

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.