

KAPITEL 1

Einleitung

Die Gruppe III-Nitride mit ihren Vertretern GaN, AlN und InN bilden heute die Basis für ein weites Feld von technischen Anwendungen im optoelektronischen Bereich. Für viele Anwendungsgebiete sind Lichtemitter mit kurzen Wellenlängen erforderlich. Konventionelle III-V-Halbleiter wie GaAs oder InP sind aufgrund ihrer geringen Bandlücke ungeeignet, um optoelektronische Bauteile im ultravioletten bis blauen Spektralbereich herstellen zu können. Die Gruppe III-Nitride AlN und GaN dagegen besitzen mit 6,2 eV und 3,4 eV [Jai00] ausreichend große Bandlücken, um die Realisierung solcher Bauelemente zu ermöglichen. Zusammen mit InN ($E_g=0,78$ eV, [Vur03]) kann mittels der ternären Verbindungen AlGaIn und InGaIn die Übergangsenergie definiert im Bereich zwischen 0,75 eV und 6,2 eV eingestellt werden.

Die bedeutendsten optoelektronischen Anwendungen sind GaN-basierende blaue und grüne lichtemittierende Dioden (kurz LEDs) sowie blaue Laserdioden. Die erste GaN-basierende „*high brightness*“ LED wurde von S. Nakamura et. al mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (engl. *MOVPE: Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*) auf Saphir-Substraten hergestellt [Nak94]. Seit Mitte der 1990er Jahre werden LEDs im blauen und grünen Spektralbereich kommerziell erzeugt. Ebenso wurden Laserdioden mit hohen Lebensdauern (~10000 h) im ultravioletten Spektralbereich im cw- (*continuous wave*) und gepulsten Betrieb demonstriert [Nag00]. Bei der OSRAM Opto Semiconductors GmbH werden GaN-basierende blaue und grüne LEDs mittels *MOVPE* auf SiC-Substraten produziert. Seit 1998 wird im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes an der Entwicklung eines GaN-basierenden Lasers im nahen UV-Wellenlängenbereich gearbeitet.

Die Einsatzmöglichkeiten dieser Lichtemitter mit kurzen Wellenlängen sind vielfältig: Blaue und weiße LEDs kommen beispielsweise in der Beleuchtung vollfarbtauglicher Displays oder im Automobilbereich zur Anwendung. Blaue Laserdioden sind im Bereich optischer Datenträger mit hoher Speicherdichte von wesentlicher Bedeutung. Die nächste Generation

der optischen Massenspeichergeräte, die „Blue Ray Disk“, entwickelt sich bereits zur kommerziellen Technologie [Blu02]. Der blaue Laser nimmt eine Schlüsselposition für die Realisierung dieser neuen Technologie ein. Er soll in Zukunft die bisher bei der DVD (Digital Versatile Disk) gebräuchlichen roten Laser ablösen, da aufgrund der kürzeren Wellenlänge eine höhere Speicherdichte erreicht werden kann.

Da es zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht möglich ist, GaN-Substrate in ausreichender Qualität und Größe herzustellen, muss bei der Epitaxie auf Fremdsubstrate zurückgegriffen werden. In der Industrie werden dabei vor allem SiC- und Saphir-Substrate eingesetzt. Die Verwendung von Fremdsubstraten führt aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten zu einer hohen Versetzungsdichte, die sich negativ auf die Qualität von elektronischen Bauelementen auswirken kann. So konnte nachgewiesen werden, dass fadenförmige Versetzungen in GaN-Schichten Zentren nicht-strahlender Rekombination entsprechen [Sug98]. Darüber hinaus wird ihre Wirkungsweise als Diffusionskanäle als mögliche Ursache für die Degradation von blauen Laserdioden diskutiert. Dabei wird angenommen, dass Dotierstoffe oder Metallatome aus der Kontaktmetallisierung entlang der Versetzungen in die aktive Zone diffundieren und somit die Lebensdauer beeinträchtigen. Für eine weitere Verbesserung von Bauelementen ist daher eine Verringerung der Defektdichte erforderlich. Dies kann durch eine Reihe von Maßnahmen erreicht werden, die sich in zwei Kategorien einteilen lassen. Zum einen sind defektreduzierende Techniken wünschenswert, die sich bereits während des Kristallwachstums im Reaktor anwenden lassen und keinen zusätzlichen Technologie-Aufwand erfordern. Man spricht von *in situ Methoden zur Defektreduzierung* (Kapitel 5). Die zweite Kategorie umfasst Maßnahmen, die eine Unterbrechung des Epitaxievorganges notwendig machen und für die zunächst zusätzliche Technologie-Schritte außerhalb des Epitaxiereaktors erforderlich sind, bevor die Schichtstrukturen in einem zweiten Epitaxie-Schritt vervollständigt werden können. Man spricht von *ex situ Methoden zur Defektreduzierung* (Kapitel 6).

Zielsetzung dieser Arbeit war es, Maßnahmen zur Defektreduzierung in GaN zu entwickeln und diese hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in optoelektronischen Bauelementen zu optimieren. Im Fokus standen dabei Bauelemente auf SiC-Substraten. Ausgehend von Schichtstrukturen mit Versetzungsdichten im Bereich von $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$, wie sie bei der Heteroepitaxie auf SiC oder Al_2O_3 typisch sind, wurde der Einfluss der defektreduzierenden Maßnahmen auf Kristallqualität und optoelektronischen Eigenschaften der Bauelemente untersucht. Für einen Teil der Untersuchungen wurden desweiteren Schichtstrukturen auf Saphir-Substraten epitaxiiert, da Saphir aufgrund seiner größeren Wellenlängentransparenz im Vergleich zu SiC für bestimmte Charakterisierungsmethoden von Vorteil ist (vgl. Kapitel 7). Die Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel:

Kapitel 2 befasst sich mit den Grundlagen von GaN. Kristallstruktur, elektronische Bandstruktur sowie die wichtigsten Materialkonstanten und Eigenschaften von GaN und seinen Verbindungshalbleitern AlGaN und InGaN werden vorgestellt. Desweiteren wird eine Einführung in die Grundlagen der metallorganischen Gasphasen-Epitaxie und ein Überblick über die unterschiedlichen Anwachsverfahren auf SiC und Al₂O₃-Substraten gegeben.

Kapitel 3 gibt eine Einführung in die theoretischen Grundlagen von Kristallversetzungen im Allgemeinen und die im Wurtzitsystem vorkommenden Versetzungs- und Defektypen im Speziellen. Desweiteren werden einige wesentliche in Wurtzit-GaN möglichen Versetzungsreaktionen diskutiert, sowie ein Einblick in die atomare Struktur von Versetzungen gegeben. Das Kapitel schließt mit einer Beschreibung des Shockley-Read-Hall-Modells für die nicht-strahlende Rekombination von Ladungsträgern unter Beteiligung tiefer Störstellen.

Kapitel 4 beinhaltet eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Charakterisierungsmethoden. Neben den verschiedenen angewandten Mikroskopie-Verfahren wie atomare Kraftmikroskopie, Sekundärelektronen-Mikroskopie und Transmissionselektronen-Mikroskopie kamen Röntgendiffraktometrie und Photolumineszenzspektroskopie zur Charakterisierung der Proben zum Einsatz.

Kapitel 5 befasst sich mit drei verschiedenen *in situ* Methoden zur Defektreduzierung, die während des Wachstums im Epitaxiereaktor angewandt werden können. Es werden umfangreiche Analysen zum Einbau von *in situ* SiN-Zwischenschichten in GaN und AlGaN vorgestellt, die sowohl auf SiC- als auch auf Al₂O₃-Substraten durchgeführt wurden. Darüber hinaus wurde der Einfluss von Hochtemperatur-GaN-Pufferschichten auf Al₂O₃ und GaN-Re nukleationsschichten auf SiC-Substraten auf die Versetzungsdichte untersucht. Desweiteren wird in diesem Kapitel ein EPD-Verfahren (*engl.: Etch Pit Density*) zur schnellen Analyse von Versetzungsdichten mittels nasschemischen Ätzens vorgestellt, das eine einfache Charakterisierung der Defektdichten und der verschiedenen Versetzungstypen in den Kristallschichten erlaubt.

Kapitel 6 befasst sich mit einer *ex situ* Methode zur Defektreduzierung, dem sogenannten ELOG-Verfahren (*eng. Epitaxial Lateral OverGrowth*). Dieses Verfahren wird bereits erfolgreich auf Al₂O₃-Substraten eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, dieses defektreduzierende Verfahren auf 6H-SiC-Substrate zu übertragen. In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur Effektivität und Problematik bei Anwendung dieses Verfahrens auf SiC vorgestellt.

Kapitel 7 befasst sich mit der Defektreduzierung in optoelektronischen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ -Bauelementen. Es werden die Einflüsse von *in situ* Methoden zur Defektreduzierung auf LEDs vom nahen ultravioletten bis zum grünen Spektralbereich diskutiert. Desweiteren werden Untersuchungen zum Einbau von *in situ* SiN-Zwischenschichten in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ -Laserdioden auf 6H-SiC-Substraten vorgestellt.

Kapitel 8 gibt eine Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse und einen Ausblick auf zukünftige Entwicklungen in der Epitaxie der Gruppe III-Nitride.

KAPITEL 2

Grundlagen

Im vorliegenden Kapitel wird ein Überblick über die grundlegenden Eigenschaften der Gruppe III-Nitride GaN, InN und AlN und den daraus resultierenden Verbindungshalbleitern gegeben. Desweiteren wird die in dieser Arbeit verwendete Technologie der metallorganischen Gasphasenepitaxie zum Wachstum der Gruppe III-Nitride auf SiC- und Saphir-Substraten vorgestellt. Am Ende des Kapitels werden die Verspannungsverhältnisse von nitridischen Heterostrukturen auf SiC und Al₂O₃ diskutiert.

2.1 Das GaN-Materialsystem

Das (Al,In)GaN-Materialsystem ist nicht zuletzt aufgrund seiner vielversprechenden kommerziellen Anwendungsmöglichkeiten Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten der letzten Jahrzehnte. Mehrere Übersichtsartikel befassen sich mit einer ausführlichen Darstellung der physikalischen und materialspezifischen Eigenschaften von GaN. Jain et al. [Jai00] geben einen umfassenden Überblick über Wachstum, Charakterisierung und Eigenschaften von Gruppe III-Nitriden. Vurgaftman et al. [Vur01, Vur03] veröffentlichten eine Zusammenstellung der Bandparameter der Gruppe III-Nitride und ihrer Verbindungen. Im Folgenden werden einige wesentliche physikalische Eigenschaften dieses Materialsystems vorgestellt.

2.1.1 Kristallstruktur und elektronische Bandstruktur

GaN zählt zu den III-V-Verbindungshalbleitern mit direkter Bandlücke und kommt abhängig von der Substratwahl vorwiegend in der hexagonalen Wurtzitstruktur (sogenanntes α -GaN) vor. Bei Verwendung von Substraten mit kubischem Gitter und geeigneter Gitterkonstante ist es auch möglich, kubisches GaN mit Zinkblende-Struktur (sogenanntes β -GaN) herzustellen. Die kubische Phase ist jedoch metastabil, so dass sich während des Kristallwachstums leicht

Domänen mit Wurtzitstruktur ausbilden. Setzt man GaN einem hohen Druck aus, kann es auch zu einem Phasenübergang in die Steinsalzstruktur (NaCl-Struktur) kommen [Cam91]. Von größter Bedeutung für die Technologie optoelektronischer Bauelemente ist jedoch das thermodynamisch stabile hexagonale α -GaN. Die Wurtzitstruktur (Raumgruppe C_{6v}^4) setzt sich aus hexagonal dichtesten Kugelpackungen je einer Atomsorte zusammen, die entlang der c -Achse um $5/8$ gegeneinander verschoben sind. Die dritte Atomlage jedes gleichen Elements liegt direkt über der ersten, woraus sich eine Stapelfolge



ergibt. Jedes Gallium-Atom ist in tetraedischer Anordnung mit vier Stickstoff-Atomen verbunden und umgekehrt. Die ionisch-kovalenten Bindungen zu den vier Nachbaratomen kommen über sp^3 -hybridisierte Atomorbitale zustande. Eine schematische Ansicht der Einheitszelle ist in Abbildung 1(a) dargestellt. Die Gitterkonstante der hexagonalen Grundfläche der Einheitszelle beträgt $a=3,189 \text{ \AA}$ und die der c -Richtung $c=5,185 \text{ \AA}$.

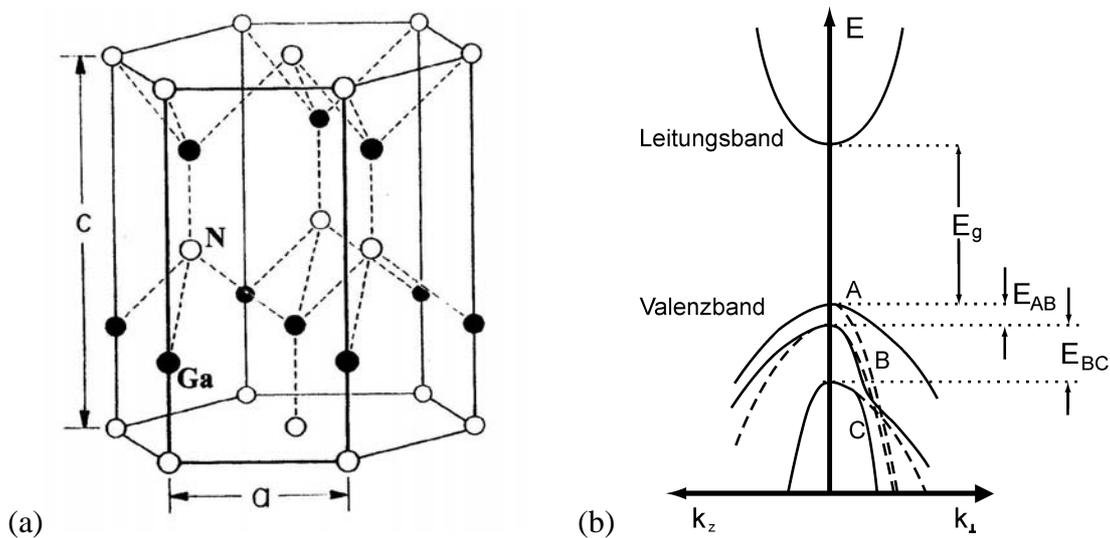


Abbildung 1: (a) Einheitszelle der Wurtzitstruktur von GaN mit tetraedischer Anordnung der Atome (b) Elektronische Bandstruktur von GaN mit Wurtzitstruktur am Γ -Punkt [Jeo96]

Das Leitungsbandminimum und das Valenzbandmaximum von GaN befinden sich am Γ -Punkt ($\vec{k} = 0$) des \vec{k} -Raums. Die entsprechende elektronische Bandstruktur von Wurtzit-GaN ist in Abbildung 1(b) dargestellt. Das Valenzband ist durch Spin-Bahn-Wechselwirkung und Kristallfeld in drei Subbänder aufgespalten, die jeweils zweifach entartet sind: Das Schwerlochband A, das aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung abgespaltene leichte Lochband B und das Kristallfeld-Lochband C. Die energetische Bandlücke von GaN beträgt $3,510 \text{ eV}$ bei $T=0 \text{ K}$ [Vur03]. Ihre Temperaturabhängigkeit kann mit Hilfe der Formel von Varshni beschrieben werden:

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

Die Parameter α und β sind hierbei vom Halbleiter-Materialsystem abhängige Größen, die in Tabelle 1 für GaN, AlN und InN nach Vurgaftman et al. [Vur03] zusammengestellt sind. Zusätzlich sind die zugehörigen a- und c-Gitterkonstanten dieser drei binären Halbleiter aufgeführt.

Tabelle 1: Materialspezifische Parameter α und β von GaN, AlN und InN für die Temperaturabhängigkeit der energetischen Bandlücke nach Varshni [Vur03] und zugehörige a- und c-Gitterkonstanten nach [Det92, Gol01, Zub01].

Material	GaN	AlN	InN
Eg (T=0K) [eV]	3,510	6,25	0,78
α [meV/K]	0,909	1,799	0,245
β [K]	830	1462	624
a [Å] @ 20° C	3,189	3,112	3,533
c [Å] @ 20° C	5,185	4,982	5,693

2.1.2 p- und n-Dotierung in GaN

Eine wesentliche Voraussetzung für die Realisierung optoelektronischer Bauelemente besteht in der gezielten Herstellung von n- und p-dotierten GaN-Schichten mit ausreichend hohen Ladungsträgerkonzentrationen. Diese können wie folgt hergestellt werden.

p-Dotierung

Die p-Dotierung in GaN kann prinzipiell durch den Einbau von Gruppe II Elementen wie Mg oder Ca beim Wachstum erzielt werden, wobei diese Dotieratome substitutionell auf Ga-Plätzen eingebaut werden [Nak00]. Obwohl bereits in den 70er Jahren erste Versuche unternommen wurden, p-dotiertes GaN durch den Einbau von Mg-Akzeptoren herzustellen, stellte die Realisierung p-leitfähiger Schichten lange Zeit ein Problem dar. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Magnesium-Atome zusammen mit Wasserstoff zur Ausbildung von Mg-H-Komplexen neigen. Die Mg-Akzeptoren werden dadurch bereits während des Wachstums durch den Wasserstoff passiviert und können nicht zur p-Leitfähigkeit beitragen. Bei vielen Epitaxie-Technologien wird NH_3 als Stickstoffquelle bzw. H_2 als Trägergas eingesetzt, so dass das Kristallwachstum in wasserstoffhaltiger Atmosphäre stattfindet. Einen ersten Ansatz zur Lösung des Problems zeigten Amano et al. auf, denen es gelang, durch eine Bestrahlung von Mg-dotiertem GaN mit Elektronen (*LEEBI: low-energy electron-beam irradiation*) p-Leitfähigkeit zu erzeugen [Ama89]. Nakamura et al. [Nak00] demonstrierten, dass durch eine nachträgliche thermische Behandlung in Vakuum oder Stickstoff-Atmosphäre die Mg-dotierten GaN-Schichten p-leitfähig werden. Durch das Erhitzen der p-GaN-Schichten auf Temperaturen über 500 °C dissoziiert der Wasserstoff aus den Mg-H-Komplexen, was zu