

# Kapitel 1

## Einleitung

Lichtemittierende Halbleiterdioden zeichnen sich durch hohe Energieeffizienz, lange Lebensdauer und mechanische Robustheit aus. Heutzutage werden sie auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften in einer Vielzahl von Applikationen eingesetzt, wie z.B. in Ampelanlagen, in großflächigen Vollfarbdisplays oder Taschenlampen. Darüber hinaus bestehen verschiedene Applikationen im Automobilbau, wie z.B. beim Brems- und beim Taglicht oder der Einsatz als Innenraumbeleuchtung, sowie in Desinfektionssystemen zur Wasseraufbereitung. Die Möglichkeit, Luft durch ultraviolett emittierende LEDs zu ionisieren, eröffnet auch den Einsatz in Raumluftauftbereitern. Die Vielzahl der möglichen Anwendungsfelder machen Leuchtdioden nicht zuletzt wegen ihrer hohen Effizienz und Lichtausbeute, die heute den klassischen Beleuchtungsmitteln wie der Glühbirne nicht mehr nachstehen, zu einer Schlüsselkomponente für Beleuchtungsanwendungen. Grundlage der im grünen bis hin zum ultravioletten Spektralbereich emittierenden LEDs ist das Materialsystem Aluminium-Indium-Gallium-Nitrid (AlInGaN). Leuchtdioden, die auf diesem Materialsystem basieren, schafften Mitte der neunziger Jahre den Sprung zur Kommerzialisierung. Die Synthese von Galliumnitrid (GaN) gelang aber schon wesentlich früher, erstmals im Jahre 1932 durch eine Reaktion von metallischem Gallium mit Ammoniakgas bei Temperaturen von 900-1000 °C [1]. Es folgten Arbeiten über Dotierversuche und Charakterisierung optischer Eigenschaften von GaN [2, 3]. 1969 gelang erstmals die Abscheidung von GaN auf Saphir durch Maruska [4]. Für Bauelemente war das Material GaN jedoch für lange Zeit uninteressant, weil es nicht gelang, p-dotiertes GaN herzustellen. GaN kann nicht als hinreichend großer Volumenkristall gezüchtet werden, daher findet auch heute die Epitaxie vorwiegend auf Fremdsubstrat statt. Die großen Aktivierungsenergien der wenigen möglichen Akzeptoren wie Zink mit 0.34 eV und Magnesium mit 0.16-0.18 eV führen dazu, dass bei Raumtemperatur nur ein geringer Teil der Akzeptoren zur p-Ladungsträgerkonzentration beitragen. Darüber hinaus sind Kristalldefekte wie Fehlstellen und Verunreinigungen meistens donatorartig. Diese Tatsachen verhinderten anfangs die Herstellung gut leitender p-Schichten, welche zur Realisierung von Leuchtdiodenstrukturen benötigt werden. Auch die Schichtqualität selbst war zunächst sehr unbefriedigend. Dies änderte sich erst durch die Einführung einer Niedertemperatur-Nukleationsschicht, die von Amano im Jahre 1986 vorgeschlagen wurde [5]. 1989 entdeckte die selbe Gruppe um Akasaki, dass sich die p-Leitfähigkeit durch Beschuss mit niederenergetischen Elektronen (LEE-

BI, *low electron energy beam irradiation*) wesentlich verbessern lässt [6]. Nakamura konnte im Jahre 1991 die Aktivierung des passivierten Mg-Akzeptors durch thermisches Behandeln von GaN in einer Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen von 700-900 °C erzielen [7]. Dadurch war es möglich, die ersten qualitativ hochwertigen pn-Dioden in Galliumnitrid zu realisieren [8]. Systematisch wurden danach die ternären Verbindungshalbleiter  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  und  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  untersucht. Weitere Verbesserungen des Wirkungsgrads wurden durch den Einsatz von Heterobarrieren möglich, mit deren Hilfe der Ladungsträgeranschluss innerhalb der aktiven Zone verbessert werden konnte. Werden als aktive Zone  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten eingesetzt, kann die Emissionswellenlänge von Ultraviolett (UV) bis fast in den roten Spektralbereich verschoben werden. Dabei muss allerdings bemerkt werden, dass das Wachstum von Schichten mit hohem Indium-Gehalt sehr schwierig ist, da  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  Phasenseparationseffekte mit zunehmendem Indium-Gehalt  $x$  zeigt. Hocheffiziente Leuchtdioden bleiben daher zur Zeit auf den Spektralbereich von UV bis grün beschränkt. Wurden die Fortschritte zunächst durch die epitaktische Optimierung vorangetrieben, so steht derzeit die Effizienzerhöhung durch Verbesserung der Lichtextraktion und des Packaging im Vordergrund [9, 10]. Spektral breitbandiges weißes Licht wird durch Konversion von ultraviolettem Licht mit Hilfe von Phosphoren erreicht. Die Verfügbarkeit von hocheffizienten UV-emittierenden Leuchtdioden ist dabei eine wesentliche Voraussetzung, damit sich Beleuchtungselemente auf Halbleiterbasis gegenüber konkurrierenden Technologien durchsetzen können. Auf Grund der Nähe der Emissionswellenlänge zur Bandkante von GaN können interne optische Verluste den Wirkungsgrad signifikant beeinträchtigen. Die Umsetzung von Auskoppelkonzepten und die Reduktion der optischen Verluste stellen Möglichkeiten dar, eine weitere Effizienzsteigerung zu erreichen. Klassische Ansätze zur Erhöhung der Auskoppelleffizienz, die auf Modifikation der Chip-Geometrie basieren, können auf Grund der chemischen Eigenschaften von GaN meist nicht angewandt werden. Deswegen werden heute oft nur einfache Geometrien realisiert. Die Effizienz dieser Bauelemente hängt jedoch in besonderem Maße von den Absorptionsverlusten ab, so dass ein Bedarf nach Messverfahren zur Absorptionscharakterisierung und Methoden zur Reduktion der internen Verluste besteht.

### **Zielsetzung und Gliederung der Arbeit**

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der in GaN-basierenden Leuchtdiodenstrukturen auftretenden intrinsischen Halbleiterabsorption. Die Betrachtung erfolgt dabei aus Sicht des Bauelements und dessen Optimierung, um mögliche Mechanismen zu identifizieren, die optische Verluste zur Folge haben. Hierfür wird ein integriertes optisches Wellenleiterexperiment vorgestellt, das einen experimentellen Zugang zur geführten optischen Leistung ermöglicht. Der gefundene Zusammenhang zwischen Intensität und Ort lässt sich dabei nicht durch das klassische Absorptionsgesetz beschreiben; somit kommt

---

dem Verständnis der Lichtausbreitung in Leuchtdiodenstrukturen eine zentrale Bedeutung zu. Verschiedene Modelle werden vorgeschlagen und anhand begleitender Messverfahren vervollständigt. Dies ermöglicht erstmals eine Identifikation und Quantifizierung der auftretenden Verlustprozesse, die für die Leuchtdiodenstruktur auf Saphir oder Siliziumkarbid relevant sind. Darüber hinaus werden Möglichkeiten skizziert, den aufgezeigten Verlustmechanismus zu beeinflussen, um damit eine Effizienzsteigerung zu erzielen.

In Kapitel 2 wird zunächst das Materialsystem vorgestellt und auf die physikalischen Eigenschaften, die im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung sind, eingegangen. Der Aufbau InGaN-basierender Leuchtdioden und deren wichtigste Kenngrößen werden dargestellt. Kapitel 3 gibt einen Überblick über die heute etablierten Möglichkeiten, den Wirkungsgrad durch Modifikation der Chipgeometrie zu erhöhen. Es werden exemplarisch einige der bei anderen Materialsystemen zur Anwendung kommenden Verfahren vorgestellt und ihre Anwendbarkeit auf das nitridische Materialsystem diskutiert. Kapitel 4 widmet sich verschiedenen Messverfahren, mit deren Hilfe optische Verluste charakterisiert werden können. Hierbei wird auf die Photothermische Deflektionsspektroskopie eingegangen und deren grundlegende Funktionsweise erläutert. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt allerdings auf einem optischen Wellenleiterexperiment, welches einen fundamentalen Baustein dieser Arbeit bildet. Dieses Verfahren integriert einen Emitter, einen Wellenleiter und einen Detektor auf Waferebene und ermöglicht einen Einblick in die Intensitätsverteilung innerhalb der Leuchtdiodenstruktur. Die aufgefundenen nicht-exponentiellen Zusammenhänge entsprechen dabei nicht dem klassischen Absorptionsgesetz, daher werden in Kapitel 5 zwei Modelle vorgeschlagen, die die gefundene Intensitätsverteilung beschreiben können. Es wird anhand von Simulationen und Rechnungen gezeigt, dass die Wellenausbreitung entweder durch einen Streumechanismus oder durch selektive Absorption verursacht werden kann. Für das letztere Modell wird die Modenausbreitung und das modale Absorptionsverhalten studiert. Das Lösungsverhalten der Helmholtzgleichung zeigt hierbei eine Besonderheit, die erst bei sehr dünnen, stark absorbierenden Schichten auftritt: Die Moden weisen abhängig von ihrem Feldprofil sehr unterschiedliche Absorptionskoeffizienten auf. Hierfür ist die Stärke der Wechselwirkung mit der absorbierenden Schicht verantwortlich. Die Existenz dieses grundlegenden Effekts ist entscheidend für die Wellenausbreitung und ermöglicht auch erstmals die Bestimmung der optischen Schichtdicke der absorbierenden Schicht. Kapitel 6 beschäftigt sich mit der Kopplung der spontanen Emission an den Wellenleiter und geht dabei auf die Richtcharakteristik spontan ablaufender Emissionsprozesse ein. Mit Hilfe dieses Modells kann die Anregung der einzelnen ausbreitungsfähigen Moden berechnet werden. Dieses Kapitel vervollständigt die theoretische Modellierung der optischen Prozesse im Wellenleiter. In Kapitel 7 werden die experimentellen Ergebnisse präsentiert. Neben

grundlegenden Eigenschaften der Emitter und der Detektoren der integrierten Wellenleiter, werden einige besondere Effekte vorgestellt, die bei den NIR-Strahlung auftreten und eine differenzierte Betrachtung der Experimente notwendig machen. Dennoch wird deutlich, dass für die laterale Intensitätsverteilung nur die beiden vorgestellten Modelle in Frage kommen. Eine weitere Eingrenzung wird durch den Einsatz der Photothermischen Deflektionsspektroskopie möglich. Es wird gezeigt, dass der selektive Absorptionsmechanismus für die Wellenausbreitung verantwortlich ist. Werden beide Messverfahren kombiniert, können bisher nicht direkt erschließbare Materialparameter bestimmt werden. Neben den für die Effizienzsteigerung des Bauelements interessanten Parametern Absorptionskoeffizient und Schichtdicke kann auch die Kopplung der spontanen Emission an die geführten Moden experimentell bestimmt werden, die einen guten Vergleich mit den in Kapitel 6 vorgestellten Modellrechnungen erlaubt. Das wichtigste Ergebnis wird jedoch durch den Vergleich der Absorptionsverteilung und der Schichtstruktur erhalten. Dadurch ist eine Identifikation der Schicht möglich, die die Absorption verursacht. Es wird gezeigt, dass eine Korrelation zwischen defektreichem Material existiert, das durch die Heteroepitaxie auf Fremdsubstrat entsteht. Dieses Ergebnis kann anhand von weiteren vergleichenden Messungen an Material aus verschiedenen Quellen verallgemeinert werden. Die absorbierenden Eigenschaften bleiben dabei nicht nur auf Saphir-basierende Strukturen beschränkt; bei Schichten auf Siliziumkarbid-Substrat lässt sich der selbe Effekt in vergleichbarer Größenordnung nachweisen.

Damit wird ein wesentlicher Verlustmechanismus von GaN-basierenden Leuchtdioden identifiziert, die auf Fremdsubstrat gewachsen werden. Möglichkeiten der Beeinflussung der Absorptionseigenschaften werden aufgezeigt, mit dem Ziel die internen optischen Verluste zu reduzieren. Hierbei zeigt sich, dass die AlN-Nukleation als alternatives Verfahren zur weit verbreiteten GaN-Niedertemperatur-Nukleation Vorteile in Bezug auf die Absorptionseigenschaften aufweist. Anhand einiger Experimente an Bauelementstrukturen wird deutlich, dass die Verwendung der alternativen Nukleationstechnik auch zu einer Effizienzsteigerung des Bauelements führt.

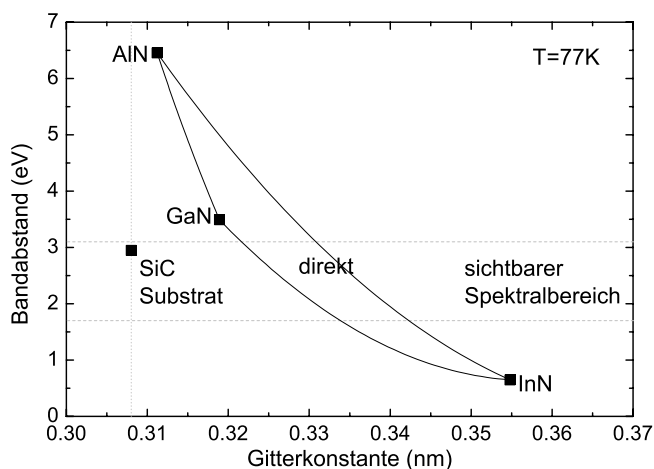
## Kapitel 2

# Materialsystem AlGaInN

In diesem Kapitel soll auf das Materialsystem AlGaInN eingegangen werden, das die Grundlage der untersuchten Leuchtdiodenstrukturen bildet. Dieses Materialsystem zeigt eine Vielzahl von spezifischen Eigenschaften, die bei klassischen Materialien wie Galliumarsenid oder Indiumphosphid, die in der Optoelektronik Anwendung finden, nicht auftreten. Eine umfassende Darstellung würde den Umfang dieser Arbeit bei weitem überschreiten, daher werden nur die Grundlagen dargestellt, die im Rahmen dieser Arbeit Bedeutung erlangen.

## 2.1 Eigenschaften und Wachstum von GaN

Das Materialsystem der nitridischen Verbindungshalbleiter  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{N}$  wird aus den Elementen Aluminium, Gallium und Indium aus der dritten sowie Stickstoff aus der fünften Hauptgruppe des Periodensystems gebildet. Es umfasst einen Bandlückenbereich der von etwa 0.61 eV für InN [13] bis 6.2 eV für AlN reicht, dabei bleibt die Bandstruktur für alle Mischungsverhältnisse direkt, was effiziente optische Übergänge ermöglicht. In Abbildung 2.1 ist die Bandlückenenergie über der Gitterkonstante dargestellt. Durch das Materialsystem wird prinzipiell der gesamte sichtbare spektrale Bereich

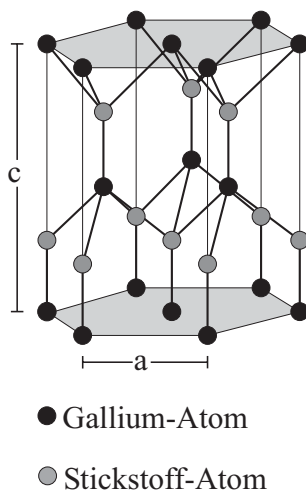


**Bild 2.1:** Bandabstand als Funktion der Gitterkonstante des Materialsystems AlGaInN. Dem Verlauf der Bandlücken von  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  und  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  liegen Literaturdaten nach Yu et al. [11] und Lin et al. [12] zu Grunde.

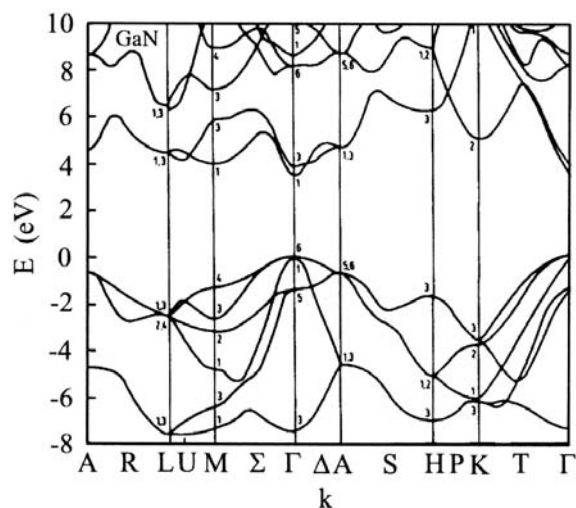
abgedeckt. Qualitativ hochwertige Schichten können auf Grund des Wachstums nur in einem bestimmten Bereich hergestellt werden, daher kann der Spektralbereich nicht vollständig genutzt werden.

Die Gruppe III-Nitride können in drei Kristallmodifikationen vorliegen, der hexagonalen Wurtzit-Struktur sowie der kubischen Zinkblende- und Steinsalzstruktur. Für Bauelemente hat heute nur die Wurtzit-Modifikation Bedeutung. Diese kann aus zwei hexagonal dicht gepackten Gittern aus jeweils einer Atomsorte gebildet werden, die um  $5/8$  in der  $c$ -Richtung verschoben sind (siehe Abbildung 2.2). Die Tatsache, dass nitridische Verbindungshalbleiter in der Wurtzitmodifikation kein Inversionssymmetriezentrum besitzen, macht sie zu piezoelektrischen Materialien. Da das Gallium- und das Stickstoffatom unterschiedliche Atomradien besitzen, entstehen leichte Abweichungen vom idealen Wurtzitgitter, wodurch sich ein  $c/a$ -Gitterverhältnis von 1.625 statt 1.633 einstellt. Die atomaren Verschiebungen führen zu einer Aufspaltung des  $p$ -artigen Valenzbandes und zu einer spontanen Polarisation. Als spontane Polarisation bezeichnet man dabei den piezoelektrischen Feldanteil der nicht durch Verspannung, sondern durch die intrinsische Verschiebung der Atome in der Elementarzelle hervorgerufen wird.

Bauelemente werden heute hauptsächlich mit der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (*metal organic vapour phase epitaxy*, MOVPE) hergestellt. Sie erfordert im Gegensatz zur Molekularstrahlepitaxie (*molecular beam epitaxy*, MBE) keine aufwendige Vakuumtechnik; darüber hinaus sind auch Mehrscheibenanlagen im Gebrauch, die einen ho-

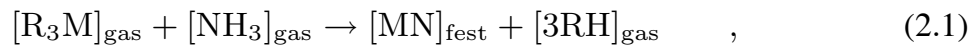


**Bild 2.2:** Elementarzelle von Galliumnitrid. Die Gitterkonstanten sind  $a = 0.3189$  nm und  $c = 0.5185$  nm



**Bild 2.3:** Banddiagramm der Gruppe III-Nitride für die Wurtzit-Kristallstruktur.

hen Probendurchsatz erlauben. Der Einsatz der MOVPE erfolgt nicht zuletzt wegen der niedrigeren Anschaffungs- und Betriebskosten und der bisher konkurrenzlosen Eigenschaften der Bauelemente, die mittels MOVPE hergestellt werden. Die MOVPE macht sich den Vorteil zu nutze, dass viele Metallorganika einen relativ hohen Dampfdruck besitzen. Sie lassen sich deshalb leicht als gasförmige Reaktionskomponenten in einem inerten Trägergas (meist  $H_2$  oder  $N_2$ ) transportieren und dissoziieren bereits bei relativ niedrigen Temperaturen. Durch starke Übersättigung der Gasphase können zudem hohe Wachstumsraten erreicht werden. Während bei der MOVPE von III-V-Halbleitern das Gruppe III-Element immer als metallorganisches Molekül bereit gestellt wird, werden die Gruppe V Atome Hydriden entnommen (hier  $NH_3$ ). Die chemische Gesamtreaktion lautet



wobei dieser Reaktion nur formal zu verstehen ist, da auftretende pyrolitische Zerlegungen an der Oberfläche und Bildung von Addukten nicht erfasst sind. Hierbei bezeichnet M ein Metallatom der Gruppe III (Ga,Al,In) und R einen organischen Liganden ( $CH_3$  oder  $C_2H_5$ ). Der Abscheidungsprozess wird durch Reaktion der Ausgangsmaterialien über einem heißen Substrat hervorgerufen. Dies erfolgt in einem Reaktor unter definierten Strömungs-, Fluss- und Druckverhältnissen. Da der Partialdruck der Reaktanden sehr viel kleiner als derjenige des Trägergases ist, bestimmt letzter hauptsächlich den totalen Reaktordruck. Bezüglich des Reaktordesigns haben sich im Laufe der Zeit verschiedene Geometrien entwickelt (*pancake*-, *barrel*-, *horizontal*-, *planetray*- sowie *2-flow*-Reaktoren). Man unterscheidet aber vor allem zwischen Horizontal- und Vertikalreaktoren. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Epitaxieschichten wurden auf einer MOVPE-Anlage des Typs AIX 200 der Firma AIXTRON gewachsen. Es handelt sich hierbei um eine Einzelscheibenanlage, welche auf dem Horizontalreaktorprinzip basiert.

Die Epitaxie von GaN-Schichten findet heute vor allem auf den Substraten Saphir oder Siliziumkarbid (SiC) statt. Während Saphir im sichtbaren Spektralbereich transparent ist, hängen die Absorptionseigenschaften von SiC von der vorliegenden Modifikation ab. Die zwei gebräuchlichsten SiC-Substrate für die GaN-Epitaxie SiC-6H und SiC-4H haben ebenfalls Wurtzit-Kristallstruktur. Die Stapelfolge von SiC-4H lautet [14]



Durch den geringeren Anteil kubischer Phase besitzt SiC-4H einen größeren Bandabstand als SiC-6H. Die Stapelfolge von SiC-6H ist

