

# Kapitel 1

## Einleitung

Laser (light amplification by stimulated emission of radiation) sind schon seit langem wichtige Instrumente in der modernen Spektroskopie, in der Medizintechnik und in der Forschung. Die stärkste kommerzielle Verbreitung hat heute der Halbleiterlaser, der aufgrund seiner geringen Größe, seinem hohen Wirkungsgrad und den geringen Herstellungskosten vor allem im Bereich der Datenspeicherung und in der Kommunikation eingesetzt wird.

Vor allem der III-V-Halbleiterlaser aus Ga(Al)As mit einer Wellenlänge von 780 nm ist durch seinen Einsatz in der optischen Datenspeicherung (CD, compact disc) ein wichtiges und weit verbreitetes Produkt. Das steigende Datenaufkommen forcierte die Entwicklung von Laserdioden mit kürzerer Wellenlänge, da durch die bessere Fokussierbarkeit kurzwelligerer Laser die Speicherkapazität erhöht werden kann. So wird für die DVD (**d**igital **v**ersatile **d**isc) ein roter Halbleiterlaser aus dem InGaAlP-System bei 650 nm verwendet, was die Speicherkapazität von 700 MByte auf 4,2 GByte erhöht.

Für die nächste Generation der optischen Datenspeicherung, bei der auf einen Datenträger ein Spielfilm in HDTV Qualität (**h**igh **d**efinition **t**ele**v**ision) passen soll, wurde 2002 eine Wellenlänge von 405 nm spezifiziert. Mit dieser Wellenlänge sind mindestens zwei konkurrierende Formate geplant: die HD DVD [1] und die Blu-ray Disc [2, 3], was einen großen Markt für die blau-violetten Laserdioden eröffnet. In der Ausführung mit 2 Speicherlagen wird so eine Speicherkapazität von 30 GByte bzw. 50 GByte erreicht.

Um ein Produkt in diesem Marktsegment platzieren zu können ist es notwendig, die geforderten Spezifikationen an Wellenlänge, Ausgangsleistung, Strahlqualität, Energieverbrauch sowie der Lebensdauer zu erfüllen. Insbesondere die Langzeitstabilität ist ein kritischer Punkt, zu dem noch nicht alle Einflussgrößen hinreichend verstanden sind.

Die ersten blau emittierenden Leucht- und Laserdioden wurden mit II-VI-Halbleitern realisiert. Trotz aufwändiger Untersuchungen und Optimierungen erreichten die auf ZnSe- und CdSe-basierenden Bauteile nur sehr geringe Lebensdauern [4, 5]. Als S. Nakamura im Jahre 1994 die Herstellung einer hellen, blau leuchtenden LED mit einer InGaN/AlGaN-Doppel-Heterostruktur gelang [6], konzentrierten sich die Forschungen weltweit auf das Gruppe-III-Nitride-System.

Ein weiteres Anwendungsgebiet für Halbleiterlaser ist die Laserprojektion bzw. Laser-TV. Die blaue Laserquelle im Wellenlängenbereich von 440 nm bis 470 nm kann auf der Basis

des Nitrid-Materialsystems hergestellt werden [7]. Durch die Verschiebung hin zu größeren Wellenlängen verschärft sich das Problem der Langzeitstabilität aufgrund des höheren Indium-Anteils in den Quantenfilmen weiter [8, 9].

Für die Anwendung der blau-violetten Laserdioden in der optischen Datenspeicherung existieren bereits Produkte [7], wobei nur bedingt bekannt ist, wie die guten Laserdaten und Lebensdauern erreicht werden. In der vorliegenden Arbeit werden daher detaillierte Analysen verschiedener Ausfall- und Degradationsmechanismen von (Al/In)GaN-basierenden Laserdioden vorgestellt.

### **Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:**

In Kapitel 2 werden einige Besonderheiten des Materialsystems (Al/In)GaN erläutert, wobei auch auf die Wahl eines geeigneten Substrats eingegangen wird. Zum besseren Verständnis folgt eine Beschreibung von Aufbau und Herstellung der untersuchten Laserdioden.

In Kapitel 3 wird ein elektrisches Ersatzschaltbild eines pn-Übergangs mit parasitären Elementen entwickelt, das erfolgreich zur Modellierung realer Laserdioden eingesetzt wird. Anhand klassischer Halbleiterlaser-Gleichungen werden einige physikalische Größen der untersuchten Laserdioden bestimmt.

Die Messplätze zur Charakterisierung der Laserdioden werden in Kapitel 4 vorgestellt. Da die Bauteiltemperatur einen großen Einfluss auf die Degradation der Laserdioden hat, werden hier auch Methoden zur Bestimmung des thermischen Widerstands diskutiert.

Mit Kapitel 5 beginnt der zentrale Teil der Arbeit, der sich mit der Lebensdauer der blau-violetten Laserdioden beschäftigt. Um frühzeitig die Alterungs-Stabilität eines Epitaxialaufbaus charakterisieren zu können, werden Methoden vorgestellt, wie schnell zu prozessierende Testlaser ohne aufwändige Montage auf ihr Degradationsverhalten hin untersucht werden. Für die eigentlichen Lebensdauertests von Laserdioden sind andere Messplätze notwendig, die mit Hilfe von Zwischenmessungen Informationen über den Zustand der Bauelemente während der Alterung geben. Dazu gehört auch die Untersuchung von elektrischen Kleinstromkennlinien, die Aufschluss über Degradations- und Ausfallmechanismen geben können. Des Weiteren werden zwei Teststrukturen vorgestellt, an denen bestimmte Alterungsmechanismen analysiert werden.

In Kapitel 6 werden verschiedene Einflüsse auf die Alterungsrate untersucht. Durch Optimierung des vertikalen Schichtaufbaus und durch Verbesserung der Kristallqualität in der aktiven Zone kann die Alterung der Laser deutlich verringert werden. Durch den Vergleich von Laserdioden auf SiC- und GaN-Substrat kann der Einfluss der Defektdichte auf die Alterung sowie die Wirkungsweise von Linienversetzungen erarbeitet werden. Ein Alterungs-Phänomen, bei dem ein Anstieg der Betriebsspannung mit einer Lichtalterung korreliert ist, wird in Kapitel 7 untersucht.

Kapitel 8 beschäftigt sich mit spontanen Ereignissen während des Betriebs der Laserdioden. Dazu gehört z.B. die Analyse spontaner Ausfälle durch elektrische Nebenschlüsse sowie die Vorstellung geeigneter Lösungsansätze. Des Weiteren werden Unstetigkeiten im Alterungsverlauf untersucht, die durch optische Modensprünge verursacht werden. Außerdem werden Ausfallmechanismen bei hohen optischen Ausgangsleistungen analysiert.

# Kapitel 2

## Grundlagen von GaN-basierenden Laserdioden

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Merkmale des Materialsystems Gallium-Nitrid vorgestellt. Dabei wird ein Schwerpunkt auf die Eigenschaften gelegt, die es von anderen III-V-Halbleitern unterscheidet (Abschnitte 2.1 und 2.4).

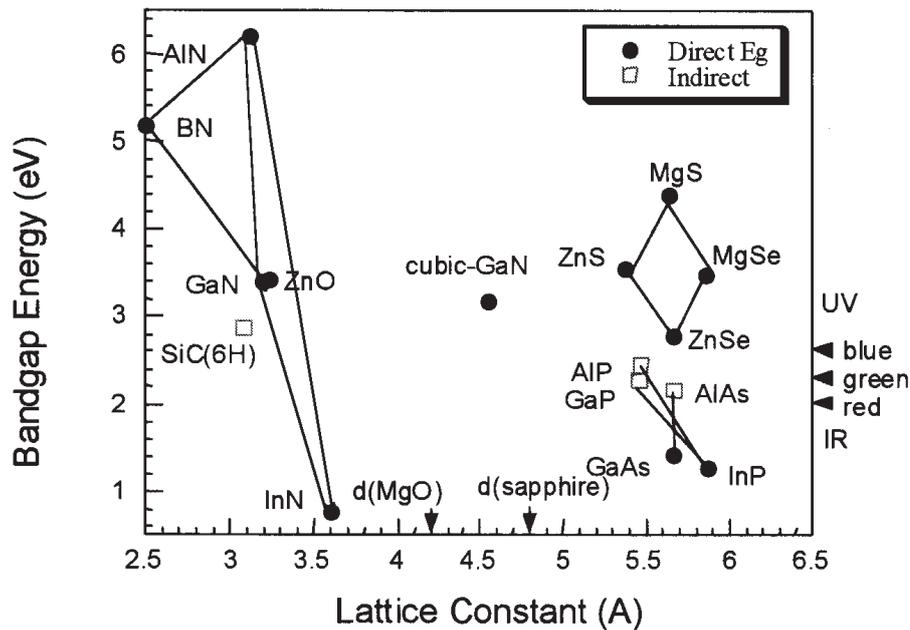
Abschnitt 2.2 beschäftigt sich mit der Wahl eines geeigneten Substrates für die Epitaxie. In Abschnitt 2.3 werden Maßnahmen zur Defektreduktion bei Verwendung eines Fremdsubstrates vorgestellt.

Es folgt eine Beschreibung des vertikalen Schichtaufbaus sowie der lateralen Strukturierung und der Montage einer (Al/In)GaN-basierenden Laserdiode (Abschnitte 2.5, 2.6 und 2.7).

### 2.1 Das Materialsystem der Gruppe III-Nitride

Die Herstellung von optischen Bauelementen im blauen und ultravioletten Spektralbereich ist mit den gut beherrschten III-V-Verbindungshalbleitern wie z.B. GaAs oder InP aufgrund ihrer kleinen Bandlücke nicht möglich. Erfolg versprochen die II-VI-Halbleiter Zink-Selenid mit Beimischungen von z.B. Cadmium, Schwefel oder Magnesium. Die Lebensdauern der Leuchtdioden (LED) und Laserdioden betragen jedoch nur wenige 100 Stunden, da sich während des Betriebs neue Versetzungen bilden [10, 11] und das Quantenfilm-Material stark degradiert [4, 5]. Die Herstellung von LEDs aus Zinkoxid (ZnO) scheitert zur Zeit an der Realisierung einer p-Dotierung.

Wie aus Abbildung 2.1 ersichtlich ist, deckt das Materialsystem der Gruppe III-Nitride mit seinen binären, direkten Halbleitern InN, GaN und AlN den spektralen Bereich vom nahen Infrarot bis ins Ultraviolette ab. Am besten beherrscht man die Herstellung von GaN, das mit seiner Bandlücke von 3,44 eV [12] bei Raumtemperatur eine gute Ausgangsposition für kurzwellige optische Bauelemente bietet. Mit der Verwendung der ternären Halbleiterverbindungen  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  und  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ist die Herstellung von Heterostrukturen und



**Abbildung 2.1:** Bandabstand und Gitterkonstante verschiedener III-V und II-VI Verbindungs-halbleiter. Die Verbindungslinien geben den Bereich an, der mit den jeweiligen ternären Kompositionen abgedeckt werden kann. Ebenfalls eingezeichnet sind die Gitterkonstanten von 6H-SiC und Saphir, die als Fremdsubstrate zum Einsatz kommen [15].

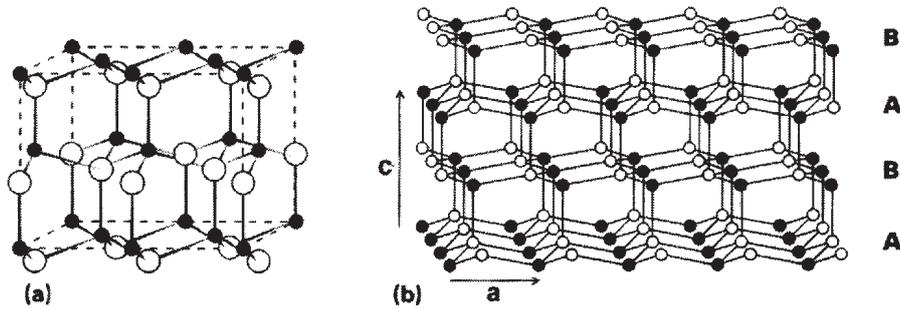
Quantenfilmen möglich. Die n-Dotierung wird durch Silizium hergestellt, die p-Dotierung durch Magnesium.

1994 gelang S. Nakamura die Herstellung einer hellen, blau leuchtenden LED mit einer InGaN/AlGaN- Doppel-Heterostruktur [6]. Spätestens seit S. Nakamura im Jahre 1995 die ersten LEDs mit einem InGaN-Quantenfilm mit Emissionswellenlängen von 405 nm und 450 nm demonstrierte [13], ist Gallium-Nitrid das Materialsystem der Wahl, um kurzwellige LEDs und Laserdioden herzustellen. Vorreiter blieb S. Nakamura, der 1996 die erste InGaN-basierende Laserdiode bei einer Wellenlänge von 417 nm vorstellte [14].

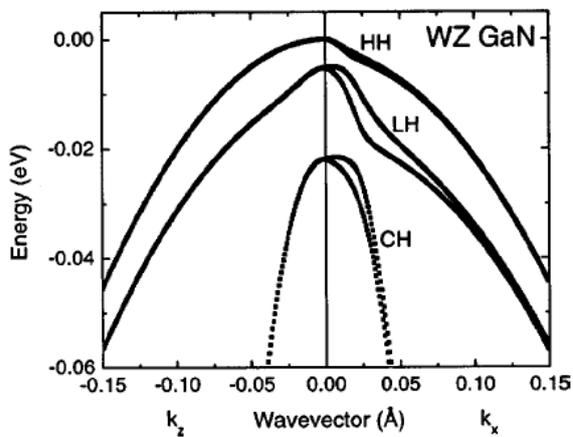
GaN besitzt, aufgrund der Eigenschaften des Stickstoff, andere kristallografische Charakteristiken wie die der Gruppe III-Phosphide und -Arsenide. So führt der kleine Atomradius zu deutlich kleineren Gitterkonstanten und die hohe Elektronegativität zu einer kovalenten Bindung mit stark ionischem Charakter. Zusammen mit der hohen Bindungsenergie sorgt dies für die hohe thermische, elektrische und mechanische Stabilität der Nitride.

GaN kann, abhängig von der Wahl des Substrates und den Wachstumsbedingungen, in der kubischen Zinkblende-Struktur oder der hexagonalen Wurtzitstruktur vorliegen, die sich lediglich durch die Stapelfolge unterscheiden. Die stabilere und daher übliche Gitterkonfiguration für GaN ist die Wurtzitstruktur, die in dieser Arbeit ausschließlich untersucht wird. Eine Wurtzitkristallzelle und die zugehörige Stapelfolge der Wurtzit-Gitterstruktur ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

GaN zählt zu den direkten Halbleitern, da das absolute Leitungsbandminimum im  $\Gamma$ -Punkt



**Abbildung 2.2:** In dieser Arbeit wird ausschließlich GaN untersucht, das in der hexagonalen Wurtzit-Gitterstruktur ausgebildet ist. In (a) ist die Wurtzitkristallzelle, in (b) die Stapelfolge der Wurtzitstruktur abgebildet [16].



**Abbildung 2.3:** Von I. Vurgaftman berechnete, dreifach aufgespaltene Bandstruktur der Valenzbänder von GaN, das als Wurtzitkristall vorliegt [12].

liegt. Das Leitungsband weist um den  $\Gamma$ -Punkt ähnlich anderer III-V-Halbleiter einen parabolischen Verlauf auf. Aufgrund der reduzierten Symmetrie der hexagonalen Gitterstruktur sind die Valenzbänder nicht symmetrisch um den  $\Gamma$ -Punkt. Abbildung 2.3 zeigt die von I. Vurgaftman berechneten Valenzbänder [12].

Durch die stark asymmetrischen Bindungslängen von GaN im Wurtzitkristall (siehe Abbildung 2.2 (b)) fallen die Ladungsschwerpunkte der Atome nicht zusammen. Dadurch bildet sich eine spontane Polarisation aus, die ein elektrisches Feld erzeugt. Aufgrund dieses vorherrschenden Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Kopplung ist das Valenzband dreifach aufgespalten. Es bildet sich ein Schwerloch- (heavy hole, HH), ein Leichtloch- (light hole, LH) und ein Kristallochband (crystal hole, CH).

Im kubische GaAs-System werden Quantenfilme oft verspannt eingebaut, um die Entartung des Valenzbandes im  $\Gamma$ -Punkt aufzuheben und so eine energetische Aufspaltung von Leichtloch- und Schwerlochband zu erreichen. Dies bewirkt eine Reduzierung der Zustandsdichte, was zu einer niedrigeren Laserschwelle führt. Im hexagonalen GaN ist das Valenzband auch im unverspannten Zustand dreifach aufgespalten, eine zusätzliche Verspannung der Quantenfilme hat also keinen signifikanten Einfluss auf die Bandstruktur. Der stark polare Charakter von GaN in Wurtzitstruktur führt an Heterogrenzflächen, beispielsweise

zu InGaN oder AlGaIn, zur Ausbildung piezoelektrischer Felder, deren Auswirkungen in Abschnitt 2.4 genauer erklärt werden.

## 2.2 Substrat

Für die Epitaxie von GaN stellt sich die Frage nach einem geeignetem Substrat. Für die Materialsysteme GaAs und InGaAlP stehen GaAs-Substrate zur Verfügung, so dass gitterangepasste Epitaxie möglich ist. GaAs-Substrate sind in verschiedenen Größen und Dotierstoffkonzentrationen für die Produktion von LEDs und Laserdioden im infraroten, roten bis hin zum gelben Spektralbereich erhältlich. Die Herstellung der Substrate erfolgt, ähnlich wie bei der Produktion von Silizium-Substraten aus der Schmelze mit dem Czochralski Ziehverfahren, oder mit dem VGF-Verfahren (vertical gradient freeze).

### 2.2.1 GaN-Substrat

Die Anwendung des Czochralski Ziehverfahren auf GaN gestaltet sich als sehr schwierig, da eine GaN-Schmelze nur bei sehr hohem Druck realisiert werden kann. Daher müssen neue Wege zur Herstellung von GaN-Substraten gefunden werden.

Im polnischen High Pressure Research Center wurden kleine GaN-Kristalle bis zu einer Fläche von etwa  $1\text{ cm}^2$  und einer Dicke von wenigen  $100\text{ }\mu\text{m}$  hergestellt [17, 18, 19, 20]. Dafür wird gasförmiges  $\text{N}_2$  bei einem Druck von bis zu 2 GPa in flüssigem Gallium gelöst und langsam abgekühlt. Die Defektdichte wird mit  $10\text{--}100\text{ cm}^{-2}$  angegeben, was für GaN extrem niedrig ist. Wegen unvermeidbaren Verunreinigungen mit Sauerstoff und Gallium-Fehlstellen ist das Material hoch n-leitend. Durch die Zugabe von Magnesium kann die Leitfähigkeit drastisch reduziert werden. Durch das Polieren der Oberfläche ist eine Epitaxie möglich, die die Herstellung von Bauteilen ermöglicht. CW-fähige Laserdioden wurden sowohl mit MOVPE [21] als auch mit PAMBE (plasma assisted MBE) [22] realisiert. Die Defektdichte der Laserstruktur steigt durch die Epitaxie auf  $10^4\text{--}10^5\text{ cm}^{-2}$  [21, 23].

Die Skalierung der Substratgröße auf 2" scheint aber mit dieser Technik in absehbarer Zeit nicht möglich zu sein. Gegen eine Produktion mit größerer Stückzahl spricht auch die lange Zeit von 100 h–200 h, die zur Herstellung eines Substrates benötigt wird.

Durch die in Abschnitt 2.3.4 beschriebene Technik können dicke GaN-Schichten auf einem Fremdsubstrat hergestellt werden, was als Quasi-Substrat für die Bauteil-Epitaxie verwendet werden kann. Wird das Fremdsubstrat vom Quasi-Substrat entfernt, entsteht ein freistehendes GaN-Substrat, welches so mittlerweile kommerziell erhältlich ist. Zur Zeit laufen auch noch weitere Arbeiten zur Herstellung von GaN-Substraten, z.B. durch Sublimation oder ammonothermales Wachstum.

### 2.2.2 Fremdsubstrat

Alternativ zur Epitaxie auf einem GaN-Substrat besteht die Möglichkeit der Heteroepitaxie auf einem Fremdsubstrat. Kommerziell werden Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und 6H-SiC verwendet,

wobei jedes Substrat seine Vor- und Nachteile hat. In Abbildung 2.1 sind die Gitterkonstanten von GaN, 6H-SiC und Saphir eingezeichnet. Die Gitter-Fehlanpassung von GaN beträgt auf SiC-Substrat 3,3 %, auf Saphir 33 %. Da das GaN-Kristallgitter auf dem Saphir-Substrat um 30 °gedreht aufwächst, beträgt die effektive Gitter-Fehlanpassung nur 14,8 %. Diese Fehlanpassung erzeugt Stress in den Epitaxieschichten, der durch Gitterstörungen wie Stapelfehler und Linienversetzungen abgebaut wird. Durch geeignete Wachstumsbedingungen der Anwachsschicht (Nukleationsschicht) und der anschließenden Pufferschicht kann die Dichte der Linienversetzungen (Defektdichte) auf etwa  $1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  beschränkt werden.

Neben der Gitterkonstante ist auch der thermische Ausdehnungskoeffizient ein wichtiger Parameter. Die Epitaxie findet bei über 700 °C statt und muss anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Saphir besitzt einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizient als GaN und zieht sich demnach beim Abkühlen stärker zusammen. Die Epitaxie auf Saphir liegt daher druckverspannt (compressive strained) vor, während die epitaktischen Schichten auf SiC zugverspannt (tensile strained) sind. Es hat sich gezeigt, dass zugverspannte Schichten schon bei Dicken von 3 – 4  $\mu\text{m}$  Risse (cracks) bilden. Dies ist ein Nachteil des SiC-Substrats, da das Design der vertikalen Schichtstruktur auf dünne Schichtpakete beschränkt ist. Die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Substrate haben einen entscheidenden Einfluss auf das Design und die Herstellungsprozesse von Bauelementen.

SiC-Substrate können mit Stickstoff dotiert werden und sind so n-leitend. Damit ist der bei infraroten und roten LEDs und Laserdioden übliche Ansatz mit vertikalem Stromfluss und n-Kontakt direkt am Substrat möglich. Durch die sehr gute thermische Leitfähigkeit von SiC kann die entstehende Verlustwärme gut abgeführt werden. Vorteilhaft für die Herstellung von Laserdioden ist auch der Umstand, dass GaN auf SiC eine gemeinsame Spaltebene haben. Mit SiC-Substrat ist es also möglich, gespaltene Laserfacetten zu erzeugen.

Saphir hingegen ist ein elektrischer Isolator und nur schlecht wärmeleitfähig. Daher müssen p- und n-Kontakt auf der Epitaxienseite angebracht werden, was die Prozessierung und die Montage aufwändiger macht. Des weiteren kann GaN auf Saphir nicht gespalten werden. Laserfacetten müssen also über einen trockenchemischen Ätzprozess hergestellt werden. In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Kristall-Parameter der diskutierten Materialien aufgeführt.

### 2.2.3 Verwendete Substrate

Die Firma OSRAM Opto Semiconductors hat sich für die Entwicklung ihrer blau-violetten Laserdioden auf SiC-Substrat entschieden, bis freistehende GaN-Substrate zur Verfügung stehen. Ausschlaggebend hierfür ist die Ähnlichkeit von GaN- und SiC-Substraten bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit und der Möglichkeit, die Facetten durch Spalten zu erzeugen (siehe Tabelle 2.1). Im Entstehungszeitraum dieser Arbeit standen erste freistehende GaN-Substrate zur Verfügung, so dass die Eigenschaften von Laserdioden auf GaN-Substrat bzw. SiC-Substrat verglichen werden können.

**Tabelle 2.1:** Wichtige Kristall-Parameter von GaN, Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und 6H-SiC [16]. Die thermischen Leitfähigkeiten hängen von der Kristallqualität, der Dotierstoffkonzentration und der Umgebungstemperatur ab und sind daher nur Richtwerte [24].

Kristall-Parameter		GaN	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	6H-SiC
Gitterkonstante [nm]	a	0,3186	0,4758	0,3081
	c	0,5178	1,2991	1,5092
Gitter-Fehlanpassung mit GaN	a		14,8 %	3,3 %
therm. Ausdehnungskoeffizient [ $10^{-6}\text{K}^{-1}$ ]	a	5,59	7,5	4,2
	c	3,17	8,5	4,68
therm. Leitfähigkeit [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]		$\sim 100$	$\sim 40$	$\sim 320$
<b>als Substrat:</b>				
elektr. Leitfähigkeit		n	Isolator	n
parallele Spaltebene		ja	nein	ja

## 2.3 Defektreduktion

Die bei Epitaxie von GaN auf Saphir oder SiC entstehende Defektdichte von  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  ist um mehrere Größenordnungen höher als im GaAs-Materialsystem ( $10^2\text{--}10^4 \text{ cm}^{-2}$ ). Dennoch können funktionierende optoelektronische Bauelemente realisiert werden, was im Abschnitt 2.4.1 genauer erläutert wird. Eine Verbesserung der Bauteil-Lebensdauer erwartet man sich von einer Reduzierung der Defektdichte, was im Folgenden motiviert wird. Genauer untersucht wird der Zusammenhang zwischen Defektdichte und Bauteil-Alterung in Kapitel 6. Einen ausführlicher Übersichtsartikel über MOVPE von GaN und verschiedener Verfahren zur Defektreduktion schrieb Pierre Gibart [25].

### 2.3.1 Motivation für die Verringerung der Defektdichte

Einen positiven Einfluss der reduzierten Defektdichte auf die Alterung von Laserdioden zeigte Tojyo et al. bereits im Jahre 2000 [26] (Abbildung 2.4). Verglichen werden die erreichten Lebensdauern bei 30 mW optischer Ausgangsleistung von Lasern auf Saphir-Substrat und von Lasern mit reduzierter Defektdichte auf Saphir-Substrat („on ELO-GaN“). Zwei Dinge können aus diesem Diagramm abgelesen werden:

1. Die Lebensdauer steigt mit sinkender elektrischer Verlustleistung  $I_{\text{op}} \times U_{\text{op}}$ .
2. Bei niedriger elektrischer Verlustleistung wird auf defektreduziertem Substrat eine um eine Größenordnung höhere Lebensdauer erzielt.

Aufgrund dieser Erkenntnisse forschten weltweit verschiedene Gruppen an Maßnahmen zur Reduktion und zur Bestimmung der Defektdichte. Ihre erzielten Fortschritte veröffentlichte