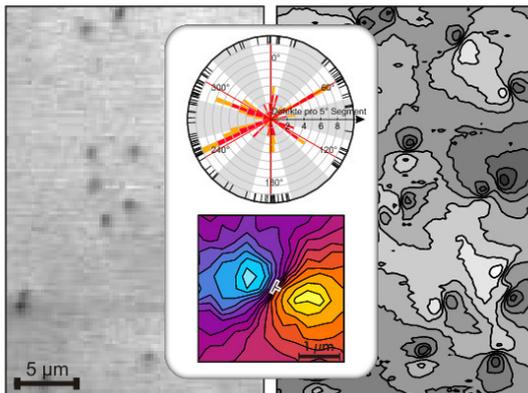




Nikolaus Gmeinwieser (Autor)
**Hochortsaufgelöste spektroskopische
Untersuchungen an Galliumnitrid**

Nikolaus Gmeinwieser

**Hochortsaufgelöste spektroskopische
Untersuchungen an Galliumnitrid**



 Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2039>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Einleitung

Im Jahr 1998 besuchte ein Herr Nakamura die Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, die damals in Regensburg stattfand. Ich war damals gerade im Physik-Grundstudium und wusste von Leuchtdioden nur so viel, dass das diese schwach rot oder grün leuchtenden Bauteile sind, bei denen man auf die Polung achten muss und die zusehends Glühbirnen als Anzeigelämpchen in Geräten verdrängt hatten. Einige Studienkollegen machten mich auf den Vortrag aufmerksam und so nahmen wir gemeinsam an der Veranstaltung teil. Ein japanisch aussehender Herr — soweit wir das von unseren Plätzen ganz weit hinten beurteilen konnten — präsentierte in schlecht verständlichem Englisch etwas, wovon ich — zugegebenermaßen auch wegen der verbesserungswürdigen Akustik im Hörsaal – nur Brocken wie „substlate“ oder „gallium nitride“ verstand. Außerdem fuchtelte er mit einem schlecht sichtbaren Laserpointer (leicht blauviolett) herum und zeigte etwas vor, was allem Anschein nach Leuchtdioden sein mussten. Diese waren blau oder grün und für meine damaligen Leuchtdiodenstandards extrem hell. Das übrige Publikum schien von dieser Vorführung sehr angetan zu sein.

Später hatte ich noch öfter die Gelegenheit, Herrn Nakamura live zu erleben. Er hatte viel an seinem Englisch verbessert und ich viel an meinen Halbleiterkenntnissen. Heute weiß ich, dass das, was ich damals sah, ein Stück Zukunft war. Nakamura konnte als Erster Galliumnitrid-basierte Leucht- und Laserdioden in kommerziell verwertbarer Qualität im blauen bzw. grünen Spektralbereich vorweisen und die Firma Nichia corp., für die er damals arbeitete, brachte sie auf den Markt. Inzwischen haben viele Firmen, darunter auch Osram Opto Semiconductors als einziger deutscher Hersteller, nachgezogen und sich Anteile an dem schnell wachsenden Markt für diese bemerkenswerten Bauteile gesichert.

Bereits heute finden sich in fast jedem Haushalt Galliumnitrid-basierte Bauelemente. Die winzigen und stromsparenden Leuchtdioden (LED) mit ihrer langen Lebensdauer sind in Taschenlampen, Fahrradlichtern, Mobiltelefonen, Ampeln und sogar an Häuserfassaden zu finden [Osram]. Wo farbiges Licht gebraucht wird, sind Leuchtdioden an Effizienz und Lebensdauer fast allen alternativen Beleuchtungssystemen überlegen. Bei weißem Licht überflügeln sie bereits Halogenlampen. Und es stehen schon neue Anwendungen in den Startlöchern, wie Frontscheinwerfer von Automobilen und kleine LED-Beamer zur Bildprojektion. Auch das große Ziel, Leuchtdioden konkurrenzfähig zu konventionellen Systemen für die Allgemeinbeleuchtung zu machen — als Ersatz für Glühbirnen und Neonröhren — ist in greifbare Nähe gerückt. Noch nicht so weit verbreitet sind die Galliumnitrid-basierten Laser. Doch auch sie werden in Form von „Blu Ray“¹- oder HD-DVD-Geräten [Blu Ray], der nächsten Generation von Datenspeichermedien die die DVD ablösen werden, bald in jedem Wohnzimmer stehen. Hier erlaubt die kurze Wellenlänge der blauen und ultravioletten Laserdioden eine wesentlich höhere Speicherdichte auf den Medien, die es ermöglicht auch die riesige Datenmenge für hochauflösende Filme (HD-TV) in bester Qualität auf ein Speichermedium zu schreiben.

Neben diesen „Mainstream“-Anwendungen haben sich viele Nischenanwendungen entwickelt, die andere herausragende Qualitäten von Galliumnitrid nutzen. Durch

¹„Blu Ray“ ist ein Markenname für dieses neue Speicherformat.

seine chemische Passivität und Ungiftigkeit ist es ein ideales Material für chemische oder biologische Sensoren [Eickhoff2003, Ambacher2003]. Es ist möglich, pH- und Gassensoren herzustellen, die auch widrigen chemischen Bedingungen trotzen und sogar von lebenden Zellen besiedelt werden können. Durch seine hohe Temperaturbeständigkeit verspricht Galliumnitrid auch ein gutes Materialsystem für Hochleistungselektronik zu sein.

Das Ziel dieser Arbeit war es nicht, die einzelnen Prozessschritte zur Herstellung von Galliumnitrid-Bauelementen direkt zu optimieren. Vielmehr sollte auf analytischem Wege mehr zum Verständnis des Materialsystems selbst und seiner Eigenschaften beigetragen werden, damit, ausgehend von diesem Wissen, die richtigen Ansatzpunkte für Verbesserungen gefunden werden können. Natürlich lagen auf dem Weg dahin auch viele „Service-Messungen“, also das Analysieren von Proben aus der laufenden Forschung von Osram und anderen Instituten, mit denen in verschiedenen Verbundprojekten² und auch im Rahmen von Auftragsarbeiten kooperiert wurde. Aber gerade aus solchen Messungen haben sich oft interessante wissenschaftliche Fragestellungen ergeben, die schließlich auch zu den Ergebnissen in dieser Arbeit und den mit ihr verbundenen Diplomarbeiten führten. Leider kann hier aus thematischen und Platzgründen nur ein kleiner Ausschnitt des bearbeiteten Themenspektrums vorgestellt werden.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Analyse der optischen Eigenschaften und der Verspannungen von Kristallversetzungen in Galliumnitrid. Dabei wird Mikro-Photolumineszenz als Hauptanalyseverfahren eingesetzt.

Das erste Kapitel befasst sich mit dem Materialsystem Galliumnitrid, seiner Kristallstruktur, sowie den elektrischen und optischen Eigenschaften. Auch die Grundlagen der Elastizitätstheorie, die für spätere Berechnungen benötigt werden, werden kurz eingeführt. Ausführlich wird auf die Auswirkungen von Verspannungen und Kristalldefekten und auf die Photolumineszenz, die Grundlage des optischen Analyseverfahrens in dieser Arbeit, eingegangen. Schließlich werden noch Details zur Herstellung von Galliumnitrid-Proben, wie sie hier analysiert wurden, vorgestellt.

Gegenstand des zweiten Kapitels sind die Analysemethoden. Der Mikro-Photolumineszenz-Aufbau wird vorgestellt und seine Funktionsprinzipien erläutert. Kurz wird auf die für die Bewertung der Ergebnisse wichtigen Leistungsdaten des Aufbaus eingegangen.

Im Mittelpunkt des dritten Kapitels stehen die Ergebnisse der Mikro-Photolumineszenz-Untersuchungen, die an freitragenden Galliumnitrid-Schichten durchgeführt wurden. Die gute räumliche Auflösung des konfokalen Mikroskops ermöglicht es, einzelne Kristallversetzungen sichtbar zu machen und mit hoher spektraler Auflösung die Photolumineszenz-Spektren in ihrer Umgebung zu untersuchen. Daraus lassen sich direkt Materialverspannungen ableiten. Ein Vergleich mit elastizitätstheoretischen Berechnungen zeigt eine hervorragende Übereinstimmung der Theorie mit den gemessenen Daten.

Die hexagonale Kristallstruktur von Galliumnitrid gibt nur bestimmte Richtungen vor, in denen die Verspannungen von Versetzungen nachgewiesen werden können.

²BMBF-Projekt „Blaue Laser“ und „Nanolux“

Diese Vorhersage wurde auf eindrucksvolle Weise von den vorgestellten Ergebnissen bestätigt.

Durch die große untersuchte Materialfläche wurden sporadisch auftretende Ordnungseffekte von Versetzungen auf Mikrometerskalen entdeckt. Stufenversetzungen gleichen Burgersvektors können sich noch in einem durchschnittlichen Abstand von einem Mikrometer zu linearen Ketten anordnen. Berechnungen zeigen, dass es sich bei diesen Ketten tatsächlich um energetisch stabile Strukturen handelt.

Die hier vorgestellten Ergebnisse liefern einen wichtigen Beitrag zum Verständnis von Defekten, den durch sie im Material induzierten Verspannungen und ihrer großräumigen Anordnung. Da Defekte sich unmittelbar auf die Lebensdauer und Effizienz von Leucht- und Laserdioden auswirken, und ihre Verspannungsfelder die Ladungsträgermobilität in zweidimensionalen Schichten, wie sie für Sensoren und elektrische Bauteile verwendet werden, begrenzen [Jena2002, Knap2005], besteht ein direkter Bezug zu industriellen Bauelementen und der aktuellen Forschung.

Kapitel I

Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen für das Verständnis der nachfolgenden experimentellen Kapitel gelegt werden. Der erste Teil stellt das Materialsystem Galliumnitrid (GaN) mit seinen besonderen Eigenschaften vor. Ein Schwerpunkt liegt hier auf der Photolumineszenz (PL), der Hauptuntersuchungsmethode für die vorliegende Arbeit. Ein weiterer Abschnitt behandelt die möglichen Störungen des Kristallgitters durch Verspannungen oder Kristallversetzungen und deren Einfluss auf die Materialparameter. Es soll hier auch eine Einführung in die Elastizitätstheorie gegeben werden, soweit sie für das Verständnis der Arbeit erforderlich ist. Außerdem werden die etablierten Untersuchungsmethoden für Kristalldefekte kurz vorgestellt. Der letzte Teil behandelt die Herstellung von Schichten, Substraten und Bauteilen auf GaN-Basis, mit besonderem Augenmerk auf Verfahren zur Reduktion der Defektdichte.

1 Materialsystem

Galliumnitrid konnte erstmals Ende der 1930er Jahre synthetisiert werden [Juza] und bereits 1969 gelang die Abscheidung einer Schicht (wenn auch minderer Qualität) auf einem Saphir-Substrat [Maruska1969]. Allerdings bereitete die p -Dotierung große Probleme, was lange Zeit die Nutzung von Galliumnitrid für elektrooptische Komponenten verhinderte. Wenn auch H. Amano und I. Akasaki, *et al.* [Amano1989] bereits Ende der 80er Jahre eine p -Dotierung mittels per Elektronenstrahl aktivierter Mg-Dotierung erreichten, so gelang der Durchbruch erst Mitte der 90er Jahre durch Nakamura [Nakamura1996], der zu diesem Zeitpunkt für Nichia corp. in Japan arbeitete. Er konnte mittels thermisch aktivierter Mg-Dotierung p -Leitung erzeugen und so zur kommerziellen Anwendung taugliche, optisch aktive pn -Übergänge im blauen und grünen Spektralbereich herstellen.

Seither ist die Forschung an diesem interessanten Materialsystem geradezu explodiert. Weltweit arbeiten Gruppen an einer Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten. Das Haupteinsatzgebiet von GaN ist dabei nach wie vor die Fertigung optischer Bauelemente, da es durch seine große direkte Bandlücke von ca. 3.5 eV, die sich durch Zugabe von Indium bis ins Infrarote verschieben lässt, geradezu prädestiniert für diese Anwendungen ist. Trotzdem werden auch gerade seine polaren Eigenschaften für die Herstellung von Sensoren oder Transistoren genutzt [Eickhoff2003, Ambacher2003]. Auch für Biosensoren bietet sich GaN an, da es chemisch sehr stabil und den meisten Lösungen gegenüber chemisch inert ist.

Weiterführende Literatur zu diesem Abschnitt:

- Wachstum, Charakterisierung und Eigenschaften von Galliumnitrid: [Jain2000]
- Kristallparameter: [Vurgaftman2001, Vurgaftman2003]
- Wachstum, Eigenschaften, Photolumineszenz: [Monemar2001]
- Eigenschaften, Wachstum, Bauteile: [Ambacher1998]

1.1 Kristallstruktur

Galliumnitrid kann in drei verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen: Der Wurtzit-Struktur (sog. α -GaN), der Zinkblende-Struktur (β -GaN) und der NaCl-Struktur. Unter üblichen Wachstumsbedingungen kristallisiert GaN in der Wurtzit-Struktur. Auf Substraten mit kubischer Kristallstruktur können auch dünne Schichten von Zinkblende-GaN abgeschieden werden und unter sehr hohem Druck kann GaN auch in der NaCl-Struktur hergestellt werden [Popovici1998].

Alle Proben, die in der vorliegenden Arbeit behandelt werden, wurden in $\langle 0001 \rangle$ -Richtung gewachsen und besitzen Wurtzit-Struktur. Im Folgenden wird daher nur auf diese Struktur näher eingegangen.

Wurtzit-GaN weist eine hexagonale Symmetrie in der ab -Ebene auf. Daher werden auch die Millerschen Indizes für dieses Materialsystem im hexagonalen System angegeben. Abbildung I.1 zeigt einen Ausschnitt des Kristallgitters. Die primitive Einheitszelle ist farbig hervorgehoben bzw. in Teil b separat dargestellt. Die Gitterkonstanten haben bei Raumtemperatur in der hexagonalen Ebene die Länge

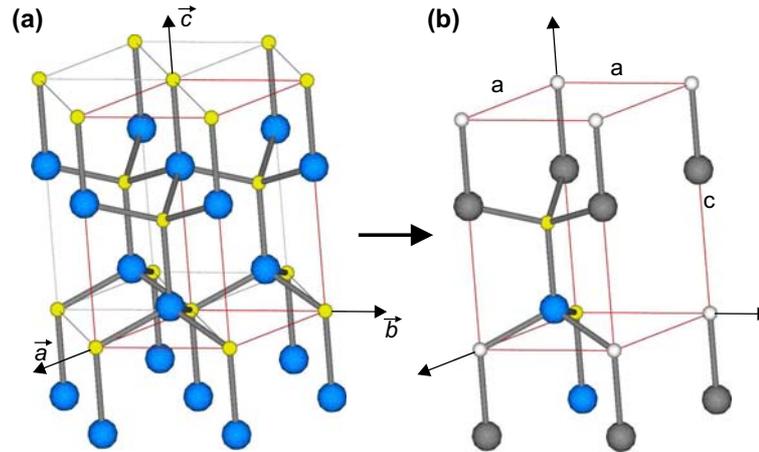


Abbildung I.1: Teil a zeigt eine schematische Darstellung der hexagonalen Einheitszelle von Galliumnitrid in Wurtzit-Struktur. Ga-Atome sind gelb, N-Atome blau dargestellt. Die primitive Einheitszelle ist mit roten Linien angedeutet und im rechten Bildteil b nochmals separat dargestellt. Hier wurden nur die vier Basisatome (je zwei Ga und N) farblich eingezeichnet.

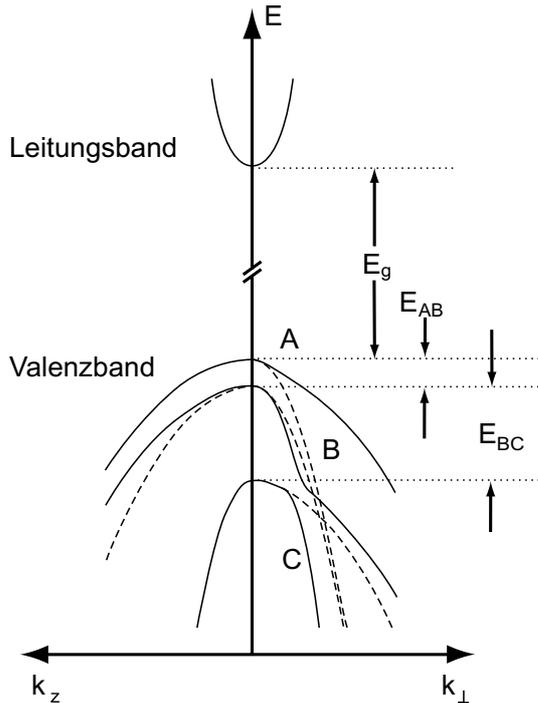
$a(= b) = 0,3189$ nm und senkrecht dazu $c = 0,5185$ nm [Vurgaftman2001]. Die hexagonale Einheitszelle besteht aus je zwei Gallium- (Ga) und zwei Stickstoff-Atomen (N) (siehe Abb. I.1b). Ihre Positionen sind

$$\begin{aligned}\vec{r}_{Ga,1} &= (0, 0, 0), \\ \vec{r}_{Ga,2} &= \frac{2}{3}\vec{a} + \frac{1}{3}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}, \\ \vec{r}_{N,1} &= -\frac{3}{8}\vec{c} \quad \text{und} \\ \vec{r}_{N,2} &= \frac{2}{3}\vec{a} + \frac{1}{3}\vec{b} + \frac{1}{8}\vec{c}.\end{aligned}$$

Sowohl die Wurtzit- als auch die Zinkblende-Struktur kann man aus Ga- und N-Atomlagen dichtester Kugelpackung zusammenstellen. Der Unterschied liegt in der Stapelfolge¹. Während Wurtzit in der Folge $\{aAbB aAbB aAbB \dots\}$ abgeschlossen wird, setzt sich die Zinkblende aus $\{aAbBcC aAbBcC aAbBcC \dots\}$ zusammen. Dabei stellen aA, bB und cC jeweils eine zweiatomige Basis aus einem Metallatom (Ga, Al, In, ...) und einem Stickstoffatom dar. Die Wurtzit-Struktur ergibt sich demnach aus einer Kombination von zwei hcp²-Gittern (jeweils aus Ga- und aus N-Atomen), die entlang ihrer c -Achse um $\frac{5}{8}c$ gegeneinander verschoben sind. Diese Verschiebung ist auch die Ursache dafür, dass positiver und negativer Ladungsschwerpunkt in Galliumnitrid nicht zusammenfallen, was sowohl eine spontane, als auch eine starke piezoelektrische Polarisation entlang der c -Achse hervorruft [Ambacher2000]. Über den Stark-Effekt wird dadurch auch die Bandstruktur beeinflusst [Ambacher1998].

¹Es gibt drei verschiedene Möglichkeiten, Ebenen dichtester Kugelpackung aufeinander zu stapeln. Die Ebenen werden mit „a“, „b“ und „c“ bezeichnet.

²engl.: hexagonal closed packed


Abbildung I.2:

Schematischer Verlauf der Bandstruktur von Wurtzit-GaN (in Anlehnung an [Jeon1996]). Besonders auffällig ist der stark nichtparabolische Verlauf der dreifach aufgespaltenen Valenzbänder (durchgezogene Linien). Die effektive-Masse-Näherung (angedeutet durch parabolisch verlaufende gestrichelte Linien) kann nur bedingt zum Einsatz kommen. k_x , k_y und k_z verlaufen entlang der Hauptsymmetrierichtungen der ersten Brillouin-Zone: $k_x \rightarrow \Sigma$, $k_y \rightarrow \Gamma$, $k_z \rightarrow \Delta$. Für k_{\perp} gilt $k_{\perp} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$.

1.2 Bandstruktur

Durch die Spin-Bahn-Kopplung sowie das Kristallfeld ist das Valenzband von GaN dreifach aufgespalten. Die drei Äste werden als A, B und C-Band bezeichnet. Wie in Abbildung I.2 zu sehen ist, haben die Valenzbänder einen nicht-parabolischen Verlauf (siehe auch [Vurgaftman2003]). Sie können aber am Γ -Punkt parabolisch genähert werden. Die Bandlücke für unverspanntes Wurtzit-GaN beträgt $E_g = 3,504$ eV bei $T = 10$ K. Rechnungen für die Valenzbandabstände am Γ -Punkt ergeben Aufspaltungen von $E_{AB} = 6$ meV und $E_{BC} = 37$ meV [Chen1996].

GaN ist ein direkter Halbleiter. Das bedeutet, dass sowohl das Maximum des Valenzbandes (VB), als auch das Minimum des Leitungsbandes (LB) bei $k = 0$, also am Γ -Punkt, liegen. Elektronen und Löcher können vom LB-Minimum bzw. VB-Maximum direkt strahlend rekombinieren, ohne dass ein Impulsausgleich durch ein Phonon nötig wäre. Das macht die Lichtemission besonders effizient.

1.3 Photolumineszenz

In beiden Fällen hebt die zugeführte Energie Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband. Die so erzeugten freien Elektronen und Löcher relaxieren durch Abgabe von Phononen zum LB-Minimum bzw. VB-Maximum. Dieser Prozess wird Thermalisierung genannt und geschieht innerhalb der Größenordnung von 100 Femtosekunden, während die Elektronen und Löcher eine mittlere Lebensdauer von mehr als 100 ps bis hin zu Nanosekunden haben. Dies führt dazu, dass sich ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand einstellt, der ein Quasiferminiveau zur Folge hat, das bei Ladungsträgerinversion für Elektronen im LB bzw. für Löcher im VB liegt. Von dort rekombinieren die thermalisierten Elektronen und Löcher auf verschiedene Weise.

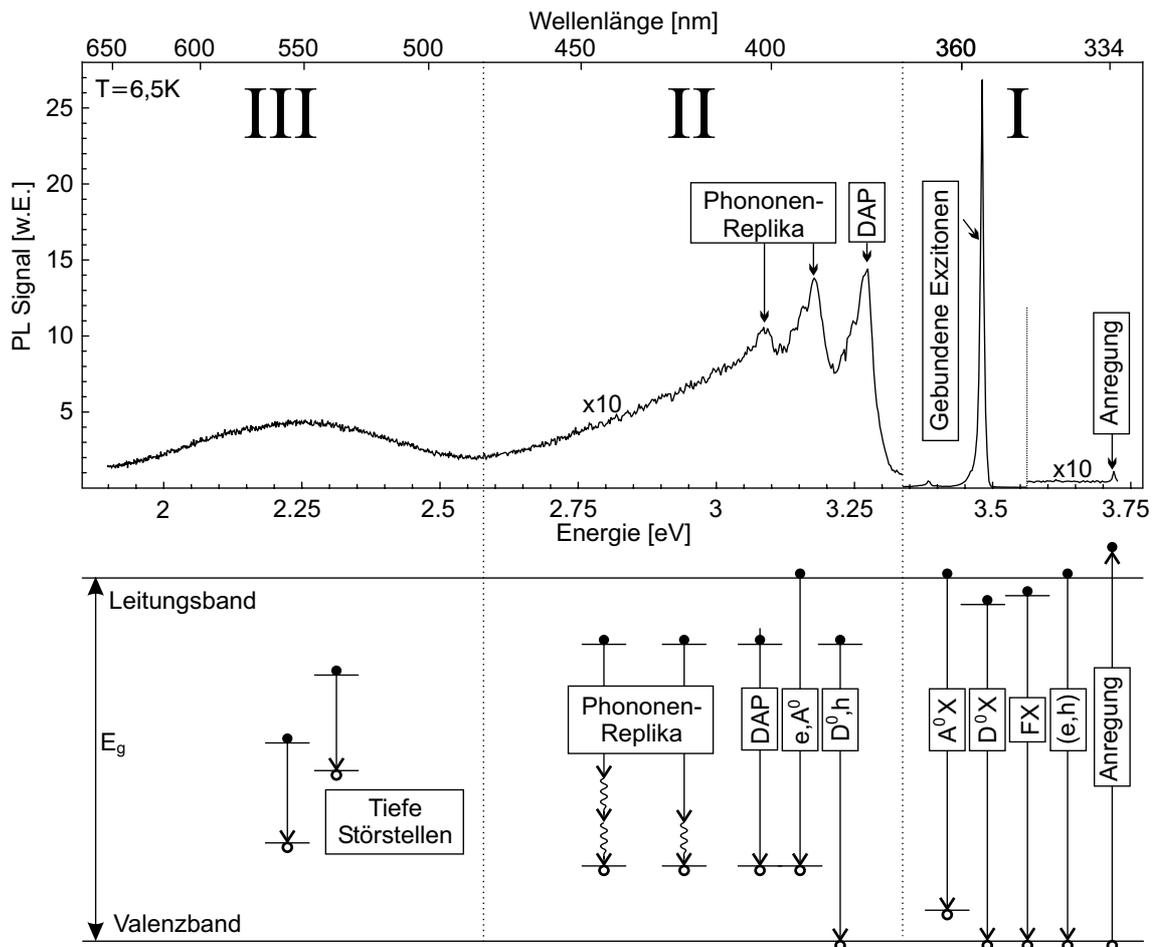


Abbildung I.3: Der untere Bildteil zeigt eine schematische Darstellung möglicher optischer Übergänge in Galliumnitrid, die einem tatsächlichen Tieftemperaturspektrum (aus den Flügelbereichen einer Pendeo-Probe bei $\lambda_{ex} = 334$ nm, $T \approx 6$ K, Probedetails siehe [Schwarz2003]) im oberen Bildteil gegenübergestellt sind. Innerhalb des Spektrums werden üblicherweise drei Regionen unterschieden: Der bandkantennahe Bereich (I), die Donator-Akzeptor-Paar-Übergänge (II) sowie die Gelbe Lumineszenz (III), die üblicherweise tiefen Störstellen oder Defekten zugeordnet wird. Tabelle I.1 gibt eine Übersicht über die Zuordnung der einzelnen Spektrallinien zu den jeweiligen Emissionsprozessen.

Als Lumineszenz bezeichnet man Prozesse, bei denen einem physikalischen System Energie zugeführt wird, die dann – zumindest teilweise – in Form von elektromagnetischer Strahlung wieder abgegeben wird. Je nach Anregungsquelle unterscheidet man verschiedene Arten der Lumineszenz. Für die folgende Arbeit sind zwei Methoden von Bedeutung: Bei der sog. Kathodolumineszenz (KL, CL³) wird die Energie über einen Elektronenstrahl zugeführt, während bei der Photolumineszenz (PL) die Anregung mittels elektromagnetischer Strahlung erfolgt. Für PL muss die Photonenenergie $h\nu_a > E_g$ des Anregungsstrahles mindestens so groß sein wie die Bandlücke E_g . Bei geringerer Energie ist das Material transparent. Dies kann bei geeigneter Abstimmung der Anregungswellenlänge zur selektiven Anregung von Regionen klei-

³engl.: cathodoluminescence