

# 1 Einleitung

## Motivation

Durch bahnbrechende Fortschritte in der Entwicklung der Festkörperbeleuchtung (engl. Solid-State Lighting (SSL)) in den vergangenen Jahren ist der Beleuchtungsmarkt in großem Umbruch. Weil Beleuchtung einen enormen Anteil von ca. 19% [2] am globalen Verbrauch elektrischer Energie in Anspruch nimmt, haben seit 2007 fast alle OECD- und viele Nicht-OECD-Staaten die Abschaffung von Glühlampen angekündigt [3]. Spätestens seit dem Inkrafttreten der EG-Verordnung Nr. 244/2009 [4] im Jahr 2009, in der die Europäische Kommission ein stufenweises Herstellungs- und Vertriebsverbot von Lampen geringer Effizienz beschlossen hat, spielen Leuchtdioden (Light-emitting diode, LED) langfristig eine Schlüsselrolle, den globalen Energieverbrauch zu reduzieren.

Der Nachteil von herkömmlichen Glühlampen, deren Emission auf der Schwarzkörperstrahlung beruht, ist, dass ein großer Teil der Strahlung im nicht-sichtbaren Bereich liegt. Ihre Lichtausbeute beträgt bei einer Farbtemperatur von 2700 – 3200 K nur ca. 16 lm/W. Daher wird im Moment der Übergang von Glühlampen auf fluoreszente Lichtquellen und Hochdruck-Entladungslampen (High Intensity Discharge (HID)) von der Politik forciert, mit denen 71 lm/W (fluoreszente Lichtquellen) bzw. 96 lm/W (HID) erzielt werden können. Das größte Potential hat jedoch SSL, das zudem nicht auf giftiges Quecksilber angewiesen ist [5].

Die Entwicklung von LEDs mit roter Lichtemission basierend auf GaAsP begann 1962 durch Pionierarbeit von N. Holonyak et al. [6]. In den darauffolgenden Jahren wurde die Lichtausbeute durch das Materialsystem AlGaAs und schließlich  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{P}$  in den 1990er Jahren stark verbessert [7]. Dieses Materialsystem ist jedoch wegen des Überganges der Bandstruktur von einem direkten auf einen indirekten Halbleiter bei  $x \approx 0,53$  mit Bandlücke 2,2 eV (560 nm) und Problemen des Einschusses von Ladungsträgern in den Quantenfilmen auf den roten bis gelben Bereich des sichtbaren Spektrums limitiert [8]. Die Herstellung weißer Festkörperleuchtmittel wurde daher erst durch das  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ -Materialsystem ermöglicht: 1986 zeigte Amano, dass es möglich ist, qualitativ hochwertige (0001)-orientierte GaN-Schichten mithilfe von AlN-Pufferschichten auf Saphir mittels metallorganischer Gasphasene-

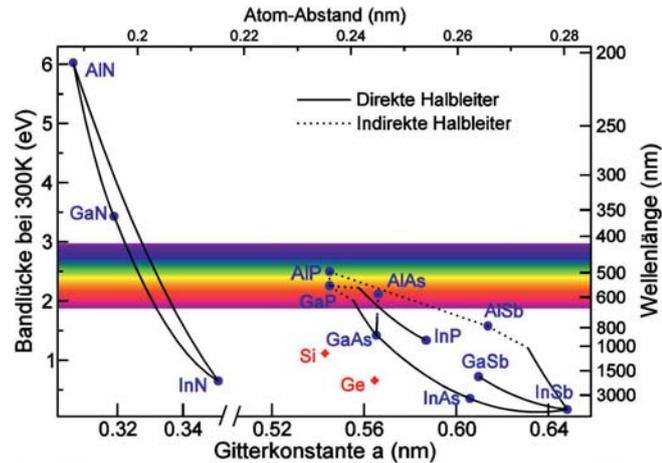
## 1 Einleitung

pitaxie (Metal organic vapor phase epitaxy, MOVPE) abzuscheiden [9]. 1989 gelang ihm erfolgreich die p-Dotierung [10]. Kurz darauf demonstrierte Nakamura die ersten violetten und blauen  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{GaN}$ -LEDs [11, 12]. Aufgrund dieser grundlegenden Arbeiten erhielten Shuji Nakamura, Isamu Akasaki und Hiroshi Amano im Jahr 2014 „für die Erfindung von effizienten blauen Leuchtdioden, die helle und energiesparende weiße Lichtquellen ermöglicht haben“, den Nobelpreis für Physik [13].

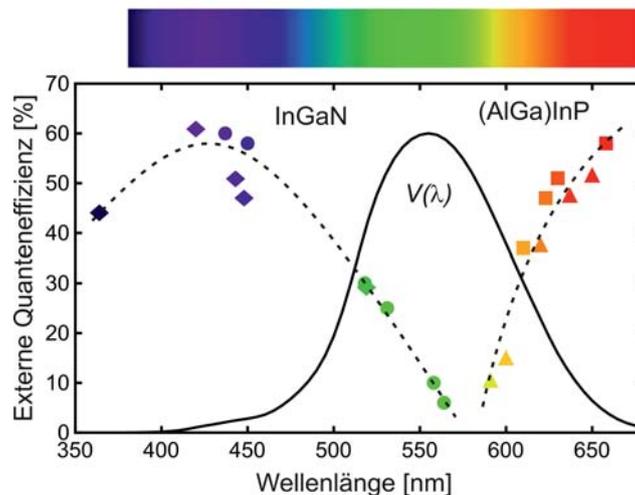
Heute wird jedoch bei kommerziellen Leuchtmitteln weißes LED-Licht nicht durch Mischen von rot, grün und blau erzielt. Stattdessen verwendet man blau-emittierende  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ -Leuchtdioden, auf die eine Konverterschicht aus  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG) geklebt wird, die einen Teil des blauen Lichts in gelbes Licht umwandelt (blau und gelb gibt gemischt ebenfalls weißes Licht). Der Grund ist, dass, obwohl man durch den In-Anteil  $x$  mit  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$  theoretisch die Bandlücke  $E_g$  über das gesamte sichtbare Spektrum anpassen kann (Abb. 1.1a), praktisch die externe Quanteneffizienz im Grünen stark einbricht (Abb. 1.1b) [5, 8, 14–16].

Mit Konverterschichten können bereits hervorragende Ergebnisse erzielt werden. So verkündete beispielsweise die US-amerikanische Firma Cree Inc. im Jahr 2014 den Rekordwert von 303 lm/W bei einer Farbtemperatur von 5150 K und einem Strom von 350 mA [17]. Dennoch ist diese Methode nicht ideal, da durch die Farbumwandlung (Stokes loss) Energie in Form von Wärme verloren geht und damit die Effizienz sinkt. Daher sind Bauelemente, die direkt grünes und gelbes Licht effizient emittieren können, wünschenswert. Es gibt mehrere Gründe für den Effizienzeinbruch: Weil noch keine (kostengünstige) Methode gefunden wurde, native GaN-Substrate großflächig herzustellen, müssen die Bauelemente heteroepitaktisch auf Fremdsubstraten wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder SiC abgeschieden werden. Aufgrund einer Abweichung der Gitterkonstante und Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskonstanten gibt es jedoch eine große Kristalldefektdichte, die zu einer hohen nichtstrahlenden Rekombinationsrate führt. Wegen des hohen Gleichgewichtsdampfdrucks von InN müssen für einen hohen In-Anteil die  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ -Quantenfilme bei niedriger Wachstumstemperatur abgeschieden werden, was ebenfalls zu schlechter Materialqualität führt. Zudem führt ein In-Anteil größer 10% zu einer Fluktuation der Zusammensetzung des Materials (Mischungslücke) [18, 19], was die Herstellung von Bauelementen erschwert. Ein weiterer Grund ist ein starkes piezoelektrisches Polarisationsfeld, hervorgerufen durch eine fehlende Inversionssymmetrie der Wurtzitstruktur und biaxiale Verspannung der  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ -Quantenfilme, das bei den heutigen kommerziellen (0001)-orientierten Bauelementen senkrecht zu den

Quantenfilmen steht, das zu einer örtlichen Separation von Elektronen und Löchern führt und damit die strahlende Rekombinationsrate verringert. Die damit einhergehende Änderung der effektiven Bandlücke wird als quantum confined Stark effect (QCSE) bezeichnet. Eine Möglichkeit, diesen Effekt zu reduzieren, könnten Substrate mit Kristallorientierungen sein, bei denen das Polarisationsfeld komplett verschwindet (nonpolar)



(a) Bandlücke  $E_g$  und Gitterkonstante  $a$  in Abhängigkeit der Komposition.



(b) Externe Quanteneffizienz in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$ .

Abb. 1.1: Kompositionsabhängige Bandlücke und Grüne Lücke. Mit freundlicher Genehmigung von F. Scholz und Wiley-VCH. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission [5, 14].

## 1 Einleitung

oder zumindest stark reduziert ist (semipolar) [5, 8, 14–16, 20–28]. Neben einem höheren Wellenfunktionsüberlapp und der Reduzierung des QCSE erwartet man auch eine bessere Ladungsträgerinjektion in die Quantenfilme sowie einen reduzierten Elektronenleckstrom. Außerdem könnten durch geringere Polarisierung dickere Quantenfilme realisiert werden und dadurch die Ladungsträgerdichte abnehmen, was gegen den Einbruch der optischen Leistung bei hohen Strömen („droop“) helfen könnte. Von einem erhöhten Überlapp der Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern erwartet man eine schnellere strahlende Rekombinationsrate [15].

Vielversprechender scheinen semipolare Bauelemente zu sein, weil der In-Einbau auf nonpolaren Oberflächen erschwert ist [29, 30] und zudem heteroepitaktisches Abscheiden von nonpolaren GaN-Schichten in einer mangelhaften Kristallqualität mit vielen Fadenversetzungen und basalen Stapelfehlern sowie einer sehr rauen Oberfläche resultiert. Es wird aber auch für semipolare Orientierungen eine große Herausforderung sein, großflächige, kostengünstige Substrate zu entwickeln [5, 16, 20, 22]. Experimente auf sehr kleinen, defektarmen semipolaren Substraten, die mittels Sägen und Polieren aus sehr dicken  $c$ -orientierten Schichten hergestellt wurden, zeigten, dass semipolare Bauelemente das Potential haben, mit aktuellen  $c$ -orientierten Bauelementen zu konkurrieren [16, 30, 31].

Die  $(11\bar{2}2)$ -Orientierung scheint für langwellige Emission vielversprechend, weil sie neben einem geringen Polarisierungseffekt bei  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ -basierten LEDs auch eine natürliche Barriere zur Blockade von Ladungsträgern ausbildet [32]. Funato et al. [33] demonstrierten bereits blaue, grüne und bernsteinfarbene LEDs auf  $(11\bar{2}2)$ -Substraten aus Volumenkristallen [20]. Anders als bei nonpolaren Orientierungen ist bei der  $(11\bar{2}2)$ -Ebene der In-Einbau vergleichbar gut zur  $c$ -Ebene. Unter den semipolaren Ebenen scheint die  $(11\bar{2}2)$ -Ebene für einen hohen In-Einbau eine der besten zu sein [34, 35]. Sato et al. zeigten anhand gelber  $(11\bar{2}2)$ -LEDs, dass diese nicht nur eine Lösung für die grüne Lücke sein könnten, sondern sogar sehr vielversprechend sind, kommerzielle gelbe AlInGaP-LEDs zu ersetzen, da sie eine höhere Temperaturstabilität zeigen. Dies wird mit einem höheren Offset des Leitungsbandes  $\Delta E_c$  zwischen Quantenfilmen und Cladding-Schichten begründet, der das Überlaufen von Ladungsträgern vermindert [30, 36–38].

Die vorliegende Arbeit, die im Rahmen des europäischen ALIGHT-Projekts [39] entstanden ist, befasst sich mit der Herstellung von  $(11\bar{2}2)$ -orientierten GaN-Substraten mit MOVPE und Hydridgasphasenepitaxie (Hydride vapor phase epitaxy, HVPE), auf denen solche semipolaren LEDs abgeschieden werden können.

Die GaN-Schichten werden heteroepitaktisch auf vorstrukturierten Substraten nach einer Methode synthetisiert, die ursprünglich von Honda et al. [40] zur Herstellung von  $(1\bar{1}01)$ -orientiertem GaN auf  $(001)$ -Si-Wafern erfunden und später von Okada et al. [1] zur Abscheidung von  $(11\bar{2}2)$ -orientiertem GaN auf  $(10\bar{1}2)$ -orientiertem Saphir weiterentwickelt wurde. Sie ermöglicht gegenüber Wachstum auf planarem  $m$ -orientiertem Saphir [41] eine erheblich höhere Materialqualität [42].

Der Prozess nach Okada wurde am Institut für Optoelektronik an der Universität Ulm von S. Schwaiger [43] eingeführt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, aufbauend auf seiner Dissertation, die Aspekte der Herstellung der semipolaren,  $(11\bar{2}2)$ -orientierten GaN-Schichten besser zu verstehen und mit den gewonnenen Erkenntnissen die Materialqualität zu verbessern, um weiterführende Forschung an LEDs zu ermöglichen (siehe z.B. die Referenzen [15, 44]). Parallel zu dieser Arbeit entstand am Institut für Optoelektronik der Universität Ulm eine weitere Doktorarbeit von T. Meisch, die sich mit Quantenfilmen, Dotierung und der Herstellung von LEDs auf diesen  $(11\bar{2}2)$ -, sowie  $(10\bar{1}1)$ - und  $(20\bar{2}1)$ -orientierten Substraten befasst [45].

## Gliederung

Zunächst werden in Kapitel 2 die notwendigsten Grundlagen zum Verständnis der Arbeit vermittelt. Im Folgenden werden die hier untersuchten Proben Schritt für Schritt von unten nach oben diskutiert. In Kapitel 3 wird die Herstellung  $(11\bar{2}2)$ -orientierter GaN-Substrate mittels MOVPE besprochen. Kapitel 4 beinhaltet Untersuchungen zur kristallographischen Orientierung der GaN-Schichten relativ zu den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten. Des Weiteren wird der Einfluss der Periode und Tiefe der Saphirvorstrukturierung näher analysiert. Die Abscheidung dicker bis sehr dicker  $(11\bar{2}2)$ -orientierter GaN-Schichten auf den Substraten aus den Kapiteln 3 und 4 ist Gegenstand von Kapitel 5. Die charakteristischen Eigenschaften und die Defektentwicklung in den hergestellten Substraten werden in Kapitel 6 zur Bewertung der Qualität der Substrate untereinander und im wissenschaftlichen Gesamtkontext herangezogen. Abschließend demonstrieren LED-Strukturen ihre praktische Einsatzfähigkeit. Das aktuelle Potential von semipolaren LEDs gegenüber konventionellen  $c$ -orientierten Bauelementen wird bewertet und potentielle Anwendungsmöglichkeiten werden aufgezeigt.



## 2 Grundlagen zu Gruppe III-Nitriden

### 2.1 Kristallstruktur

Unter normalen Bedingungen kristallisiert GaN in der hexagonalen Wurtzitstruktur (Abb. 2.1). Diese lässt sich mit einem Bravais-Gitter mit hexagonaler Elementarzelle konstruieren. Für die Länge der Einheitsvektoren gilt dabei  $a = b \neq c$  und für ihre Winkel  $\alpha = \beta = 90^\circ$  sowie  $\gamma = 120^\circ$  [48]. In den Koordinaten der Elementarzelle bilden zwei Ga-Atome bei  $(0,0,0)$  und  $(1/3,2/3,1/2)$  sowie zwei N-Atome bei  $(0,0,3/8)$  und  $(1/3,2/3,7/8)$  die Basis [49]. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie werden zur Beschreibung der Kristallebenen und -richtungen die Millerschen Indizes zur Vierer-Notation erweitert: Aus der gewohnten  $(hkl)$  Notation wird  $(hkil)$  mit  $-i = h + k$ . Man bezeichnet nun die drei Basisvektoren als  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$ . Die Basalebene wird auch als  $c$ -Ebene bezeichnet und wird als  $(0001)$ -Ebene notiert. Ihr zugehöriger Vektor  $\vec{c}$  steht senkrecht auf den  $\vec{a}_n$  Vektoren.

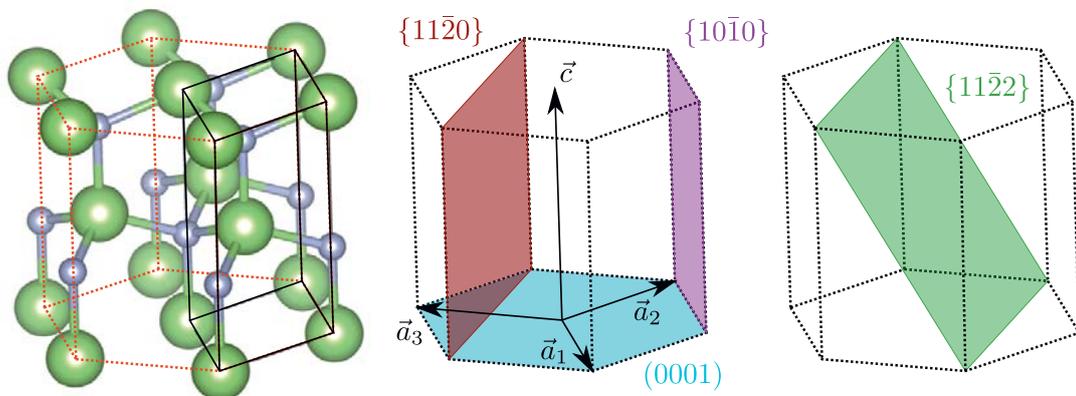


Abb. 2.1: Links: Kristallgitter [46] mit Einheitszelle (schwarz) und angelegter hexagonaler Symmetrie (orange). Die Kugeln symbolisieren entsprechend Ga-Atome (grün) und N-Atome (blau). Mitte: Einheitsvektoren  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  und  $\vec{c}$ . Mitte und rechts: Lage der  $(0001)$ -Ebene ( $c$ -Ebene, blau), sowie je einer der äquivalenten  $\{11\bar{2}0\}$ - ( $a$ -Ebene, rot),  $\{10\bar{1}0\}$ - ( $m$ -Ebene, violett), und  $\{11\bar{2}2\}$ -Ebene (grün) in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Angelehnt an Ref. [47].

## 2 Grundlagen zu Gruppe III-Nitriden

Projiziert man die Wurtzitstruktur in  $[11\bar{2}0]$ -Richtung, wird deutlich, dass die Stapelreihenfolge der Atome ( $\dots AaBbAaBb \dots$ ) lautet (Abb. 2.2). In der Wurtzitstruktur sind die Ga- und N-Atome tetraedrisch gebunden. Im idealen Fall beträgt  $c/a = \sqrt{8/3}$ . Die Bindungslänge parallel zur  $c$ -Richtung ist dabei  $u \cdot c$  mit  $u = 3/8$ . Tatsächlich üben die Kation- und Anion-Paare aber eine elektrostatische Anziehung in  $c$ -Richtung aufeinander aus. Daher ist in der Realität  $c/a$  etwas kleiner als  $\sqrt{8/3}$  und  $u$  etwas größer [47]. Bei GaN beträgt  $a = 3,189 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,185 \text{ \AA}$  [50] und  $u = 0,376$  [24]. Dies ist die Ursache für die spontane Polarisierung des Materials (Abschnitt 2.3). Die spontane Polarisierung ist in  $c$ -Richtung am größten und verschwindet senkrecht zu ihr. Daher werden die äquivalenten  $\{11\bar{2}0\}$ -Ebenen ( $a$ -Ebenen) sowie die  $\{10\bar{1}0\}$ -Ebenen ( $m$ -Ebenen) als nonpolar bezeichnet. Dazwischenliegende Kristallebenen, wie die in dieser Arbeit untersuchten  $\{11\bar{2}2\}$ -Ebenen, nennt man semipolar [47].

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Kristalloberflächen werden maßgeblich durch die atomare Terminierung und die Dichte an ungesättigten Bindungen („Dangling Bonds“) bestimmt. Die  $+c$ -Ebene ist Ga-terminiert (Ga-polar) und hat eine (Dangling-Bond-Dichte, DBD) von  $\text{DBD} = 11,4 \text{ nm}^{-2}$ .  $\{11\bar{2}2\}$ -Ebenen sind dagegen N-polar und die Dichte ungesättigter Bindungen ist größer ( $\text{DBD} = 17,8 \text{ nm}^{-2}$ ) [51, 52] (Abb. 2.2).

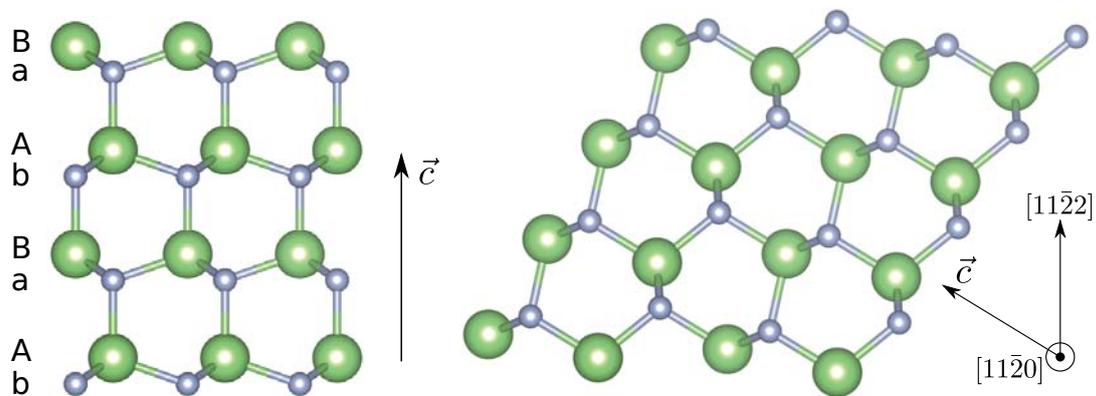


Abb. 2.2: Projektion des GaN-Kristalls in  $[11\bar{2}0]$ -Richtung [46]. In  $c$ -Richtung lautet die Stapelreihenfolge ( $\dots AaBbAaBb \dots$ ). Die  $+c$ -Ebene ist Ga-terminiert (links). Die  $\{11\bar{2}2\}$ -Ebenen sind N-terminiert (rechts). Abbildungen angelehnt an Ref. [47, 51].

## 2.2 Bandlücke und Gitterkonstanten ternärer Verbindungen

Bei GaN handelt es sich um einen direkten Halbleiter. Das bedeutet, dass sich das Leitungsbandminimum und das Valenzbandmaximum im  $k$ -Raum gegenüberstehen, was eine notwendige Voraussetzung für eine effiziente strahlende Rekombination von Elektronen und Löchern ist. Die Bandlücke  $E_g$  ist temperaturabhängig und kann mit der Varshni-Formel

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Mit den Parametern aus Tab. 2.1 ergibt sich damit für reines GaN bei Raumtemperatur eine Bandlücke von  $E_g \approx 3,44$  eV. Für die Herstellung von Quantenfilmen und LEDs ist es notwendig, die Bandlücke anzupassen. Dies gelingt durch Beimischen von Al bzw. In, was zu einem ternären Halbleiter führt (z.B.  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ). Die resultierende Bandlücke lässt sich über folgenden Zusammenhang abschätzen.

$$E_g(\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{N}) = (1 - x)E_g(\text{A}) + xE_g(\text{B}) - x(1 - x)C \quad (2.2)$$

Die Variable  $C$  wird als „bowing-Parameter“ bezeichnet und beträgt bei GaInN etwa  $C \approx 1,4$  eV [50]. Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  bei ternären Verbindungen ergeben sich nach Vegard zu [43, 53]:

$$c_{\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{N}} = (1 - x) \cdot c_{\text{AN}} + x \cdot c_{\text{BN}} \quad (2.3)$$

$$a_{\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{N}} = (1 - x) \cdot a_{\text{AN}} + x \cdot a_{\text{BN}} \quad (2.4)$$

Wie man anhand von Abb. 1.1a erkennen kann, deckt damit das  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$  Materialsystem theoretisch das gesamte optische Spektrum von ultraviolett bis infrarot ab. Die Variation der Gitterkonstanten, die zu starker Verspannung und damit zur Defektbildung führt, ist einer der Gründe, die den praktisch nutzbaren Bereich limitiert [14].

Tab. 2.1: Parameter zur Berechnung der temperaturabhängigen Bandlücke [50].

	GaN	AlN	InN
$E_g(T = 0K)$ (eV)	3,510	6,24	0,78
$\alpha$ (meV/K)	0,909	1,799	0,245
$\beta$ (K)	830	1462	624

## 2.3 Verspannung, Polarisation und quantum confined Stark effect

### 2.3.1 Thermische Verspannung

Eine Herausforderung beim heteroepitaktischen Wachstum ist der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Film und Substrat. Durch die hohe Wachstumstemperatur erfährt die GaN-Schicht beim Abkühlen eine hohe Dehnung  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon_{\text{therm}} = (\alpha_{\text{Schicht}} - \alpha_{\text{Substrat}})\Delta T \quad (2.5)$$

Die Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  sind dabei temperaturabhängig und im Material anisotrop. Für Saphir ist  $\alpha$  stets größer als für GaN [54]. Konsequenzen der thermischen Verspannung bei GaN-Strukturen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind eine makroskopische Biegung und Defekte im Material. Wenn sie zu groß wird, können Risse entstehen. Schließlich kann der Wafer in viele Teile zerbrechen [43, 55]. Dies ist bei den hier untersuchten HVPE-Schichten von besonderer Bedeutung.

### 2.3.2 Polarisation

Eine sehr wichtige Materialeigenschaft für die Effizienz von Quantenfilmen ist die Polarisation. Man unterscheidet zwischen der spontanen (intrinsischen) Polarisation und der durch Verspannung induzierten piezoelektrischen Polarisation. Die spontane und die piezoelektrische Polarisation addieren sich zur Gesamtpolarisation des Materials [43, 55]:

$$\vec{P}_{\text{ges}} = \vec{P}_{\text{sp}} + \vec{P}_{\text{pz}} \quad (2.6)$$

Die Quantentheorie der Polarisation wurde von Resta [56–58], Vanderbilt [59] und King-Smith [60] entwickelt. Später berechnete Bernardini [24] die spontane Polarisation und die piezoelektrischen Konstanten für GaN, AlN und InN. Schließlich zeigten Takeuchi [23, 61] und Romanov [26], dass die Polarisation bei semipolaren Ebenen deutlich reduziert ist [16, 22].

**Spontane Polarisation** Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben wurde, ist das Verhältnis der Gitterparameter  $c/a$  bei GaN etwas kleiner und die Bindungslänge  $u \cdot c$  in  $c$ -Richtung etwas größer als in der theoretischen Wurtzitstruktur. Ursache ist die elektrostatische Anziehung der Atome und das Fehlen eines Inversionszentrums der Kristallstruktur [20, 47]. Bei reinem GaN beträgt die spontane Polarisation  $P_{\text{sp}} = -0,029 \text{ C m}^{-2}$  in  $+c$ -Richtung [62].