_{exc}$, wobei die Kationendichte mit dem Volumen der primitiven Elementarzelle des hexagonalen Kristalls V_c verknüpft ist:

$$k = \frac{n_k}{V_c}, \quad V_c = a_0^2(x) \cdot c_0(x) \cdot 0,5 \cdot \sqrt{3}. \quad (6.13)$$

n_k ist hier die Zahl der Kationen im Volumen V_c . Im Fall von hexagonalem GaN und hexagonalem InN gilt $n_k = 2$. Die Gitterkonstanten $a_0(x)$ und $c_0(x)$ der Legierung können nach dem Vegard'schen Gesetz ebenfalls aus der linearen Interpolation der Gitterkonstanten der binären Verbindungen bestimmt werden. Für GaN beziehungsweise InN würde man danach Kationendichten von $4,4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ beziehungsweise $3,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ erhalten. Allerdings muss beachtet werden, dass die untersuchten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs vollverspannt auf der GaN-Unterlage aufgewachsen werden. In diesem Fall vergrößert sich die Kationendichte für pseudomorph gewachsenes InN auf $3,7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Mit den oben beschriebenen Größen kann jetzt die Standardabweichung der Legierungszusammensetzung σ_x über eine Binomialverteilung bestimmt werden. Es gilt nach [261]:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{x \cdot (1 - x)}{k \cdot V_{exc}}}, \quad (6.14)$$

woraus dann die Standardabweichung der Bandlücke σ_{Eg} berechnet werden kann:

$$\sigma_{Eg} = \frac{dE_g}{dx} \cdot \sigma_x. \quad (6.15)$$

Für die Größe $k \cdot V_{exc}$ erhält man etwa 5000 für GaN und 85000 für InN, weshalb die Bedingung $k \cdot V_{exc} \cdot x(1 - x) \gg 10$ im gesamten Kompositionsbereich erfüllt ist. Für diesen Fall kann die Binomialverteilung durch eine Gaußverteilung angenähert werden. Dann gilt für die Linienbreite der einfache Zusammenhang:

$$\delta E_g = 2,36 \cdot \sigma_{Eg}. \quad (6.16)$$

Die Linienbreite, die sich aufgrund rein statistischer Fluktuationen der Besetzung der Kationenplätze ergibt, ist daher:

$$\delta E_g = 2,36 \cdot \frac{dE_g}{dx} \cdot \sqrt{\frac{x \cdot (1 - x)}{k \cdot V_{exc}}}. \quad (6.17)$$

In Abbildung 6.10(a) sind die Ergebnisse der beschriebenen Rechnungen gezeigt. Für die Variation der Bandlücke in Abhängigkeit des In-Gehalts wurde der lineare Zusammenhang aus Gleichung 2.32 verwendet. Dargestellt ist der Verlauf der berechneten Linienbreite als Funktion des In-Gehalts sowohl für den Fall von relaxierten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten als auch für den Fall, dass die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten pseudomorph auf einer GaN-Unterlage aufgewachsen werden. Die Linienbreite ist, wie erwartet, für die binären Verbindungen GaN und InN null, da keine Kompositionsfuktuationen auftreten können. Die maximale Linienbreite liegt etwas oberhalb von 30 meV und

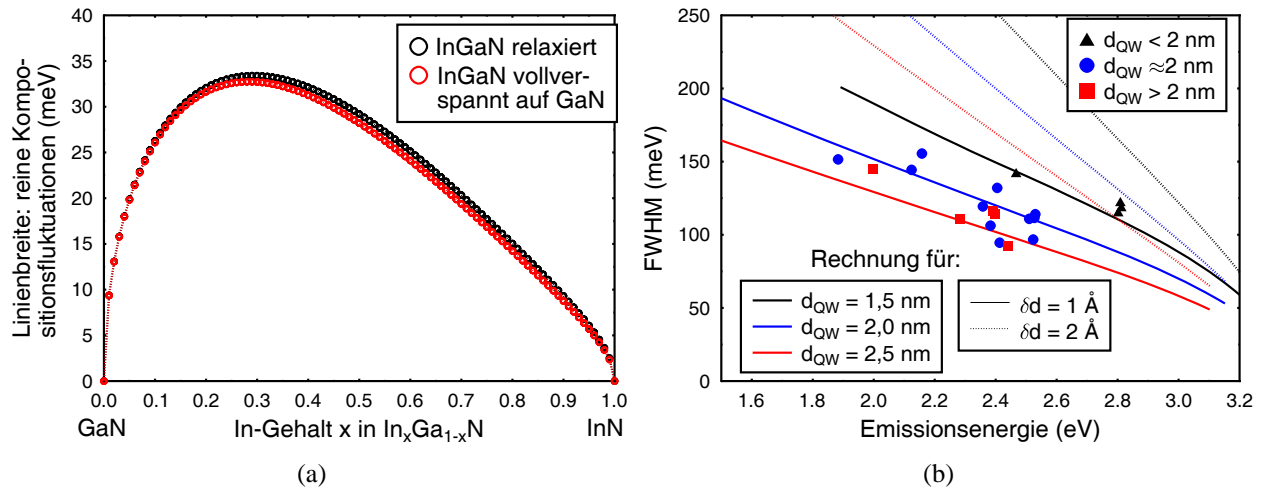


Abbildung 6.10: a) Berechnete Linienbreite, die durch statistisch bedingte Kompositionsfluktuationen bei ternären $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten auftritt. Die Werte sind als untere Abschätzung zu verstehen, da zusätzlich auftretende Inhomogenitäten nicht berücksichtigt sind. b) Vergleich zwischen gemessener Linienbreite und berechneten Werten unter Berücksichtigung von Fluktuationen der Dicke und des elektrischen Feldes.

wird bei einem In-Gehalt von etwa 30% erreicht. Die Hauptursache für die Asymmetrie im Verlauf der Linienbreite liegt im Unterschied der effektiven Massen zwischen GaN und InN. Für die beiden untersuchten Fälle von pseudomorph gewachsenen Schichten und relaxierten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten ergeben sich nur geringe Unterschiede im Verlauf der Linienbreite, da sich auch die Werte der Kationendichte nicht stark unterscheiden.

Im Fall der hier betrachteten QW-Strukturen modifiziert sich δE_g noch leicht. Der Grund dafür ist im Exzitonenvolumen zu sehen. Während in den bisherigen Überlegungen ein kugelförmiges Exzitonenvolumen mit dem Radius a^* betrachtet wurde, ergibt sich im 2D-Fall V_{exc} in einer ersten Näherung aus der QW-Dicke und dem 2-dimensionalen Exzitonradius.

Damit kann die Verbreiterung der PL-Linien aufgrund von Feldfluktuationen jetzt direkt berechnet werden. Der einzige unbekannt Parameter zur Bestimmung der Linienbreite nach Gleichung 6.11 ist die Fluktuation der QW-Dicke δd im letzten Term. In Abbildung 6.10(b) sind die berechneten Werte der Linienbreite für verschiedene QW-Dicken ($d_{\text{QW}} = 1,5 \dots 2,5$ nm) und verschiedene Dickenfluktuationen ($\delta d = 1$ Å, 2 Å) zusammen mit den experimentellen Ergebnissen als Funktion der Emissionsenergie dargestellt. Die experimentellen Daten, die bereits in Abbildung 6.9 gezeigt wurden, sind bei niedriger Temperatur gemessen, sodass die thermische Verbreiterung der PL-Linien weitgehend unberücksichtigt bleiben kann. Zusätzlich wurden die Daten nach ihrer Dicke sortiert, wobei zwischen Proben mit einer Dicke von 2 nm sowie dünneren und dickeren QWs unterschieden wurde. Aus diesem Vergleich können verschiedene wichtige Schlüsse gezogen werden:

1. Die PL-Linienbreite der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs kann sehr gut durch das vorgestellte Modell beschrieben werden, wenn eine Dickenfluktuation im QW von 1 Å angenommen wird. Eine größere Dickenfluktuation kann ausgeschlossen werden, weil dann auch eine stärkere Zunahme der Linienbreite mit sinkender Emissionsenergie auftreten müsste.
2. Es konnte kein Hinweis darauf gefunden werden, dass die QW-Dicke einen Einfluss auf die Dickenfluktuationen der QWs haben. Sowohl für dünnere als auch für dickere QWs können

die Daten mit $\delta d = 1 \text{ \AA}$ beschrieben werden.

3. Bei gleicher Emissionsenergie ist die Linienbreite dünnerer QWs größer als die Linienbreite dickerer QWs. Die Rechnungen bestätigen damit den experimentellen Befund.
4. Die statistischen Kompositionsfluktuationen im $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QW tragen mit einer maximalen Linienbreite von etwa 30 meV nur zu einem kleinen Teil zur Gesamtliniensbreite bei. Der wesentlich größere Teil der Linienbreite wird durch das hohe piezoelektrische Feld erzeugt.

Vor diesem Hintergrund wird ersichtlich, dass die allgemein beobachtete Zunahme der PL-Linienbreite (und damit auch der EL-Linienbreite) mit sinkender Emissionsenergie (steigender Emissionswellenlänge) alleine durch die Zunahme des In-Gehalts in den QWs beziehungsweise durch die Zunahme der QW-Dicke erklärt werden kann. Die entscheidende Größe ist dabei das hohe elektrische Feld innerhalb der QWs. Eine zusätzliche Verschlechterung der strukturellen Qualität der QWs mit steigendem In-Gehalt wird für die hier untersuchten Proben, die unter optimierten Wachstumsbedingungen hergestellt wurden, nicht beobachtet. Eine Abnahme der strukturellen Qualität mit steigendem In-Gehalt würde zu zusätzlichen Fluktuationen der Dicke oder der Zusammensetzung führen. Dies wiederum hätte sich in der Abhängigkeit der Linienbreite von der Emissionswellenlänge zeigen müssen. Insbesondere gibt es für die SQWs unter optimierten Wachstumsbedingungen keine Anzeichen einer Phasenseparation oder einer Teilrelaxation der QWs, da immer nur ein PL-Peak gemessen wurde. Auf die Grenzen der Optimierung in Richtung noch höherer In-Gehalte und noch dünnerer QWs wird in Abschnitt 6.6 genauer eingegangen. Hier spielt die dann einsetzende Relaxation der QWs aufgrund der hohen Verspannungsenergie eine entscheidende Rolle.

Die Linienbreite der dünnsten QWs

In Abbildung 6.11 sind die Tieftemperatur PL-Spektren zweier QW-Dickenserien dargestellt. Für die unter Standardbedingungen gewachsenen SQWs ($t_{QW} = 2:13 \text{ min}$) mit einer nominellen QW-Dicke von 2,4 nm, findet man eine Halbwertsbreite von 135 meV ($T_{gr} = 740^\circ\text{C}$) beziehungsweise 175 meV ($T_{gr} = 700^\circ\text{C}$). Allerdings ergibt sich bei Reduzierung der Wachstumszeit des QWs für beide Probenserien wieder eine Zunahme der Linienbreite. So vergrößert sich die Halbwertsbreite auf 170 meV bei $T_{gr} = 740^\circ\text{C}$ und $d_{QW} = 1,1 \text{ nm}$ beziehungsweise auf 230 meV bei $T_{gr} = 700^\circ\text{C}$ und $d_{QW} = 0,7 \text{ nm}$. Die hier angegebenen Dicken verstehen sich als nominelle Werte unter der Annahme, dass Wachstumsrate und Wachstumszeit linear skalieren.

Der Effekt der Linienbreitenzunahme bei den schmalsten QWs ist auf den Einfluss der Quantisierungsenergie zurückzuführen. In den bisherigen Betrachtungen und den oben gezeigten Rechnungen wurde dieser Einfluss bisher nicht berücksichtigt. Wie aus Gleichung 4.6 hervorgeht, vergrößert sich die Linienbreite zusätzlich durch die beiden Terme $\delta E_{q,e}$ und $\delta E_{q,h}$. Bei dünneren QWs führt schon die Variation der QW-Dicke um eine halbe c -Gitterkonstante zu deutlich größeren Änderungen der Übergangsenergie als bei dickeren QWs (siehe dazu Abbildung 2.9(a)). Bei gleichbleibender Dickenfluktuation muss dies also auch zu einer Zunahme von $\delta E_{q,e}$ und $\delta E_{q,h}$ mit sinkender QW-Dicke führen. Dadurch ergibt sich bezüglich der Linienbreite eine Abweichung von der Linearität für die dünnsten QWs.

Weiterhin findet man für die dünnsten, in Abbildung 6.11 gezeigten, QWs im PL-Spektrum eine charakteristische Doppelpeakstruktur. Unter anderem könnte dies durch Fabry-Perot Interferenzen oder laterale Variationen der Zusammensetzung oder der Dicke des QWs hervorgerufen werden. So wurde bereits für GaAs/AlAs und GaAs/AlGaAs QWs gezeigt, dass diskrete Monolagen-Aufspaltungen in der PL beobachtet werden können [263, 264]. Für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierte QWs

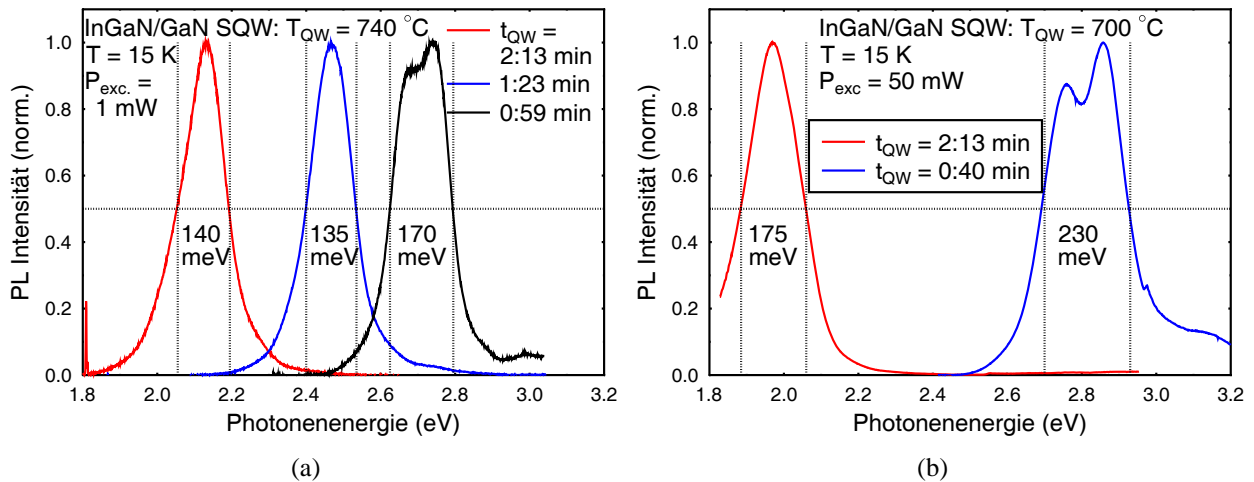


Abbildung 6.11: Tieftemperatur PL-Daten von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -SQWs, die bei 740°C (a) beziehungsweise 700°C (b) gewachsen wurden. Man beobachtet einen Anstieg der Linienbreite sowohl mit zunehmender QW-Dicke als auch bei sehr dünnen QWs. Für beide Probenserien werden die Spektren der dünnsten QWs durch Fabry-Perot-Oszillationen bestimmt.

konnten solche Effekte bisher nicht gezeigt werden. Auch für die hier untersuchten Proben ist davon auszugehen, dass die Aufspaltung der PL-Linien nicht aufgrund einer diskreten Monolagen-Aufspaltung sondern aufgrund von Fabry-Perot Interferenzen auftritt. Diese Annahme stützt sich auf Wachstumsexperimente, bei denen die Dicke der GaN-Pufferschicht variiert wurde. Dabei wurde beobachtet, dass eine Verdopplung der Dicke der GaN-Pufferschicht etwa zu einer Halbierung des Abstandes der beiden PL-Peaks führt. Dieses Verhalten würde man bei einem Fabry-Perot Resonator erwarten, da dort der Abstand zweier Interferenzmaxima umgekehrt proportional zur Länge des Resonators ist. Andererseits sollte eine diskrete Monolagen-Aufspaltung unabhängig von der Dicke der GaN-Pufferschicht sein. Einen weiteren Hinweis, dass es sich hier um Fabry-Perot Oszillationen handelt, liefert der Vergleich mit Abbildung 6.6. Auch dort wurde beobachtet, dass nur in den Spektren der QWs mit den größten Halbwertsbreiten Fabry-Perot Oszillationen auftreten.

Diskussion der Linienbreite einer speziellen Probe

Die Ergebnisse der PL-Messungen an einer außergewöhnlich inhomogenen Probe sind in Abbildung 6.12 dargestellt. In diesem Fall wurde die Linienbreite als Funktion der Emissionswellenlänge bei Raumtemperatur für verschiedene Stellen auf der Probe bestimmt. Die Emission lag am Rand der Probe bei etwa 490 nm und verschob in Richtung Probenmitte bis auf etwa 590 nm . Die Ursache dieser starken Verschiebung liegt sehr wahrscheinlich in einem Temperaturgradienten, der während des Wachstumsversuchs aufgetreten ist. Unter normalen Umständen sind solche starken Inhomogenitäten unerwünscht. Üblicherweise liegen die Verschiebungen von λ_{peak} für QWs, die um 500 nm emittieren, auf einem $2''$ Wafer im Bereich von 10 nm . Allerdings ergeben sich durch diesen einen Wachstumsversuch gleichzeitig viele Informationen über den Verlauf der Linienbreite (und auch der Intensität) in einem sehr großen Wellenlängenbereich. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass die Defektdichte für alle Bereiche der Probe gleich war, während beim Vergleich unterschiedlicher Proben auch immer etwas unterschiedliche Defektdichten auftreten können.

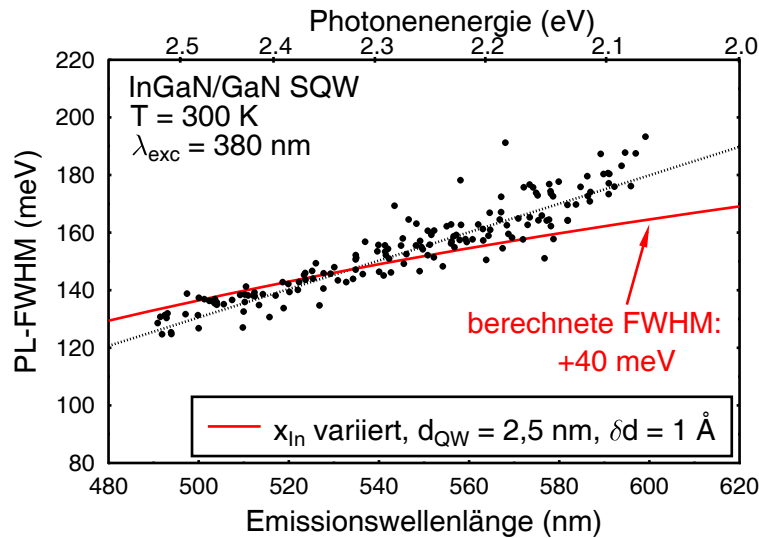


Abbildung 6.12: PL-Linienbreite bei Raumtemperatur als Funktion der Emissionswellenlänge einer speziellen Probe, deren Emission vom Rand bis in die Mitte des Wafers eine ungewöhnlich starke Verschiebung der PL-Emission zeigt. Die berechnete Linienbreite wurde zur Berücksichtigung der thermischen Verbreiterung um 40 meV nach oben korrigiert.

Genau wie in Abbildung 6.10(b) findet man auch für diese Probe einen Anstieg der Linienbreite mit steigender Emissionswellenlänge. Ebenfalls dargestellt ist der Vergleich mit den weiter oben beschriebenen Rechnungen zur Linienbreite unter der Annahme einer konstanten QW-Dicke bei variierendem In-Gehalt. Dabei wurde der Einfluss der thermischen Verbreiterung durch einen konstanten Offset von 40 meV berücksichtigt. Dieser Wert entspricht der typischen Zunahme der PL-Linienbreite bei den hier untersuchten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs bei der Temperaturerhöhung von 15 K auf 300 K (siehe dazu auch [161]). Es zeigt sich, dass die berechnete Linienbreite unter Berücksichtigung der thermischen Verbreiterung wieder sehr gut zu den gemessenen Werten passt. Allerdings ist der Anstieg mit steigender λ_{peak} in den Rechnungen etwas größer als bei den experimentellen Werten. Die angenommene Zunahme des In-Gehalts bei gleichbleibender QW-Dicke beruht auf der Vermutung, dass die Inhomogenität auf dem Wafer durch einen Temperaturgradienten hervorgerufen wird. Durch eine reduzierte Wachstumstemperatur in der Mitte des Wafers würde es dort zu einem erhöhten In-Einbau kommen. Die etwas höhere Zunahme der Linienbreite im Experiment kann dann so interpretiert werden, dass zusätzliche Fluktuationen des In-Gehalts auftreten oder δd für diese Probe etwas oberhalb von 1 Å liegt. Da die Linienbreiten der inhomogenen Probe dennoch weder ungewöhnlich schmal, noch ungewöhnlich breit sind und sich gut durch das vorgestellte Modell beschreiben lassen, kann der Verlauf der Linienbreite dieser Probe als "Eichung" für die Zunahme der FWHM bei steigendem x_{In} und konstanter d_{QW} aufgefasst werden. Die Schwankung der Messpunkte um den linearen Fit ist dann ein Maß für die üblicherweise auftretenden Schwankungen zwischen verschiedenen Proben.

Zusammenfassung: PL-Linienbreite

Fasst man die Ergebnisse der Auswertung der PL-Linienbreiten zusammen, so fällt insbesondere auf, dass die untersuchten SQW-Proben immer nur eine, vom QW herrührende Linie gezeigt haben. Die Zunahme der Linienbreite mit steigender Emissionswellenlänge (abnehmender Emis-

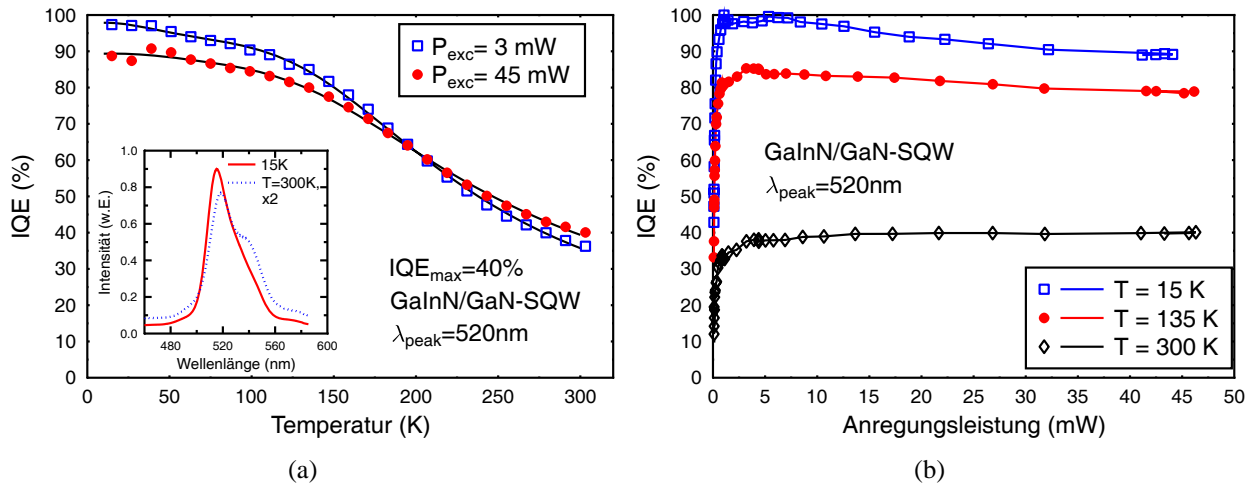


Abbildung 6.13: IQE-Verlauf eines grün emittierenden SQWs (BS1025): a) Temperaturabhängigkeit und b) Leistungsabhängigkeit. Bei Raumtemperatur erreicht man eine Effizienz von 40% bei $\lambda_{peak} = 520 \text{ nm}$.

sionsenergie) kann durch den Einfluss der Fluktuationen von QW-Dicke und In-Gehalt (piezoelektrisches Feld) erklärt werden. In keiner der SQW-Proben wurden trotz der sehr hohen In-Gehalte Effekte wie Phasenseparation oder Relaxation, die sich in den optischen Messungen im Auftreten mehrerer Linien zeigen würden, gefunden.

6.4.2 Effizienz hoch In-haltiger QWs

In Abbildung 6.13 sind die temperatur- und leistungsabhängigen Verläufe der IQE eines SQWs gezeigt, der bei $\lambda_{peak} = 525 \text{ nm}$ emittiert. Es zeigt sich, dass durch die Optimierung der Wachstumsbedingungen auch im grünen Spektralbereich hocheffiziente QWs hergestellt werden können. Für diese Probe (BS1025) wird bei Raumtemperatur eine IQE von 40% erreicht. Vergleicht man die IQE-Verläufe mit den bereits im vorherigen Kapitel gezeigten Ergebnissen für blau emittierende SQWs (siehe Abbildung 5.4(a) beziehungsweise Abbildung 5.9), so findet man eine gute Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Proben. Genau wie bei den blau-emittierenden QW-Strukturen kann der Verlauf der IQE durch den auf drei Aktivierungsenergien beruhenden Arrhenius-Fit (siehe dazu Gleichung 4.12) beschrieben werden. Dabei wird der Fit vor allem durch die beiden kleinsten Aktivierungsenergien bestimmt. So ergeben sich für das gezeigte Beispiel für $E_{A,1}$ und $E_{A,2}$ Werte von 8 meV und 48 meV.

Die Ergebnisse der IQE-Messungen an QWs unterschiedlicher Dicke, aber gleichem In-Gehalt, sind in Abbildung 6.14 dargestellt. Die Proben wurden bei einer Wachstumstemperatur von 760°C beziehungsweise 740°C im QW gewachsen. Nach dem in Abbildung 6.7 gezeigten Zusammenhang entspricht das einem In-Gehalt, der etwas unterhalb von 30% beziehungsweise etwas oberhalb von 30% liegt. Für beide Dickenserien findet man eine Rotverschiebung der Emissionswellenlänge und eine deutliche Abnahme der Effizienz mit steigender QW-Dicke. Die Rotverschiebung ist bei den Proben mit niedrigerer Wachstumstemperatur im QW, also höherem In-Gehalt, größer (Vergleiche BS988, $T_{QW} = 760^\circ\text{C}$, $t_{QW} = 120 \text{ s} \Rightarrow \lambda_{peak} = 553 \text{ nm}$). Auch die Abnahme der Effizienz bei Raumtemperatur scheint für die Proben mit höherem In-Gehalt stärker ausgeprägt zu sein. Beides kann mit einem größeren piezoelektrischen Feld im QW für die Proben mit höherem In-Gehalt erklärt werden.

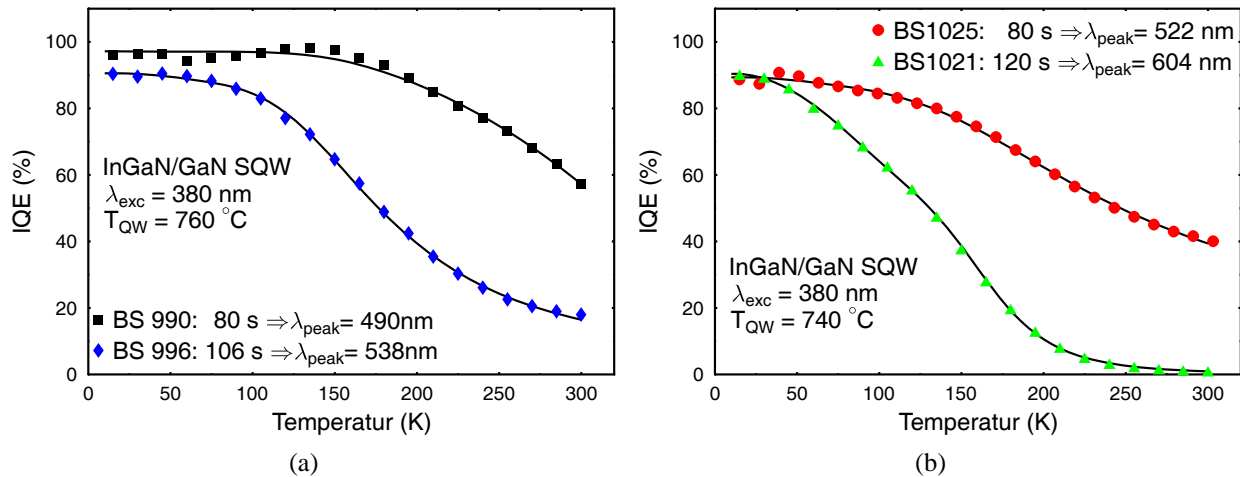


Abbildung 6.14: IQE vs. Temperatur für QWs unterschiedlicher Dicke, die bei $T_{QW} = 760$ °C (a) beziehungsweise $T_{QW} = 740$ °C (b) gewachsen wurden. In allen Fällen führt eine Zunahme der QW-Dicke zur Rotverschiebung der PL-Emission und zu einer Abnahme der Effizienz bei Raumtemperatur.

Interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich von Proben unterschiedlichen In-Gehalts und unterschiedlicher QW-Dicke, die allerdings durch den Einfluss von piezoelektrischem Feld und Quantisierung bei derselben Wellenlänge emittieren. Nach der in Abschnitt 6.2 vorgestellten Optimierungsstrategie für grüne LEDs erwartet man höhere Effizienzen für dünnere QWs. Dies deckt sich mit den in Abbildung 6.15 gezeigten Ergebnissen. Dazu sind die gemessenen Werte der IQE bei Raumtemperatur für verschiedene Proben in Abhängigkeit ihrer Emissionswellenlänge aufgetragen. Im Diagramm wird zwischen QWs verschiedener Dicke unterschieden. Bei gleicher Emissionswellenlänge liegt die Effizienz dünnerer QWs ($d_{QW} = 1,8$ nm) mit größerem In-Gehalt immer oberhalb der Werte, die für Proben mit dickeren QWs ($d_{QW} = 2,7$ nm) aber geringerem In-Gehalt gemessen werden. Diesen Trend beobachtet man über den gesamten untersuchten Wellenlängenbereich. Man sieht weiterhin, dass die IQE für beide Probenserien im Bereich von $\lambda_{peak} = 460$ nm bis 500 nm nahezu konstant bleibt. Oberhalb von $\lambda_{peak} = 500$ nm kommt es dann zum Abfall der IQE. Dieser fällt allerdings für die dünneren QWs mit höherem In-Gehalt geringer aus als für die dickeren QWs mit niedrigerem In-Gehalt. Man erkennt also, dass durch die Optimierung der QWs hinsichtlich höherem In-Gehalt nicht nur der absolute Wert der IQE verbessert werden kann, auch die Stärke des Abfalls der IQE zu größeren Emissionswellenlängen kann minimiert werden. Dennoch zeigt sich auch für diese Strukturen, dass es immer noch zu einem Abfall der IQE kommt. So findet man für die Probe BS1021, die bei einer Emissionswellenlänge oberhalb von $\lambda_{peak} = 600$ nm emittiert, lediglich eine Effizienz von 1% (siehe Abbildung 6.14(b)). Dadurch zeigt sich noch einmal: je grösser der In-Gehalt, desto stärker wird der Einfluss des elektrischen Felds auf die Effizienz. Um höhere Effizienzen auch im Bereich von $\lambda_{peak} = 600$ nm zu erreichen, müssen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs hoher kristalliner Qualität mit In-Gehalten deutlich oberhalb von 30% realisiert werden.

6.4.3 Elektrische Charakterisierung grüner LEDs

Es konnte bereits gezeigt werden, dass durch die Optimierung der QW-Strukturen hohe interne Quantenausbeuten auch im grünen Spektralbereich realisiert werden können. Alle, im vorheri-

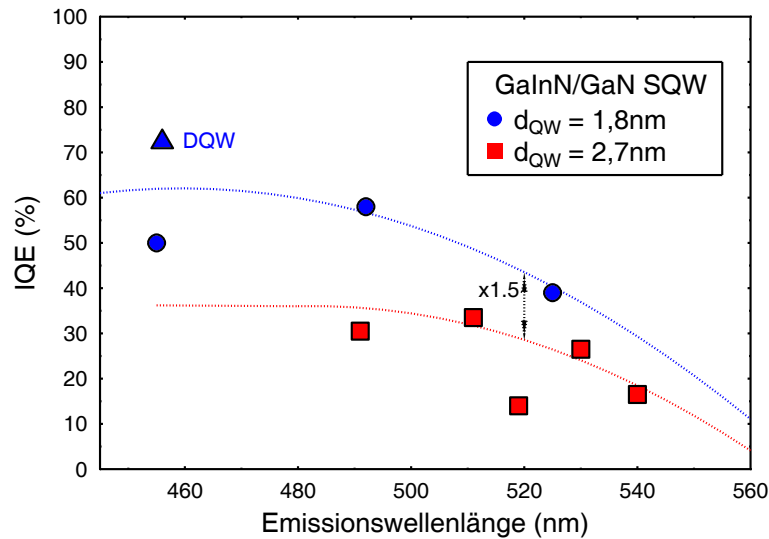


Abbildung 6.15: Abhängigkeit der IQE von der Emissionswellenlänge für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs verschiedener Dicke. Im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich findet man bei gleicher Emissionswellenlänge eine höhere IQE für Proben mit dünnerem QW, aber höherem In-Gehalt. Dieses Verhalten deckt sich mit den Voraussagen des Modells zur Optimierung der Oszillatorstärke von feldbehafteten QWs.

gen Abschnitt zeigten, Proben waren lediglich in der GaN-Pufferschicht n-dotiert, während die Deckschicht undotiert war. Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der grünen LEDs, und vor allem, um zu klären, ob sich die Verbesserung der IQE auch in den elektrischen Messungen bemerkbar macht, wurden einige der optimierten SQWs in der Deckschicht p-dotiert. Das Dotierprofil wurde dabei genau wie bei den blauen LEDs eingestellt.

Abbildung 6.16(a) zeigt die Ergebnisse der Messungen an BS1292, eine bei etwa 520 nm emittierende SQW LED, während in Abbildung 6.16(b) das Foto einer grünen LED mit großflächigem Kontakt gezeigt ist. Die U-I-Kennlinien der grünen LEDs sind vergleichbar mit denen der blau emittierenden LEDs. Allerdings waren diesbezüglich auch keine Unterschiede erwartet worden, da das Dotierprofil der Strukturen nicht verändert wurde und die aktive Zone als solche (In-Gehalt, QW-Dicke) keinen wesentlichen Einfluss auf den p-n Übergang hat. Die LED erreicht eine optische Ausgangsleistung von 2 mW bei einem Strom von 40 mA. Damit ist die gemessene Ausgangsleistung bei BS1292 etwa um den Faktor zwei niedriger als bei den besten blau emittierenden LEDs. Dies deckt sich mit den Messungen der IQE: die erreichten Maximalwerte im Grünen liegen bei 40% während bei $\lambda_{peak} = 460$ nm Werte im Bereich von 70% erreicht werden. Man sieht also, dass die Ergebnisse der IQE-Messungen auch für die grün emittierenden QWs wieder auf die LEDs übertragen werden können.

Allerdings ergeben sich dennoch Unterschiede in der Wellenlängenabhängigkeit der IQE und der optischen Leistung der LEDs, wie Abbildung 6.17 verdeutlicht. In der Abbildung sind zum einen die gemessene optische Leistung bei 40 mA für verschiedene LED-Strukturen und zum anderen die IQE verschiedener $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs aufgetragen. Die Skalierung der Achsen wurde so gewählt, dass die optische Leistung und die IQE bei $\lambda_{peak} = 460$ nm übereinanderliegen. Man erkennt, dass der Abfall der IQE zu größerer Emissionswellenlänge auch in den elektrischen Messungen an den LEDs zu finden ist. Allerdings scheint dort der Abfall früher einzusetzen und deutlich ausgeprägter zu sein. So findet man bei einer Emissionswellenlänge von 545 nm noch eine

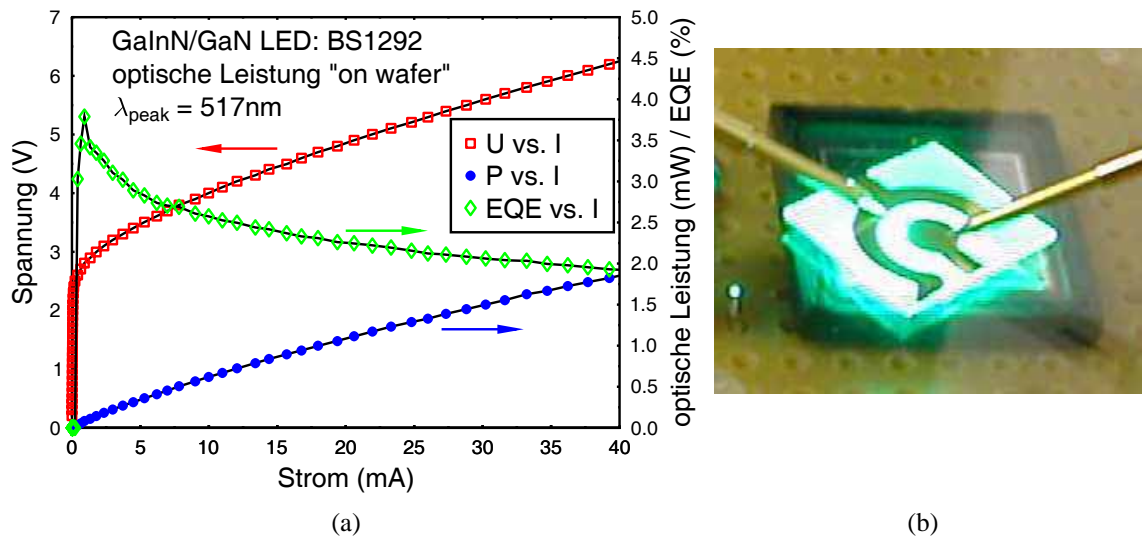


Abbildung 6.16: a) U-I und P-I Kennlinie einer grün emittierenden SQW LED. Es wird eine optische Ausgangsleistung von 2 mW bei einem Strom von 40 mA erreicht. Die elektrischen Kennlinien sind vergleichbar mit denen blau emittierender LEDs. b) Foto einer grünen LED mit spezieller Kontaktgeometrie.

IQE von 19%, während die optische Ausgangsleistung der LEDs fast auf null zurückgegangen ist.

Im folgenden Abschnitt sollen mögliche Gründe für den dramatischen Einbruch der Effizienz im LED-Betrieb aufgezeigt werden. Insbesondere die Stabilität der QWs mit hohem In-Gehalt scheint dabei von besonderer Bedeutung zu sein.

6.5 Temperaturstabilität grüner LEDs

Bereits in Abbildung 5.1 wurde der typische Temperaturverlauf beim Wachstum einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten LED Struktur dargestellt. Es wurde weiterhin gezeigt, dass für hohe In-Gehalte niedrige Wachstumstemperaturen notwendig sind.

Im Gegensatz dazu gibt es verschiedene Gründe, die eine hohe Wachstumstemperatur in der GaN-Deckschicht erfordern. So erreicht man eine effiziente p-Dotierung nur für Wachstumstemperaturen oberhalb von 1000 °C, wie Abbildung 6.18 verdeutlicht. Darin ist der spezifische Widerstand von Mg-dotierten GaN-Schichten dargestellt, die bei veränderter Reaktortemperatur, aber sonst gleichen Bedingungen gewachsen wurden. Man sieht, dass sich die Leitfähigkeit der p-GaN Schichten bei Absenkung der Reaktortemperatur im Bereich zwischen 1190 °C und 1050 °C fast nicht ändert. Unterhalb von $T_{gr} = 1050$ °C kommt es dann aber zu einem dramatischen Anstieg des spezifischen Widerstands. Ein anderer Punkt, der bereits in Abschnitt 5.1.2 angesprochen wurde, betrifft das erwünschte "Zuwachsen" der V-pits, die beim QW-Wachstum entstehen. Auch dafür sind hohe Wachstumstemperaturen in der Deckschicht notwendig.

In dieser Arbeit wurde systematisch untersucht, wie sich eine hohe Temperatur (oberhalb der Zerlegungstemperatur von GaN) auf die optischen Eigenschaften des QWs auswirkt. Dazu wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Zum einen wurde das Temperaturprofil beim Wachstum der Deckschicht variiert. Durch diese Wachstumsexperimente sollte geklärt werden, ob es bei höheren Wachstumstemperaturen zur Degradation des QWs kommt, ob dies verhindert werden kann und wie die notwendigen Temperaturrampen nach dem Wachstum des QWs gewählt werden müs-

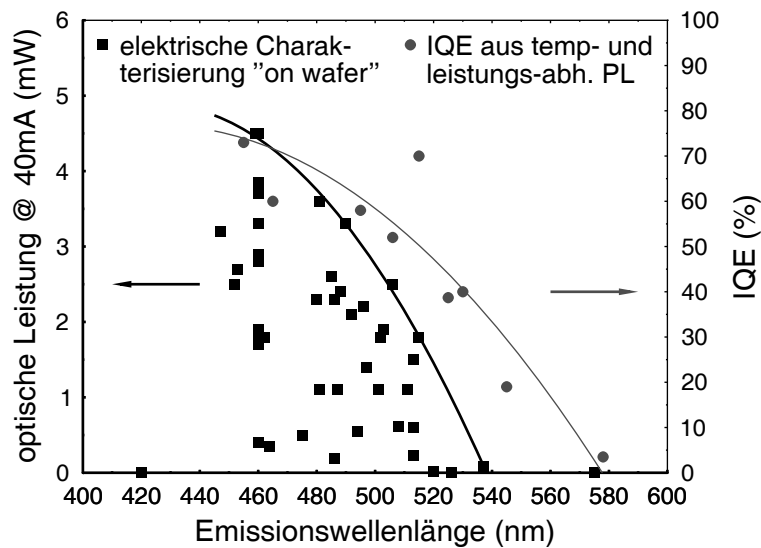


Abbildung 6.17: Vergleich der Wellenlängenabhängigkeit der optischen Ausgangsleistung verschiedener LED-Strukturen und der IQE verschiedener QW-Strukturen. Die Skalierung wurde so gewählt, dass P_{opt} und IQE bei $\lambda_{peak} = 460$ nm übereinander liegen. Der Abfall im grünen Spektralbereich ist bei den elektrischen Messungen deutlich ausgeprägter.

sen. Weiterhin wurden Proben ex-situ in der RTA bei hohen Temperaturen getempert. Einerseits konnte dadurch der Einfluss des Aktivierungsprozesses auf die optischen Eigenschaften untersucht werden. Andererseits waren hierbei auch sehr einfach viele verschiedene Versuche (variierte Temperatur, Zeit) möglich, deren Klärung mit reinen Wachstumsversuchen eine viel zu große Anzahl von Wachstumsexperimenten bedeutet hätte.

6.5.1 Experimentelle Ergebnisse

In-situ Annealversuche

Einen ersten Hinweis auf die Empfindlichkeit des QWs geben die PL-Messungen, deren Ergebnisse in Abbildung 6.19 gezeigt sind. Darin sind die Raumtemperatur PL-Daten zweier $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -SQWs dargestellt, die beide unter identischen Bedingungen bei $T_{QW} = 740$ °C gewachsen wurden. Auch der Spacer wurde in beiden Proben identisch gewachsen. Die Wachstumszeit der Deckschicht ist mit den vorher gezeigten Proben vergleichbar und wurde ebenfalls nicht verändert, lediglich die Endtemperatur der Rampe beim Wachstum der Deckschicht wurde von $T_{gr} = 1000$ °C (BS1297) auf $T_{gr} = 1050$ °C (BS1312) erhöht (siehe Abbildung 6.19(a)). Es zeigt sich, dass es dadurch sowohl zu einer Blauverschiebung als auch zu einer Verbreiterung der Emissionslinie kommt. Beide Effekte müssen mit der strukturellen Qualität des QWs verknüpft sein, wobei verschiedene Szenarien als Ursache vorstellbar sind. Sowohl eine Änderung des In-Gehalts und der QW-Dicke als auch eine lokale Umverteilung der In-Atome oder eine Änderung des Spannungszustands können durch die erhöhte Temperatur in der Deckschicht erzeugt worden sein.

Betrachtet man die Leistungsabhängigkeit der PL-Peaks beider Proben, die in Abbildung 6.20 dargestellt ist, so findet man ebenfalls deutliche Unterschiede. Es ergibt sich zwar wie erwartet für beide Proben eine Blauverschiebung mit steigender Anregungsleistung, wobei die Leistungsabhängigkeit zwischen Laserleistungen von 0,01 mW und etwa 50 mW untersucht wurde. Allerdings

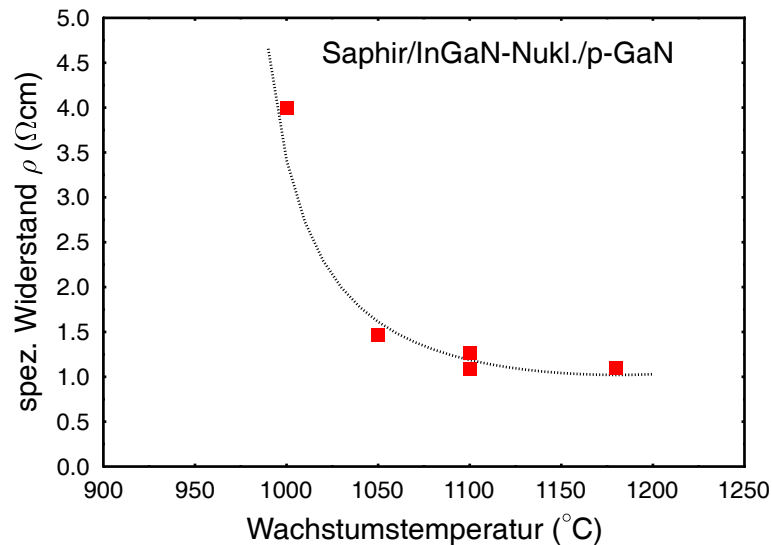


Abbildung 6.18: Abhängigkeit des gemessenen Schichtwiderstands von der Wachstumstemperatur für verschiedene p-GaN Schichten. Zwischen $T_{gr} = 1190\text{ °C}$ und 1050 °C ändert sich der Widerstand kaum, bei niedrigeren Wachstumstemperaturen kommt es jedoch zu einem dramatischen Anstieg von ρ .

ist diese für die Probe mit niedrigerer Wachstumstemperatur in der Deckschicht mit 6 nm etwa um den Faktor zwei kleiner als für die Probe mit höherer Wachstumstemperatur (etwa 13 nm). Eine stärkere Abhängigkeit der Peakposition von der Anregungsleistung erwartet man für Proben mit dickerem QW, da dort der Einfluss des QCSE auch am größten ist. Diese Versuche deuten daher auf eine Reaktion des QW-Materials mit der Barriere hin. Eine solche Reaktion würde zu einer Verbreiterung des QWs führen, wobei nicht unbedingt Auswirkungen auf die Emissionsenergie zu erwarten sind, da sich sowohl In-Gehalt als auch QW-Dicke ändern.

Einen weiteren Hinweis liefert der in Abbildung 6.21 gezeigte Verlauf der Quantenausbeuten in Abhängigkeit der Temperatur für beide Proben. Die IQE bei $T = 300\text{ K}$ liegt für beide Proben aufgrund der großen Emissionswellenlänge und des starken Einflusses des elektrischen Felds unterhalb von 5%. Dabei zeigt die Probe mit niedrigerer Wachstumstemperatur wieder den höheren Wert. Der absolute Unterschied zwischen der Effizienz beider Proben liegt lediglich bei etwa 0,5%. Die relative Verringerung der Effizienz durch die erhöhte Wachstumstemperatur der Deckschicht beträgt allerdings etwa 25%.

In der Literatur finden sich einige Berichte über den Einfluss hoher Temperaturen auf die Qualität und Effizienz von blau oder grün emittierenden QWs und LEDs. Oh et al. haben 5-fach QWs untersucht, bei denen die Wachstumstemperatur in der Deckschicht von 1050 °C auf 900 °C abgesenkt wurde [265]. Da die in dieser Arbeit angegebenen Wachstumstemperaturen sehr wahrscheinlich echte Temperaturen an der Wachstumsoberfläche sind, in unserer Anlage allerdings nur die am Thermoelement eingestellten Temperaturen bekannt sind, kann man davon ausgehen, dass 1050 °C in [265] unseren 1190 °C entsprechen, während die abgesenkte Temperatur von 900 °C etwa den 1050 °C aus Abbildung 6.19 entspricht. Die Autoren finden in XRD und TEM Untersuchungen an den QWs mit niedriger Temperatur in der Deckschicht sehr glatte Grenzflächen und eine homogene In-Verteilung. Durch die Erhöhung der Temperatur in der GaN Deckschicht kommt es zu einer deutlichen Degradation des QWs, die sich in einer Verschlechterung der Qualität der Grenzflächen, einer Abnahme des In-Gehalts im QW, einem Ausschmieren der Übergitterreflexe und einer deutlichen Blauverschiebung der EL-Peakposition bemerkbar macht. Diese Effekte

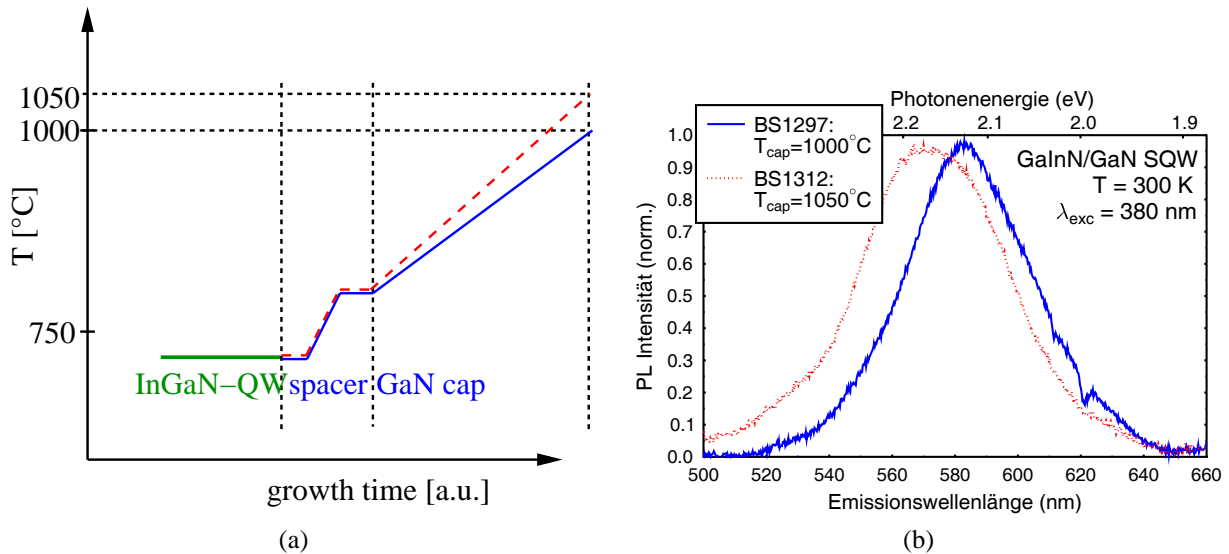


Abbildung 6.19: a) Schematische Darstellung des Verlaufs der Wachstumstemperatur beim Wachstum der GaN Deckschicht nach dem QW. b) Die Erhöhung der Temperaturrampe für das Wachstum der Deckschicht nach dem Spacer auf eine Temperatur von 1050°C führt schon zu einer Blauverschiebung und Verbreiterung der PL-Linie.

werden durch eine Interdiffusion und das anschließende Abdampfen von In erklärt. Allerdings ist verwunderlich, dass sich trotz deutlich zunehmender Inhomogenität im In-Gehalt und in der QW-Dicke der EL-Peak der LEDs mit hoher Temperatur in der Deckschicht "lediglich" um 63 nm auf 460 nm verschiebt, dabei aber keine Zunahme der Verbreiterung der Linie beobachtet wird. Dies widerspricht unseren Beobachtungen, wie sie in Abbildung 6.19(b) dargestellt sind. Weiterhin konnten wir feststellen, dass für eine SQW-Probe, die analog den in Abbildung 6.19(a) gezeigten Proben gewachsen wurde, wobei die Temperatur der Deckschicht auf 1100°C erhöht wurde, kein PL-Signal gemessen werden konnte. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die hier untersuchten SQWs einen höheren In-Gehalt besaßen, als die Proben von Oh et al. . Es ist davon auszugehen, dass die thermische Stabilität der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs mit steigendem In-Gehalt deutlich abnimmt. Außerdem werden SQWs deutlich empfindlicher auf hohe Temperaturen reagieren als MQWs. Wie Oh et al. zeigen konnte, sind die unteren beiden QWs der MQW-Struktur auch bei hoher Temperatur der Deckschicht wenig beeinflusst, die oberen QWs haben sich hingegen fast aufgelöst [265].

Untersuchungen an MQW-Strukturen

Da die strukturelle Charakterisierung mittels XRD nur mit MQWs möglich ist, wurden auch 5- und 10-fach QWs untersucht, bei denen die Wachstumstemperatur der QWs (Variation In-Gehalt) und die Wachstumstemperatur in den Barrieren variiert wurden. Bei diesen Versuchen hat sich gezeigt, dass es beim Wachstum der QWs zur Bildung von V-pits kommt. Die Ursache dafür ist in der niedrigen Wachstumstemperatur der QWs zu sehen. Dieser Effekt wurde bereits früher gefunden (siehe zum Beispiel [189]), hat aber erhebliche Auswirkungen auf die Auswertung der an MQWs gewonnenen Daten.

Exemplarisch sind in Abbildung 6.22 die Tieftemperatur PL-Spektren verschiedener MQWs gezeigt. Man erkennt, dass die Linienbreiten aller 10-fach Strukturen deutlich oberhalb der Werte liegen, die man für SQWs findet (zum Vergleich siehe Abbildung 6.11). Die 5-fach QW-Struktur (rote

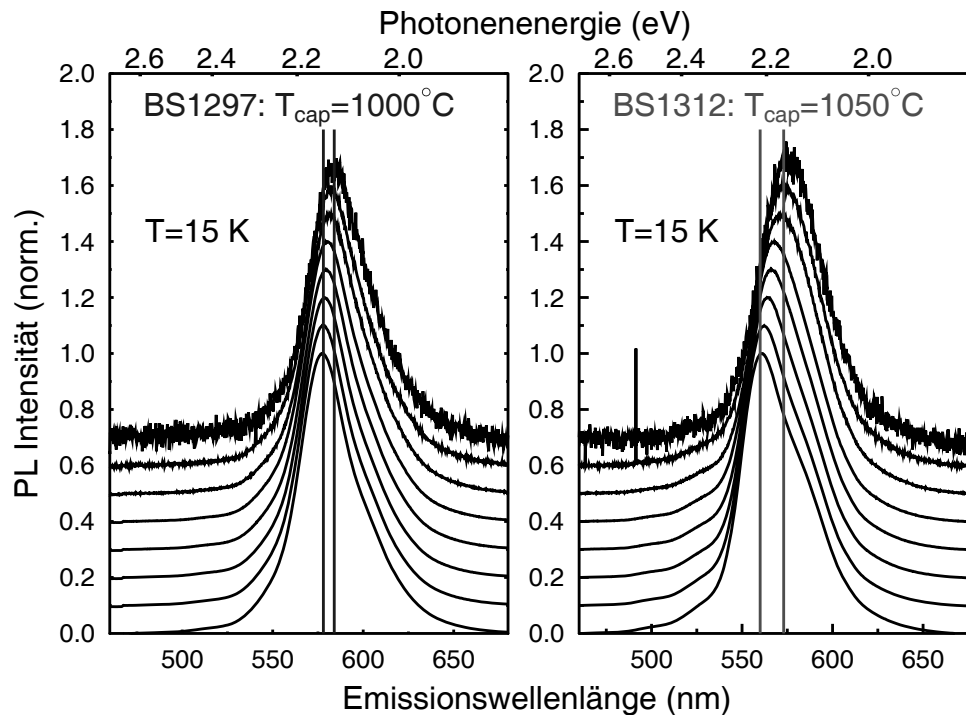


Abbildung 6.20: PL-Daten bei unterschiedlicher Anregungsleistung für die beiden Proben mit unterschiedlicher Deckschichttemperatur, gemessen bei $T = 15\text{ K}$. Die Verschiebung der Linienposition ist deutlich ausgeprägter für die Probe mit höherer Temperatur in der Deckschicht.

Kurve in Abbildung 6.22 ist deutlich schmaler als der identisch gewachsene 10-fach QW (grüne Kurve). Allerdings beobachtet man mit einer steigenden Anzahl an QWs lediglich eine Verbreiterung auf der Niederenergieseite der PL-Spektren. Zum Verständnis dieses Phänomens wurden MQWs für TEM-Untersuchungen präpariert. In Abbildung 6.23(a) ist eine TEM-Aufnahme eines 10-fach QWs im Bereich der V-pits dargestellt. Daneben sind noch die Periodenlängen, also die Summe aus QW- und Barrierendicke für die Bereiche auf den c -Flächen und die Bereiche um die V-pits eingezeichnet. Wie schon im Modell zur Selbstabschirmung der Defekte gezeigt (siehe Abschnitt 2.4), ist die Periodenlänge auf den c -Flächen um den Faktor 3-4 größer als auf den Innenflächen der pits. Durch die Auswertung der TEM-Messungen erkennt man weiterhin, dass mit steigender Anzahl der QWs die pits immer größer werden. Gleichzeitig kommt es mit zunehmender Anzahl der Perioden zu einer kontinuierlichen Zunahme der Periodenlänge auf den c -Flächen. Ebenso nimmt die QW-Dicke kontinuierlich zu. Mit einem Modell von Bremers et al. , das die Zunahme der Periodenlänge durch einen Materialtransport aus den pits auf die c -Flächen erklärt, können die experimentellen Daten angepasst werden [266]. In dieses Modell gehen neben dem Dickenverhältnis der Periodenlängen auf der c -Fläche und auf den pit-Innenflächen auch noch die Defektdichte, der Öffnungswinkel der pits und die Tiefe der pits ein. Die Ergebnisse des Fits der experimentellen Daten an das Modell sind in Abbildung 6.23(b) dargestellt. Für die ersten QWs findet man eine Dicke von etwa 3 nm. Mit zunehmender Periode nimmt die QW-Dicke linear zu, wobei die Dickenzunahme in den ersten Perioden noch relativ klein ist. Ab dem vierten / fünften QW kommt es dann zu einem überlinearen Anstieg der QW-Dicke, sodass die Dicke des zehnten QWs mit 4,5 nm etwa 50% oberhalb derer des ersten QWs liegt. Damit zeigt sich, dass der Materialtransport aus den pits auf die c -Flächen nicht zu vernachlässigen ist. Zusätzlich gibt es Indizien dafür, dass sich mit steigender Anzahl der Perioden neben der Dicke auch der In-Gehalt in den

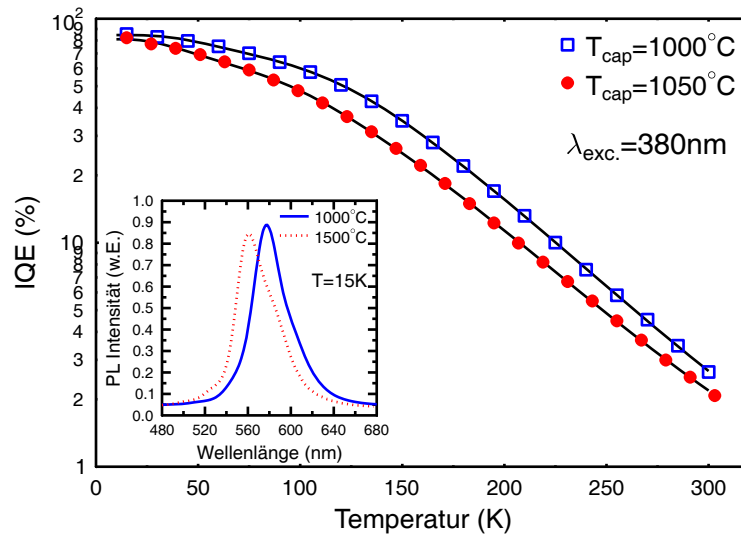


Abbildung 6.21: Temperaturabhängigkeit der IQE der Proben mit unterschiedlicher Temperatur in der GaN-Deckschicht. Für die Probe mit höherer Temperatur findet man eine kleine absolute Verringerung der IQE bei Raumtemperatur. Die relative Verringerung der IQE liegt allerdings bei etwa 25%.

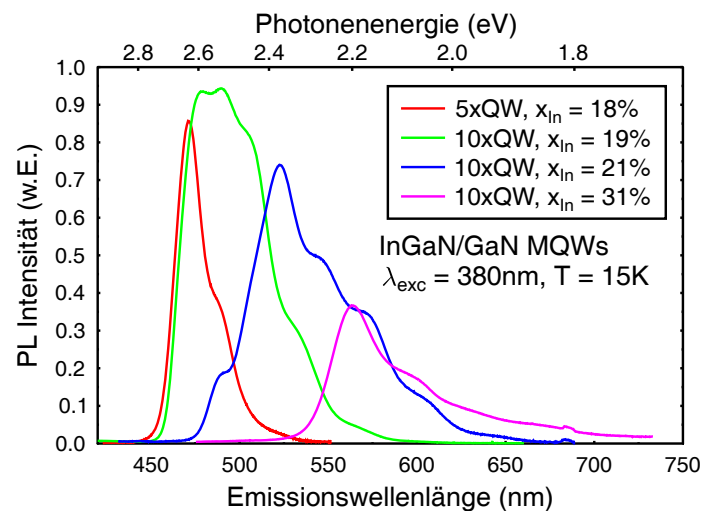


Abbildung 6.22: Tieftemperatur PL-Spektren verschiedener MQWs. Die Halbwertsbreite der 10-fach QWs liegt deutlich oberhalb derer, die man für SQWs findet. Auch ein 5-fach QW ist deutlich schmäler als der identisch gewachsene 10-fach QW.

QWs ändert. Allerdings gibt es bisher keine quantitative Abschätzung, wie groß dieser Effekt ist.

Die zunehmende Verbreiterung der PL-Linien auf der Niederenergieseite mit steigender Anzahl der QWs kann durch dieses Modell ebenfalls sehr einfach erklärt werden. Dabei setzen sich die breiten PL-Spektren der MQWs aus schmaleren PL-Peaks zusammen, die jedem einzelnen QW zugeordnet werden können. Durch die Zunahme der QW-Dicke ist die Lumineszenz der oberen QWs gegenüber der Lumineszenz der ersten QWs rotverschoben. Deshalb wird in der PL eine scheinbare Verbreiterung der Linien beobachtet.

Weiterhin hat die zunehmende Vergrößerung der V-pits in den MQW-Strukturen auch Konsequenzen für die übliche Auswertung und Interpretation der XRD-Messungen. In Abbildung 6.24 sind die Ergebnisse der XRD-Messungen um den (002)-Reflex zweier MQW-Proben dargestellt.

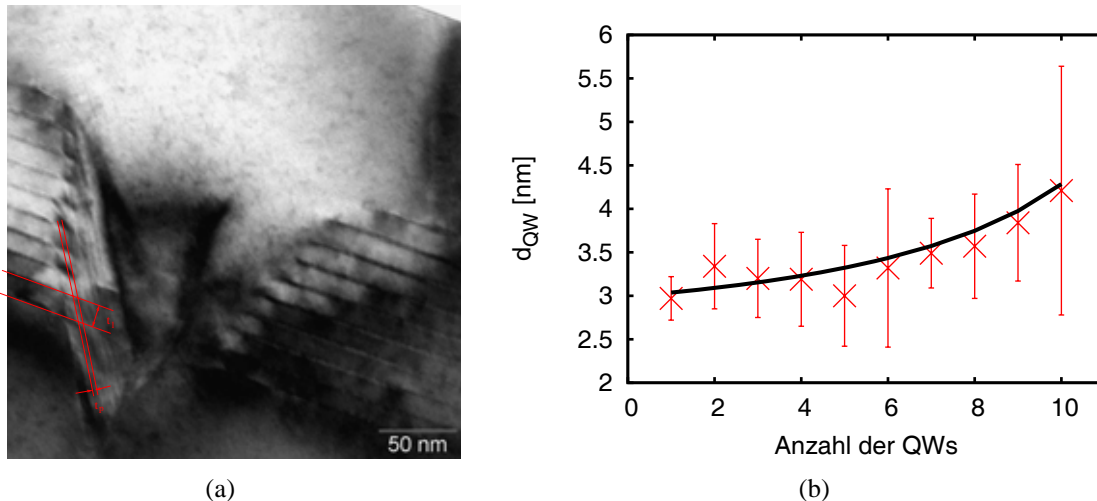


Abbildung 6.23: a) TEM Aufnahme einer 10-fach InGaN/GaN Struktur im Bereich der V-pits. b) Die Auswertung der Periodenlänge (QW-Dicke + Barrierendicke) liefert eine Zunahme der QW-Dicke mit steigender Anzahl der QWs. Die Ursache dafür ist der Materialtransport aus den pits auf die c -Flächen, der mit größer werdenden pits immer mehr an Bedeutung gewinnt.

Beide Proben sind voll verspannt und besitzen einen mittleren In-Gehalt von 19% (10-fach QW) beziehungsweise 18% (5-fach QW). Für den 10-fach QW, dargestellt in Abbildung 6.24(a), erkennt man, dass die Übergitterreflexe mit zunehmender Ordnung immer breiter werden. So ist nur noch der -3. Übergitterreflex deutlich zu erkennen und schon ab dem -1. Beugungsreflex setzt eine deutliche Verbreiterung der Strukturen ein. Konsequenterweise lassen sich diese XRD-Daten nicht durch die üblichen Modelle anpassen (der Fit an die Daten basiert auf einer Erweiterung der kinetischen Beugungstheorie, siehe dazu [201]). Anders verhält es sich bei der identisch gewachsenen 5-fach QW-Struktur. Hier sind auch der -4. und -5. Beugungsreflex noch deutlich zu erkennen. Insgesamt sind alle Übergitterreflexe schmäler als bei der 10-fach Struktur. Auch die Nebenmaxima zwischen den Hauptpeaks sind deutlich zu erkennen. Wie in Abbildung 6.24(b) gezeigt, können diese Daten sehr gut durch den Fit beschrieben werden. Bei Kenntnis des Tastverhältnisses (Verhältnis von QW-Dicke zu Barrierendicke), das aus den TEM-Untersuchungen und den Wachstumszeiten bekannt ist, kann so der In-Gehalt der QWs bestimmt werden.

Damit wird deutlich, dass die übliche Bestimmung des In-Gehalts und die Analyse der Qualität der Grenzflächen zwischen den QWs und den Barrieren bei $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -MQWs nicht ohne Weiteres möglich sind. Obwohl die Grenzflächen der 10-fach Struktur nicht schlechter sind als bei der 5-fach Struktur, sich der mittlere In-Gehalt in den QWs nicht wesentlich ändert und die MQWs immer noch voll verspannt sind, suggerieren die XRD-Messungen, dass die 10-fach Struktur deutlich schlechter ist als die 5-fach Struktur. Alle experimentellen Befunde können durch die Bildung von V-pits beim Wachstum der MQWs bei tiefen Temperaturen erklärt werden. Für einen verlässlichen Vergleich zwischen verschiedenen Proben, bei denen beispielsweise der In-Gehalt oder die QW-Dicke variiert wurde und sich somit auch die Größe der V-pits ändert, ist es daher notwendig, die Bildung der V-pits so weit wie möglich zu unterbinden. Besondere Bedeutung hat dieser Aspekt des MQW-Wachstums bei der Herstellung von Laserstrukturen, da dort identische QWs zwingend notwendig sind und außerdem V-pits zu größeren Wellenleiterverlusten führen können.

Zur Vermeidung der Effekte der Pitgrößenänderung bieten sich verschiedene Möglichkeiten an. Zum Einen wird durch eine kürzere Barrierendicke die Gesamtdicke des MQW-Schichtpaketes

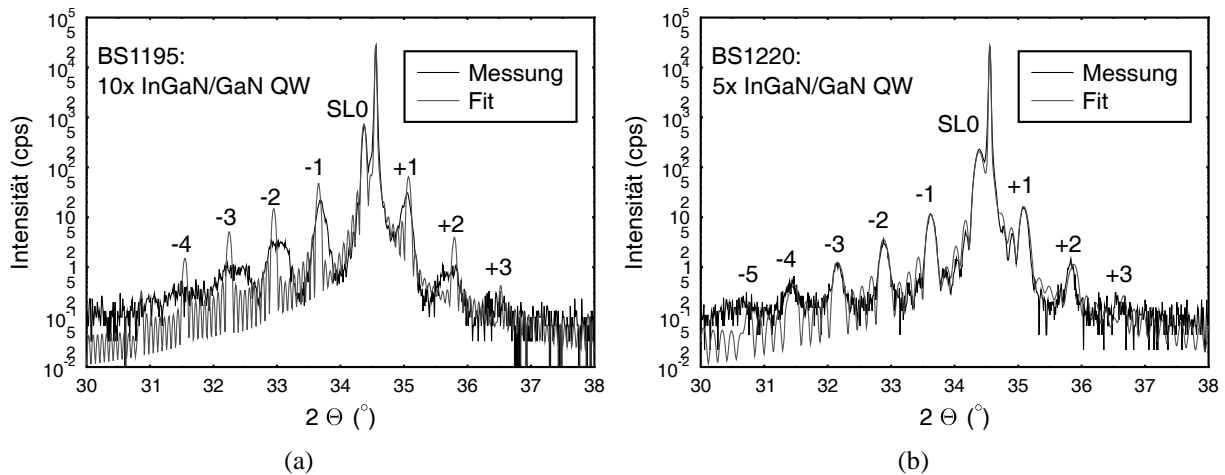


Abbildung 6.24: Beugungsbild um den (002)-Reflex von identisch gewachsenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 10-fach (a) beziehungsweise 5-fach QWs (b). Beim 10-fach QW beobachtet man schon für den -1. Übergitterreflex eine deutliche Verbreiterung. Die Anpassung der Daten an den Fit ist daher nur für den 5-fach QW gut möglich.

kleiner. Dadurch verkleinert sich auch die Größe der beim Wachstum entstehenden pits und somit auch der Einfluss des Materialtransports aus ihnen. Abbildung 6.25 zeigt die Ergebnisse der PL- und XRD-Messungen an zwei 5-fach QWs, wobei bei einer der beiden Proben die Wachstumszeit in den Barrieren etwa um den Faktor 2 reduziert wurde. Aus den PL-Daten erkennt man, dass sich dadurch der Schwerpunkt der Emission zu deutlich kleineren Wellenlängen verschiebt. Der Hauptpeak des MQWs mit dünneren Barrieren befindet sich energetisch genau an der Stelle, an der auch das PL-Spektrum des MQWs mit dicken Barrieren eine Schulter zeigt. Die Rotverschiebung aufgrund der dickeren Barrieren ist also wieder eine Konsequenz der Pitbildung innerhalb der Struktur. Diese kann durch die dünneren Barrieren verringert werden. Allerdings zeigt der Vergleich mit dem identisch gewachsenen SQW, der ebenfalls in Abbildung 6.25(a) dargestellt ist, dass immer noch eine Verbreiterung auf der Niederenergieseite auftritt. Die Bildung der V-pits wird durch die dünneren Barrieren also verzögert, aber nicht unterdrückt. Die XRD-Messungen aus Abbildung 6.25(b) bestätigen diese Aussagen.

Nur durch eine Änderung der Wachstumsbedingungen kann die Pitbildung in den Barrieren direkt unterdrückt werden. Dazu müssen Bedingungen eingestellt werden, unter denen das Wachstum möglichst stark lateral stattfindet. Die beiden wichtigsten Parameter dafür sind die Wachstumstemperatur und das V/III-Verhältnis. Eine Änderung des V/III-Verhältnisses bietet sich während des MQW-Wachstums nicht an, da insbesondere die Gruppe III-Flüsse einige Minuten brauchen, um stabil zu laufen. Die einfachste Möglichkeit, die lateral-zu-vertikal Wachstumsrate zu vergrößern, besteht in der Erhöhung der Wachstumstemperatur. Während des Barrierenwachstums stehen einige Minuten für diese Temperaturrampe zur Verfügung. Dabei müssen allerdings vor allem zwei Dinge gewährleistet sein:

1. Der QW darf beim Heizen nicht degradieren.
2. Beim Wachstum der folgenden QWs müssen wieder identische und stabile Bedingungen vorliegen.

In Abbildung 6.26(a) sind die PL-Ergebnisse verschiedener Versuche zur Variation der Temperaturrampen innerhalb der GaN-Barriere dargestellt. Alle MQWs sind 5-fach Strukturen, die bei

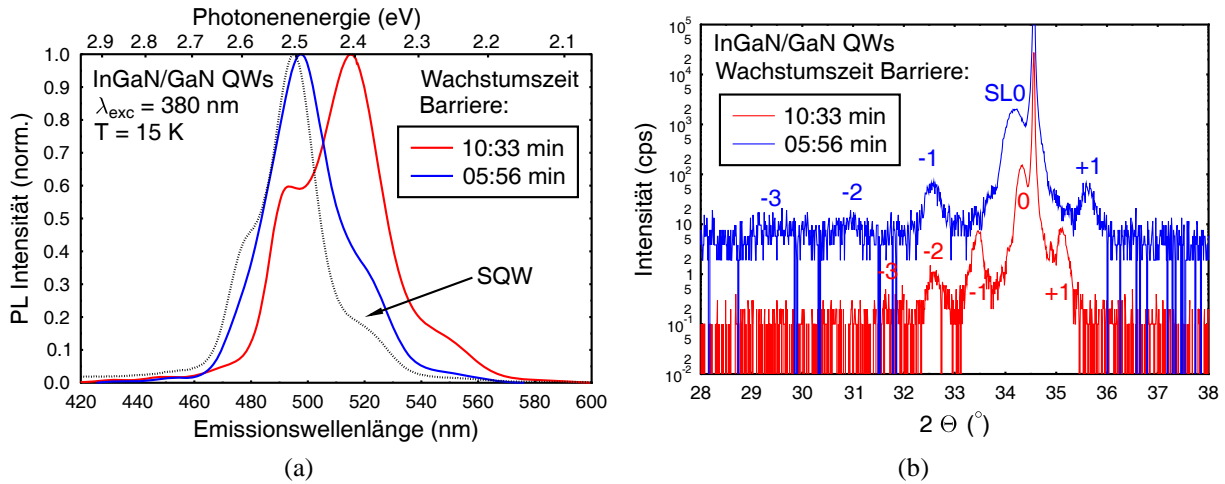


Abbildung 6.25: a) Tieftemperatur PL-Daten zweier $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 5-fach QWs. Eine kürzer Barrieren zwischen den QWs verhindert die Verbreiterung auf der Niederenergieseite des Spektrums. b) XRD-Messungen um den (002)-Reflex an beiden Proben.

$T_{\text{QW}} = 700^\circ\text{C}$ gewachsen wurden. Zum Vergleich sind die schon in Abbildung 6.25(a) gezeigten Daten des MQWs mit Standardbarriere ebenfalls dargestellt. Man erkennt, dass durch die Rampe auf 800°C (rot) die PL-Linie um etwa 20 nm zu kleineren Emissionswellenlängen verschiebt. Die Auswirkungen der Rampe in der Barriere sind also ähnlich, wie sie für die kürzeren Barrieren erreicht werden (Vergleich dazu wieder Abbildung 6.25(a)). Durch eine weitere Erhöhung der Temperatur in der Barriere (blau) beobachtet man dann schon ein Aufspalten der PL-Linie in einen hoch- und einen niederenergetischen Teil. Da durch die höhere Reaktortemperatur die Bildung der V-pits noch stärker unterdrückt sein sollte, kann die Pitbildung keine Erklärung für dieses Ergebnis sein. Andererseits muss auch die thermische Degradation der QWs, die bei den höheren Wachstumstemperaturen in der Barriere auftreten kann, berücksichtigt werden. So deuten die XRD-Messungen an, dass der In-Gehalt der MQWs durch die höhere Barriertemperatur leicht abnimmt. Zusätzlich gibt es Hinweise auf eine leichte Abnahme des Relaxationsgrads bei der Probe mit einer Rampe auf 850°C im Vergleich zur Probe mit der Rampe auf 800°C . Daher sollte in einem weiteren Wachstumsexperiment untersucht werden, inwieweit eine dickere Belegung des QWs mit Barrierenmaterial die Degradationseffekte durch die anschließende Temperaturrampe minimieren kann. Es zeigt sich wieder eine deutliche Änderung der Linienform bei Erhöhung der Belegung von etwa 0,5 nm (rot) auf etwa 2 nm (grün). Die Hochenergieflanke der Emission ist für diese Probe identisch mit der Flanke, die für den unter gleichen Bedingungen gewachsenen SQW (ohne Temperaturrampe in der Barriere)² gefunden wird. Unter der Annahme, dass die Verschiebung der Hochenergieflanke zu größeren Emissionsenergien (kleineren Emissionswellenlängen) eine Folge der Degradation der QWs ist, bedeutet das also, dass die Degradation durch die längere Belegung verhindert werden kann. Die dennoch gefundene Verbreiterung auf der Niederenergieseite ist dann immer noch die Konsequenz einer stetigen Zunahme der QW-Dicke mit steigender Anzahl der QWs. Dabei konnte allerdings die Homogenität im Vergleich zu den MQWs mit Standardbarriere deutlich verbessert werden. Insbesondere das sehr breite Maximum des PL-Peaks deutet an, dass dieser aus verschiedenen Einzelpeaks mit nur leicht variierenden Parametern zusammengesetzt ist.

²Man findet im Spektrum des SQWs noch eine zusätzliche Schulter auf der Hochenergieseite, deren Ursache zur Zeit noch unklar ist.

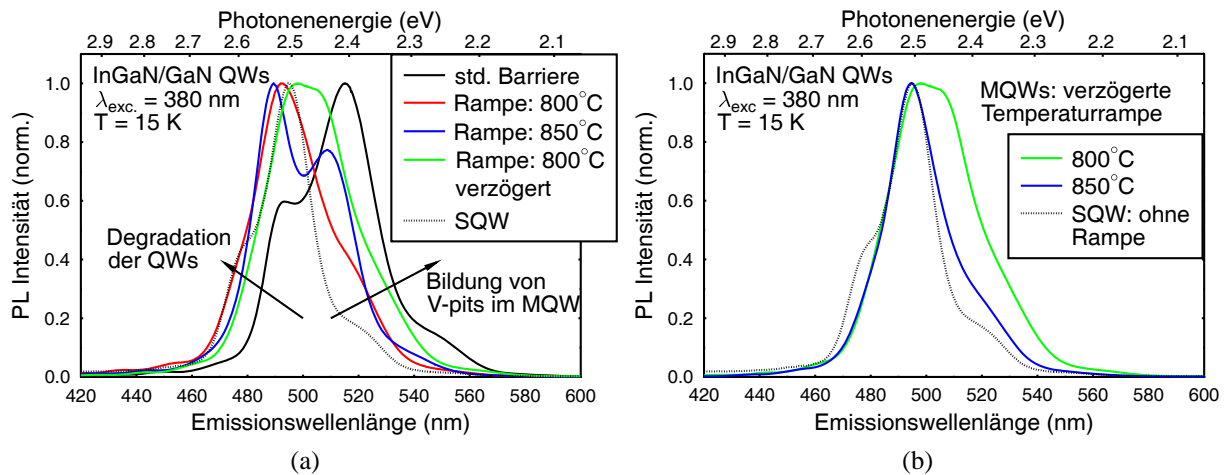


Abbildung 6.26: PL-Spektren verschiedener 5-fach $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs bei $T = 15$ K: der Einfluss der Wachstumstemperatur der GaN-Barrieren auf die PL. a) Pitbildung und Degradation machen sich durch Rot- beziehungsweise Blauverschiebung der Spektren bemerkbar. Als Referenz dient die SQW-Struktur ohne Temperaturrampe. b) Bei längerer Belegung des QW und anschließender Rampe auf 850°C können MQWs mit nahezu identischen Einzel-QWs gewachsen werden.

Durch Kombination einer längeren Belegung der QW-Oberfläche mit der anschließenden Rampe auf $T_{gr} = 850^\circ\text{C}$ sollte es daher möglich sein, sowohl Degradation als auch Pitbildung zusammen zu verhindern. Damit könnten MQW-Strukturen mit identischen Einzel-QWs realisiert werden. Die PL-Ergebnisse dieses Versuchs sind zusammen mit den Daten des zugehörigen SQWs sowie dem MQW mit einer Rampe auf 800°C in Abbildung 6.26(b) dargestellt. Man erkennt, dass die PL-Linienform der so gewachsenen MQW-Struktur bis auf eine geringe zusätzliche Verbreiterung an der Niederenergieseite mit dem übereinstimmt, was man für den SQW beobachtet. Die Übereinstimmung der Spektren auf der Hochenergieseite bestätigt, dass durch die Belegung des QWs eine Degradation bei der Rampe auf 850°C verhindert werden kann. Insbesondere für das Wachstum der aktiven Zone von Laserstrukturen für den grünen Spektralbereich sind diese Ergebnisse von zentraler Wichtigkeit, da dort Homogenität, Relaxation und thermische Degradation einen besonders starken Einfluss haben. Üblicherweise sind die aktiven Zonen der LDs aus zwei- oder dreifach QWs aufgebaut. Diese können durch die oben gezeigte Temperaturrampe identisch und ohne thermische Degradation gewachsen werden. Vor allem die für LDs problematische Pitbildung innerhalb der aktiven Zone kann verhindert werden.

Interessant ist an dieser Stelle ein Vergleich der oben gezeigten Ergebnisse mit den Arbeiten anderer Gruppen. Cheong et al. haben in Ihren Versuchen systematisch die Anzahl der QWs von eins auf neun erhöht [267]. Die Autoren finden dabei in ihren PL-Untersuchungen basierend auf einer nichtresonanten Anregung mittels HeCd-Laser keine Unterschiede bezüglich der PL Peakposition der einzelnen Proben. Aus diesen Messungen und zusätzlichen TEM-Untersuchungen schliessen Cheong et al., dass die Wachstumsrate unabhängig von der Zahl der QWs ist. Allerdings bemerken die Autoren, dass diese Aussagen nur für MQWs gelten, die unter optimierten Wachstumsbedingungen hergestellt sind. Für Proben unter nicht-optimierten Bedingungen wurde ebenfalls eine Rotverschiebung der PL Peakposition und eine Dickenzunahme beobachtet. Weiterhin berichten Cho et al. vom Schutz des QWs durch eine *zwei Monolagen* dicke Barriere (mit dieser Angabe ist üblicherweise eine Dicke von einer c -Gitterkonstante gemeint), die ebenfalls bei der Wachstumstemperatur des QWs gewachsen wurde [268]. Die Autoren finden eine Rotverschiebung

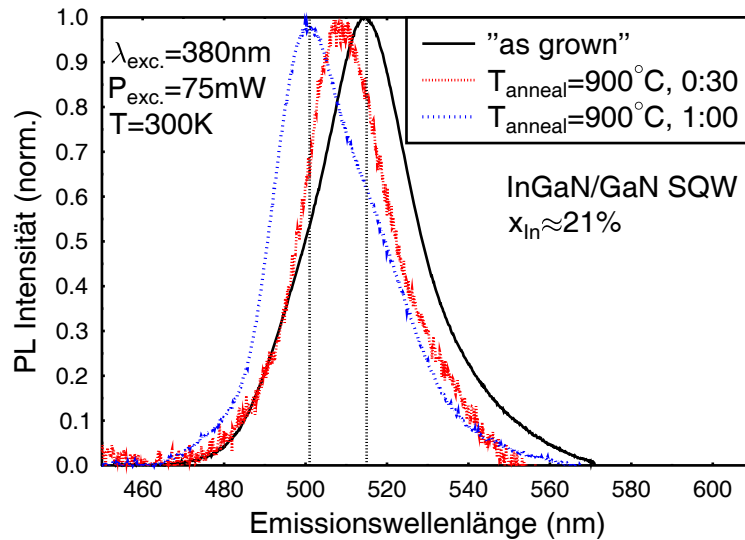


Abbildung 6.27: Raumtemperatur-PL Spektren einer grün emittierenden LED. Schon durch die übliche Aktivierungsprozedur (900°C , 30 sec.) kommt es zu einer Blauverschiebung des PL-Peaks um etwa 7 nm.

der PL-Emission bei Proben mit "Schutzschicht" im Vergleich zu Proben ohne "Schutzschicht". Hierbei muss allerdings angemerkt werden, dass Cho et al. eine Wachstumsunterbrechung nach dem QW-Wachstum nutzen, um auf die Wachstumstemperatur der Barriere zu rampen. Innerhalb der Unterbrechung kann es zum Abdampfen von In kommen, weshalb die Rotverschiebung für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs mit "Schutzschicht" plausibel erscheint. Allerdings ist bemerkenswert, dass für die untersuchten blau emittierenden QWs eine *zwei Monolagen* dicke Barriere offensichtlich ausreicht, um den QW zu stabilisieren. Wie in Abbildung 6.26(a) gezeigt, finden wir für unsere Proben eine Degradation der QWs bei einer Barriertemperatur von 850°C , wobei unsere "Schutzschicht" in diesem Fall ebenfalls eine Dicke von einer *c*-Gitterkonstante hatte. Erst für dickere GaN-Belegungen nach dem QW lässt sich dieser stabilisieren. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die von uns untersuchten QWs höhere In-Gehalte ($x_{In} \approx 35\%$) als die QWs in der Arbeit von Cho et al. hatten. Diese Beobachtung deutet wieder darauf hin, dass die QWs mit steigendem In-Gehalt immer empfindlicher auf hohe Temperaturen beim Wachstum der GaN-Barrieren reagieren.

Fasst man die Ergebnisse der Untersuchungen an den MQWs kurz zusammen, so lassen sich verschiedene Punkte festhalten. Zum einen kommt es beim Wachstum der QWs bei niedrigen Temperaturen zur Bildung von V-pits, die zu einer Dickenzunahme mit steigender Anzahl der QWs führen. Dies kann unterdrückt werden, indem die Wachstumstemperatur in den Barrieren nach oben gerammt wird. Dabei ergibt sich das Problem einer möglichen Degradation der QWs. Durch eine ausreichende Belegung der QWs mit Barrierenmaterial vor der Temperaturrampe kann die Degradation verhindert werden. Unsere Ergebnisse passen gut zu den Berichten anderer Gruppen.

Ex-situ Temperversuche

Auch das ex-situ Tempern, wie es zur Aktivierung der p-Dotierung verwendet wird, kann Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften der QWs haben. In Abbildung 6.27 sind PL-Spektren bei Raumtemperatur für eine SQW-Struktur dargestellt. Direkt nach dem Wachstum liegt die Emission bei etwa 515 nm. Durch einen 30-sekündigen Heizschritt bei 900°C kommt es schon zu

einer Blauverschiebung um 7 nm. Ein nochmaliges Heizen für weitere 30 sec führt sogar zu einer Verschiebung von 15 nm zu kürzeren Emissionswellenlängen. Es zeigt sich also, dass die thermischen Belastungen der QW-Struktur ein ernsthaftes Problem bei der Realisierung hocheffizienter langwelliger LEDs darstellen.

Daher wurden systematisch ex-situ Temperversuche an SQW-Proben durchgeführt. Um zu klären, inwieweit die thermische Stabilität vom In-Gehalt abhängt, wurden Proben mit unterschiedlichem In-Gehalt bei verschiedenen Temperaturen getempert. Exemplarisch sind die Ergebnisse der PL-Messungen bei $T = 300$ K an unbehandelten und geheizten QWs in Abbildung 6.28 und Abbildung 6.29 dargestellt. In beiden Diagrammen sind jeweils $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs mit mittlerem ($x_{In}=21\%$) und hohem ($x_{In}=30\%$) In-Gehalt gegenübergestellt. Zusätzlich sind einmal die direkt gemessenen PL-Spektren (jeweils Diagramme (a) und (b)) sowie die normierten PL-Spektren (Diagramme (c) und (d)) gezeigt. Aus Abbildung 6.28(a) und 6.28(c) erkennt man, dass die optischen Eigenschaften des QWs mit mittlerem In-Gehalt nicht durch das Heizen bei 700°C beeinflusst werden. Weder die PL-Intensität, noch die Linienposition oder die Linienbreite verändern sich. Auch die Probe mit hohem In-Gehalt zeigt keine systematischen Änderungen in den optischen Eigenschaften des QWs. Zwar kommt es zu stärkeren Schwankungen der absoluten Intensität bei $T_{anneal} = 700^\circ\text{C}$, die normierten PL-Spektren ändern sich im Rahmen der Messgenauigkeit allerdings nicht. Die Ergebnisse der Raumtemperatur-PL-Messungen zeigen also, dass die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs sowohl mit mittlerem als auch mit hohem In-Gehalt bei einer Heiztemperatur von 700°C stabil sind.

In Abbildung 6.29 sind die Ergebnisse der Heizversuche bei 850°C dargestellt. Es sind wieder die nicht-normierten und normierten PL-Spektren der Proben mit mittlerem und hohem In-Gehalt gegenübergestellt. Hier zeigt sich für beide Proben eine Abnahme der PL-Intensität mit steigender Heizdauer (siehe Abbildungen (a) und (b)). Während dieser Prozess für die Probe mit mittlerem In-Gehalt kontinuierlich stattfindet und nach 5 min Tempern die Intensität um etwa 25% abgefallen ist, sind die Änderungen für die Probe mit hohem In-Gehalt deutlich größer. Die Intensität sinkt schon nach 1 min auf etwa 30% des Maximalwertes ab und bleibt dort dann auch bei längeren Heizzeiten nahezu konstant. Betrachtet man die normierten Intensitäten, so stellt man fest, dass für die Probe mit mittlerem In-Gehalt keine Änderungen bezüglich Linienform und Linienbreite auftreten. Im Gegensatz dazu findet man für die Probe mit hohem In-Gehalt eine zunehmende Verbreiterung auf der Hochenergieseite des Spektrums. Mit steigender Heizdauer kommt es so nach 7 min zur Ausbildung einer deutlichen Schulter auf der Hochenergieseite. Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass bei einer Temperatur von 850°C erste Anzeichen einer Degradation der QWs auftreten. Die Effekte sind deutlicher für Proben mit höherem In-Gehalt. Insbesondere der abrupte Abfall der Intensität nach sehr kurzer Heizdauer könnte, aufgrund des für LEDs notwendigen Aktivierungsprozesses, für die hoch In-haltigen QWs ein ernsthaftes Problem darstellen.

Bisher wurden nur die Ergebnisse der PL-Messungen bei $T = 300$ K vorgestellt. Es stellt sich daher weiterhin die Frage, wie sich das Tempern auf die optischen Eigenschaften der QWs bei tiefer Temperatur und auf die Effizienz der QWs auswirkt. Daher wurden IQE-Messungen an unbehandelten und geheizten Proben durchgeführt. Exemplarisch ist hier der Einfluss der Temperschritte auf den Verlauf der IQE für die hoch In-haltige Probe in Abbildung 6.30 dargestellt. Dabei sieht man, dass der Wert der IQE bei Raumtemperatur auch nach dem Heizschritt unverändert bleibt. Da die Raumtemperatur-Intensität nach dem Tempern auf etwa 30% des Ursprungswerts abgefallen ist, muss also auch die PL-Intensität bei $T = 15$ K durch das Heizen deutlich kleiner geworden sein. Zusätzlich beobachtet man eine dramatische Änderung in der Temperaturabhängigkeit der IQE. Für die getemperte Probe ($T_{anneal} = 850^\circ\text{C}$, 7:00 min) findet man eine deutlich früher ein-

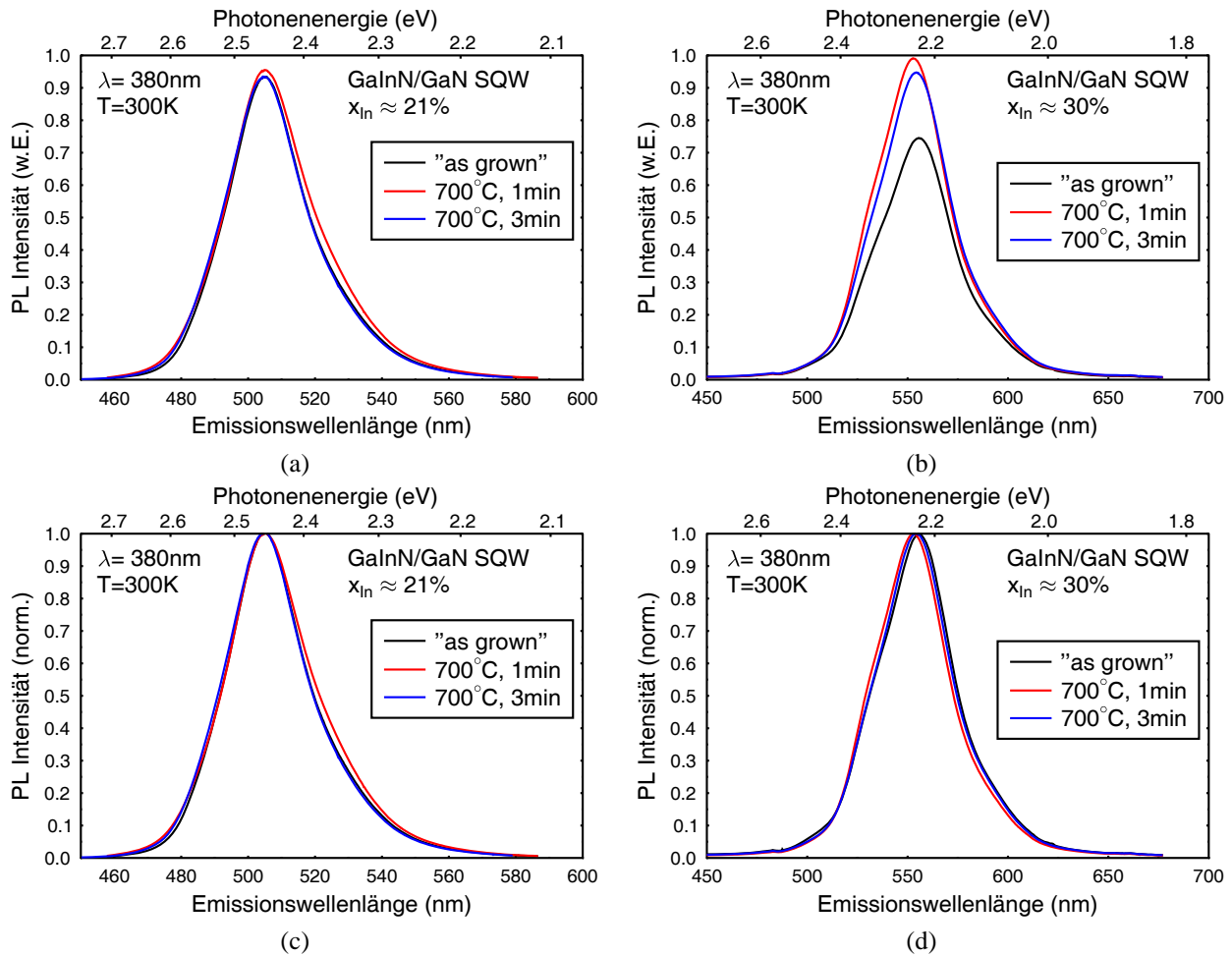


Abbildung 6.28: Raumtemperatur PL-Spektren von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -SQWs, die bei 700°C getempert wurden: a) $x_{In} = 21\%$, b) $x_{In} = 30\%$, c) $x_{In} = 21\%$ normiert und d) $x_{In} = 30\%$ normiert. Die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs sind bei 700°C stabil.

setzende Abnahme der IQE mit steigender Temperatur. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in den Aktivierungsenergien wieder, die im Diagramm angegeben sind. Während der Fit nach Gleichung 4.12 für die unbehandelte Probe auch die höchste Aktivierungsenergie E_{A3} , die die Anregung der Ladungsträger in die Barrieren beschreibt, wiedergibt, taucht diese im Fit der Ergebnisse der getemperten Probe nicht auf.

Physikalisch muss eine solche Änderung der Aktivierungsenergien in strukturellen Veränderungen im QW und den Barrieren begründet sein. In der Literatur finden sich verschiedene Berichte, in denen die Empfindlichkeit der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs gegenüber thermischen Belastungen auf Interdiffusionsprozesse zurückgeführt wird. So haben McCluskey et al. MQWs untersucht, die bei $T_{anneal} = 1300 - 1400^\circ\text{C}$ 15 Minuten getempert wurden [269]. Dabei fanden sie in XRD-, TEM- und SIMS-Untersuchungen, dass der QW-Bereich nach dem Heizen durch eine homogene $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht ersetzt ist. Kusakabe und Ohkawa fanden in ihren Untersuchungen an MQWs ($x_{In} \approx 13\%$) eine Abnahme der PL-Intensität und eine Blauverschiebung der Peakposition beim Tempern bei 1000°C [270]. In einer Arbeit von Chuo et al. wurden MQWs bei $T_{anneal} = 900 - 1050^\circ\text{C}$ getempert [271]. Genau wie hier wurden QWs mit einem mittleren In-Gehalt ($x_{In} = 21\%$) und einem hohen In-Gehalt ($x_{In} = 30\%$) untersucht. Aus der beobachteten Blauverschiebung der Emissionsenergie wurden die Diffusionslängen in Abhängigkeit der Heizdauer bestimmt. Weiter-

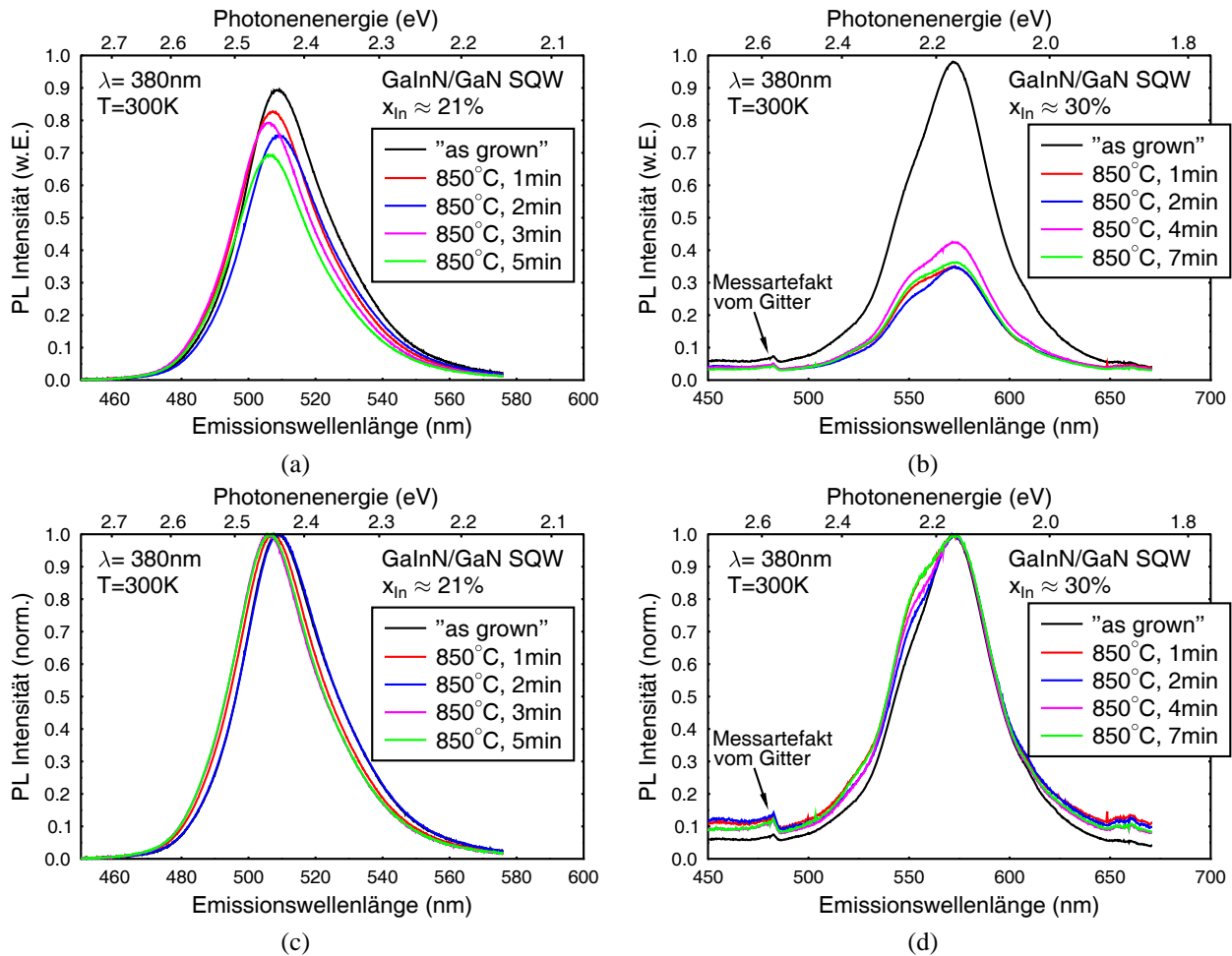


Abbildung 6.29: Raumtemperatur PL-Spektren von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -SQWs, die bei 850°C getempert wurden: a) $x_{\text{In}} = 21\%$, b) $x_{\text{In}} = 30\%$, c) $x_{\text{In}} = 21\%$ normiert und d) $x_{\text{In}} = 30\%$ normiert. Bei 850°C beobachtet man erste Anzeichen einer Degradation der QWs, die bei hoch In-haltigen QWs stärker ausgeprägt zu sein scheint.

hin wurde festgestellt, dass der Diffusionskoeffizient für die Schichten mit hohem In-Gehalt größer ist als für die Schichten mit mittlerem In-Gehalt. Aus einer Abschätzung der Aktivierungsenergien für den Interdiffusionsprozess in den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs folgern die Autoren, dass die Interdiffusion durch die Gruppe III-Leerstellen im Material bestimmt wird. Folglich muss es durch eine Optimierung des Wachstums hinsichtlich einer möglichst geringen Fehlstellendichte im QW (allgemein Punktdefekte: Gruppe III-Leerstellen, aber auch N-Leerstellen) auch möglich sein, die thermische Stabilität des QWs zu erhöhen. Allerdings ist eine direkte Messung der Leerstellendichte, vor allem in QW-Strukturen, nicht ohne Weiteres möglich. Für InN Volumenmaterial wurde die Bildung von Leerstellen in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen, insbesondere dem V/III-Verhältnis und der Reaktortemperatur, mittels Positronenannihilationsspektroskopie untersucht [272]. Pelli et al. fanden, dass die Dichte an Vakanzen im Bereich von 10^{17} cm^{-3} liegt und es sich dabei um In-Vakanzen handelt. Ihre Dichte ändert sich mit dem V/III-Verhältnis wenig (untersucht wurde ein Bereich von 4000 - 24000). Zusätzlich berichten die Autoren, dass die Dichte an Fehlstellen größer wird, wenn die Wachstumstemperatur der Schichten ansteigt und in den Bereich der Zerlegungstemperatur der Schichten kommt. Interessanterweise wird berichtet, dass die Bildung von größeren Clustern von Leerstellen bei niedrigen V/III-Verhältnissen mit der Bildung

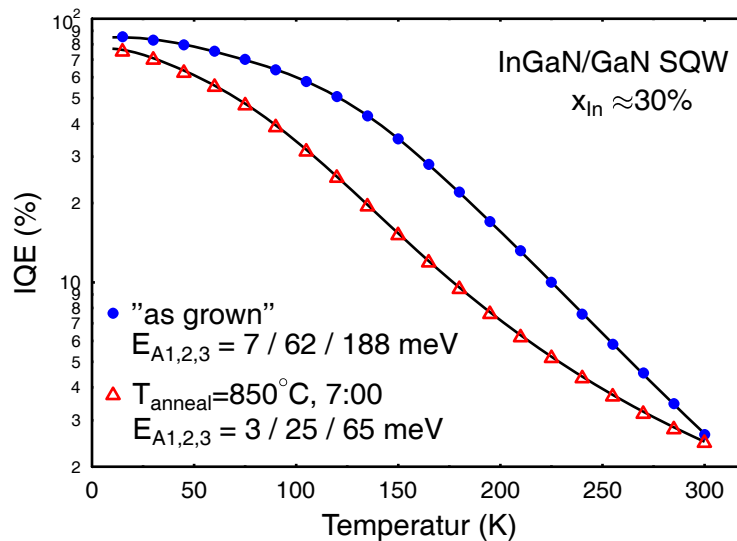


Abbildung 6.30: Verlauf der IQE eines $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -SQWs vor und nach dem Tempern bei 850°C und aus dem Fit nach Gleichung 4.12 bestimmte Aktivierungsenergien. Durch das Heizen kommt es lediglich zu einer kleinen Änderung der IQE bei 300 K. Allerdings ist der Abfall der IQE schon bei niedriger Temperatur wesentlich ausgeprägter für die getemperte Probe.

von In-Tröpfchen einhergeht. Daraus lässt sich schlußfolgern, dass wie erwartet auch beim Wachstum von QW-Strukturen die Bildung von metallischen Tröpfchen verhindert werden muss. Es ist davon auszugehen, dass durch eine geringere Dichte an Leerstellen auch die thermisch induzierten Interdiffusionsprozesse soweit wie möglich verhindert werden können. Allerdings muss hier angemerkt werden, dass die oben geführte Diskussion für dichte Schichten gilt. Der Einfluss von Defekten wie "nanopits" oder "nanotubes" wurde dabei noch nicht berücksichtigt.

6.5.2 Konsequenzen der Degradation

Sowohl in den ex-situ als auch den in-situ Heizexperimenten haben sich Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften der QWs gezeigt. Unter anderem wurden Änderungen der Linienform (Verbreiterung auf der Hochenergieseite), der Linienposition (Blauverschiebung) und der Effizienz (Abnahme der IQE) beobachtet. Es hat sich gezeigt, dass vor allem hoch In-haltige $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs empfindlich auf hohe Temperaturen reagieren. Dabei scheint der einfache und wenig überraschende Zusammenhang zu gelten: je höher der In-Gehalt, desto stärker machen sich auch die Degradationseffekte bemerkbar. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die bisher verwendeten hohen Temperaturen beim Wachstum der GaN-Deckschicht als auch die Aktivierungsprozedur bei 900°C zur Verschlechterung der optischen Eigenschaften der QWs führen. Die Untersuchungen an MQW-Strukturen haben zwar ebenfalls gezeigt, dass durch eine Optimierung der Wachstumsbedingungen, insbesondere der notwendigen Temperaturrampen, die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs teilweise stabilisiert werden können. Dennoch sind für eine weitere Verbesserung der Effizienz grüner LEDs mit In-Gehalten oberhalb von 30% zwei Punkte von besonderer Bedeutung:

1. Kann der p-dotierte Bereich oberhalb der aktiven Zone bei niedriger Temperatur gewachsen werden ($T_{gr} \leq 1000^\circ\text{C}$) ?

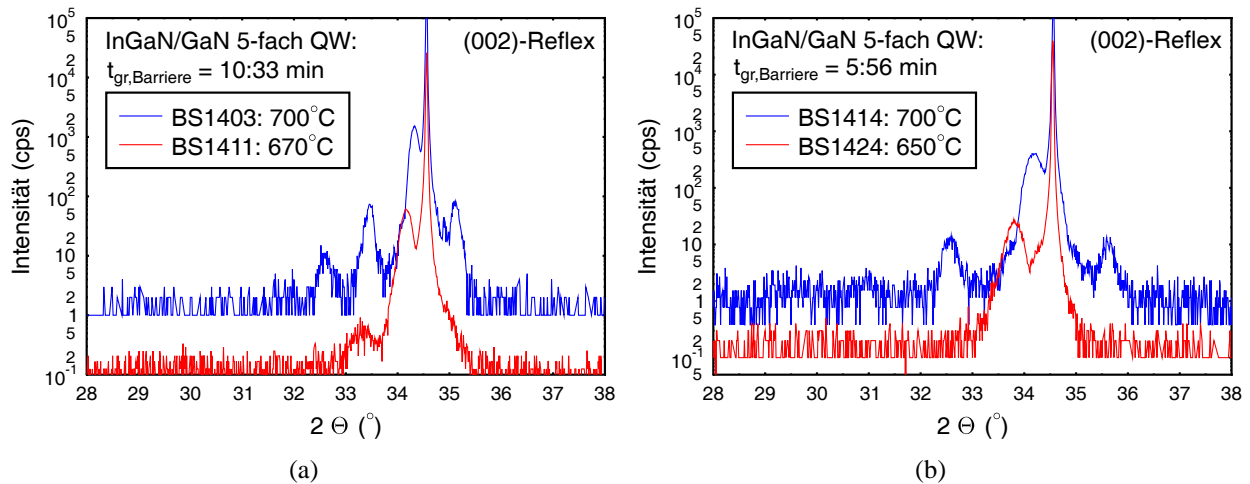


Abbildung 6.31: XRD Messungen um den (002)-Reflex verschiedener $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -5-fach QWs. a) Proben mit dünner GaN-Barriere (≈ 4 nm) und b) Proben mit der Standard GaN-Barriere (≈ 8 nm). Bei abgesenkter Reaktortemperatur verschwinden die vorher gut ausgeprägten Übergitterreflexe.

2. Kann die Mg-Dotierung auch bei reduzierter Heiztemperatur vollständig aktiviert werden?

Bezüglich des Wachstums der Deckschicht bei niedriger Temperatur ist in erster Linie nicht die strukturelle Qualität, sondern die Frage der Dotierbarkeit der Schicht entscheidend. Zur Klärung dieser Fragestellung sind allerdings weitere Wachstumsversuche notwendig. Beispielsweise wird in der Literatur berichtet, dass bei abgesenkter Wachstumstemperatur die Mg-Dotierung durch ein höheres V/III-Verhältnis und einen höheren Druck verbessert werden kann [265]. Eventuell kann auch ein höherer Schichtwiderstand in der dünnen p-GaN Deckschicht toleriert werden, wenn dabei die Degradation des QWs verhindert werden kann.

Der zweite Punkt, die vollständige Aktivierung der p-Dotierung durch einen Heizprozess bei geringerer Temperatur, sollte prinzipiell weniger Schwierigkeiten bereiten. Hier sei lediglich auf die schon angesprochene Verwendung eines anderen Hintergrundgases (Sauerstoff) bei der Aktivierung verwiesen (siehe dazu Abschnitt 4.4.4 und [214]).

6.6 Limitierungen der Optimierungsstrategie

Im Folgenden sollen einige Grenzen des Modells zur Optimierung der LED-Strukturen hinsichtlich einer hohen Quantenausbeute besprochen werden. Wie die Rechnungen zur Oszillatorstärke nahelegen, sind immer dünnere QWs mit sehr hohem In-Gehalt für eine optimierte IQE notwendig. Dies gilt sowohl für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -basierte Lichtemitter im blauen als auch im grünen und roten Spektralbereich. Dabei stellt sich die Frage, welche In-Gehalte erreicht werden können und wie dünn die QWs in diesen Strukturen sein können beziehungsweise müssen.

In Abbildung 6.31 sind die Ergebnisse der XRD-Messungen am (002)-Reflex verschiedener 5-fach QWs dargestellt, die bei weiter abgesenkter Reaktortemperatur gewachsen wurden. Dabei werden einmal die Daten für QWs mit dünnerer (Abbildung (a)) und dickerer GaN-Barriere (Abbildung (b)) gegenübergestellt, wobei die Reaktortemperatur während des Barrierenwachstums nicht verändert wurde. Die QWs besitzen lediglich eine nominelle Dicke von 1,4 nm, um zu ge-

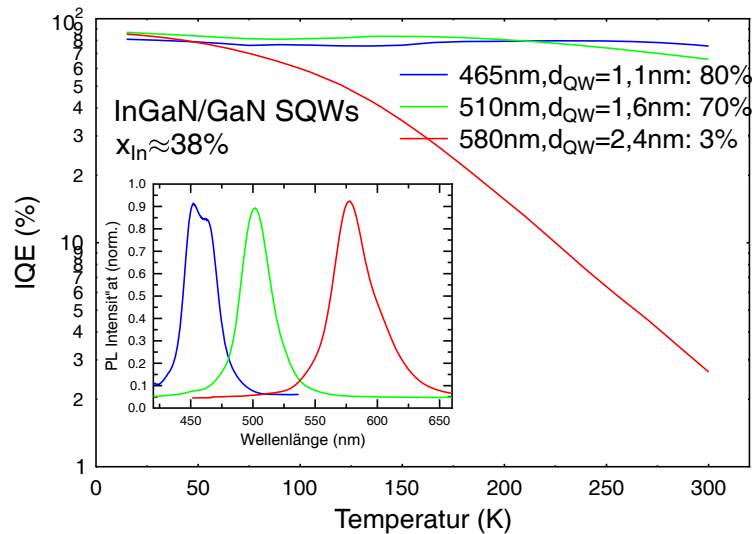


Abbildung 6.32: IQE vs. Temperatur für hoch In-haltige SQWs ($x_{In} \approx 38\%$) unterschiedlicher Dicke. Im blauen und grünen Spektralbereich wird eine Raumtemperatur IQE von 80% beziehungsweise 70% erreicht. Schon für etwa 2,4 nm dicke QWs, deren Emissionswellenlänge bei 580 nm liegt, verringert sich die IQE auf 3%.

währleisten, dass eine teilweise Relaxation in den QWs verhindert wird³. In beiden Darstellungen wird deutlich, dass die Ausprägung der Übergitterreflexe durch die Absenkung der Wachstumstemperatur im QW-Bereich deutlich abnimmt. Bei der Absenkung auf $T_{gr} = 650^\circ\text{C}$ beobachtet man dann nur noch einen Peak, der der 0. Beugungsordnung des $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -MQWs zugeordnet werden kann. Da kein weiterer Übergitterreflex mehr identifiziert werden kann, kann auch die Periode des MQWs aus diesen Messungen nicht bestimmt werden. Zur Abschätzung des In-Gehalts dieses MQWs soll daher angenommen werden, dass sich die Periode durch die Absenkung der Wachstumstemperatur von 700°C auf 650°C nur dahingehend ändert, dass ein höherer In-Gehalt auch eine größere QW-Dicke zur Folge hat. Diese Annahme beruht letztendlich auf der Überlegung, dass In und Ga unabhängig voneinander in den QW eingebaut werden. Eine Erhöhung des In-Gehalts bedeutet dann bei gleichbleibendem Ga-Einbau, dass der QW gleichzeitig dicker werden muss. Für den bei 650°C gewachsenen MQW ergibt sich nach diesem Modell ein In-Gehalt von etwa 49%. Diese Messungen zeigen also, dass hoch In-haltige QWs mit In-Gehalten im Bereich von 50% realisiert werden können. Bei den niedrigen Wachstumstemperaturen scheinen allerdings hohe Grenzflächenrauigkeiten beziehungsweise große Dickenfluktuationen aufzutreten, was das Verschwinden der zusätzlichen Übergitterreflexe erklären würde. Weder Röntgen- noch PL-Messungen geben einen Hinweis darauf, dass eine Mischungslücke im $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -System im Bereich von $x_{In} = 50\%$ auftritt. Diese würde sich zum Beispiel im Auftreten mehrerer Phasen bemerkbar machen, was allerdings in keiner der Messungen beobachtet wurde.

Die Quanteneffizienz wurde dann wieder für die üblichen SQW-Strukturen untersucht. In Abbildung 6.32 sind die Ergebnisse der IQE-Messungen an einer Serie unterschiedlich dicker SQWs gezeigt. Der In-Gehalt in diesen Schichten lag bei etwa 38%. Der sehr große Einfluss des elektrischen Feldes auf die Übergangsenergie deutet sich schon durch die starke Rotverschiebung mit zunehmender Wachstumszeit / QW-Dicke an: während für eine nominelle Dicke von 1,1 nm die

³Schon für eine 5-fach Struktur mit einer nominellen QW-Dicke von 2,2 nm ($t_{gr,QW}$ um den Faktor 1,6 erhöht im Vergleich zu den MQWs aus Abbildung 6.31), die bei 700°C gewachsen wurde, findet man Anzeichen einer teilweisen Relaxation, wobei ein Relaxationsgrad von $r \approx 13\%$ für diese QWs gemessen wurde.

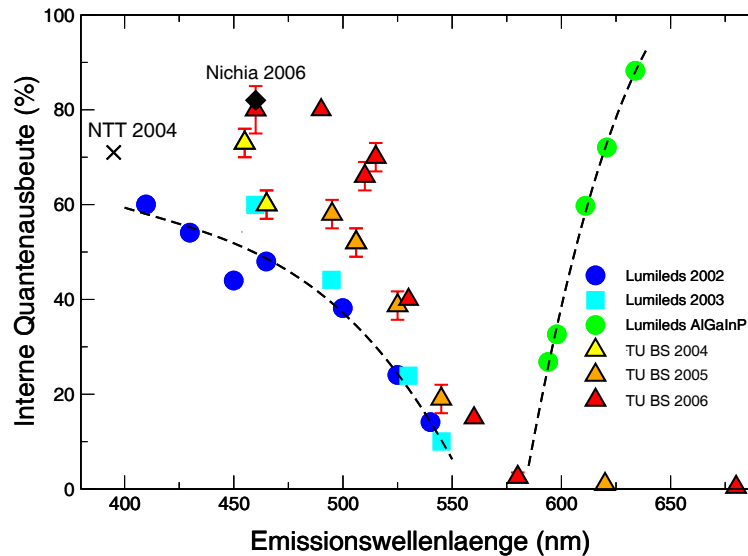


Abbildung 6.33: IQE vs. Emissionswellenlänge für verschiedene eigene $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs. Zusätzlich eingezeichnet sind die Werte einiger anderer Gruppen. Im Bereich zwischen 400 nm und 500 nm werden sehr hohe Werte für die IQE erreicht, dennoch kommt es immer noch zu einem starken Abfall oberhalb von 500 nm.

Emissionswellenlänge bei 460 nm liegt, kommt es durch die Vergrößerung der Dicke auf 2,4 nm schon zu einer Verschiebung der Emissionswellenlänge auf 580 nm. Sowohl für den blau als auch für den grün emittierenden SQW findet man eine sehr hohe Raumtemperatur-IQE von 80% beziehungsweise 70%. Man sieht also, dass die Optimierung zu immer höheren In-Gehalten und dünneren QWs im blauen und grünen Spektralbereich wie erwartet zu höheren Effizienzen führt. Allerdings muss für diese Strukturen die QW-Dicke sehr genau kontrolliert werden, da schon kleine Änderungen zu großen Verschiebungen in der Emissionswellenlänge führen werden. Dagegen nimmt die Quantenausbeute für den dicksten dieser SQWs deutlich ab. Bei einer Emissionswellenlänge von 580 nm findet man lediglich eine Raumtemperatur IQE von 3%. Diese Abnahme ist teilweise dem Einfluss des elektrischen Feldes und der Separation der Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern geschuldet. Betrachtet man den Verlauf der Oszillatorstärke als Funktion der QW-Dicke für SQWs mit einem In-Gehalt von 38%, so ergibt sich aus den Rechnungen von blau nach grün eine Abnahme um etwa 25%. Für dickere QWs, die dann bei 580 nm emittieren, nimmt die Oszillatorstärke etwa um den Faktor 4 ab. Experimentell findet man allerdings von blau / grün nach rot eine Abnahme der IQE um den Faktor 20. Die starke Abnahme der Effizienz kann also nicht alleine durch den Einfluss des piezoelektrischen Feldes erklärt werden. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die genauen Ursachen dieses unerwartet starken Einbruchs der IQE zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vollständig verstanden sind und daher Gegenstand der zukünftigen Untersuchungen sein sollten. Eventuell spielt auch hier wieder die thermische Degradation der QWs eine Rolle, da die Deckschicht in diesen Strukturen bei $T_{gr} = 1000^\circ\text{C}$ gewachsen wurde. Zusätzlich muss auch die möglicherweise einsetzende Relaxation der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs beachtet werden.

Als Zusammenfassung der bisher erreichten Effizienzen ist die interne Quantenausbeute verschiedener SQWs in Abbildung 6.33 in Abhängigkeit ihrer Emissionswellenlänge dargestellt. Die Daten werden mit den zum Teil älteren, zum Teil aber auch aktuellen Ergebnissen anderer Gruppen verglichen. Es zeigt sich, dass die IQE in einem weiten Spektralbereich durch stetige Verbesserungen des Epitaxieprozesses ebenso stetig gesteigert werden konnte. Die so erreichten Bestwerte

im blauen und grünen Spektralbereich sind vergleichbar oder besser als die von anderen Gruppen erreichten Daten. Auch dies zeigt, dass der aufgezeigte Weg zur Optimierung der internen Quantenausbeute der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten LED-Strukturen auch in realen Bauelementen zu höheren Effizienzen führt. Die Bestwerte der IQE liegen im Bereich zwischen 450 nm und 500 nm nahezu unverändert bei etwa 80%. Das bedeutet, dass trotz der hohen Defektdichte bei Raumtemperatur nahezu 100% der Rekombinationsprozesse strahlend ablaufen. Allerdings kommt es auch für die während dieser Arbeit gewachsenen und untersuchten Proben zu einer Abnahme der Effizienz oberhalb von 500 nm. Durch die Optimierungsstrategie konnte der Bereich des "green gap" zwar verkleinert werden und der Einsatzpunkt des Effizienzabfalls zu größeren Wellenlängen verschoben werden. Trotzdem kommt es zu einem deutlichen Abfall der Effizienz auf lediglich 3% bei 580 nm.

7 In-freie ultraviolette LEDs

Es wurde bereits in Abbildung 6.1 schematisch gezeigt, dass die Effizienz Nitrid-basierter LEDs auch unterhalb einer Emissionswellenlänge von 400 nm drastisch abnimmt. Während die aktive Zone der LED-Strukturen bis zu einer Emissionswellenlänge von etwa 365 nm noch aus $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs aufgebaut ist, müssen für noch kürzere Emissionswellenlängen quaternäre Verbindungen, $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs oder $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs verwendet werden. Für die externe Quantenausbeute In-haltiger QWs finden sich in der Literatur Bestwerte von 44% und 1,1% bei $\lambda_{peak} = 365$ nm beziehungsweise $\lambda_{peak} = 352$ nm [44, 166]. Durch die Realisierung von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten mit immer höheren Al-Gehalten konnten LEDs demonstriert werden, deren Emissionswellenlänge immer weiter ins UV verschoben war. Eine gute Zusammenfassung der neuesten Ergebnisse findet sich bei Khan et al. [164]. So konnten für In-freie QWs von Sun et al. UV-LEDs bei 280 nm mit einer EQE von 1% gezeigt werden [42], während Adivarahan et al. bei einer Emissionswellenlänge von 250 nm eine EQE von 0,01% erreicht haben [41]. Die kürzeste in diesem Materialsystem realisierte Emissionswellenlänge liegt bei 210 nm und stammt aus Arbeiten von Taniyasu et al. [273]. Die Autoren konnten dabei eine auf AlN-basierende pin-Struktur (p-AlN / u-AlN / n-AlN) auf SiC-Substrat herstellen, wobei eine optische Ausgangsleistung von lediglich $0,02 \mu\text{W}$ bei 40 mA erreicht wurde.

In diesem Kapitel sollen Gründe für die geringere Effizienz der UV-Emitter aufgeführt werden. Insbesondere die Defektdichte, die Morphologie und die Dotierbarkeit der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten werden dabei untersucht. Anschließend soll exemplarisch am einfachsten UV-emittierenden QW-System, den binären GaN-QWs, die in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Barrieren eingebettet sind, gezeigt werden, dass auch im UV hohe interne Effizienzen möglich sind. Insbesondere ein Vergleich mit den In-haltigen blauen und grünen QWs zeigt, dass die Mechanismen, die die IQE limitieren, sowohl im sichtbaren, als auch im ultravioletten Spektralbereich identisch sind.

7.1 Ursachen der geringen Effizienz

In diesem Zusammenhang sind die qualitativen Unterschiede zwischen GaN-Pufferschichten, wie sie in blauen und grünen LEDs verwendet werden, und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Pufferschichten von Bedeutung. Dabei spielen vor allem Aspekte bezüglich der Defektdichte, der Morphologie und der Dotierung eine Rolle.

7.1.1 Morphologie der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten

Als Barriermaterial in den $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs wurden $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten mit einem Al-Gehalt zwischen 20% und 30% verwendet. Daher beziehen sich auch die meisten der folgenden Betrachtungen auf Schichten dieser Zusammensetzung. Zum besseren Verständnis des $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Wachstums wurden allerdings Schichten im Kompositionsbereich zwischen 0% und etwa 50% hergestellt. Diese konnten noch mit dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen UV-Messplatz optisch untersucht werden. Zusätzlich wurden einige AlN-Schichten gewachsen.

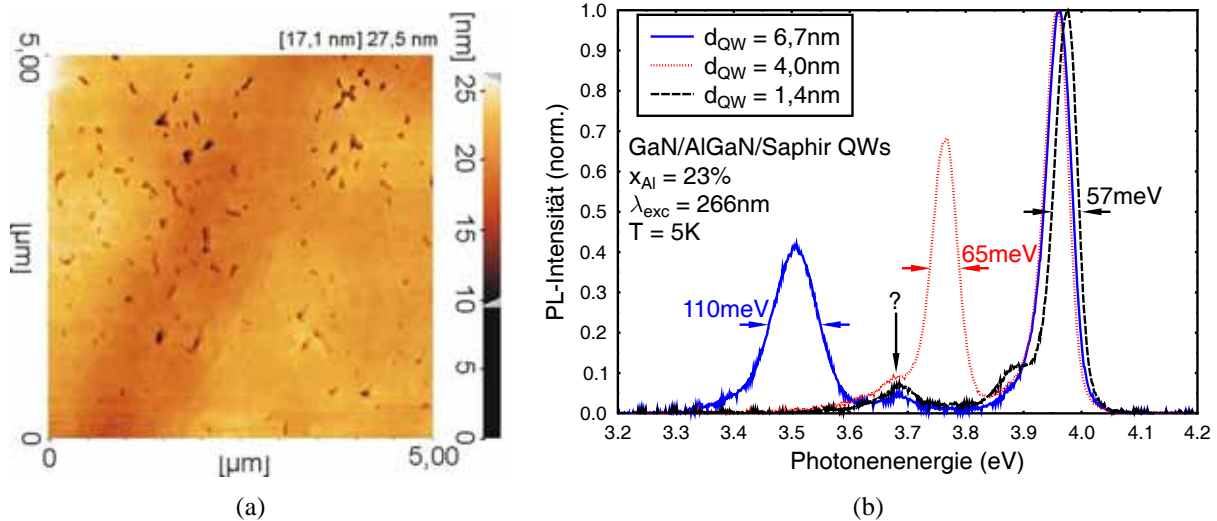


Abbildung 7.1: a) AFM-Bild einer $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht ($x_{\text{Al}} = 23\%$), die mit einer (In)GaN-Nukleationsschicht direkt auf Saphir abgeschieden wurde. b) PL-Spektren einer Serie unterschiedlich dicker GaN-SQWs, die auf dieser Pufferschicht gewachsen wurden.

Das AFM-Bild einer typischen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht mit einem Al-Gehalt von 23%, die direkt auf dem Saphir-Substrat mit einer (In)GaN-Nukleationsschicht gewachsen wurde, ist in Abbildung 7.1(a) gezeigt. Die Oberflächen dieser $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten sind glatt. Allerdings findet man einen deutlichen Unterschied zwischen dem Stufenprofil von GaN- und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Pufferschichten. Während bei GaN-Schichten Doppelstufen, das heißt Stufen mit einer Höhe von einer c -Gitterkonstante, auftreten (Vergleiche dazu Abbildung 4.2(a)), findet man für die $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten meistens Einfachstufen. Dieser Umstand wird zum Beispiel in [229] ausführlicher diskutiert.

Zusätzlich findet man auf den Oberflächen der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten viele pit-artige Vertiefungen. Ihre Dichte entspricht in etwa der Defektdichte, die bei typischen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten auftritt. Mit Werten im Bereich von $1\text{-}2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ liegt die Defektdichte im $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ etwa 2-3 mal höher als im GaN. Die Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen von Pecz et al. . Dort konnte mit TEM-Seitenaufnahmen gezeigt werden, dass diese pits mit Versetzungen zusammenhängen, die im Bereich der Nukleationsschicht entstehen [274]. In anderen Arbeiten wurden diese Defekte als *pinholes* [275] oder *nanotubes* [276] bezeichnet.

Die Auswirkungen der Defekte auf die optischen Eigenschaften von GaN-QWs, die auf die oben beschriebenen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Pufferschichten gewachsen wurden, sind in Abbildung 7.1(b) gezeigt. Dabei sind QWs unterschiedlicher Dicke dargestellt. In allen Spektren erkennt man eine Emission oberhalb von 3,95 eV, die der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Barriere zugeordnet werden kann. Daneben findet man eine QW-Emission, die für den dünnsten QW nur als Niederenergieschulter auf der Barrierenemission zu erkennen ist und dann mit steigender QW-Dicke zu kürzeren Emissionsenergien verschiebt. Auch für GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs spielt also der Einfluss des internen elektrischen Feldes aufgrund des QCSE eine wesentliche Rolle. Im Bereich von 3,65 eV beobachtet man für alle Proben einen Peak, der von der Wachstumszeit des QWs unbeeinflusst ist. Dieser PL-Peak wird im Weiteren als Defekt-korrelierte PL bezeichnet, da alle experimentellen Ergebnisse auf einen Zusammenhang zu den *nanotubes* hindeuten. So konnte durch Anätzen der Defekte in einem 3:1-Gemisch aus Schwefel- und Phosphorsäure bei 190°C gezeigt werden, dass die Lumineszenz bei 3,65 eV verschwindet [190]. Andererseits findet man auch für GaN-QWs auf SiC-Substraten oder

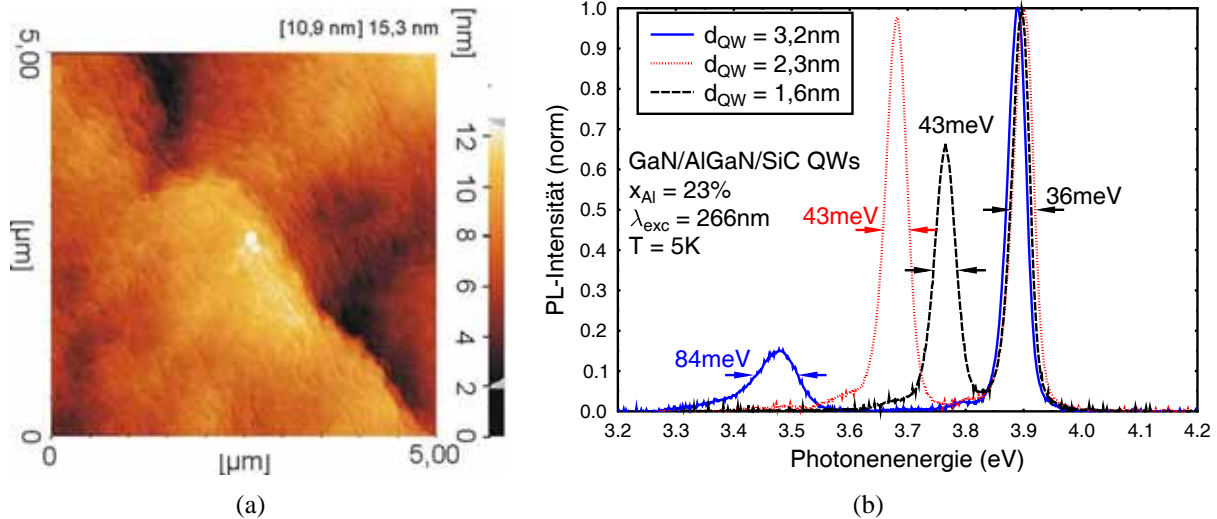


Abbildung 7.2: a) AFM-Bild einer $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht ($x_{\text{Al}} = 23\%$), die auf einem SiC-Substrat gewachsen wurde. b) PL-Spektren einer Serie unterschiedlich dicker GaN-SQWs auf $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{SiC}$. Die PL-Intensitäten geben einen Hinweis auf eine optimale Dicke der GaN-QWs.

auf GaN-Pufferschichten keine Hinweise auf die Defekt-korrelierte PL. Exemplarisch sind in Abbildung 7.2 das AFM-Bild einer $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht auf SiC-Substrat und die PL-Daten einer Serie unterschiedlich dicker GaN-QWs auf $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{SiC}$ dargestellt. Man erkennt, dass beim Wachstum von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten auf SiC keine *nanotubes* entstehen. Die PL-Daten zeigen wieder eine Barrierenemission im Bereich von 3,9 eV und eine QW-Emission, die mit steigender QW-Dicke zu kleineren Emissionsenergien verschiebt. Wie erwartet findet man keine Defekt-korrelierte PL-Linie im Bereich von 3,65 eV. Dadurch wird deutlich, dass die in den $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Saphir}$ -Schichten gefundenen Defekte nicht notwendigerweise in allen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten vorkommen, sondern die Konsequenz von Sauerstoff Kontaminationen aus dem Saphir Substrat oder einer unzureichenden Nukleationsschicht sind. Durch eine verbesserte Nukleation und die generelle Verbesserung der strukturellen Qualität der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Pufferschichten sollten sich diese Defekte reduzieren lassen.

7.1.2 Effizienz der GaN-QWs

Schon der Vergleich der absoluten Intensitäten der verschiedenen GaN-QWs, die in Abbildung 7.2(b) dargestellt sind, liefert einen Hinweis darauf, dass es für die QW-Dicke in den GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Strukturen einen optimalen Wert gibt. Zwei Faktoren spielen dabei eine Rolle. Auf der einen Seite führt das elektrische Feld zur räumlichen Trennung der Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern und damit zur Verringerung der Effizienz der strahlenden Rekombination bei den dickeren QWs. Andererseits wird bei dünnen QWs der energetische Abstand zwischen den quantisierten Zuständen innerhalb des QWs und den $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Barrieren, die Confinementenergie, sehr klein. Damit kommt es auch zu einer Abnahme der Effizienz für QWs mit Dicken im Bereich von 1 nm. Die optimale Dicke der GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs kann auf Werte zwischen 1,5 nm und 2 nm abgeschätzt werden. Allerdings wird der genaue Wert auch vom Al-Gehalt der Barrieren abhängen.

Durch diese einfache QW-Dickenserie werden die Parallelen zu den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten

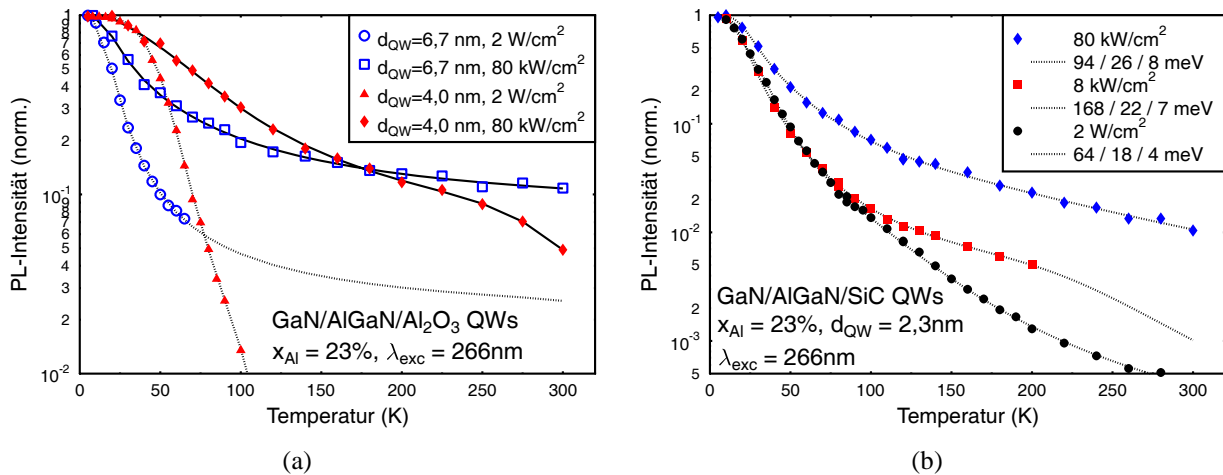


Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit der normierten PL-Intensitäten von GaN-QWs auf (a) Saphir-Substrat und (b) SiC-Substrat. Für beide Substrate findet man eine starke Abhängigkeit der PL-Intensität von der Anregungsleistung des Lasers.

QWs deutlich. Die Effizienz und Emissionsenergie der QWs wird maßgeblich durch die internen elektrischen Felder bestimmt. Genau wie bei den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs beobachtet man auch bei den $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs eine Zunahme der Linienbreite mit steigender QW-Dicke (Vergleiche dazu Abschnitt 6.4.1). Die Linienbreite wird wieder durch den Einfluss des elektrischen Feldes und die Fluktuationen der QW-Dicke beziehungsweise der Zusammensetzung der ternären Barrieren bestimmt. Die Standardabweichung der Legierungszusammensetzung, wie sie nach Gleichung 6.14 für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten berechnet wurde, kann für die $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Barrieren ebenso bestimmt werden. Analog ergibt sich nach Gleichung 6.17 eine PL-Linienbreite für die Emissionen der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten mit unterschiedlichem Al-Gehalt (Vergleiche dazu Abbildung 6.10(a)). Detaillierter wurde das in [190] untersucht. Damit kann die Linienbreite der QW-Emission wieder über Gleichung 6.5 berechnet werden, wobei für $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs der erste Term (δE_g) null wird und die Fluktuationen des Feldes im zweiten Term ($e \cdot d_{\text{QW}} \cdot \delta F$) durch die oben bestimmten Fluktuationen der Barrierenzusammensetzung gegeben sind.

In diesem Zusammenhang kann auch die Tatsache verstanden werden, dass die beobachteten Linienbreiten bei den $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs schmaler sind als bei den hoch In-haltigen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs. Für die QWs auf SiC liegt die Linienbreite der QW-Emission im Bereich von 40 meV, für Proben auf Saphir sind die PL-Linien mit 60 meV etwas breiter. Im Vergleich dazu liegen die Linienbreiten bei den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs (gemessen bei niedriger Anregungsleistung und tiefer Temperatur) im Bereich von 100 meV und darüber.

Die Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität verschiedener $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs ist in Abbildung 7.3 gezeigt. Für diese Art der Messungen kann noch nicht von einer Bestimmung der IQE gesprochen werden, da zum einen nicht die volle Leistungsabhängigkeit der PL-Intensität gemessen wurde. Zum anderen sind einige der Messungen unter nicht-resonanter Anregung mittels vervierfachtem Nd-YAG Laser durchgeführt worden. Dennoch können die gezeigten Ergebnisse als Maß für die Effizienz der Strukturen angesehen werden. Sowohl für GaN-QWs auf Saphir- als auch auf SiC-Substrat lassen sich die Ergebnisse der Messungen in zwei Punkten zusammenfassen:

1. Die integrierte PL-Intensität fällt schon bei niedrigen Temperaturen sehr stark ab. Das Verhältnis von Raumtemperatur-Intensität zu Tieftemperatur-Intensität liegt nur bei wenigen Prozent.

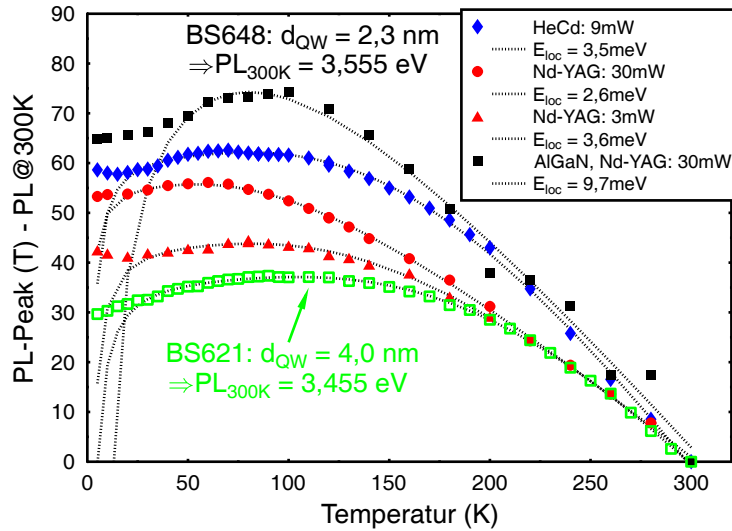


Abbildung 7.4: Temperaturabhängigkeit der Peakposition zweier GaN-QWs auf SiC unter verschiedenen Anregungsbedingungen. Aus dem Fit ergibt sich eine Lokalisierungsenergie von einigen meV.

2. Die integrierte PL-Intensität zeigt eine sehr starke Abhängigkeit von der Anregungsleistung.

Im Einzelnen wurden bei verschiedenen Anregungsleistungsdichten Messungen an SQWs unterschiedlicher Dicke durchgeführt. Für Proben auf Saphir-Substrat kommt es unter resonanter Anregung bei niedriger Anregungsleistungsdichte ($\sim \text{W}/\text{cm}^2$) zu einem steilen Abfall der Intensität mit steigender Temperatur. Schon bei etwa 100 K kann hier kein PL-Signal mehr gemessen werden (siehe Abbildung 7.3(a)). Dagegen findet man bei hoher Anregungsleistungsdichte ($\sim \text{kW}/\text{cm}^2$) auch bei Raumtemperatur noch ein starkes PL-Signal. Das Verhältnis der integrierten PL-Intensitäten bei Raumtemperatur und 15 K liegt dabei zwischen 3% und 10%. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man für die GaN-QWs auf SiC. Hier misst man zwar auch bei niedriger Anregungsleistung ein PL-Signal bei Raumtemperatur, allerdings ist die Intensität zwischen 15 K und 300 K etwa um den Faktor 1000 abgefallen (siehe Abbildung 7.3(b)). Die integrierte PL-Intensität unter hoher Anregungsleistung fällt in diesem Fall *nur* um den Faktor 100 ab.

Die gemessene Quantenausbeute der GaN-QWs liegt also deutlich unterhalb der Werte, die man für blau und grün emittierende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs erreicht, wie in Kapitel 5 und 6 dargelegt. Dennoch kann auch für die in Abbildung 7.3 dargestellten GaN-QWs der temperaturabhängige Verlauf der integrierten PL-Intensität durch das Arrhenius-Modell beschrieben werden. Die Ergebnisse des Fits sind exemplarisch in Abbildung 7.3(b) für einen $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QW auf SiC angegeben. Genau wie bei den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs findet man drei charakteristische Aktivierungsenergien: eine kleine unter 10 meV, eine mittlere im Bereich von 20 meV und eine größere oberhalb von 50 meV. Wieder bietet sich ein Vergleich mit der Lokalisierungsenergie an, die aus der Temperaturabhängigkeit der Peakposition bestimmt werden kann. In Abbildung 7.4 sind diese Daten für zwei verschiedene $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs auf SiC Substrat dargestellt, wobei die Peakposition durch einen Gaußfit an die Spektren bestimmt wurde. Die jeweiligen Peakpositionen wurden auf den Wert bei $T = 300 \text{ K}$ normiert um die Vergleichbarkeit mit den Daten der Barrierenemission, die für BS648 ebenfalls eingezeichnet sind, zu gewährleisten. Zusätzlich sind für BS648 die Peakpositionen bei verschiedenen Anregungsleistungen (HeCd und Nd-YAG) dargestellt. Aus dem Fit nach Gleichung 6.3 ergibt sich eine Lokalisierungsenergie von etwa 3 meV für den GaN-QW. Dieser Wert deckt sich also wieder mit den Daten, die für die kleinste Aktivierungsenergie aus dem Fit an die tem-

peraturabhängigen PL-Intensitäten gewonnen wurden. Die Lokalisierungsenergie ist in den GaN-QWs damit deutlich kleiner als in den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs (Vergleiche dazu Abbildung 6.2). Analog zu den Betrachtungen zur Linienbreite ist wieder der Fakt, dass keine Kompositionsfluktuationen im GaN-QW auftreten können, für die geringe Lokalisierungsenergie verantwortlich. Die Potentialfluktuationen werden durch Fluktuationen der QW-Dicke und der Quantisierungsenergie (durch lokale Variationen in der Barrierenhöhe) bestimmt. Zusätzlich kommt es durch die Fluktuationen in der Zusammensetzung der Barriere auch zu lokalen Variationen des elektrischen Feldes im QW. Für die Emission aus den $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Barrieren ($x_{\text{Al}} \approx 23\%$) findet man eine Lokalisierungsenergie von etwa 10 meV. Diese ist aufgrund der statistischen Kompositionsfluktuationen größer als im GaN und nimmt mit steigendem Al-Gehalt zu. Die nochmals erhöhte Lokalisierungsenergie in den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs kommt dann durch den zusätzlichen Einfluss des elektrischen Feldes zustande.

Als mittlere Aktivierungsenergie werden reproduzierbar Werte gefunden, die im Bereich der Exzitonenbindungsenergie des GaN liegen. Im Gegensatz dazu schwankt die höchste Aktivierungsenergie erheblich. So ergeben sich abhängig von den Anregungsbedingungen Werte zwischen 64 meV und 168 meV für den GaN-QW auf SiC. Diese starke Variation, die Tatsache, dass die integrierte PL-Intensität schon bei kleinen Temperaturen sehr stark abfällt und die starke Leistungsabhängigkeit der normierten PL-Intensität bei $T = 300$ K deuten darauf hin, dass die Defekte in den GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs nicht effektiv abgeschirmt werden. Obwohl die Mechanismen, die die strahlenden und nichtstrahlenden Rekombinationsprozesse in GaN- und $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs bestimmen, scheinbar identisch sind, werden für In-freie GaN-QWs deutlich niedrigere Effizienzen erreicht. In der Literatur wird als Ursache dieses Phänomens neben der höheren Defektdichte der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Pufferschichten oftmals das Fehlen von In in den QWs verantwortlich gemacht [165, 167]. Andererseits wurde schon in Abschnitt 2.4 gezeigt, dass die hohe Effizienz in den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN-QWs auch ohne die Lokalisierung der Exzitonen im QW erklärt werden kann. Beim Wachstum der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs kommt es aufgrund der niedrigen Wachstumstemperatur automatisch zur Bildung von V-pits an jeder Versetzungslinie. Dadurch entstehen auf den pit-Innenflächen dünnere QWs, die zu einer Selbstabschirmung der Defekte führen. Bisher konnte im GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ - (oder $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -) System nicht gezeigt werden, dass auch hier eine Selbstabschirmung der Defekte aufgrund der Bildung von V-pits auftreten kann.

7.2 Optimierung hinsichtlich höherer Effizienz

Im Folgenden soll daher dargelegt werden, welche Schritte hinsichtlich einer Optimierung der GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs unternommen werden können. Genau wie bei den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs sollen möglichst glatte Grenzflächen und geringe Potentialfluktuationen, in diesem Fall in der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Barriere, erreicht werden. In einem ersten Schritt soll gezeigt werden, wie die strukturelle Qualität der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Pufferschichten durch eine optimierte Nukleation und den Einbau von Zwischenschichten verbessert werden kann. Anschließend wird die Frage nach der Realisierung von V-pits in den $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten untersucht.

7.2.1 Einfluss der Nukleationsschicht

Für das Wachstum von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten scheint eine Niedertemperatur AlN-Nukleation wesentlich besser geeignet zu sein als die bisher verwendete (In)GaN-Nukleationsschicht. In Abbildung 7.5 sind die AFM-Bilder von GaN-Schichten, die auf der AlN-Nukleationsschicht direkt auf Saphir gewachsen wurden, gezeigt. Dabei wurde die Wachstumszeit der Nukleationsschicht vari-

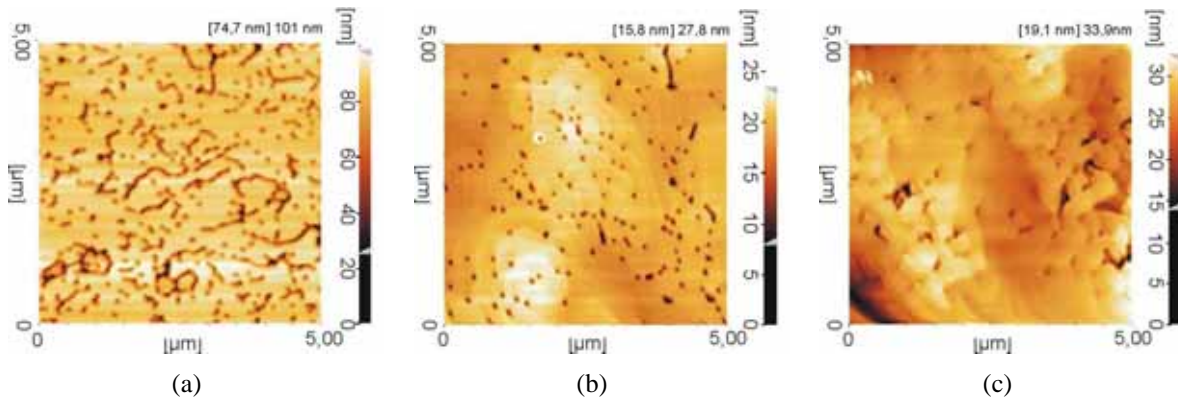


Abbildung 7.5: AFM-Bilder von GaN-Schichten, die auf Saphir-Substrat mit einer AlN-Nukleationsschicht gewachsen wurden. Auf den GaN-Schichten wurde eine Markerschicht zur Bestimmung der Defektdichte gewachsen. Die Wachstumszeit der Nukleationsschicht lag bei (a) 8 min, (b) 10 min und (c) 13 min.

iert. Auf den GaN-Schichten wurde eine Markerschicht gewachsen, um den Einfluss der Nukleationszeit auf die Defektdichte zu untersuchen (siehe dazu Abschnitt 4.1.1). Man erkennt, dass die Defektdichte mit steigender Wachstumszeit der Nukleationsschicht deutlich abnimmt. Bei der 10-minütigen Nukleationsschicht ergibt sich eine Defektdichte von $7,5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Allerdings kommt es auch zu einer zunehmenden Rauigkeit mit längerer Nukleation. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit der AlN-Nukleation im Vergleich zur (In)GaN-Nukleation GaN-Schichten vergleichbarer oder besserer Qualität erreicht wurden. Allerdings muss angemerkt werden, dass die AlN-Nukleation stärker von den Reaktorbedingungen abhängt als die In(GaN)-Nukleation. Andererseits ist auch das Prozessfenster, also der Bereich, in dem die Wachstumsparameter wie Temperatur, Druck etc. variieren können, kleiner als bei der (In)GaN-Nukleation.

Überträgt man die Ergebnisse der AlN-Nukleationsschicht von den GaN-Schichten auf das Wachstum der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten, so findet man eine Morphologie wie in Abbildung 7.6(a) dargestellt. Die Wachstumsbedingungen der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht waren identisch mit denen der Probe, die in Abbildung 7.1(a) gezeigt ist. Für beide $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten findet man eine glatte Oberfläche. Allerdings kann durch die AlN-Nukleation die Dichte der morphologischen Defekte, der *nanotubes*, drastisch verringert werden. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den PL-Messungen wieder. Wie in Abbildung 7.6(b) gezeigt, kann die Intensität der Defekt-korrelierten PL durch die AlN-Nukleation etwa um den Faktor 10 reduziert werden. Zusätzlich findet man eine Verschiebung des $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Peaks zu höheren Energien. Da die Verschiebung im Bereich einiger 10 meV liegt, kann sowohl ein anderer Spannungszustand der Schichten als auch ein Materialtransport zu den *nanotubes* die Ursache für die Peakverschiebung sein.

Die Auswirkungen der Nukleationsschicht und damit der veränderten Morphologie der Pufferschicht auf den GaN-QW sind in Abbildung 7.7(a) dargestellt. Dabei findet man eine deutliche Rotverschiebung der QW-Emission für den GaN-QW mit AlN-Nukleationsschicht. Es zeigt sich also, dass die morphologischen Defekte der Pufferschicht erheblichen Einfluss auf den darauf gewachsenen QW haben. Trotz gleicher Wachstumszeit haben die QWs mit unterschiedlicher Nukleation offensichtlich auch eine unterschiedliche Dicke. Eine Erklärung des Phänomens ist schematisch in Abbildung 7.7(b) gezeigt. Durch die stark lateralen Wachstumsbedingungen (hohe Temperatur, niedriger Druck, hohes V/III-Verhältnis) kommt es bei Wachstum des QWs auf der mit *nanotubes* bedeckten Oberfläche zu einem Materialtransport zu den Defekten. Es ergibt sich dadurch eine Wachstumsverzögerung, die dazu führt, dass der QW dünner ist als erwartet. Im Gegensatz dazu

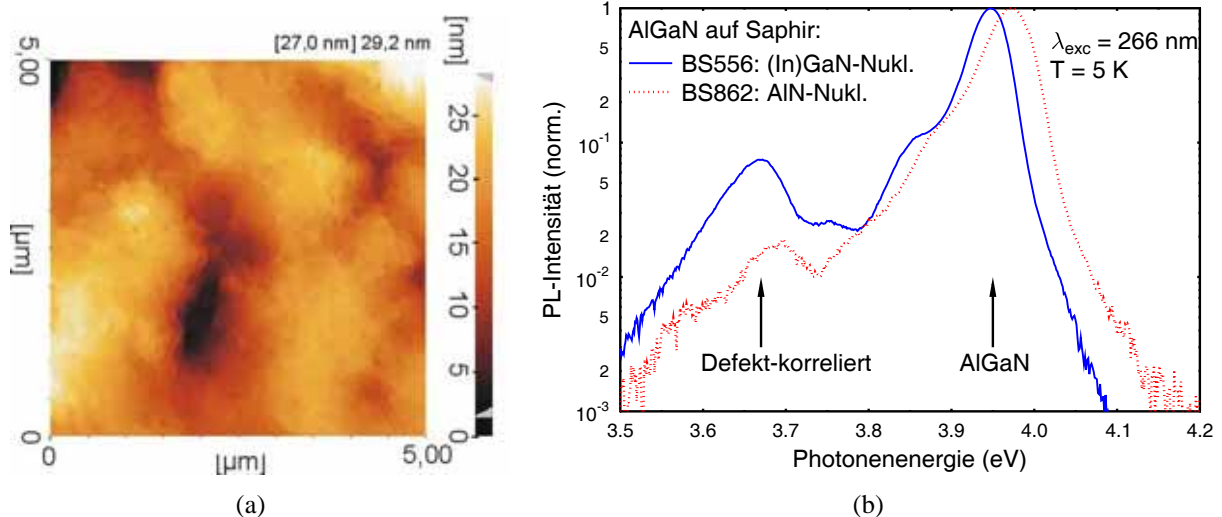


Abbildung 7.6: a) AFM-Bild einer $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht mit AlN-Nukleation auf Saphir. Durch die AlN-Nukleation kann die Entstehung von *nanotubes* effektiv unterdrückt werden. b) Vergleich der PL von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten mit (In)GaN und AlN-Nukleation. Die Defekt-korrelierte PL bei 3,65 eV wird etwa um den Faktor 10 verringert.

kann der QW auf der Oberfläche *ohne* morphologische Defekte ohne Verzögerung wachsen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der QWs auf SiC. Auch hier scheinen die QWs dicker zu sein als identisch gewachsene Strukturen auf AlGaIn/(In)GaIn-Nukleation/Saphir [190].

Es hat sich also gezeigt, dass die Unterlage erheblichen Einfluss auf die QW-Eigenschaften hat. Allerdings sind die Konsequenzen für die IQE weniger deutlich. In Abbildung 7.8 ist ein Vergleich zwischen den normierten PL-Intensitäten der beiden identisch gewachsenen QWs auf AlN- und (In)GaIn-Nukleation dargestellt. Die nominelle Dicke der beiden QWs lag bei 4 nm. Schon bei niedriger Temperatur findet man eine deutliche Abnahme der PL-Intensität. Bei $T = 300\text{ K}$ sinkt die integrierte PL-Intensität auf 1% beziehungsweise 2% für die Probe mit (In)GaIn-Nukleation beziehungsweise AlN-Nukleation ab. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass die Emissionsenergien beider Proben unterschiedlich sind. Durch die größere Dicke des QWs mit AlN-Nukleation ist hier der Einfluss des QCSE stärker. Man erkennt also, dass die integrierte Intensität durch die optimierte Unterlage erhöht wird, wobei die Verbesserung um den Faktor zwei als untere Grenze anzusehen ist. Allerdings liegt die Effizienz bei Raumtemperatur immer noch im Bereich weniger Prozent.

Trotz verbesserter Nukleation und damit qualitativ besseren Pufferschichten werden im GaIn/Al_xGa_{1-x}N-System nur sehr geringe Effizienzen erreicht. Der schnelle und immer noch starke Abfall der PL-Intensität schon bei niedrigen Temperaturen zeigt, dass die Ladungsträger nicht effizient von den nichtstrahlenden Rekombinationszentren, den Defekten, abgeschirmt werden.

7.2.2 Die Selbstabschirmung der Defekte

Um dies genauer zu verstehen, und insbesondere den Umstand zu klären, wo die Unterschiede zum In_xGa_{1-x}N/GaIn-System liegen, sind in Abbildung 7.9 TEM-Aufnahmen von GaIn/Al_xGa_{1-x}N-QWs gezeigt. Die Proben wurden in der Physikalisch Technischen Bundesanstalt, Braunschweig, von G. Ade und P. Hinze, präpariert und gemessen. Abbildung 7.9(a) zeigt das Übersichtsbild eines SQWs. Man erkennt, dass zahlreiche Versetzungen in der ersten Hälfte der Al_xGa_{1-x}N-Pufferschicht

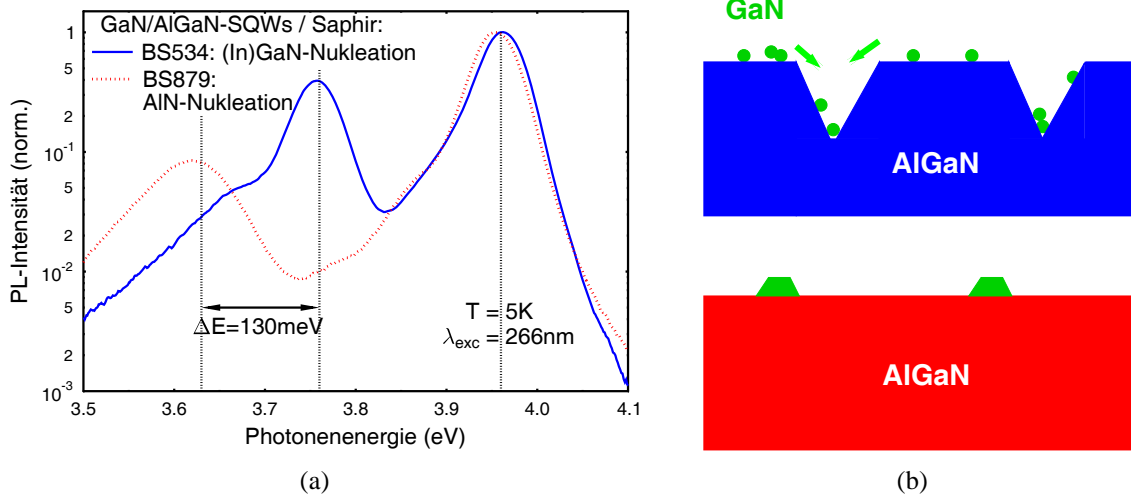


Abbildung 7.7: a) Tieftemperatur PL-Spektren identisch gewachsener GaN-QWs auf $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Pufferschichten mit (In)GaN- beziehungsweise AlN-Nukleation. Durch die AlN-Nukleation findet man eine Rotverschiebung von etwa 130 meV für die QW-Emission. b) Schematische Darstellung des Wachstums auf glatten Oberflächen sowie auf Oberflächen mit *nanotubes*.

terminieren. Durch den QW im oberen Teil des Bildes laufen dann die verbleibenden Versetzungen aber ungestört hindurch. Der QW-Bereich einer MQW-Struktur ist in Abbildung 7.9(b) genauer dargestellt. Trotz schwachem Kontrast kann die QW-Dicke aus diesen Messungen bestimmt werden. Man sieht weiterhin, dass die Grenzflächen zwischen QW und Barriere glatt sind. Der im linken Teil des Bildes verlaufende Defekt geht allerdings wieder ungestört durch den QW, d.h. die QWs bleiben im Bereich des Defekts regulär und zeigen keine Anzeichen einer Dickenänderung. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs, bei denen sich V-pits um die Defekte bilden (Vergleiche dazu Abbildung 6.23(a)). Aus diesen Bildern wird deutlich, dass die Defekte in den GaN-QWs nicht abgeschirmt sind. Sobald die thermische Energie der Ladungsträger größer ist als ihre Lokalisierungsenergie aufgrund der Potentialfluktuationen im QW, können sie zu den Defekten gelangen und dort nichtstrahlend rekombinieren.

Auf dieser Basis kann die Frage nach den Unterschieden zwischen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs und $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs ebenfalls einfach beantwortet werden. Sie müssen in den unterschiedlichen Wachstumsbedingungen der beiden QW-Bereiche begründet liegen. Dazu soll noch einmal daran erinnert werden, dass die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs der aktiven Zone von blauen und grünen LEDs im Allgemeinen bei tieferer Temperatur als die $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs gewachsen werden. So kommt es ohne die in Abschnitt 6.5 beschriebenen Temperaturrampen beim $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -MQW-Wachstum sogar automatisch zur Ausbildung von V-pits. Im Unterschied dazu wurden die hier vorgestellten $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs bei hoher Temperatur und niedrigem Druck unter H_2 -Trägergas gewachsen. Wie man aus den TEM-Bildern in Abbildung 7.9 erkennt, bilden sich unter diesen Wachstumsbedingungen keine V-pits. Zur Verbesserung der IQE von $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs soll daher im Folgenden gezeigt werden, wie man auch bei diesen eine Selbstabschirmung der Defekte erreichen kann. Dazu werden schrittweise die bisherigen Wachstumsbedingungen umgestellt auf Wachstumsbedingungen, die denen der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs gleichen. Im Einzelnen bedeutet das eine Absenkung der Reaktortemperatur, eine Erhöhung des Totaldrucks im Reaktor sowie eine Umstellung auf Stickstoff-Trägergas während des Wachstums der aktiven Zone. Durch das langsame Wachstum sollte es dann möglich sein, QWs hoher struktureller und optischer Qualität herzustellen

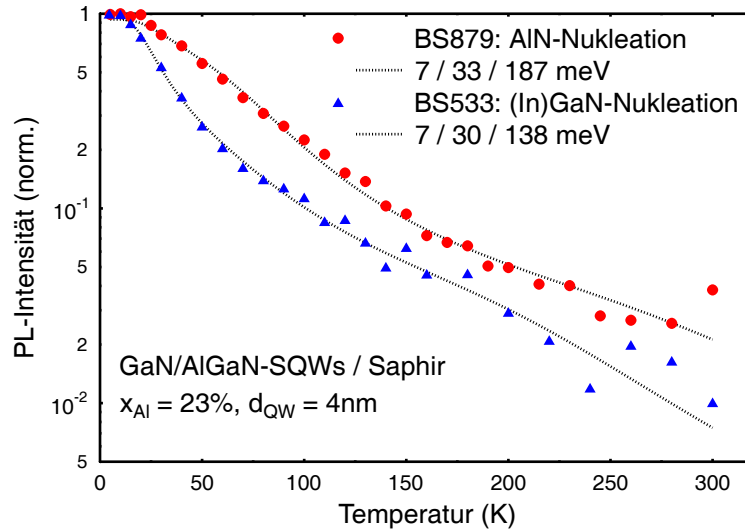


Abbildung 7.8: Vergleich der normierten PL-Intensitäten der GaN-QWs auf $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Pufferschichten mit (In)GaN- beziehungsweise AlN-Nukleationsschicht. Die normierte Raumtemperatur-Intensität wird durch die AlN-Nukleation deutlich verbessert, liegt aber immer noch im Bereich weniger Prozent.

und gleichzeitig eine Defektabschirmung zu realisieren.

7.2.3 Übertragung des Konzepts auf GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Strukturen

Die Umstellung auf „ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -artige“ Wachstumsbedingungen ist allerdings nicht ohne weiteres möglich. Problematisch ist dabei vor allem die Tatsache, dass die $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten bei hoher Temperatur gewachsen werden und bekannt ist, dass ihre Qualität mit sinkender Reaktortemperatur abnimmt, wie Abbildung 7.10 verdeutlicht. Dort sind die PL-Linienbreite und die Emissionsenergie verschiedener $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten dargestellt, wobei neben der Wachstumstemperatur auch der Reaktordruck, die Nukleation und die Wachstumsrate variiert wurden. Man erkennt dabei, dass die Proben mit abgesenkter Wachstumstemperatur generell größere Linienbreiten besitzen. Lediglich die $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten, die bei $T_{gr} = 1190^\circ\text{C}$ gewachsen wurden, zeigen eine Linienbreite im Bereich des unteren Limits, das durch die statistisch bedingten Kompositionsfluktuationen gegeben ist. Allerdings zeigt der Vergleich der beiden Proben BS944 und BS1013 auch, dass durch eine Optimierung der Wachstumsbedingungen (hier: Halbierung der Wachstumsrate) die Schichtqualität auch bei abgesenkter T_{gr} verbessert werden kann. Man beobachtet für BS1013 keine Zunahme der Linienbreite trotz deutlich höherem Al-Gehalt, was nur durch eine bessere Schichtqualität erklärt werden kann. Neben den PL-Daten bestätigen auch die XRD-Messungen diese Trends.

Ein weiterer Unterschied zu den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs liegt im Reaktordruck. Während die aktive Zone von blauen und grünen LEDs bei hohem Druck ($p = 200$ mbar) gewachsen wird, ist ein effizienter Al-Einbau in die $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten bei diesem Druck nicht mehr möglich. Der Zusammenhang zwischen Reaktordruck und dem relativen Einbaukoeffizienten für das Wachstum von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten im hier verwendeten AIX200RF Horizontalreaktor ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Als relativen Einbaukoeffizienten bezeichnet man dabei das Verhältnis von Al/Ga im Festkörper ($x_{\text{Al}}/x_{\text{Ga}}$) zum Verhältnis in der Gasphase ($2\phi_{\text{TMAI}}/\phi_{\text{TMGa}}$) [277]. ϕ_{TMAI} beziehungsweise ϕ_{TMGa} sind die jeweiligen Flüsse durch die TMAI- beziehungsweise TMGa-Quellen. Die angegebenen Flussverhältnisse von Al/Ga in der Form a/b bedeuten dabei $a \times 0,88 \mu\text{mol}/\text{min}$ TMAI

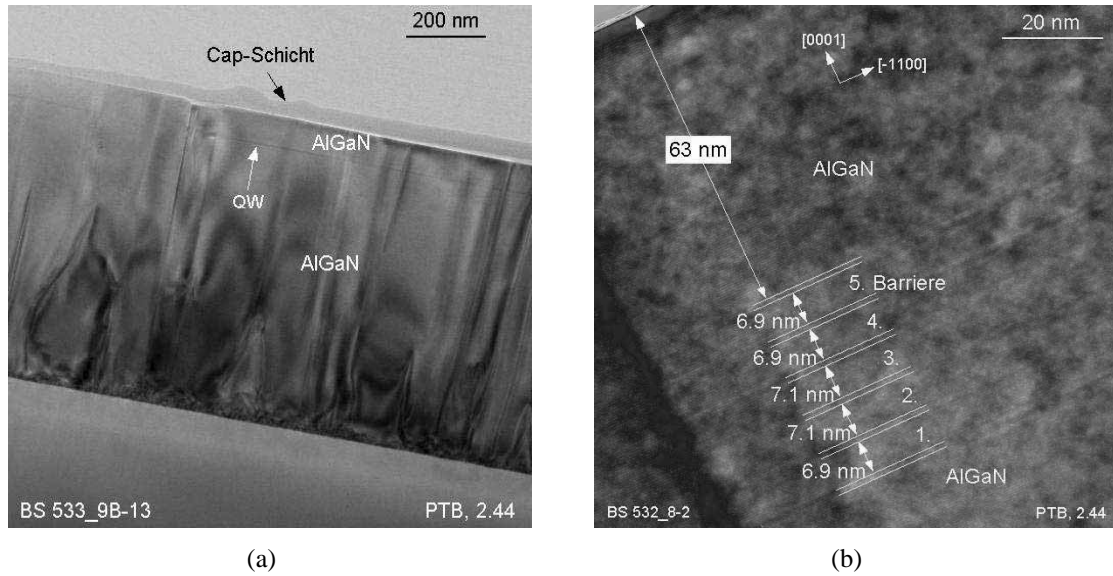


Abbildung 7.9: TEM-Aufnahmen eines GaN/Al_xGa_{1-x}N-SQWs (a) und eines GaN/Al_xGa_{1-x}N-MQWs (b). In beiden Bildern zeigt sich, dass die Defekte ungestört durch den QW laufen - eine Selbstabschirmung kann daher nicht stattfinden (TEM-Bilder: G. Ade, P. Hinze, Physikalisch Technische Bundesanstalt, Braunschweig).

und b x 4,2 $\mu\text{mol}/\text{min}$ TMGa. Der Faktor 2 im Nenner beschreibt die für TMAI üblicherweise angenommene Bildung eines Dimers. Es zeigt sich, dass der Einbau von Al in den Festkörper erst unterhalb eines Drucks von 100 mbar effizient abläuft. Oberhalb von $p = 50$ mbar lässt sich die Abhängigkeit des Einbaukoeffizienten vom Totaldruck sehr gut durch das von Seyboth und Kirchner vorgestellte Modell beschreiben [277]. Dieses berücksichtigt die Aduktbildung von TMAI und NH_3 . Es gilt folgender exponentieller Zusammenhang:

$$\frac{x_{\text{Al}}/x_{\text{Ga}}}{2\phi_{\text{TMAI}}/\phi_{\text{TMGa}}} = \text{konst.} + \frac{i_{\text{Al}}}{i_{\text{Ga}}} \cdot \exp(-\alpha p^3). \quad (7.1)$$

Dabei ist $i_{\text{Al}}/i_{\text{Ga}}$ der relative Einbaukoeffizient für an der Oberfläche angelagerte Al- und Ga-Atome. Die Größe α beschreibt die Effekte des Gasphasentransports. Zusätzlich ist ein linearer Fit der Daten für Drücke unterhalb von 50 mbar eingezeichnet. In diesem Bereich scheint der lineare Fit die Ergebnisse besser zu beschreiben. Ein solches Verhalten wurde auch theoretisch vorhergesagt, allerdings für deutlich niedrigere Wachstumstemperaturen [173].

Der erhöhte relative Einbaukoeffizient $x_{\text{Al}}/x_{\text{Ga}}$ bei niedrigem Druck kann prinzipiell zwei Ursachen haben: eine Erhöhung des Al-Einbaukoeffizienten oder eine Reduzierung des Ga-Einbaukoeffizienten. Um zu klären, welche der beiden Möglichkeiten für die Erhöhung des relativen Einbaukoeffizienten verantwortlich ist, wurden verschiedene weitere Experimente durchgeführt. So zeigt sich unter anderem eine deutliche Zunahme der Wachstumsrate von AlN bei abgesenktem Druck. Während bei 50 mbar und einem TMAI-Fluss von 44,2 $\mu\text{mol}/\text{min}$ die Wachstumsrate bei 0,063 nm/s liegt, erhöht sich diese auf 0,36 nm/s bei einem Reaktordruck von 15 mbar. Bei niedrigem Druck findet man dann nahezu eine Verdopplung der Wachstumsrate der AlN-Schichten bei einer Erhöhung des TMAI-Flusses um den Faktor 1,95 [253]. Dies ist ein deutlicher Unterschied zum Al_xGa_{1-x}N-Wachstum bei hohem Druck ($p = 50$ mbar). Dort beobachtet man eine Sättigung des Al-Gehalts x_{Al} bei Erhöhung des TMAI-Flusses unter sonst konstanten Wachstumsbedingungen [229]. Zusätzlich wurden verschiedene Al_xGa_{1-x}N-Schichten bei $p = 30$

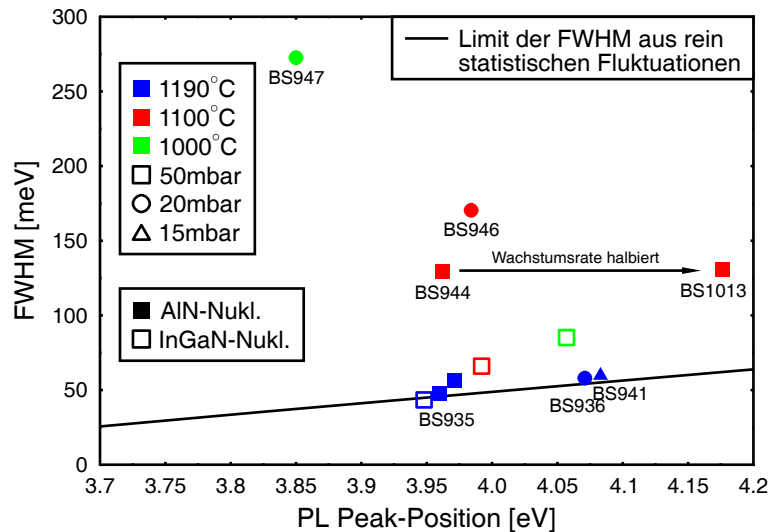


Abbildung 7.10: PL-Linienbreite in Abhängigkeit der Emissionsenergie verschiedener $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten. Bei angesenkter Wachstumstemperatur beobachtet man generell eine Zunahme der FWHM. Als unteres Limit für die FWHM ist zusätzlich die berechnete Linienbreite aufgrund von statistischen Kompositionsfluktuationen eingezeichnet.

mbar gewachsen. Im Vergleich zu 50 mbar sollte es hier zu einer Erhöhung des relativen Einbaukoeffizienten um den Faktor 1,25 kommen. Daher wurde bei 30 mbar der TMAI-Fluss um den Faktor 1,22 zurückgenommen. Für die ansonsten identisch gewachsenen Proben findet man ähnliche PL-Linienpositionen von 3,975 meV (30 mbar) beziehungsweise 3,920 meV (50 mbar) und vergleichbare PL-Halbwertsbreiten von 50 meV. Dies deutet darauf hin, dass die Qualität der Schichten sich nicht wesentlich unterscheidet. Einen weiteren Hinweis liefern Wachstumsversuche, bei denen die Abhängigkeit der GaN-Wachstumsrate vom Reaktordruck untersucht wurde. In diesen Experimenten zeigt sich lediglich eine leichte Abnahme von r_{gr} bei abgesenktem Druck. Diese Änderung alleine kann allerdings die deutliche Erhöhung des relativen Einbaukoeffizienten x_{Al}/x_{Ga} nicht erklären. Aus all diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Zunahme des Al-Einbaus bei niedrigem Druck (oder besser die Abnahme bei höherem Druck) durch Gasphasenreaktionen zwischen TMAI und NH_3 verursacht wird. Weiterhin zeigt sich, dass Al und Ga im untersuchten Bereich der Wachstumsparameter unabhängig voneinander eingebaut werden.

Mit diesem Verständnis des $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Wachstums wurden die Wachstumsparameter dahingehend optimiert, dass genau wie bei den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs an den Versetzungen V-pits entstehen. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in der TEM-Seitenaufnahme eines GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs, der unter den optimierten Bedingungen gewachsen wurde, in Abbildung 7.12 dargestellt. Es zeigt sich, dass analog zum $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -Wachstum auch in den GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Strukturen V-pits erzeugt werden können. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu den älteren Proben, die in Abbildung 7.9 dargestellt sind. Die Dickenreduzierung für die QWs auf den Innenflächen der pits im Vergleich zu den c -Flächen-QWs liegt bei etwa 30% (1,1 nm / 1,5 nm). Aufgrund des Öffnungswinkels der V-pits erwartet man allerdings aus rein geometrischen Überlegungen heraus eine Dickenreduktion um etwa den Faktor 2. Daraus kann man ableiten, dass auch unter den gewählten Wachstumsbedingungen die laterale Wachstumskomponente immer noch dominiert. Die Dickenreduktion ist für das gezeigte Beispiel also deutlich geringer als bei den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs. Dort findet man eine Abnahme der Dicke um etwa den Faktor 4 [39]. Da die Quantisierungsenergie jedoch für dünnere QWs sehr stark ansteigt, führt auch die relativ geringe Abnahme der Dicke zu einer merklichen

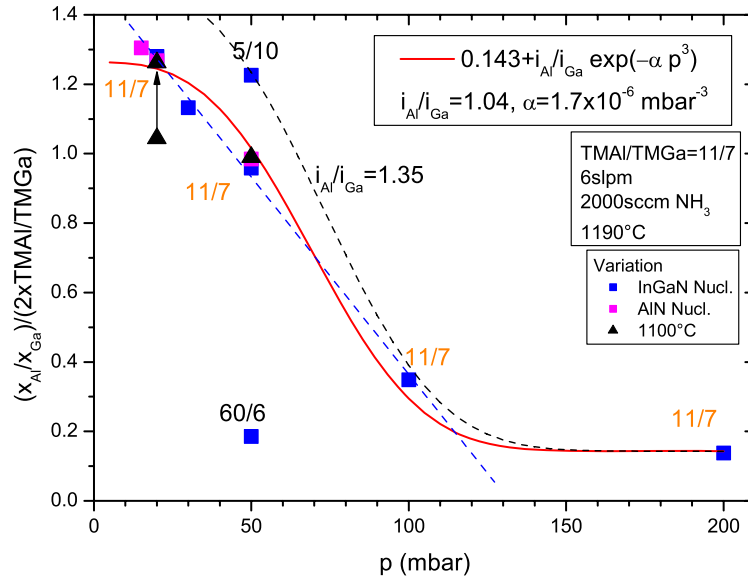


Abbildung 7.11: Druckabhängigkeit des Al zu Ga - Verhältnisses im Festkörper und in der Gasphase. Die angegebenen Verhältnisse 11/7, 5/10 und 60/6 entsprechen dabei den jeweiligen TMAI/TMGa-Flüssen. Oberhalb von $p = 100$ mbar wird fast kein Al mehr in den Festkörper eingebaut.

Potentialbarriere um die Defekte.

Zusätzlich muss auch der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Energieniveaus der QWs und damit auf die Potentialbarriere berücksichtigt werden. So findet man für pseudomorph gewachsene $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs eine deutliche Reduzierung des piezoelektrischen Feldes bei anderen Kristallorientierungen im Vergleich zur üblichen (0001)-Kristallorientierung [278]. Das piezoelektrische Feld auf den Innenflächen der V-pits, die in (1-101)-Richtung orientiert sind, ist etwa um den Faktor 4 kleiner als das Feld in \vec{c} -Richtung [160, 279]. Wie bereits in Abschnitt 2.3.4 gezeigt wurde, ist für $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs das Gesamtfeld weniger durch die Verspannung und damit durch die piezoelektrische Polarisation gegeben. Vielmehr trägt die spontane Polarisation durch die großen Unterschiede zwischen $P_{sp,\text{GaN}}$ und $P_{sp,\text{AlGaN}}$ zum Gesamtfeld bei. Dennoch kann angenommen werden, dass in den $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs das Feld in (1-101)-Richtung ebenfalls deutlich kleiner ist als in (0001)-Richtung. Damit kommt es aufgrund des geringeren Feldes in den Facetten-QWs im Vergleich zu den c -Flächen-QWs zu einer zusätzlichen Erhöhung der energetischen Barriere zwischen diesen beiden.

Ausgehend von den TEM-Bildern kann also erwartet werden, dass die Defekte in diesen $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs zumindest teilweise auch bei Raumtemperatur abgeschirmt sind. Um dies zu überprüfen, wurden die optischen Eigenschaften der QWs untersucht. Abbildung 7.13(a) zeigt das PL-Übersichtsspektrum eines SQWs mit einer QW-Dicke von 2 nm. Neben der QW-Emission sind zwei PL-Peaks im Bereich von 4 eV zu sehen, die den Barrieren zugeordnet werden können. Schon die Tatsache, dass bei tiefer Temperatur die gemessene PL-Intensität des QWs deutlich größer ist als die Emission aus den Barrieren, deutet auf die gute optische Qualität des QWs hin. Dabei muss zusätzlich beachtet werden, dass die Messung unter nichtresonanter Anregung durchgeführt wurde, bei der die gesamte $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Barriere absorbiert und damit auch emittiert. In Abbildung 7.13(b) ist der Vergleich der PL-Spektren von QWs unterschiedlicher Dicke sowohl bei resonanter Anregung (kleine Leistung) als auch bei nichtresonanter Anregung (große Leistung) dargestellt. Es zeigt sich, dass die QW-Emission mit steigender QW-Dicke zu kleineren Übergangsenergien

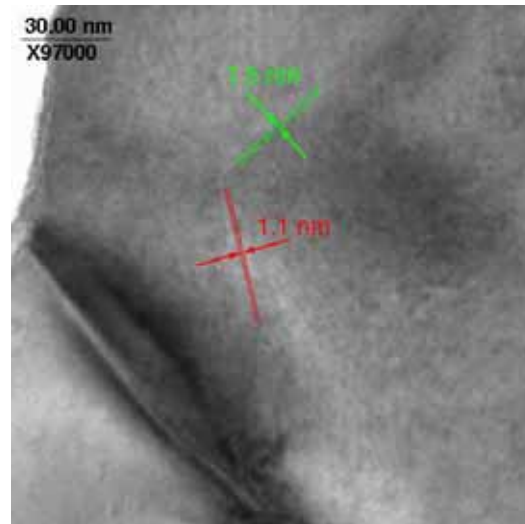


Abbildung 7.12: TEM-Seitenaufnahme eines GaN/Al_xGa_{1-x}N-QWs (BS1013) unter optimierten Wachstumsbedingungen. Es zeigt sich, dass auch in diesen Strukturen V-pits an den Versetzungslinien erzeugt werden können. Die QW-Dicke im Bereich der V-pits ist im Vergleich zu den QWs auf den c-Flächen reduziert.

verschiebt. Dieses Verhalten ist wieder aufgrund des QCSE erwartet, wird allerdings nur für die Messungen bei kleiner Anregungsleistung beobachtet. Dabei ist das elektrische Feld nicht oder nur teilweise abgeschirmt. Im Gegensatz dazu findet man bei hoher Anregungsleistung, also bei teilweise bis vollständig abgeschirmtem Feld, eine nahezu unveränderte QW-Emission bei 3,55 eV für alle Proben der Dickenserie. Erwartet wurde auch für diese Messungen eine weitere Verschiebung zu höheren Übergangsenergien für dünnere QWs. Die genauen Ursachen dieses Verhaltens konnten bisher nicht geklärt werden.

Die Ergebnisse der temperatur- und leistungsabhängigen PL-Messungen an den GaN/Al_xGa_{1-x}N-QWs sind in Abbildung 7.14 dargestellt. Zum einen findet man unter nicht-resonanter Anregung und hoher Anregungsleistung eine PL-Intensität bei Raumtemperatur, die nur auf 38% ihres Wertes bei tiefer Temperatur abfällt. Insbesondere der Verlauf der PL-Intensität ist bemerkenswert, da er bei hoher Anregungsleistung bis etwa 100 K nahezu konstant verläuft und erst danach langsam abfällt. Ein solches Verhalten, das auf eine effektive Abschirmung der Ladungsträger von den nichtstrahlenden Rekombinationszentren hindeutet, wurde bei den älteren Proben nicht beobachtet. Für Messungen bei kleineren Anregungsleistungen erreicht die integrierte PL-Intensität bei Raumtemperatur immer noch 25% des Wertes bei tiefer Temperatur. Allerdings findet man dann schon einen Abfall der PL-Intensität ab etwa 50 K. Um die Effizienz der QWs richtig einschätzen zu können, wurden analog zu den In_xGa_{1-x}N/GaN-QWs Messungen der temperatur- und leistungsabhängigen PL unter resonanter Anregung durchgeführt. Dafür wurde die 335 nm Linie des Argon-Ionen Lasers genutzt. Abbildung 7.14(b) zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Die höchste Raumtemperatur IQE wird für die beiden dünnsten QWs erreicht. Dort findet man Werte von $IQE = 26\%$. Für einen 3,4 nm dicken QW ergibt sich dann nur noch eine Raumtemperatureffizienz von 10%. Dies deckt sich mit den in Abbildung 7.2(b) gezeigten Ergebnissen, bei denen die absolute Intensität auf eine optimale Dicke des QWs im Bereich zwischen 1 nm und 2 nm hindeutet. Im Bereich niedriger Temperaturen zeigt sich für die beiden dünneren QWs eine Sättigung der IQE. Allerdings kommt es, wie schon für die Messung unter niedriger Anregungsleistung und nichtresonanter Anregung, zu einem frühen Abfall der IQE. Die-

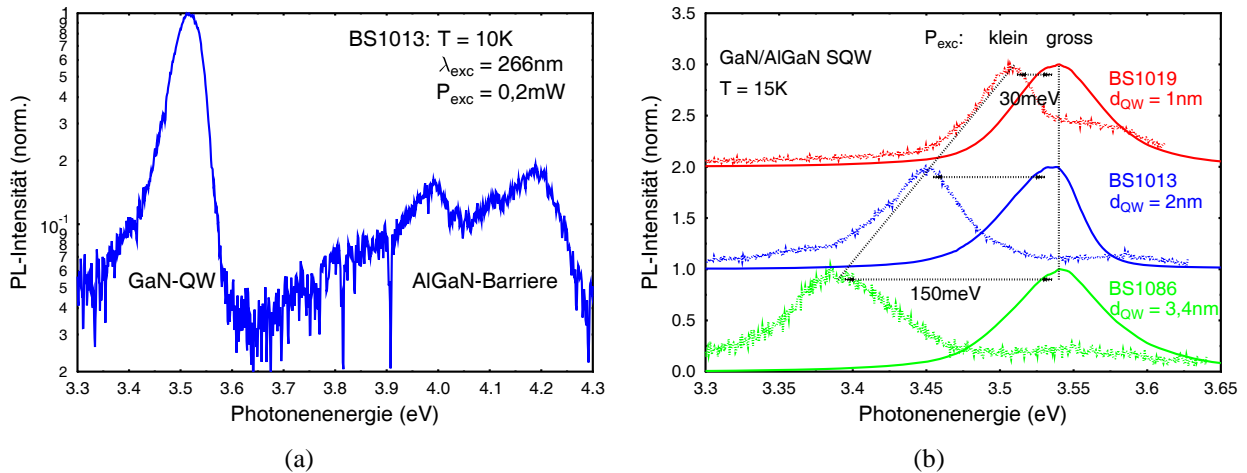


Abbildung 7.13: a) Übersichtsspektrum eines GaN/Al_xGa_{1-x}N-SQW mit $d_{QW} = 2$ nm. Auch bei tiefer Temperatur ist das Signal aus dem QW deutlich stärker als die Barriereemission. b) PL-Messungen an QWs unterschiedlicher Dicke. Bei resonanter Anregung und kleiner Leistung findet man die erwartete Rotverschiebung der Emission mit zunehmender QW-Dicke.

ser beginnt schon bei etwa 30 K. Die IQE-Verläufe lassen sich wieder durch das Arrhenius-Modell mit drei Aktivierungsenergien beschreiben. Die Werte der verschiedenen Aktivierungsenergien repräsentieren ebenfalls wieder die Lokalisierungsenergie, die Exzitonenbindungsenergie und eine Potentialbarriere zur Anregung der Ladungsträger aus dem QW.

In Abbildung 7.15 ist die Leistungsabhängigkeit der IQE des 2 nm dicken GaN/Al_xGa_{1-x}N-QWs dargestellt. Sowohl bei hoher als auch bei niedriger Temperatur findet man nur eine schwache Abhängigkeit der IQE von der Anregungsleistung. Zusätzlich beobachtet man im gesamten Temperaturbereich einen starken Abfall der IQE bei den kleinsten Anregungsleistungen. Daraus kann geschlossen werden, dass lokalisierte Exzitonen nicht für die hohen Effizienzen verantwortlich sind. Unter der Annahme, dass nichtstrahlende Prozesse am stärksten bei lokalisierten Ladungsträgern unterdrückt sind und die Lokalisierung bei den kleinsten Anregungsleistungen am effizientesten ist, würde man stattdessen die höchsten Effizienzen bei den kleinsten Anregungsleistungen erwarten. Die gezeigten Daten widersprechen also dem Bild der Lokalisierung von Ladungsträgern, stimmen aber gut mit den Ergebnissen überein, die für In_xGa_{1-x}N/GaN-QWs gefunden wurden [204]. Von Hangleiter et al. wurde ein Modell entwickelt, das den Verlauf der IQE in Abhängigkeit der Anregungsleistung (und damit der Ladungsträgerdichte) sehr gut beschreibt. Neben der Exzitondichte ist dabei ein Term notwendig, der die von Kalliakos et al. vorgeschlagene getrennte Lokalisierung von Elektronen und Löchern bei niedrigen Anregungsleistungen berücksichtigt [280]. Durch diesen Term reduziert sich die Exzitondichte, was dann zur beobachteten Verringerung der IQE bei kleinen Ladungsträgerdichten führt.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass die Effizienz der GaN/Al_xGa_{1-x}N-Strukturen durch dieselben nichtstrahlenden Prozesse limitiert ist, wie bei den In_xGa_{1-x}N/GaN-QWs. Erstmals konnte gezeigt werden, dass auch für In-freie GaN/Al_xGa_{1-x}N-QWs hohe interne Effizienzen erreicht werden können. Dies wurde, wie auch bei den In_xGa_{1-x}N/GaN-QWs, durch die gezielte Herstellung von V-pits in den GaN/Al_xGa_{1-x}N-Strukturen erreicht. TEM-Untersuchungen bestätigen, dass auf den Innenflächen der V-pits dünnere QWs entstehen, die zu einer Selbstabschirmung der Defekte führen. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der temperatur- und leistungsabhängigen IQE-Messungen von blau und grün emittierenden In_xGa_{1-x}N/GaN-QWs und von In-freien

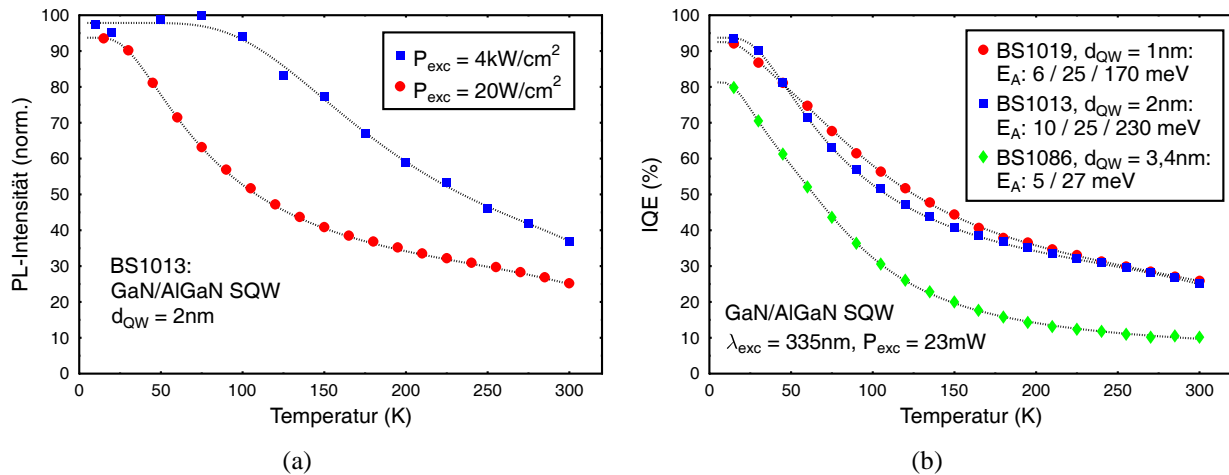


Abbildung 7.14: a) Normierte PL-Intensität in Abhängigkeit der Temperatur für einen GaN/Al_xGa_{1-x}N-SQW unter nichtresonanter Anregung. b) IQE bestimmt durch temperatur- und leistungsabhängige PL unter resonanter Anregung für QWs unterschiedlicher Dicke. Die RT-IQE von 26% zeigt, dass das Prinzip der Defektabschirmung auch bei GaN/Al_xGa_{1-x}N-QWs funktioniert.

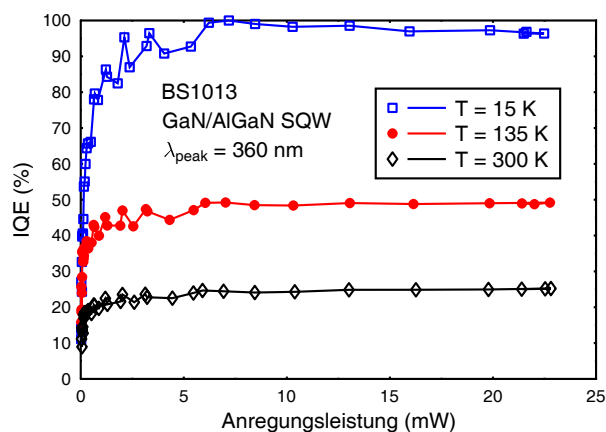


Abbildung 7.15: Leistungsabhängigkeit der IQE eines GaN/Al_xGa_{1-x}N-SQWs für verschiedene Temperaturen. Genau wie bei den In_xGa_{1-x}N/GaN-QWs findet man die höchsten Effizienzen bei mittleren Leistungen.

GaN/Al_xGa_{1-x}N-QWs gegenübergestellt werden.

7.3 In-haltige und In-freie QWs: ein Vergleich

In Abbildung 7.16 sind die Verläufe der IQE verschiedener SQWs, die im UV, im blauen sowie im grünen Spektralbereich emittieren, dargestellt. Die Messungen wurden alle mittels resonanter PL durchgeführt. Daher muss kein Ladungstransport aus den Barrieren in die QWs berücksichtigt werden. Die IQE-Verläufe sind also direkt vergleichbar und lassen damit auch vergleichende Aussagen über die Effizienz der Strukturen zu.

Es zeigt sich, dass die UV-Emitter lediglich eine um den Faktor 2 schlechtere Raumtemperatureffizienz als die blau emittierenden QWs zeigen. Alle temperaturabhängigen IQE-Verläufe lassen sich durch das Modell mit drei Aktivierungsenergien sehr gut beschreiben. Daraus lässt

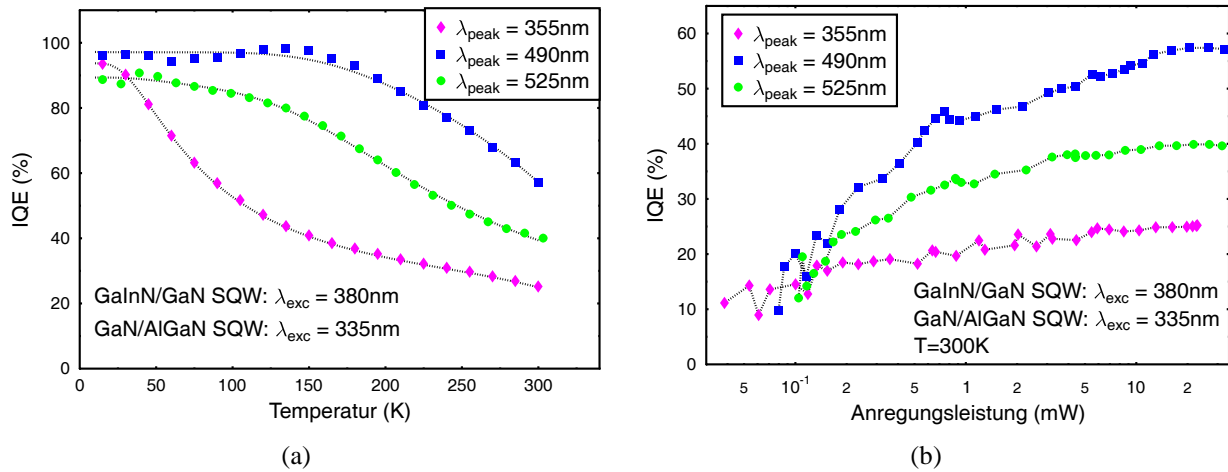


Abbildung 7.16: IQE in Abhängigkeit der Temperatur (a) und der Anregungsleistung bei $T = 300$ K (b) für SQWs, die im UV (BS1013) beziehungsweise im blauen (BS990) und grünen (BS1025) Spektralbereich emittieren. Prinzipiell beobachtet man sehr ähnliche IQE-Verläufe, die Unterschiede sind im elektrischen Feld und der Defektdichte der jeweiligen QWs begründet.

sich ableiten, dass die nichtstrahlenden und strahlenden Rekombinationsprozesse sowohl in den In-freien $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs als auch in den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs durch dieselben physikalischen Mechanismen bestimmt sind. Die hohe IQE im UV liefert damit einen weiteren Hinweis hinsichtlich der Frage nach der Ursache der hohen Effizienzen der Nitrid-basierten Lichtemitter: offensichtlich sind In-Fluktuationen in den QWs nicht für die hohen Effizienzen notwendig.

In der Temperaturabhängigkeit der IQE beobachtet man weiterhin einen früheren Abfall bei den UV-Emittern im Vergleich zu den sichtbar emittierenden QWs. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Defektabschirmung im $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -System noch nicht optimal funktioniert. Im Hinblick auf die relativ geringe Dickenreduzierung auf den Innenflächen der V-pits ist dieses Ergebnis wenig verwunderlich. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die Defektdichte in den $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Pufferschichten etwa um den Faktor zwei größer ist als in den GaN -Pufferschichten. Dadurch macht sich die geringere Potentialbarriere um die Defekte in den $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs stärker bemerkbar. Die in Abbildung 7.16(b) dargestellte Leistungsabhängigkeit der IQE bestätigt diese Aussagen. Bei den $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs findet man einen deutlich langsameren Anstieg der IQE mit steigender Anregungsleistung als bei den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs.

Zur weiteren Verbesserung der Defektabschirmung sind daher zusätzliche Untersuchungen notwendig. So sollte die zeitaufgelöste PL oder Untersuchungen zur Korrelation von strukturellen und optischen Eigenschaften um die Defekte mittels optischer Nahfeldmikroskopie zum besseren Verständnis beitragen. Die Ergebnisse dieser Messungen haben bereits zur Klärung der Wirkungsweise der V-pits in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs beigetragen [160, 161] - müssen jetzt allerdings auch auf die UV-Emitter angewendet werden.

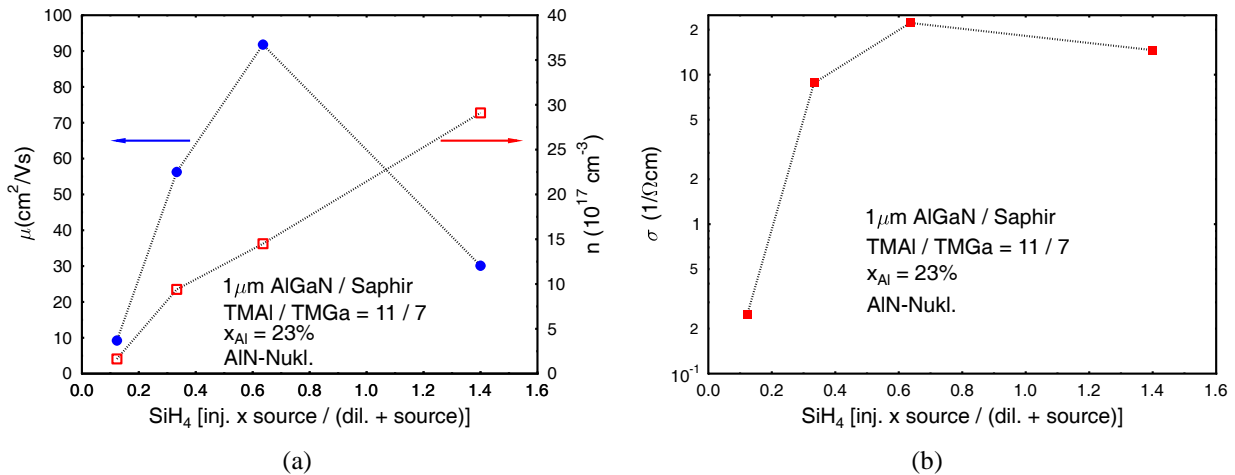


Abbildung 7.17: Aus Hall-Messungen bestimmte Ladungsträgerkonzentration, Beweglichkeit (a) und Leitfähigkeit (b) in Abhängigkeit des Si-Flusses für Al_xGa_{1-x}In-Schichten auf Saphir-Substrat. Die maximale Leitfähigkeit liegt etwa um den Faktor 4 unterhalb der Werte von GaN-Schichten.

7.4 Realisierung von UV-LEDs

7.4.1 Dotierung von Al_xGa_{1-x}In-Schichten

Zur Realisierung von GaN/Al_xGa_{1-x}In-basierten UV-LEDs sind n- und p-dotierte Al_xGa_{1-x}In-Schichten mit niedrigen Schichtwiderständen erforderlich. Im folgenden Abschnitt sollen daher Aspekte, die die Dotierung der Schichten betreffen, kurz besprochen werden. Dazu muss angemerkt werden, dass im Rahmen dieser Arbeit keine gezielten Untersuchungen zur Dotierung von Al_xGa_{1-x}In-Schichten durchgeführt wurden. In den meisten Fällen wurden die Wachstumsparameter, die zur Herstellung von n- beziehungsweise p-dotierten GaN-Schichten verwendet werden, lediglich auf die Al_xGa_{1-x}In-Schichten übertragen.

n-Al_xGa_{1-x}In

Im Allgemeinen wird angenommen, dass die n-Dotierung von Al_xGa_{1-x}In-Schichten kein Problem darstellt. Dennoch beobachtet man eine Erhöhung des Schichtwiderstandes bei Al_xGa_{1-x}In-Schichten im Vergleich zu GaN-Schichten. Dafür sind im Wesentlichen zwei Punkte verantwortlich. Zum einen kommt es mit steigendem Al-Gehalt zu einem linearen Anstieg der Aktivierungsenergie des Si-Donators [281]. Andererseits findet man in Al_xGa_{1-x}In-Schichten auch eine geringere Beweglichkeit der Elektronen als in GaN-Schichten. Die Ursache dafür ist in der reduzierten Schichtqualität der Al_xGa_{1-x}In-Schichten zu sehen. Damit wird deutlich, dass die Qualität der Al_xGa_{1-x}In-Schichten einen erheblichen Einfluss auf ihre Leitfähigkeit hat.

In Abbildung 7.17 sind die Ergebnisse der Hall-Messungen an einer Serie von Al_xGa_{1-x}In-Schichten (TMAI-Fluss: 9,7 μmol/min, TMGa-Fluss: 29,4 μmol/min, x_{Al} = 23%) mit unterschiedlich hohem SiH₄-Fluss dargestellt. Generell beobachtet man dabei einen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration bei einer Erhöhung des SiH₄-Flusses. In Analogie zu den n-dotierten GaN-Schichten wird bei Raumtemperatur eine maximale Konzentration an freien Ladungsträgern im Bereich von 3 · 10¹⁸ cm⁻² gemessen. Allerdings ist bei dieser Ladungsträgerkonzentration die Beweglichkeit schon auf lediglich 30 cm²/Vs gesunken. Die maximale Beweglichkeit von 90 cm²/Vs

wird bei einer Ladungsträgerkonzentration von etwa $1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ erreicht. Das Absinken der Beweglichkeit bei den höchsten Dotierkonzentrationen wurde für n-dotierte $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten auch von anderen Gruppen beobachtet (siehe z. B. [282]). Für die Leitfähigkeit ergibt sich dann der in Abbildung 7.17(b) dargestellte Verlauf. Als Maximum findet man dort einen Wert von etwa $22 (\Omega\text{cm})^{-1}$. Damit erhält man eine um den Faktor 4 kleinere Leitfähigkeit als bei den n-GaN Schichten. Durch Verbesserungen der Kristallqualität und der Defektstruktur besteht in diesem Punkt allerdings noch ein erhebliches Optimierungspotential.

p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Im Vergleich zur n-Dotierung ist die p-Dotierung der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten deutlich anspruchsvoller. Vor allem die nahezu lineare Zunahme der Aktivierungsenergie des Mg-Akzeptors mit steigendem Al-Gehalt führt zu einer deutlich geringeren Ladungsträgerdichte bei den p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten im Vergleich zu den p-dotierten GaN-Schichten [283]). Zusätzlich ergibt sich hierbei ein messtechnisches Problem. Beim direkten Wachstum von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten auf Saphir, z.B. mittels einer (In)GaN-Nukleationsschicht, treten viele morphologische Defekte auf, die eine hohe n-Hintergrunddotierung erzeugen. Durch die Umstellung auf eine AlN-Nukleationsschicht kann die Zahl dieser Defekte zwar verringert werden, das prinzipielle Problem der Kompensation durch die Hintergrunddotierung bleibt aber bestehen. Daher ist besonders für eine effiziente Mg-Dotierung eine hohe kristalline Qualität zwingend erforderlich. In der Literatur wird berichtet, dass die Qualität der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten durch den Einbau von Zwischenschichten verbessert werden kann. Unter anderem werden Tieftemperatur-Zwischenschichten [284] oder Supergitter dafür verwendet [285, 286]. Allerdings besteht dabei immer die Möglichkeit, dass an den Grenzflächen 2-dimensionale Elektronengase entstehen. Diese führen unter Umständen dazu, dass die beabsichtigte p-Dotierung nicht mehr mittels Hall-Messungen bestimmt werden kann.

Die Ergebnisse bezüglich der p-Dotierung von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Für Schichten mit einem Al-Gehalt von 23% wurde reproduzierbar eine p-Dotierung gemessen. Die Bestwerte der Leitfähigkeit der p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten liegen allerdings deutlich unter denen, die für p-GaN Schichten erreicht werden. Während für $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten auf einer (In)GaN-Nukleation keine p-Dotierung gemessen werden kann, findet man auf der AlN-Nukleation eine Ladungsträgerkonzentration von $p = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ und eine Beweglichkeit von $\mu_p = 0,35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Daraus ergibt sich eine Leitfähigkeit von nur $0,014 (\Omega\text{cm})^{-1}$. Für Schichten, die auf einer etwa 100 nm dicken AlN-Pufferschicht gewachsen wurden, erhöht sich die Leitfähigkeit auf $0,02 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ($p = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $\mu_p = 1,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Auch dieses Ergebnis zeigt, dass die messbare p-Dotierung sehr empfindlich auf Änderungen der Schichtqualität reagiert. Vergleicht man die hier erreichten Leitfähigkeiten der p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten direkt auf Saphir-Substrat mit den Ergebnissen anderer Gruppen, so findet man eine gute Übereinstimmung (siehe zum Beispiel [283]).

Wie erwartet ist also die Verschlechterung der Leitfähigkeit beim Übergang von GaN zu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ bei den p-dotierten Schichten deutlich ausgeprägter. Für diese findet man eine Erhöhung des Widerstandes um den Faktor 50. Bei den n-dotierten Schichten dagegen erhöht sich der Schichtwiderstand lediglich um den Faktor 4. Daher werden in Abschnitt 7.4.3 noch verschiedene Möglichkeiten zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten diskutiert.

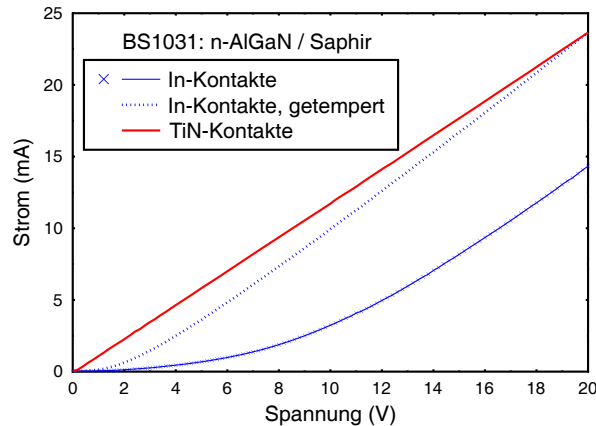


Abbildung 7.18: U-I-Kennlinien einer n-AlGaIn Probe mit verschiedenen Metallkontakten. In-Seitenkontakte können für die einfache Charakterisierung der UV-LEDs nicht mehr verwendet werden.

7.4.2 Erste UV-LEDs

Die ersten UV-LEDs wurden auf Basis der $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QW-Struktur mit der höchsten, bisher erreichten IQE hergestellt (siehe Abschnitt 7.2.3: BS1013 und BS1019). Neben der zusätzlichen n-Dotierung in der Pufferschicht und der p-Dotierung in der Deckschicht wurde eine hoch-dotierte GaN-Kontaktschicht als oberste Schicht gewachsen. Diese absorbiert zwar einen Teil des Lichts aus dem QW, wird aber im Allgemeinen trotzdem verwendet, da sie den Kontaktwiderstand auf der p-Seite erheblich reduziert. Damit besteht die UV-LED ebenfalls aus einer n-i-p Struktur, wobei sich der SQW im undotierten Bereich befindet. Im Gegensatz zu den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QWs wurde in einem ersten Schritt auf das Wachstum einer Elektronenbarriere oberhalb des QWs verzichtet.

Anschließend sollten die Proben genau wie die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -LEDs durch eine einfache "on wafer" Charakterisierung untersucht werden. Dabei zeigt sich allerdings das in Abbildung 7.18 veranschaulichte Problem. Während bei den blauen und grünen LEDs sehr einfach In-Kontakte an der Seite aufgebracht werden konnten, ist dieses Vorgehen bei den $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -LEDs nicht mehr möglich. Am Beispiel einer n-dotierten $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schicht ist gezeigt, dass die In-Kontakte auf n- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ zu einem Schottky-Kontakt führen. Für diesen erhält man auch durch Tempern keine ohmsche Charakteristik. Erst durch die aufgedampften TiN-Kontakte wird eine lineare U-I-Kennlinie erreicht. Damit wird deutlich, dass zur Prozessierung der UV-LEDs ein zusätzlicher Schritt notwendig ist, bei dem TiN-Kontakte auf die Seite der LEDs aufgedampft werden.

Die ersten Daten der Charakterisierung der UV-LEDs sind in Abbildung 7.19 dargestellt. Die U-I-Kennlinie zeigt eine Diodenkennlinie, deren Einsatzspannung im Bereich von 3,5 V liegt. Die gemessenen Leckströme liegen im Bereich von $100 \mu\text{A}$ und sind der Kontaktierung von der Seite und dem Stromfluss über die p-GaN-Schicht geschuldet. Ein größeres Problem resultiert aus dem hohen Serienwiderstand der UV-LED. Um die UV-LED bei einem Strom von 50 mA zu betreiben, sind Vorwärtsspannungen von fast 20 V notwendig. Die eingebrachte Leistung liegt bei 50 mA damit schon bei 1 W. Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Saphir-Substrate wird klar, dass Erwärmungseffekte für die UV-LEDs nicht mehr vernachlässigt werden können. In Abbildung 7.19(b) ist ein Vergleich der EL- und PL-Spektren zweier $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -SQWs dargestellt. Die PL-Daten wurden an einer undotierten Probe gemessen, die EL-Spektren an einer dotierten Probe mit einer zusätzlichen p-GaN Kontaktschicht. Es zeigt sich, dass sowohl die Peakposition als auch die Linienbreite der PL- und EL-Spektren vergleichbar sind. Das Maximum beider

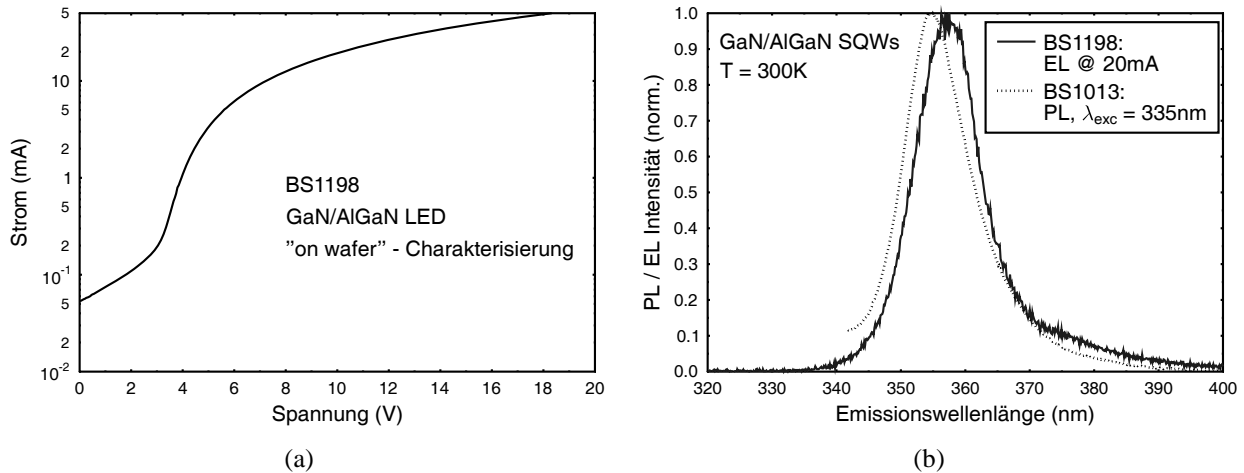


Abbildung 7.19: a) Erste U-I-Kennlinie einer GaN/Al_xGa_{1-x}N-basierten UV-LED. b) Vergleich der PL- und EL-Daten zweier GaN-QWs, wobei lediglich BS1198 mit p-Dotierung in der Deckschicht gewachsen wurde.

Spektren liegt im Bereich von $\lambda_{peak} = 355$ nm. Daraus lässt sich ableiten, dass auch in der EL die strahlende Rekombination im GaN-QW stattfindet. Da die EL-Peakposition im Vergleich zur PL-Peakposition um etwa 3 nm zu höheren Emissionswellenlängen verschoben ist, kann darauf zurückgeführt werden, dass hier nicht völlig identisch gewachsene Proben verglichen wurden.

Die optische Ausgangsleistung der UV-LEDs wurde dann durch gepulste Messungen bestimmt. Bei einem Strom von 300 mA ergab sich hier lediglich eine Ausgangsleistung von 40 μ W. Diese Messungen zeigen, dass bezüglich der elektrischen Eigenschaften der UV-LEDs noch erhebliches Verbesserungspotential besteht. Insbesondere aufgrund der Erfahrungen aus elektrischen und optischen Untersuchungen an blauen LEDs, bei denen bei einer IQE oberhalb von 50% eine Ausgangsleistung von 2 mW bei einem Strom von 20 mA gemessen wurde, ist auch für die UV-LEDs eine optische Leistung im Bereich von 1 mW erwartet worden. Die Gründe für die geringere Ausgangsleistung sollen im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

7.4.3 Weitere Optimierung der UV-LEDs

In erster Linie ist hier die im Vergleich zu den In_xGa_{1-x}N/GaN-LEDs deutlich schlechtere Injektionseffizienz der Ladungsträger in den QW als Ursache zu nennen. Das Hauptaugenmerk der bisherigen Wachstumsversuche hatte das Ziel, hohe interne Quanteneffizienzen zu erreichen. Das größte Potential für Verbesserungen liegt daher im Bereich der elektrischen Eigenschaften der Strukturen. Dafür sind allerdings viele weitere Wachstumsversuche zur Optimierung des Dotierprofils, insbesondere bezüglich der p-dotierten Al_xGa_{1-x}N-Schichten, notwendig. Eine Möglichkeit zur Reduzierung des Schichtwiderstandes im p-Gebiet wurde von Nakarmi et al. vorgeschlagen [287]. Die Autoren konnten zeigen, dass die vertikale Leitfähigkeit in GaN- und Al_xGa_{1-x}N-Schichten durch eine Mg- δ -Dotierung erheblich verbessert werden kann. Weiterhin wird berichtet, dass durch die Verwendung von p-GaN/p-Al_xGa_{1-x}N-Heterostrukturen Löchergase induziert werden [288]. Diese können für eine effizientere Ladungsträgerinjektion der Löcher in die aktive Zone genutzt werden. Eine andere Möglichkeit, die verschiedene Gruppen zur Realisierung des p-Gebietes ihrer UV-LEDs verwenden, liegt im Wachstum von kurzperiodigen p-GaN/p-Al_xGa_{1-x}N-Supergittern [289, 290].

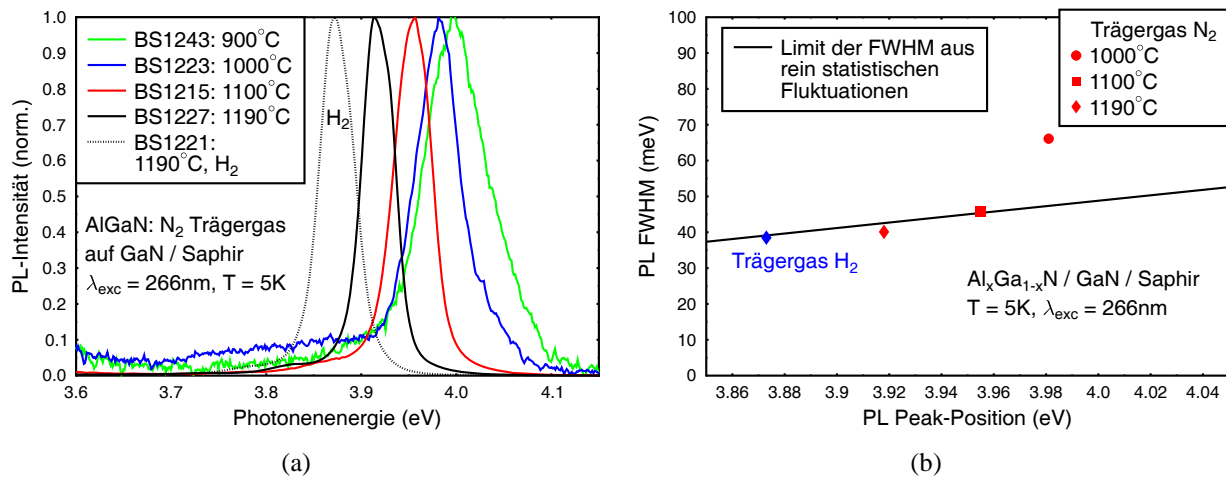


Abbildung 7.20: a) Einfluss der Wachstumstemperatur auf die PL-Spektren von Al_xGa_{1-x}N-Schichten auf Saphir / GaN. Eine Änderung von T_{gr} führt auch zu leichten Änderungen des Al-Gehalts in den Schichten. b) Ein Vergleich der Linienbreiten zeigt, dass unter N₂ vergleichbare oder bessere Schichtqualitäten als unter H₂ erreicht werden.

Zusätzlich sind weitere Verbesserungen an der Struktur der aktiven Zone möglich. Dazu kann die Strategie zur Optimierung der Grenzflächen und der Homogenität der Strukturen konsequent fortgesetzt werden. Exemplarisch sollen im Folgenden die Ergebnisse des Wachstums von Al_xGa_{1-x}N-Schichten unter N₂ als Trägergas vorgestellt werden.

Al_xGa_{1-x}N-Schichten unter N₂

Die aktive Zone der In_xGa_{1-x}N/GaN-QWs wird typischerweise mit N₂ als Trägergas gewachsen. In Abschnitt 5.2.2 wurde auch gezeigt, dass die Effizienz der In_xGa_{1-x}N/GaN-SQWs erheblich verbessert werden kann, wenn unterhalb der QWs eine Vorbarriere, also eine GaN-Schicht unter Stickstoff, gewachsen wird. Ausgehend von diesen Ergebnissen kann vermutet werden, dass auch die Al_xGa_{1-x}N-Pufferschicht direkt unterhalb des GaN-QWs verbessert werden, indem sie mit N₂ als Trägergas gewachsen wird. Daher wurden einige Wachstumsversuche bezüglich des Al_xGa_{1-x}N-Wachstums unter N₂ durchgeführt. Abbildung 7.20 zeigt die Ergebnisse der optischen Charakterisierung dieser Schichten, die alle auf einem GaN-Puffer gewachsen wurden. Es zeigt sich, dass der Al-Gehalt der Schichten von der Wachstumstemperatur beeinflusst wird, wobei man eine leichte Erhöhung von x_{Al} mit sinkender Wachstumstemperatur beobachtet. Allerdings werden die PL-Linien bei niedriger Wachstumstemperatur auch deutlich breiter. Ein Vergleich der Linienbreite der verschiedenen Proben, die ein Maß für die Schichtqualität darstellt, ist in Abbildung 7.20(b) gezeigt. Zusätzlich zu den Messpunkten ist die berechnete Linienbreite in Abhängigkeit der Emissionsenergie eingezeichnet, die sich ergeben würde, wenn nur statistische Fluktuationen in den Al_xGa_{1-x}N-Schichten auftreten. Das zugrunde gelegte Modell wurde bereits in Abschnitt 6.4.1 ausführlich beschrieben. Es zeigt sich, dass die Schichtqualität der Al_xGa_{1-x}N-Schichten unter N₂ mit sinkender Wachstumstemperatur stärker abnimmt (die Linienbreite also stärker zunimmt), als man das durch die erwartete Zunahme der statistischen Fluktuationen bei steigendem x_{Al} erwarten würde. Genau wie unter H₂ als Trägergas oder beim AlN-Wachstum wird für eine hohe Schichtqualität eine hohe Wachstumstemperatur benötigt. Aus dem Vergleich mit einer unter H₂ gewachsenen Probe sieht man allerdings, dass unter N₂ Al_xGa_{1-x}N-Schichten mit gleicher oder

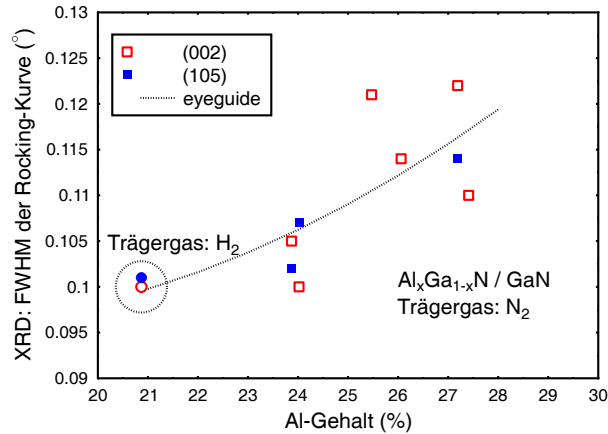


Abbildung 7.21: Linienbreite der Rockingkurven um den (002)- und (105)-Reflex der verschiedenen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten unter N_2 . Die Ergebnisse bestätigen die Trends aus den PL-Messungen.

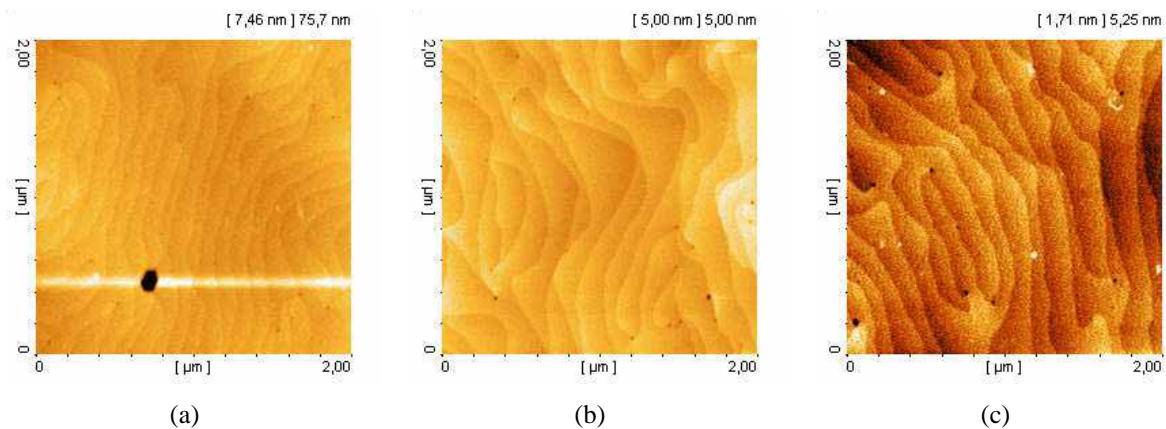


Abbildung 7.22: AFM-Bilder verschiedener $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten auf einem GaN-Puffer: a) N_2 , 1190°C , b) N_2 , 1100°C und c) H_2 , 1190°C . Beide Proben unter N_2 zeigen ein wesentlich glatteres Oberflächenprofil als die Vergleichsprobe unter H_2 -Trägergas.

besserer Qualität gewachsen werden können. Trotz höherem Al-Gehalt findet man eine identische PL-Linienbreite für die bei 1190°C gewachsene Probe unter N_2 , wobei die H_2 -Vergleichsprobe ebenfalls bei 1190°C gewachsen wurde.

In Abbildung 7.21 sind die Ergebnisse der Röntgenmessungen an diesen Proben dargestellt. Dabei ist die Linienbreite der Rockingkurven um den (002)- beziehungsweise (105)-Reflex in Abhängigkeit des Al-Gehalts der Schichten aufgetragen. Diese Daten bestätigen die Trends aus den PL-Messungen. Zum einen findet man eine Verschlechterung der Schichtqualität mit sinkender Wachstumstemperatur. Andererseits sieht man aber wieder, dass auch unter N_2 als Trägergas Schichten mit mindestens vergleichbarer oder besserer Qualität als unter H_2 gewachsen werden können.

Zur Charakterisierung der Morphologie wurden AFM-Messungen an den verschiedenen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Proben durchgeführt. Abbildung 7.22 zeigt die Ergebnisse für zwei Schichten unter N_2 ($T_{gr} = 1190^\circ\text{C}$ beziehungsweise 1100°C) sowie eine Schicht unter H_2 ($T_{gr} = 1190^\circ\text{C}$). Dabei erkennt man, dass die Schichten unter N_2 eine glattere Oberfläche zeigen. Das Stufenprofil ist außerdem wesentlich regelmäßiger. Ausgehend von diesen Ergebnissen erscheint es sinnvoll, den

Bereich unterhalb der GaN-QWs ebenfalls mit N_2 als Trägergas zu wachsen. Das Konzept der Vorbarriere sollte auch für die GaN/ $Al_xGa_{1-x}N$ -QWs eine Verbesserung der Effizienz bewirken.

Daneben gibt es weitere Aspekte, die ausgehend von den Kenntnissen über hocheffiziente $In_xGa_{1-x}N$ /GaN-LEDs auch auf die UV-Emitter angewendet werden können. So wird in der Literatur berichtet, dass die Verwendung einer Elektronenbarriere oberhalb der aktiven Zone im p-dotierten Bereich der LED-Struktur zu einer höheren Lichtleistung führt [291]. Alle genannten Punkte machen deutlich, dass trotz aller Schwierigkeiten im UV auch elektrisch noch deutlich höhere Effizienzen zu erwarten sind.

8 Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass aufbauend auf dem Verständnis der Verlustmechanismen im defektreichen (In,Ga,Al)N-Materialsystem hocheffiziente QWs und LEDs in einem weiten Spektralbereich hergestellt werden können. Der Schlüssel zur Optimierung der Strukturen liegt dabei in der Steuerung des MOVPE-Wachstums der V-pits, wobei vor allem die Wachstumstemperatur, das V/III-Verhältnis und die Wachstumsrate entscheidenden Einfluss haben. Durch eine consequente Verbesserung der QW-Strukturen hinsichtlich einer möglichst homogenen Zusammensetzung, geringer QW-Dicken und atomar glatter Heterogrenzflächen ist es möglich, die Effizienz grüner LED-Strukturen erheblich zu verbessern und insbesondere die Ursachen des starken Abfalls der IQE im Grünen zu verstehen. Erstmals konnte durch die Übertragung des Konzepts auf In-freie UV-Emitter auch dort gezeigt werden, dass prinzipiell hohe Effizienzen im UV möglich sind.

Allerdings gibt es auch einige Fragen, die nicht abschließend beantwortet werden konnten. Im Hinblick auf die grünen LEDs ist hier insbesondere die Degradation der hoch-In-haltigen QWs zu nennen. Es konnte zwar gezeigt werden, dass die QWs sowohl durch hohe Wachstumstemperaturen in der Deckschicht als auch durch hohe Temperaturen bei der Aktivierung der p-Dotierung degradieren. Dennoch fehlt hier immer noch der genaue Zusammenhang zwischen kritischer Temperatur, ab der die Degradation einsetzt, und dem In-Gehalt der QWs. In diesem Zusammenhang ist auch die Beantwortung der Frage, ob die QWs unabhängig vom In-Gehalt durch eine optimierte aktive Zone vollständig stabilisiert werden können, von wesentlicher Bedeutung. Dies gilt vor allem im Hinblick auf grün-emittierende Halbleiterlaser. Falls sich dabei herausstellt, dass bei hoch-In-haltigen QWs ($x_{In} > 35\%$) immer eine thermische Degradation stattfindet, muss geklärt werden, ob die p-dotierte Deckschicht der LEDs auch bei deutlich abgesenkter Temperatur gewachsen werden kann. Im Hinblick auf die zukünftige Entwicklung der langwelligen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierten Lichtemitter werden vor allem zwei Punkte im Mittelpunkt der Forschung stehen:

1. Können auch hocheffiziente QWs mit In-Gehalten oberhalb von 50% hergestellt werden?
2. Wie kann man $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -basierte Halbleiterlaser mit Emissionswellenlängen > 500 nm realisieren?

Das Konzept der Defektabschirmung konnte erstmalig auf die In-freien UV-emittierenden QWs übertragen werden. Auch dabei hat sich gezeigt, dass man durch die Änderung der Wachstumsbedingungen gezielt V-pits im $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ erzeugen kann. Durch die so erzeugte Potentialbarriere können $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QWs mit einer hohem Raumtemperatureffizienz hergestellt werden. Allerdings muss hier in Zukunft weiter daran gearbeitet werden, die erreichten, optisch gemessenen, IQE-Werte auch in elektrisch betriebenen LEDs zu realisieren. Hier müssen vor allem Konzepte für eine effektivere p-Dotierung entwickelt werden.

Dennoch zeigen die hier erzielten Ergebnisse und die allgemein beobachtete rasante Entwicklung der Nitrid-basierten Lichtemitter, dass zukünftig mit einem immer breiteren Einsatz der (In,Ga,Al)N-basierten optoelektronischen Bauelemente zu rechnen ist.

Literaturverzeichnis

- [1] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN*, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969). 1, 2.1
- [2] J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman, and J. E. Berkeyheiser, *Electroluminescence in GaN*, J. Lumin. **4**, 63 (1971). 1
- [3] R. Dingle, K. L. Shaklee, R. F. Leheny, and R. B. Zetterstrom, *Stimulated Emission and Laser Action in Gallium Nitride*, Appl. Phys. Lett. **19**, 5 (1971).
- [4] J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, *GaN blue light-emitting diodes*, J. Lumin. **5**, 84 (1972). 1
- [5] T. Kawabata, T. Matsuda, and S. Koike, *GaN blue light emitting diodes prepared by metalorganic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **56**, 2367 (1984). 1
- [6] S. Porowski, *Growth and properties of single crystalline GaN substrates and homoepitaxial layers*, Mat. Science Eng. B **44**, 407 (1997). 1
- [7] S. Porowski, *Near defect free GaN substrates*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G1.3 (1999). 1
- [8] S. Nakamura, M. Senoh, S. ichi Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *High-Power, Long-Lifetime InGaN/GaN/AlGaN-Based Laser Diodes Grown on Pure GaN Substrates*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L309 (1998). 1
- [9] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer*, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986). 1, 3.4
- [10] S. Nakamura, *GaN growth using GaN buffer layer*, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1705 (1991). 1, 3.4
- [11] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Growth and Luminescence Properties of Mg-Doped GaN Prepared by MOVPE*, J. Electrochem. Soc. **137**, 1639 (1990). 1
- [12] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Mukai, *Hole compensation mechanism of p-type GaN films*, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1258 (1992). 1
- [13] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI)*, Jpn. J. Appl. Phys **28**, L2112 (1989). 1
- [14] N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Katsui, *Photoluminescence of InGaN films grown at high temperature by metalorganic vapor phase epitaxy*, Applied Physics Letters **59**, 2251 (1991). 1
- [15] S. Nakamura and T. Mukai, *High-Quality InGaN Films Grown on GaN Films*, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1457 (1992). 1
- [16] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *p-GaN/n-InGaN/n-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes*, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L8 (1993). 1, 3, 5

- [17] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S.-I. Nagahama, *High-Brightness InGaN Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures*, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L797 (1995). 1, 2.4
- [18] T. Mukai, M. Yamada, and S. Nakamura, *Characteristics of InGaN-Based UV/Blue/Green/Amber/Red Light-Emitting Diodes*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 3976 (1999). 1
- [19] J. Edmond, A. Abare, M. Bergman, J. Bharathan, K. L. Bunker, D. Emerson, K. Haberern, J. Ibbetson, M. Leung, P. Russel, and D. Slater, *High efficiency GaN-based LEDs and lasers on SiC*, J. Crys. Growth **272**, 242 (2004). 1
- [20] Y. Narukawa, J. Narita, T. Sakamoto, K. Deguchi, T. Yamada, and T. Mukai, *Ultra-High Efficiency White Light Emitting Diodes*, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L1084 (2006). 1, 5
- [21] S. Nakamura, M. Senoh, S. ichi Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes*, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L74 (1996). 1, 3
- [22] K. Itaya, M. Onomura, J. Nishio, L. Sugiura, S. Saito, M. Suzuki, J. Rennie, S. ya Nunoue, M. Yamamoto, H. Fujimoto, Y. Kokubun, Y. Ohba, G. ichi Hatakoshi, and M. Ishikawa, *Room Temperature Pulsed Operation of Nitride Based Multi-Quantum-Well Laser Diodes with Cleaved Facets on Conventional C-Face Sapphire Substrates*, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L1315 (1996). 1
- [23] I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, and H. Amano, *Shortest wavelength semiconductor laser diode*, Electron. Lett. **32**, 1105 (1996). 1
- [24] S. ichi Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, H. Umemoto, K. Chocho, and T. Mukai, *High-Power and Long-Lifetime InGaN Multi-Quantum-Well Laser Diodes Grown on Low-Dislocation-Density GaN Substrates*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L647 (2000). 1
- [25] S. Nakamura, M. Senoh, S. ichi Nagahama, N. Iwasa, T. Matsushita, and T. Mukai, *Blue InGaN-based laser diodes with an emission wavelength of 450 nm*, Appl. Phys. Lett. **76**, 22 (2000). 1
- [26] S. ichi Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, and T. Mukai, *Characteristics of InGaN laser diodes in the pure blue region*, Appl. Phys. Lett. **79**, 1948 (2001). 1
- [27] S. Nakamura, M. Senoh, S. ichi Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *InGaN/GaN/AlGaIn-Based Laser Diodes with Modulation-Doped Strained-Layer Superlattices*, Jpn. J. Appl. Phys **36**, L1568 (1997). 1
- [28] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck, *Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures*, J. Appl. Phys. **85**, 3222 (1999). 1
- [29] A. Ozgur, W. Kim, Z. Fan, A. Botchkarev, A. Salvador, S. N. Mohammad, B. Sverdlov, and H. Morkoc, *High transconductance normally-off GaN MODFETs*, Electron. Lett. **31**, 1389 (1995). 1
- [30] R. Gaska, J. W. Yang, A. Osinsky, A. D. Bykhovski, and M. S. Shur, *Piezoeffect and gate current in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors*, Applied Physics Letters **71**, 3673 (1997). 1
- [31] M. Razeghi and A. Rogalski, *Semiconductor ultraviolet detectors*, J. Appl. Phys. **79**, 7433 (1996). 1

- [32] A. Osinsky, S. Gangopadhyay, R. Gaska, B. Williams, M. A. Khan, D. Kuksenkov, and H. Temkin, *Low noise p- π -n GaN ultraviolet photodetectors*, Appl. Phys. Lett. **71**, 2334 (1997).
- [33] A. Osinsky, S. Gangopadhyay, B. W. Lim, M. Z. Anwar, M. A. Khan, D. V. Kuksenkov, and H. Temkin, *Schottky barrier photodetectors based on AlGa_N*, Appl. Phys. Lett. **72**, 742 (1998). 1
- [34] O. Ambacher, M. Eickhoff, Link, M. Hermann, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, Y. Smorchkova, J. Speck, U. Mishra, W. Schaff, V. Tilak, and L. F. Eastman, *Electronics and sensors based on pyroelectric AlGa_N/Ga_N heterostructures, Part A: Polarization and pyroelectronics*, phys. stat. sol. (c) **0**, 1878 (2003). 1
- [35] M. Eickhoff, J. Schalwig, G. Steinhoff, O. Weidemann, L. Görgens, R. Neuberger, M. Hermann, B. Baur, G. Müller, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *Electronics and sensors based on pyroelectric AlGa_N/Ga_N heterostructures, Part B: Sensor applications*, phys. stat. sol. (c) **0**, 1908 (2003). 1
- [36] S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, and D. A. Steigerwald, *High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **66**, 1249 (1995). 1, 2.4, 2.10
- [37] T. Mukai, K. Takekawa, and S. Nakamura, *InGa_N-Based Blue Light-Emitting Diodes Grown on Epitaxially Laterally Overgrown Ga_N Substrates*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L839 (1998). 1, 2.4
- [38] S. Nakamura, *The Roles of Structural Imperfections in InGa_N-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes*, Science **281**, 956 (1998). 1, 2.4
- [39] A. Hangleiter, F. Hitzel, C. Netzel, Fuhrmann, Rossow, G. Ade, and P. Hinze, *Suppression of Nonradiative Recombination by V-Shaped Pits in GaIn_N/Ga_N Quantum Wells Produces a Large Increase in the Light Emission Efficiency*, Phys. Rev. Lett. **95**, 127402 (2005). 1, 2.4, 2.11, 7.2.3
- [40] C. Wetzel, T. Salagaj, T. Detchprohm, P. Li, and J. S. Nelson, *GaIn_N/Ga_N growth optimization for high-power green light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **85**, 866 (2004). 1
- [41] V. Adivarahan, W. H. Sun, A. Chitnis, M. Shatalov, S. Wu, H. P. Maruska, and M. A. Khan, *250 nm AlGa_N light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **85**, 2175 (2004). 1, 7
- [42] W. Sun, V. Adivarahan, M. Shatalov, Y. Lee, S. Wu, J. Yang, J. Zhang, and M. A. Khan, *Continuous Wave Milliwatt Power AlGa_N Light Emitting Diodes at 280nm*, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L1419 (2004). 1, 7
- [43] X. Hu, J. Deng, J. P. Zhang, A. Lunev, Y. Bilenko, T. Katona, M. S. Shur, R. Gaska, M. Shatalov, and A. Khan, *Deep ultraviolet light-emitting diodes*, phys.stat. sol. (a) **203**, 1815 (2006). 1
- [44] D. Morita, M. Yamamoto, K. Akaishi, K. Matoba, K. Yasumoto, Y. Kasai, M. Sano, S.-I. Nagahama, and T. Mukai, *Watt-Class High-Output-Power 365nm Ultraviolet Light-Emitting Diodes*, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 5945 (2004). 1, 7
- [45] *GaN and related materials, Vol. 2 of Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices*, edited by S. J. Pearton (Overseas Publishers Association, Amsterdam, 1997). 2
- [46] *Gallium Nitride (Ga_N) I, Vol. 50 of Semiconductors and Semimetals*, edited by J. I. Pankove and T. D. Moustakas (Academic Press, San Diego, 1998).
- [47] *Group III nitride semiconductor compounds: physics and applications, Series on Semiconductor Science and Technology*, edited by B. Gil (Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1998).

- [48] *Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes*, edited by S. Nakamura and S. Chichibu (Taylor & Francis Group, London, 2000).
- [49] *Low-Dimensional Nitride Semiconductors, Series on Semiconductor Science and Technology*, edited by B. Gil (Oxford Science Publications, Oxford University Press, Oxford, 2002). 2
- [50] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J. P. Itie, A. San Miguel, I. Grzegory, and A. Polian, *Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure*, Phys. Rev. B **45**, 83 (1992). 2.1.1
- [51] G. Popovici, H. Morkoc, and S. N. Mohammad, in *Group III nitride semiconductor compounds: physics and applications, Series on Semiconductor Science and Technology*, edited by B. Gil (Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1998), Chap. 2: Deposition and properties of group III nitrides by molecular beam epitaxy, pp. 19–69. 2.1.1
- [52] M. Posternak, A. Baldereschi, A. Catellani, and R. Resta, *Ab initio study of the spontaneous polarization of pyroelectric BeO*, Phys. Rev. Lett. **64**, 1777 (1990). 2.1.1
- [53] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*, Phys. Rev. B **56**, R10024 (1997). 2.1.1, 2.3.2
- [54] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*, J. Appl. Phys. **94**, 3675 (2003). 2.1.1, 2.1.2, 2.1, 2.1.3, 2.2, 2.3.1, 2.3.2, 2.4, 2.3.3
- [55] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media* (Pergamon, London, 1960). 2.1.1
- [56] O. Gfrörer, *Konsequenzen von Verspannung und Symmetrie in Gruppe III-Nitriden*, Dissertation, Universität Stuttgart, (2000). 2.1.1
- [57] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders, and J. W. Steeds, *Determination of lattice polarity for growth of GaN bulk single crystals and epitaxial layers*, Appl. Phys. Lett. **69**, 337 (1996). 2.1.1
- [58] R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J. R. Shealy, L. F. Eastman, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *Two-dimensional electron gases in Ga-face and N-face AlGa_n/GaN heterostructures grown by plasma-induced molecular beam epitaxy and metalorganic chemical vapor deposition on sapphire*, J. Appl. Phys. **87**, 3375 (2000). 2.1.1
- [59] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley, and S. G. Louie, *Quasiparticle band structure of AlN and GaN*, Phys. Rev. B **48**, 11810 (1993). 2.1.2
- [60] M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase, *First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN*, Phys. Rev. B **52**, 8132 (1995). 2.1.2
- [61] Y. C. Yeo, T. C. Chong, and M. F. Li, *Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN*, Journal of Applied Physics **83**, 1429 (1998). 2.1.2
- [62] F. Bechstedt, in *Low-Dimensional Nitride Semiconductors, Series on Semiconductor Science and Technology*, edited by B. Gil (Oxford Science Publications, Oxford University Press, Oxford, 2002), Chap. 2: Nitrides as seen by a Theorist, pp. 11–56. 2.1.2
- [63] K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Unique optical properties of AlGa_n alloys and related ultraviolet emitters*, Appl. Phys. Lett. **84**, 5264 (2004). 2.1.2

- [64] B. K. Meyer, D. Volm, A. Graber, H. C. Alt, T. Detchprohm, A. Amano, and I. Akasaki, *Shallow donors in GaN - The binding energy and the electron effective mass*, Solid State Comm. **95**, 597 (1995). 2.1.2
- [65] S. Syed, J. B. Heroux, Y. J. Wang, M. J. Manfra, R. J. Molnar, and H. L. Stormer, *Nonparabolicity of the conduction band of wurtzite GaN*, Appl. Phys. Lett. **83**, 4553 (2003). 2.1.2
- [66] D. Fritsch, H. Schmidt, and M. Grundmann, *Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **67**, 235205 (2003). 2.1.2
- [67] J. S. Im, A. Moritz, F. Steuber, V. Härle, F. Scholz, and A. Hangleiter, *Radiative carrier lifetime, momentum matrix element, and hole effective mass in GaN*, Appl. Phys. Lett. **70**, 631 (1997). 2.1.2
- [68] B. Monemar, *Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra*, Phys. Rev. B **10**, 676 (1974). 2.1.2, 2.1.3
- [69] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, J. H. C. Casey, B. P. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements*, Appl. Phys. Lett. **71**, 2572 (1997). 2.1.2, 2.2
- [70] W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, and S. L. Gilbert, *Epitaxially grown AlN and its optical band gap*, J. Appl. Phys. **44**, 292 (1973). 2.1.2, 2.1
- [71] P. B. Perry and R. F. Rutz, *The optical absorption edge of single-crystal AlN prepared by a close-spaced vapor process*, Appl. Phys. Lett. **33**, 319 (1978). 2.1.2
- [72] Q. Guo and A. Yoshida, *Temperature Dependence of Band Gap Change in InN and AlN*, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2453 (1994). 2.1.2
- [73] T. L. Tansley and C. P. Foley, *Optical band gap of indium nitride*, J. Appl. Phys. **59**, 3241 (1986). 2.1.2
- [74] T. Yodo, H. Yona, H. Ando, D. Nosei, and Y. Harada, *Strong band edge luminescence from InN films grown on Si substrates by electron cyclotron resonance-assisted molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **80**, 968 (2002). 2.1.2
- [75] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, *Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap*, phys. stat. sol. (b) **229**, R1 (2002). 2.1.2
- [76] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, *Unusual properties of the fundamental band gap of InN*, Appl. Phys. Lett. **80**, 3967 (2002). 2.1.2
- [77] F. Bechstedt and J. Furthmüller, *Do we know the fundamental energy gap of InN?*, J. Cryst. Growth **246**, 315 (2002). 2.1.2
- [78] A. A. Klochikhin, V. Y. Davydov, V. V. Emtsev, A. V. Sakharov, V. A. Kapitonov, B. A. Andreev, H. Lu, and W. J. Schaff, *Acceptor states in the photoluminescence spectra of n-InN*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **71**, 195207 (2005). 2.1.2, 2.2
- [79] E. Burstein, *Anomalous Optical Absorption Limit in InSb*, Phys. Rev. **93**, 632 (1954). 2.1.2

- [80] J. Li, K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang, P. Carrier, and S.-H. Wei, *Band structure and fundamental optical transitions in wurtzite AlN*, Appl. Phys. Lett. **83**, 5163 (2003). 2.1.2, 2.2
- [81] K. B. Nam, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Optical properties of AlN and GaN in elevated temperatures*, Appl. Phys. Lett. **85**, 3489 (2004). 2.1.2, 2.2
- [82] S. Krukowski, M. Leszczynski, and S. Porowski, in *Properties, Processing and applications of Gallium Nitride and related Semiconductors*, Emis Datareviews Series, edited by J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, and C. Wetzel (INSPEC, London, 1999), Chap. A1.4 Thermal properties of the group III nitrides, pp. 21–28. 2.1
- [83] W. M. Yim and R. J. Paff, *Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon*, J. Appl. Phys. **45**, 1456 (1974). 2.1
- [84] S. Strite, M. E. Lin, and H. Morkoç, *Progress and prospects for GaN and the III-V nitride semiconductors*, Thin Solid Films **231**, 197 (1993). 2.1
- [85] M. Leszczynski, T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, and J. Major, *Lattice constants, thermal expansion and compressibility of gallium nitride*, J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, A149 (1995). 2.1
- [86] R. J. Elliott, *Intensity of Optical Absorption by Excitons*, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957). 2.1.3
- [87] P. M. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001). 2.1.3, 2.3.1
- [88] H. T. Grahn, *Introduction to Semiconductor Physics* (World Scientific Publishing, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1999). 2.1.3
- [89] D. G. Thomas, *The exciton spectrum of zinc oxide*, J. Phys. Chem. Solids **15**, 86 (1960). 2.1.3
- [90] A. Baldereschi and N. C. Lipari, *Energy Levels of Direct Excitons in Semiconductors with Degenerate Bands*, Phys. Rev. B **3**, 439 (1971). 2.1.3
- [91] F. Evangelisti, J. U. Fischbach, and A. Frova, *Dependence of exciton reflectance on field and other surface characteristics: The case of InP*, Phys. Rev. B **9**, 1516 (1974). 2.1.3
- [92] K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Deep ultraviolet picosecond time-resolved photoluminescence studies of AlN epilayers*, Appl. Phys. Lett. **82**, 1694 (2003). 2.1.3
- [93] E. Silveira, J. J. A. Freitas, M. Kneissl, D. W. Treat, N. M. Johnson, G. A. Slack, and L. J. Schowalter, *Near-bandedge cathodoluminescence of an AlN homoepitaxial film*, Appl. Phys. Lett. **84**, 3501 (2004). 2.1.3
- [94] K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski, *Photoluminescence and reflectance spectroscopy of excitonic transitions in high-quality homoepitaxial GaN films*, Phys. Rev. B **60**, 1471 (1999). 2.1.3
- [95] J. Kuzmík, *Power Electronics on InAlN/(In)GaN: Prospect for a Record Performance*, IEEE Electron Device Letters **22**, 510 (2001). 2.2
- [96] J.-F. Carlin, C. Zellweger, J. Dorsaz, S. Nicolay, G. Christmann, E. Feltn, R. Butté, and N. Grandjean, *Progresses in III-nitride distributed Bragg reflectors and microcavities using AlInN/GaN materials*, phys. stat. sol. (b) **242**, 2326 (2005). 2.2

- [97] J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, *Electronic Structures of Semiconductor Alloys*, Phys. Rev. B **1**, 3351 (1970). 2.2
- [98] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. A. III, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, *Small band gap bowing in $In_{1-x}Ga_xN$ alloys*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4741 (2002). 2.3, 2.2
- [99] Q. S. Paduano, D. W. Weyburne, L. O. Bouthillette, S.-Q. Wang, and M. N. Alexander, *The energy band gap of $Al_xGa_{1-x}N$* , Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 1936 (2002). 2.3, 2.2
- [100] F. Bernardini and V. Fiorentini, *Nonlinear macroscopic polarization in III-V nitride alloys*, Phys. Rev. B **64**, 085207 (2001). 2.2, 2.3.2
- [101] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, and L. F. Eastman, *Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3399 (2002). 2.3, 2.2, 2.3.2, 2.3.2
- [102] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices* (Clarendon Press, Oxford, 1989). 2.3.1, 2.3.1
- [103] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory, *Elastic constants of gallium nitride*, Journal of Applied Physics **79**, 3343 (1996). 2.3.1, 2.3.1
- [104] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 12 ed. (R. Oldenbourg Verlag, München, 1999). 2.3.1
- [105] F. Scholz, J. Off, A. Kniest, L. Görgens, and O. Ambacher, *Influence of strain and buffer layer type on In incorporation during GaInN MOVPE*, Mat. Sci. Eng. B **59**, 268 (1999). 2.3.1, 6.3.1, 6.3.3
- [106] T. Takeuchi, H. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, H. Amano, and I. Akasaki, *Optical Properties of Strained AlGaIn and GaInN on GaN*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L177 (1997). 2.3.1
- [107] I. A. Buyanova, J. P. Bergman, B. Monemar, H. Amano, and I. Akasaki, *Intrinsic optical properties of GaN epilayers grown on SiC substrates: Effect of the built-in strain*, Appl. Phys. Lett. **69**, 1255 (1996). 2.3.1
- [108] N. V. Edwards, M. D. Bremser, R. F. Davis, A. D. Batchelor, S. D. Yoo, C. F. Karan, and D. E. Aspnes, *Trends in residual stress for GaN/AlN/6H-SiC heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2808 (1998). 2.3.1
- [109] H. Amano, M. Iwaya, T. Kashima, M. Katsuragawa, I. Akasaki, J. Han, S. Hearne, J. A. Floro, E. Chason, and J. Figel, *Stress and Defect Control in GaN Using Low Temperature Interlayers*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L1540 (1998). 2.3.1, 5.1
- [110] G. L. Bir and G. E. Pikus, *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors* (Wiley, New York, 1974). 2.3.1
- [111] W. Rieger, T. Metzger, H. Angerer, R. Dimitrov, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *Influence of substrate-induced biaxial compressive stress on the optical properties of thin GaN films*, Appl. Phys. Lett. **68**, 970 (1996). 2.3.1
- [112] W. Shan, R. J. Hauenstein, A. J. Fischer, J. J. Song, W. G. Perry, M. D. Bremser, R. F. Davis, and B. Goldenberg, *Strain effects on excitonic transitions in GaN: Deformation potentials*, Phys. Rev. B **54**, 13460 (1996).

- [113] S. Chichibu, A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, A. Kuramata, K. Horino, and S. Nakamura, *Effects of biaxial strain on exciton resonance energies of hexagonal GaN heteroepitaxial layers*, Appl. Phys. Lett. **68**, 3766 (1996).
- [114] B. Gil, F. Hamdani, and H. Morkoç, *Oscillator strengths for optical band-to-band processes in GaN epilayers*, Phys. Rev. B **54**, 7678 (1996).
- [115] V. Y. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk, D. K. Nelson, I. P. Nikitina, A. S. Polkovnikov, A. N. Smirnov, M. A. Jacobson, and O. K. Semchinova, *Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6H-SiC*, J. Appl. Phys. **82**, 5097 (1997). 2.3.1, 2.3.1
- [116] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, and S. Nakamura, *Biaxial strain dependence of exciton resonance energies in wurtzite GaN*, J. Appl. Phys. **81**, 417 (1997). 2.3.1
- [117] H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Heteroepitaxial Growth and the Effect of Strain on the Luminescent Properties of GaN Films on (11 $\bar{2}$ 0) and (0001) Sapphire Substrates*, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1384 (1988). 2.3.1
- [118] P. Perlin, I. Gorczyca, N. E. Christensen, I. Grzegory, H. Teisseyre, and T. Suski, *Pressure studies of gallium nitride: Crystal growth and fundamental electronic properties*, Phys. Rev. B **45**, 13307 (1992). 2.3.1
- [119] F. Bernardini and V. Fiorentini, *First-principles calculation of the piezoelectric tensor d-tensor of III-V nitrides*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4145 (2002). 2.3.2
- [120] S. Muensit, E. M. Goldys, and I. L. Guy, *Shear piezoelectric coefficients of gallium nitride and aluminum nitride*, Appl. Phys. Lett. **75**, 3965 (1999). 2.3.2
- [121] I. L. Guy, S. Muensit, and E. M. Goldys, *Extensional piezoelectric coefficients of gallium nitride and aluminum nitride*, Appl Phys Lett **75**, 4133 (1999).
- [122] A. Hangleiter, F. Hitzel, S. Lahmann, and U. Rossow, *Composition dependence of polarization fields in GaInN/GaN quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **83**, 1169 (2003). 2.3.2, 2.3.2
- [123] H. Morkoç, F. Hamdani, and A. Salvador, in *Gallium Nitride (GaN) I*, Vol. 50 of *Semiconductors and Semimetals*, edited by J. I. Pankove and T. D. Moustakas (Academic Press, San Diego, 1998), Chap. 8: Electronic and Optical Properties of III-V Nitride based Quantum Wells and Superlattices, pp. 193–257. 2.3.3
- [124] S.-H. Wei and A. Zunger, *Valence band splittings and band offsets of AlN, GaN, and InN*, Appl. Phys. Lett. **69**, 2719 (1996). 2.3.3, 2.4
- [125] C. G. V. de Walle and J. Neugebauer, *Small valence-band offsets at GaN/InGaN heterojunctions*, Appl. Phys. Lett. **70**, 2577 (1997). 2.3.3, 2.4
- [126] F. Bernardini and V. Fiorentini, *Macroscopic polarization and band offsets at nitride heterojunctions*, Phys. Rev. B **57**, R9427 (1998). 2.3.3, 2.4
- [127] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, and H. Morkoç, *Valence-band discontinuities of wurtzite GaN, AlN, and InN heterojunctions measured by x-ray photoemission spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **68**, 2541 (1996). 2.4, 2.3.3
- [128] A. Rizzi, R. Lantier, F. Monti, H. Luth, F. D. Sala, A. D. Carlo, and P. Lugli, *AlN and GaN epitaxial heterojunctions on 6H-SiC(0001): Valence band offsets and polarization fields*, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1674 (1999). 2.3.3

- [129] D. R. Hang, C. H. Chen, Y. F. Chen, H. X. Jiang, and J. Y. Lin, *Al_xGa_{1-x}N/GaN band offsets determined by deep-level emission*, J. Appl. Phys. **90**, 1887 (2001).
- [130] J. Baur, K. Maier, M. Kunzer, U. Kaufmann, and J. Schneider, *Determination of the GaN/AlN band offset via the (-/0) acceptor level of iron*, Appl. Phys. Lett. **65**, 2211 (1994).
- [131] C. Manz, M. Kunzer, H. Obloh, A. Ramakrishnan, and U. Kaufmann, *In_xGa_{1-x}N/GaN band offsets as inferred from the deep, yellow-red emission band in In_xGa_{1-x}N*, Appl. Phys. Lett. **74**, 3993 (1999). 2.3.3
- [132] A. Hangleiter, S. Lahmann, C. Netzel, U. Rossow, P. R. C. Kent, and A. Zunger, *Electron and hole confinement in GaInN/GaN and AlGaIn/GaN quantum wells*, Mat. Rec. Soc. Symp. Proc. **693**, I7.2.1 (2002). 2.3.3
- [133] M. Fox, *Optical Properties of Solids, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics* (Oxford University Press, Great Clarendon Street, Oxford OX2 6DP, 2001). 2.3.4
- [134] H. Haken and H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen* (Springer Verlag, Berlin, 1990). 2.3.4
- [135] M. Grundmann and D. Bimberg, *Anisotropy effects on excitonic properties in realistic quantum wells*, Phys. Rev. B **38**, 13486 (1988). 2.3.4
- [136] S. Lahmann, F. Hitzel, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Analysis of quantum efficiency of high brightness GaInN/GaN quantum wells*, phys. stat. sol. (c) **0**, 2202 (2003). 2.3.4, 4.4.3, 6.1.1
- [137] C. Weisbuch and B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications* (Academic Press, Inc., San Diego, 1991). 2.3.4, 2.3.4
- [138] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, *Quantum-Confined Stark Effect due to Piezoelectric Fields in GaInN Strained Quantum Wells*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L382 (1997). 2.3.4
- [139] J. S. Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, and A. Hangleiter, *Reduction of oscillator strength due to piezoelectric fields in GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum wells*, Phys. Rev. B **57**, R9435 (1998). 2.3.4, 2.3.4, 2.3.4
- [140] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, *Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect*, Phys. Rev. Lett. **53**, 2173 (1984). 2.3.4, 2.3.4
- [141] P. Bhattacharya, *Semiconductor optoelectronic devices* (Prentice Hall, Inc., Englewoods Cliffs, New Jersey, 1994). 2.3.4
- [142] A. Hangleiter, J. S. Im, H. Kollmer, S. Heppel, J. Off, and F. Scholz, *The role of piezoelectric fields in GaN-based quantum wells*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **3**, 15 (1998). 2.3.4
- [143] H. Jiang, M. Minsky, S. Keller, E. Hu, J. Singh, and S. P. DenBaars, *Photoluminescence and Photoluminescence Excitation Spectra of In_{0.2}Ga_{0.8}N-GaN Quantum Wells: Comparison Between Experimental and Theoretical Studies*, IEEE J. Quantum Electron. **35**, 1483 (1999).
- [144] T. Deguchi, K. Sekiguchi, A. Nakamura, T. Sota, R. Matsuo, S. Chichibu, and S. Nakamura, *Quantum-Confined Stark Effect in an AlGaIn/GaN/AlGaIn Single Quantum Well Structure*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L914 (1999). 2.3.4

- [145] Unveröffentlicht. 2.3.4
- [146] S. Pereira, M. R. Correia, T. Monteiro, E. Pereira, E. Alves, A. D. Sequeira, and N. Franco, *Compositional dependence of the strain-free optical band gap in $In(x)Ga(1-x)N$ layers*, Appl. Phys. Lett. **78**, 2137 (2001). 2.3.4
- [147] J. S. Im, H. Kollmer, O. Gfrörer, J. Off, F. Scholz, and A. Hangleiter, *Piezoelectric field effect on optical properties of GaN/GaInN/AlGaN Quantum wells*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G6.20 (1999). 2.3.4
- [148] M. Leroux, N. Grandjean, M. Laugt, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, and P. Bigenwald, *Quantum confined Stark effect due to built-in internal polarization fields in (Al,Ga)N/GaN quantum wells*, Phys. Rev. B **58**, R13371 (1998). 2.3.4
- [149] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. i. Nagahama, T. Yamada, and T. Mukai, *Superbright Green InGaN Single-Quantum-Well-Structure Light-Emitting Diodes*, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1332 (1995). 2.4
- [150] T. Mukai, H. Narimatsu, and S. Nakamura, *Amber InGaN-Based Light-Emitting Diodes Operable at High Ambient Temperature*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L479 (1998).
- [151] S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode: The Complete Story*, second updated and extended ed. (Springer, Berlin, 2000). 2.4
- [152] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *Spontaneous emission of localized excitons in InGaN single and multiquantum well structures*, Appl. Phys. Lett. **69**, 4188 (1996). 2.4
- [153] Y. Narukawa, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, *Recombination dynamics of localized excitons in $In_{0.20}Ga_{0.80}N$ - $In_{0.05}Ga_{0.95}N$ multiple quantum wells*, Phys. Rev. B **55**, R1938 (1997).
- [154] K. P. O'Donnell, J. F. W. Mosselmanns, R. W. Martin, S. Pereira, and M. E. White, *Structural analysis of InGaN epilayers*, J. Phys.:Condens. Matter **13**, 6977 (2001). 2.4
- [155] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, *Role of self-formed InGaN quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm*, Appl. Phys. Lett. **70**, 981 (1997). 2.4
- [156] K. P. O'Donnell, R. W. Martin, and P. G. Middleton, *Origin of Luminescence from InGaN Diodes*, Phys. Rev. Lett. **82**, 237 (1999). 2.4
- [157] S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, and T. Sota, *Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al,In,Ga)N alloy semiconductors*, Nature Materials **5**, 810 (2006). 2.4
- [158] T. M. Smeeton, M. J. Kappers, J. S. Barnard, M. E. Vickers, and C. J. Humphreys, *Electron-beam-induced strain within InGaN quantum wells: False indium "cluster" detection in the transmission electron microscope*, Appl. Phys. Lett. **83**, 5419 (2003). 2.4, 4.4.1, 6.4.1
- [159] F. Hitzel, G. Klewer, S. Lahmann, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Localized high-energy emissions from the vicinity of defects in high-efficiency $Ga(x)In(1-x)N$ /GaN quantum wells*, Phys. Rev. B **72**, 081309 (2005). 2.4

- [160] F. Hitzel, *Die Rolle von Defekten in hocheffizient emittierenden InGaN-basierten Heterostrukturen*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, (2004). 2.4, 4.1.1, 5.1.3, 7.2.3, 7.3
- [161] C. Netzel, *Strahlende und nichtstrahlende Rekombination in GaInN/GaN Quantenfilmen*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, (2007). 2.4, 6.1.1, 6.4.1, 7.3
- [162] C. Netzel, H. Bremers, L. Hoffmann, D. Fuhrmann, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Emission and recombination characteristics of GaInN/GaN quantum well structures with nonradiative recombination suppression by V-shaped pits*, Phys. Rev. B, submitted for publication (2007). 2.4
- [163] S. Sonderegger, E. Feltin, M. Merano, A. Crottini, J. F. Carlin, R. Sachot, B. Deveaud, N. Grandjean, and J. D. Ganiere, *High spatial resolution picosecond cathodoluminescence of InGaN quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **89**, 232109 (2006). 2.4
- [164] M. A. Khan, M. Shatalov, H. P. Maruska, H. M. Wang, and E. Kuokstis, *III Nitride UV Devices*, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 7191 (2005). 2.4, 7
- [165] H. Hirayama, A. Kinoshita, T. Yamabi, Y. Enomoto, A. Hirata, T. Araki, Y. Nanishi, and Y. Aoyagi, *Marked enhancement of 320–360 nm ultraviolet emission in quaternary $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ with In-segregation effect*, Appl. Phys. Lett. **80**, 207 (2002). 2.4, 7.1.2
- [166] H. Hirayama, K. Akita, T. Kyono, T. Nakamura, and K. Ishibashi, *High-Efficiency 352nm Quaternary InAlGaN-Based Ultraviolet Light-Emitting Diodes Grown on GaN Substrates*, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L1241 (2004). 7
- [167] T. Kyono, H. Hirayama, K. Akita, T. Nakamura, and K. Ishibashi, *Effects of In composition on ultraviolet emission efficiency in quaternary InAlGaN light-emitting diodes on freestanding GaN substrates and sapphire substrates*, J. Appl. Phys. **98**, 113514 (2005). 2.4, 7.1.2
- [168] S. Bader, B. Hahn, H.-J. Lugauer, A. Lell, A. Weimar, G. Brüderl, J. Baur, D. Eisert, M. Scheubeck, S. Heppel, A. Hangleiter, and V. Härle, *First European GaN-Based Violet Laser Diode*, phys. stat. sol. (a) **180**, 177 (2000). 3
- [169] M. Kauer, S. Hooper, V. Bousquet, K. Johnson, C. Zellweger, J. Barnes, J. Windle, T. Smeeton, and J. Heffernan, *Continuous-wave operation of InGaN multiple quantum well laser diodes grown by molecular beam epitaxy*, Electr. Lett. **41**, 739 (2005). 3
- [170] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, 2nd ed. (Academic Press, San Diego, 1999). 3.1
- [171] A. C. Jones and P. O'Brien, *CVD of compound semiconductors: precursor synthesis, development and applications* (VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1997). 3.1
- [172] D. A. Neumayer and J. G. Ekerdt, *Growth of Group III Nitrides. A Review of Precursors and Techniques*, Chem. Mater. **8**, 9 (1996). 3.1
- [173] T. G. Mihopoulos, V. Gupta, and K. F. Jensen, *A reaction-transport model for AlGaIn MOVPE growth*, J. Cryst. Growth **195**, 733 (1998). 3.1, 7.2.3
- [174] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *Fabrication and characterization of low defect density GaN using facet-controlled epitaxial lateral overgrowth (FACELO)*, J. Cryst. Growth **221**, 316 (2000). 1
- [175] K. Hiramatsu, *Epitaxial lateral overgrowth techniques used in group III nitride epitaxy*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 6961 (2001). 1

- [176] T. M. Katona, M. D. Craven, P. T. Fini, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Observation of crystallographic wing tilt in cantilever epitaxy of GaN on silicon carbide and silicon (111) substrates*, Appl. Phys. Lett. **79**, 2907 (2001). 2
- [177] K. Linthicum, T. Gehrke, D. Thomson, E. Carlson, P. Rajagopal, T. Smith, D. Batchelor, and R. Davis, *Pendeoepitaxy of gallium nitride thin films*, Appl. Phys. Lett. **75**, 196 (1999). 2
- [178] U. Ahrend, U. Rossow, N. Riedel, M. Greve, F. Hitzel, and A. Hangleiter, *Growth of AlGaN and GaN on photo-electrochemically patterednd SiC substrates*, phys. stat. sol. (c) **0**, 2072 (2003). 2
- [179] Y. Golan, P. Fini, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Substrate Reactivity and "Controlled Contamination" in Metalorganic Chemical Vapor Deposition of GaN on Sapphire*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 4695 (1998). 3.4
- [180] J. Cui, A. Sun, M. Reshichkov, F. Yun, A. Baski, and H. Morkoç, *Preparation of Sapphire for High Quality III-Nitride Growth*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **5**, 7 (2000). 3.4
- [181] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, and W. I. Simpson, *The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials*, J. Electrochem. Soc. **118**, 1864 (1971). 3.4
- [182] N. E. Kaluza, *MOVPE Growth and Characterization of $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ Heterostructures for HEMT Application*, Dissertation, RWTH Aachen, (2003). 3.4
- [183] K. Hiramatsu, T. Detchprohm, H. Amano, and I. Akasaki, in *Advances in the Understanding of Crystal Growth Mechanisms*, edited by T. Nishinaga, K. Nishioka, J. Harada, A. Sasaki, and H. Takei (Elsevier B.V., Amsterdam, 1997), Chap. Effects of buffer layers in heteroepitaxy of gallium nitride. 3.4
- [184] O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier, and G. Dollinger, *Thermal stability and desorption of Group III nitrides prepared by metal organic chemical vapor deposition*, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 3532 (1996). 3.4, 6.3.2
- [185] U. Rossow, F. Hitzel, N. Riedel, S. Lahmann, J. Bläsing, A. Krost, G. Ade, P. Hinze, and A. Hangleiter, *Influence of low-temperature interlayers on strain and defect density of epitaxial GaN layers*, J. Cryst. Growth **248**, 528 (2003). 4.1.1
- [186] A. Krost, in *Nano-Optoelectronics*, edited by M. Grundmann (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2002), Chap. 6: X-ray Characterization of Group III-Nitrides (Al,In,Ga)N, pp. 135–165. 4.1.2
- [187] T. Metzger, R. Hopler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stommer, M. Schuster, H. Göbel, S. Christiansen, M. Albrecht, and H. Strunk, *Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry*, Phil. Mag. A **77**, 1013 (1998). 4.1.2
- [188] L. Vegard, *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumauffüllung der Atome*, Zeitschrift für Physik **5**, 17 (1921). 4.1.2
- [189] J. Off, *Epitaxie und optoelektronische Eigenschaften von GaN und verwandten Verbindungshalbleitern*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2001. 4.1.2, 5.1.1, 6.5.1
- [190] M. Greve, *Optische Spektroskopie an ultraviolett-emittierenden GaN/AlGaN-Heterostrukturen*, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2003. 4.2, 6.1.1, 7.1.1, 7.1.2, 7.2.1
- [191] L. J. van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Techn. Rev. **20**, 220 (1958). 4.3, 4.3, 4.3

- [192] A. Motayed, R. Bathe, M. C. Wood, O. S. Diouf, R. D. Vispute, and S. N. Mohammad, *Electrical, thermal, and microstructural characteristics of Ti/Al/Ti/Au multilayer Ohmic contacts to n-type GaN*, J. Appl. Phys. **93**, 1087 (2003). 4.3
- [193] S. N. Mohammad, *Contact mechanisms and design principles for alloyed ohmic contacts to n-GaN*, J. Appl. Phys. **95**, 7940 (2004).
- [194] Y.-L. Li, E. F. Schubert, J. W. Graff, A. Osinsky, and W. F. Schaff, *Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN*, Appl. Phys. Lett. **76**, 2728 (2000).
- [195] X. A. Cao, H. Piao, S. F. LeBoeuf, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Effects of plasma treatment on the Ohmic characteristics of Ti/Al/Ti/Au contacts to n-AlGaIn*, Appl. Phys. Lett. **89**, 082109 (2006).
- [196] M. A. Khan, M. S. Shur, and Q. Chen, *Hall measurements and contact resistance in doped GaN/AlGaIn heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **68**, 3022 (1996). 4.3
- [197] A. Harke, *Optimierung von Metallkontakten auf n-GaN, p-GaN und n-SiC zur Effizienzsteigerung blauer Leucht- und Laserdioden*, Diplomarbeit, TU Braunschweig, 2002. 4.3
- [198] H. Y. A. Chung, A. Pelzmann, M. Drechsler, M. Scherer, V. Schwegler, M. Seyboth, C. Kirchner, and M. Kamp, *Multiple-step annealing for 50% enhanced p-conductivity of GaN*, J. Cryst. Growth **230**, 549 (2001). 4.3
- [199] A. Krost, J. Bohrer, A. Dadgar, R. F. Schnabel, D. Bimberg, S. Hansmann, and H. Burkhard, *High-resolution x-ray analysis of compressively strained 1.55 μm GaInAs/AlGaInAs multi-quantum well structures near the critical thickness*, Appl. Phys. Lett. **67**, 3325 (1995). 4.4.1
- [200] M. E. Vickers, M. J. Kappers, T. M. Smeeton, E. J. Thrush, J. S. Barnard, and C. J. Humphreys, *Determination of the indium content and layer thicknesses in InGaIn/GaN quantum wells by x-ray scattering*, J. Appl. Phys. **94**, 1565 (2003). 4.4.1
- [201] L. Hoffmann, *Strukturelle Analyse von Heterostrukturen der Gruppe-III-Nitride mittels Röntgen-diffraktometrie und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie*, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2007. 4.4.1, 6.5.1
- [202] A. Hangleiter, J. Im, J. Off, and F. Scholz, *Optical Properties of Nitride Quantum Wells: How to Separate Fluctuations and Polarization Field Effects*, phys. stat. sol. (b) **216**, 427 (1999). 4.4.2, 6.1.1, 6.4.1
- [203] A. Zukauskas, M. S. Shur, and R. Gaska, *Introduction to Solid-State Lighting* (John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2002). 4.4.3
- [204] A. Hangleiter, D. Fuhrmann, M. Greve, F. Hitzel, G. Klewer, S. Lahmann, C. Netzel, N. Riedel, and U. Rossow, *Towards understanding the emission efficiency of nitride quantum wells*, phys. stat. sol. (a) **201**, 2808 (2004). 4.4.3, 4.4.3, 7.2.3
- [205] P. T. Landsberg, *Recombination in Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991). 4.4.3
- [206] R. J. Radtke, U. Waghmare, H. Ehrenreich, and C. H. Grein, *Theoretical performance of wurtzite and zincblende InGaIn/GaN quantum well lasers*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2087 (1998). 4.4.3
- [207] W. Shockley and W. T. Read, *Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons*, Phys. Rev. **87**, 835 (1952). 4.4.3

- [208] R. N. Hall, *Electron-Hole Recombination in Germanium*, Phys. Rev. **87**, 387 (1952). 4.4.3
- [209] P. Michler, T. Forner, V. Hofsäß, F. Prins, K. Zieger, F. Scholz, and A. Hangleiter, *Nonradiative recombination via strongly localized defects in quantum wells*, Phys. Rev. B **49**, 16632 (1994). 4.4.3
- [210] G. W. 't Hooft, M. R. Leys, and H. J. Talen-v.d. Mheen, *Temperature dependence of the radiative recombination coefficient in GaAs-(Al, Ga)As quantum wells*, Superlattices and Microstructures **1**, 307 (1985). 4.4.3
- [211] B. K. Ridley, *Kinetics of radiative recombination in quantum wells*, Phys. Rev. B **41**, 12190 (1990). 4.4.3
- [212] A. Hangleiter, *Recombination of correlated electron-hole pairs in two-dimensional semiconductors*, Phys. Rev. B **48**, 9146 (1993). 4.4.3
- [213] P. Michler, A. Hangleiter, M. Moser, M. Geiger, and F. Scholz, *Influence of barrier height on carrier lifetime in $Ga_{1-y}In_yP/(Al_xGa_{1-x})_{1-y}In_yP$ single quantum wells*, Phys. Rev. B **46**, 7280 (1992). 4.4.3
- [214] H. Paul, *n- und p-Dotierung von AlGaIn mittels MOVPE*, Diplomarbeit, Universität Ulm, 2004. 4.4.4, 6.5.2
- [215] Y. C. Shen, J. J. Wierer, M. R. Krames, M. J. Ludowise, M. S. Misra, F. Ahmed, A. Y. Kim, G. O. Mueller, J. C. Bhat, S. A. Stockman, and P. S. Martin, *Optical cavity effects in InGaIn/GaN quantum-well-heterostructure flip-chip light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **82**, 2221 (2003). 4.4.4
- [216] C. M. Zellweger, J. Dorsaz, J.-F. Carlin, H.-J. Bühlmann, R. P. Stanley, and M. Illegems, *GaN-based Single Mirror Light Emitting Diodes with high external quantum efficiency*, phys. stat. sol. (a) **200**, 75 (2003). 4.4.4, 4.4.4
- [217] V. Härle, B. Hahn, S. Kaiser, A. Weimar, D. Eisert, S. Bader, A. Ploessl, and F. Eberhard, *Light extraction technologies for high efficiency GaInN-LED devices*, Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications VII, Proc. of SPIE **4996**, 133 (2003). 4.4.4
- [218] T. Litte, *Elektrolumineszenzmessungen an (Al,Ga,In)N basierten Lichtemittern*, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2006. 4.4.4, 5.3
- [219] O. Ambacher, *Growth and applications of Group III-nitrides*, J. Phys. D.: Appl. Phys. **31**, 2653 (1998). 5.1.1
- [220] O. Briot, in *Group III nitride semiconductor compounds: physics and applications*, Series on Semiconductor Science and Technology, edited by B. Gil (Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1998), Chap. 3: MOVPE growth of nitrides, pp. 70–122. 5.1.1
- [221] W.-K. Chen, H.-C. Lin, Y.-C. Pan, J. Ou, C.-K. Shu, W.-H. Chen, and M.-C. Lee, *Raman and X-Ray Studies of InN Films Grown at Different Temperatures by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 4870 (1998). 5.1.1
- [222] Y.-C. Pan, W.-H. Lee, C.-K. Shu, H.-C. Lin, C.-I. Chiang, H. Chang, D.-S. Lin, M.-C. Lee, and W.-K. Chen, *Influence of Sapphire Nitridation on Properties of Indium Nitride Prepared by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 645 (1999). 5.1.1
- [223] S. P. DenBaars and S. Keller, in *Gallium Nitride (GaN) I*, Vol. 50 of *Semiconductors and Semimetals*, edited by J. I. Pankove and T. D. Moustakas (Academic Press, San Diego, 1998), Chap. 2: Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) of Group III Nitrides, pp. 11–37. 5.1.1

- [224] E. L. Piner, M. K. Behbehani, N. A. El-Masry, F. G. McIntosh, J. C. Roberts, K. S. Boutros, and S. M. Bedair, *Effect of hydrogen on the indium incorporation in InGaN epitaxial films*, Appl. Phys. Lett. **70**, 461 (1997). 5.1.1
- [225] S. Keller, B. P. Keller, D. Kapolne, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, and S. Krishnankutty, *Growth of bulk InGaN films and quantum wells by atmospheric pressure metalorganic chemical vapour deposition*, J. Cryst. Growth **170**, 349 (1997). 5.1.1
- [226] M. Yoshida, H. Watanabe, and F. Uesugi, *Mass Spectrometric Study of Ga(CH₃)₃ and Ga(C₂H₅)₃ Decomposition Reaction in H₂ and N₂*, J. Electrochem. Soc. **132**, 677 (1985). 5.1.1
- [227] Y. Okamoto, K. Takahashi, H. Nakamura, Y. Okada, and M. Kawabe, *The Effects of Atomic Hydrogen on Indium Incorporation and Ordering in InGaN Grown by RF-MBE*, phys. stat. sol. (a) **180**, 59 (2000). 5.1.1
- [228] K. Tadatomo, Y. Ohuchi, H. Okagawa, H. Itoh, H. Miyake, and K. Hiramatsu, *Hydrogen and Nitrogen Ambient Effects on Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO) of GaN Via MOVPE*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G3.1 (1999). 5.1.1
- [229] U. Rossow, D. Fuhrmann, M. Greve, J. Bläsing, A. Krost, G. Ecke, N. Riedel, and A. Hangleiter, *Growth of Al_xGa_{1-x}N-layers on planar and patterned substrates*, J. Cryst. Growth **272**, 506 (2004). 5.1.3, 7.1.1, 7.2.3
- [230] J. J. Song and W. Shan, in *Group III nitride semiconductor compounds: physics and applications, Series on Semiconductor Science and Technology*, edited by B. Gil (Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1998), Chap. 6: Optical properties and lasing in GaN, pp. 182–241. 5.2.3
- [231] E. Veuhoff, H. Baumeister, R. Treichler, and O. Brandt, *Mg diffusion during metalorganic vapor phase epitaxy of InP*, Appl. Phys. Lett. **55**, 1017 (1989). 5.2.3
- [232] N. Nordell, P. Ojala, W. H. van Berlo, G. Landgren, and M. K. Linnarsson, *Diffusion of Zn and Mg in AlGaAs/GaAs structures grown by metalorganic vapor-phase epitaxy*, J. Appl. Phys. **67**, 778 (1990). 5.2.3
- [233] R. G. Wilson, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, and J. M. Zavada, *Thermal stability of implanted dopants in GaN*, Appl. Phys. Lett. **66**, 2238 (1995). 5.2.3
- [234] Y.-L. Chang, M. Ludowise, D. Lefforge, and B. Perez, *Study of Mg diffusion during metalorganic chemical vapor deposition of GaN and AlGaIn*, Appl. Phys. Lett. **74**, 688 (1999). 5.2.3
- [235] T. Matsuoka, *Current status of GaN and related compounds as wide-gap semiconductors*, J. Cryst. Growth **124**, 433 (1992). 6.1
- [236] M. G. Cheong, E. K. Suh, H. J. Lee, and M. Dawson, *Growth and properties of InGaIn/GaN quantum wells and blue light emitting diodes by metal-organic chemical vapour deposition*, Semicond. Sci. Technol. **17**, 446 (2002).
- [237] M. Funato, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, T. Kosugi, M. Takahashi, and T. Mukai, *Blue, Green, and Amber InGaIn/GaN Light-Emitting Diodes on Semipolar $\bar{1}\bar{2}\bar{2}$ GaN Bulk Substrates*, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L659 (2006). 6.1
- [238] R. Zimmermann and E. Runge, *Excitons in Narrow Quantum Wells: Disorder Localization and Luminescence Kinetics*, phys. stat. sol. (a) **164**, 511 (1997). 6.1.1

- [239] Y.-H. Cho, G. H. Gainer, A. J. Fischer, J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, "S-shaped" temperature-dependent emission shift and carrier dynamics in InGaN/GaN multiple quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1370 (1998). 6.1.1
- [240] Y.-H. Cho, G. H. Gainer, J. B. Lam, J. J. Song, W. Yang, and W. Jhe, *Dynamics of anomalous optical transitions in $Al_xGa_{1-x}N$ alloys*, *Phys. Rev. B* **61**, 7203 (2000).
- [241] H. S. Kim, R. A. Mair, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Time-resolved photoluminescence studies of $Al_xGa_{1-x}N$ alloys*, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1252 (2000). 6.1.1
- [242] Y. P. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, *Physica* **34**, 149 (1967). 6.1.1
- [243] L. Viña, S. Logothetidis, and M. Cardona, *Temperature dependence of the dielectric function of germanium*, *Phys. Rev. B* **30**, 1979 (1984). 6.1.1
- [244] P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, and M. Osinski, "Blue-temperature-induced shift and band-tail emission in InGaN-based light sources", *Appl. Phys. Lett.* **71**, 569 (1997). 6.1.1
- [245] X. Guo and E. F. Schubert, *Current crowding in GaN/InGaN light emitting diodes on insulating substrates*, *J. Appl. Phys.* **90**, 4191 (2001). 2
- [246] I. Ho and G. B. Stringfellow, *Solid phase immiscibility in GaInN*, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2701 (1996). 6.3.1
- [247] T. Matsuoka, *Phase Separation in wurtzite $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$* , *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3**, 54 (1998). 6.3.1
- [248] S. Y. Karpov, *Suppression of phase separation in InGaN due to elastic strain*, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3**, 16 (1998). 6.3.1
- [249] K. Hiramatsu, Y. Kawaguchi, M. Shimizu, N. Sawaki, T. Zheleva, R. F. Davis, H. Tsuda, W. Taki, N. Kuwano, and K. Oki, *The Composition Pulling Effect in MOVPE Grown InGaN on GaN and AlGaIn and its TEM Characterization*, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **2**, 6 (1997). 6.3.1
- [250] H. Chen, R. M. Feenstra, J. Northrup, J. Neugebauer, and D. W. Greve, *Indium incorporation and surface segregation during InGaN growth by molecular beam epitaxy: experiment and theory*, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **6**, 11 (2001). 6.3.1
- [251] F. Schulze, J. Blasing, A. Dadgar, and A. Krost, *Time-delayed indium incorporation in ultrathin $In_xGa_{1-x}N/GaN$ multiple quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy*, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4558 (2003). 6.3.1
- [252] F. Scholz, V. Härle, F. Steuber, A. Sohmer, H. Bolay, V. Syganov, A. Dörnen, J. S. Im, A. Hangleiter, J. Y. Duboz, P. Galtier, E. Rosencher, O. Ambacher, D. Brunner, and H. Lakner, *Metalorganic Vapor Phase Epitaxial Growth of GaInN/GaN hetero structures and quantum wells*, *Mat. Res. Symp. Proc.* **449**, 3 (1997). 6.3.2
- [253] U. Rossow, D. Fuhrmann, T. Litte, T. Retzlaff, L. Hoffmann, H. Bremers, and A. Hangleiter, *Aluminum incorporation in $Al_xGa_{1-x}N$ -layers and implications for growth optimization*, *J. Cryst. Growth* **298**, 361 (2007). 6.3.3, 7.2.3
- [254] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties*, *J. Appl. Phys.* **94**, 2779 (2003). 6.3.3

- [255] A. Yamamoto, H. Miwa, Y. Shibata, and A. Hashimoto, *The most possible donor in InN grown by metalorganic vapor-phase epitaxy*, Thin Solid Films **494**, 74 (2006). 6.3.3
- [256] G. Steude, B. K. Meyer, A. Goldner, A. Hoffmann, F. Bertram, J. Christen, H. Amano, and I. Akasaki, *Optical investigations of AlGaIn on GaN epitaxial films*, Appl. Phys. Lett. **74**, 2456 (1999). 6.4.1
- [257] D. Gerthsen, E. Hahn, B. Neubauer, A. Rosenauer, O. Schön, M. Heuken, and A. Rizzi, *Composition Fluctuations in InGaIn Analyzed by Transmission Electron Microscopy*, phys. stat. sol. (a) **177**, 145 (2000). 6.4.1
- [258] P. Ruterana, S. Kret, A. Vivet, G. Maciejewski, and P. Dłuzewski, *Composition fluctuation in InGaIn quantum wells made from molecular beam or metalorganic vapor phase epitaxial layers*, Journal of Applied Physics **91**, 8979 (2002). 6.4.1
- [259] M. J. Galtrey, R. A. Oliver, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, D. J. Stokes, P. H. Clifton, and A. Cerezo, *Three-dimensional atom probe studies of an In_xGa_{1-x}N/GaN multiple quantum well structure: Assessment of possible indium clustering*, Appl. Phys. Lett. **90**, 061903 (2007). 6.4.1
- [260] F. Natali, D. Byrne, M. Leroux, B. Damilano, F. Semond, A. L. Louarn, S. Vezian, N. Grandjean, and J. Massies, *Inhomogeneous broadening of Al_xGa_{1-x}N/GaN quantum wells*, Phys. Rev. B **71**, 075311 (2005). 6.4.1
- [261] E. F. Schubert, E. O. Göbel, Y. Horikoshi, K. Ploog, and H. J. Queisser, *Alloy broadening in photoluminescence spectra of Al_xGa_{1-x}As*, Phys. Rev. B **30**, 813 (1984). 6.4.1, 6.4.1
- [262] C. Persson, R. Ahuja, A. F. da Silva, and B. Johansson, *First-principle calculations of the dielectric function of zinc-blende and wurtzite InN*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 8945 (2001). 6.4.1
- [263] D. Gammon, B. V. Shanabrook, and D. S. Katzer, *Interfaces in GaAs/AlAs quantum well structures*, Appl. Phys. Lett. **57**, 2710 (1990). 6.4.1
- [264] R. F. Kopf, E. F. Schubert, T. D. Harris, R. S. Becker, and G. H. Gilmer, *Modification of GaAs/AlGaAs growth-interrupted interfaces through changes in ambient conditions during growth*, J. Appl. Phys. **74**, 6139 (1993). 6.4.1
- [265] M.-S. Oh, M.-K. Kwon, I.-K. Park, S.-H. Baek, S.-J. Park, S. H. Lee, and J. J. Jung, *Improvement of green LED by growing p-GaN on In_{0.25}GaN/GaN MQWs at low temperature*, J. Cryst. Growth **289**, 107 (2006). 6.5.1, 6.5.2
- [266] H. Bremers, L. Hoffmann, D. Fuhrmann, U. Rossow, and A. Hangleiter, *Vertically Increasing Well Thickness and In Content in GaInN MQW's due to V-shaped Pits*, Mat. Res. Symp. Proc. **955**, 0955 (2007). 6.5.1
- [267] M. G. Cheong, E. K. Suh, and H. J. Lee, *High-quality In_{0.3}Ga_{0.7}N/GaN quantum well growth and their optical and structural properties*, Semicond. Sci. Technol. **16**, 783 (2001). 6.5.1
- [268] H. K. Cho, T. E. Park, D. C. Kim, J. E. Shin, and J. S. Lee, *Emission properties and thermal annealing of InGaIn/GaN multiple quantum wells with different protection layers*, phys. stat. sol. (b) **241**, 2816 (2004). 6.5.1
- [269] M. D. McCluskey, L. T. Romano, B. S. Krusor, N. M. Johnson, T. Suski, and J. Jun, *Interdiffusion of In and Ga in InGaIn quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **73**, 1281 (1998). 6.5.1
- [270] K. Kusakabe and K. Ohkawa, *X-ray diffraction study of InGaIn/GaN superlattice interfaces*, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 1839 (2003). 6.5.1

- [271] C.-C. Chuo, C.-M. Lee, and J.-I. Chyi, *Interdiffusion of In and Ga in InGaN/GaN multiple quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **78**, 314 (2001). 6.5.1
- [272] A. Pelli, K. Saarinen, F. Tuomisto, S. Ruffenach, and O. Briot, *Influence of V/III molar ratio on the formation of In vacancies in InN grown by metal-organic vapor-phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **89**, 011911 (2006). 6.5.1
- [273] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, *An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometers*, Nature **441**, 325 (2006). 7
- [274] B. Pecz, Z. Makkai, M. A. di Forte-Poisson, F. Huet, and R. E. Dunin-Borkowski, *V-shaped defects connected to inversion domains in AlGaIn layers*, Appl. Phys. Lett. **78**, 1529 (2001). 7.1.1
- [275] J.-W. Kim, J.-S. Lee, J.-H. Shin, J.-H. Lee, S.-H. Hahm, J.-H. Lee, C.-S. Kim, J.-E. Oh, and M.-W. Shin, *Influence of Pinhole-Type Defects in AlGaIn on rf Performance of AlGaIn/GaN HFETs Grown by MOCVD*, phys. stat. sol. (a) **188**, 267 (2001). 7.1.1
- [276] Z. Lilienthal-Weber, Y. Chen, S. Ruvimov, W. Swider, and J. Washburn, *Nano-tubes in GaN*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **449**, 417 (1997). 7.1.1
- [277] M. Seyboth and C. Kirchner, *Parasitic reactions in MOVPE growth of AlGaIn: experiment and modelling*, University of Ulm, annual report, 1999. 7.2.3, 7.2.3
- [278] T. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, *Theoretical Study of Orientation Dependence of Piezoelectric Effects in Wurtzite Strained GaInN/GaN Heterostructures and Quantum Wells*, Jpn. J. Appl. Phys **39**, 413 (2000). 7.2.3
- [279] M. Feneberg, F. Lipski, R. Sauer, K. Thonke, T. Wunderer, B. Neubert, P. Brückner, and F. Scholz, *Piezoelectric fields in GaInN/GaN quantum wells on different crystal facets*, Applied Physics Letters **89**, 242112 (2006). 7.2.3
- [280] S. Kalliakos, X. B. Zhang, T. Taliercio, P. Lefebvre, B. Gil, N. Grandjean, B. Damilano, and J. Massies, *Large size dependence of exciton-longitudinal-optical-phonon coupling in nitride-based quantum wells and quantum boxes*, Appl. Phys. Lett. **80**, 428 (2002). 7.2.3
- [281] G. Steude, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, H. Amano, and I. Akasaki, *The Residual Donor Binding Energy in AlGaIn Epitaxial Layers*, phys. stat. sol. (a) **165**, R3 (1998). 7.4.1
- [282] K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Achieving highly conductive AlGaIn alloys with high Al contents*, Appl. Phys. Lett. **81**, 1038 (2002). 7.4.1
- [283] H. Jiang and J. Lin, *AlGaIn and InAlGaIn alloys - epitaxial growth, optical and electrical properties, and applications*, OPTO-ELECTRONICS REVIEW **10**, 271 (2002). 7.4.1
- [284] H. Amano, M. Iwaya, N. Hayashi, T. Kashima, M. Katsuragawa, T. Takeuchi, C. Wetzel, and I. Akasaki, *Improvement of Crystalline Quality of Group III Nitrides on Sapphire Using Low Temperature Interlayers*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G10.1 (1999). 7.4.1
- [285] Y. Xi, K. Chena, F. Monta, J. Kima, E. Schubert, W. Liu, X. Li, and J. Smart, *Comparative study of n-type AlGaIn grown on sapphire by using a superlattice layer and a low-temperature AlN interlayer*, J. Cryst. Growth **299**, 59 (2007). 7.4.1
- [286] J. Y. Kim, K. J. Lee, E. H. Shin, K. Y. Lim, S. H. Lee, and K. S. Nahm, *High quality AlGaIn growth by changing growth pressure and insertion of AlN/GaN superlattice interlayer*, phys. stat. sol (c) **1**, 2445 (2004). 7.4.1

-
- [287] M. L. Nakarmi, K. H. Kim, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Enhanced p-type conduction in GaN and AlGaN by Mg-delta-doping*, Appl. Phys. Lett. **82**, 3041 (2003). 7.4.3
- [288] M. S. Shur, A. D. Bykhovski, R. Gaska, J. W. Yang, G. Simin, and M. A. Khan, *Accumulation hole layer in p-GaN/AlGaN heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **76**, 3061 (2000). 7.4.3
- [289] A. Saxler, W. C. Mitchel, P. Kung, and M. Razeghi, *Aluminum gallium nitride short-period superlattices doped with magnesium*, Appl. Phys. Lett. **74**, 2023 (1999). 7.4.3
- [290] T. Nishida, H. Saito, and N. Kobayashi, *Efficient and high-power AlGaN-based ultraviolet light-emitting diode grown on bulk GaN*, Appl. Phys. Lett. **79**, 711 (2001). 7.4.3
- [291] J.-S. Park, D. W. Fothergill, X. Zhang, Z. J. Reitmeier, J. F. Muth, and R. F. Davis, *Effect of Carrier Blocking Layers on the Emission Characteristics of AlGaN-based Ultraviolet Light Emitting Diodes*, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 7254 (2005). 7.4.3

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, recht herzlich bedanken.

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. A. Hangleiter für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Übernahme des Hauptberichts und die stets hervorragende fachliche Betreuung während der ganzen Zeit bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank Prof. Dr. W. Kowalsky für die Übernahme des Zweitgutachtens und Prof. Dr. R. F. Werner für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Besonderer Dank gilt Dr. Uwe Rossow für die stetige Hilfe bei der täglichen Arbeit mit der MOVPE-Anlage. Weiterhin möchte ich mich ganz herzlich für die unzähligen Diskussionen der Messdaten, die vielen neuen Ideen und die insgesamt sehr angenehme Zusammenarbeit bedanken.

Dr. Heiko Bremers, Dr. Carsten Netzel, Dr. Frank Hitzel, Sabine Heppel, Martina Finke, Holger Jönen, Lars Hoffmann und Daniel Dräger danke ich für die gute Zusammenarbeit im IAP, für ihre begleitenden Messungen und die fachlichen Diskussionen. Außerdem möchte ich mich bei den ehemaligen Diplomanden des IAP, insbesondere Marco Greve, Gerrit Klewer, Thomas Retzlaff, Tobias Litte, Daniel Dräger, Lars Hoffmann und Holger Jönen für die vielen hilfreichen Messungen während meiner Zeit am IAP bedanken.

Herrn Georg Ade und Peter Hinze von der Physikalisch Technischen Bundesanstalt in Braunschweig möchte ich für die TEM-Messungen und die schwierige Probenpräparation bei unseren QWs danken. Für die Weiterführung der TEM-Messungen am IAP danke ich Lars Hoffmann und Dr. Heiko Bremers, denen ich außerdem für die vielen XRD-Messungen dankbar bin.

Nicole Ronig und Diana Deuse danke ich ganz herzlich für ihre Hilfe im Reinraum und bei Problemen chemischer Art. Besonders für die Übernahme aller Aufgaben, die in Verbindung mit Flußsäure stehen, bin ich sehr dankbar.

Bei den Mitarbeitern der Werkstatt des IAP, insbesondere bei Holger Kroker, Frank Werner und Hans-Jürgen Wruck möchte ich mich für die stets schnelle Hilfe sowie die kurzfristige Bereitstellung von Helium bedanken. Für die Unterstützung in Sachen Elektronik danke ich Frau Ingeborg Westphal.

Den Mitarbeitern des Instituts für Halbleitertechnik der TU Braunschweig, insbesondere Bianca Postels, Eva Schlenker, Sönke Fündling, Arne Behrends, Dr. Hergo-Heinrich Wehmann, Karl-Heinz Lachmund und Doris Rümmler danke ich für viele Diskussionen und für die unkomplizierte und hilfreiche Zusammenarbeit der Institute.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physik, insbesondere Ulf Ahrend, Dr. Heiko Bremers, Diana Deuse, Daniel Dräger, Martina Finke, Marco Greve, Sabine Heppel, Lars Hoffmann, Dr. Frank Hitzel, Dr. Jörg Hisek, Holger Jönen, Gerrit Klewer, Tobias Litte, Dr. Carsten Netzel, Thomas Retzlaff, Nicole Ronig, Dr. Uwe Rossow, Dagmar Schumacher und Olaf Zelesnik möchte ich für das angenehme Arbeitsklima, die netten Kaffeerunden und die gute Stimmung, auch neben der Arbeit, danken.

Bei all jenen, die mich in meiner Zeit in Braunschweig unterstützt und begleitet haben, und so dafür gesorgt haben, dass ich die Zeit in Braunschweig in sehr guter Erinnerung behalte: Bianca, Pino, Dagmar, Olaf, Carsten, Nicole, Sabine, Johannes, Andreas, Carsten, Simon, Jakob, Kim, Christiane, Lars, Ulf, Gerrit, Britta, Michael, Caroline, Phillip, Kerstin...

Großer Dank gilt auch meiner Freundin Bianca Postels für die große Unterstützung während meiner Zeit in Braunschweig. Insbesondere für Deine Hilfe während der schwierigen Phase des Zusammenschreibens bin ich sehr dankbar. Vor allem möchte ich mich auch bei meinen Eltern und meiner Familie bedanken, die mich während meiner ganzen Ausbildungszeit nach allen Kräften unterstützt haben.

